

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KLORLANMIŞ POLİPROPİLENİN CLICK KİMYASIYLA
MODİFİKASYONU**



DOKTORA TEZİ

Gökhan AÇIK

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

OCAK 2019

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KLORLANMIŞ POLİPROPİLENİN CLICK KİMYASIYLA
MODİFİKASYONU**



DOKTORA TEZİ

**Gökhan AÇIK
145301004**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN

OCAK 2019

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145301004 numaralı Doktora Öğrencisi **Gökhan AÇIK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**KLORLANMIŞ POLİPROPİLENİN CLICK KİMYASIYLA MODİFİKASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

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

Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hakan DURMAZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Hamit ERDEMİ
Yalova Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ozan TOPRAKÇI
Yalova Üniversitesi

Teslim Tarihi : **31 Aralık 2018**
Savunma Tarihi : **28 Ocak 2019**



Aileme ve dostlarıma,





ÖNSÖZ

Bu doktora tezinin çalışmaları, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle, tez çalışmalarımın her aşamasında bana yön veren, bilgi ve tecrübe sahibi olmamı sağlayan danışmanım sayın Prof. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e,

Tez çalışmalarım esnasında, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen en yakın arkadaşım Çağatay ALTINKÖK'e,

Jüri üyelerim sayın Doç. Dr. Hakan DURMAZ, Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZ, Doç. Dr. Hamit ERDEMİ ve Dr. Öğr. Üyesi Ozan TOPRAKÇI hocalarıma,

Çalıştığım kurum olan Piri Reis Üniversitesi'nin yönetim kadrosu ve akademisyenlerine,

Tüm aile fertlerime ve en önemlisi eşim Burcu AÇIK'a yardımları ve gösterdikleri sevgi nedeni ile sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu doktora tezinin çalışmaları TÜBİTAK (Proje No: 216Z060) ve Yalova Üniversitesi (BAP Proje No: 2018/DR/0001) tarafından desteklenmiştir.

Ocak 2019

Gökhan AÇIK
Kimyager, Y.L.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. TEORİK BİLGİ	5
2.1 Poliolefinler.....	5
2.1.1 Polipropilen.....	7
2.1.1.1 Polipropilen elde edilişi.....	7
2.1.1.2 Polipropilenin kullanım alanları.....	9
2.1.2 Polipropilenin fonksiyonlandırılması.....	10
2.1.2.1 Ozonlama ile fonksiyonlandırma	11
2.1.2.2 Halojenleme ile fonksiyonlandırma	12
2.2 “Click” Kimyası	17
2.2.1 Bakır(I) katalizli azid-alkin siklo katılma (CuAAC) click tepkimesi	20
2.2.1.1 CuAAC tepkimesinin mekanizması.....	22
2.2.1.2 CuAAC tepkimesinde kullanılan katalizör çeşitleri.....	23
2.2.2 CuAAC tepkimesinin dezavantajları	25
2.2.3 CuAAC tepkimesinin kullanım alanları.....	27
2.2.3.1 Biyokonjugasyon	27
2.2.3.2 Malzeme bilimi	28
2.2.4 “Click” kimyasının poliolefin modifikasyonunda kullanımı	31
3. DENEYSEL KISIM.....	41
3.1 Malzemeler ve Kimyasallar	41
3.2 Cihazlar	41
3.3 Sentezler ve Polimerizasyonlar	42
3.3.1 Azit fonksiyonlandırılmış polipropilen için genel prosedür (PP-N ₃).....	42
3.3.2 Alkin fonksiyonlandırılmış poli(ε-kaprolakton) sentezi (PCL-Alkin).....	43
3.3.3 Alkin fonksiyonlandırılmış poli(etilen glikol) metileter sentezi (PEG-Alkin)	43
3.3.4 Polipropilen bazlı aşı kopolimerlerin CuAAC “click” kimyası ile sentezi (PP-aşı-PCL ve PP-aşı-PEG).....	44
3.3.5 3-dimetilamino-1-propinin quaternizasyon reaksiyonu (QAS-Alkin).....	44
3.3.6 Antibakteriyel polipropilenin CuAAC “click” kimyası ile sentezi (PP-QAS)	44
3.3.7 Alkin fonksiyonlu florlu bileşiğin sentezi için genel prosedür (F-Al).....	45
3.3.8 Florlanmış polipropilenin CuAAC “click” kimyası ile sentezi için genel prosedür (PP-F)	45

3.3.9 Alkin fonksiyonlu poli(L-laktit) sentezi için genel prosedür (PLA-Alkin)	45
3.3.10 Polipropilen- <i>aşı</i> -poli(L-laktit) kopolimerlerinin CuAAC “click” kimyası ile sentezi için genel prosedür (PP- <i>aşı</i> -PLA)	46
3.3.11 Polimerik kaplama ve su temas açısı ölçüm prosedürleri	46
3.3.12 Antibakteriyel test prosedürü	47
3.3.13 Biyobozunurluk prosedürü	47
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
4.1 Polipropilen Bazlı Aşı Kopolimerlerin CuAAC “click” Kimyası ile Sentezi ve Karakterizasyonu	49
4.2 Antibakteriyel Polipropilenin CuAAC “click” Kimyası ile Sentezi ve Karakterizasyonu	56
4.3 Florlanmış Polipropilenin CuAAC “click” Kimyası ile Sentezi ve Karakterizasyonu	61
4.4 Polipropilen- <i>aşı</i> -poli(L-laktit) kopolimerlerin CuAAC “click” Kimyası ile Sentezi ve Karakterizasyonu	68
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	77
6. KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	87

KISALTMALAR

¹H-NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AIBN	: Azobis(izobütiro)nitrit
ATR	: İnceltirilmiş toplam yansıtma
ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
bpy	: 2,2'-Bipridin
BSt	: p-(3-bütenil)stiren
CAH	: Temas açısı karmaşası
CCl₄	: Karbon tetraklorür
CDCl₃	: Dötero kloroform
CFU	: Koloni oluşmuş ünite
CH₂Cl₂	: Diklorometan
“click”	: “Çıt-çıt”
Cu(0)	: Metalik bakır
CuAAC	: Bakır (I) katalizörlü azit-alkin dipolar siklokatlma tepkimesi
CuBr	: Bakır (I) bromür
CuCl	: Bakır (I) klorür
CuOTf*<i>C</i>₆<i>H</i>₆	: Bakır triflorometan sülfonat tuzunun benzen kompleksi
DCC	: <i>N,N'</i> -disikloheksilkarbodiimit
DIPEA	: <i>N,N'</i> -diizopropilamin
DMAP	: 4-dimetilaminopridin
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DNA	: Deoksiribo nükleik asit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
<i>E. Coli</i>	: <i>Escherichia coli</i> (Koli basili) (Bakteri)
ESR	: Elektron spin rezonans
F-AI	: Alkin fonksiyonlu flor içeren bileşik
FE-SEM	: Alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GO	: Grafen oksit
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
H₂S	: Hidrojen sülfür
<i>i</i>PP	: İzotaktik polipropilen
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
LA	: Laktik asit
LLA	: L-laktik asit
MMA	: Metil metakrilat
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlık
mPEG	: Poli (etilen glikol) metil eter
MPPM	: Makroporlu polipropilen membran
M_w	: Kütlece ortalama molekül ağırlığı
NaN₃	: Sodyum azit
NaOH	: Sodyum hidroksit

NH₄Cl	: Amonyum klorür
NHS	: <i>N</i> -Hidroksisukkinimit
NiCl₂	: Nikel (II) klorür
PA	: Propargil alkol
PAA	: Poli akrilik asit
PBS	: Fosfat tampon çözeltisi
PCA	: Agar biriktirme tabakası
PCL	: Poli(ϵ -kaprolakton)
PdCl₂	: Paladyum (II) klorür
PDI/Đ	: Molekül ağırlığı dağılımı
PE-Br	: Polietilen bromür
PEG	: Poli (etilen glikol)
PLA	: Poli(L-laktit)
PMDETA	: <i>N, N, N', N'', N''</i> -Pentametildietilentriamine
PNVP	: Poli (N-vinil-2-prolidon)
PP	: Polipropilen
Ppb	: Milyonda bir
PP-Cl	: Klorlanmış polipropilen
PP-F	: Florlanmış polipropilen
PP-N₃	: Azido polipropilen
PP-QAS	: Kutaernize amonyum tuzu içeren polipropilen
PSt	: Polistiren
PSU	: Polisülfon
PtCl₂	: Platinyum (II) klorür
QAS	: Kuaternize amonyum tuzu
RAFT	: Tersinir ekleme/ayırılma/sonlanma
ROMP	: Halka açılma polimerizasyonu
<i>S. Aureus</i>	: Staphylococcus Aureus (Bakteri)
Si(CH₃)₄	: Tetrametil silan
Sn(Oct)₂	: Kalay(II) 2-etilhekzanoat
SN₂	: Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu
St	: Stiren
<i>t</i>-BA	: Tersiyer bütül akrilat
TBAF	: Tetrabütülamonyumflorit
TCEP	: Tris-(2-karboksietil) fosfin
TEA	: Trietil amin
<i>T_g</i>	: Camsı geçiş sıcaklığı
THF	: Tetrahidrofuran
TiCl₃	: Titantum (III) klorür
<i>T_m</i>	: Erime sıcaklığı
TMS-N₃	: Azidotrimetilsilan
UV	: Ultra-viyolet
WCA	: Su temas açısı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Cu(0)/CuCl ₂ katalizli ATRP şartları ve graft kopolimerlerden elde edilen bazı sonuçlar ^{a)}	17
Çizelge 4.1 : PP- <i>aşı</i> -PCL, PP- <i>aşı</i> -PEG ve öncü polimerlerin molekül ağırlığı ve termal özellikleri.....	53
Çizelge 4.2 : PP-Cl, PP-N ₃ , F-Al ve PP-F'nin θ_e , θ_a , θ_r ve CAH değerleri.....	67
Çizelge 4.3 : PP-Cl, PP-N ₃ ve PP-F örneklerinin SEM-EDS sonuçları.	67
Çizelge 4.4 : PP-Cl, PP-N ₃ , PLA-Alkin, PP- <i>aşı</i> -PLA-1 ve PP- <i>aşı</i> -PLA-2 numunelerinin çeşitli dataları.	76



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Poliolefinlerin genel gösterimi.	5
Şekil 2.2 : En çok kullanılan poliolefin çeşitleri.....	6
Şekil 2.3 : Polipropilenin farklı zincir konformasyonları.....	8
Şekil 2.4 : Propilenin Ziegler-Natta katalizörleri ile polimerleşme rekasyonu mekanizması.....	9
Şekil 2.5 : Polipropilenin ozonlama ile fonksiyonlandırılmasının mekanizması.	11
Şekil 2.6 : Cu(0)/CuCl ₂ katalizli ATRP ile klorlanmış PP'den PP- <i>aşı</i> -PMMA ve PP- <i>aşı</i> -PtBA eldesi.....	13
Şekil 2.7 : PP-Cl, PP- <i>aşı</i> -PMMA ve PP- <i>aşı</i> -PtBA'nın FT-IR spektrumu.....	14
Şekil 2.8 : PP-Cl, PP- <i>aşı</i> -PMMA ve PP- <i>aşı</i> -PtBA'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	14
Şekil 2.9 : PP-Cl ve farklı polimerizasyon sürelerinde elde edilmiş kopolimerlerin GPC kromatogramları.	15
Şekil 2.10 : MMA veya <i>t</i> BA'nın PP-Cl ile toluen içerisinde Cu(0)/CuCl ₂ katalizli ATRP kinetik çalışması.....	15
Şekil 2.11 : PP-Cl, PP- <i>aşı</i> -PMMA ve PP- <i>aşı</i> -PtBA'nın DSC termogramları.....	16
Şekil 2.12 : PP- <i>aşı</i> -PAA'nın FT-IR ve ¹ H-NMR spektrumu.	16
Şekil 2.13 : “Click” kimyasının sınıflandırılması.....	19
Şekil 2.14 : “Click” kimyasının genel özellikleri.	20
Şekil 2.15 : Azit-alkin siklokatalizma tepkimelerinin ısısal ve bakır katalizli olarak gerçekleşmesinin genel gösterimi.	21
Şekil 2.16 : Bakır katalizli azit-alkin siklokatalizma tepkimesinin mekanizması.	23
Şekil 2.17 : UV ışığı yardımıyla Cu(II)'nin Cu(I)'e indirgenmesi ile “click” tepkimesinin gerçekleştirilmesi.....	24
Şekil 2.18 : 1,5-disubstitüe-1,2,3-triazol'ün Cp*Ru tipi katalizörü ile oluşumu.....	24
Şekil 2.19 : Katalizörsüz azit alkin siklo katılma reaksiyonu.....	25
Şekil 2.20 : Alkin kenetlenme türleri a) Glaser, b) Elington, c) Straus.	26
Şekil 2.21 : Bazı alkin modifiye edilmiş üridin nükleositleri ve azit etiketleri.	27
Şekil 2.22 : CuAAC “click” kimyası tepkimesi ile elde edilmiş dentrimer.	28
Şekil 2.23 : CuAAC “click” kimyası tepkimesi ile A ₃ tipi yıldız polimer eldesi.	29
Şekil 2.24 : Eş zamanlı CuAAC ve DA tepkimeleri ile ABC tipi blok kopolimer eldesi.....	30
Şekil 2.25 : PSU- <i>aşı</i> -PAA'nın eldesinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.26 : Farklı iyodin (III) reaktanları ve katkılarla skualan'ın direk azitlenmesi.....	32
Şekil 2.27 : CuAAC yardımı ile poliolefin yan zincir modifikasyonu.	33
Şekil 2.28 : Tek adımda CuAAC ve RAFT polimerizasyonları yardımı ile makroporlu PP membranının yüzey modifikasyonu.	34
Şekil 2.29 : Üç adımlı “click” kenetlenmesi ile PP membran yüzeyinin modifikasyonu.	35
Şekil 2.30 : “Click” reaksiyonuna uygun GO sentezi (a) halka açılma (b) esterifikasyon reaksiyonu.....	36
Şekil 2.31 : “Click” reaksiyonu ile MPPM'ye GO takılması reaksiyonu.....	37

Şekil 2.32 : Propilen/BSt kopolimerizasyonu ile <i>i</i> PP ve eldesi ve <i>i</i> PP'ye polar grupların eklenmesi.	38
Şekil 2.33 : Propilen/ ω -halo- α -alken kopolimerizasyonu ve farklı polar grupların tiol-halojen “click” tepkimesi ile zincire eklenmesi.....	39
Şekil 4.1 : PP-Cl'den başlayarak CuAAC “click” kimyası yardımı ile polipropilen bazlı aşI kopolimerlerin eldesi.....	49
Şekil 4.2 : PP-Cl, PP-N ₃ , PCL-Alkin ve PP-aşI-PCL'nin FT-IR spektraları.....	50
Şekil 4.3 : PP-Cl, PP-N ₃ , mPEG, PEG-Alkin ve PP-aşI-PEG'in FT-IR spektraları.	51
Şekil 4.4 : PP-Cl, PP-N ₃ , PCL-Alkin ve PP-aşI-PCL'nin ¹ H-NMR spektraları.....	52
Şekil 4.5 : PP-Cl, PP-N ₃ , mPEG-Alkin ve PP-aşI-PEG'in ¹ H-NMR spektraları.	53
Şekil 4.6 : PP-N ₃ , PCL-Alkin, PEG Alkin, PP-aşI-PCL ve PP-aşI-PEG'nin GPC kromatogramları.	54
Şekil 4.7 : PP-Cl, PP-aşI-PCL ve PP-aşI-PEG'in DSC kromatogramları.	55
Şekil 4.8 : PP-Cl, PP-aşI-PCL ve PP-aşI-PEG yüzeylerindeki damla şekli ve WCA değerleri.....	56
Şekil 4.9 : PP-Cl'den başlayarak CuAAC “click” kimyası yardımı antibakteriyel polipropilenin eldesi.	57
Şekil 4.10 : PP-Cl, PP-N ₃ , QAS-Alkin ve PP-QAS'ın FT-IR spektraları.	58
Şekil 4.11 : PP-Cl, PP-N ₃ , QAS-Alkin ve PP-QAS'ın ¹ H-NMR spektraları.....	59
Şekil 4.12 : PP-Cl, PP-N ₃ PP-QAS'ın DSC termogramları.....	59
Şekil 4.13 : 24 saat boyunca 35°C'de inkübasyon sonucu antibakteriyel aktivite (a) <i>S. aureus</i> (b) <i>E. coli</i> (Başlangıç: başlangıç bakteri birikintisi, Kontrol: PP-Cl içermeyen inkübasyon ortamı).	60
Şekil 4.14 : 35°C'de 24 saat inkübasyon sonrası <i>S.aureus</i> biriktirilmiş örnekler (a) PP-QAS, (b) PP-Cl, (c) Kontrol.	60
Şekil 4.15 : 35°C'de 24 saat inkübasyon sonrası <i>E. coli</i> biriktirilmiş örnekler (a) PP-QAS, (b) PP-Cl, (c) Kontrol.	61
Şekil 4.16 : Elde edilen PP-QAS'ın antibakteriyel özelliğinin resmedilişi.	61
Şekil 4.17 : CuAAC “click” kimyası yardımı ile PP-N ₃ ve QAS-Alkin'den PP-F sentezi.....	62
Şekil 4.18 : PP-Cl, PP-N ₃ , F-Al ve PP-F'nin FT-IR spektraları.	63
Şekil 4.19 : PP-Cl, PP-N ₃ , F-Al ve PP-F'nin ¹ H-NMR spektraları.	64
Şekil 4.20 : PP-Cl, PP-N ₃ ve PP-F'nin DSC termogramları.....	64
Şekil 4.21 : PP-Cl, PP-N ₃ , F-Al ve PP-F kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri ve yüzeylerine bırakılan su damlalarının görüntüleri.....	65
Şekil 4.22 : PP-Cl, PP-N ₃ , F-Al ve PP-F kaplanmış yüzeylerin AFM görüntüleri. ..	66
Şekil 4.23 : CuAAC “click” kimyası yardımı ile PP-N ₃ ve PLA-Alkin'den PP-aşI-PLA sentezi.	69
Şekil 4.24 : PP-Cl, PP-N ₃ , PLA-Alkin, PP-aşI-PLA-1 ve PP-aşI-PLA-2'nin FT-IR spektraları.	70
Şekil 4.25 : PP-Cl, PP-N ₃ ve PLA-Alkin öncü polimerlerinin ¹ H-NMR spektrası. ..	71
Şekil 4.26 : PP-aşI-PLA-1 ve PP-aşI-PLA-2 kopolimerlerinin ¹ H-NMR spektrası. ..	72
Şekil 4.27 : PP-N ₃ , PLA-Alkin, PP-aşI-PLA-1 ve PP-aşI-PLA-2 örneklerinin GPC kromatogramları.	73
Şekil 4.28 : PP-Cl, PP-N ₃ , PLA-Alkin, PP-aşI-PLA-1 ve PP-aşI-PLA-2 örneklerinin DSC termogramları.	74
Şekil 4.29 : (a) PP-Cl, (b) PLA-Alkin, (c) PP-aşI-PLA-1 ve (d) PP-aşI-PLA-2 film yüzeylerindeki su damlacıklarının görüntüleri (Her ölçüm farklı beş numunenin en az beş farklı noktasından alınarak yapılmıştır).....	75

Şekil 4.30 : PP-Cl, PLA-Alkin, PP-*aşl*-PLLA-1 ve PP-*aşl*-PLLA-2 numunelerinin her 10 günlük biyodegradasyonu sonucu yüzde kütle kalıntısı. (Standart sapma, n=5) 76





KLORLANMIŞ POLİPROPİLENİN CLICK KİMYASIYLA MODİFİKASYONU

ÖZET

Bu tezde, ticari olarak klorlanmış polipropilene (PP-Cl) bakır(I) katalizli azit-alkin siklokatalizasyonu (CuAAC) “click” reaksiyonu ile modifiye edilerek farklı özellikler kazandırılmıştır. Tezin ilk kısmında, CuAAC click tepkimesiyle PP-Cl’e poli(etilen glikol) (PEG) veya poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) aşlanarak ilgili aşı kopolimerler sentezlenmiştir. Bu amaçla, azit fonksiyonlu polipropilen (PP-N₃) PP-Cl’nin klor grupları ile azidotrimetilsilan-tetrabütülamonyum florür sistemiyle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuna sokularak hazırlanmıştır. Diğer taraftan, “click” kimyasına uygun alkin fonksiyonlu PEG oda sıcaklığında poli(etilen glikol) metil eter ile 4-pentinoyik asidin esterleşme reaksiyonu ile elde edilirken, alkin fonksiyonlu PCL kalay oktoat’ın kataliz, propargil alkolün başlatıcı olarak kullanıldığı ϵ -kaprolakton halka-açılma polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Son olarak farklı yüzey özellikli aşı kopolimerler, PP-aşı-PEG and PP-aşı-PCL, ılıman koşullarda CuAAC “click” reaksiyonu ile başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Çeşitli aşamalarda yapılan spektral, kromatografik ve termal analizler iyi tanımlanmış özelliklere sahip PP bazlı aşı kopolimerlerin oluşumunu ispatlamıştır. Ek olarak, sırası ile PP-Cl, PP-aşı-PEG ve PP-aşı-PCL’nin su temas açılı değerleri 90° (± 1), 78° (± 1.8) and 83° (± 2.1) olarak bulunmuştur.

Tezin ikinci aşamasında, PP-Cl’den kuaternize amonyum tuzu içeren polipropilen (PP-QAS) CuAAC “click” reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen PP-QAS’ın gram-pozitif (*Staphylococcus aureus*) ve gram-negatif (*Escherichia coli*) bakteriler üzerine olan antibakteriyel özelliği incelenmiştir. Bu amaçla, PP-Cl’ye “click” kimyası doğasına uygun azit fonksiyonlitesi tetrahidrofuran (THF) içerisinde azidotrimetilsilan-tetrabütülamonyum florür sistemi ile kazandırılmıştır. Bağımsız olarak alkin fonksiyonlandırılmış kuaternize amonyum tuzu (QAS-Alkin), 3-dimetilamino-1-propin ve benzil bromürün reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Son aşamada ise PP-QAS film sırası ile CuAAC ve çözelti casting metodu ile elde edilmiştir. PP-QAS filmin hazırlanışı FT-IR, ¹H-NMR ve DSC analizleri ile gözlemlenmiştir. Antibakteriyel aktivite test sonuçları, PP-QAS filmin PP-Cl ve kontrol örnekleriyle karşılaştırıldığında hem *S. aureus* hem de *E. coli* (p<0.05) bakterilerini önemli derecede inhibe ettiğini göstermiştir.

Tezin üçüncü aşamasında, flor atomları içeren polipropilen (PP-F), PP-Cl’den CuAAC “click” reaksiyonu ile sentezlenmiş ve elde edilen polimerin su tutma kapasitesi incelenmiştir. İlk olarak azit fonksiyonlu polipropilen (PP-N₃) PP-Cl’nin klor grupları ile azidotrimetilsilan-tetrabütülamonyum florür sistemiyle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuna sokularak hazırlanmıştır. Bağımsız olarak 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1-pentanol, kendisinin hidroksil grubu ile 4-pentinoyik asidin *N,N'*-disikloheksilkarbodiimit ve 4-dimetilaminopridin varlığında esterleşme reaksiyonu ile alkin-fonksiyonlu florlu bileşiğe (F-Al) çevrilmiştir. PP-N₃ ve F-Al arasındaki CuAAC reaksiyonu ılıman koşullarda PP-F’nin eldesini sağlamıştır. Elde edilen PP-F’nin kimyasal yapısı ve yüzey özellikleri FT-IR, ¹H-NMR, DSC ve su temas açısı

analizleri ile karakterize edilmiştir. Su temas açısı (WCA) ölçümleri ile PP-Cl ve PP-N₃'ün -Cl gruplarının yapıda çok fazla bulunmadığından benzer hidrofobiklik sergilediği bulunmuştur. İlginç bir şekilde F-Al'den gelen hidrofilik ester grubu ve PP-F'deki triazol halkası filmlerin ıslanabilirliğini arttırmıştır. Dahası, elde edilen PP-F ayrıca hidrofobik davranış göstermiş, fakat, PP-Cl ile karşılaştırıldığında WCA değerinde küçük bir azalma gözlemlenmiştir.

Tezin son aşamasında ise, CuAAC “click” reaksiyonu ile azit fonksiyonlu PP-N₃ ve alkin fonksiyonlandırılmış poli(L-laktit) (PLA-Alkin)' den yola çıkarak polipropilen-aşı-poli(L-laktit) aşırı kopolimerleri elde edilmiş ve her aşamada elde edilen ürünlerin yapıları aydınlatılarak raporlanmıştır. Bu amaçla sırası ile PP-N₃, PP-Cl' nin azidotrimetilsilan-tetrabutylamonyum florit ile reaksiyonu, PLA-Alkin ise L-laktit'in kalay(II) 2-etilhekzanoatın (Sn(Oct)₂) katalizör ve propargil alkolün başlatıcı olarak kullanılarak halka açılma polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Arkasından PP-aşı-PLLA kopolimerleri eldesi için CuAAC “click” reaksiyonu ortamda aynı miktarda PP-N₃ ve farklı oranlarda PLA-Alkin olacak şekilde uygulanmıştır. Elde edilen ürünlere FT-IR, ¹H-NMR, GPC, DSC, WCA ve biyobozunurluk ölçümleri yapılarak reaksiyonlarda farklı miktarda PLA-Alkin kullanımının nihai ürün özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Aşı kopolimerlerin ıslanma ve termal özelliklerinin yanısıra biyobozunurluğu PP ana zincirindeki PLA yan zincir miktarı arttıkça geliştiği gözlemlenmiştir. PP-Cl, PP-aşı-PLA-1 (PLA oranı ¹H-NMR analizinden 82.7% bulundu) ve PP-aşı-PLA-2 (PLA oranı ¹H-NMR analizinden 78.4% bulundu) için su temas açısının sırası ile 90°±1.0'dan 81°±1.3 and 75°±1.6'ye düştüğü yani daha hidrofilik polimerlerin elde edildiği görülmüştür. Diğer taraftan PP-Cl, PLA-Alkin, PP-aşı-PLA-1 and PP-aşı-PLA-2 numuneleri için gerçekleştirilen enzimatik biyobozunurluk çalışmaları ile sırası ile kütle kayıplarının 4, 38.8, 13.6, 22.1% olduğu ispatlanmıştır.

MODIFICATION OF CHLORINATED POLYPROPYLENE VIA CLICK CHEMISTRY

SUMMARY

In this thesis, different properties have been gained to commercially chlorinated polypropylene (PP-Cl) via copper (I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition “click” reaction (CuAAC). The first part of the thesis, graft copolymers from commercial chlorinated polypropylene (PP-Cl) possessing either poly(ethylene glycol) (PEG) or poly(ϵ -caprolactone) (PCL) are synthesized by copper (I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition “click” reaction (CuAAC). For this purpose, azido-functional polypropylene is prepared by nucleophilic substitution of chlorine groups of PP-Cl with azidotrimethylsilane-tetrabutylammonium fluoride. Whereas, the clickable alkyne end-functional PEG and PCL are independently synthesized by esterification reaction of poly(ethylene glycol) methyl ether with 4-pentynoic acid at room temperature and ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone using stannous octoate as catalyst and propargyl alcohol as initiator. Finally, the corresponding graft copolymers, PP-g-PEG and PP-g-PCL, with different surface properties were successfully synthesized by CuAAC “click” reaction under mild condition. Spectral, chromatographic and thermal analyses at various stages prove the formation of desired polypropylene-based graft copolymers with well-defined properties. Furthermore, the water contact angle values of PP-Cl, PP-g-PEG and PP-g-PCL are found as $90^\circ (\pm 1)$, $78^\circ (\pm 1.8)$ and $83^\circ (\pm 2.1)$, respectively.

The second part of the thesis, polypropylene possessing quaternary ammonium salt (PP-QAS) is synthesized by copper (I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition “click” reaction (CuAAC) starting from chlorinated polypropylene (PP-Cl). The antibacterial properties of obtained PP-QAS have been investigated on gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and gram-negative (*Escherichia coli*) bacteria. For this purpose, clickable azide functionality has been introduced into PP-Cl backbone by using azidotrimethylsilane (TMS-N₃) - tetrabutylammonium fluoride solution (TBAF) system in THF (PP-N₃). Independently clickable alkyne functionalized QAS is prepared by the reaction between 3-dimethylamino-1-propyne and benzyl bromide in the presence of triethyl amine (TEA). Finally, the polypropylene film containing quaternary ammonium salt (PP-QAS) is prepared by the successive CuAAC “click” reaction and solution casting method. The preparation of PP-QAS is monitored by FT-IR, ¹H-NMR and DSC analyses at various stages. Based on antibacterial activity experiments, the PP-QAS coupons significantly inhibit both the growth of *S. aureus* and *E. coli* ($p < 0.05$) compared to neat PP-Cl and control samples.

The third of thesis, synthesis of fluorine containing polypropylene (PP-F) from chlorinated polypropylene (PP-Cl) via Cu(I) catalyzed Huisgen type 1,3-dipolar cycloaddition (CuAAC) and its water repellency properties are demonstrated. Initially, azido-functional polypropylene (PP-N₃) is prepared by nucleophilic substitution of chlorine groups of PP-Cl with azidotrimethylsilane-tetrabutylammonium fluoride system. Independently, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol is converted to clickable alkyne-functionalized fluorine compound (F-Al) by esterification reaction between its

hydroxyl group and 4-pentynoic acid in the presence of N,N'-dicyclohexylcarbodiimide and 4-dimethylaminopyridine. The CuAAC reaction between PP-N₃ and F-Al leads to corresponding PP-F under mild conditions. The chemical structures and surface properties of desired PP-F are characterized by FT-IR, ¹H-NMR, DSC and contact angle analyses. Based on water contact angle (WCA) measurement, it is found that both PP-Cl and PP-N₃ films have shown similar hydrophobicity and the Cl groups have not caused a significant decrease on the WCA value due to their slight amounts in the structure. Interestingly, the presence of hydrophilic ester groups coming from F-Al compound and triazole ring in the clicked PP-F provides to increase in the wettability of the films. Furthermore, the obtained PP-F has also shown hydrophobic behavior, however, a slight decrease in the WCA values is observed when compared to PP-Cl films.

The last part of thesis, the syntheses of polypropylene-*graft*-poly(L-lactide) copolymers (PP-*g*-PLLAs) via copper (I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition ‘‘click’’ reaction (CuAAC) using azide side-chain functionalized polypropylene (PP-N₃) and alkyne end-functionalized poly(L-lactide) (PLA-Alkyne) and their characterizations have been reported. Azido-functional polypropylene (PP-N₃) and alkyne end-functionalized poly(L-lactide) (PLA-Alkyne) are first obtained by the reaction of PP-Cl with azidotrimethylsilane-tetrabutylammonium fluoride and ring opening polymerization (ROP) of L-lactide in the presence of tin(II) 2-ethylhexanoate as a catalyst and propargyl alcohol as an initiator, respectively. The CuAAC is then applied to azide and different feeding ratios of alkyne functional polymers to give PP-*g*-PLLAs that are characterized by FT-IR, ¹H-NMR, GPC, DSC and WCA measurements. The effect of the feeding ratio of PLA-Alkyne on the CuAAC reaction and graft copolymers properties are investigated. Wettability and thermal properties, and biodegradable behaviour of the graft copolymers are enhanced by increasing the molar ratio of PLA side chains on the PP main chain. The comparing PP-Cl, PP-*g*-PLA-1 (molar ratio of PLA-Alkyne is found as 82.7 %) and PP-*g*-PLA-2 (molar ratio of PLA-Alkyne is found as: 78.4%), the water contact angle dropped from 90°±1.0 to 81°±1.3 and 75°±1.6, suggesting a more hydrophilic nature of desired graft copolymers. On the other hand, systematically conducted biodegradation studies upon enzymatic degradation showed us that the PP-Cl, PLA-Alkyne, PP-*g*-PLA-1 and PP-*g*-PLA-2 samples lost about 4, 38.8, 13.6, 22.1% of its weight, respectively.

