T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TELEKELİK PCL HOMO VE PCL-PSt-PCL BLOK TİPİ MAKROFOTOBAŞLATICILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sevin ABDULRAHMAN

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TELEKELİK PCL HOMO VE PCL-PSt-PCL BLOK TİPİ MAKROFOTOBAŞLATICILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sevin ABDULRAHMAN

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vii
1.GİRİŞ 1
1.1. Polimerler 1
1.2.Polimerlerin Sınıflandırılması 2
1.2.1. Kaynağına göre polimer 2
1.2.2.Yapılarına göre polimer 3
1.2.2.1. Organik polimerler 3
1.2.2.2. Anorganik polimerler 3
1.2.3.Zincir şekline göre polimer 4
1.2.3.1.Doğrusal polimerler 4
1.2.3.2.Dallanmış polimerler 4
1.2.3.3. Çapraz bağlı polimerler 5
1.2.4. Monomer çeşitlerine göre polimer 5
1.2.5. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre polimer 7
1.2.6. Sentez mekanizmalarına göre polimerler 7
1.2.7. Molekül ağırlığına göre polimer 9
1.3. Halka-Açılma Polimerizasyonu 9
1.3.1. Halka-açılma polimerizasyonu mekanizması 10
1.3.2. Halka-açılma polimerizasyonuna örnekler 11
1.3.3.Katalizörsüz halka-açılma polimerizasyonu 15
1.3.4.Serbest radikalik halka-açılma polimerizasyonu 15
1.4. Makrofotobaşlatıcılar 16
1.5. Blok Kopolimerler 18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 22
3. MATERYAL ve YÖNTEM 24
3.1. Materyal 24
3.1.1. Kullanılan araç, gereçler ve cam malzemeler 24
3.1.1.1. Araç ve gereçler 24
3.1.1.2. Cam malzemeler 24
3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve çözücüler 25
3.1.3. Kullanılan cihazlar 26
3.2. Yöntem 26
3.3. Sentez 27
3.3.1. Benzoin uç fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcının sentezi (B-PCL) 27
3.3.2. Telekelik makro azo poli(ε-kaprolakton) fotobaşlatıcısının sentezi (B-PCL-B) 27
3.3.3. Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile ABA tipi üç bloklu telekelik makrofotobaşlatıcı sentezi (B-PCL-PSt-PCL-B) 28
3.3.4. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile ABCBA tipi beş bloklu kopolimer sentezi (PCHO-PCL-PSt-PCL-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

TELEKELİK PCL HOMO VE PCL-PSt-PCL BLOK TİPİ MAKROFOTOBAŞLATICILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sevin ABDULRAHMAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

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

Bu tez çalışmasında telekelik poli *(ε*−kaprolakton) (B-PCL-B) homo ve poli (*ε*−kaprolakton)-polistiren-poli(*ε*-kaprolakton) (B-PCL-PSt-PCL-B) blok tipi makrofotobaşlatıcıların sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu amaçla öncelikle, benzoin başlatıcısı ve $Sn(Oct)_2$ katalizörü varlığında *ε*−kaprolakton monomerinin halka açılması polimerizasyonu (ROP) gerçekleştirilerek zincirin bir ucunda benzoin fotoaktif grubu (B) bulunduran iyi-tanımlanmış PCL makrofotbaşlatıcısı (B-PCL) sentezlendi. Sentezlenen bu PCL makrofotobaşlatıcısı 4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) ile tepkimeye sokularak zincir ortasında azo grubu (-N=N-), zincirin her iki ucunda benzoin fotoaktif grubu (B) bulunduran polimere (telekelik makro azo PCL fotobaşlatıcısı, B-PCL-B) dönüştürüldü. Daha sonra elde edilen telekelik B-PCL-B makrofotobaşlatıcısı stiren monomerinin termal serbest radikalik polimerizasyonunda bir makrobaşlatıcı olarak kullanılarak telekelik B-PCL-PSt-PCL-B blok tipi makrofotobaşlatıcısı sentezlendi. Makrofotobaşlatıcıların karakterizasyonu FT-infrared, ^{1}HNMR, ^{13}C-NMR, GPC, UV-Vis ve floresans teknikleri ile gerçekleştirildi. İlave olarak, elde edilen telekelik B-PCLPSt-PCL-B makrofotobaşlatıcısı siklohekzen oksit (CHO) monomerinin fotokimysal katyonik polimerizasyonunda bir ön polimer kullanılarak PCHO-PCL-PSt-PCL-PCHO (ABCBA tipi) şeklinde beş bloklu bir kopolimer sentezlendi. Sentezlenen beş bloklu kopolimerin karakterizasyonu FT-infrared, ^{1}H-NMR ve GPC teknikleri ile yapıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Telekelik, makrofotobaşlatıcı, halka-açılma polimerizasyonu (ROP), serbest radikalik polimerizasyon, blok kopolimer

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TELECHELIC PCL HOMO AND PCL-PSt-PCL BLOCK TYPE MACROPHOTOINITIATORS

Sevin ABDULRAHMAN

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

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

In this thesis, synthesis and characterization of telechelic poly(ε−caprolactone) (B-PCL-B) homo and poly(ε-caprolactone)-polystyrene-poly(ε−caprolactone) (B-PCL-PSt-PCL-B) block type macrophotoinitiators were performed. For this purpose first, well-defined PCL macrophotoinitiator with benzoin photoactive group (B) at one end of the chain (B-PCL) was synthesized via ring-opening polymerization (ROP) of ε−caprolactone monomer in the presence of benzoin initiator and $Sn(Oct)_2$ catalyst. The synthesized B-PCL macrophotoinitiator was reacted with 4,4′-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA) to form 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 (telechelic macro-azo PCL photoinitiator, B-PCL-PSt-PCL-B). Then, telechelic B-PCL-PSt-PCL-B block type macrophotoinitiator was synthesized via thermal free radical polymerization using telechelic B-PCL-B macrophotoinitiator as the macroinitiator and styrene as the monomer. Characterization of the macrophotoinitiators was performed by FT-infrared, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, GPC, UV-Vis and fluorescence techniques. In addition, the synthesized B-PCL-PSt-PCL-B macrophotoinitiator was used as a prepolymer in the photoinduced free radical promoted cationik polimerization of cyclohexene oxide (CHO) monomer to prepare a five-block copolymer as PCHO-PCL-PSt-PCL-PCHO (ABCBA type copolymer). The characterization of the synthesized five-block copolymer was done by FT-infrared, ^{1}H-NMR and GPC techniques.

KEY WORDS: Telechelic, macrophotoinitiator, ring-opening polymerization (ROP), free radical polymerization, block copolymer

TEŞEKKÜR

Butün çalışmalarımın sırasında yardımlarını esirgemeyen danışmanım sayın Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ'ye, laboratuvar çalışmalarımda bana yol gösteren sayın Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR'a ve deney aşamasında bana yardımcı olan doktora öğrencisi Ülkü ARSLAN'a teşekkür ederim. Ayrıca maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan ve bu günlere gelmemi sağlayan annem Hatice ve babam Adil'e canı gönülden teşekkür ederim. Hayatım boyunca her kararıma saygı duyan sevgili kardeşlerime Sözvin, Muhammed, Fadıl, Asmet'e ve her zaman yanımda duran arkadaşlarım Rohat ve Diyana'ya şükranlarımı sunuyorum.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Monomer moleküllerinden kovalent bağlarla polimer eldesi …… 1
Şekil 1.2. Monomerlerin polimerizasyon tepkimeleriyle polimere dönüşmesi …… 1
Şekil 1.3. Polimer zincirlerinin biçimler …… 2
Şekil 1.4. Polimer zincirinde tekrar eden birimlerin(mer) gösterimi …… 2
Şekil 1.5. Bazı organik polimer örnekleri …… 3
Şekil 1.6. Polidimetilgerman ve polidimetilstannan örnekleri……... 4
Şekil 1.7. Polifosfazenlerin genel yapısı……... 4
Şekil 1.8. Gözlenebilecek zincir şekilleri polimer zincirlerinde. ……. 5
Şekil 1.9. Karışık (Rastgele) kopolimerin gösterimi…… 6
Şekil 1.10. Alternatif (Ardışık) kopolimerin gösterimi …… 6
Şekil 1.11. Blok kopolimerin gösterimi …… 6
Şekil 1.12. Graft (Aşı) kopolimerin gösterimi ……. 7
Şekil 1.13. Termoplastik ve termoset polimerlerin ısıl davranışları …… 7
Şekil 1.14. Katılma polimerizasyonda kullanılan polimerizasyon yöntemleri …… 9
Şekil 1.15. Halka-Açılma Polimerizasyonu genel tepkimesi …… 10
Şekil 1.16. Halka-Açılma Polimerizasyonu A Mekanizması …… 11
Şekil 1.17. Halka-Açılma Polimerizasyonu B Mekanizması …… 11
Şekil 1.18. Etilen Oksit genel tepkimesi …… 12
Şekil 1.19. Katyonik katalizörler varlığında Etilen Oksit polimerleşme mekanizması …… 12
Şekil 1.20. Anyonik katalizörler varlığında Etilen Oksit polimerleşme mekanizması ……... 12
Şekil 1.21. Trioksan polimerleşme tepkimesi …… 13
Şekil 1.22. Tetrahidrofuran polimerleşme tepkimesi …… 13
Şekil 1.23. Laktonlar polimerleşme tepkimesi …… 13
Şekil 1.24. Halkalı anhidritler polimerleşme tepkimesi …… 14
Şekil 1.25. Laktonlar polimerleşme tepkimesi …… 14
Şekil 1.26. Etilenimin polimerleşme tepkimesi ……... 15
Şekil 1.27. Okzazolin ve propiyolakton katalizörsüz oda sıcaklığında kopolimerleşmesi …… 15
Şekil 1.28. 2-metilen-1,3-dioksapenin Radikalik mekanizmayla polimerleşmesi …… 16
Şekil 1.29. Fotopolimerizasyon yönteminin şematik gösterimi……..... 17
Şekil 1.30. Makrofotobaşlatıcıların şematik olarak gösterimi……... 18
Şekil 1.31. İki ve üç bloklu kopolimerin gösterimi…… 18
Şekil 1.32. İki farklı polimerin mekaniksel öğütülmesi blok kopolimer vermesi…….. 19
Şekil 1.33. Bir homopolimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel öğütülmesi blok kopolimer vermesi……... 20
Şekil 1.34. Hytrel,poli(tetrametilen glikol)-bl-poli(bütilen teraftalat) bloklarından oluşması….. 20
Şekil 1.35. Spandex(poliüretan)…… 20
Şekil 1.36. Stirenin CBr_4 ile radikalik yolla polimerleştirilmesi sonucu blok kopolimer oluşması …… 21
Şekil 1.37. Poli(etilen oksit-ko-propilen oksit) (pluronics) ……. 21
Şekil 4.1. Benzoin uç fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısının (B-PCL) sentezi. 30
Şekil 4.2. Telekelik poli(ε-kaprolakton) (B-PCL-B) homopolimerinin sentezi…… 31
Şekil 4.3. Telekelik B-PCL-PSt-PCL-B blok tipi makrofotobaşlatıcı sentezi…… 31
Şekil 4.4. B-PCL (a), B-PCL-B (b) ve B-PCL-PSt-PCL-B (c) makrofotobaşlatıcılarının FT-IR spektrumları …… 32
Şekil 4.5. B-PCL (a), B-PCL-B (b) ve B-PCL-PSt-PCL-B (c) makrofotobaşlatıcılarının ^{1}HNMR spektrumları …… 34
Şekil 4.6. B-PCL (a), B-PCL-B (b), B-PCL-PSt-PCL-B (c) ve PCHO-PCL-PSt-PCL-PCHO (d)'nın GPC kromatogramları …… 35
Şekil 4.7. B-PCL (a) (0.96 g/L), B-PCL-B (b) (4.06 g/L) ve B-PCL-PSt-PCL-B (c) (5.60 g/L) moleküllerinin UV-Vis spektrumları …… 38

Şekil 4.8. B-PCL (a) (2.30 g/L), B-PCL-B (b) (2.30 g/L) ve B-PCL-PSt-PCL-B (c) (2.24 g/L) moleküllerinin floresans spektrumları …… 39
Şekil 4.9. ABCBA tipi blok kopolimer sentezi……. 40
Şekil 4.10. PCHO-PCL-PSt-PCL-PCHO blok kopolimerinin FT-IR spektrumu …… 41
Şekil 4.11. PCHO-PCL-PSt-PCL-PCHO blok kopolimerinin ^{1}H NMR spektrumu ……..... 42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. B-PCL ve telekelik B-PCL-B ve B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcılarının sentezi. 36

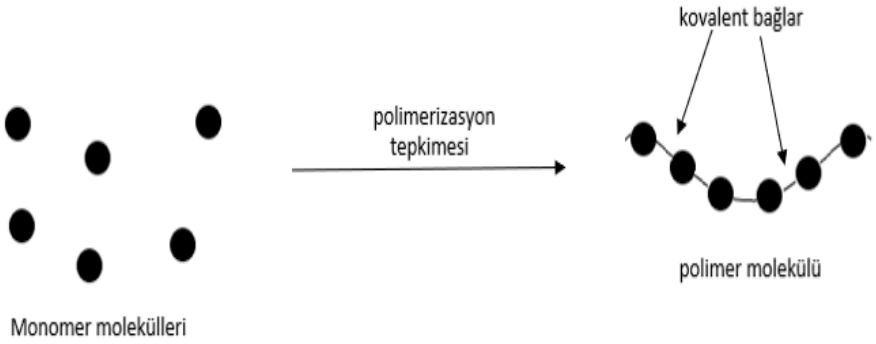
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ε-CL	Epsilon kaprolakton
ACVA	Azobis(4-siyano pentanoik asit)
B	Benzoin
B-PCL	İyi Tanımlanmış Benzoin Uç Fonksiyonlu PCL
B-PCL-B	Telekelik Makro Azo Fotobaşlatıcı
B-PCL-PSt-PCL-B	Telekelik ABA Blok Tipi Makrofotobaşlatıcı
CH_2CI_2	Diklorometan
CH_3OH	Metanol
DCC	Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DMF	Dimetilformamid
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromotografisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PCL	Polikaprolakton
PSt	Polistiren
ROP	Halka-Açılma Polimerizasyonu
$Sn(Oct)_2$	Kalay Oktat
St	Stiren
UV-Vis	Ultraviole- Görünür Alan Spektroskopisi

1. GİRİŞ

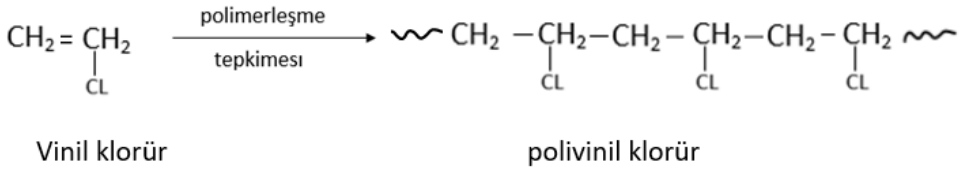
1.1. Polimerler

Polimer, basit kimyasal birimlerin (monomer) birbirleriyle birleşmesi sonucu oluşan makromoleküllerdir. Yani çokça büyük moleküllere polimer (makromolekül) adı verilir. Polimer kelimesi Yunancada "birçok parça" anlamına gelmektedir. Monomer ise Yunancada "tek parça" anlamına gelmektedir. Monomerler polimerizasyon tepkimeleriyle polimere dönüşürler. Polimerlerin oluşmasını sağlayan kimyasal tepkimelere polimerizasyon tepkimesi denir (Saçak,2020).