1. GİRİŞ

“Click” kimyası tepkimelerinin literatüre kazandırılması ile birlikte polimerik malzemenin eldesine yönelik çalışmalara yenilik katılmış, daha önce laboratuvar şartlarında sentezlenmesi zaman alan veya zor reaksiyon şartları gerektiren yıldız, aşı ve blok kopolimerler gibi karmaşık yapıların eldesi çok daha etkin ve kolay koşullarda gerçekleştirilebilir hale gelmiştir. “Click” kimyasının en yaygın olarak kullanılan örneği azit ve alkin grupları arasında meydana gelen Huisgen tipi “bakır (I) katalizli azit-alkin halka katılma” (CuAAC) tepkimesidir.

Bu tez kapsamında öncelikle ticari olarak tedarik edilen klorlanmış polipropilendeki (PP-Cl) klor fonksiyonları azit gruplarıyla yer değiştirilerek azit fonksiyonlu polipropilen sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen polimerin fonksiyonlandırılması dört farklı strateji ile gerçekleştirilmiştir:

- (i) Azit fonksiyonlu hidrofobik polipropilene alkin fonksiyonel gruplara sahip hidrofilik poli(etilen glikol) ya da hidrofobik poli(ϵ -kaprolakton) polimerleri aşılansarak çeşitli aşı kopolimerler sentezlenmiştir.
- (ii) Yapısında kuaternize amin içeren alkin bileşiklerinin azitlenmiş polipropilene eklenmesi denenmiştir. Böylelikle antibakteriyel özellikli polipropilen malzemenin eldesi sağlanmıştır.
- (iii) Yapısında aşırı flor grubu içeren alkin bileşiklerinin azitlenmiş polipropilene eklenmesi denenmiştir. Böylelikle farklı su tutma kapasitesine sahip polipropilen malzemenin eldesi sağlanmıştır.
- (iv) Azit fonksiyonlu polipropilene farklı besleme oranlarında alkin fonksiyonlandırılmış poli(laktik asit) polimeri aşılansarak, yan zincir olarak farklı yüzdelerde poli(laktik asit) içeren polipropilen bazlı aşı kopolimerlerin biyobozunurluk özellikleri karşılaştırılmıştır.

Bu tepkimelerle yeni özellikler kazandırılan polipropilenin farklı uygulamalarda kullanılması olasıdır. Dünya çapında kullanım alanı çok geniş olan polipropilenin özelliklerinin geliştirilmesi, kullanım alanına göre antibakteriyel, biyobozunur veya farklı su tutma kapasitesine sahip oluşu bu polimeri üretmekte olan sanayi

kuruluşlarına yol gösterici olacaktır. Ayrıca maliyet açısından cüzi oluşu, kolay ve çevreci reaksiyon koşulları polipropilen fonksiyonlandırılmasında “click” kimyasının potansiyeli de literatüre kazandırılmıştır. Literatürde klor grubu içeren polimerlerin (poli(vinil klorür) ya da klorometillenmiş polistiren) uygun fonksiyonel gruplara dönüştürülerek “click” kimyası yolu ile modifiyesi üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Fakat bu polimerler polipropilen kadar geniş kullanım alanına sahip değildir. Ayrıca klorometillenmiş polistiren üretiminde de bazı sıkıntılar bulunmaktadır. Polipropilen için hedeflenen antibakteriyellik, biyobozunurluk veya farklı su tutma kapasitesi özellikleri “click” kimyasıyla ilk defa bu tez çalışmalarında ortaya konmuştur. “Click” kimyasının etkinliği bu malzemelerin hazırlanmasını oldukça kolaylaştırmıştır.

1.1 Tezin Amacı

Bu tezin amacı, ticari olarak mevcut ve belli yüzdede klor atomu içeren PP-Cl polimerini daha önce birçok amaçla kullanılmış ve oldukça üstün avantajlar sergileyen CuAAC “click” kimyası tepkimesi yardımı ile modifiye etmektir. Bu amaçla ilk olarak klor fonksiyonlu polipropilene azit fonksiyonu literatürde bilinen reaksiyonlarla kazandırılmıştır. Optimum fonksiyonlanma koşulları literatürden belirlendikten sonra bilinen kimyasal reaksiyonlarla “click” kimyasına uygun alkin fonksiyonlu hidrofilik poli(etilen glikol) ve hidrofobik poli(ε-kaprolakton) polimerleri sentezlenmiştir. Son olarak bağımsız bir şekilde azit fonksiyonlandırılmış polimer ve alkin fonksiyonlandırılmış polimerler bakır(I) katalizörü yardımı ile tepkimeye sokularak aşırı kopolimerler elde edilmiştir. Böylelikle istenilen fonksiyonluluğa sahip makromoleküler yapı daha ekonomik ve rahat reaksiyon koşullarında elde edilmiştir. Ayrıca tespit edilen optimum reaksiyon koşullarında azit fonksiyonlu polipropilene alkin fonksiyonlu kuarternize amonyum grupları eklenerek antibakteriyel özellik, aşırı flor grupları içeren alkin fonksiyonlu bileşikler eklenerek farklı yüzey özelliklerinin kazandırılmasının yanısıra biyobozunabilir polimer aşılansarak biyobozunur özellik kazandırılmıştır. Kullanım alanı yüksek olan polipropilene bu özelliklerin katılması kullanım alanı göz önüne alınarak bakıldığında önemli gelişmelere sebebiyet verecektir.

Son aşamada ise elde edilen polimerlerin özellikleri spektroskopik, kromatografik, termal, antibakteriyel ve su teması açısı analizleri yardımı ile aydınlatılmıştır.

Bu tez çalışması ile plastik sektöründe özellikle medikal ve endüstriyel malzeme üretiminde fazlaca kullanılan, geri dönüştürülebilirliği yüksek polipropilenin kimyasal özelliklerinin daha üst seviyeye taşınması hedeflenmiştir. Kullanım alanının genişliğinin ana sebebi olan film yapılabirliği ve güzel fiber özellikleri taşımasının yanına diğer malzemeler ile geçimliliğinin artırılması ekonomik bir şekilde eklendiğinde sanayiye önemli bir katkı sağlanacağı düşünülmüştür. Tezin başından sonuna yapılan her reaksiyonun çevreci koşullarda, maliyeti düşük bir şekilde yüksek verimli yapılması da dikkat çekilmesi gereken noktalardır. Bu çalışmalar literatürün ilk örnekleri olduğundan, elde edilen sonuçlar uluslararası saygın dergilerde yayımlanmış ve ulusal ve uluslararası kongrelerde sunulmuştur.

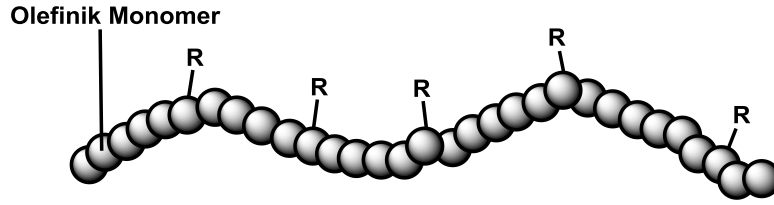




2. TEORİK BİLGİ

2.1 Poliolefinler

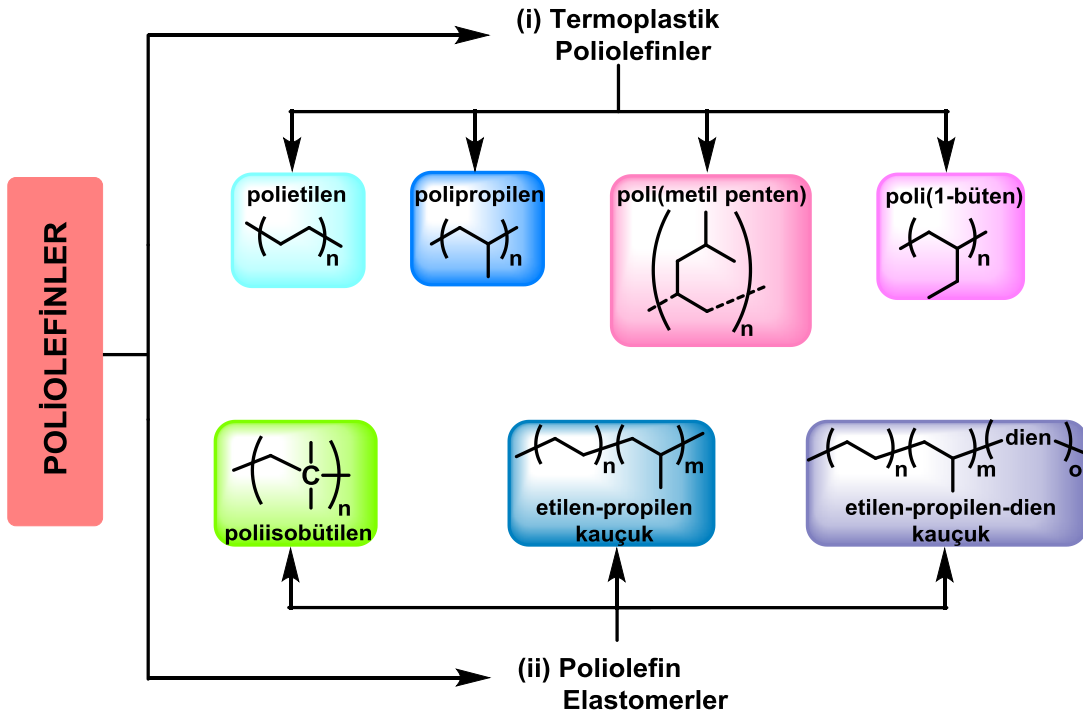
Poliolefinler basitçe olefin monomerlerinin (genel formülü C_nH_{2n} olan ve alken olarak bilinen) polimerleştirilmesi ile elde edilen bir polimer sınıfıdır (Şekil 2.1). Fiziksel ve kimyasal özellik açısından sıvı benzeri durumdan sert katı duruma kadar her halde gözlemlenebilir. Piyasada genelde polietilen ile karışım şeklinde kullanılırlar.



Şekil 2.1 : Poliolefinlerin genel gösterimi.

Poliolefinler, ev malzemeleri ve endüstri alanlarında kullanılan polimerler arasında, malzemeleri birleştirici özelliği, kolay şekillendirilmesi ve boyanabilirliği ve diğer malzemelerle olan uyumluluğu açısından üstün özellikleri sayesinde çok önemli bir yer teşkil etmektedir. Endüstriyel alanda kullanılan poliolefinleri iki ana grup altında toplayabilmek mümkündür. Bu ana gruplardan ilki termoplastik poliolefinler olarak bilinen, polietilen, polipropilen, poli(metil penten), poli(1-büten); diğeri ise poliolefin elastomerler olarak bilinen poliisobütülen, etilen-propilen kauçuk, etilen-propilen-dien örneklerinden oluşan gruptur (Şekil 2.2).

Poliolefinlerin kimyasal modifikasyonu, yani poliolefin ana zincirinin üzerine belirli miktarlarda kontrollü bir şekilde polar grupların yerleştirilmesi birçok avantajı yanında getirir [1]. Bu şekilde daha işlevsel hale getirilmiş poliolefinler proses edilmesi sırasında (ekstrüzyon) yapılan çalışmaların kolayca gerçekleşmesini sağlar. Ticari poliolefinler polietilen, polipropilen gibi endüstriyel olarak birçok alanda başlangıç materyali olarak kullanılabilir. Ayrıca bu polimerlerin kendi orijinal özelliğini koruyarak fonksiyonallite sağlanması açısından çok geniş skalada fonksiyonlandırıcı malzeme veya metot seçimi sağlayabilmesi büyük avantaj sağlar.



Şekil 2.2 : En çok kullanılan poliolefin çeşitleri.

Temelde fonksiyonlandırılmış poliolefin elde etmek için iki ana yöntem vardır. Bunlardan birincisi önceden elde edilmiş poliolefinin kimyasal modifikasyon (ya da serbest radikal aşırı polimerizasyonu), ikincisi ise olefinlerin uygun polar monomerlerle rastgele kopolimerizasyonu ve blok kopolimerizasyonudur [1-2]. İkinci yaklaşımın en önemli avantajı kontrollü ve daha ılımlı şartlarda istenilen polimerin kolayca elde edilebilmesidir. Poliolefin aşırı kopolimerlerinin elde edilmesi için sayısız yöntem söz konusudur. Bu yöntemlerin en basiti ise sanayide en sık kullanılan serbest radikal aşırı kopolimerizasyonudur. Bu yöntem öncü polimerin uygun radikal başlatıcısı varlığında yüksek radyasyon enerjisine veya ısıtma işlemine maruz bırakılarak aktive edilip diğer monomerlere katılması şeklinde gerçekleşir. Aşırı kopolimerlerin sentezi basit gibi gözükürken blok kopolimerlerin eldesi bazı spesifik polimerizasyon teknikleri ile gerçekleşir. Bu kapsamda en uygun yöntem kontrollü polimerizasyon tekniklerinin kullanımınıdır. Literatürde blok kopolimerin anyonik [3], katyonik [4-5], grup transfer [6], metateziz [7-8] gibi kontrollü polimerizasyon teknikleri ile elde edilmesinin birçok örneği vardır.

2.1.1 Polipropilen

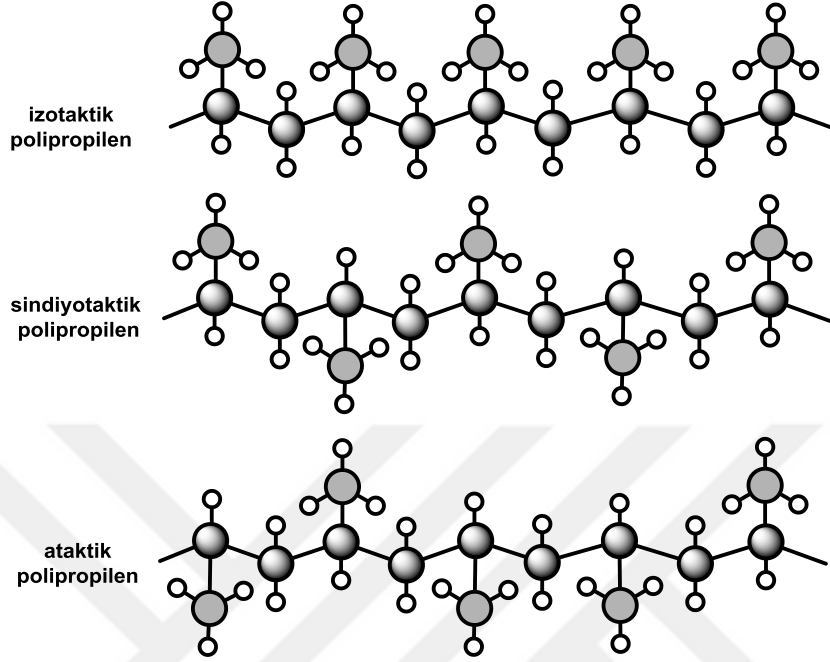
Polipropilen ısıya dayanıklı, sert ve mukavemeti yüksek bir plastiktir. Kimyasallara karşı direncinin yüksek olması, gerilme dayanımının iyi seviyede olması ve nem tutmaya karşı dirençli olması sebebi ile özellikle ambalaj, boru, boru bağlantı parçaları yapımında en çok kullanılan ve bu sektörlerin vazgeçilmezleri arasında olan bir malzemedir. Endüstriyel olarak kullanılmaya başlanması 1950'li yıllara dayanmaktadır. 1960'lı yıllara kadar araştırma geliştirme çalışmaları ile üretim maliyeti düşürülmüş ve kullanım alanları git gide artmaya başlamıştır. Takip eden diğer yıllardan günümüze artık sanayinin ve gündelik kullanımın vazgeçilmez haline gelmiş ve üretimi sürekli ivmelenerek malzeme üretiminde en çok faydalanılan plastiklerden biri haline gelmiştir. Poliolefin sınıfından olan polipropilen ticari olarak en çok kullanılanlardandır. Ancak diğer poliolefinlerde olduğu gibi reaktif polar grup içermemesi, su tutma yeteneğinin zayıf olması, düşük erime ve yapıştırma sıcaklığına sahip olması ve foto-oksidasyona kolayca uğrayabilmesi açısından dezavantajlara sahiptir. Daha önce de belirtildiği gibi bu aşamada fonksiyonlandırılıp daha kullanılabilir hale getirilmesi önemlidir. Şu anda günlük hayatta kullanılan üç çeşit polipropilen hammaddesi vardır. Bunlar; sadece propilen monomerinden elde edilen ve poşet, naylon torba gibi malzemelerin üretiminde kullanılan homopolimer, %3'e kadar etilenle karıştırılmış sığağa karşı pek dayanıklı olmayan ve genelde soğuk su nakil hatlarında kullanılan kopolimeri ve etilen yüzdesi %3-7 arasında olan çok yüksek sıcaklık ve basınç dayanımı gerektiren yerlerde kullanılan kopolimeridir.

2.1.1.1 Polipropilen elde edilişi

Polipropilenin üretimi esnasında reaksiyon ortamında monomer olarak kullanılan propilenin kullanılan katalizörleri deaktive edebilecek, yan ürün oluşumuna veya depolimerleşmeye sebebiyet verecek tüm safsızlıklardan arındırılmalıdır. Hidrokarbon olmayan fakat hidrojen bulunduran H₂S gibi bileşikler, propandien, asetilen gibi olefinler, oksijen, hidrojen karbonmonoksit veya karbondioksit gibi tümü zehirli olan ve deaktive edici özelliğe sahip olan bileşikler üretim esnasındaki safsızlıklardan sayılabilirler. Bu safsızlıkların 5-10 ppm mertebesindeki miktarları bile polimerizasyon için olumsuzluklara sebebiyet verebilir.

Polipropilen üretim şartlarına bağlı olarak, polimer zincirindeki metil (-CH₃) gruplarının dizilimlerine göre üç farklı yapıda bulunabilir. Bu yapılar metil gruplarının

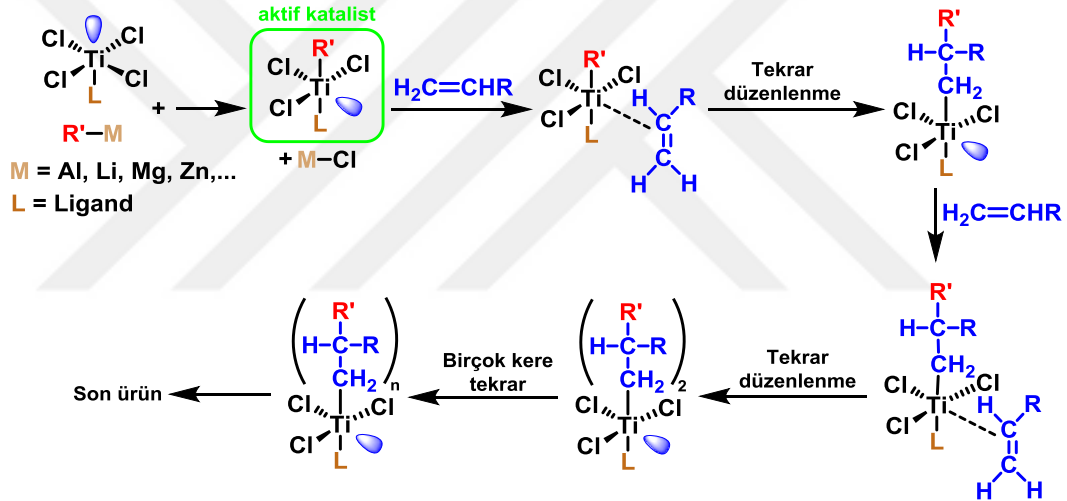
aynı yönde sıralandığı izotaktik, zıt yönde sıralandığı sindiyotaktik ve rastgele sıralandığı ataktik yapılarıdır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Polipropilenin farklı zincir konformasyonları.

Şekil 2.3'te gösterilen yapıların davranışları ve fiziksel özellikleri birbirinden farklıdır. İzotaktik yapıların kristalinitesi diğerlerinden çok daha yüksektir. Her üç yapının yapısal farklılıkları çözünme testi ile ortaya çıkartılabilir. Deneysel olarak kaynayan n-heptanda çözünmeden kalan miktar PP'nin izotaktiklik indeksini ortaya koyar. İzotaktik PP ticari olarak üretilirken ortam şartlarına ve katalizör miktarına göre ataktik PP'ler de yan ürün olarak oluşabilir. Bunun önlenmesi için katalizör eklenirken optimizasyon çalışmaları yapılması gerekir. PP homopolimerini elde etmek için kullanılan propilen monomeri çözelti, kütle veya gaz fazı polimerizasyonu ya da bu tekniklerin kombinasyonları kullanılarak polimerleştirilir. PP'de oksijen ve UV ışınlarına karşı hassas olan tersiyer hidrojen atomunun varlığı sebebi ile üretim aşamasında polimerin stabil kalmasını sağlayacak stabilizatörler ve antioksidanlar eklenmelidir. Polipropilenin oluşum mekanizması Şekil 2.4'deki gibidir. Reaksiyon propilenin organometalik katalizörün aktif merkezine katılmasıyla başladıktan sonra ortamdaki diğer monomerlerin eklenmesi ile devam eder. Polimerizasyon monomer transferi, metal alkil transferi veya iyon transferi ile son bulur.

Polipropilen üretimi esnasında çözelti polimerizasyonu yönteminde yüksek dönüşüm katalizörleri ve $TiCl_3$, dietil alüminyum monoklorür, amin, ester veya eter türevleri gibi klasik Ziegler-Natta katalizörleri kullanılmaktadır. Gerekli proses sonrası monomer geri kazanımından sonra son ürün çeşitli çözücülerle katalizörden arındırılır ve deiyonize su ile yıkanır. Ataktik halde kalan yapılar ise polimer çözücü karışımı santrifüjlenerek uzaklaştırılır. Kütle polimerizasyonu kullanılan sistemlerde ise monomer olarak sıvı propilen kullanılır. Avantajları çözelti polimerizasyonu sistemi ile benzerdir. Gaz fazı polimerizasyonu sisteminde ise ataktik yapılarını ve katalizör kalıntılarını uzaklaştırmak için stereospesifik katalizörler kullanılır. Bu yöntem sırasında kalan katalizör artığı ppb seviyesindedir ve uzaklaştırılması zordur. En son polimerin kurutulması azot ortamında gerçekleştirilir ve kurutucu gazlar reaksiyona girmeyen monomer bulundurabileceğinden reaktör ortamında geri beslenir.



Şekil 2.4 : Propilenin Ziegler-Natta katalizörleri ile polimerleşme reaksiyonu mekanizması.

2.1.1.2 Polipropilenin kullanım alanları

Erime sıcaklığı (T_m) yaklaşık 160-170 °C ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) -10°C civarlarında olup, yumuşama sıcaklığı yüksek olan PP yumuşama sıcaklığına kadar mekanik özelliklerini korur. Fiziksel, kimyasal, mekanik ve ısıl özellikleri genelde polietilenden daha iyidir. Polipropilenin çok büyük bir kısmı endüstriyel olarak enjeksiyon yöntemi ile şekillendirilir. Polipropilenin çok büyük bir kısmı genelde paketleme kutuları, televizyon kasaları, otomotiv parçaları, boru bağlantı parçaları ve sıcak su boru üretiminde kullanılmaktadır. Aynı zamanda fırça kılı, halı, halat, battaniye ve çuval gibi ürünlerin üretiminde de elyaf haline getirilerek

kullanılmaktadır. Ayrıca film haline getirildikten sonra gerekli şeffaflık sağlanırsa paketleme endüstrisinde dayanıklı bir malzeme olarak kullanılmaktadır.

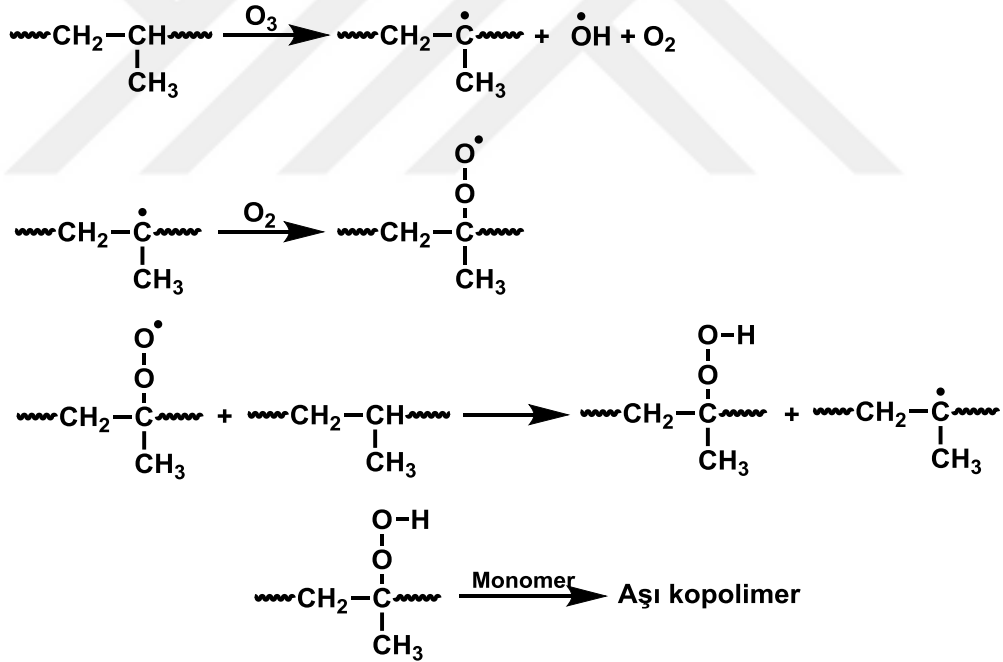
2.1.2 Polipropilenin fonksiyonlandırılması

Olefinik polimerlerin düşük maliyeti, çok çeşitli üstün özellikleri ve sürekli artan endüstriyel ve ev malzemesi kullanımları bu polimerlerin araştırma geliştirme çalışmalarının önem kazanmasına sebep olmaktadır. Fakat, kimyasal fonksiyonaltelerinin az oluşu, boyanmasında ortaya çıkan zorluklar, zayıf higroskopik özelliği, düşük darbe dayanımı, diğer polimerlerle uyumluluğunun az oluşu ve metal veya camlar üzerine kolay tutturulamaması özellikle en önemli poliolefinler olan polipropilenin ve polietilenin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu dezavantajların üzerinden tersiyer karbon atomundan hidrojen koparılması akabinde ozonlama [9-11] veya halojenasyon [12-13] yöntemleri ile fonksiyonaltite kazandırılarak gelinebilmektedir. Polimerik malzemelerin spesifik kullanımları için performanslarının geliştirilmesi adına yapılan modifikasyonları bilim dünyasının araştırma geliştirme çalışmalarının dikkat çekici konusudur [14-15]. Polimer zincirinin mimarisini bozmadan istenilen özelliklerin aşırı kopolimerizasyon ile modifikasyon son derece efektif bir yöntemdir.

Polipropilen sentetik polimerler arasında günden güne artan ticari uygulamaları sebebi ile önemli bir yer edinmiştir. Fakat daha önce belirtilen poliolefinler için geçerli olan dezavantajlar ile fotooksidasyona karşı hassas oluşu PP için de geçerlidir. Bu dezavantajlar çoğu teknolojik uygulamaları kısıtlamaktadır. PP'nin asli özelliklerini kaybetmeden modifiye edilerek özel uygulamalar için ek özellikler kazandırılması için birçok metot uygulanabilmektedir. PP fotokimyasal veya termal olarak degrade olabilir. PP, polimerik zincirin degradeasyonu sonrasında tersiyer karbon atomu üzerinde çeşitli monomerlerle aşırı kopolimerizasyonu sağlayacak bir hidrojen atomuna sahiptir. Bu şekilde yapılan modifikasyonlar sayesinde PP'nin termal stabilitesi, fotokimyasal stabilitesi, boyanabilirliği, mekanik özellikleri ve yumuşama sıcaklığı özelliklerinin geliştirilmesi daha esnek hale gelmiştir.

2.1.2.1 Ozonlama ile fonksiyonlandırma

Polipropilenin ozonlama ile fonksiyonlandırılarak polimer zinciri üzerinde aktif merkezler oluşturulması modifikasyon için kullanılan bir yöntemdir. 1977 yılının ortalarında, Yamauchi ve arkadaşları ozonlama ile PP zinciri üzerinde başka monomerlerle veya farklı organik gruplar ile etkileşime girebilecek radikal oluşturma üzerine çalışma yapmışlardır. PP üzerinde oluşan peroksi radikalinin varlığını elektron spin rezonans yöntemi (ESR) ispatlamışlardır. Oluşan oksidasyon reaksiyonu için Şekil 2.5’de gösterilen mekanizmayı önermişlerdir. Mekanizmanın ilk aşamında ozon oksidasyonu ile polimer zincirindeki hidrojen atomu kopmaktadır ve daha sonra üretilen alkil radikali oksijenle reaksiyona girmektedir. İkinci aşamada ise molekül içi ve molekül dışı hidrojen, hidroperoksit oluşturmaktadır. Son aşamada ise özellikle radikal olamayan çeşitli karbonil veya hidroksil grupları oluşarak sonlanma reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu aşamadan sonra istenirse uygun monomer veya organik bileşikler ile modifikasyon sağlanabilir.



Şekil 2.5 : Polipropilenin ozonlama ile fonksiyonlandırılmasının mekanizması.

1963 yılında Manasek ve arkadaşları tarafından buhar fazındaki akrilonitril ozonlanmış PP üzerine aşılanmıştır. Pavlinec ve arkadaşları yine 1963 yılında hidroperoksilenmiş PP graft kopolimerlerinin fibrelerini sentezlemişlerdir. Yine başka bir çalışmada başlatıcı olarak benzoil peroksit ve dikünil peroksit kullanarak peroksilenmiş ataktik PP üzerine stiren (St) ve metil metakrilat (MMA) aşılanmışlardır.

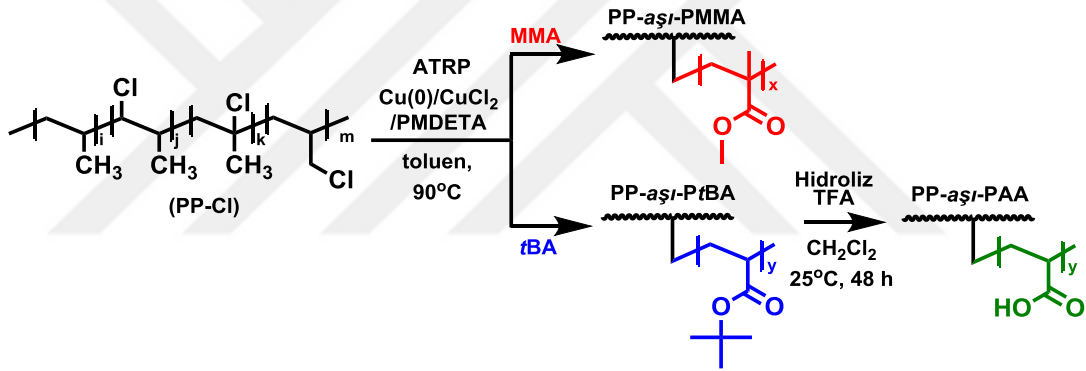
Bu konuda monomer konsantrasyonunun, başlatıcı tipinin, sıcaklığın ve reaksiyon ortamının aşılama yüzdesine olan etkisi incelenmiştir. Çözücüler arasında benzende yapılan reaksiyonlarda, n-heptan veya n-bütül asetata göre daha yüksek verimler elde edilmiştir [16]. Bunun yanında birçok bilim adamı da PP'nin ozonlama reaksiyonu için ozon-oksijen karışımını kullanmıştır [17]. Patton ve arkadaşları poli(propilen-g-2-vinilpridin)'i PP'nin sulu ortamda seçici hidroperoksidasyonu ile sentezlemişlerdir. Bu çalışmada 65-100 °C aralığında ozon-oksijen karışımı yeterli miktarda hidroperoksit elde etmek için babil edilmiş ve elde edilen ürün azot atmosferinde 2-vinilpridin'in kopolimerizasyonu için kullanılmıştır.

2.1.2.2 Halojenleme ile fonksiyonlandırma

Halojenleme polimer zincirine fonksiyonlile sağlanması açısından kullanılan bir diğer yöntemdir [18]. PP aktif bölge eksikliği nedeni ile son derece inaktif ve nonpolar bir polimerdir. Diğer taraftan, klor atomlarının polimer zincirine dahil olması ile polarlığı artar ve klor miktarının artışı polarlığı da doğru orantılı olarak artırır. Bu nedenle klor atomlarının bazı reaksiyonlarla zincir üzerine dahil edilmesi ile aktivitesi artırılmış PP'nin modifikasyonu daha olası hale getirilebilmektedir. PP'nin klorlandırılması daha önce birkaç bilim adamı tarafından gerçekleştirilmiştir [19]. En genel yöntem klorlanmış hidrokarbon içinde, genellikle karbon tetraklorür (CCl₄), polimeri 60 °C'ye kadar ısıtmaktır. *t*-Butil hidroperoksit ve titanyum tetraklorür de klorlama için katalizör olarak kullanılmaktadır [20-21]. 1968 yılında Aoki, klorlanmış izotaktik PP'nin normal izotaktik PP'ye bağlanabilme özelliklerini incelemiştir. İki polimer arasındaki bağlanma gücünün PP-Cl'nin hazırlanma koşullarına, içerdiği klor miktarına, diğer polimerin izotaktisite derecesine, bu faktörlerin de polimerlerin kristalinitesine bağlı olduğunu savunmuştur [22]. Bazı birkaç çalışmada ise klorlanma reaksiyonun CCl₄ çözeltisi içinde UV ışığıyla ve doğal ışıkla gerçekleştirilebildiği raporlanmıştır [23-25]. Omichi ve arkadaşları ataktik PP'nin γ -uyarılması altında klorlanması hakkında bir mekanizma önermiştir [26]. PP'nin iyonlaştırıcı radyasyon ile katı faz klorlanma reaksiyonu Dzhagatspanyan ve arkadaşları tarafından raporlanmıştır [27]. Yine aynı grup başka bir çalışmada, akışkan yatakta veya su süspansiyonunda γ -uyarılması altında klor içeriğinin artışı ile kristalinin değişimini gözleme üzerine çalışmalar yapmışlardır [28]. Ohshika ve arkadaşları benzoil peroksitin ve UV ışınlarının başlatıcı olduğu reaksiyonda çeşitli vinil monomerlerini PP-Cl üzerine aşılamıştır [29]. Elde edilen kopolimerlerin infrared spektrumları akrilik

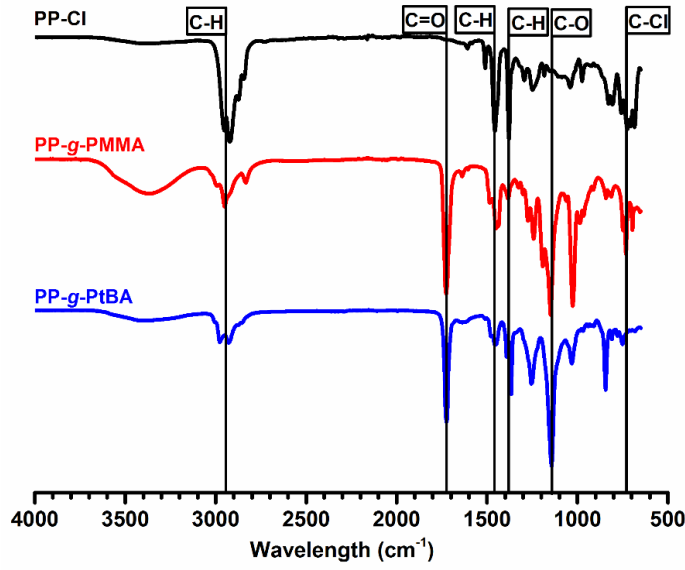
asidin, metil metakrilatin, akrilonitrilin ve vinil asetatın PP üzerine başarılı bir şekilde eklendiğini ispatlamıştır. Aşı kopolimerizasyon sırasında dehidroklorinasyon, deklorinasyon ve çapraz bağlanma meydana gelmiştir.

Stirenin PP-Cl üzerine aşı kopolimerizasyonu katyonik mekanizma ile Denes ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [30]. 2011 yılının başlarında Singha ve arkadaşları PP-Cl üzerine 2-etilhekzil akrilatı CuBr/bipridinin sisteminin katalizör olarak kullanıldığı atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile aşılamaşlardır. Önemli olarak belirtilmelidir ki ATRP ile klor içeriğinin sadece 20%'lik kısmı aktive edilebilmesine rağmen literatürde kabul edilebilir monomer dönüşümü (3~22%) , molekül ağırlığı dağılımı (2.69~4.64) ve yüksek aşı verimi (36~170%) sağlanmıştır [31]. Yine bizim laboratuvarımızda gerçekleştirilen bir çalışmada ticari olarak tedarik edilen PP-Cl'ye metalik bakır (Cu(0)/CuCl₂) katalizörlüğünde ATRP yardımı ile MMA ve *t*-bütil akrilat başarılı bir şekilde aşılamaştır (Şekil 2.6) [32].

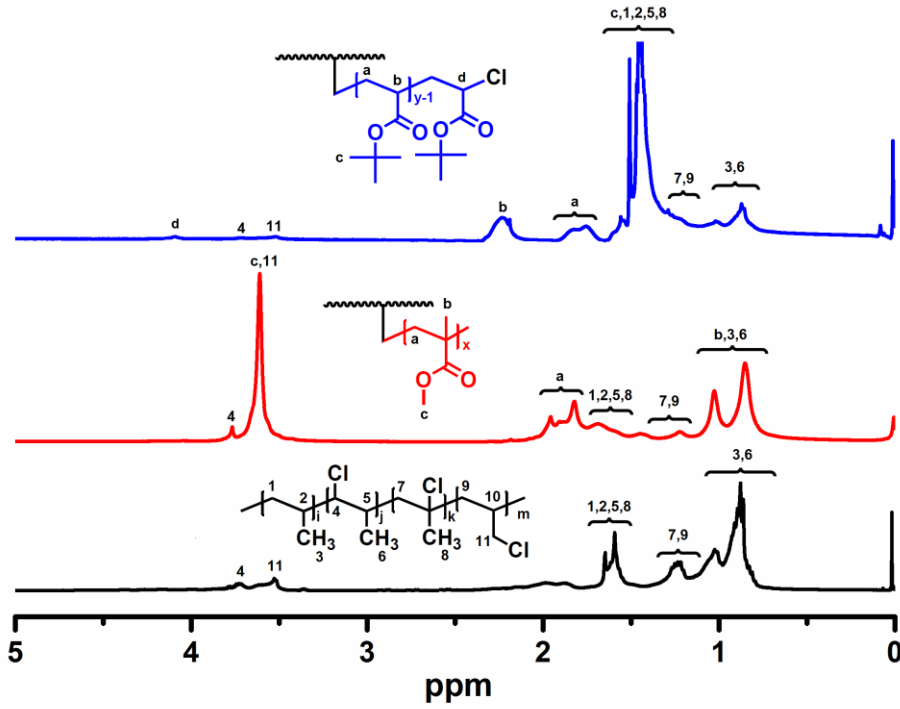


Şekil 2.6 : Cu(0)/CuCl₂ katalizli ATRP ile klorlanmış PP'den PP-aşı-PMMA ve PP-aşı-*t*BA eldesi.

İlk olarak sentezler sonrası yapılan FT-IR ve ¹H-NMR çalışmaları aşı kopolimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ispatlamıştır (Şekil 2.7 ve 2.8).

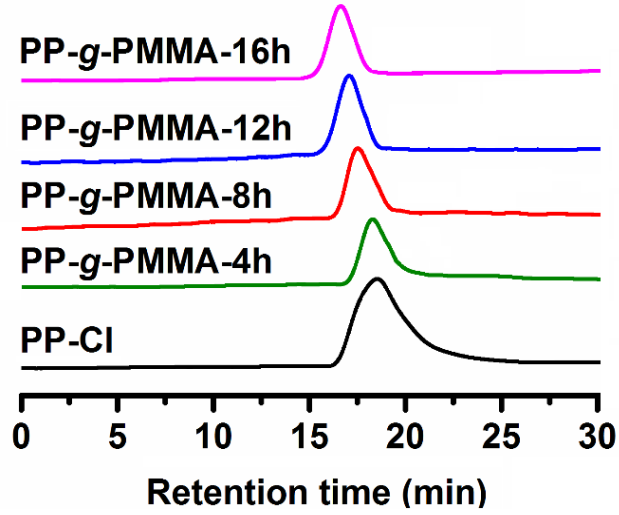


Şekil 2.7 : PP-Cl, PP-aşı-PMMA ve PP-aşı-PtBA'nın FT-IR spektrumu.

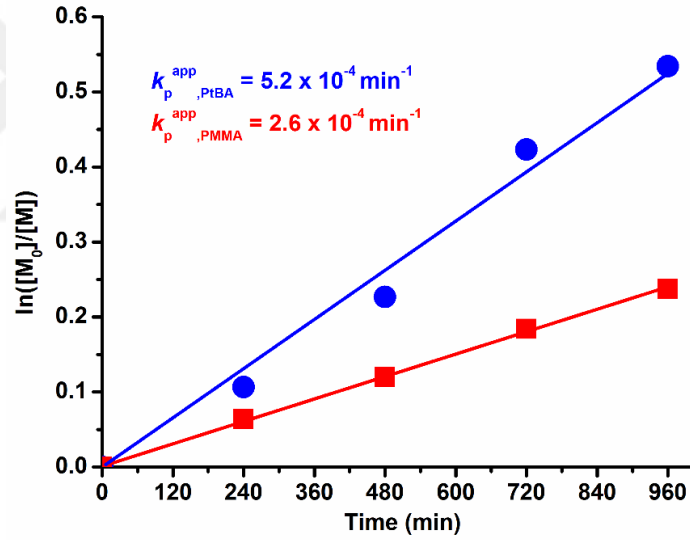


Şekil 2.8 : PP-Cl, PP-aşı-PMMA ve PP-aşı-PtBA'nın ¹H-NMR spektrumu

Elde edilen aşı kopolimerlerin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) yardımı ile ölçülen molekül ağırlıkları ve dar molekül ağırlığı dağılımı, ve yapılan kinetik çalışmadan elde edilen lineer gafik kopolimerizasyonun kontrollü bir şekilde ilerlediğini ispatlamıştır (Şekil 2.9 ve 2.10).

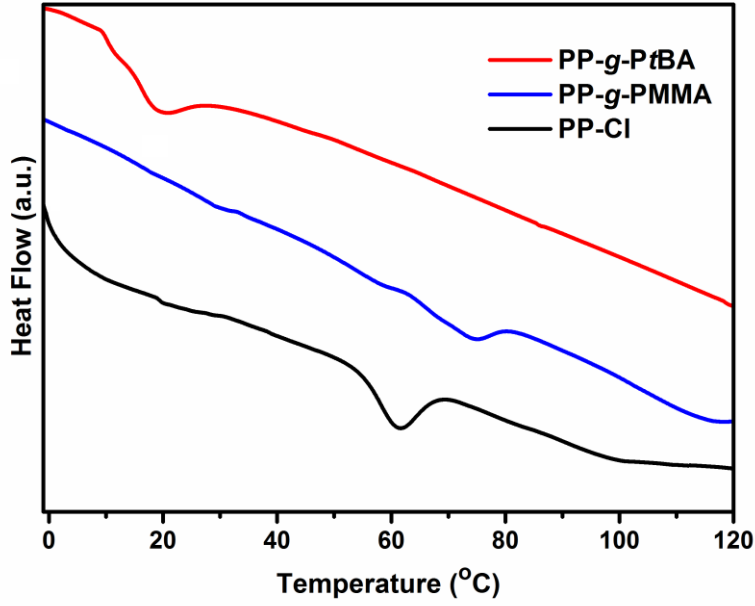


Şekil 2.9 : PP-Cl ve farklı polimerizasyon sürelerinde elde edilmiş kopolimerlerin GPC kromatogramları.



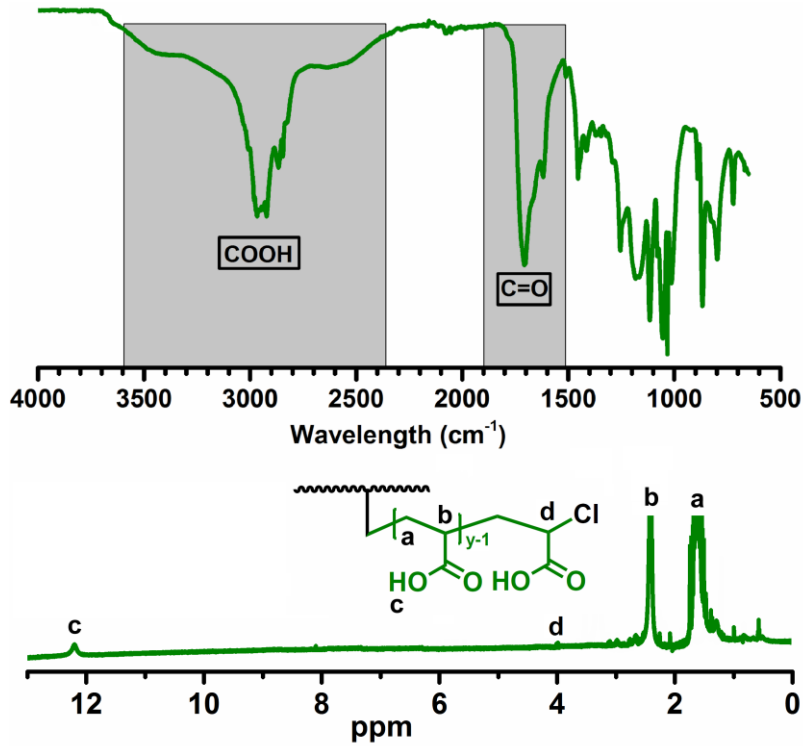
Şekil 2.10 : MMA veya tBA'nın PP-Cl ile toluen içerisinde Cu(0)/CuCl₂ katalizli ATRP kinetik çalışması.

ATRP yardımı ile PP-Cl'den başlayarak elde edilen graft kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığının daha üstün olduğu diferansiyel taramalı kalorimetri ile yapılan analizler sonucu ortaya konmuştur (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : PP-Cl, PP-*aşıl*-PMMA ve PP-*aşıl*-PtBA'nın DSC termogramları.

Yapılan deneylerin sonunda *t*-bütil akrilat ile yapılan kopolimerizasyonun doğruluğunu ispatlamak ve amfifilik kopolimerin eldesi için *t*-bütil grupları tamamı hidroliz edilerek akrilik asit yan gruplarına dönüştürülmüştür. Yine bu dönüşüm FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopileri ile ispatlanmıştır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 : PP-*aşıl*-PAA'nın FT-IR ve ¹H-NMR spektrumu.

Çizelge 1.1 : Cu(0)/CuCl₂ katalizli ATRP şartları ve graft kopolimerlerden elde edilen bazı sonuçlar^{a)}

Örnek	Monomer	[M] ₀ /[PP-Cl] ₀ /[Cu(0)] ₀ /[CuCl ₂] ₀ /[L] ₀		Süre (dk)	Dön. ^{b)} (%)	M _{n,GPC} ^{c)} (g•mol ⁻¹)	M _w /M _n ^{c)}	Komp. ^{d)} (PP-Cl%)
PP-Cl	-	-	-	-	-	82000	2.76	100
1	MMA	300/1/1/0/1	240	9.1	194000	2.44	46	
2	MMA	300/1/1/0.2/1	240	6.2	125000	1.35	71	
3	MMA	300/1/1/0.2/1	480	11.3	176000	1.37	48	
4	MMA	300/1/1/0.2/1	720	16.8	227,000	1.43	37	
5	MMA	300/1/1/0.2/1	960	21.1	274,000	1.46	29	
6	<i>t</i> BA	300/1/1/0.2/1	240	10.1	223,000	1.68	38	
7	<i>t</i> BA	300/1/1/0.2/1	480	20.3	342,000	1.73	25	
8	<i>t</i> BA	300/1/1/0.2/1	720	34.5	420,000	1.78	19	
9	<i>t</i> BA	300/1/1/0.2/1	960	41.4	570,000	1.82	13	

^{a)}Polimerizasyonlar 90 °C’de, [PP-Cl] 2.5% (w/v) toluen içinde yapılmıştır; ^{b)}Dönüşümler gravimetrik olarak hesaplanmıştır; ^{c)}Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_{n,GPC}) and molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) GPC ile bulunmuştur; ^{d)}Kompozisyonlar ¹H-NMR analizleri ile Kompozisyon= $\frac{\mathbf{a}}{\mathbf{a}+\mathbf{4}} \times 100$ formülü ile hesaplanmıştır. **a** 1.85 ppm’deki PMMA veya *t*BA’ nın metilen protonunun (-CH₂-, **a**), **4** ise 3.68 ppm’ deki PP-Cl’nin klor grubuna bağlı metin protonunun (-CH-Cl, **4**) integrasyon alanını ifade eder.

2.2 “Click” Kimyası

Malzeme bilimi, moleküler biyoloji, mikroelektronik ve sensör uygulamalarındaki günümüzün yaygın gelişmeleri üstün özellikleri barındıran materyaller için çok iyi yapısal tanımlamalar ileri sürmeyi zorunlu hale getirmiştir [33]. Fakat bu malzemelerin hazırlanması sentetik olarak birçok majör zorluğu yanında getirmektedir. Aslında yaygın olarak kullanılan prosesler elde edilecek materyallerin yapısı üzerine kabaca fikir sahibi olabilmemizi sağlamaktadır. Sonuç olarak laboratuvar üretimi malzemeler çoğu zaman protein, DNA veya şekerler gibi doğal materyallerin üstün özelliklerini yansıtmamaktadır. Özellikler biyo ve nanoteknolojik malzemelerin üretiminde yaşanan doğal özelliklerin yansıtılamaması sorunu nedeni ile yeni sentetik organik kimya reaksiyonlarının malzeme bilimine kazandırılması günden güne artan bir öneme sahip olmaya başlamıştır. Küçük ve büyük moleküller

kimyasal anlamda farklı davranışlar sergiliyor olmasına rağmen organik kimyada nano veya orta ölçekte reaksiyonların kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilmesi umudu bilim dünyası için son derece yararlı olacaktır. Makromoleküllerin hazırlanmasının sentetik organik kimya konseptinde uygulanabilir olması için reaksiyon,

- i. Farklı fonksiyonel gruplar ile minimal çapraz reaktivite göstermeli,
- ii. İhmal edilebilir düzeyde yan ürüne sebebiyet vermeli,
- iii. Ilıman koşullarda maksimum verimli olmalı,
- iv. Oluşan gerekli fonksiyonalitenin stabil olmasını sağlamalıdır.

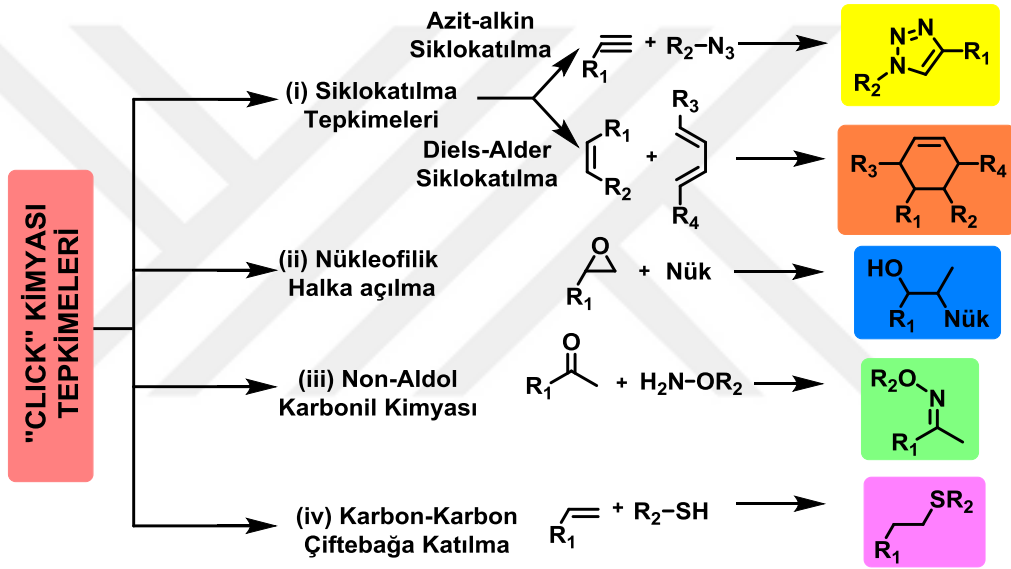
Kimyasal sentezler gerçekleştirilirken vurgu yapılması gereken en önemli ve vazgeçilemez etkenlerden biri ise çevre duyarlılığıdır. Günümüzde yeşil kimya (Green chemistry) olarak bilinen çevreye duyarlı üretim yöntemleri bazı önemli özellikleri içerisinde barındırmalıdır. Bu özellikler, oluşabilecek yan ürünlerin önceden tespit edilip önlenmesi, başlangıç malzemelerinin sadece son ürün üzerinde yer alması gerektiği, insanlara veya çevreye minimum zarar verecek şekilde tasarlanıyor olabilmesi, elde edilecek ürün gerekli olan işlevi maksimum düzeyde yerine getirebilecek olması, minimal seviyede saflaştırıcı malzeme veya yardımcı ürünle elde edilebilecek olması, minimum enerji ile, olabilirse oda koşullarında elde edilebilecek olması, ham madde kaynaklarının yenilenebilir olabilmesi, mümkün olduğunca az katalizörle gerçekleşebiliyor olması ve en sonunda oluşabilecek atıkların kolayca yok edilebilir olabilmesi olarak sıralanabilir [34].

Doğadan bilinen bazı yöntemlerle elde edilen polisakkaritler, proteinler veya nükleik asitler gibi kondenzasyon polimerleri incelendiğinde yapısal olarak karbon-karbon bağı yerine daha çok karbon-heteroatom bağlarının varlığına rastlanmıştır. Örneğin proteinler hetero atomları barındıran 20 amino asitten meydana gelmiştir. Buna benzer yapıların laboratuvar şartlarında elde edilmesi doğallığa daha yakın özelliklerin kazandırılması için son derece önemlidir.

Sharpless ve çalışma arkadaşları 2000'li yılların başında "click" kimyası olarak bilinen reaksiyon konseptini bilim dünyasına sunmuşlardır [35]. Bu sentetik konsept yukarıda bahsi geçen kriterlerin çok büyük bir kısmını karşılamakla beraber herhangi bir materyal sentezinde yüksek potansiyele sahiptir. Gerçekte "click" reaksiyonları yüksek verimli modüler ve stereospesifik oluşumlara sebebiyet veren yüksek termodinamik güç ($> 20 \text{ kcal mol}^{-1}$) ile ilerler. Bu bağlamda "click" kimyası bir

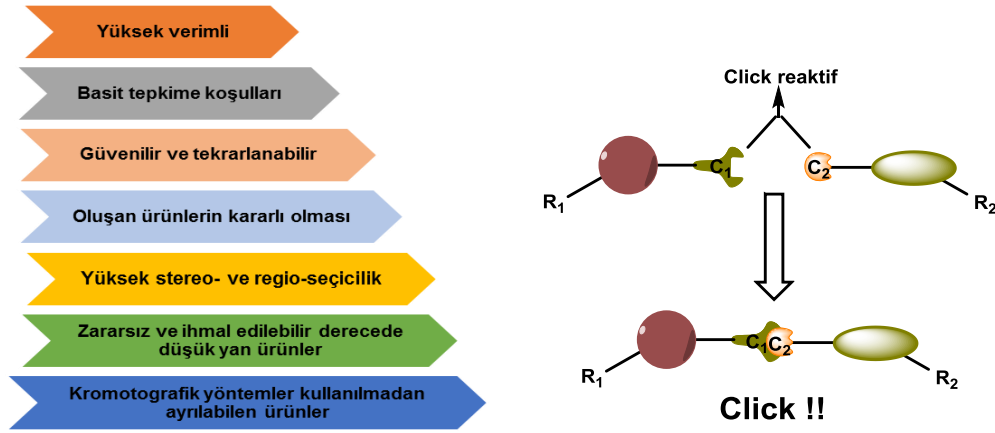
reaksiyonun spesifik tipi (örneğin Friedel–Crafts açılması veya Baeyer–Villiger oksidasyonu) ile sınırlı değildir fakat farklı mekanizmalı hetero-atomların bağlandığı dört geniş reaksiyon sınıfı altında toplanabilir (Şekil 2.13) [35-36]. Bunlar;

- Doymamış azit ve alkin bağı içeren yapıların bakır katalizörlüğünde gerçekleşen Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu veya doymamış bağ içeren iki yapının [4+2] siklokatılması (Diels-Alder) reaksiyonları,
- Aziridinyum, aziridin veya epoksit gibi küçük halkalı yapıların nükleofilik yer değiştirme veya halka açılma reaksiyonları,
- Non-aldol tip karbonil reaksiyonları,
- Karbon-karbon çoklu bağlara katılma reaksiyonlarıdır.



Şekil 2.13 : "Click" kimyasının sınıflandırılması.

Bu reaksiyon çeşitlerini aynı çatı altında toplanmasını sağlayan özellikler; yüksek verim, hız, seçicilik, yan ürünlerin hiç olmaması veya olsa bile çevreye zararı olmayan, kısa sürede yüksek hassasiyetle gerçekleşen ve çoğu çözücüde gerçekleşebilen olarak sıralanabilir (Şekil 2.14).

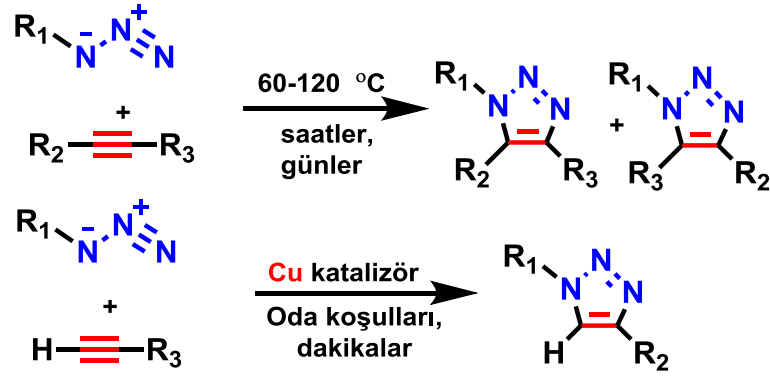


Şekil 2.14 : “Click” kimyasının genel özellikleri.

2.2.1 Bakır(I) katalizli azid-alkin siklo katılma (CuAAC) click tepkimesi

Yeni kimyasal materyallere ve biyolojik olarak aktif moleküllere ihtiyacın günden güne artmasına rağmen, kimya bilimi ile uğraşan bilim adamları potansiyel olarak aktif yeni bileşikler keşfetme konusunda zorlanmaya başlamışlardır [37]. Yüksek seçicilik özelliği ile hetero-atom bağları oluşturan ve “click” kimyası olarak ortaya çıkan yaklaşımlarla bu tarz problemlere özgün bir yaklaşım getirilmiştir [35]. “Click” reaksiyonları olarak tanımlanmış bu reaksiyon çeşitleri sadece ılımlı tepkime koşullarını, basit çalışma ortamı ve saflaştırma prosedürlerini, ve reaktif modüler yapıların bulunması sayesinde ile hızlı bir reaksiyon gerçekleştirme işlemlerini sağlar. Yeni malzeme üretiminde ve optimizasyon çalışmalarında bu tarz güvenilir reaksiyonların kullanılması çoğu bilimsel çalışmanın ivmelenmesine yardımcı olmuştur. Azit ve alkinler özellikle organik zentezlerde kullanılan yüksek fonksiyonlu biyolojik molekül, moleküler oksijen veya su içeren çoğu biyolojik ve organik şartlara karşı inert özellik gösterirler [38-39].

Cu(I) katalizörlüğünde gerçekleşen ve uç alkin ile uç azidin reaksiyon ortamında etkileşime girdikten sonra triazol halkası oluşturarak iki farklı yapıyı bir araya getiremesini sağlayan reaksiyon (CuAAC) literatürde en çok kullanılan “click” tepkimesi örneğidir (Şekil 2.15). Bu tepkimenin ılıman koşullarda gerçekleştirilebilmesi, farklı fonksiyonel grupları tolere edebilmesi ve hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi gibi özellikleri taşıyor olması “click” kimyası olarak birçok çalışmaya konu olmaya artan bir şekilde devam etmesini sağlamaktadır. Gerçekleşen bu reaksiyon sonrası yapılan yapısal aydınlatma çalışmaları sadece 1,4-disübstitüye triazol halkası barındıran ürünlerin elde edildiğini ispat etmektedir [40].



Şekil 2.15 : Azit-alkin siklokatalım tepkimelerinin ısısal ve bakır katalizli olarak gerçekleşmesinin genel gösterimi.