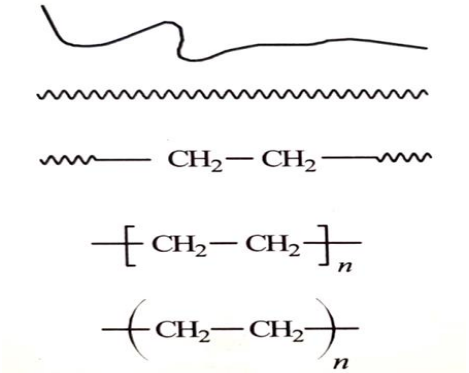


Şekil 1.1. Monomer moleküllerinden kovalent bağlarla polimer eldesi (Saçak,2020)

Örnek:

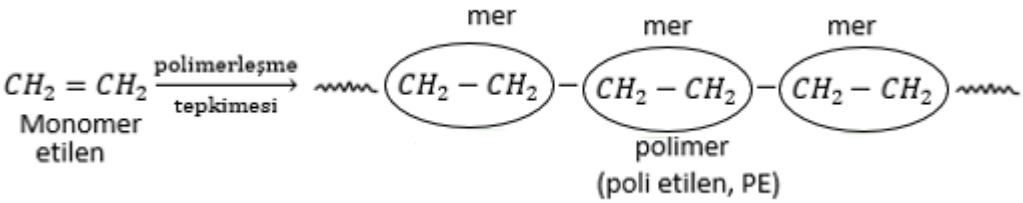


Şekil 1.2. Monomerlerin polimerizasyon tepkimeleriyle polimere dönüşmesi (Saçak,2020)



Şekil 1.3. Polimer zincirlerinin biçimleri (Saçak, 2020)

Polimer, uzun ve tekrar eden molekül zincirlerinden ibarettir ve bu tekrarlanan birimlere yinelenen birim adı verilir. Tanım olarak **yinelenen birim (Mer)**, tekrar eden birimdir. Bir polimer zincirinde tekrar eden birim sayısı "n" ile gösterilir ve tekrar eden bu birim sayısına polimerizasyon derecesi (D_p) denir (Saçak,2020).



Şekil 1.4. Polimer zincirinde tekrar eden birimlerin(mer) gösterimi (Saçak, 2020)

Polimerler genel olarak hafif, maliyeti az, kimyasal değişim göstermeyen ve kolayca şekillenebilen bir yapıya sahiptir. Bu nedenle sadece kimyada değil çeşitli alanlarda da kullanılmaktadır (tıp, mühendislik vs.) (Saçak, 2018).

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

1.2.1. Kaynağına göre polimer

(1) Doğal polimerler: Doğal kaynaklardan elde edilen polimerlerdir (Canlıların bünyesinde bulunan ürünlerdir). Selüloz, nişasta, doğal kauçuk, saç ve tırnak gibi.

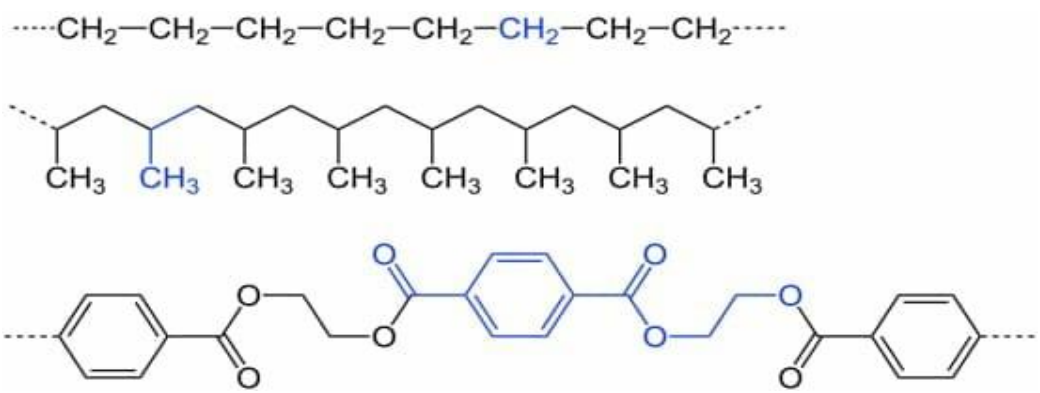
(2) Sentetik polimerler: İnsan yapımı polimerlerdir (monomerlerden elde edilen). Polivinil klorür, polietilen ve poliesterler vb.

(3) Yarı sentetik polimerler: Doğada bulunan polimerlerin kalitelerini yükseltmek için kimyasal işlemlerden geçirilen polimerlerdir (Yani yapılarının değiştirilmesiyle elde edilen polimerlerdir). Selüloz asetat, selüloz nitrat gibi (Saçak, 2020).

1.2.2. Yapılarına göre polimer

1.2.2.1. Organik polimerler

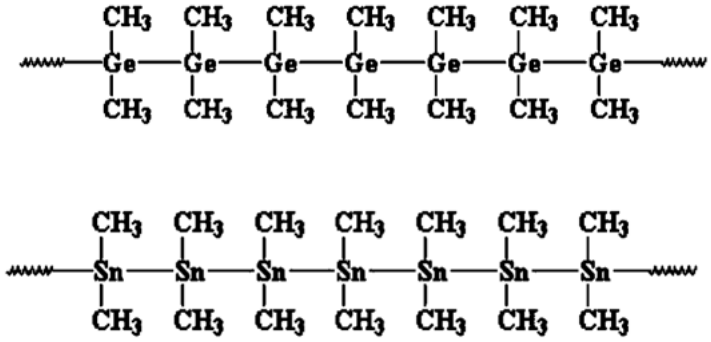
Bu tip polimerlerin ana zincirlerinde karbon atomu bulunur (yapısında H ve C atomu bulunur genel olarak). Hem sentetik hem de doğal olabilirler. Selüloz ve proteinler gibi (Saçak, 2020).



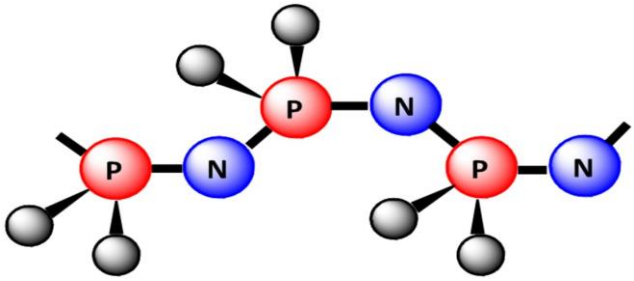
Şekil 1.5. Bazı organik polimer örnekleri (Jü, 2011)

1.2.2.2. Anorganik polimerler

Ana zincirlerinde C atomu dışında Si (Silisyum), S (Kükürt) ve P (Fosfor) gibi metalleri bulunduran polimerlerdir. Polisiloksan, polisilan, poligerman ve polifosfazen gibi polimerler anorganik polimer örneklerindendir (Saçak,2020).



Şekil 1.6. Polidimetilgerman ve polidimetilstannan örnekleri (YAGCİ, 2010)



Şekil 1.7. Polifosfazenlerin genel yapısı. Gri küreler herhangi bir organik veya inorganik grubu temsil eder (ALLCOCK, 1996)

1.2.3. Zincir şekline göre polimer

1.2.3.1. Doğrusal polimerler

Düz zincirli bir yapıya sahip (düz bir çizgi üzerinde ilerleyen) makromoleküllere doğrusal polimerler adı verilir. Yan zincir yok, çözücülerde çözünür, eritilip yeniden şekillendirilebilir (Saçak, 2020).

1.2.3.2. Dallanmış polimerler

Dallı bir yapıdan ibaret (yan zincir kovalent bağlarla ana zincire bağlı) makromoleküllere dallanmış polimer adı verilir. Eritilip yeniden şekillendirilebilir ayrıca çoğu özellikleri doğrusal polimere benzer (Saçak, 2020).

1.2.3.3. Çapraz bağlı polimerler

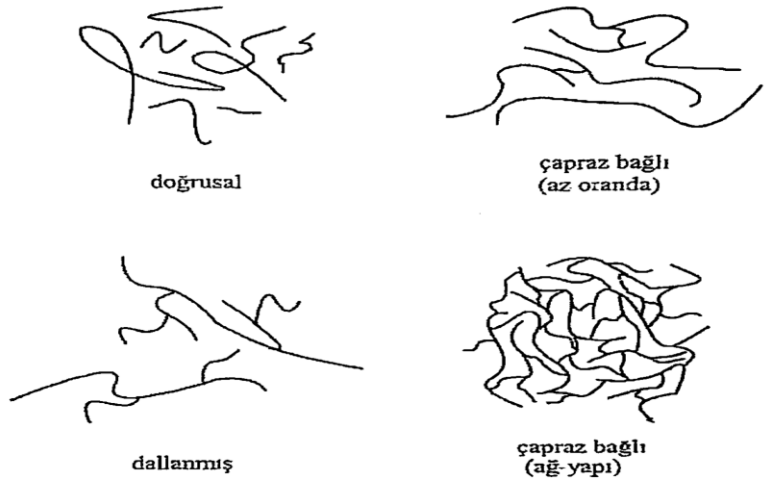
İki çeşittir;

A) Az çapraz bağlı polimer

Çözücüde çözünmezler sadece şişerler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır. Sağlamdır, güçlüdür. Eritilip yeniden şekillendirilebilir.

B) Yoğun (ağ-yapı) çapraz bağlı polimerler

Az çapraz bağlı polimerlere göre çözücülerde daha az şişerler. Bu tür polimerler erimezler ve çözücülerde çözünmezler.



Şekil 1.8. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir şekilleri (Saçak, 2005)

1.2.4. Monomer çeşitlerine göre polimer

A) Homopolimerler

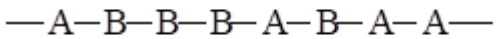
Basit yapıya sahip bir polimer türüdür ve yalnızca tek tip (tekrarlanan) monomerden ibarettir. Polistiren ve poli(vinil klorür) homopolimerlerdir.

B) Kopolimerler

Birden fazla yinelenen birimden ibaret karmaşık bir yapıdır yani iki veya ikiden fazla tip monomerden meydana gelen bir polimer türüdür. Ayrıca monomerin zincir içerisindeki diziliş şekline göre de kendi içlerinde gruplandırılır.

1) Karışık (Rastgele) kopolimer

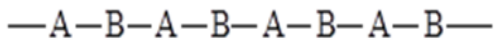
Farklı monomerler polimer zincirinde rastgele yer alır.



Şekil 1.9. Karışık (Rastgele) kopolimerin gösterimi (Beşergil, 2008)

2) Alternatif (Ardışık) kopolimer

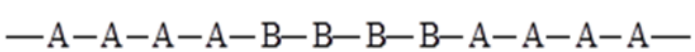
Farklı monomerler polimer zincirinde ardışık olarak yer alır.



Şekil 1.10. Alternatif (Ardışık) kopolimerin gösterimi (Beşergil, 2008)

3) Blok kopolimer

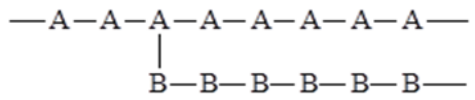
Farklı monomerler polimer zincirinde ayrı bloklar halinde yer alır.



Şekil 1.11. Blok kopolimerin gösterimi (Beşergil, 2008)

4) Graft (Aşı) kopolimer

Monomerlerin her biri uzun zincir halinde polimer ana zincirine yan bağlanır.



Şekil 1.12. Graft (Aşı) kopolimerin gösterimi (Beşergil, 2008)

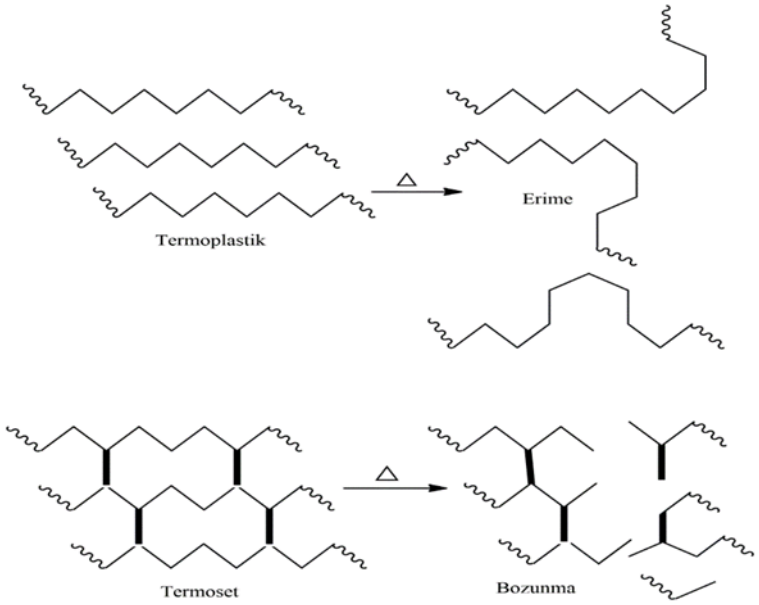
1.2.5. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre Polimer

A) Termoplastik

Isıtıldığında yumuşayıp sıvı hale gelen ve geri dönüştürülebilen polimerlere termoplastik adı verilir. Esnektir büzülmeye direnme eğilimindedir. (Polietilen, naylon ve PVC gibi).

B) Termoset

Isıtıldığında eriyip bozunan ve geri dönüşümü olmayan (çapraz bağdan dolayı) polimerlere termoset adı verilir. Aşırı ısıya maruz kaldığında bozulurlar.