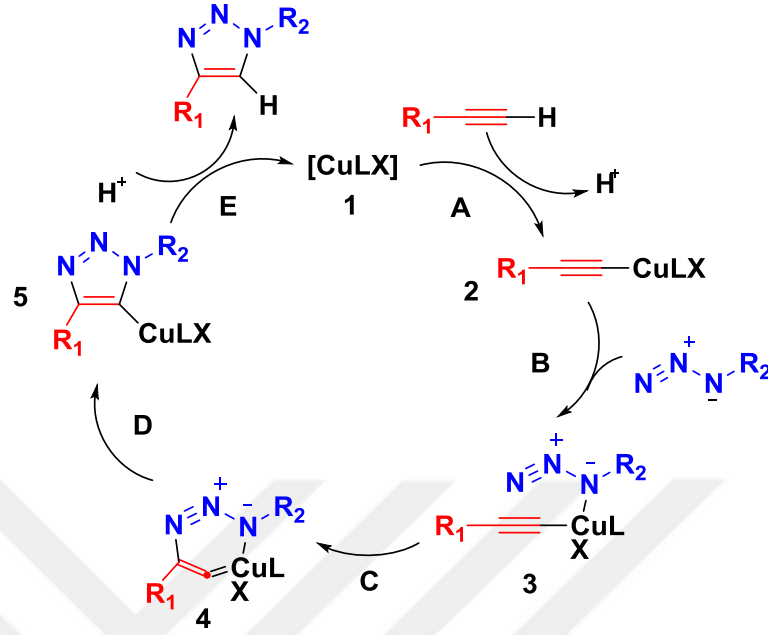
CuAAC tepkimesi 0-160 °C gibi çok geniş sıcaklık aralığında gerçekleştirilebildiği gibi aynı zamanda pH=5-12 gibi çok geniş sayılabilecek bir pH aralığında da gerçekleştirilebilmektedir. Bu tepkimenin normalde bakır katalisörsüz olarak da yürütülebildiği bilinmektedir. Ancak deneysel veriler bakır katalizörü kullanıldığında tepkime hızının katalisörsüz haline göre 10⁷ kat daha fazla hızla ilerlediğini göstermiştir. Hızın yanısıra çok daha dikkat çekilmesi gereken nokta bakırsız ortamda yürütülen tepkimelerde yan ürün olarak 1,5-disübstitüye triazolün de 1,4-disübstitüye yanında oluştuğu ispat edilmiştir ve bu da bu şartlarda regioselektivite faktörünü ortadan kaldırmıştır. Regioselektivite eksikliği de yapılan deney sonucunda zor kromatografik çalışmaları yanında getirmekle beraber verim düşüklüğüne sebebiyet vermektedir. Bu durumlar bir tepkimenin “click” kimyası olarak değerlendirilebilmesi için daha önce belirtilen ana etmenlerden sapmaya yol açmaktadır [41]. Yine bahsedilmesi gereken diğer bir husus da CuAAC’ın sterik faktörlerden etkilenmediği konusudur. Yapılan deneyler uç alkin grubunun çeşidinin tepkime verimi ve hızını etkilemediğini ispatlamasının yanısıra aromatik, tersiyer, sekonder veya primer uç azitlerin de aynı hız ve verimde çalıştığını göstermiştir. Yine kimyasal kararlılık konusu herhangi bir yöntemle elde edilmiş olan bir bileşiğin bulundurması gereken önemli bir özelliktir “Click” kimyası sayesinde bu gereksinimin de sağlandığından daha önce bahsedilmiştir. Özellikle CuAAC tepkimesi yardımı ile elde edilmiş üründe bulunan triazol yapısı yüksek sıcaklıklarda dahi hidrolize, indirgenmeye veya yükseltgenmeye karşı dirençlidir. Diğer taraftan triazollerin aromatik karakterinin yanısıra yüksek dipol momente sahip olması ve halka üzerinde bulunan azot atomları bulundurması sayesinde melzemeye üstün özellikler katmaktadır. Özellikle azot atomları sayesinde çoğu biyolojik malzemelerle hidrojen bağı yapabilecek olması triazol barındıran malzemelerin biyolojik uygulamalarda kullanımının önünü

açmaktadır. Ayrıca geçiş metalleri ile koordine olabilme özelliği taşıyan bu azot atomları, bulunduğu malzemenin karmaşık makromoleküler dizaynlarda kullanımına da olanak sağlar. Belirtilmesi gereken diğer bir nokta ise alifatik azitlerin zayıf ısısal kararlılığa sahip olmasıdır. Alifatik azitlerin bozunma mekanizması bir mol molekül başına bir mol azot molekülü salma şeklindedir. Aromatik halkaya bağlı azit grupları ise genellikle uzak UV bölgedeki absorpsiyonla fotokimyasal olarak bozunabilir. Bahsedilen bu problemler ise oda şartlarında gerçekleşebilen CuAAC için fazla bir önem teşkil etmemektedir.

2.2.1.1 CuAAC tepkimesinin mekanizması

Hesaplamalı kimya çalışmaları ile desteklenen CuAAC tepkimesinin mekanizması ilk defa Meldal ve Sharpless'ın laboratuvar gruplarının çalışmalarıyla ortaya atılmıştır (Şekil 2.16). Ortaya atılan mekanizmaya iç alkinlerin CuAAC reaksiyonunu gerçekleştirilmemesinden esinlenerek farklı yorumlar getirilmiştir. Önerilen mekanizmaya göre başlangıç aşamasında bakır tuzu ile asetilenik uç alkin arasında kompleks yapının oluştuğu düşünülmektedir. Son derece ekzotermik ($\Delta H = -11.7$ kkal/mol). bir etkileşim olan bu aşama bakır asetilenür bileşiğinin ortaya çıktığı bölümdür. Organik kimya alanında iyi bilinen bu etkileşim π -kompleksi oluşturur ve bakıra asetilenenden sunulan π -elektronları sayesinde gerçekleşir. 2 numaralı arayapıda resmedilen kısımda görüleceği üzere oluşan asetilen türevinin pH'ı ortalama olarak 10 kat düşeceğinden hidrojen kolay bir şekilde kopar. Bu aşamada bazik olmayan bir çözücü kullanılmışsa *N,N'*-diizopropilamin (DIPEA) veya 2,6-lutidin benzeri bazik bir malzeme eklenmesi gerekmektedir. 3 numaralı arayapı alkin grubu ile kompleks yapan bakırın azit grubu ile kompleksleşmesini gösterir. Oluşan bu yapı sayesinde asetilen bazlı grubun 1,3 dipolar katılması işlemi kolay hale gelir. 4 numaralı arayapı olarak gösterilen altı üyeli halkalı yapı C basamağında gösterilen aşama sonucunda gerçekleşir. İleri aktivasyon enerjisi 18.7 kkal/mol olan bu aşama endotermik bir reaksiyonu gösterir ($\Delta H = 12.6$ kkal/mol). Önemli olarak belirtilmesi gereken nokta ise nispeten yavaş gerçekleştiği söylenebilecek bu aşamanın bakır katalizörsüz olarak gerçekleşen reaksiyonda ileri aktivasyon enerjisinin 26 kkal/mol olduğudur. Diğer taraftan CuAAC tepkimesinin perisiklik bir tepkime olmamasına rağmen regioselektivitesinin yüksek olmasının sebebi bakır atomunun hem negatif formal yük taşıyan azot atomu sayesinde azit grubu ile hem de asetilen grubu ile koordine olması ile açıklanmaktadır. Daha sonra 5 numaralı arayapı altı üyeli halka yapının beş üyeli

halkaya dönüşümünü göstermektedir. Son olarak mekanizma başında kopan hidrojen bakırı dışlaması ile son ürün ortaya çıkmış olur [42].



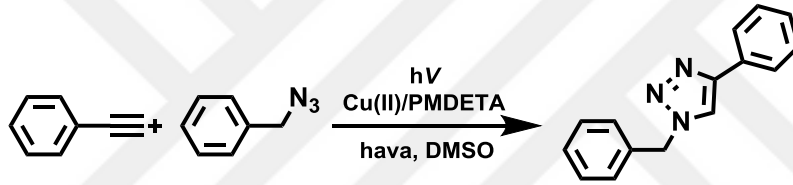
Şekil 2.16 : Bakır katalizli azit-alkin siklokatalizme tepkimesinin mekanizması.

2.2.1.2 CuAAC tepkimesinde kullanılan katalizör çeşitleri

CuAAC tepkimelerinde katalizör görevinde ya direk olarak ya da reaksiyon esnasında başka kimyasallar veya dış etmenler yardımı ile elde edilen Cu(I) tuzları kullanılmaktadır. Katalizörün direk olarak kullanıldığı reaksiyonlarda genelde Cu(I) kaynağı olarak CuBr, CuCl veya CuOTf•C₆H₆ (bakır triflorometan sülfonat tuzunun benzen ile kompleks yapmış hali.) kullanılır. Organik ve polaritesi yüksek DMSO, DMF vb. çözücülerde ve bpy, PMDETA gibi ligandlar ile yapılan CuAAC reaksiyonlarında bakırın ortamda daha kolay solvolizi sağlandığı için prosesin daha hızlı bir şekilde ilerlediği daha önceki çalışmalarla ispatlanmıştır [43-44].

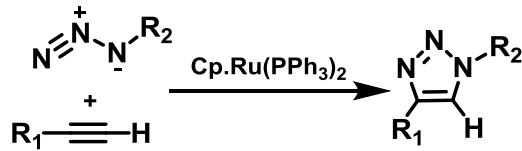
CuAAC tepkimesinde katalizör kullanımı için diğer yöntem olan Cu(I) tuzunun reaksiyon ortamında (eş zamanlı) elde edilişi ile ilgili yapılmış birçok çalışma mevcuttur. Bu tarz yaklaşımın genel mantığı reaksiyon ortamında Cu(II) tuzu olarak bulunan katalizörün çeşitli kimyasallar veya dış etkenler vasıtası ile Cu(I) tuzuna indirgenerek kullanılmasıdır. Reaksiyon ortamına indirgeme işleme için kimyasal ajan olarak genelde tris-(2-karboksietil)fosfin (TCEP), askorbik asit, sodyum askorbat, hidrazin gibi indirgeyici ajanlar molce 2-10 katı olacak şekilde eklenir. Bu konuda Cu(II) kaynağı olarak kullanılacak tuzun seçimi için dikkat edilmesi nokta, indirgeme

işlemi sırasında Cu(II)'nin metalik bakıra kadar indirgenmemesi gerekliliğidir. Bu nedenle literatürde genellikle CuSO₄.5H₂O tuzu tek başına veya elde edilen bakırı stabilize etmek için bazı katalizörlerle birlikte kullanılmaktadır. Yine başka bir yöntemde ise eş zamanlı olarak Cu(0)'ın Cu(I)'e çeşitli amin tuzları ile oksitlenerek yükseltgenmesine dayanan yaklaşım mevcuttur. Ancak bu yöntemin kullanılabilirliğini kısıtlayan, fazla asidik ortam gerektiren çözünme problemi ve bakır kullanım miktarının artması gereksinimi gibi durumlar söz konusudur. Cu(I)'in eş zamanlı elde edilmesinde son dönemlerde kullanıma sıklığı artan diğer yöntem herhangi bir reaktifte gerek duyulmadan gerçekleştirilen fotokimyasal yöntemdir. Fotokimyasal yöntemde Cu(II) tuzundan Cu(I) tuzu eldesi yaklaşık $\lambda=350$ nm. dalga boyunda UV ışığı yardımı ile gerçekleşmektedir. Burada metalden liganda gerçekleşen yük transferi enerjisi ile bu aralıktaki dalgaboyuna sahip ışığın enerjisi hemen hemen eşit olduğundan bir indirgenme gerçekleşmiş olur (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 : UV ışığı yardımıyla Cu(II)'nin Cu(I)'e indirgenmesi ile “click” tepkimesinin gerçekleştirilmesi.

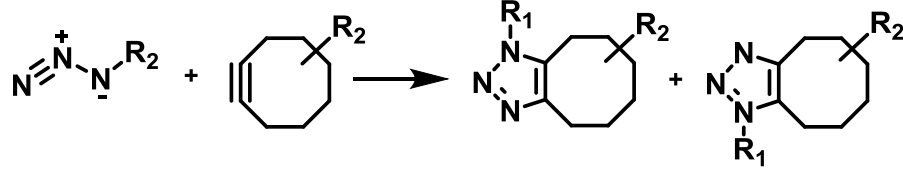
“Click” tepkimelerinde katalizör olarak bakır tuzlarının yanısıra uç alkinlerle etkileşime girebildiği bilinen NiCl₂, PtCl₂ veya PdCl₂ geçiş metallerinin de katalizleme etkisinin olduğu bilinmesine rağmen, bu şekilde yapılan reaksiyonların çok yavaş gerçekleştiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan rutenyumun siklopentadienil komplekslerinin “click” tepkimelerinde 1,4-disübstitüye yerine 1,5-disübstitüye triazolleri oluşturarak katalizleme etkisi yaptığı bilinmektedir (Şekil 2.18). Bu sistemle birlikte iç alkinlerin de reaksiyonu gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.18 : 1,5-disubstitüe-1,2,3-triazol'ün Cp*Ru tipi katalizörü ile oluşumu.

Yukarıda bahsi geçen CuAAC tepkimeleri için ortak nokta hepsinde katalizör kullanma zorunluluğudur. Ancak günümüzde yeşil kimya gelişmeleri göz önünde bulundurulduğunda toksik kimyasal olan katalizör kullanımı istenen bir durum

değildir. Bu nedenle son zamanlardaki çalışmalarda özellikle ortamdan uzaklaştırılması gerekli olan metal katalizörü kullanma eğiliminden kaçınılmaya çalışılmaktadır. Huisgen tipi katılma reaksiyonunda metal katalizör kullanılmadan gerçekleştirilmeye çalışılması üzerine birkaç yayın da mevcuttur [45-46]. Bu çalışmalardaki ana strateji, içerisinde üçlü bağ bulunduran siklooktin gibi ortalama 18 kkal/mol gerginliğe sahip, kararsız ve reaktif moleküller sayesinde direk olarak azit ihtiva eden molekülle reaksiyon sağlanarak triazol oluşumudur (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 : Katalizörsüz azit alkin siklo katılma reaksiyonu.

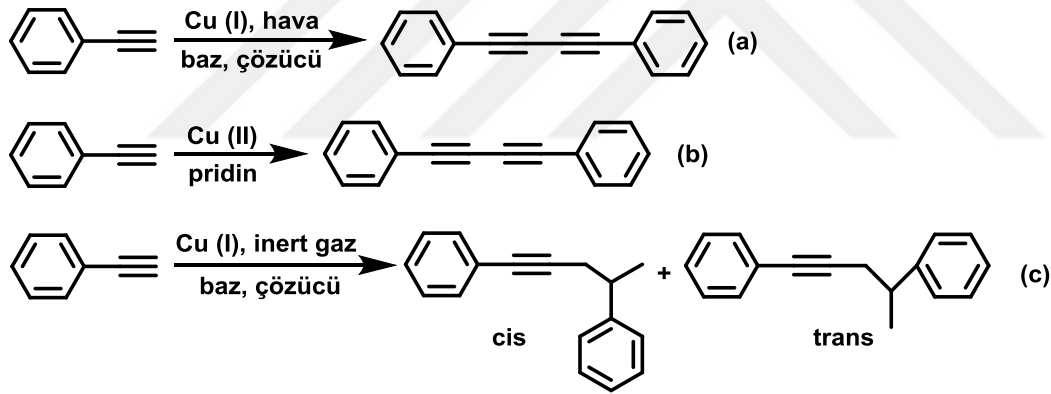
Çizelge 2.1 : CuAAC reaksiyonlarında kullanılabilen katalizörler ve çözücü sistemleri.

Kullanılan Katalizörler	Çözücü Sistemleri
Cu(II)SO ₄ .5H ₂ O/ Sodyum Askorbat	Hekzan
Cu(II)SO ₄ .5H ₂ O/ Metalik Bakır	Toluen
Cu(Oac) ₂ / Sodyum Askorbat	Toluen/su
Cu(I)X X=Br,I	Alkolik çözücüler
Cu(I)OTf.C ₆ H ₆	DCM
Cu(I)(PPh ₃) ₃ Br	DMF
Metalik Bakır /CuSO ₄ /Mikrodalga	DMSO
Ni ⁺²	THF
Pd ⁺²	Dietil eter

2.2.2 CuAAC tepkimesinin dezavantajları

CuAAC tepkimesinin birçok avantajının yanında sınırlı sayıda olsa da her reaksiyon için gerçekleştirilecek dezavantajları mevcuttur [47]. Gerçekleştirilen herhangi bir reaksiyonun en önemli parametrelerinden biri olan verim kavramı CuAAC tepkimesinde azit ve alkin gruplarının cinsine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Bu nedenle azit grubu ihtiva eden alkil yapısının elektronca zengin olması gerekliliği ön plana çıkar. Örnek vermek gerekirse yapısında azit grubu içeren perfloro metil molekülü bu tepkime için kullanılırsa verimin düşmesine sebebiyet verir. Diğer bir

örnekte ise azit grubu ihtiva eden allil molekülleri de istenilen sonucun yanısıra 1,3-sigmatropik yapıların da oluşmasına sebep olarak düşük verimlere yol açar ve bu yapıların uzaklaştırılması gerekir. Sülfonil veya karbonil azitlerin kararlılığı son derece zayıftır ve kullanımı sırasında büyük hassasiyet gerektirir. Reaksiyon sırasında oluşan azit iyonunun reaktivitesi organik olarak bulunan azitlerin reaktivitesinden düşük olduğu deneysel olarak ispatlanmıştır. Diğer taraftan alkin grubu için önemli kistas bulunduğu grubun elektron çekici nitelikte olması gerekliliğidir. Örnek olarak karbonil grubuna bağlı alkinler ile gerçekleşen reaksiyon daha hızlı ve verimi yüksektir. Alkin grupları göz önüne alındığında CuAAC için önemli sayılabilecek dezavantaj ise bu gruplar arası gerçekleşen kenetlenme tepkimeleridir. Bunlar literatürde karşımıza çıkan Cu(II) katalizörü gerektiren Elington [48-49], Cu(I) katalizörü gerektiren Straus [50] ve Glaser [51] kenetlenmeleridir (Şekil 2.20). Bu tepkimelerde sterik engele sebebiyet verecek bazların kullanımı reaksiyonun gerçekleşme olasılığını azaltacağı gibi trietil amin veya pridin gibi küçük hacimli ligandların kullanılması gerektiği unutulmamalıdır.



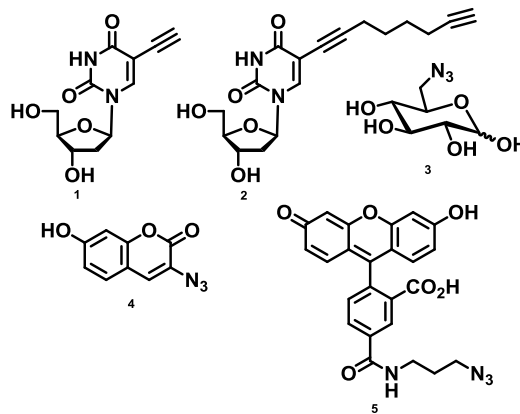
Şekil 2.20 : Alkin kenetlenme türleri a) Glaser, b) Elington, c) Straus.

Farmakolojik alanlar göz önüne alındığında özellikle CuAAC'ın bakır katalizörü gerektiriyor olması büyük bir dezavatajı yanında getirir. İnsan vücudunun belirli düzeyde bakıra ihtiyaç duymasına rağmen fazlası kişide nörolojik bozukluklara yol açmaktadır. En önemli nokta bakırın fazlası vücutta bazı dengelerde rol oynayan hidroksil iyonlarını indirger ise bazı tıbbi bozukluklara yol açar ve ilaç sentezinde kullanılan bakır kromatografik yöntemlerle kesinlikle uzaklaştırılmalıdır [52-53].

2.2.3 CuAAC tepkimesinin kullanım alanları

2.2.3.1 Biyokonjugasyon

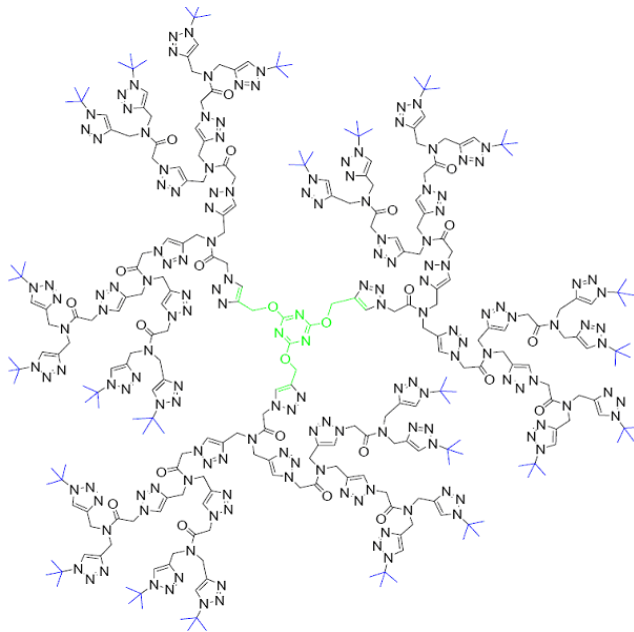
Moleküler biyoloji ve kimya alanında birbiriyle ilgili konuları ele alan biyokonjugasyonda genel sentetik yaklaşım, nükleik asit ve protein gibi canlı yapılarda bulunan biyomoleküllere çeşitli reaksiyon tipleri ile amaca uygun yönde kovalent bağlanmalarla farklı fonksiyonallite kazandırılmasıdır. Daha önce de belirtildiği üzere bir tepkimenin değerlendirilmesinde en önemli etken olan verim yüksekliği yani yan ürün oluşumunun minimal düzeyde olması gerekliliği göz önünde bulundurulduğunda biyokonjugasyon reaksiyonlarında çok önemli bir yere sahiptir. Çünkü özellikle biyomalzemelerle olan çalışmalarda asıl malzemeden yan ürünün tamamen uzaklaştırılması gerekir. Bu bağlamda “click” kimyasının en önemli özelliklerinden olan ortagonalite yani ortamda bulunan farklı fonksiyonel gruplardan bağımsız oluşu ve bu sayede yan ürün oluşumunun düşük seviyelerde oluşu bu tepkimeyi ön plana taşımaktadır. Ayrıca bu tepkime çeşidinin çoğu çözücüde yüksek verimle ilerleyebiliyor olması biyokonjugasyon çalışmalarının başarı ile gerçekleştirilmesini sağlar. Sonuç olarak biyokonjugasyon reaksiyonlarının laboratuvar ortamında gerçekleştirilebiliyor olması bilim dünyasına özellikle tıp alanında büyük olanaklar sağlar [54-55]. Örneğin Seela ve arkadaşları tarafından DNA etiketlenmesi gerçekleştirmek için bazı bilinen floresan özellik gösteren moleküller modifiye edilerek DNA'ya eklenmiş ve bu moleküle farklı bir özellik kazandırılmıştır. Bu işlem için de kumarin kullanılmıştır. Burada CuAAC tepkimesi ile alkin kalıntılı oligonükleotitler floresan özellik göstermeyen azit içerikli 3-azido-7-hidroksikumarin bağlanmış ve yüksek floresan özellik gösteren 1,2,3-triazol konjugatları elde edilmiştir [56].



Şekil 2.21 : Bazı alkin modifiye edilmiş üridin nükleositleri ve azit etiketleri.

2.2.3.2 Malzeme bilimi

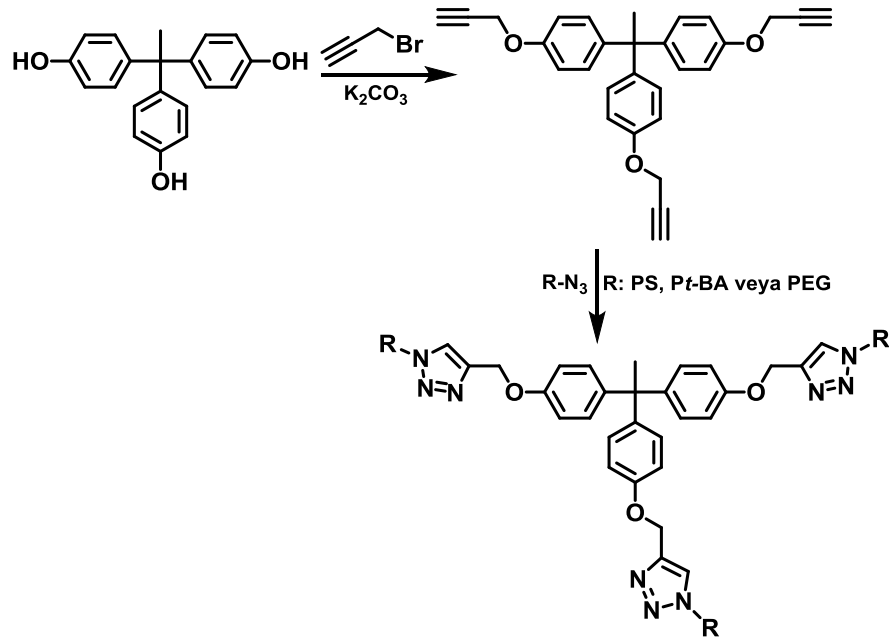
Son zamanlarda yüksek verimi, tepkime için eşdeğer mol sayısında reaktan kullanımıyla yan ürün oluşumunun azlığı sebepleri ile “click” kimyası tepkimelerinin kullanımı telekelik [57], blok [58], aşı [59], yıldız [60] ve dentritik [61] polimerlerin sentezi için günden güne artmaktadır. Bunun için en çarpıcı örnek daha önceleri sentezi esnasında uzun safsızlık giderme çalışmaları gerektiren dentrimer eldesi çalışmaları CuAAC tepkimeleri ile birlikte son derece kolay hale gelmiştir (Şekil 2.22) [62] Dentrimerler düzenli yapısının direk sonucu olan üstün özellikleri nedeni ile son yıllarda birçok araştırmaya konu olmuştur [63]. Fakat birçok dentrimer sentezinde yüksek miktarda monomer kullanımı, uzun kromatografik ayırma işlemleri gerekli olmakta ve azımsanamayacak derecede atık ve yan ürün oluşmaktadır [64]. Örneğin Williamson eterleşme reaksiyonu ve halojenasyonuna dayanan polieter dentrimer eldesinde fonksiyonel gruplara karşı uyumsuzluk ve komplike saflaştırma çalışmaları gereklidir [65]. Fokin ve arkadaşları yüksek verimde ve saflıktaki birçok farklı dentrimer yapısını mükemmel yakın güvenilirliği olan ve bakır katalizli bir şekilde azit ve alkin gruplarının 1,2,3-triazol oluşturmasına dayanan CuAAC tepkimesi ile sentezlemişlerdir. Özellikle dikkat çekilmesi gereken nokta sentezler gerçekleştirilirken oksijen ortamından kaçınmadan, sulu ortamda çalışılabilmiş ve sonuç nihai ürünler basit filtrasyon ve ekstraksiyon işlemleri ile elde edilmiştir.



Şekil 2.22 : CuAAC “click” kimyası tepkimesi ile elde edilmiş dentrimer.

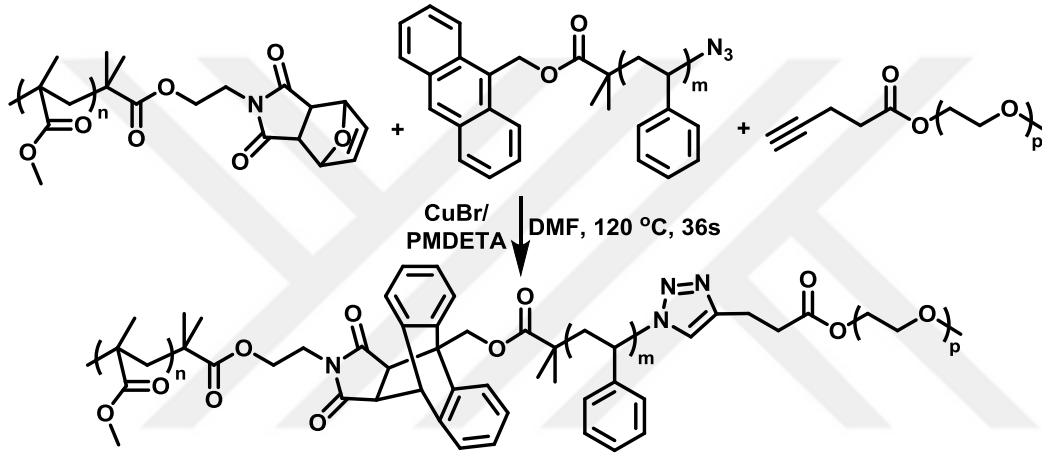
Haddleton ve arkadaşlarının yaklaşımında dar molekül ağırlıklı, iyi tanımlanmış yan zincirlerinde alkin fonksiyonalitesine sahip metakrilik bazlı polimer yaşayan radikal polimerizasyonu ile sentezlanmıştır. Daha sonra bu polimerin üzerine basit tepkime koşullarında CuAAC tepkimesi ile korunan ve korunamayan azit fonksiyonlu karbonhidrat yapıları etkili bir şekilde aşılannmıştır [66]. Bu şekilde sentetik glikopolimer eldesi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Bu strateji ile, iyi tanımlı bir şekilde elde edilmiş polimer iskeletine sadece doğada bulunan şeker yapısı basit reaksiyon şartlarında eklenmiştir.

“Click” kimyası tepkimesi ile yıldız polimerlerin eldesine ilişkin de birçok çalışma mevcuttur. Literatürde yıldız polimerler elde edilirken yıldızın her bir kolunun sadece CuAAC ile elde edilen örneklerinin yanısıra hem CuAAC hem de farklı yaklaşımları kullanarak elde edilmesine dair örnekler de vardır. Tunca ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada üç kollu yıldız polimer elde edilirken yıldızın her kolu CuAAC tepkimesi ile elde edilmiştir [67]. Bu çalışmada yıldız yapısı için gerekli çekirdek yapı 1,1,1-tris(4-hidroksiyfenil)etan molekülündeki hidroksil grupları alkin fonksiyonalitesine çevirilerek sentezlenmiştir. Bağımsız bir şekilde sentezlenen iyi tanımlanmış azit fonksiyonlu poli(tert-butil akrilat) (PtBA), polistiren (PSt) ve poli(etilen glikol) (PEG) polimerleri CuAAC ile çekirdeğe eklenerek istenen yapı elde edilmiştir (Şekil 2.23). A₃ tipi yıldız polimerin oluşumu ise jel geçirgenlik kromatografisi ile takip edilmiştir.



Şekil 2.23 : CuAAC “click” kimyası tepkimesi ile A₃ tipi yıldız polimer eldesi.

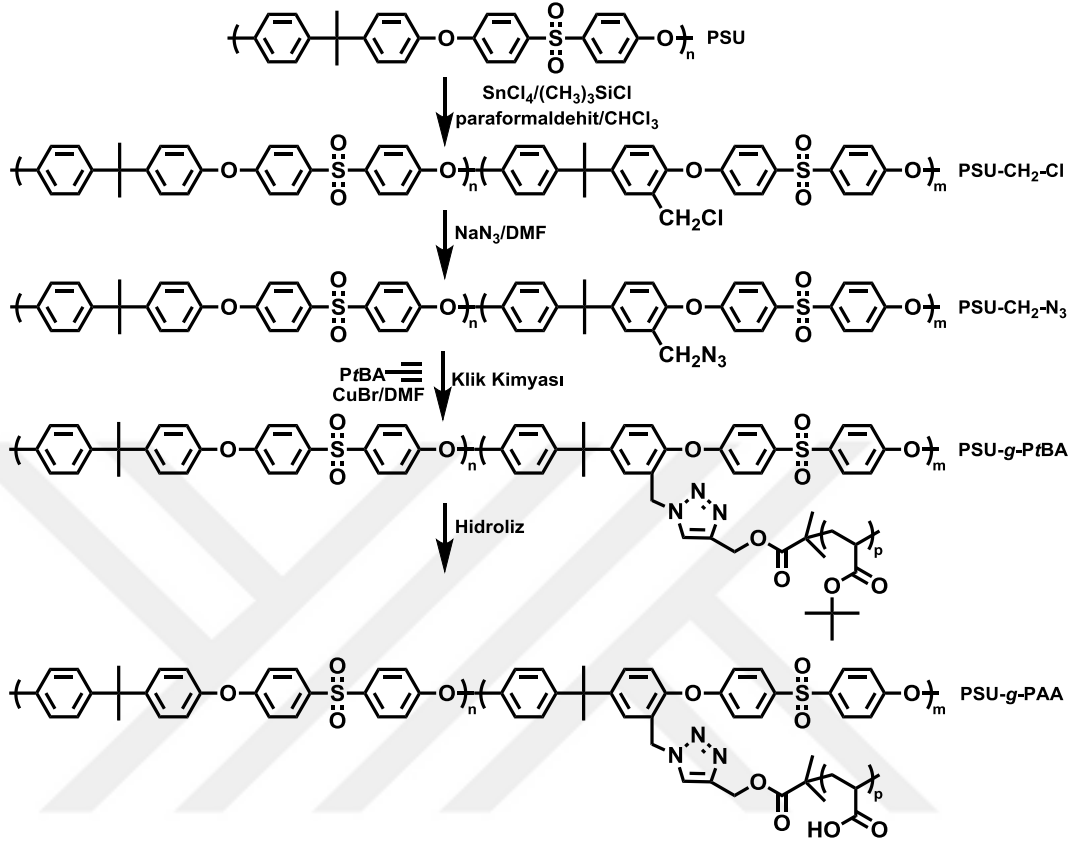
“Click” kimyası tepkimeleri ile blok kopolimer sentezine de literatürde rastlamak mümkündür. Durmaz ve arkadaşları ABC tipindeki PEG, PS, PMMA ve PCL içeren blok kopolimer eldesi için eş zamanlı “click” [3 + 2] and Diels-Alder [4 + 2] reaksiyonlarını kullanmışlardır. Bu amaçla furan korumalı maleimide fonksiyonlandırılmış PMMA, R-antrasen ve azit fonksiyonlu PS ve alkin fonksiyonlu PEG veya PCL, DMF içerisinde 120 °C’de 36 saat boyunca arzu edilen triblok kopolimeri elde etmek için reaksiyona sokulmuştur. Burada PEG dışındaki bütün ön polimerler dar molekül ağırlığı ve iyi tanımlanmış fonksiyonalite ile elde edilmiştir. Ayrıca tüm öncü polimerlerin yapısı kromatografik ve termal analiz yöntemleri ile ispatt edilmiştir (Şekil 2.24) [68].



Şekil 2.24 : Eş zamanlı CuAAC ve DA tepkimeleri ile ABC tipi blok kopolimer eldesi.

Yine daha önce de bahsedildiği üzere CuAAC kimyası tepkimeleri ile aşı kopolimerler de sentezlenebilmektedir [69-70]. Yağcı ve arkadaşları bir çalışmada hidrofobik polisülfon (PSU) zinciri üzerine hidrofilik poliakrilik asidi (PAA) CuAAC tepkimesi yardımı ile aşlamış ve karakterize etmişlerdir. Bu amaçla ilk olarak ticari elde edilmiş PSU klorometilleme ve azitleme reaksiyonu ile “click” kimyasının doğasına uygun hale getirilmiştir. Daha sonra bağımsız bir şekilde atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile elde alkin fonksiyonlu P_tBA’yı CuAAC ile polisülfona aşlayarak amfifilik aşı kopolimeri (PSU-g-P_tBA) elde etmişlerdir. En son aşamada ise bu aşı kopolimer trifloro asetik asit (TFA) ile hidroliz edilerek PSU-g-PAA membran elde edilmiştir (Şekil 2.25). Elde edilen aşı kopolimer ve ara aşamalarda elde edilen öncü polimerler çeşitli termal, kromatografik, spektral ve görüntüleme yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca önemli olan nokta ise aşı kopolimerin

protein adsorbsiyonu ve prokaryotik veya ökaryotik hücre bağlama açısından özellikleri PSU ile karşılaştırıldığında daha üstün özelliklere sahip olduğu anlaşılmıştır.



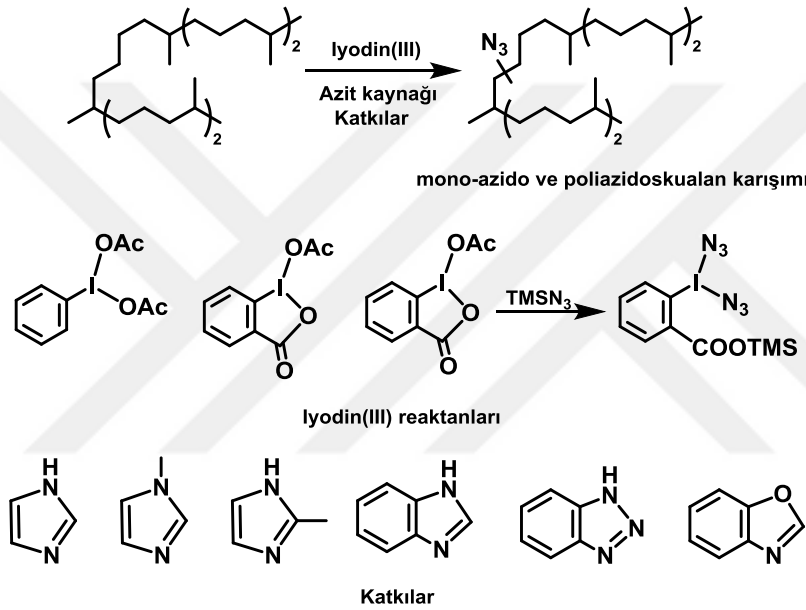
Şekil 2.25 : PSU-aşıl-PAA'nın eldesinin şematik gösterimi.

2.2.4 “Click” kimyasının poliolefin modifikasyonunda kullanımı

Poliolefinler maliyetinin düşük oluşu, iyi geri dönüştürülebilirliği ve iyi mekanik özellik göstermesinden dolayı dünyada en yaygın kullanılan polimerlerdendir [71]. Fakat yapılarında reaktif fonksiyonel grup veya polar grup bulundurmaması sebebi ile geleneksel organik metotlarla kolay bir şekilde modifiye edilemezler [72]. Literatürde Ziegler-Natta katalizörlerine karşı zayıf duyarlılığı sebebi ile kolay gerçekleştirilemeyen direk polimerizasyon veya pos polimerizasyon teknikleri olmak üzere iki ana modifikasyon tekniği mevcuttur [73-74]. Post polimerizasyon teknikleri arasında, klor gruplarının fiziksel veya kimyasal muamele ile ana zincire kazandırılması poliolefinlerin polarite, bağlanma, ıslanabilme ve kimyasal direnç gibi özelliklerinin geliştirilmesi açısından en etkili yollardan biridir [75]. Son yıllarda poliolefinlerin modifikasyonunu CuAAC [76-80], Diels-Alder [81], tiol-en [82-83] ve tiol-halojen [84] “click” kimyası tepkimeleri ile gerçekleştirilmesi üzerine yapılan

çalışmalara rastlamak mümkündür. Aşağıda bu çalışmalar özet halinde aktarılmaktadır.

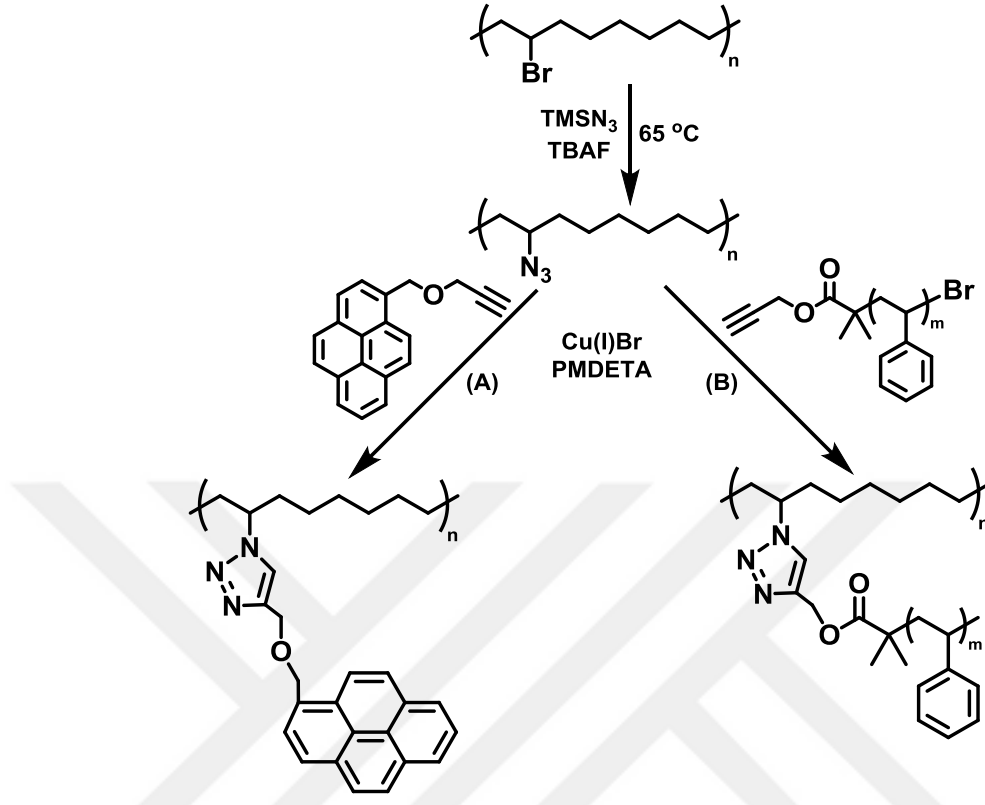
2017 yılında Bielawski ve arkadaşlarının çalışmasında direk azitleme reaksiyonuna tabi tutulan ticari izotaktik PP daha sonra bağımsız olarak alkin fonksiyonaltesi kazandırılmış PEG ile 110 °C’de CuAAC tepkimesine tabi tutulup PP-g-PEG polimerinin eldesi sağlanmıştır. Bu çalışmada reaktif bölge içermeyen PP’nin azitleme reaksiyonu öncesi model çalışma olması açısından daha küçük bir molekül olan skualan’ın direk azitleme reaksiyonu denenmiş ve başarılı olunmuştur. (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 : Farklı iyodin (III) reaktanları ve katkılarla skualan’ın direk azitlemesi.

Daha sonra optimize edilmiş reaksiyon koşulları ile PP’nin direk azitleme prosesi gerçekleştirilmiş ve alkin fonksiyonlu PEG ile CuAAC tepkimesi sonrası elde edilen polimerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve DSC ölçümleri ile ispatlanmıştır. Başka bir örnekte 2017 yılında Yağcı ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada poliolefin yan zincir modifikasyonunda CuAAC tepkimesi kullanılmıştır. Bu amaçla ilk olarak cis-siklooktenin halka açılma metateziz reaksiyonu ve hidrobrominasyonu ile brom fonksiyonaltisine sahip polietilen (PE-Br) elde edilmiştir. Daha sonra nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile Br grupları “click” kimyası doğasına uygun azit gruplarına çevrilmiştir. Elde edilen materyal düşük molekül ağırlıklı piren-alkin veya polimerik PS-alkin ile CuAAC tepkimesine sokularak PP bazlı modifikasyona uğramış malzemeler elde edilmiştir. Çalışma boyunca elde edilen ara aşamadaki ürünlerin ve

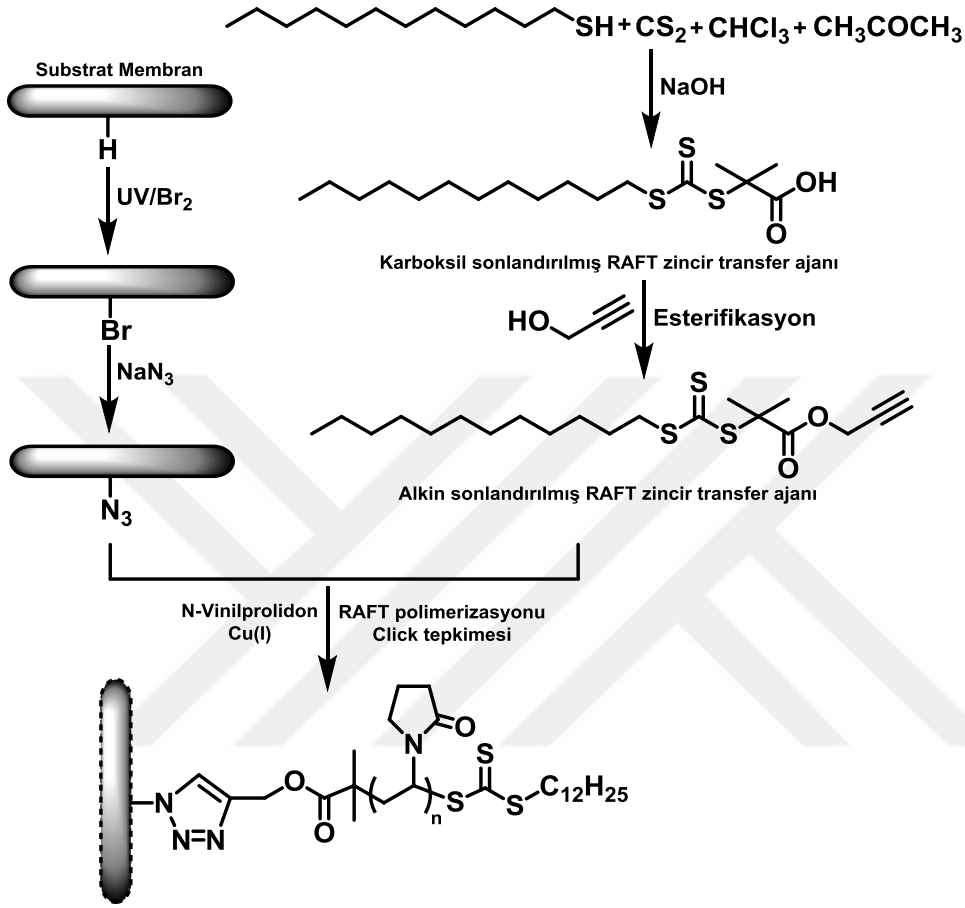
sonuç ürünlerin yapısı ¹H-NMR, FT-IR, GPC ve DSC analizleri ile ispat edilmiştir. Yapılan çalışmaların genel özeti Şekil 2.27’de özetlenmiştir.



Şekil 2.27 : CuAAC yardımı ile poliolefin yan zincir modifikasyonu.

PP, membran materyali olarak geniş çapta kullanılan bir polimerdir. 2015 yılında Zhou ve arkadaşları tarafından PP modifikasyonu üzerine yapılan bir çalışmada tek basamakta gerçekleşen geri dönüşümlü katılma-ayrılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) ve CuAAC “click” tepkimesi yardımıyla hidrofilik yapıdaki poli (N-vinil-2-prolidon) (PNVP) makroporlu PP membran (MPPM) üzerine aşılanmıştır. Bu amaçla ilk olarak “click” doğasına uygun membran sırası ile brominasyon ve nükleofilik SN₂ yer değiştirme tepkimesine tabi tutularak elde edilmiştir. Ardından “click” tepkimesi ve RAFT polimerizasyonları MPPM yüzeyine PNVP aşılacak üzere gerçekleştirilmiştir. Son olarak inceltirilmiş toplam yansıtma (ATR)/FT-IR, X-Ray fotoelektron spektroskopisi ve alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizlerini içeren yüzey karakterizasyonları, PNVP’nin MPPM yüzeyi üzerine başarılı bir şekilde aşılandığını göstermiştir. Çalışmalar boyunca elde edilen MPPM’lerin yayılma ve antiçürüme karakteristikleri sığır serum albümin filtrasyonu yöntemi ile tespit edilmiştir. Bu analiz ile elde edilen sonuçlar kompakt bir şekilde aşılacak modifiye edilen membran zincirlerinin edilmemiş

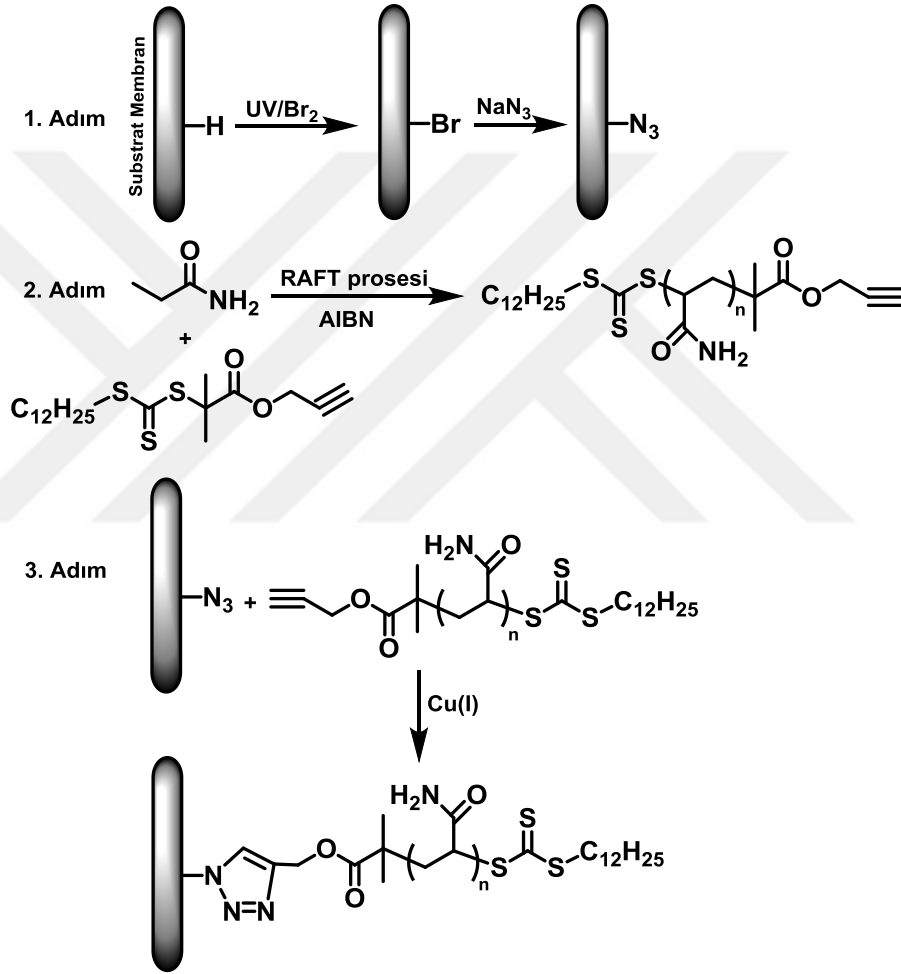
haline göre protein moleküllerini çok daha etkin bir şekilde engellediğini ortaya koymuştur. Ayrıca modifikasyon sonrası MPPM'nin hidrofilik ve antiçürüme özellikleri çok daha üst seviyeye gelmiştir. Gerçekleştirilen reaksiyonların özeti Şekil 2.28'de resmedilmiştir.



Şekil 2.28 : Tek adımda CuAAC ve RAFT polimerizasyonları yardımı ile makroporlu PP membranının yüzey modifikasyonu.

2012 yılında yine PP bazlı membran üretimine dair Yu ve arkadaşlarının çalışmasında deneysel olarak basit ve sentez esnasında kontrolü kolay olmasına rağmen aşılama miktarının düşük olduğu “grafting to”[85] yaklaşımını tercih etmemişlerdir. Bu yaklaşım yerine makroporlu PP membrana poliakrilamiti aşılama için yenilikçi üç adımlı RAFT radikal polimerizasyonu [86] ile “click” kimyasının kullanıldığı bir metot yürütmüşlerdir. Bu amaçla ilk adımda membran fotokimyasal olarak gaz fazı serbest radikalik yolla bromlanmıştır. Arkasından bromlanan membranın bromları NaN_3 varlığında SN_2 tipi yer değiştirme reaksiyonu vasıtasıyla azit grupları ile yer değiştirme reaksiyonuna sokulmuştur. İkinci adımda yapısı iyi tanımlanmış alkin fonksiyonlu poliakrilamid RAFT radikal polimerizasyon metodu ile sentezlenmiştir.

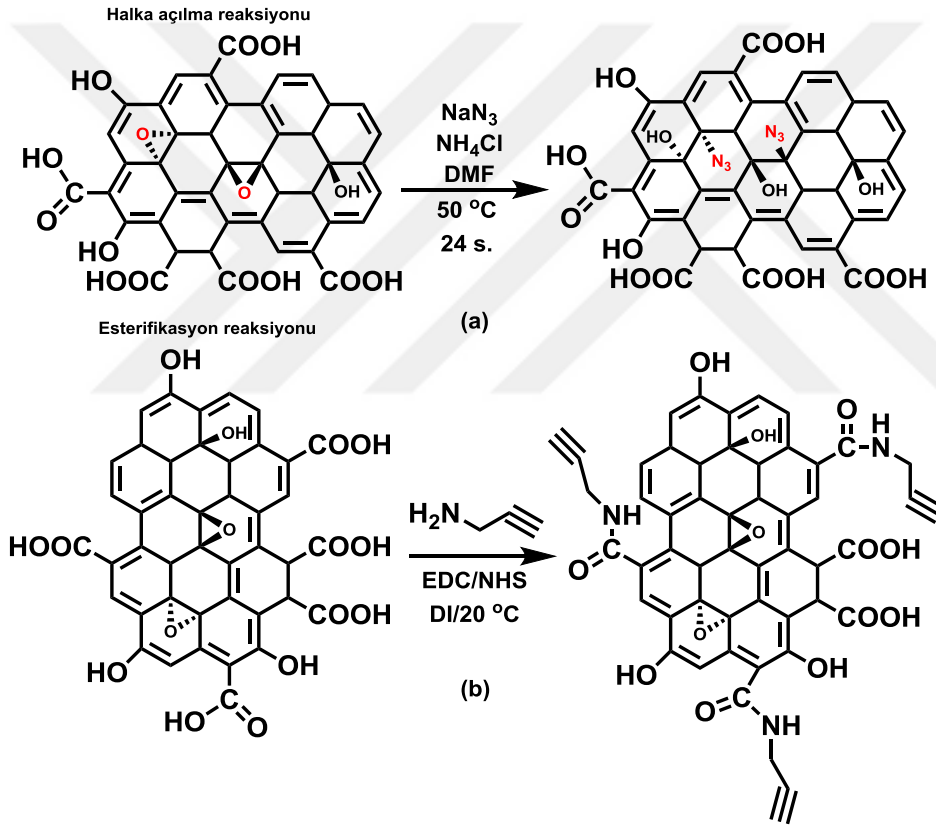
Üçüncü adımda ise CuAAC tepkimesi ile alkin fonksiyonlu poliakrilamid, azit fonksiyonlandırılmış PP membran yüzeyine başarılı bir şekilde aşılmiştir. Arzu edilen malzeme sentezlendikten sonra modifiye edilmiş membranın geçirgenlik performansı bir protein dispersiyonunun filtrasyonu ile test edilmiştir. Protein filtrasyon testleri göstermiştir ki, modifiye edilmemiş membran ile edilmiş hali karşılaştırıldığında yoğun aşılınmış polimer zincirleri sayesinde modifiye edilmiş olan malzeme proteinleri daha etkili bir şekilde geri çevirmiştir. Yapılan çalışmanın özü Şekil 2.29’da şematik olarak gösterilmiştir.



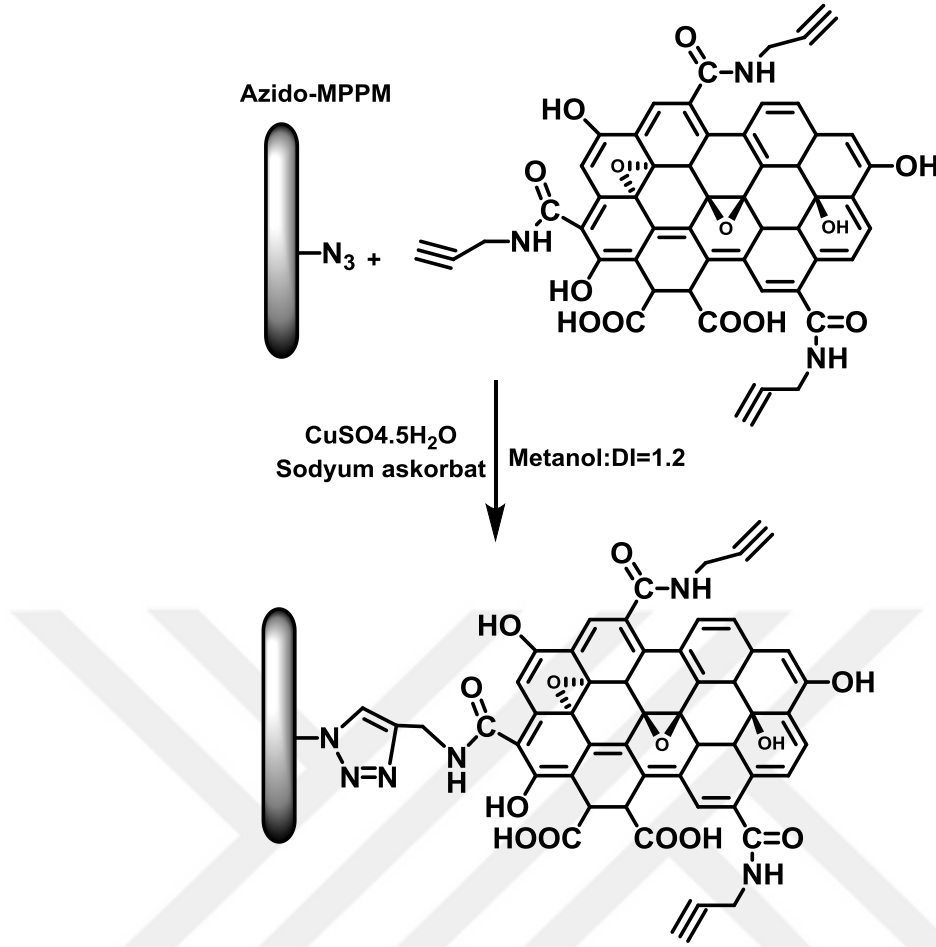
Şekil 2.29 : Üç adımlı “click” kenetlenmesi ile PP membran yüzeyinin modifikasyonu.

Yine PP’nin membran uygulaması olarak, grafen oksit (GO) nanoplakalar makroporlu PP membranlarına CuAAC “click” kimyası tepkimesi ile layer by layer tekniği [87] kullanılarak aşılınmıştır. Bu amaçla ilk olarak GO’nun karboksil gruplarıyla propargil aminin amit grupları esterifikasyon reaksiyonuna sokularak alkin fonksiyonlu GO elde edilirken, “click” kimyası için gerekli azit fonksiyonu NaN₃ kullanılarak GO’daki

epoksi halka açılması reaksiyonuyla elde edilmiştir (Şekil 2.30). Daha sonra azit fonkondırılmış PP membrana öncelikli olarak alkin fonksiyonlu GO tabakalar CuAAC tepkimesi ile aşlandıktan sonra reaksiyona girmemiş alkin grupları, azit fonksiyonlandırılmış GO ile CuAAC tepkimesine tabi tutulmuş ve multi tabakalı GO'lar ile modifiye edilmiş PP membran elde edilmiştir (Şekil 2.31). Sonuç olarak elde edilen multi tabakalı GO aşlanmış PP membranın geçirgenliği protein filtrasyon yöntemi ile test edilmiştir. Test sonuçları modifiye edilmiş PP membranın anti çürüme kapasitesinin çok daha iyi olduğunu göstermiştir. Aynı olarak *Escherichia coli* mikrobi kullanılarak yapılan antibakteriyel test de multi tabakalı GO aşlanmış PP membranın inaktivasyon gücünün daha yüksek olduğunu göstermiştir.



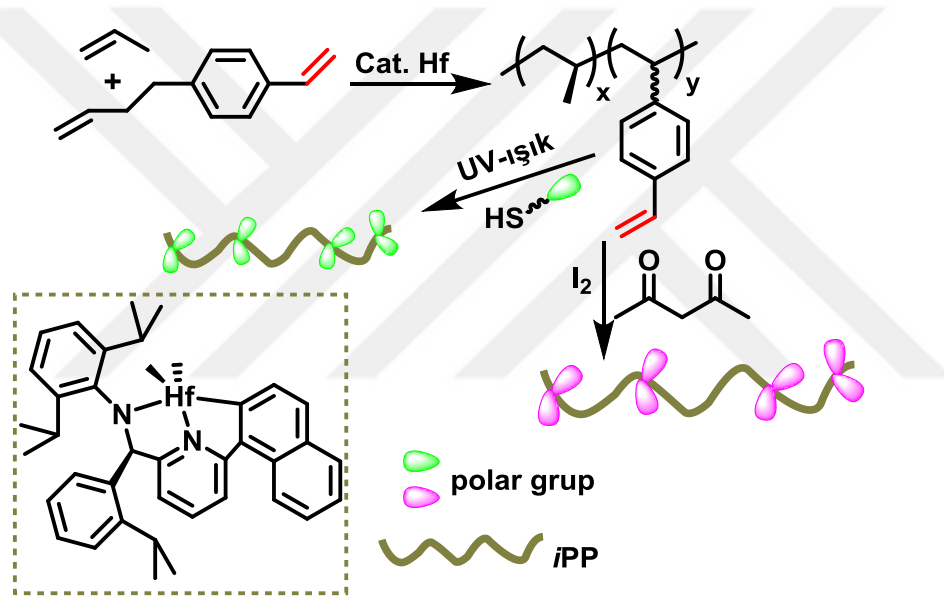
Şekil 2.30 : “Click” reaksiyonuna uygun GO sentezi
(a) halka açılma (b) esterifikasyon reaksiyonu.



Şekil 2.31 : “Click” reaksiyonu ile MPPM’ye GO takılması reaksiyonu.

Literatürde poliolefinlerin tiol-en “click” kimyası tepkimesi ile modifikasyonuna yönelik çalışmalar da mevcuttur. Bu kapsamda 2013 yılının ortalarında Dong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ılımlı koşullarda hidroksil, amino, karboksil, sülf, kloro, azit ve trimetilsiloksan sonlu bir dizi düşük molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlığı dağılımlı PE’ler epoksi halka açılma ve tiol-en katılma reaksiyonları ile sentezlenmiştir. Sentezler sırasında başlangıç materyali olarak epoksi veya vinil sonlu PE kullanılmıştır. Çalışmada fonksiyonizasyonların seçicilikleri son derece yüksek çıkmıştır. Benzer bir şekilde amfifilik polietilen-*aşı*-poli(etilen glikol) kopolimeri (PE-*aşı*-PEG) ilk defa epoksi sonlu PE’nin hidroksil sonlu PEG ve potasyum hidroksit ile reaksiyonu sonunda elde edilmiştir. Primer (engellenmiş fenol) ve sekonder (tioester) antioksidanların kombinasyonu PE’nin zincir sonuna tiol-en ve transesterifikasyon reaksiyonları ile başarılı bir şekilde eklenmiştir. Elde edilen tüm son ve ara ürünler NMR, GPC, DSC ve FT-IR ile karakterize edilmiştir. Pan ve arkadaşları tarafından 2015 yılında PP’nin tiol-en tepkimesi ile fonksiyonlandırılmasına yönelik farklı bir çalışma yapılmıştır. Çalışmada propilen monomerinin non-metalosen

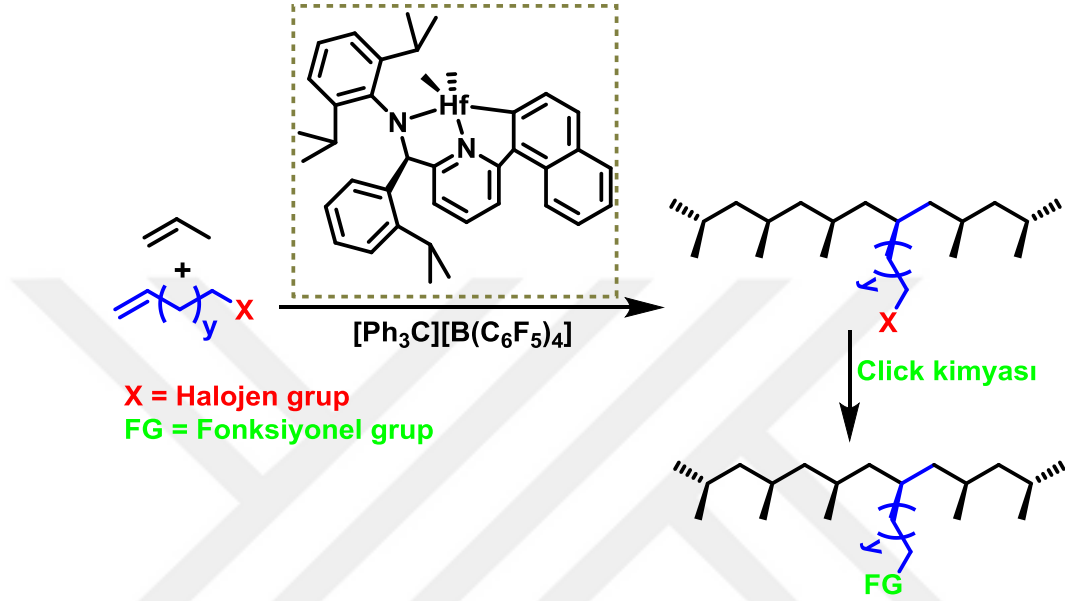
katalizörlüğünde p-(3-bütenil)stiren (BSt) ile regio/stereoselektif koordinasyon polimerizasyonu sonrası yüksek molekül ağırlıklı ($M_w > 50 \times 10^3$), bol miktarda St (>5 mol %) içeren izotaktik PP (*i*PP) elde edilmiştir. Burada Hf/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/AlⁱBu₃ (pidilamido) sistemi α-olefin üzerine St kopolimerizasyonunu üzerine yüksek reaktivite (1.35 kg polimer/mmol_{Hf} h) göstererek, molekül ağırlığı $M_w = 102 \times 10^3$, St içeriği 8.31 mol % ve taktisite değeri [mmmm] > 99% olan ürün elde edilmesini sağlamıştır. Yan grup fonksiyonlanmış *i*PP UV ışığı ile başlatılmış tiol-en “click” kimyası ile sentezlenmiş ve sonuç ürün propilen/BSt kopolimeri iyodin-katalizli hidroalkilasyon reaksiyonu ile fonksiyonlandırılmıştır (Şekil 2.32). Sonuçlar bol miktarda St içeren propilen kopolimerin farklı fonksiyonel *i*PP materyaller üretimi için son derece önemli bir ara ürün olduğunu ispatlamıştır.