Şekil 1.13. Termoplastik ve termoset polimerlerin ısıl davranışları (Seçkin, 2015)

1.2.6. Sentez mekanizmalarına göre polimerler

Polimerin sentezi kimyasal tepkimelerden faydalanarak elde edilir. Sentez mekanizmalarına göre polimerler iki farklı yöntemle sentezlenirler;

A) Basamaklı (Kondenzasyon) polimerizasyonu

Polimer üretimine en uygun olanı kondenzasyon tepkimesidir. Bu yöntem fonksiyonel grupları olan moleküller arasında adım adım ilerleyerek gerçekleşir. İki molekülü kendi aralarında tepkimeye girerek daha büyük bir molekülü oluşturması ve küçük bir grubun (H_2O, HCI gibi) ayrılması şeklinde yürüyen tepkimelere kondenzasyon tepkimesi denir (Saçak, 2020).

Kondenzasyon tepkimelerinde kullanılan girdilerin her ikisi monofonksiyonel olursa **dimer** oluşur. Kondenzasyon tepkimelerinde kullanılan girdilerin biri bifonksiyonel (iki fonksiyonlu) diğeri monofonksiyonel olursa **trimer** oluşur. Kondenzasyon tepkimelerinde kullanılan girdilerin her ikisi de bifonksiyonel (iki fonksiyonlu) olursa **polimer** oluşur (Saçak, 2020).

B) Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu üç adım üzerinden ilerler; **başlama, çoğalma ve sonlanma.** Katılma polimerizasyonu başlatılabilmesi için başlatıcılardan yararlanır. Başlatıcı monomere katılarak aktif merkez (bölge) oluşur. Daha sonra katılma polimerizasyonunda aktif bölgelere monomerler teker teker hızlıca eklenerek zincir büyümeye başlar. Aktif bölgelerin aktifliklerini kaybettiği ilk anda zincir sonlanır (Saçak, 2020).



Şekil 1.14. Katılma polimerizasyonda kullanılan polimerizasyon yöntemleri (Saçak, 1998)

1.2.7. Molekül ağırlığına göre polimer

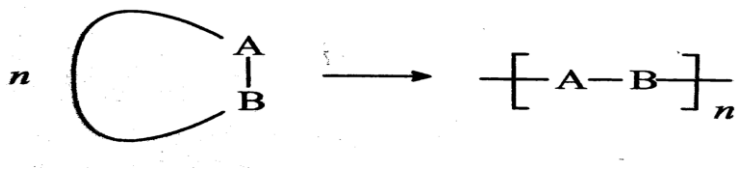
Polimerlerin molekül ağırlığı değeri net değildir ortalama bir değerdir çünkü büyüklükleri (zincir uzunlukları) birbirinden farklıdır. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlığı bir dağılım olarak tanımlanır. Polimerlerde genelde molekül ağırlığı ne kadar artarsa polimer yapısındaki griftlik (iç içe) o kadar artar dolaysıyla polimerler kimyasal özelliklerinde farklılık gösterir (Saçak, 2020).

Molekül ağırlığına göre polimerler; makromoleküller ve oligomerler olarak sınıflandırılabilir. Küçük molekül ağırlığına sahip (merlerin sayısının 10-20 sınırının alt sınırında bulunan) polimerizasyon ürünlerine **oligomerler** adı verilir. Uzun bir zincire benzeyen iri moleküle polimer zinciri veya **makromolekül** adı verilir (Saçak,1998).

1.3. Halka-açılma polimerizasyonu

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).



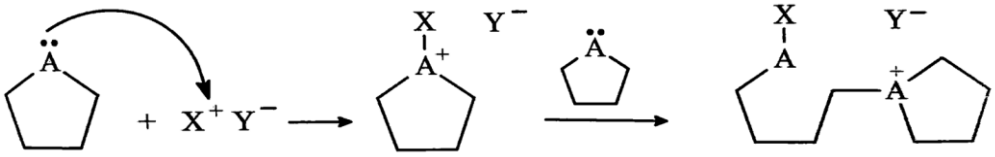
Şekil 1.15. Halka-Açılma Polimerizasyonu genel tepkimesi (Saçak, 2020)

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).

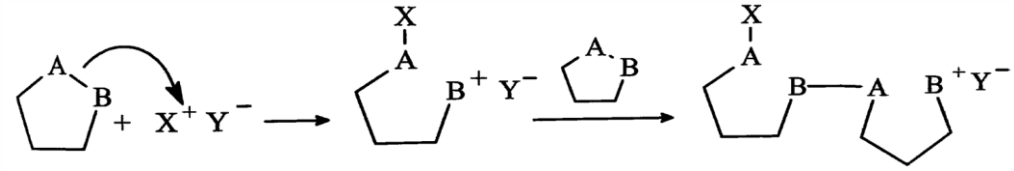
1.3.1. Halka-açılma polimerizasyonu mekanizması

Halkalı yapıdaki 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. İlk mekanizmada (buna mekanizma A diyelim) 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 1.16. Halka-Açılma Polimerizasyonu A Mekanizması (Saçak, 2020)

Diğer bir mekanizmada (buna da mekanizma B diyelim), halka açılır katalizörün etkisiyle sonrasında meydana gelen bu iyonik uç grup diğer bir monomer ile etkileşerek tepkimeye girer. Polimerizasyon bu şekilde devam eder (Saçak, 2020).



Şekil 1.17. Halka-Açılma Polimerizasyonu B Mekanizması (Saçak, 2020)

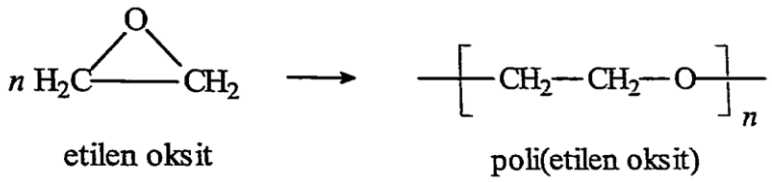
Anyonik katılma polimerizasyonunda ve katyonik katılma polimerizasyonunda kullanılan kimyasallar (başlatıcı sistemleri) halka-açılma polimerizasyonunda kullanılır ve polimerizasyonunu başlatabilirler. Bu yüzden çoğu halka açılma polimerizasyonunun üzerinde yürüdüğü mekanizma belirsizdir (Saçak, 2020).

1.3.2. Halka-açılma polimerizasyonuna örnekler

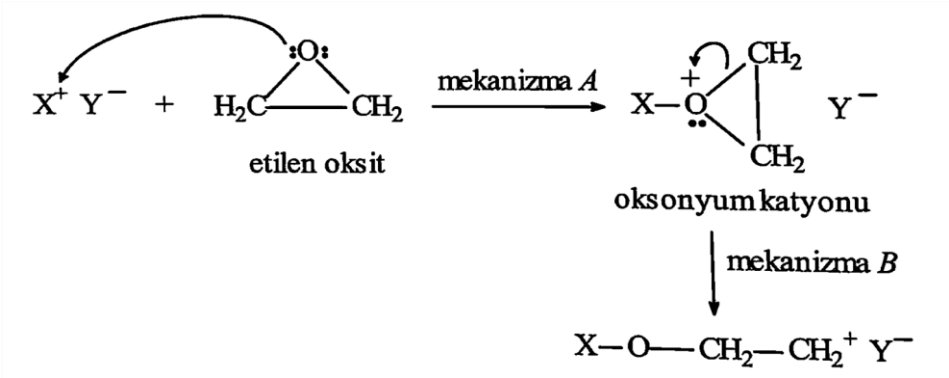
Halkalı yapıdaki eterler bir diğer adıyla epoksitler halka açılması polimerizasyonu ile polimerleştirilebilirler.

- **Etilen oksit**

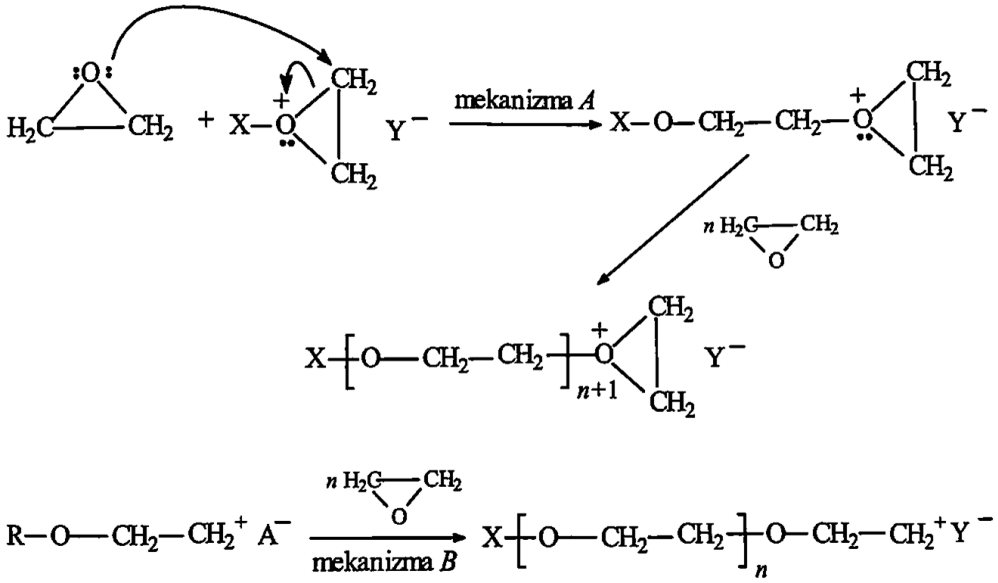
Etilen oksit anyonik katalizörler varlığında veya katyonik katalizörler varlığında polimerleşebilir. Katyonik katalizörler (protonik asitler ve Lewis asitleri gibi). Anyonik katalizörler (hidroksitler, alkoksit iyonları ve metal oksitler gibi) (Saçak,2020).



Şekil 1.18. Etilen Oksit genel tepkimesi (Saçak, 2020)



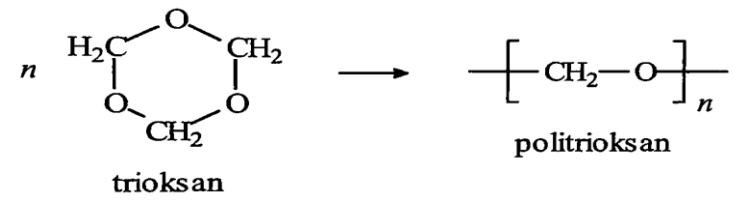
Şekil 1.19. Katyonik katalizörler varlığında Etilen Oksit polimerleşme mekanizması (Saçak, 2020)



Şekil 1.20. Anyonik katalizörler varlığında Etilen Oksit polimerleşme mekanizması (Saçak, 2020)

- **Trioksan**

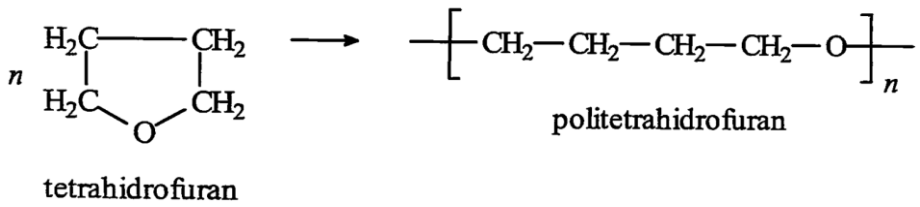
Trioksan katyonik mekanizma üzerinden ilerleyerek polimerleşir ve poliformaldehit yapsında bir polimer verir.



Şekil 1.21. Trioksan polimerleşme tepkimesi (Saçak, 2020)

- **Tetrahidrofuran**

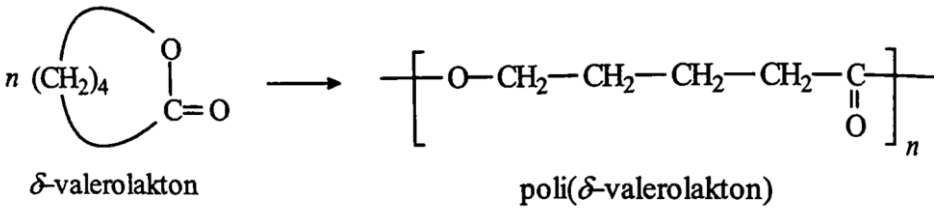
Tetrahidrofuran katyonik yöntemle ve katalizör varlığında (fosfor gibi) polimerleşme gerçekleşebilir.



Şekil 1.22. Tetrahidrofuran polimerleşme tepkimesi (Saçak, 2020)

- **Laktonlar**

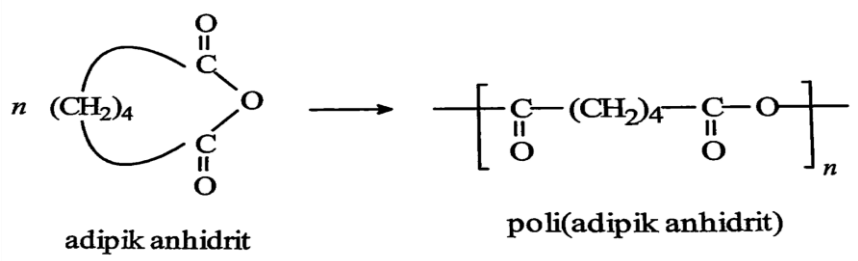
Halkalı esterlerden oluşan laktonlar poliester verecek şekilde iyonik katalizörlerle polimerleşir. Başlatıcı olarak alkoller, aminler, organometalik bileşikler ve alkol-titanyum alkoksit karışımları kullanarak polimerizasyon başlatılabilir (Saçak, 2020).



Şekil 1.23. Laktonlar polimerleşme tepkimesi (Saçak, 2020)

- **Halkalı anhidritler**

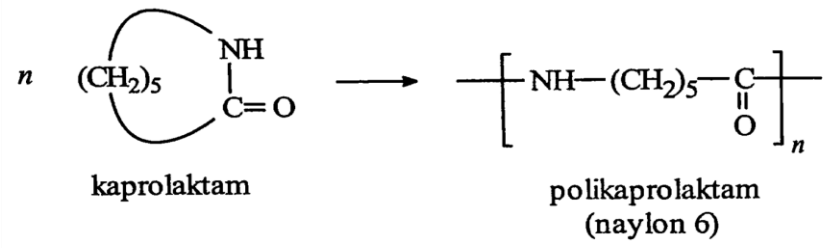
Halkalı anhidritler (adipik anhidrit gibi) halka-açılma polimerizasyonu yöntemiyle polimerleşir ve polianhidritler verirler. Katyonik, anyonik veya koordinasyon başlatıcılarıyla polimerleşerek elde edilen polianhidritler yüksek mol kütleli olur (Saçak, 2020).