Şekil 2.32 : Propilen/BSt kopolimerizasyonu ile *i*PP ve eldesi ve *i*PP’ye polar grupların eklenmesi.

Başka bir çalışmada ise 2014 yılında Shi ve arkadaşları iyi tanımlanmış bir seri halojen fonksiyonlitesine sahip izotaktik PP’yi post metalosen (pidilamido)hafniyum/organoboron sistemi katalizörlüğünde propilen monomerinin ω-halo-α-alken ile stereospesifik kopolimerizasyonunu gerçekleştirerek sentezlemişlerdir. Çalışmada (pidilamido)hafniyum/organoboron sistemi yardımıyla gerçekleştirilen propilen/ω-halo-α-alken kopolimerizasyonu ile iyi tanımlanmış poli(propilen-ko-ω-iyodo-α-undenen eldesinin deneysel çalışmaları yapılmıştır. Bu yöntem tiol-halojen “click” kimyası tepkimesi olarak isimlendirilebilir. Üstün katalitik aktivite ile yüksek molekül ağırlıklı ($M_w > 100 \text{ kg mol}^{-1}$), unimodel molekül

ağırlığı dağılımına sahip ($M_w/M_n \approx 2$) iyodoalken gruplarına sahip *i*PP ılıman koşullarda kolaylıkla elde edilmiştir. İlginç bir şekilde propilen ve polar komonomerin yüksek izotaktik seçiciliğe ($[mmmm] > 99\%$) sahip olduğu gözlemlenmiştir. Dahası, üstün kopolimerizasyon prosesi ve kopolimer üzerindeki yüksek reaktif grupları sayesinde sonuç kopolimerin halojen grupları tiol-halojen “click” tepkimesi kullanılarak kolaylıkla farklı polar gruplara çevrilmiştir (Şekil 2.33).



Şekil 2.33 : Propilen/ ω -halo- α -alken kopolimerizasyonu ve farklı polar grupların tiol-halojen “click” tepkimesi ile zincire eklenmesi.



3. DENEYSEL KISIM

3.1 Malzemeler ve Kimyasallar

Klorlanmış polipropilen (PP-Cl, $M_{n, GPC} = 50000$ g/mol, GPC ölçümü ile tespit edilmiştir, klor kütle fraksiyonu 29-32% (m/m)) Mark Zhang Shanghai Sunking firmasından satın alındı. Azidotrimetilsilan (TMS- N_3 yanıcı kimyasal, 95%), tetrabütülamonyumflorit çözeltisi (TBAF, 1.0 M THF içinde), poli(etilen glikol) metil eter (mPEG, $M_n = 5.000$ g/mol), 4-dimetilaminopridin (DMAP, 99%), *N,N'*-disikloheksilkarbodiimit (DCC, 99%), propargil alkol (99%), ϵ -Kapolakton (ϵ -CL, 97%), kalay(II) 2-etilhekzanoat ($Sn(Oct)_2$, 92.5-100.0%), bakır(I)klorür (CuCl, 99.99%), *N,N,N',N'',N''*-pentametildietilentriamin (PMDETA, 99%), 3-dimetilamino-1-propin (97%), benzil bromür (98%), trietil amin (TEA, $\geq 99.9\%$) ve 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1-pentanol ($F_2CH(CF_2)_3CH_2OH$, $\geq 98\%$), Sigma Aldrich (Steinheim, Almanya) firmasından satın alındı ve olduğu gibi kullanıldı. 4-pentinoyik asit (98%, Alfa Aesar, Haverhill, ABD) alındığı gibi kullanıldı. Tetrahidrofuran (susuz, $\geq 99.9\%$, inhibitorsüz, Sigma Aldrich, Steinheim, Almanya), metanol (HPLC için, $\geq 99.9\%$, Sigma Aldrich, Steinheim, Almanya), toluen (susuz, 99.8%, Sigma Aldrich, Steinheim, Almanya), hekzan (susuz, 95%, Sigma Aldrich, Steinheim, Almanya), diklorometan (susuz, $\geq 99.8\%$, Sigma Aldrich, Steinheim, Almanya) ve dietil eter (analiz için EMSURE®, Sigma Aldrich, Steinheim, Almanya) distile edilmeden kullanıldı. 76-26 mm ebatındaki cam slaytlar ISOLAB firmasından satın alındı (Istanbul, Türkiye) ve daldırma ile kalıplama işleminde kullanıldı. Su temas açısı ölçümleri için ultrasafılıkta (Merck) su kullanılmıştır.

3.2 Cihazlar

FT-IR analizleri, elde edilen ara ürün ve son ürünlerin spesifik gruplarını doğrulamak amacıyla gümüş ATR aksamına sahip Spektrum Two Spectrometer (Perkin-Elmer, Waltham, USA) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 1H -NMR ölçümleri Varian 400 MHz NMR marka cihaz ile kloroform-d ($CDCl_3$) içerisinde çözülerek tetrametilsilan ($Si(CH_3)_4$) standardı varlığında gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıkları

refraktif indeks (RI) dedektörü (VE 3580, Viscotek) ve pompa modülü (GPC max, Viscotek, Houston, TX) olan jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile ölçülmüştür. Solvent akış hızı 1 ml/dk'dır. Analizlerde enjeksiyonlar için auto-sampler sistemi kullanılmıştır ve enjeksiyon hacmi 50 µL'dir. RI dedektörün kalibrasyonu dar molekül ağırlıklı PS standartı ile yapılmıştır. 35 °C'de THF eluenti akışı için kolonlar (LT5000L, Mixed, Medium Organic 300x8 mm and LT3000L, Mixed, Ultra-Low Organic 300x8 mm) guard kolon (TGuard, Organic Guard Column 10x4.6 mm) ile birlikte kullanılmıştır. Viscotek OmniSEC Omni-01 programı çıkan dataları analiz etmek için kullanılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri polimerlerin hem erime sıcaklıkları T_m hem de camsı geçiş sıcaklıklarını tespit etmek için gümüş aksamı Perkin-Elmer marka (Waltham, USA) cihaz ile yürütülmüştür. Cihazdaki analizler 10 mL /dk azot gazı akışında ve 10 °C/dk ısıtma oranı ile gerçekleştirilmiştir. Su temas açısı (WCA) ölçümleri KSV Attension Theta Optical Tensiometer (CAM-200, Vastra Frolunda, Sweden) cihazı yardımıyla kromatografi için kullanılan su (LC-MS Grade) ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. PP-Cl, PP-N₃, F-Al ve PP-F için topografik ve morfolojik görüntüler 20000X büyütülerek SEM FEI tip Inspect S50 marka SEM ile alınmıştır. Numunelerin kimyasal kompozisyonu SEM içerisinde bulunan EDS dedektörü ile saptanmıştır. Yine elde edilen fimlerin yüzey topografi analizleri taşınabilir tip AFM (ezAFM Nanomagnetics Instruments, Türkiye) cihazı ile tappin mod uygulanarak yürütülmüştür (512x512 pixel). Örneklerin AFM mikrofotografıları oda koşullarında 2 Hz. tarama hızında 5 µm × 5 µm'lik alandan alınmıştır. Alan başına ortalama pürüzlülük (rms) değerleri ezAFM analiz yazılımının 3.23 versiyonu kullanılarak tespit edilmiştir.

3.3 Sentezler ve Polimerizasyonlar

3.3.1 Azit fonksiyonlandırılmış polipropilen için genel prosedür (PP-N₃)

Tipik azitleme prosedürüne göre [88]; PP-Cl (1.0 g, 2×10^{-2} mmol) THF (5 mL) içerisinde çözülmüş ve 20 mL hacimli, tek boyunlu, dibi düz ve manyetik olarak karışabilen balık içeren cam balona aktarılmıştır. Daha sonra TMS-N₃ (0.2 mL, 1.7 mmol) ve TBAF (0.5 mL, 1.5 mmol) sıralı bir şekilde damla damla karışıma eklenmiştir. Karışım hiç beklemeden 10 dk. boyunca azot gazından geçirildikten sonra ağzı sıkıca kapatılıp 24 saatliğine 60 °C'ye getirilmiş yağ banyosunda hızlı karışıma

bırakılmıştır. Reaksiyon süresi sonrası elde edilen PP-N₃ çözeltisi yaklaşık 10 kat fazla soğuk metanolde çöktürülmüştür. Çökelti son olarak filtre edildikten sonra kuruması için oda sıcaklığında vakum etüvünde bir gün boyunca bekletilmiştir. (Verim = 90%, $M_{n,GPC} = 50000 \text{ g.mol}^{-1}$)

3.3.2 Alkin fonksiyonlandırılmış poli(ϵ -kaprolakton) sentezi (PCL-Alkin)

Alkin fonksiyonlandırılmış poli(ϵ -kaprolakton)'un sentez prosedürü daha önceden literatürde yapılmış çalışmalar baz alınarak gerçekleştirilmiştir [89]. Kısaca, monomer ϵ -kaprolakton (5 mL, 47 mmol), başlatıcı propargil alkol (0.1 mL, 1.2 mmol) ve katalist Sn(Oct)₂ (pastör pipeti ile 3 damla) 5 mL toluen içerisinde çözüldükten sonra alevle iyice kurutulmuş, içerisinde manyetik balık bulunan 20 mL' lik tek boyunlu dibi düz balona aktarılmıştır. Polimerizasyon 18 saat süre boyunca 110 °C'de gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sonunda karışım yaklaşık 10 kat fazla soğuk heksanda çöktürülmüştür. Elde edilen çözelti filtre edildikten sonra vakum altında 24 saat boyunca bekletilmiştir. (Verim = 61%, $M_{n,teo} = 2800 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{n,GPC} = 3100 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{n,NMR} = 2700 \text{ g.mol}^{-1}$)

3.3.3 Alkin fonksiyonlandırılmış poli(etilen glikol) metileter sentezi (PEG-Alkin)

Alkin fonksiyonlandırılmış poli(etilen glikol) metil eterin sentez prosedürü daha önceki literatüre göre gerçekleştirilmiştir [90]. Kısaca, mPEG'in (3 g, 0.6 mmol) 25 mL CH₂Cl₂'deki çözeltisi ile 10 mL CH₂Cl₂'deki 4-pentinoyik asit (0.22 g, 2.25 mmol), DMAP (0.09 g, 0.75 mmol) ve DCC (0.45 g, 2.25 mmol) çözeltisi içinde manyetik balık bulunan tek boyunlu, dibi düz balona eklenmiştir. Elde edilen final çözelti 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışıma bırakılmıştır. Reaksiyon süresi sonrası elde edilen PEG-Alkin çözeltisi süzülükten sonra çözücüsü buharlaştırıldı. Süzülen çözelti metanol/CH₂Cl₂ çözücü sistemi vasıtası ile silika kolondan geçirilerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Nihai olarak uygun olduğu belirlenen fraksiyonlar birleştirilmiş ve evaporatör yardımı ile çözücüler uzaklaştırıldıktan sonra PEG-Alkin saf olarak elde edilmiştir. (Verim= 48%, $M_{n,teo} = 5100 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{n,GPC} = 4200 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{n,NMR} = 5500 \text{ g.mol}^{-1}$).

3.3.4 Polipropilen bazlı aşı kopolimerlerin CuAAC “click” kimyası ile sentezi (PP-aşı-PCL ve PP-aşı-PEG)

Önceden 50 °C'ye getirilmiş manyetik karıştırıcı içeren balona; PP-N₃ (0.5 g, 1×10⁻² mmol), PCL-Alkin (0.48 g, 1×10⁻¹ mmol) veya PEG-Alkin (0.5 g, 1×10⁻¹ mmol), ligand PMDETA (6.3 µL, 3×10⁻² mmol) ve katalist CuCl (3 mg, 3×10⁻² mmol) eklenip THF (15 mL) içerisinde çözülmüştür. Daha sonra reaksiyon çözeltisi 10 dk. boyunca azottan geçirilip 24 saatlik süre boyunca karışıma bırakılmıştır. Bu süre sonrası final çözelti THF ile seyreltildikten sonra metal tuzlarından uzaklaştırmak için nötral alüminadan geçirilmiştir. Evaporasyon sonrası konsantre edilen eluent yaklaşık 10 kat soğuk metanolde çöktürüldükten sonra süzülüp oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

3.3.5 3-dimetilamino-1-propinin quaternizasyon reaksiyonu (QAS-Alkin)

Daha önce alev ile iyice kurutulmuş manyetik karıştırıcı balık içeren tek boyunlu 50 mL'lik balona 20 mL toluen içerisindeki 3-dimetilamino-1-propin (2 mL, 18.5 mmol) ve benzil bromür (6 mL, 50 mmol) eklenmiştir. Bu reaksiyon çözeltisi 50 °C'ye getirilmiş yağ banyosunda 72 saat boyunca karışıma bırakılmıştır. Reaksiyon süresi sonrası, kuaternize amonyum tuzu filtreden geçirildikten sonra 24 saat süre ile vakum altında kurutulmuştur.

3.3.6 Antibakteriyel polipropilenin CuAAC “click” kimyası ile sentezi (PP-QAS)

Manyetik karıştırıcı balık içeren 50 mL'lik balon içerisine; 15 mL THF/DMF (1:1) karışımı içerisinde çözülen PP-N₃ (3 g, 0.06 mmol), QAS-Alkin (0.21 g, 1.8 mmol), PMDETA (50 µL, 0.25 mmol) ve CuCl (3 mg, 0.03 mmol) aktarılmıştır. Daha sonra vakumla degaze edilmiş karışım 10 dk. boyunca azot gazından geçirildikten sonra balonun ağzı sıkıca kapatılmıştır. Ağzı kapatılan balon 50 °C'ye getirilmiş yağ banyosunda 24 saat boyunca reaksiyon için karışıma bırakılmıştır. Verilen reaksiyon süresi sonunda karışım THF ile seyreltilmiş ve metal tuzu kalıntılarından uzaklaştırılmak için nötral alüminadan geçirilmiştir. Sonuç eluent evaporasyon işlemi ile konsantre edildikten sonra soğuk metanolde çöktürülmüş ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca kuruması için vakum etüvünde bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen PP-QAS ve PP-Cl'nin THF içerisindeki çözeltisi konsantrasyonları 100 mg/ml olacak

şekilde hazırlanmıştır. Ardından çözeltiler petri kabına yayılmış ve çözücüsünün uçması için oda sıcaklığında 2 günlüğüne bekletilmiştir. 2 günün sonunda oluşan polimerik filmler antibakteriyel test için petri kabından spatül yardımıyla alınmıştır.

3.3.7 Alkin fonksiyonlu florlu bileşiğin sentezi için genel prosedür (F-AI)

Alkin fonksiyonlu florlu bileşiğin (F-AI) sentez prosedürü şu şekildedir; kısaca, alev yardımı ile iyice kurutulmuş ve içerisinde manyetik karışan balık içeren 25 mL'lik tek boyunlu balon içerisine 4 mL CH_2Cl_2 'de çözülmüş 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1-pentanol (52 μL , 0.03 mmol) ve 6 mL CH_2Cl_2 'de çözülmüş 4-pentinoyik asit (0.09 g, 0.9 mmol), DCC (0.186 g, 0.9 mmol) ve DMAP (0.036 g, 0.3 mmol) aktarılmıştır. Oluşan çözelti 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışıma bırakılmıştır. Reaksiyon süresi sonrasında elde edilen F-AI kolon kromatografisi ile saflaştırılmış ve koyu beyaz renkte viskoz sıvı olarak elde edilmiştir [90]. (verim: 39%)

3.3.8 Florlanmış polipropilenin CuAAC “click” kimyası ile sentezi için genel prosedür (PP-F)

Daha önce 50 °C'ye getirilmiş ve içerisinde manyetik karışan balık bulunan 25 mL'lik balona PP-N₃ (1.5 g, 3×10^{-2} mmol), F-AI (0.1 g, 0.3 mmol), ligand PMDETA (190 μL , 0.9 mmol) ve katalist CuCl (90 mg, 0.9 mmol) eklenip THF (40 mL) içerisinde çözülmüştür. Bu şekilde hazırlanan çözelti vakumla degaze edildikten sonra 10 dk. boyunca azot gazından geçirilmiştir. Ağız sıkıca kapatılan reaksiyon balonu 24 saat boyunca yağ banyosunda karışmaya bırakılmıştır. Verilen reaksiyon süresi sonunda final çözelti THF ile seyreltilip metal tuzu artıklarından ayrışması için nötral alüminadan geçirilmiştir. Kolondan geçirilen eluent evaporatör yardımı ile konsantre edilmiş ve soğuk metanolde çöktürülüp süzülükten sonra iyice kuruması için oda sıcaklığında 24 saat boyunca vakum etüvünde bekletilmiştir.

3.3.9 Alkin fonksiyonlu poli(L-laktit) sentezi için genel prosedür (PLA-Alkin)

Bu sentez için içerisinde manyetik karıştırıcı bulunan 50 mL'lik çift boyunlu bir balona 8 mL susuz toluen içerisinde 104 μL (1.8 mmol) PA, 0.6 mL (1.8 mmol) Sn(Oct)₂ ve 12 mL susuz toluen içerisindeki 4 g (27.7 mmol) LLA eklenmiştir. Daha sonra reaksiyon çözeltisi ile doldurulmuş balon 2 dakika boyunca argonz gazından geçirilip

ağız kapatıldıktan sonra 90 °C'ye getirilmiş yağ banyosunda 24 saat boyunca karıştırılmaya bırakılmıştır. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirilmiş ve metanolde çöktürülmüştür. Elde edilen çözelti filtre edildikten sonra vakum altında 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

(Verim: 78.7%, $M_{n,GPC} = 6500 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{n,theo} = 1745 \text{ g.mol}^{-1}$)

3.3.10 Polipropilen-*aşı*-poli(L-laktit) kopolimerlerinin CuAAC “click” kimyası ile sentezi için genel prosedür (PP-*aşı*-PLA)

0.66 g (10^{-2} mmol) PP-N₃, 0.33 g (5×10^{-2} mmol) of PLA-Alkin, 43 mg (0.3 mmol) Cu(I)Br ve 63 µL (0.3 mmol) PMDETA 4 mL toluende tek boyunlu ve manyetik karıştırıcı içeren bir balon içerisinde çözülmüştür. Reaksiyon karışımı 2 dakika boyunca argon gazından geçirildikten sonra ağız sıkıca kapatılan balon 24 saat boyunca oda sıcaklığında şiddetli karışıma maruz bırakılmıştır. Verilen reaksiyon süresi sonrası reaksiyon karışımı yaklaşık 10 kat daha fazla soğuk metanolde çöktürülmüştür. Elde edilen çökelti 15 mL THF ile seyreltildikten sonra reaksiyon sonrası kalan bakır komplekslerinden arındırılmak için nötral alüminadan geçirilerek saflaştırılmıştır. Sonuç ürün filtrasyon ile izole edildikten sonra vakum altında 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır (PP-*aşı*-PLA-1). (Verim = 64.9%, $M_{n,GPC} = 111200 \text{ g.mol}^{-1}$). PP-*aşı*-PLA-2 örneği ise aynı deneysel koşullarda 0.66 g of PLA-Alkin (10^{-1} mmol) olacak şekilde sentezlenmiştir. (Verim = 70.3%, $M_{n,GPC} = 141500 \text{ g.mol}^{-1}$)

3.3.11 Polimerik kaplama ve su temas açısı ölçüm prosedürleri

Tez çalışmaları boyunca PP-Cl'nin yanısıra elde edilen PP-*aşı*-PCL, PP-*aşı*-PEG, PP-F, PP-*aşı*-PLA-1, PP-*aşı*-PLA-2 ve bu polimerlerin sentezinde kullanılan PP-N₃, PCL-Alkin, PEG-Alkin, F-Al ve PLA-Alkinin belli kaplama yöntemlerinden sonra su temas açısı ölçümleri değerlendirilmiştir. Kaplamalar için el yapımı mekanik daldırarak kaplama cihazı kullanılmıştır. Bu kapsamda bu polimerlerin THF içerisinde 150 mg/ml konsantrasyonlarında çözeltileri hazırlanmıştır. Polimer çözeltileri daha sonra önceden kromik asit ile temizlenmiş ve distile su ile iki kez yıkanarak bir gün boyunca kuruması için 100 °C'deki vakum etüvünde bekletilmiş düz cam slaytlara (76×26 mm) kaplanmıştır (daldırma oranı: 87 mm/dk, daldırma süresi: 1 dk.). Polimerler ile kaplı cam slaytlar daha sonra solventin iyice uzaklaşması için en az bir gün desikatörde bekletilmiştir. Denge (θ_e), ileri (θ_a) ve geri (θ_r) su temas açıları ölçümleri Merck

saflıkta su kullanarak açık hava ortamında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 5µL hacmindeki su damlası θ_e ölçümleri için kullanılmıştır ve ölçüm sırasında damla iğne ucundan tamamen uzaklaştırılmıştır. θ_a ölçümleri sırasında su damlacığı 3 µL olacak şekilde oluşturulmuş ve ölçüm esnasında iğne ucu damla ile bir aradayken kontrollü bir şekilde su eklenerek 8 µL' lik hacime çıkarılmıştır. θ_r ölçümleri yine aynı metot ile fakat başlangıç damla hacmi 8 µL'den 2.5 µL'ye düşürülerek gerçekleştirilmiştir. Su temas açısı ölçümlerinin kesin sonucu için her numuneden en az 5 farklı alan analiz edilmiştir.

3.3.12 Antibakteriyel test prosedürü

Tez çalışmaları boyunca *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (Gram-pozitif) ve *Escherichia coli* ATCC 25922 (Gram-negatif) bakteri kültürleri, besiyerlerinde (nutrient agar slants) geliştirilmiş ve 4 °C'de depolanmıştır. Agar slanttan alınan bir tam loop bakteri 15 ml' lik triptik besiyerindeki steril santrifüj tüpüne alınmış ve 24 saatliğine 35 °C'de inkübe edilmiştir. Antibakteriyel test için, test süspansiyonu oluşturmak amacıyla elde edilen bakteri kültürleri 10^6 CFU/ml'ye seyreltilmiştir. PP bazlı örnekler test için 1x1 cm ebatındaki parçalara ayrılmıştır. Daha sonra parçalar 15 ml steril tüplere aktarılmış ve üzerine 2 ml test süspansiyonu eklenip inkübatör içerisinde 24 saat boyunca 35 °C'de çalkalanmıştır. Analiz boyunca *S. aureus* and *E.coli* 'nin kupon içermeyen test süspansiyonları kontrol örneği olarak kullanılmıştır. 24 saatlik temas süresi sonrası her örnekten alınan bir seri dilüsyon PCA (plate count agar) yüzeylere yayılmıştır. PCA yüzeyler de 24 saat boyunca 35 °C'de inkübe edilerek koloniler biriktirilmiştir. Analizler kesin sonucu bulmak üzere iki kez tekrarlanmıştır.

3.3.13 Biyobozunurluk prosedürü

PP-C1 ve elde edilen PLA-Alkin, PP-aşı-PLLA-1 veya PP-aşı-PLLA-2 numunelerinin biyobozunma davranışları enzimatik degradasyon çözeltisi içerisinde yüzde kütle kalıntıları ölçümü esaslı ile in-vitro olarak olarak gözlemlenmiştir. Enzimatik degradasyon deneyleri 1 mg/mL lipaz enzimi içeren 0.01 M fosfat tampon çözeltisinde (PBS, pH= 7.40) gerçekleştirilmiştir. Bir materyalin ester bağlarına olan degradasyon etkisi bilindiğinden deneylerde lipaz enzimi kullanılmıştır [91]. Prosedürde hassasça

0.1 g olarak tartılmış her örnek 8 mL degradasyon çözeltisine eklenmiş ve 37 °C’de sabit bir şekilde çalkalanarak inkübe edilmiştir. Daha sonra numuneler de-iyonize su ile yıkanıp 50 °C’deki vakum fırınında 24 saat boyunca hassas tartım için kurumaya bırakılmıştır. Deney boyunca bu döngü 10 gün başına takip edilerek 90 gün sonunda sonlandırılmıştır. Her 10 gün başına numunelerin kütle kalıntıları aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Kütle kalıntısı (\%)} = 100 - [(W_o - W_d) / W_o] \times 100 \quad (3.1)$$

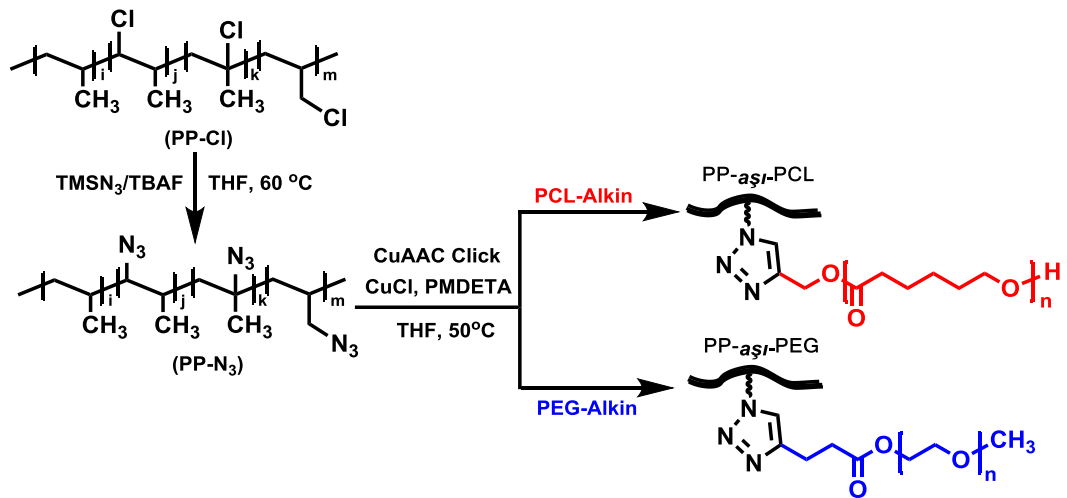
Bu formülde W_o and W_d sırası ile numunelerin başlangıç kütlesini ve her 10 günlük degradasyon sonundaki kütlesini ifade etmektedir.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

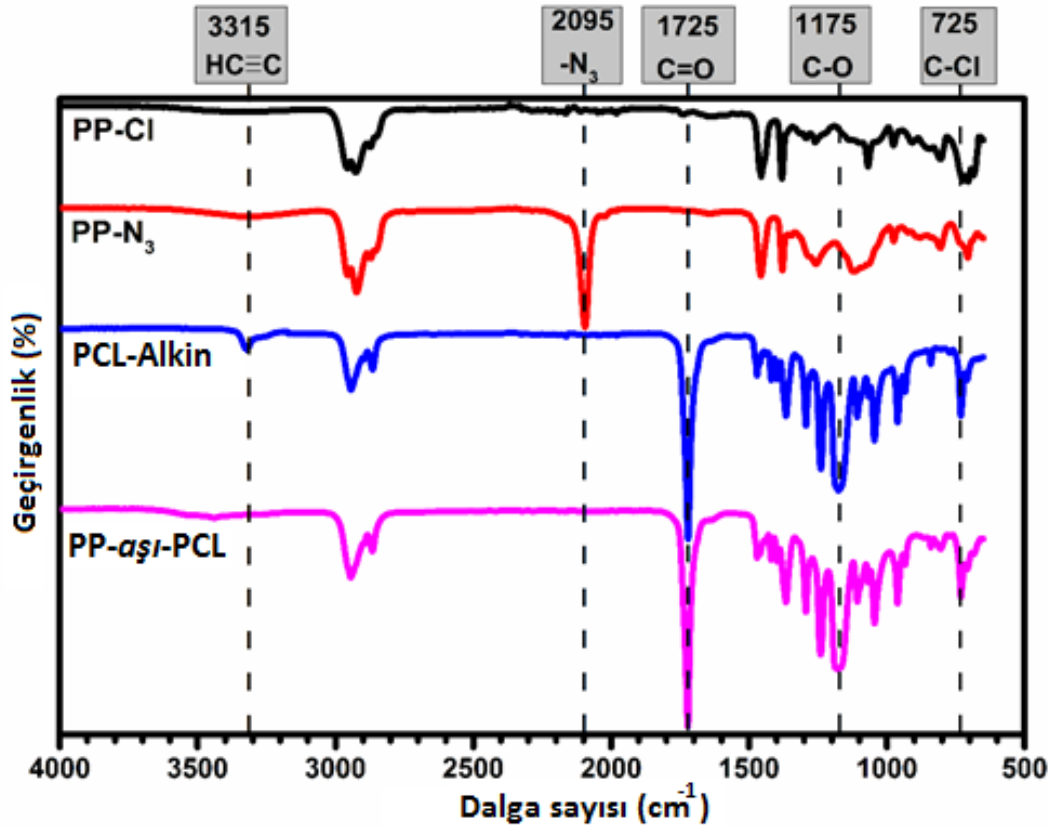
4.1 Polipropilen Bazlı Aşı Kopolimerlerin CuAAC “click” Kimyası ile Sentezi ve Karakterizasyonu

Çok uzun zamandan beri birçok uygulama alanı için hazırlanan farklı topolojilere sahip aşı kopolimerler, lineer polimerik zincire rastgele ve farklı kompozisyonlarda polimer bağlanmış segmentli kopolimerlerin genel tipidir. Lineer polimerlerle karşılaştırıldığında, üstün mekanik, termal ve çözelti özelliklerinden dolayı sürfaktan, nanotaşıyıcı, emülsifiye edici, biyosensör, uyumlaştırıcı, direnç malzemesi ve termoplastik elastomer olarak daha geniş uygulama alanı bulmaktadır [71]. Genel olarak aşı kopolimerlerin sentezine yönelik; (i) grafting through veya makromonomer metodu, (ii) grafting from ve (iii) grafting onto olmak üzere üç tip yöntem vardır [92-93]. “Click” kimyası tepkimelerinin keşfinden sonra, grafting onto metodu diğerlerine göre çok daha uygulanabilir hale gelmiştir. Bu tepkimeler sayesinde aşı kopolimer sentezi için zayıf seçicilik, düşük aşılama etkinliği ve farklı fonksiyonel gruplara toleransının olmaması gibi zorluklar kolaylıkla elemin edilmiştir. Tez çalışmaları kapsamında ise ana zincir PP olacak şekilde, PP-aşı-PCL ve PP-aşı-PEG kopolimerleri CuAAC “click” kimyası ile başarılı bir PP-Cl’den başlayarak şekilde elde edilmiştir (Şekil 4.1).