Şekil 1.24. Halkalı anhidritler polimerleşme tepkimesi (Saçak, 2020)

- **Laktamlar**

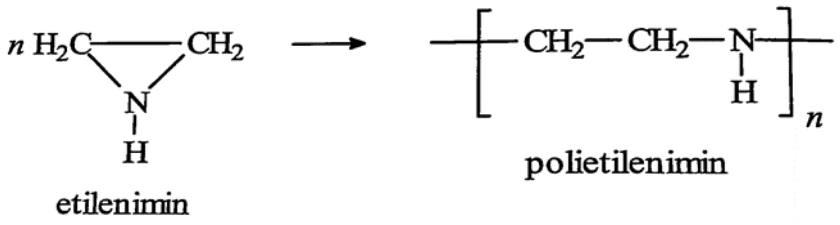
Naylonlar, kondenzasyon tepkimeleri dışında laktamların halka-açılma polimerizasyonu yöntemiyle de elde edilebilir. Su, aromatik aminler, protonik asitler veya güçlü bazlar ile polimerizasyon başlatılabilir (Saçak, 2020).



Şekil 1.25. Laktonlar polimerleşme tepkimesi (Saçak, 2020)

- **Etilenimin**

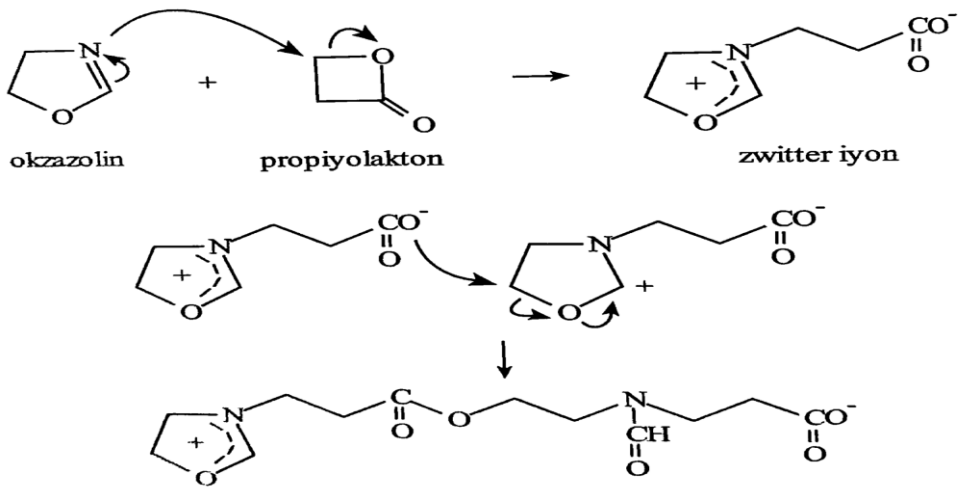
Katyonik başlatıcılar varlığında polimerleşme çok hızlı gerçekleşir ancak monomeri kanserojen olduğu için polimeri her yerde kullanılamaz.



Şekil 1.26. Etilenimin polimerleşme tepkimesi (Saçak, 2020)

1.3.3. Katalizörsüz halka-açılma polimerizasyonu

Elektrofilik ve nükleofilik halkalı monomerler birbiriyle etkileştirilince başlatıcıya ihtiyaç duyulmadan bir monomer diğerinin halka açılma polimerizasyonunu başlatarak bir kopolimer sentezlenebilir. Bu tür polimerizasyon zwitter iyon ara ürünleri üzerinden yürür. Aşağıdaki örnekte verilen monomerler katalizör olmadan sadece oda sıcaklığında halka-açılması polimerizasyonu ile polimerleşerek bir kopolimer elde edilir (Saçak, 2020).

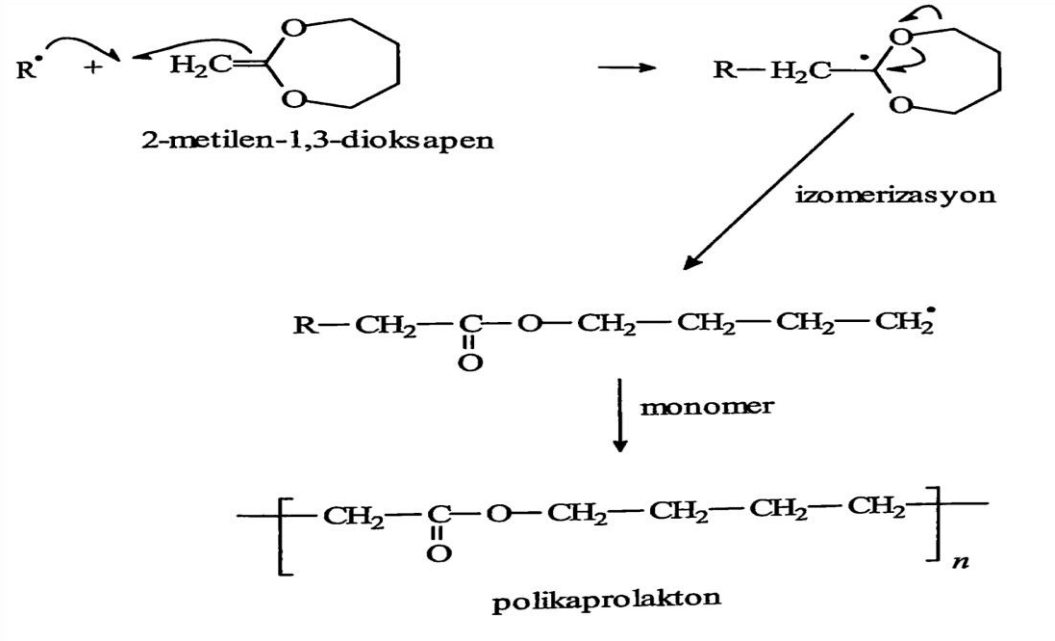


Şekil 1.27. Okzazolin ve propiyolakton katalizörsüz oda sıcaklığında kopolimerleşmesi (Saçak, 2020)

1.3.4. Serbest radikalik halka-açılma polimerizasyonu

Halkalı monomerler yukarıda görüldüğü gibi iyonik mekanizma üzerinden polimerleşebilmektedirler. Ancak bazı halkalı monomerler radikalik mekanizma üzerinden de polimerleşebilirler. Yani bazı halkalı monomerlerin polimerizasyonu radikalik mekanizma üzerinden ilerlemektedir. Gergin halkalı bileşiklerin

(vinilsiklopropan veya bisiklobütan türevleri gibi), ve gergin olmayan halkalı bileşikler ise (1,3-dioksapenler gibi) radikalik halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşirler (Saçak, 2020).



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

1.4. Makrofotobaşlatıcılar

Başlatıcı varlığında veya doğrudan ışık altında gerçekleştirilen polimerizasyon yöntemine fotopolimerizasyon yöntemi denir (Şekil 1.29.). Fotopolimerizasyonda kullanılan başlatıcıların (fotobaşlatıcı) yapısı önemlidir. Fotopolimerizasyonda yüksek mol kütleye sahip fotobaşlatıcılar (makrofotobaşlatıcılar) olarak kullanılmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılar ve düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılar bazı özellikleri birbirinden farklıdır.

Makrofotobaşlatıcı, zincir ucunda veya ana zincirde bir fotoaktif grup içeren makromoleküldür. Ve bu fotoaktif grup polimerizasyon reaksiyonlarını başlatır (Şekil 1.30.). Makrofotobaşlatıcı terimi makromoleküler ve fotobaşlatıcı kelimelerinin kısaltılmış şeklidir. Ve değişik alanlarda makrofotobaşlatıcılar kullanılmaktadır.

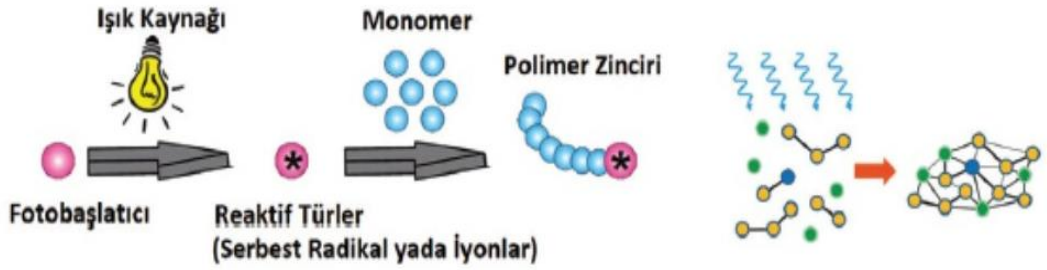
i. UV ile kürlenebilen kaplamalardaki uygulamaları,

ii. Büyük moleküllerin özelliklerini küçük fotobaşlatıcılarla birleştirmek,

iii. Blok veya aşı kopolimer sentezleri için öncül olarak kullanımları,

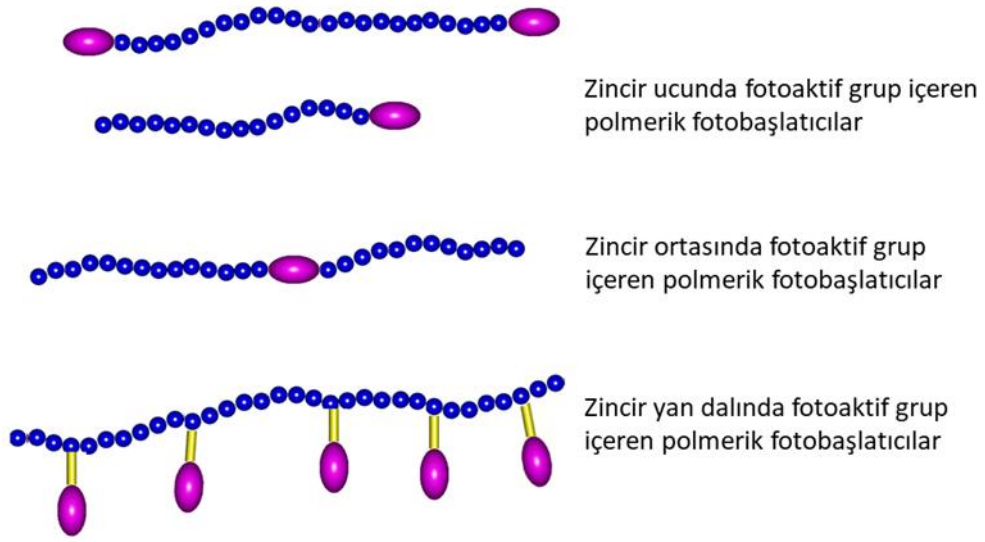
nedeniyle bilimsel ve teknolojik ilgi görmüştür (Yağcı ve ark., 2010; Corrales ve ark.,2003). Özellikle UV kürleme sistemlerinde, düşük moleküler ağırlıklı benzerleri yerine makrofotobaşlatıcılar kullanıldığında, yapıdaki polimerik zincir sayesinde formülasyona uyumsuzluk ve film yüzeyine göç etme gibi sorunlar en aza indirgenir. Dahası büyük moleküllerin uçucu olmaması nedeniyle toksisite ve koku sorunları oluşmaz (Kreutzer ve ark., 2017; Li ve ark., 2020; Wen ve ark., 2009). İyi-tanımlanmış makrofotobaşlatıcılar, bir fotopolimerizasyon reaksiyonunu başlatabilen fotofonksiyonel grup(lar)a, düşük polidispersiteler ve önceden belirlenmiş moleküler ağırlıklarına sahip polimerlerdir (Yağcı ve ark., 2003; Uyar ve ark., 2017).

Ayrıca makrofotobaşlatıcılar bir ön polimer olarak blok ve graft türü kopolimerlerin sentezlerinde kullanılabilir.



Şekil 1.29. Fotopolimerizasyon yönteminin şematik gösterimi (Kurtuluş, 2020)

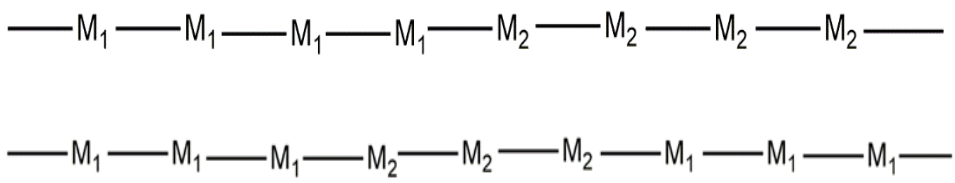
Şekil 1.30.'da zincir ortası, zincir yan grubu ve zincir uç grubunda kovalent olarak bağlı fotobaşlatıcı grup(lar) içeren polimerik moleküller (makrofotobaşlatıcılar) şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.30. Makrofotobaşlatıcıların şematik olarak gösterimi (Değirmenci, 2003)

1.5. Blok Kopolimerler

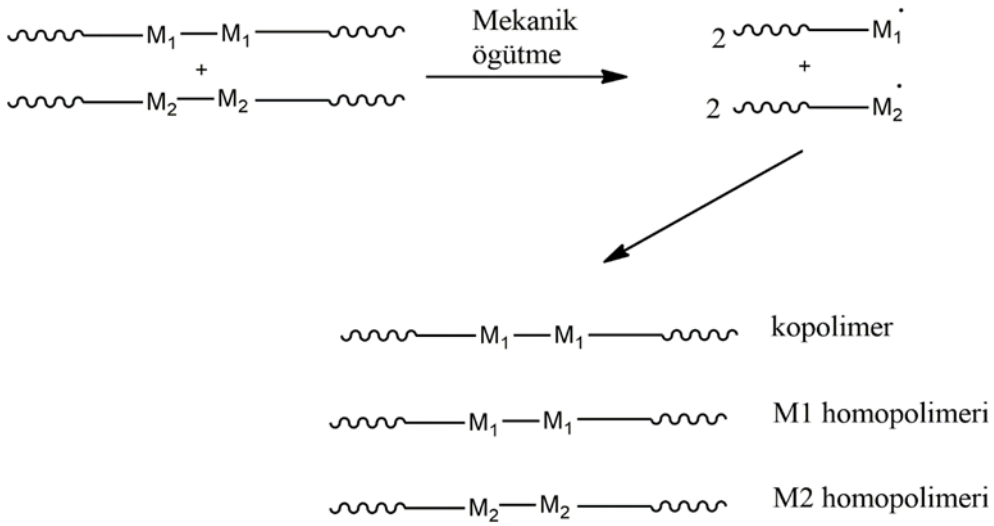
Ana zincirde kimyasal yapısı farklı olan iki homopolimerin bağlanması sonucu **blok kopolimer** oluşur. Zincirin bir kısmında M_1 monomer bloğu yer alırken diğer kısmında M_2 monomer bloğu yer alır. Eğer zincire tekrarden (M_1) monomer bloğu bağlanırsa **terpolimer** oluşur (Saçak, 2020).



Şekil 1.31. İki ve üç bloklu kopolimerin gösterimi (Saçak,2018)

Doğal blok kopolimerler ile karşılaşılmamıştır. Ancak sentetik olan blok kopolimerler farklı polimerizasyon teknikleriyle elde edilebilir. Bununla ilgili bazı örnekler aşağıda gösterilmiştir;

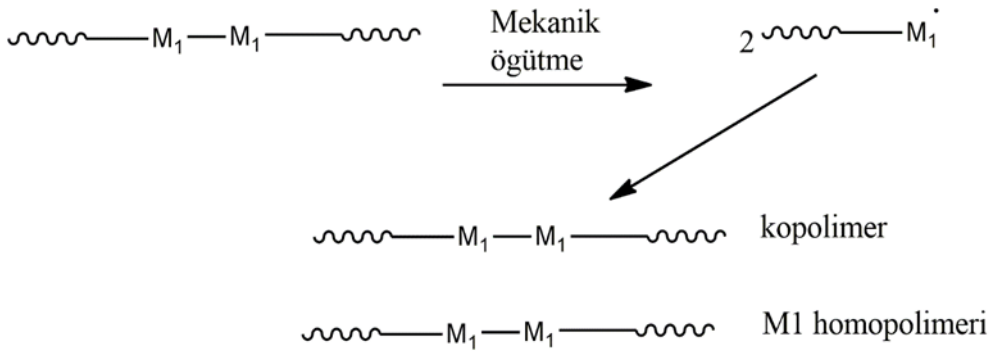
i) Mekaniksel öğütülme sırasında birlikte bulunan iki farklı polimerin ana zincirindeki bağları homolitik olarak kırılarak iki farklı aktif polimer zinciri oluşur. Daha sonra tekrardan aktif zincirlerle birleşir ve blok kopolimer verir (Saçak, 2020).



Şekil 1.32. İki farklı polimerin mekaniksel öğütülmesi blok kopolimer verebilir. Benzer zincirler birleşerek yeniden homopolimere dönüşür (Saçak, 2020)

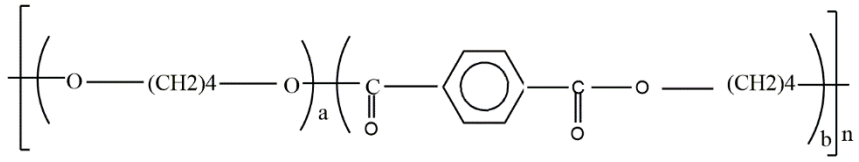
İki farklı homopolimerin zincirleri UV ışınların veya iyonlaştırıcı ışınların etkisiyle kırılır ve bozunmaya uğrarlar böylece kopolimerler oluşur.

ii) Mekaniksel kuvvet etkisinde birlikte bırakılan bir polimer ve farklı bir monomer blok kopolimer verir (polimer zincirindeki bağlar homolitik olarak kırılırlar ve radikalik aktif zincirler oluşur. Böylece oluşan radikalik aktif zincirler ortamda bulunan monomerle birleşir ve blok kopolimer oluşturur). Doğal kauçuk ve poli (metil metakrilat) gibi polimerler bu yöntemle elde edilebilir (Saçak, 2020).

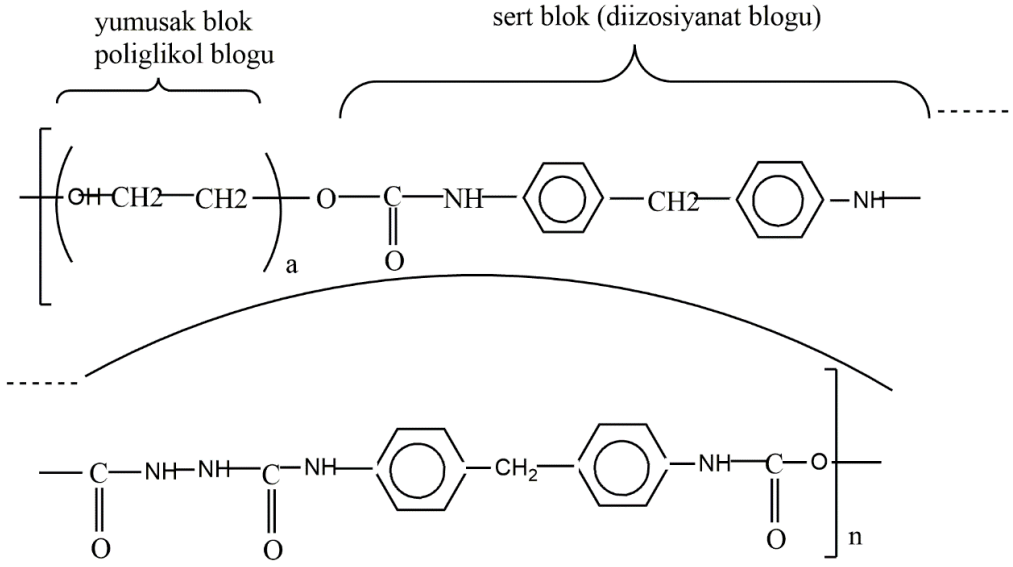


Şekil 1.33. Bir homopolimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel öğütülmesi blok kopolimer verebilir (Saçak, 2020)

iii) Basamaklı polimerizasyon yöntemiyle de blok kopolimerler elde edilebilir. Spandex adıyla bilinen elastomerik poliüretan ve Hytrel bu yöntemle sentezlenir.

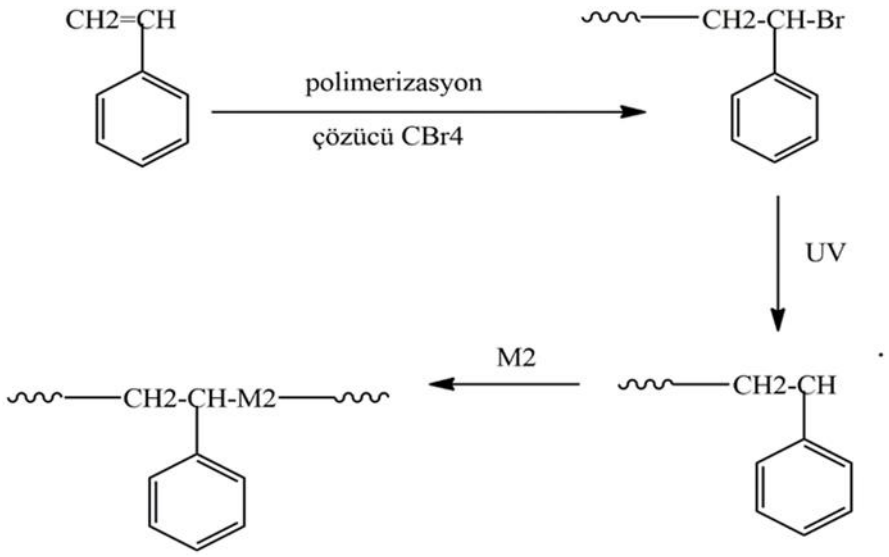


Şekil 1.34. Hytrel, poli (tetrametilen glikol)-bl-poli (bütilen teraftalat) bloklarından oluşur (Saçak, 2020)



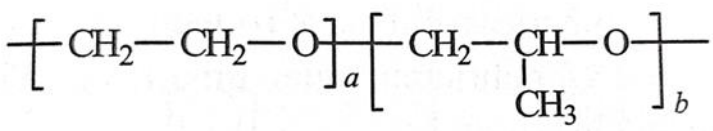
Şekil 1.35. Spandex (poliüretan) (Saçak, 2020)

iv) zincir uçlarında kolayca kırılabilen bağlara sahip polimerlerden faydalanarak blok kopolimer sentezlenebilir.



Şekil 1.36. Stirenin CBr_4 ile radikalik yolla polimerleştirilmesi sonucu blok kopolimer oluşması (Saçak, 2018)

V) canlı polimer sistemleri ile blok kopolimer sentezlenebilir (Canlı polimer sistemleri; sonlanma tepkimelerinin gözlemlenmediği polimerizasyon sistemleridir. Bu tür sistemlerde anyonik merkezler aktifliklerini uzun süre korurlar.). Pluronics ilk ticari blok kopolimerdir. Etilen oksit polikarbanyonları ve propilen oksit birlikte anyonik polimerizasyon ortamında bulunmasıyla pluronics oluşturur (Saçak 2020).



Şekil 1.37. poli(etilen oksit-ko-propilen oksit) (pluronics) (Saçak, 2020)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmanın genel konuları, Halka açılması polimerizasyonu (ROP), Serbest radikalik polimerizasyon, Telekelik polimerler, Makrofotobaşlatıcılar, Fotokimyasal katyonik polimerizasyon'dur. Telekelik polimerler stabilizörler, uyumlu malzemeler, çapraz bağlayıcı maddeler, zincir uzatıcı maddeler ve blok veya graft kopolimerlerin eldesinde önpolimerler olarak kullanılır (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 hazırlananabilirler.

Makromoleküller ve fotobaşlatıcı kelimelerinin kısaltılmasından türetilen makrofotobaşlatıcı kavramı polimer kimyasında polimerik fotobaşlatıcılar yerine sıkça kullanılan bir terimdir. Makrofotobaşlatıcılar makromolekülü ifade eder ve bu makromoleküllerde bulunan fotoaktif gruplar ya zincir ucunda ya da ana zincirde olup polimerizasyon reaksiyonlarını başlatır ayrıca fotobaşlatıcı sistemlerinden faydalanarak yüksek performans makrofotobaşlatıcılar elde edilir. Son zamanlarda değişik özelliklere sahip yeni makrofotobaşlatıcıların sentezi ile ilgili birçok çalıma yapılmıştır. Elde edilen bu yeni makrofotobaşlatıcılar düşük göçme, düşük uçuculuk ve iyi uyumluluk gibi (Carlini ve Angiolini, 1995; Angiolini ve ark., 2000; Degirmenci ve ark., 2002, 2008, 2009) bazı avantajlara sahiptir. Polimerik fotobaşlatıcı içeren formülasyonlar uçucu değildir (çünkü yüksek molekül ağırlığına sahiptir) dolaysıyla yüksek sıcaklıklarda işlenilebilir. Düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılar kaplama işlemlerinde bazı dezavantajlara sahiptir (karışmama ve çözünmeme sorunları gibi) ancak yüksek molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılarda 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 konudur. Halkalı monomerlerin bazıları metatez, katalizörsöz halka-açılma veya radikalik halka açılma gibi yöntemlerle polimerleşse de ROP genelde anyonik ve/veya katyonik 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. Ɛ-Kaprolakton veya basitçe kaprolakton, yedi üyeli bir halkaya sahip bir monomerdir (siklik bir ester). Adı kaproik asitten türetilmiştir. Bu renksiz sıvı, çoğu organik çözücü ve su ile karışabilir. Özellikle hidroksi fonksiyonel grubuna sahip bir bileşik veya önpolimer ile $Sn(Oct)_2$ birlikte kullanıldığı zaman alkil oktoat olşumu sayesinde telekelikler, 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.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç, gereçler ve cam malzemeler

3.1.1.1. Araç ve gereçler

- Hassas terazi
- Yağ banyosu
- Soğutucu olarak buz-su banyosu
- Sıvı azot
- Azot (N_2) gazı
- Argon (Ar) gazı
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar
- Manyetik ısıtıcılar
- Manyetik balıklar
- Gres
- Termostat
- 25 mL'ye kadar otomatik pipetler ve uçları
- Sıcaklık ölçümü -30 ^{o}C ile 360 ^{o}C aralığına sahip bir dijital termometre

3.1.1.2. Cam malzemeler

- Beherler
- Huniler
- Bagetler
- Büretler
- Pastör pipetleri
- Nuçe erleni

- Erlenmayerler
- Balon jojeler
- Şilenk tüpü
- Geri soğutucular
- Gooch krozesi
- Farklı boyutlarda balonlar

3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve çözücüler

- Benzoin
- Sodyum Hidrür (NaH)
- 4,4′-azobis (4-cyanovalerik asit) (ACVA)
- ε – kaprolakton
- Stiren (St)
- Siklohekzen oksit (CHO)
- Tetrahidrofuran (THF)
- Kloroform ($CHCl_{\mu}$)
- Dimetilsülfoksit (DMSO)
- N,N-Dimetilformamit (DMF)
- Difeniliyodonyumhekzaflorofosfat ($Ph_2I^+PF_6^-$)
- Benzen
- Toluen
- Metilen klorür (CH_2Cl_2)
- Kalay oktoat [$Sn(Oct)_2$]
- 4-Dimetilaminopiridin (DMAP)
- N,N' -Disikloheksilkarbodiimid (DCC)
- 1,4-Dioksan
- N,N-dimetilformamid (DMF)
- Metanol (CH_3OH)
- Kalsiyum Hidrür [$Ca(OH)_2$]
- Benzofenon ($C_{13}H_{10}O$)

3.1.3. Kullanılan cihazlar

- Hassas Terazi
- NMR spektrometresi (Agilent 400 MHz)
- FT-IR spektrofotometresi
- Fotoreaktör
- Floresans Spektrometresi
- Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı
- Vakum Pompası
- Vakum Etüv
- Rotary Evaporator
- UV-görünür Spektrofotometresi
- GPC (Jel Geçirgenlik Kromotografisi)
- Etüv
- Manyetik Karıştırıcı

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(ε–kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (B-PCL) sentezlendi. Sentezlenen B-PCL ile 4,4′-azobis(4-cyanovalerik asit) (ACVA) arasında gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimesiyle telekelik bir makro-azo-fotobaşlatıcı (B-PCL-B) elde edildi. Daha sonra elde edilen B-PCL-B stiren monomerinin termal serbest radikalik polimerizasyonunda bir makrofotobaşlatıcı olarak kullanılarak telekelik B-PCL-PSt-PCL-B blok tipi bir makrofotobaşlatıcıya dönüştürüldü. Elde edilen telekelik makrofotobaşlatıcı fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir ön-polimer olarak kullanılarak blok kopolimer elde edildi.

3.3. Sentez

3.3.1. Benzoin uç fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısının sentezi (B-PCL)

İçersinde manyatik karıştırıcı bulunan 25 mL'lik bir schlenk tüpüne, 0.887 mg (0.00219 mmol) $Sn(Oct)_2$ (0.14 mL=140 μL) konuldu [0.0350 g $Sn(Oct)_2$ tartılarak bir flakon şişeye alındı ve üzerine 3.5 mL diklorometan (DCM) ilave edilerek çözülmesi sağlandı. Daha sonra 140 μL'si mikropipet ile alınarak schlenk tüpe konuldu]. Schlenk tüp içerisindeki çözücü kısmı evaparatorde uçuruldu ve yağ pompası ile iyice kurutuldu. 186 mg (0.876 mmol) benzoin tartılıp tüpe eklendi ve Argon gazı altında yaklaşık 5-6 dakika vakum uygulandı. 3 g (26.28 mmol) kuru ε-CL şırınga ile N_2 gazı ile charge edilerek tüpe eklendi ve sonrasında schlenk tüpüne 4 kez Freeze-Thow işlemi uygulandı. Freeze-Thow işleminden sonra schlenk tüp sıcaklığı 110° C' ye ayarlanmış bir yağ banyosuna alınarak Argon altında karıştırılmaya bırakıldı. Ertesi gün 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 süzüldü bir Gooch krozesi yardımıyla sıvı kısım atıldı katı kısım vakum altında 3 gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı. Monomer dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.