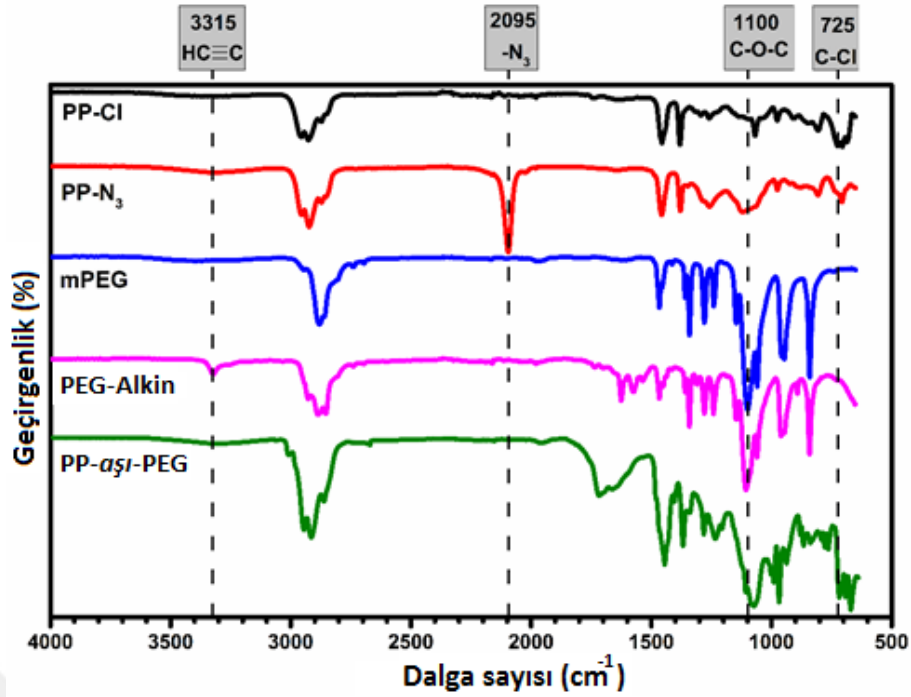


Şekil 4.1 : PP-Cl’den başlayarak CuAAC “click” kimyası yardımı ile polipropilen bazlı aşı kopolimerlerin eldesi.

Elde edilen PP-*aşıl*-PCL ve PP-*aşıl*-PEG kopolimerlerin ve ara aşamalarda sentezlenen polimerlerin yapısı ilk olarak FT-IR and ¹H-NMR spektroskopileri ile doğrulanmıştır. Şekil 4.2 ve 4.3'te görüldüğü üzere azidasyon reaksiyonu sonrası 730 cm⁻¹'deki PP-Cl'nin C-Cl karakteristik piki ortadan kaybolurken 2095 cm⁻¹'deki keskin -N₃ piki ortaya çıkmıştır. Dahası her iki spektrumda da halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen PCL-Alkin veya esterifikasyon reaksiyonu sonrası elde edilen PEG-Alkin polimerlerinin alkin titreşim piklerinin 3315 cm⁻¹'de ortaya çıktığı görülmektedir. FT-IR analizlerine göre, PP-*aşıl*-PCL için 1725 cm⁻¹'de ortaya çıkan >C=O pikinin yanısıra azit ve alkin piklerinin tamamen kaybolması sentezlenmek istenen kopolimerin başarılı bir şekilde oluştuğunu kanıtlamıştır. Diğer taraftan PP-*aşıl*-PEG için 1100 cm⁻¹'deki eterik C-O-C ve 1175 cm⁻¹'de gözlemlenen -C-O piklerinin yanısıra yine tüm azit ve alkin pilerinin kayboluşu arzu edilen kopolimerin oluşumunu kanıtlamıştır.



Şekil 4.2 : PP-Cl, PP-N₃, PCL-Alkin ve PP-*aşıl*-PCL'nin FT-IR spektralleri.



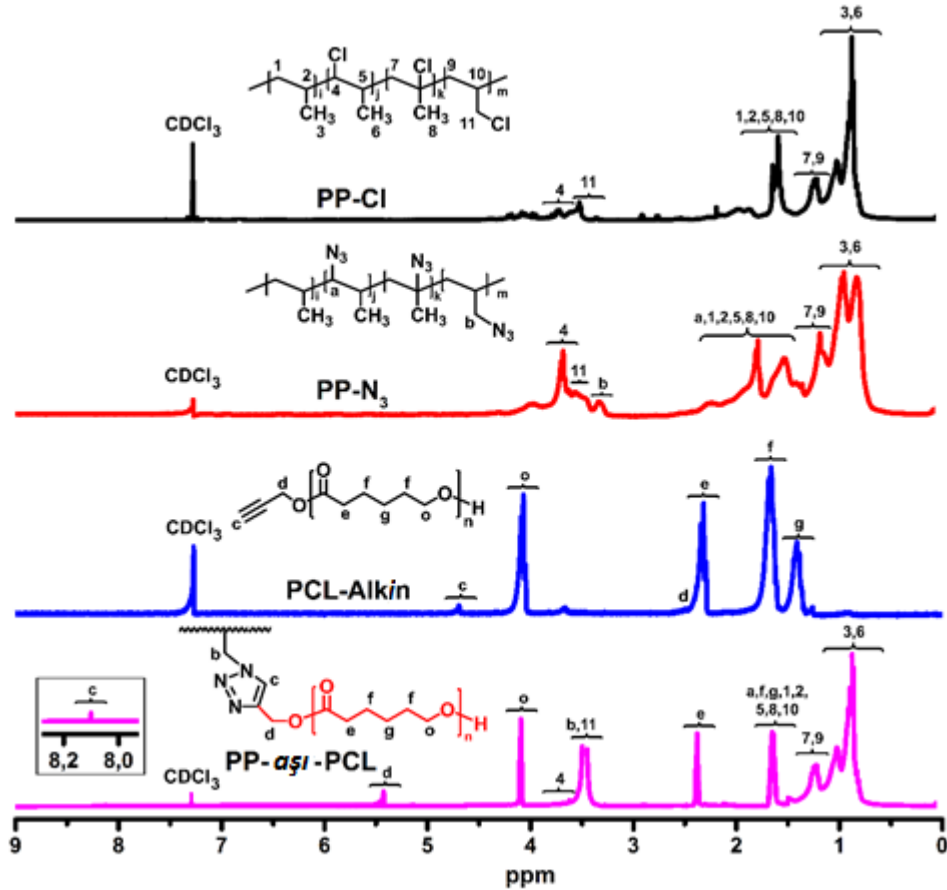
Şekil 4.3 : PP-Cl, PP-N₃, mPEG, PEG-Alkin ve PP-aşı-PEG'in FT-IR spektralleri.

PP bazlı kopolimerlerin ve ara ürünlerin kimyasal yapılarını aydınlatmak için daha sonra ¹H-NMR çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4 ve 4.5'te resmedildiği gibi PP-Cl'ye ait iki ana tip proton mevcuttur. Bunlar; -Cl bağlı karbonlara ait protonlar (-CH₂-Cl and -CH-Cl) ve ana zincirin alifatik protonlarıdır (-CH₂- and -CH-). Alifatik protonlar (1-3 ve 5-10) 1.71 ve 2.81 ppm civarında ortaya çıkarken, diğer protonlar (4 and 11) 3.55 ve 3.68 ppm civarında gözlemlenmiştir [32]. Azitleme prosesi sonrası -N₃ bağlı karbonlara ait yeni pikler (a ve b) 2.24 ve 3.22 ppm civarında ortaya çıkarken, reaksiyona girmemiş -Cl bağlı karbonlara ait protonlar (4 ve 11) PP-N₃ numunesinde hala gözlemlenmeye devam etmiştir. PCL-Alkin ve PP-aşı-PCL kopolimerine ait ¹H-NMR spektrası Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Figürde görüldüğü üzere karakteristik azit ve alkin piklerinin kayboluşu ve PCL-Alkinin 4.7 ppm'deki metin protonu piki (c) ve 2.5 ppm'deki metilen protonu pikinin (d) kaybolmasına ek olarak metin protonu piki (a) ve metilen protonu pikinin (b) kaybolması ile birlikte 8.12 ppm'deki triazol halkasına ait protonların ortaya çıkışı CuAAC "click" kimyası ile PP-aşı-PCL kopolimerinin elde edildiğinin kanıtıdır [94]. Ayrıca Şekil 4.5'e bakıldığında elde edilen diğer kopolimer olan PP-aşı-PEG'in ¹H-NMR analizi görülmektedir ve burada da benzer sonuçların ortaya çıktığından bahsedilebilir [95]. Dahası, aşı kopolimerlerin kompozisyonları her segmente ait spesifik rezonansların integrasyon oranı kullanılarak aşağıdaki denklemler (Denklem 4.1 ve 4.2) ile hesaplanmış ve Çizelge

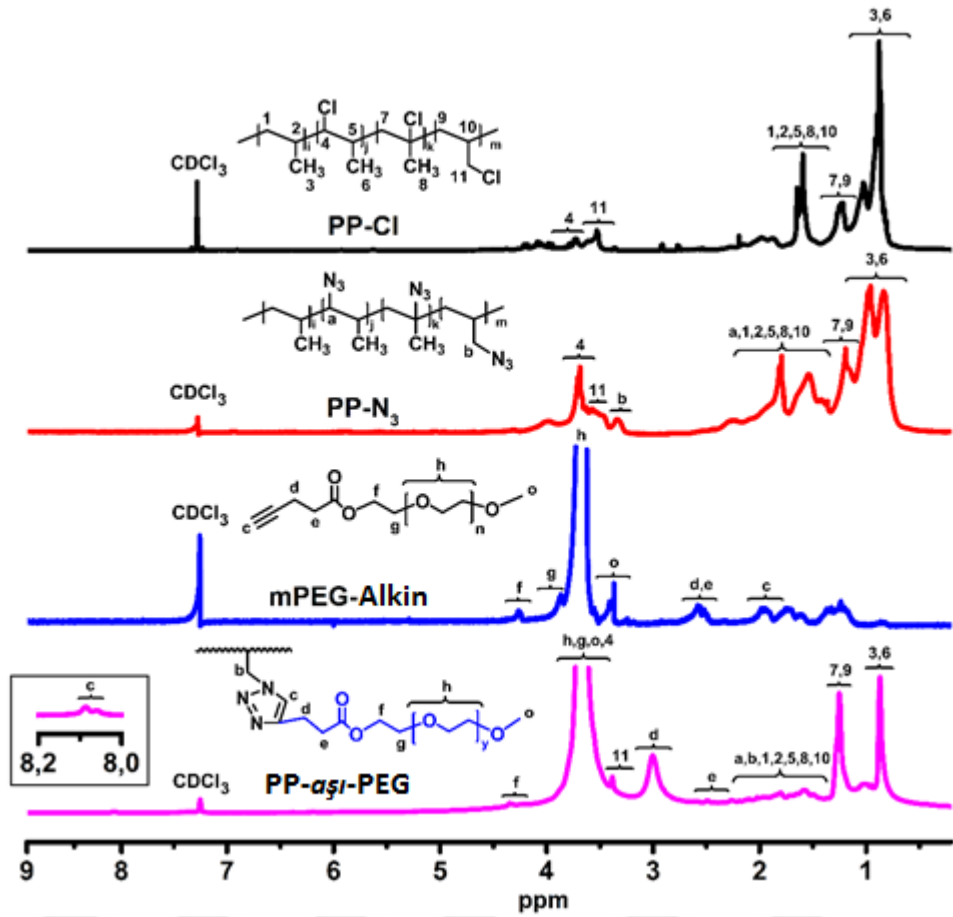
4.1’de gösterilmiştir. Demklemlerden PP-*aşı*-PCL’deki PP’ nin molar içeriği 88% bulunurken, PP-*aşı*-PEG için PP içeriği 72% bulunmuştur. Bu farklılık PEG-Alkinin kısmi olarak PEG içeriğininin daha fazla PP içeriğininin daha az olmasına neden olan uzun zincire sahip olması ile açıklanabilir. Kısacası ¹H-NMR ile ilgili yapılan tüm çalışmaların sonucu, oluşan PP-*aşı*-PCL ve PP-*aşı*-PEG’in kimyasal yapısını doğrulamaktadır.

$$PP \% = \left[\frac{\left(\frac{3 + 6 + 7 + 9}{10} \right)}{\left(\frac{0}{2} \right) + \left(\frac{3 + 6 + 7 + 9}{10} \right)} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

$$PP\% = \left[\frac{\left(\frac{3 + 6 + 7 + 9}{10} \right)}{\left[\frac{(4 + 11 + b + h + g + o) - \left(3 \times \frac{3 + 6 + 7 + 9}{10} \right)}{4} \right] + \left(\frac{3 + 6 + 7 + 9}{10} \right)} \right] \times 100 \quad (4.3)$$



Şekil 4.4 : PP-Cl, PP-N₃, PCL-Alkin ve PP-*aşı*-PCL’nin ¹H-NMR spektraları.



Şekil 4.5 : PP-Cl, PP-N₃, mPEG-Alkin ve PP-aşı-PEG'in ¹H-NMR spektraları.

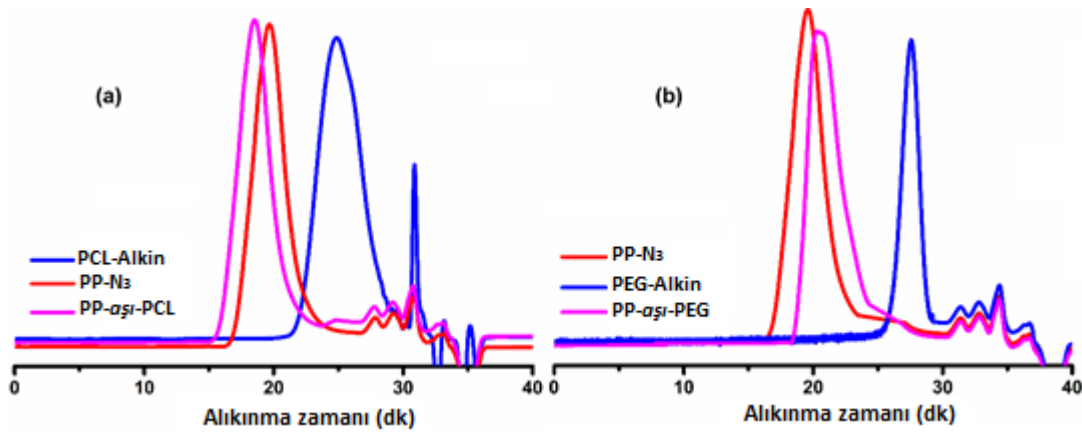
Çizelge 4.1 : PP-aşı-PCL, PP-aşı-PEG ve öncü polimerlerin molekül ağırlığı ve termal özellikleri.

Polymer	Dönüşüm. ^a (%)	M _n ^b ,GPC (g.mol ⁻¹)	Đ ^b	Komp. ^c (PP %)	T _g ^d (°C)	T _m ^d (°C)
PP-Cl	-	50000	3.21	100	39	t.e.
PP-N ₃	-	52000	3.23	100	36	t.e.
PCL-Alkin	61	3100	1.85	-	t.e.	58
PEG-Alkin	48	4200	1.21	-	t.e.	55
PP-aşı-PCL	45	88000	1.98	88	t.e.	54
PP-aşı-PEG	53	38000	2.29	72	t.e.	49

^aGravimetrik olarak hesaplanmıştır; ^bMolekül ağırlığı (M_{n, GPC}) ve dağılımı (Đ) jel geçirgenlik kromatografisi ile tespit edilmiştir; ^cKompozisyonlar Denklem 1 ve 2 kullanılarak ¹H-NMR ile hesaplanmıştır; ^dDiferansiyel taramalı kalorimetri ile tespit edilmiştir.; t.e.: tespit edilemedi.

Elde edilen aşı kopolimerlerin ve öncü polimerlerin molekül ağırlıkları ve dağılımları GPC analizleri ile tespit edilmiştir. Şekil 4.6'ya göre, hem aşı kopolimer hem de öncü

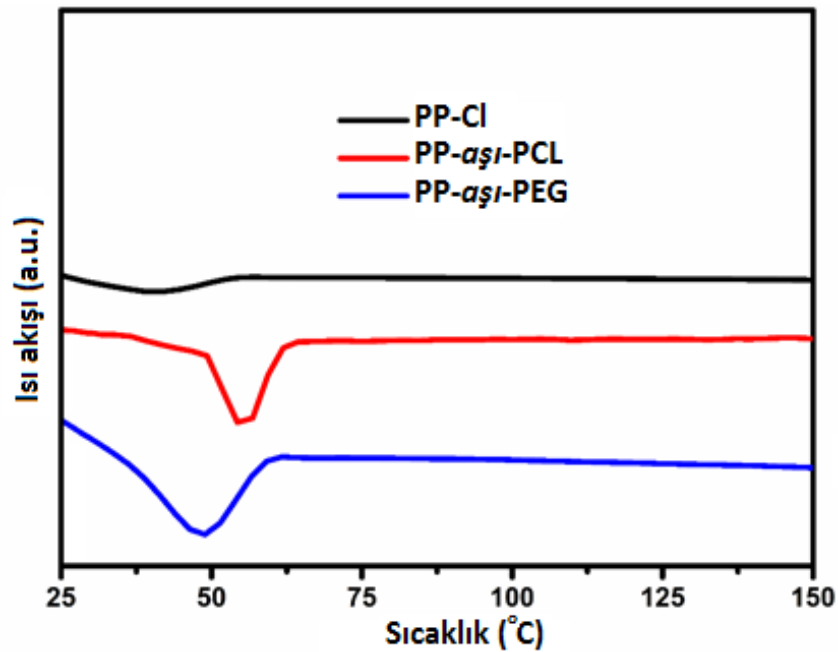
polimer örnekleri boyunsuz ve unimodel pikler göstermişlerdir. İlginç bir şekilde, “click” reaksiyonları sonrası, PP-*aşı*-PCL örneğinin GPC kromatogramı yüksek molekül ağırlığına kayarken (50000 g.mol⁻¹'den 88000 g.mol⁻¹), PP-*aşı*-PEG' e ait diğer kromatogram düşük molekül ağırlığına (50000 g.mol⁻¹'den 38000 g.mol⁻¹) kaymıştır. Bu düşüş GPC kolonundaki sabit faz ile hidrofilik PEG segmenti arasındaki güçlü etkileşim ile açıklanmaktadır [96]. Bu nedenle PP-*aşı*-PEG örneğinin molekül ağırlığı öncü polimeri olan PP-N₃'ten daha düşük seviyededir. Benzer yaklaşımlara daha önce de yayımlanmış çalışmalarda rastlamak mümkündür [97-99]. Örneğin Yağcı ve arkadaşlarının daha önceki bir çalışmasında, PSU-N₃ ve PEG (550 g.mol⁻¹)'ten başlanan iyi tanımlanmış amfifilik polisulfon-*aşı*-poli(etilen glikol) sentezinde molekül ağırlığı 21520 g.mol⁻¹'e düşmüştür [100]. Bizim çalışmamızda yine dikkat edilmesi gereken bir diğer husus ise elde edilen PP-*aşı*-PCL (Đ = 1.98) ve PP-*aşı*-PEG (Đ = 2.29) kopolimerlerinin molekül ağırlığı dağılımı PP-Cl (Đ = 3.21) örneğinden daha dar olmasıdır. Bu da şunu gösteriyor ki, iyi tanımlanmış yan zincirlerin ticari PP-Cl ile kombinasyonu elde edilen *aşı* kopolimerlerin molekül ağırlığı dağılımında istenilen düşüşe sebebiyet verebilmektedir [100]. Sonuç olarak, GPC analizleri yardımıyla elde edilmiş bu sonuçlar ile ¹H-NMR spektroskopisi tespit edilen sonuçlar bir arada düşünüldüğünde PP-Cl'den başlanarak elde edilen *aşı* kopolimerlerin başarılı bir şekilde sentezlendiği ortaya rahatlıkla anlaşılabilir.



Şekil 4.6 : PP-N₃, PCL-Alkin, PEG Alkin, PP-*aşı*-PCL ve PP-*aşı*-PEG'nin GPC kromatogramları.

Kromatografik çalışmalar sonrası elde edilen kopolimerlerin ve öncü polimer zincirinin termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile tespit edilmiştir. Burada PCL ve PEG segmentleri sırası ile -60 ve -55 °C civarında T_g ve 58

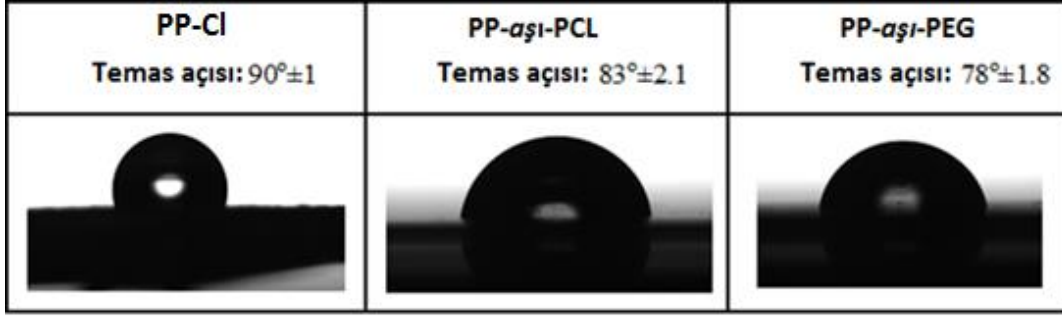
ve 55 °C civarında T_m değerlerine sahip yarı-kristalin karakteristik göstermektedirler. Şekil 4.7’de gösterildiği üzere PP-Cl ve PP-N₃ sırasıyla 39 ve 36 °C’de camsı geçiş sıcaklığı gösterirken, CuAAC “click” reaksiyonu sonrası bu T_g değerleri hem PP-aşı-PCL hem de PP-aşı-PEG örneklerinde tespit edilememiştir. Bunun sebebi olarak, bu civardaki piklerin sırası ile 54 ve 49 °C’deki PP-aşı-PCL ve PP-aşı-PEG’in erime pikleri ile çakışması gösterilebilir. Diğer taraftan PCL ve PEG segmentlerinin erime sıcaklıkları az miktarda düşük sıcaklıklara kaymıştır. Bu değişimin sebebi ise ana zincirin diğer segmentlerle karşılaştırıldığında, segmentel hareketliliğinin, polaritesinin veya rijitliğinin farklı olması olarak söylenebilir [101-102].



Şekil 4.7 : PP-Cl, PP-aşı-PCL ve PP-aşı-PEG’in DSC kromatogramları.

Aşı kopolimer örneklerinin ve PP-Cl örneğinin yüzey özellikleri oda sıcaklığında su temas açısı (WCA) analizi ile tespit edilmiştir (Şekil 4.8). İlk olarak PP-Cl kaplanmış yüzeyde yapılan analiz sonrası su damlasının yüzeydeki temas açısı literatür değerleri ile de uyuşan $90^{\circ} \pm 1$ olarak bulunmuştur [103-105]. Bu ana zincire hidrofilik PCL-Alkin (su temas açısı $65^{\circ} \pm 1.5$ olarak bulunmuştur) zinciri veya PEG-Alkin (su temas açısı $42^{\circ} \pm 1.9$ olarak bulunmuştur) aşılandığında, ilgili kopolimerlerin WCA değerleri sırası ile $83^{\circ} \pm 2.1$ ve $78^{\circ} \pm 1.8$ değerlerine düşmüştür. Kopolimerlerde gözlemlenen bu düşüşlerin sebebi su ile polimer yüzeyinde gerçekleşen etkileşimdir. Açıkça görülen PP-aşı-PEG’in daha yüksek hidrofilitesi PEG-Alkinin düşük WCA değerinden

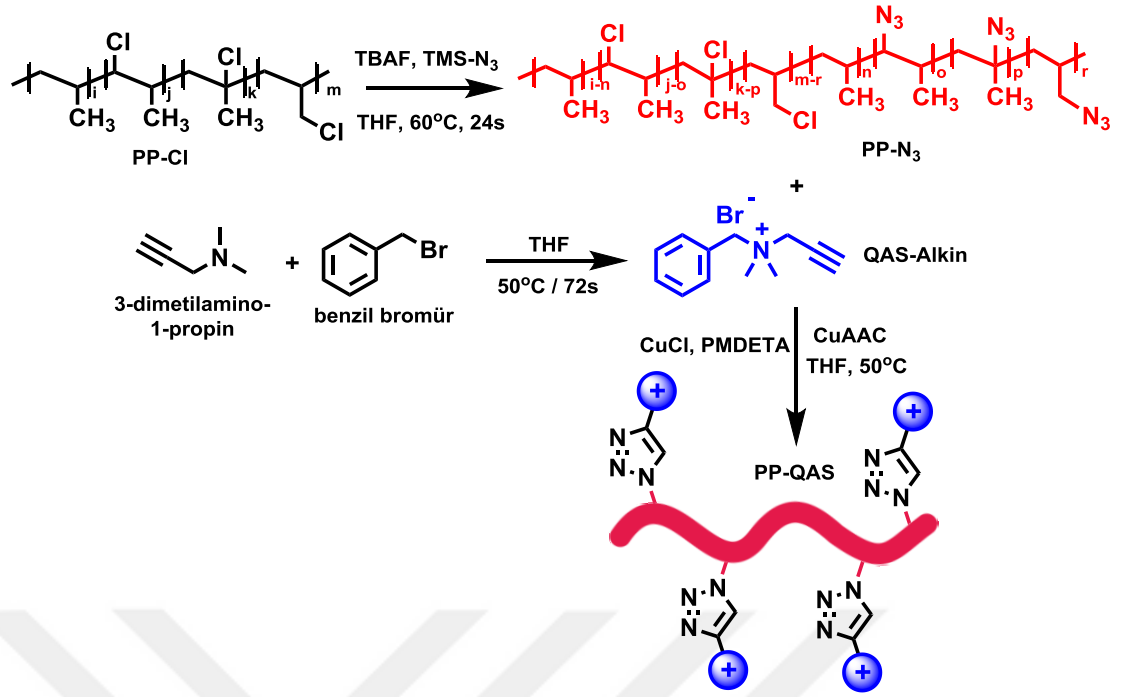
kaynaklanmaktadır [106-107]. Sonuç olarak farklı PP-Cl'ye aşılınmış farklı tipteki asılı gruplar bu polimerin ıslanabilirlik özelliklerini etkilemiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 : PP-Cl, PP-aşı-PCL ve PP-aşı-PEG yüzeyindeki damla şekli ve WCA değerleri.

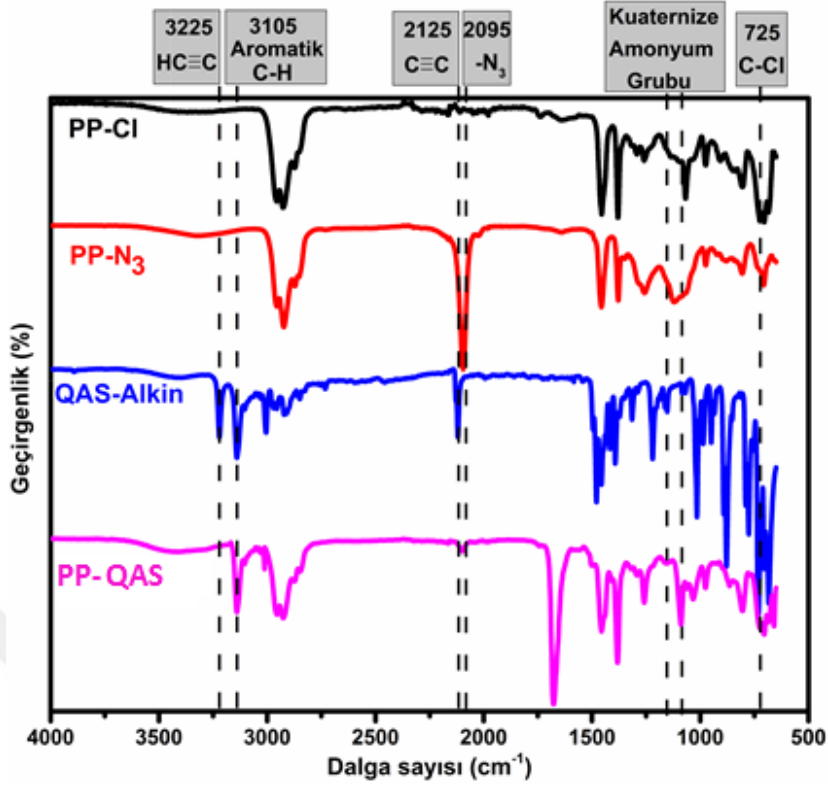
4.2 Antibakteriyel Polipropilenin CuAAC “click” Kimyası ile Sentezi ve Karakterizasyonu

Tez çalışmalarının bu kısmında kuaternize amonyum tuzu içeren PP, ticari olarak klorlanmış PP'den, CuAAC “click” kimyasının oda koşullarındaki etkililiği, hızı ve kemoseçiciliği gibi avantajlarından yararlanılarak elde edilmiştir. Şekil 4.9'da görüldüğü üzere, ilk olarak, PP-Cl'nin klor grupları (29-32% (m/m)) TBAF ve TMS-N₃ sistemi ile 60 °C'de azit gruplarına çevrilmiştir (PP-N₃). Buna ek olarak arzu edilen alkin fonksiyonlu kutarnize amonyum tuzu bağımsız olarak 3-dimetilamino-1-propin ile benzil bromürün trietilamin varlığında 50 °C'deki reaksiyonundan elde edilmiştir (QAS-Alkin). Son aşamada ise PP-N₃ ve QAS-Alkin arasında gerçekleşen “click” tepkimesi antibakteriyel özelliğe sahip PP-QAS'ın elde edilmesini sağlar.



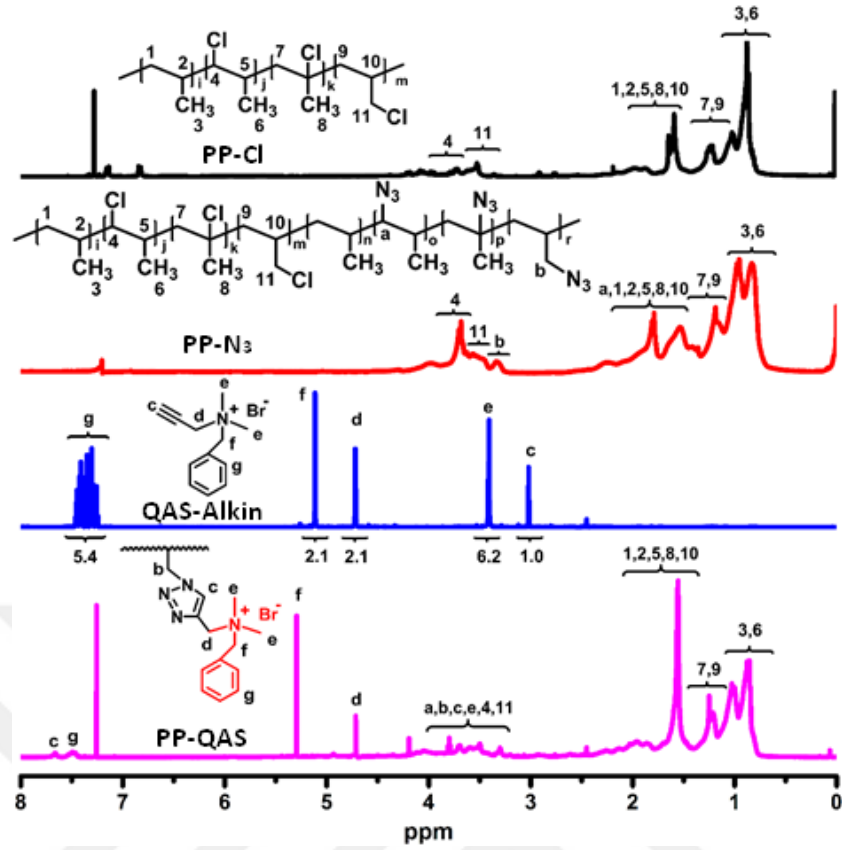
Şekil 4.9 : PP-Cl'den başlayarak CuAAC “click” kimyası yardımı antibakteriyel polipropilenin eldesi.