Polimerizasyon süresi: 24 saat, Verim: 2.91 g, % 97, $M_{n\ Teo}$ = 3534 g/mol, D_p = 30, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 3662 g/mol, $M_{n\ GPC}$ = 3400 g/mol, M_w/M_n = 1.26

3.3.2. Telekelik makro azo poli(ε-kaprolakton) fotobaşlatıcısının sentezi (B-PCL-B)

İçerisinde manyatik karıştırıcı bulunan 100 mL'lik iki boyunlu bir cam balona azot gazı altında benzoin uç fonksiyonlu poli(ε–kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (B-PCL) (0.50 g, 0.1366 mmol) ve 4,4′-azobis(4-cyanovalerik asit) (ACVA) (19.143 mg, 0.0683 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) (8.3442 mg, 0.0683 mmol) eklendi. Cam balon daha sonra su-buz banyosuna alındı ve N_2 gazı altında balondaki karışıma N,N'-disikloheksilkarbodiimid (DCC) (28.1846 mg, 0.1366 mmol) eklendi. 10 dak su-buz banyosunda karıştırıldıktan sonra reaksiyon 20℃'da karıştırılmaya bırakıldı (Renk şefaf). 53 saat sonra reaksiyon sonlandırıldı (renk şefaf ve bulanık). Karışım süzüldü, fazla çözücü evaparatorde uçuruldu ve soğuk metanol içerisinde çöktürüldü. Bir Gooch krozesinde karışım süzüldü, süzülen sıvı kısım atıldı ve katı kısım (polimer) 3 gün boyunca oda sıcaklığında vakum altında kurutulmaya bırakıldı.

Tepkime süresi: 53 saat, Verim: ~ 0.50 g, > % 99, $M_{n\ teo}$ = 7312 g/mol, D_p = 60, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 7580 g/mol, $M_{n\ GPC}$ = 7100 g/mol, M_w/M_n = 1.23

3.3.3. Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile ABA tipi üç bloklu telekelik makrofotobaşlatıcı sentezi (B-PCL-PSt-PCL-B)

İçerisinde manyetik karıştırıcı bulunan bir schlenk balona 200 mg B-PCL-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 0.20 mL dry DMF 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, 3 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. Bir Gooch krozesinde karışım 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: 3 saat, Verim: 48 mg, % 26.5, D_p = 27 (PSt segmenti için), $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 10398 g/mol, $M_{n\ GPC}$ = 31300 g/mol, M_w/M_n = 1.58

3.3.4. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile ABCBA tipi beş bloklu kopolimer sentezi (PCHO-PCL-PSt-PCL-PCHO)

Kuru ve temiz bir Pyrex tüpüne 70 mg blok tipi makrofotobaşlatıcı (B-PCL-PSt-PCL-B) makrofotobaşlatıcı, 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 bir Gooch krozesi ile karışım süzüldü. Elde edilen katı polimer (ABCBA tipi blok kopolimeri), yaklaşık bir hafta süreyle oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu.

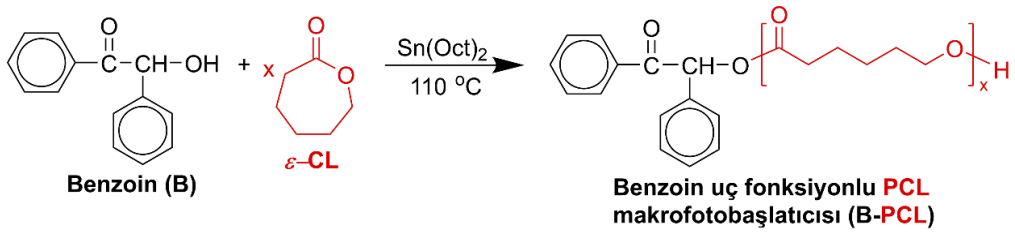
Polimerizasyon süresi: 15 dak., Verim: 1.0612 g, % 72, $M_{nH\text{-}NMR}$ = 217900 g/mol, M_{nGPC} = 9000 g/mol, M_w/M_n = 2.61.

3.3.5. Karakterizasyon

Polimerlerin ^{1}H NMR ölçümleri, ortam sıcaklığında döteryumlanmış çözücüler (aseton veya kloroform) kullanılarak 400 MHz'lik bir NMR spektrometre cihazı ile alındı. Polimerlerin fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektrumları, bir Perkin-Elmer Spektrum İki FT-IR spektrofotometre cihazı kullanılarak alındı. Polimerlerin sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_n ve M_w) ve molekül ağırlığı dağılımları (M_w/M_n) bir 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.

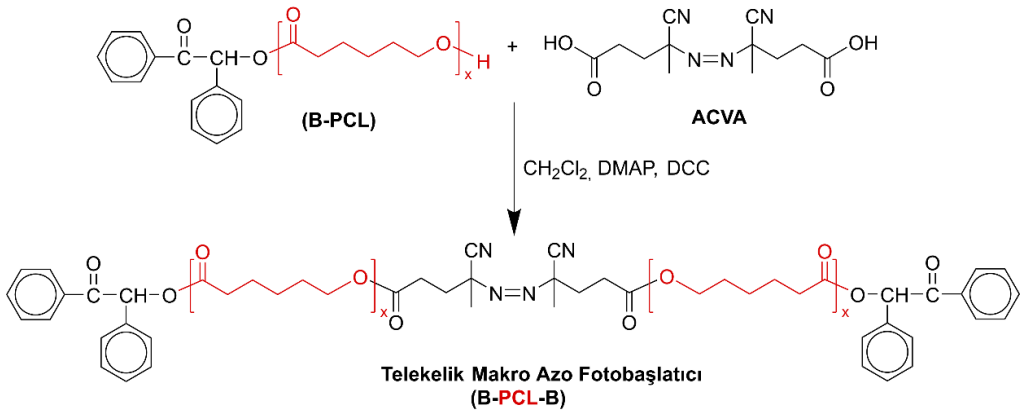
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının amacı, telekelik poli(ε-kaprolakton) (B-PCL-B) homo ve poli(ε-kaprolakton)-polistiren-poli(ε-kaprolakton**)** (B-PCL-PSt-PCL-B) blok tipi makrofotobaşlatıcıları sentezlemek ve karakterize etmektir. Bu amaçla öncelikle, halka açılması polimerizasyonu yöntemi kullanılarak zincirin bir ucunda benzoin fotoaktif grubu (B) bulunduran iyi-tanımlanmış bir PCL makrofotbaşlatıcısı (B-PCL) sentezlendi. İyi-tanımlanmış poli(ε-kaprolakton) (B-PCL) makrofotobaşlatıcısının (B-PCL) sentezi, halka açılma-polimerizasyonu (ROP) yöntemiyle 110℃ sıcaklıkta benzoin (B) başlatıcı, kalay oktoat [$Sn(Oct)_2$] katalizör ve ε-kaprolakton monomer olarak kullanılarak gerçekleştirildi. İyi-tanımlanmış B-PCL'nin sentez tepkimesi Şekil 4.1.'de verilmiştir.



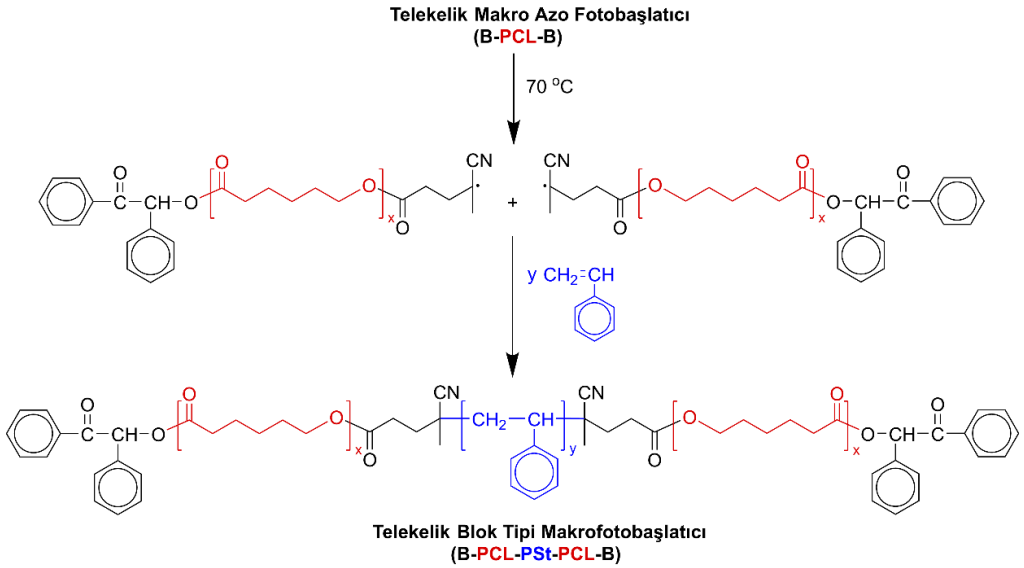
Şekil 4.1. Benzoin uç fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısının (B-PCL) sentezi

İyi-tanımlanmış telekelik poli(ε-kaprolakton) (B-PCL-B) homopolimerinin sentezi ise yukarıda sentezlenen B-PCL makrofotobaşlatıcısının 4,4′-azobis(4-cyanovalerik asit) (ACVA) ile diklorometan çözücüsü içerisinde gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimesi ile gerçekleştirildi. İlgili makrofotobaşlatıcının (B-PCL-B) sentez tepkimesi Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Telekelik poli(ε-kaprolakton) (B-PCL-B) homopolimerinin sentezi

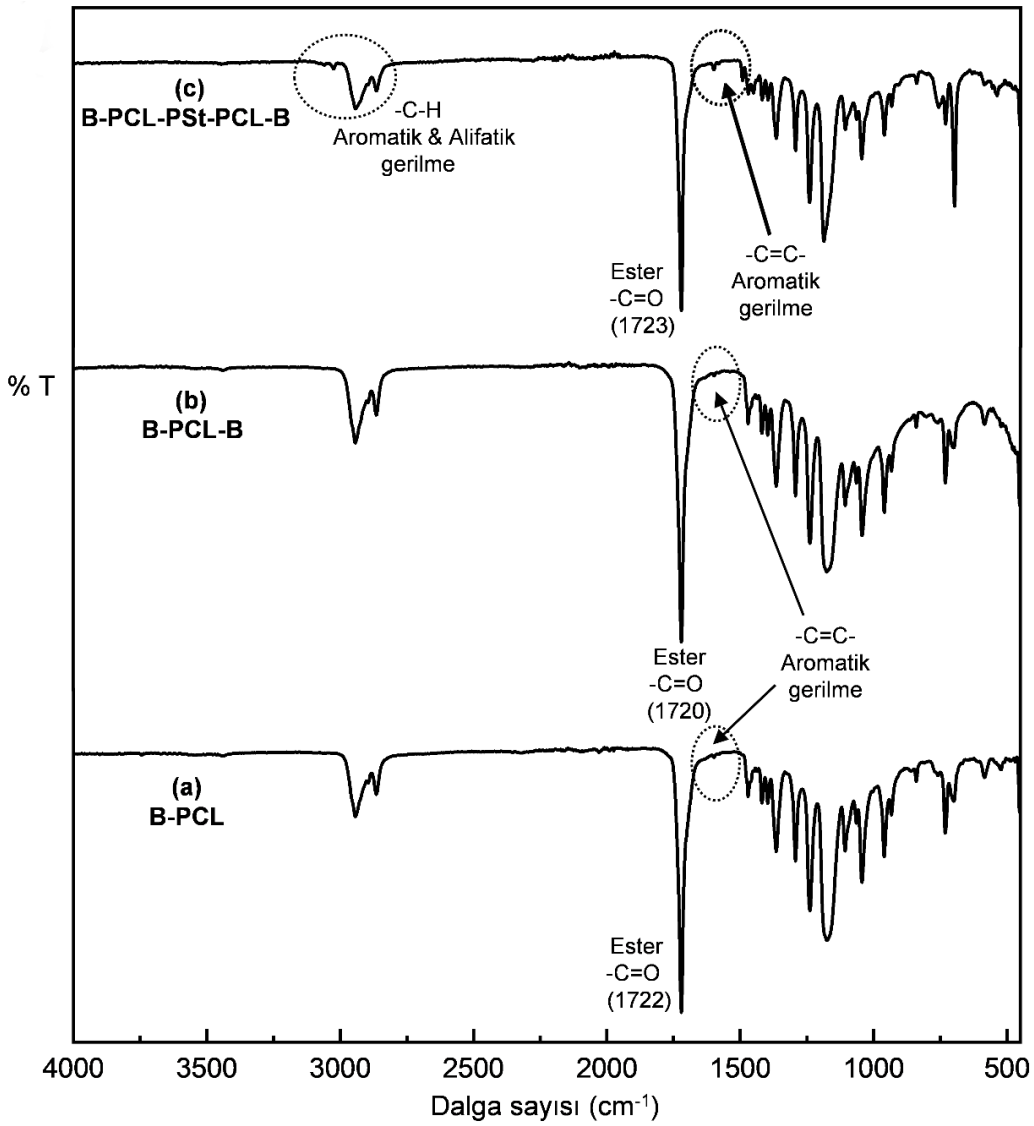
Elde edilen B-PCL-B makrofotobaşlatıcısının stiren monomerinin termal serbest radikalik polimerizasyonunda bir makrobaşlatıcı olarak kullanılmasıyla şekil 4.3.'de sentez tepkimesi verilen telekelik blok tipi bir makrofotobaşlatıcı (B-PCL-PSt-PCL-B) sentezlendi.



Şekil 4.3. Telekelik B-PCL-PSt-PCL-B blok tipi makrofotobaşlatıcı sentezi

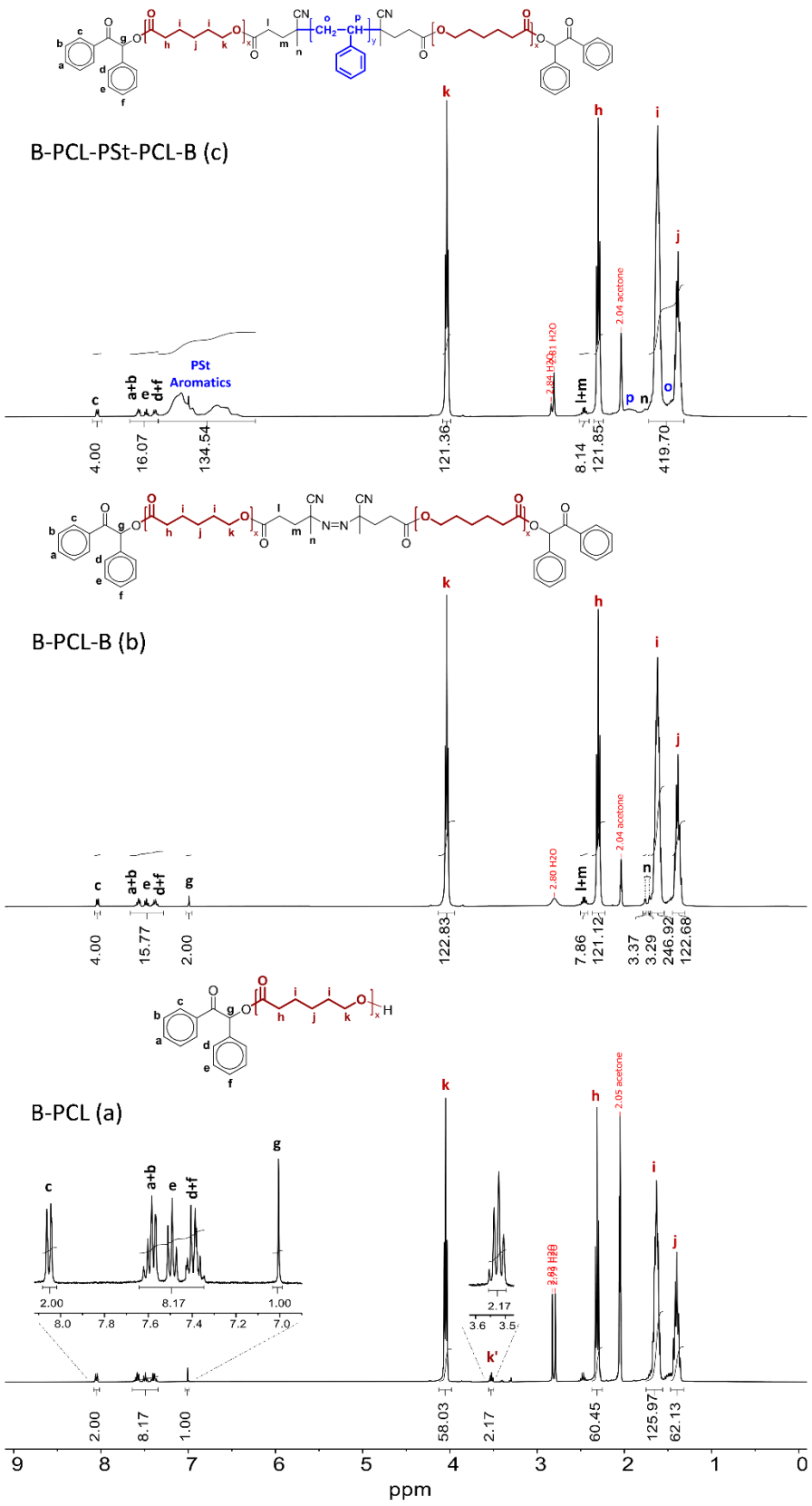
Sentezlenen B-PCL ve telekelik B-PCL-B ve B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcılarının karakterizasyonları FT-IR, ^{1}H NMR, UV–vis, GPC ve Floresans spektroskopik teknikleri ile gerçekleştirildi. B-PCL, B-PCL-B ve B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcılarının FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.4. (a), Şekil

4.4. (b), Şekil 4.4. (c)'de verilmiştir. Makrofotobaşlatıcıların IR spektrumlarına bakıldığında, polimer zincirlerindeki PCL'den kaynaklanan karakteristik -C=O ester gerilmeleri B-PCL için 1722 cm^{-1}'de, B-PCL-B için 1722 cm^{-1}'de ve B-PCL-PSt-PCL-B için 1723 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Polimer zincir uçlarında bulunan benzoin grubuna ait keto (-C=O) pikleri ester gerilme piklerinin altında kaldığından gözlenmemiştir. Polimer zincir uçlarında bulunan benzoin ve blok tipi makrofotobaşlatıcıdaki PSt segmentinden gelen aromatik -C=C- gerilmeleri ise 1700-1500cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.



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

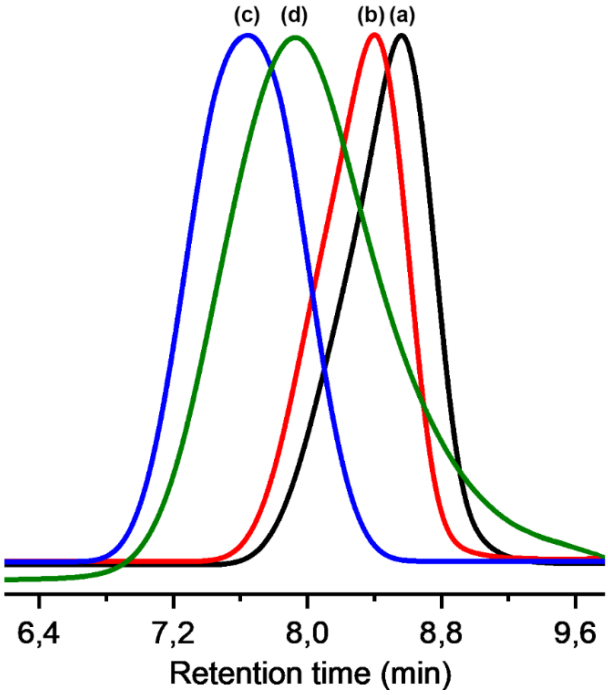
Makrofotobaşlatıcıların istenildiği yapıda sentezlenmiş olduğu ^{1}H NMR analizleriyle de kanıtlandı. Şekil 4.5'de B-PCL ve telekelik B-PCL-B ve B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcılarının ^{1}H NMR spektrumleri verilmiştir. Şekil 4.5. (a)'da B-PCL makrofotobaşlatıcısına ait ^{1}H NMR spektrumuna bakıldığı zaman; Polimer zincir uç grubunda bulunan benzoin fotoaktif grubuna ait aromatik **c** protonlarına ait pikler 8.05-8.03 ppm'de, **a, b, d, e** ve **f** protonlarına ait pikler 7.62-7.32 ppm'de ve metin (-C*H*-) protonuna ait pik de 6.99 ppm'de gözlemlendi. PCL''nin tekrar eden birimlerine ait alifatik **k, h, i** ve **j** protonlarına ait sinyaller sırasıyla 4.06-4.02 ppm, 2.32-2.26 ppm, 1.68-1.66 ppm ve 1.42-1.35 ppm gözlendi. Şekil 4.5. (b)'de telekelik B-PCL-B makrofotobaşlatıcısına ait ve Şekil 4.5. (c)'de ise telekelik blok tipi B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcısına ait ^{1}H NMR spektrumları verilmiştir. B-PCL-B'nin ^{1}H NMR spektrumumda hem benzoin hem de PCL segmentine ait proton piklerinin yanısıra 4,4′-azobis(4-cyanovalerik asit) (ACVA) grubundan gelen protonlara ait pikleri de görmek mümkündür. ACVA grubundan gelen karakteristik metilen (-CH_2-) protonları (l+m protonları) 2.51-2.39 ppm'de ve metil (-CH_3-) protonları (n protonları) 1.83-1.69 ppm'de rezonansa gelmiştir. B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcısının ^{1}H NMR spektrumuna balıkdığı zaman hem PCL 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-PCL ve telekelik B-PCL-B ve B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcılarının istenilen yapıda sentezlenmiş olduklarını göstermektedir.



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

B-PCL, telekelik B-PCL-B ve B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcılarının molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları GPC cihazı ile belirlendi. Şekil 4.6. (a)'da B-PCL, Şekil 4.6. (b)'de B-PCL-B ve Şekil 4.6. (c)'de ise B-PCL-PSt-PCL-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-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcısının molekül yapısını sonlanma tepkimesinin "birleşerek sonlanma" şeklinde olmasını göz önüne alarak Şekil 4.3.'de verildiği gibi gösterdik. Bilindiği gibi stiren monomeri serbest radikalik polimerizasyonda birleşerek sonlanmayı tercih etmektedir. Ayrıca Şekil 4.6. (c)'deki B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcısının GPC kromatografının monomodal ve tekli olması, GPC de başka bir pikin gözlenmemesi ve ayrıca ^{1}H NMR da B-PCL bloğuna ait piklerin integral değerlerine de bakıldığında I_B/I_{PCL} = 1/60 olması strien monomerini birleşerek sonlanmayı tercih ettiğini ve blok kopolimer yapısının Şekil 4.3.'de verildiği gibi olması gerektiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.6. B-PCL (a), B-PCL-B (b), B-PCL-PSt-PCL-B (c) ve PCHO-PCL-PSt-PCL-PCHO (d)'nın GPC kromatogramları

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

Çizelge 4.1. B-PCL ve telekelik B-PCL-B ve B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcılarının sentezi

Makrofotobaşlatıcı	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	Verim (%)	$M_{n\ teo}$	$M_{n\ H\ NMR}$[d]	$M_{n.GPC}$[e]	M_w/M_n
B-PCL[a]	110	24	97	3534	3662	3400	1.26
B-PCL-B[b]	0-5	53	>99	7312	7582	7100	1.23
B-PCL-PSt-PCL-B[c]	70	3	26.5	-	10398	31300	1.58

[a]Halka açılma-polimerizasyonu (ROP) yöntemiyle 110 ℃ sıcaklıkta benzoin (B) başlatıcı, kalay oktoat [$Sn(Oct)_2$] katalizör ve ε-kaprolakton (ε-CL) monomer olarak kullanılarak gerçekleştirildi. [B]/[ε-CL] = 1/30 ve [B]/[$Sn(Oct)_2$] = 400/1

[b]B-PCL makrofotobaşlatıcısının 4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) ile olan kondenzasyon tepkimesi ile sentezlendi.

[c]Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile B-PCL-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-PCL ve B-PCL-B için düzeltme faktörü *X* 0.56 olarak alındı (Save ve ark., 2002).

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

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

$$M_{n\ H\ NMR} = DP_n \times M_{\varepsilon\text{-CL}} + M_B \quad (4.2)$$

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

Burada $[\varepsilon\text{-CL}]_0$ ε-CL monomerinin başlangıç konsantrasyonunu; $[B]_0$ başlatıcı olarak kullanılan benzoinin başlangıç konsantarasyonunu; $M_{\varepsilon\text{-CL}}$ ve M_B sırasıyla ε-CL monomeri ve benzoin başlatıcısının molekül ağırlıklarını; DP_n polimerizasyon derecesini; I_{PCL} PCL'nin tekrar eden birimlerinde bulunan 2.32-2.26 ppm'deki -CO-C$\underline{H_2}$- (proton **h**) protonlarına ait piklerin integral değerini; I_B ise polimer zincir uç grubundaki benzoin biriminden gelen 6.99 ppm'deki metin (-C*H*-, proton **g**) protonuna ait integral değerini göstermektedir.

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

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

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

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

Burada $M_{teo\ B\text{-}PCL}$ B-PCL makrofotobaşlatıcısının teorik molekül ağırlığını; $M_{\varepsilon\text{-}CL}$, M_B, M_{ACVA} ve M_{H2O} sırasıyla ε-CL, benzoin, ACVA ve H_2O'nun molekül ağırlıklarını; DP_n polimerizasyon derecesini; I_{PCL}, PCL'nin tekrar eden birimlerinde bulunan 2.31-2.26 ppm'deki -CO-C$\underline{H_2}$- (proton **h**) protonlarına ait piklerin integral değerini; I_B ise polimer zincir uç grubundaki benzoin biriminden gelen 6.98 ppm'deki metin (-C*H*-, proton **g**) protonuna ait integral değerini göstermektedir.

Telekelik B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcısının ^{1}H NMR molekül ağırlığı ($M_{n\ H\ NMR}$) aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

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

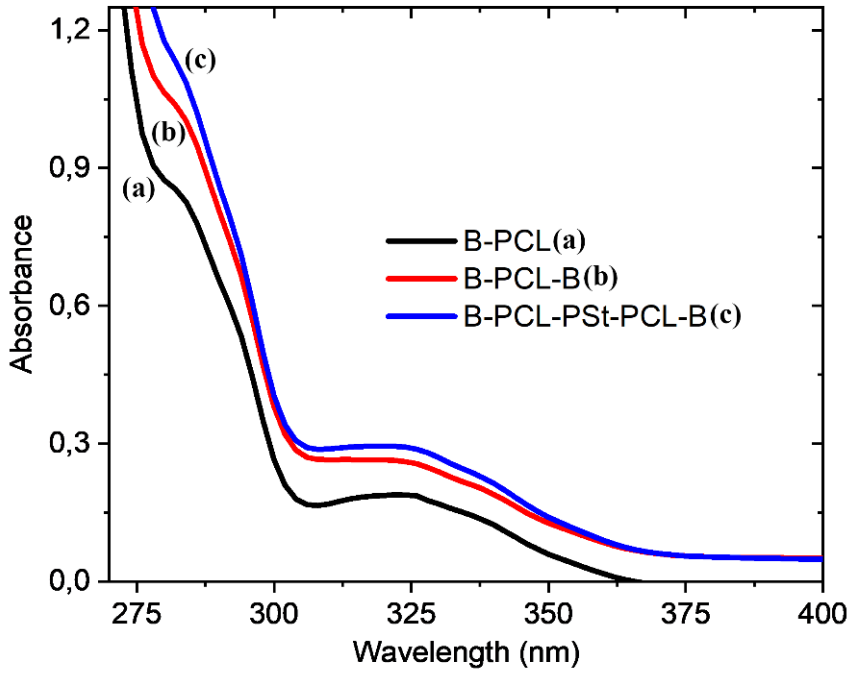
$$DP_{n\ PCL} = I_{PCL}/2I_{Ar} \quad (4.8)$$

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

Burada $DP_{n\ PCL}$ ve $DP_{n\ PSt}$ sırasıyla PCL ve PSt segmentlerine ait polimerizasyon derecelerini; $M_{\varepsilon\text{-}CL}$, M_{St}, M_B, M_{ACVA} ve M_{H2O} sırasıyla ε-CL, stiren, benzoin, ACVA ve H_2O'nun molekül ağırlıklarını; 28 N_2 molekülünün molekül ağırlığını; I_{PCL}, PCL'nin tekrar eden birimlerinde bulunan 2.32-2.26 ppm'deki -CO-C$\underline{H_2}$- (proton **h**) protonlarına ait piklerin integral değerini; I_{Ar} polimer zincir uç grubundaki benzoin biriminden gelen fenil grubuna ait 8.05-8.03 ppm'deki aromatik **c** protonlarının integral değerini ; I_{PSt} ise PSt segmentinde 7.46-6.34 ppm'deki aromatik protonlara ait integral değerini göstermektedir.

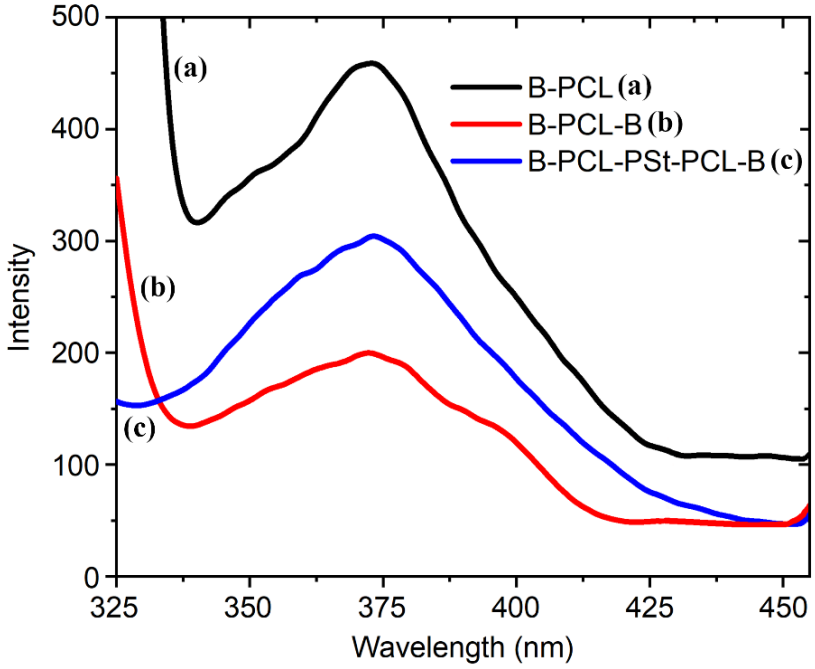
B-PCL ve telekelik B-PCL-B ve B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcılarının zincir uç gruplarında bulunan benzoin fotoaktif grubunun varlığı aynı zamanda UV-

Vis absorpsiyon ve floresans emisyon ölçümleri ile de kanıtlandı. Şekil 4.7.'de B-PCL, B-PCL-B ve B-PCL-PSt-PCL-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-PCL (a) (0.96 g/L), B-PCL-B (b) (4.06 g/L) ve B-PCL-PSt-PCL-B (c) (5.60 g/L) moleküllerinin UV-Vis spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2)

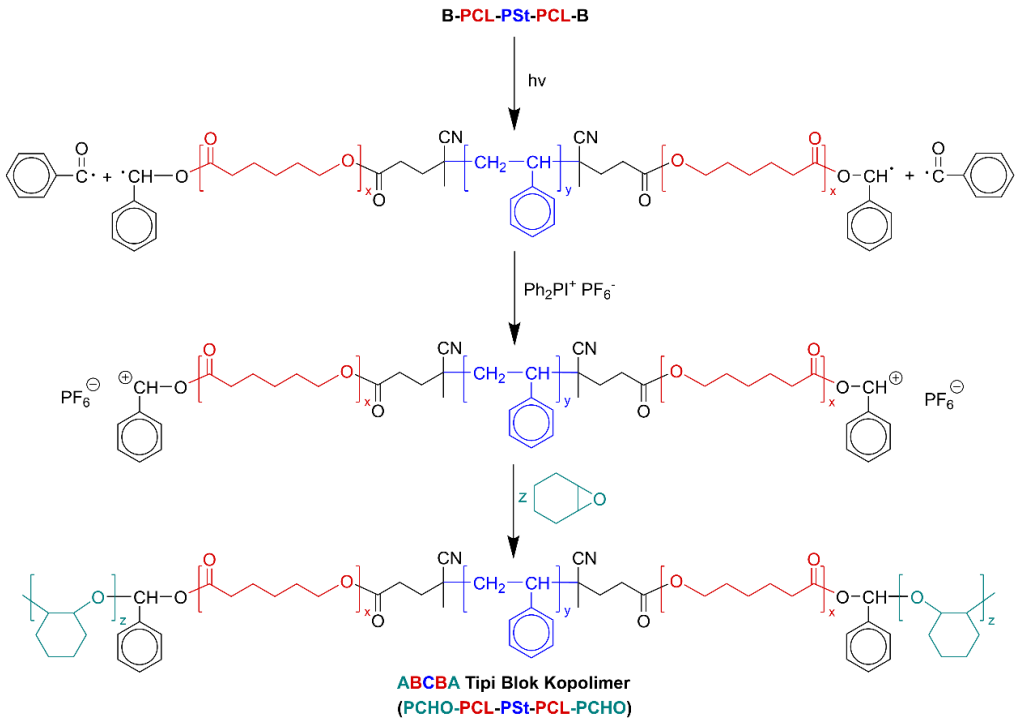
B-PCL ve telekelik B-PCL-B ve B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcılarının CH_2Cl_2 çözücüsünde ve oda sıcaklığında alınan floresans emisyon spektrumları Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Her bir spektrum alkoksi fenil-keton kromoforuna ait titreşim geçişlerini göstermektedir.



Şekil 4.8. B-PCL (a) (2.30 g/L), B-PCL-B (b) (2.30 g/L) ve B-PCL-PSt-PCL-B (c) (2.24 g/L) moleküllerinin 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-PCL ve telekelik B-PCL-B ve B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcılarının sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.

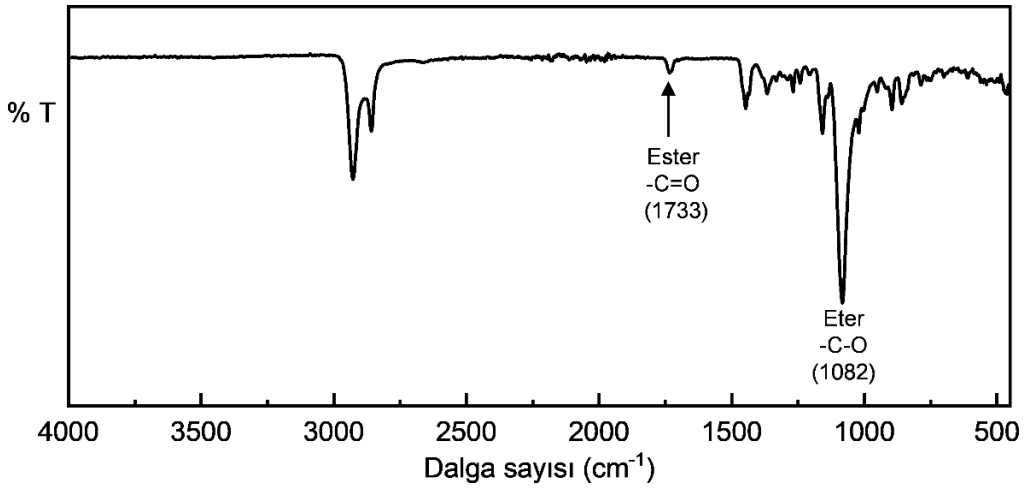
Bu tez çalışmasında ayrıca sentezlenen telekelik B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcısının fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir ön polimer olarak kullanılması ile ilgili bir çalışma yapıldı. Oda sıcaklığında siklohekzen oksit (CHO) monomerinin B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcısı (ön polimer) varlığında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



Şekil 4.9. ABCBA tipi beş bloklu kopolimer sentezi

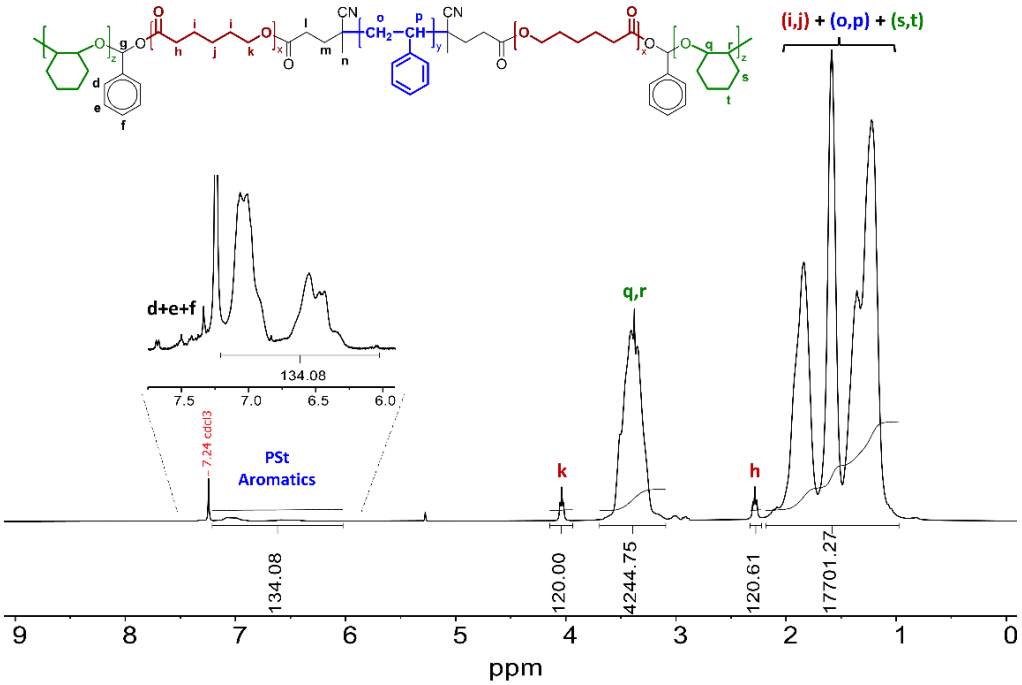
Şekil 4.9.'da mekanizması gösterilen tepkimnin ilk basamağı radikalik olup. B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcısı ışık ile aydınlatıldığı zaman ilk α-bölünmesi uğrar ve elektron çekici radikal özelliği olan benzoil radikali ve elektron salıcı radikal özelliği olan polimerik radikal olmak üzere iki radikal verir. $Ph_2I^+PF_6^-$ gibi bir onyum tuzu varlığında polimer bağlı radikaller yükseltgenerek polimer bağlı karbokatyonlara dönüşür. Eğer fotoliz prosesi sikloheksen oksit (CHO) gibi katyonik yolla polimerleşebilen bir monomer varlığında gerçekleştirildiğinde oluşan karbokatyon CHO'nun fotokimyasal katyonik polimerizasayonunu başlatır ve PCHO-PCL-PSt-PCL-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-PCL-PSt-PCL-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-PCL-PSt-PCL-PCHO blok kopolimerinin FT-IR spektrumu

PCHO-PCL-PSt-PCL-PCHO blok kopolimerinin yapısı ^{1}H NMR analizi ile de kanıtlandı. Şekil 4.11.' da ilgili blok kopolimerin ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Söz konusu spektrumunda hem poli (e-kaprolakton), hem polistiren ve hem de poli(siklohekzen oksit) segmentlerinden gelen birimlere ait protonların sinyalleri görülmektedir. Her bir segment'in polimerizasyon derecesi; PCHO için DP_n = 2122, PCL için DP_n = 60, PSt için DP_n = 27 [$(PCHO)_{1061}$-$(PCL)_{30}$-$(PSt)_{27}$-$(PCL)_{30}$-$(PCHO)_{1061}$] olarak bulundu. Blok kopolimerin ^{1}H NMR dan bulunan molekül ağırlığı $M_{n\ H\ NMR}$ = 217900 g/mol'dür.



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

Elde edilen PCHO-PCL-PSt-PCL-PCHO blok kopolimerinin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı GPC ile belirlendi. GPC den bulunan molekül ağırlığı $M_{n\,GPC}$ = 9000 ve molekül ağırlığı dağılımı M_w/M_n = 2.61'dir. Şekil 4.6. (d)' verilen blok kopolimere ait kromatogramın monomodal olması, herhangi bir omuz vermemesi fotopolimerizasyon sırasında ortamda B-PCL-PSt-PCL-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-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcısının fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir başlatıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında yeni telekelik poli *(*ε−kaprolakton) (PCL) homo ve poli (ε−kaprolakton)-polistiren-poli(ε-kaprolakton) (PCL-PSt-PCL) blok tipi makrofotobaşlatıcılar sentezlendi ve karakterize edildi. FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve GPC tekniklerinden elde edilen veri ve bulgular B-PCL ve telekelik B-PCL-B ve B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcılarının sentezlenmiş olduğunu göstermektedir. Sentezlenen B-PCL-PSt-PCL-B makrofotobaşlatıcının siklohekzen oksit monomerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir ön polimer olarak kullanılmasıyla PCHO-PCL-PSt-PCL-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.

ALLCOCK, H. R.,CRANE, C. A., MORİSSEY, C. T., NELSON, j. M., REEVES, S. D., HONEYMAN, C. H., MANNERS, I. (1996) ' Living Cationic polymerization of phosphoranimines as a Ambient Temperature Route to polyphosphazenes with Controlled MoleculerWeights'. Macromolecules. 29 (24): 7740-7747.

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.

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.

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.

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.

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.
ENDRUWEİT, A. JOHNSON, M. S. ve LONG, A.C. "Curing of composite components by ultraviolet radiation: A review", Polymer Composites, c. 27, sy 2, ss. 119-128, 2006.
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.
JÜ, CCO, via Wikimedia Commons (2011) 'Structural Element Polymers V.1'.
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.
LI, T., SU, Z., XU, H., MA, X., YIN, J. and JIANG, X., 2020. A supramolecular polymeric photoinitiator with enhanced dispersion in photo-curing systems. Polymer Chemistry, 11 (11), 1885-1893.
MECERREYES, D., JEROME, R. and DUBOIS, P. Adv Polym Sci 1999, 147, 1-59.
MISHRA, M.K., 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.
SAÇAK, M., 2020. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara, 568s.
SAÇAK, M., 2018. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara, 568s.
SAÇAK, M., 2008. Polimer Kimyası, 4. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 372-373.
SAÇAK, M., 1998. Polimer Kimyası Giriş. Gazi Kitapevi, Ankara, 158s.

SAVE, M., SCHAPPACHER, M. and 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.

SEÇKIN, 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.

WEN, Y., JIANG, X., LIU, R. and YIN, J., 2009. Amphipathic hyperbranched polymeric thioxanthone photoinitiators (AHPTXs): Synthesis, characterization and photoinitiated polymerization. Polymer, 50 (16), 3917-3923.

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.