Elde edilen PP-QAS ve sentezi için kullanılan ara bileşiklerin kimyasal yapısı ilk olarak FT-IR spektroskopisi ile doğrulanmıştır (Şekil 4.10). Burada azitleme reaksiyonu sonrası 730 cm^{-1} civarındaki PP-Cl'nin karakteristik C-Cl bandı kaybolmuş ve 2095 cm^{-1} civarındaki -N₃ grubuna ait keskin pik net bir şekilde ortaya çıkmıştır. Buna ek olarak 3315 ve 2125 cm^{-1} 'deki karakteristik alkin pikleri, 3105 cm^{-1} 'deki aromatik pikler ve 1040 ve 1175 cm^{-1} 'deki kuarternize amonyum tuzuna ait pikler QAS-Alkin spektrumunda açık bir şekilde tespit edilmiştir [108]. CuAAC “click” tepkimesi altında, azit ve alkin piklerinin kayboluşu ile birlikte aromatik piklerin ve kuarternize amonyum tuzundan gelen piklerin varlığı PP-QAS'ın başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



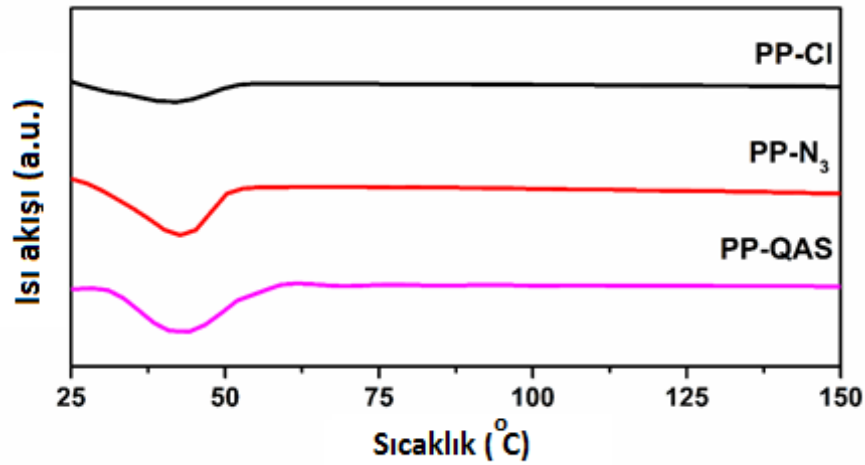
Şekil 4.10 : PP-Cl, PP-N₃, QAS-Alkin ve PP-QAS'ın FT-IR spektralleri.

¹H-NMR çalışmaları PP-QAS ve öncü bileşiklerinin bir diğer spektral doğrulanması için gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11). Daha önce de bahsedildiği üzere iki tip ana proton mevcuttur [32]. Burada ayrıca bahsedilmesi gereken nokta QAS-Alkin'in karakteristik alkin protonlarının (c ve d) ve benzil protonlarının (f ve g) tespit edilmiştir. Daha sonra gerçekleştirilen PP-N₃ ile QAS-Alkin'in CuAAC "click" reaksiyonu sonrası 3.08 ppm'deki alkin protonlarının kayboluşu ve akabinde 7.75 ppm'deki triazol halkasına ait protonların ortaya çıkışı PP-QAS'ın oluştuğunun kanıtı olmuştur [109]. Ayrıca, QAS-Alkin kaynaklı benzil protonları ve ana zincirden gelen alifatik protonlar hala gözlemlenmeye devam etmektedir.



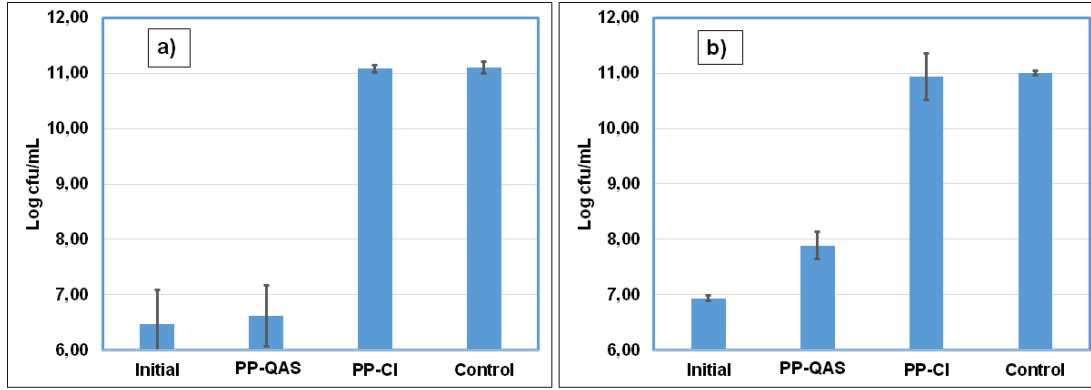
Şekil 4.11 : PP-Cl, PP-N₃, QAS-Alkin ve PP-QAS'ın ¹H-NMR spektraları.

PP-QAS'ın ve başlangıç malzemelerinin (PP-Cl ve PP-N₃) termal özellikleri oda sıcaklığı ile 150 °C arasında gerçekleştirilen DSC ölçümleri ile araştırılmıştır (Şekil 4.12). PP-Cl ve PP-N₃ sırası ile 39 and 36 °C'de camsı geçiş sıcaklığı gösterirken, elde edilen PP-QAS'ın camsı geçiş sıcaklığı 47 °C'de tespit edilmiştir [110]. Bu artışın sebebi kutaernize amonyum tuzunun polaritesi veya benzil grubunun rijitliği ile açıklanmaktadır.

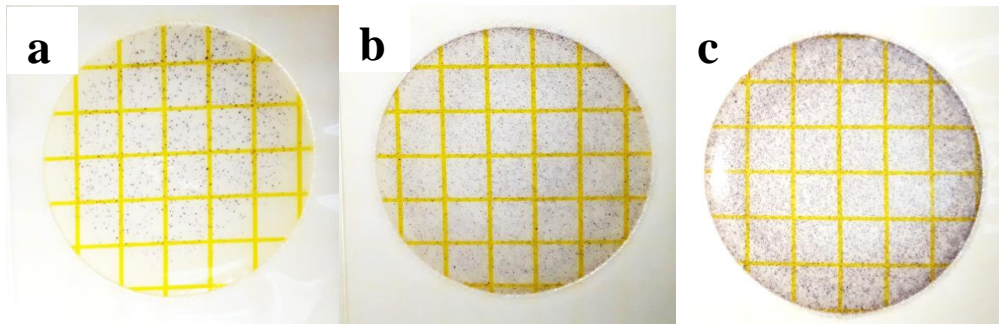


Şekil 4.12 : PP-Cl, PP-N₃ PP-QAS'ın DSC termogramları.

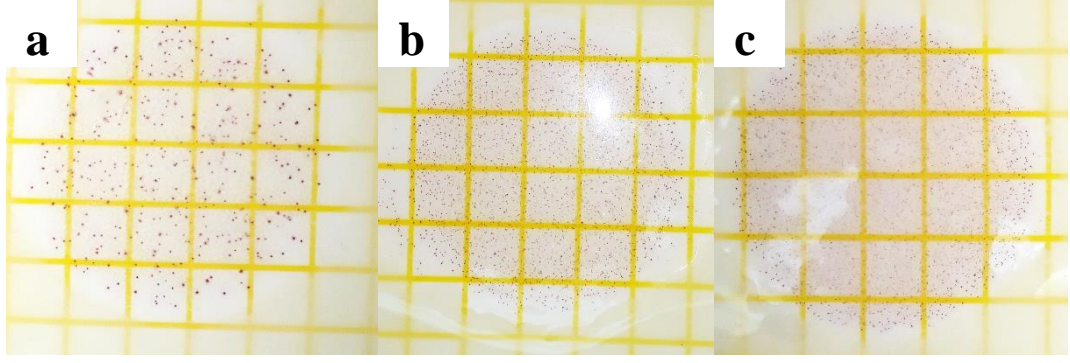
PP-Cl ve PP-QAS'ın potensiyel antibakteriyel özellikleri, tanımlanmış koşullarda (35°C'de, 24 saat inkübasyon), *S. aureus* ve *E.coli* bakteri kolonileriyle direk temas testi uygulanarak değerlendirilmiştir. Yapılan test sonucunda PP-QAS'ın PP-Cl ve kontrol örneği ile karşılaştırıldığında hem *S. aureus* hem de *E.coli* bakterilerinin üremelerini önemli derecede daha fazla ($p<0.05$) inhibe ettiği görülmüştür (Şekil 4.13a ve 4.13b). PP-QAS örneğinin *S. Aureus* birikintisinde 4 logdan daha fazla inhibisyon etkisi gözlemlenmiştir. Diğer taraftan, PP-Cl örneğinin kontrol örneği ile karşılaştırılmasında *S. aureus* ve *E.coli* birikintileri açısından azalma olmadığı ispatlanmıştır. Aynı zamanda PP-QAS'ın *S. aureus* bakterileri üzerine inhibisyon etkisinin, *E.coli* bakterilerine karşı inhibisyon etkisinden daha fazla olduğu görülmüştür (Şekil 4.14 ve 4.15).



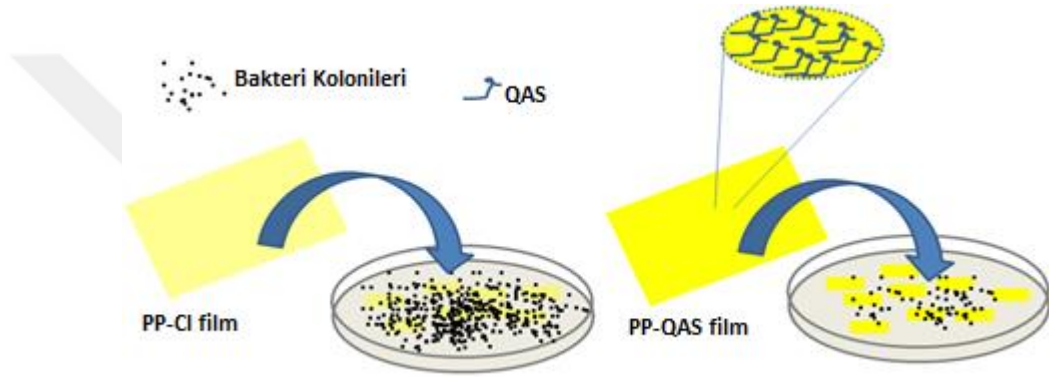
Şekil 4.13 : 24 saat boyunca 35°C'de inkübasyon sonucu antibakteriyel aktivite (a) *S.aureus* (b) *E. coli* (Başlangıç: başlangıç bakteri birikintisi, Kontrol: PP-Cl içermeyen inkübasyon ortamı).



Şekil 4.14 : 35 °C'de 24 saat inkübasyon sonrası *S.aureus* biriktirilmiş örnekler (a) PP-QAS, (b) PP-Cl, (c) Kontrol.



Şekil 4.15 : 35°C’de 24 saat inkübasyon sonrası *E. coli* biriktirilmiş örnekler (a) PP-QAS, (b) PP-Cl, (c) Kontrol.

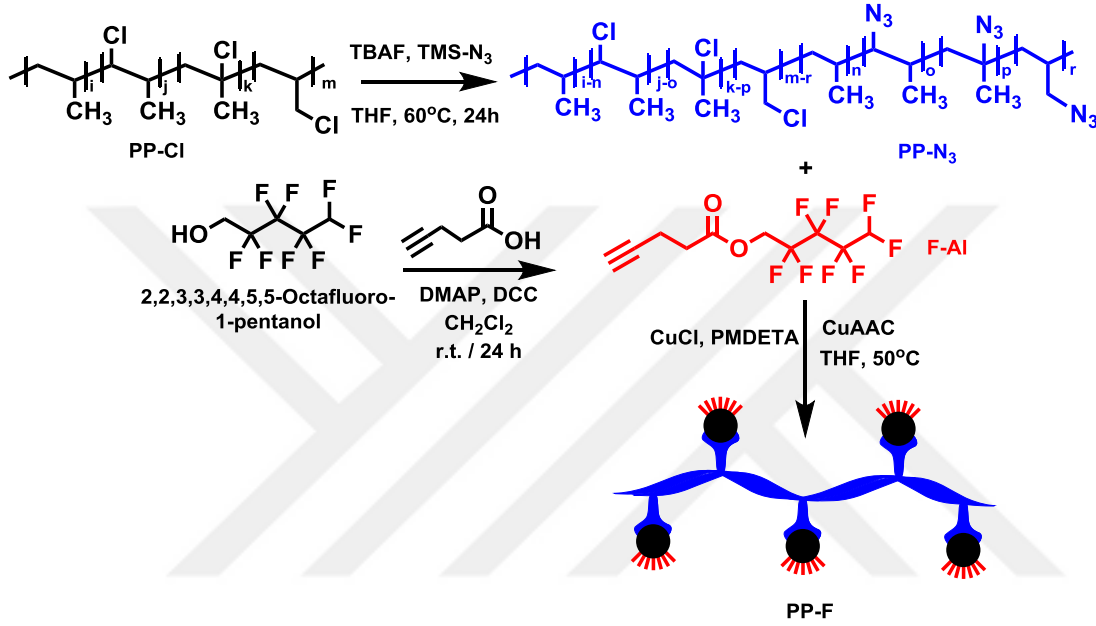


Şekil 4.16 : Elde edilen PP-QAS’ın antibakteriyel özelliğinin resmedilişi.

4.3 Florlanmış Polipropilenin CuAAC “click” Kimyası ile Sentezi ve Karakterizasyonu

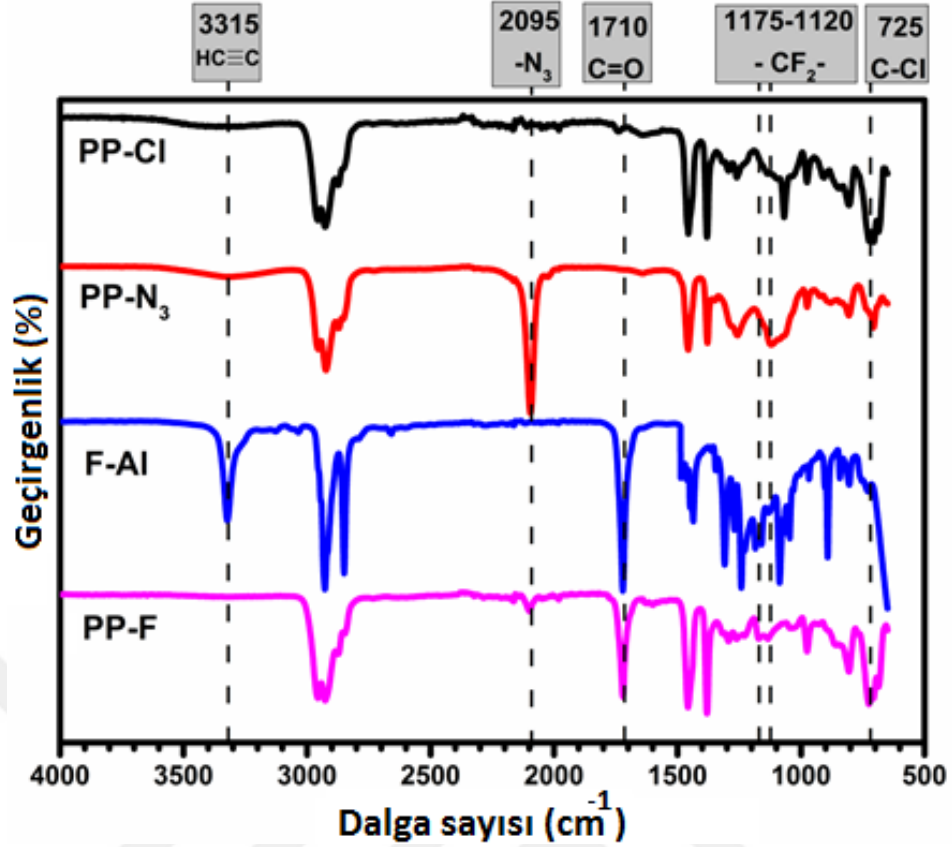
Yüksek termal stabilite, kimyasal direnç, iyi bariyer olma ve düşük yüzey enerjisine sahip olması özelliklerinden dolayı atomik flor içeren polimerler, üstün su tutma özellikleri, elektriksel yalıtkanlık, kaydırıcılık ve antitermellik derektiren uygulamalarda büyük öneme sahip olmaya başlamıştır. Literatürde flor içeren polimerlerin sentezine yönelik özellikle iki ana yöntem mevcuttur. Bunlar; i) flor içeren monmerlerin direk polimerizasyonu ve ii) Birtakım modifikasyon reaksiyonu kullanarak polimer zincirene flor içeren malzemelerin eklenmesidir. Birinci yöntem çok fazla komplike ve pahalı olduğundan çok fazla tercih edilmemektedir. Bu nedenle tez çalışmalarında yüksek verimli, seçicici ve birçok fonksiyonel grupta uyumlu olduğundan “click” kimyası ikinci yöntem olarak polipropilenin florlanması için kullanılmıştır. Bu amaçla ilk olarak PP-Cl’nin klor içeriği (29-32% (m/m)), TBAF ve TMS-N₃ yardımı ile 60 °C sıcaklıkta 24 saatlik reaksiyon sonucu azit gruplarına

çevrilmiştir (PP-N₃). Daha sonra oda sıcaklığında -OH fonksiyonlitesine sahip flor içeren bileşiğinin hidroksil grupları ile 4-pentiyonik asidin DCC ve DMAP varlığındaki esterleşme reaksiyonu sonucunda alkin fonksiyonlu florlu bileşik elde edilmiştir (F-Al). Son adımda ise spectral, termal, morfolojik, topografik ve ıslanabilirlik karakterizasyonları öncesi sentezlenmiş olan PP-N₃ ve F-Al, CuCl / PMDETA katalist sistemi varlığında 50 °C’de CuAAC “click” kimyası reaksiyonuna sokularak florlanmış polipropilen (PP-F) elde edilmiştir (Şekil 4.17).



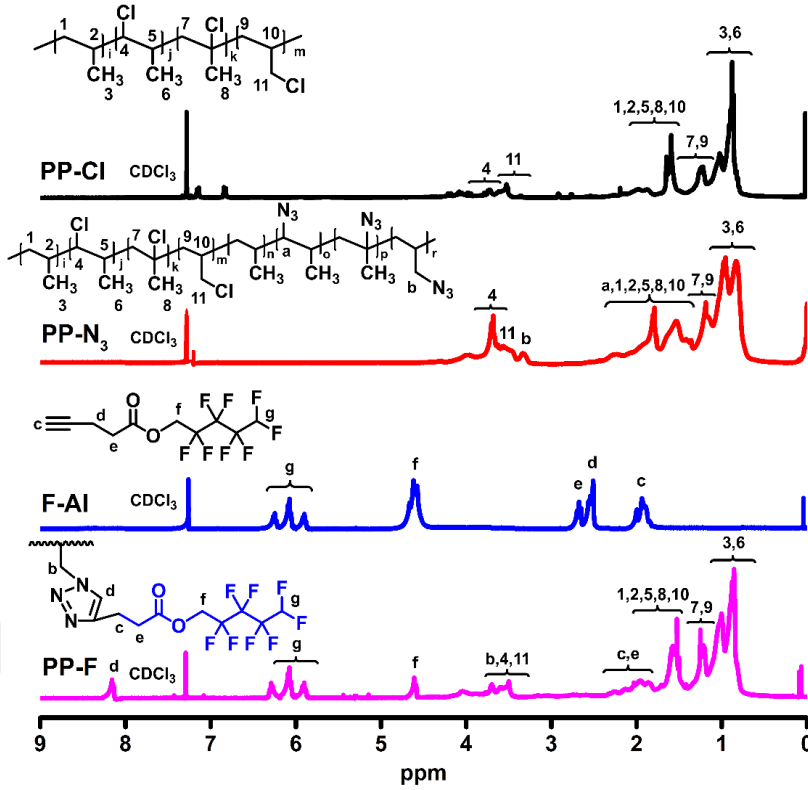
Şekil 4.17 : CuAAC “click” kimyası ile PP-N₃ ve QAS-Alkin’den PP-F sentezi.

Elde edilen PP-F ve ara aşamalarda kullanılan malzemelerin kimyasal yapısı ilk olarak FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.18’de görüldüğü üzere, azidasyon reaksiyonu sonrası PP-Cl’nin 730 cm⁻¹’deki karakteristik C-Cl piki kaybolurken, 2095 cm⁻¹’deki -N₃ gruplarına ait keskin pik ortaya çıkmıştır. F-Al’ın spektrasında ise 3315 cm⁻¹’deki alkin titreşim pikinin varlığı, 1175-1120 cm⁻¹’deki –CF₂- grubuna ait pikler ve 1710 cm⁻¹’deki ester piki “click” kimyası için arzu edilen alkin fonksiyonlitesine sahip florlu bileşiğin esterifikasyon reaksiyonu sonunda elde edildiğini kanıtlamaktadır [111]. Son aşamada elde edilen florlu bileşik içeren polipropilenin spektrasına baktığımızda ise azit, alkin ve klor piklerinin kaybolup, F-Al’den –CF₂- ve ester piklerinin görülüyor olması sentezlenmesi düşünülmüş PP-F’ nin başarılı bir şekilde oluştuğunun kanıtıdır.



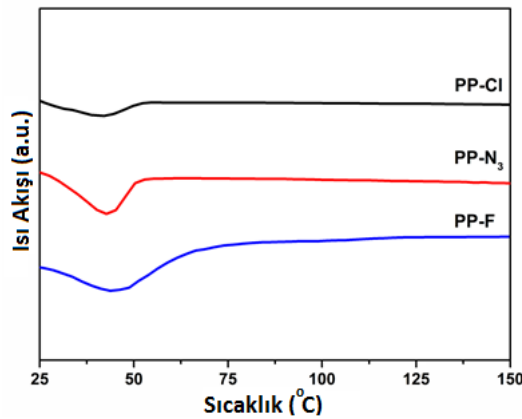
Şekil 4.18 : PP-Cl, PP-N₃, F-Al ve PP-F'nin FT-IR spektralleri.

PP-FAI ve ara aşamalarda malzemelerin ¹H-NMR spektroskopisi çalışmaları bir diğer spektral doğrulama için gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.19). Daha önce de bahsedildiği üzere PP-Cl'de bulunan iki ana tip proton azitleme reaksiyonu sonrası PP-N₃ için farklı yerlerde çıkan protonlara dönüşmüş ve diğer alifatik protonlar yerlerini korumuşlardır. Burada bahsedilmesi gereken diğer noktalar ise F-Al'ın spektrasında sırasıyla 2.51, 2.54, 1.95, 4.58-4.62 ve 5.88-6.27 ppm'de tespit edilen karakteristik CH₂-C=O (e), ≡C-CH₂ (d), HC≡C- (c), -O-CH₂-CF₂ (f) ve CF₂-CHF₂ (g) protonlarının bu bileşiğin sentezlendiğini kanıtlamasıdır. Daha sonra PP-N₃ ve F-Al arasında gerçekleştirilen CuAAC “click” reaksiyonu sonrası 8.22 ppm'de çıkan triazol halkasının karakteristik protonunun (d) yanısıra 4.72 ve 6.08 ppm'de F-Al'den gelen protonların (g) ve (f) varlığıyla diğer kalan tüm spesifik piklerin korunumu elde edilen final bileşiğin oluşumunu spektral olarak kanıtlamıştır [112-113].



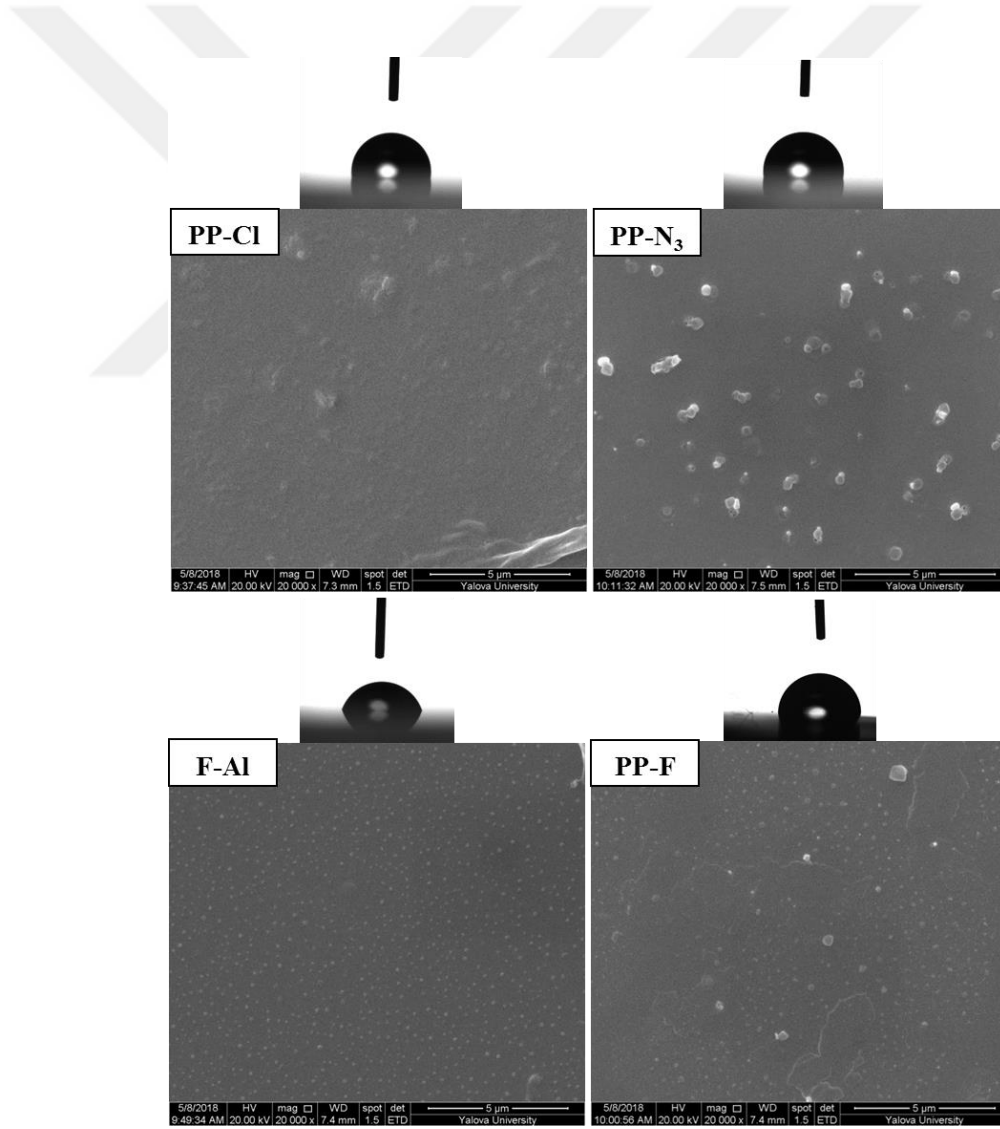
Şekil 4.19 : PP-Cl, PP-N₃, F-Al ve PP-F'nin ¹H-NMR spektralleri.

PP-F'nin ve ara aşamada elde edilen polimerlerin termal özellikleri differansiyel taramalı kalorimetri ile tespit edilmiştir. Şekil 4.20'ye bakacak olursak sırasıyla PP-Cl ve PP-N₃ 39 ve 36 °C'lerde camsı geçiş sıcaklığı gösterirken, CuAAC “click” tepkimesi sonrası elde edilen PP-F'nin camsı geçiş sıcaklığı 43.6 °C olarak ölçülmüştür. Bu artışın sebebi olarak başlangıç polimer zincirinin normal halinin segmentel hareketliliğinin son haline göre daha yüksek olması, florlu segmentlerin yüksek polaritesi veya yüksek rijitidesi gösterilebilir [101]. Buna ek olarak polimer zincirine gelen rijit triazol halkası da T_g değerinde bir artışa sebebiyet vermektedir.

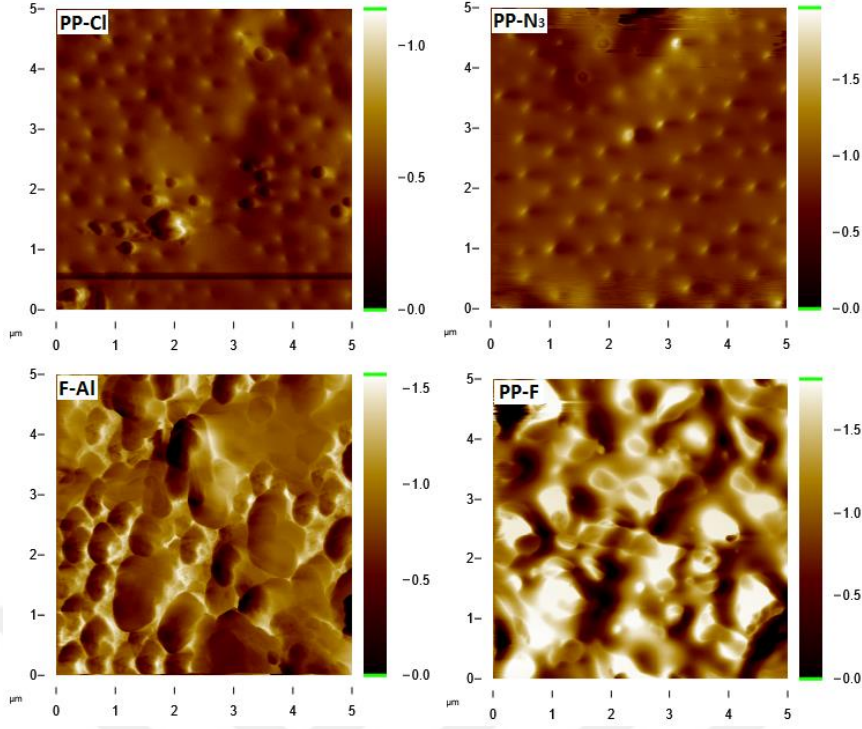


Şekil 4.20 : PP-Cl, PP-N₃ ve PP-F'nin DSC termogramları.

Hazırlanan PP-Cl, PP-N₃, F-Al and PP-F film yüzeylerini için morfolojik ve topografik açıdan değerlendirme sağlaması adına SEM ve AFM ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.21 ve 4.22). SEM görüntülerinde sergilenen yüzeyler PP-Cl'nin CuAAC click reaksiyonu sonrası modifikasyonu ile elde edilen PP-F'nin yüzey pürüzlülüğünün modifikasyon öncesine göre arttığını göstermektedir. Alan başına düşen pürüzlülük değerleri (rms) AFM ölçümleri ile tespit edilmiş ve sırası ile PP-Cl, PP-N₃, F-Al ve PP-F film yüzeyleri için 62.96 nm, 67.35 nm, 360 nm and 97.76 nm olarak bulunmuştur. Bu değerlerden de açıkça görülebileceği gibi her film yüzeyinin pürüzlülük derecesi nanometre skalasıdır. AFM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere PP-Cl film yüzeyi PP-F'ye göre daha pürüzsüzdür. Sonuç olarak SEM ve AFM ölçümlerinden alınan sonuçlar birbiri ile uyumaktadır.



Şekil 4.21 : PP-Cl, PP-N₃, F-Al ve PP-F kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüleri ve yüzeylerine bırakılan su damlalarının görüntüleri.



Şekil 4.22 : PP-Cl, PP-N₃, F-Al ve PP-F kaplanmış yüzeylerin AFM görüntüleri.

Elde edilen film yüzeylerinin ıslanabilirlik özellikleri θ_e , θ_a and θ_r su temas açıları ölçülerek karakterize edilmiştir (Çizelge 4.2). Tezin deneysel kısmında belirttiği gibi yapılan ölçümlerle PP-Cl film yüzeyi sırası ile θ_e , θ_a ve θ_r değerlerinin 102° , 103° ve 79° olduğu hidrofobik özellik göstermiştir. Literatürde PP su temas açısı değerlerine bakıldığında (104°) [114], PP-Cl üzerindeki -Cl gruplarının çok fazla olmaması sebebi ile ıslanabilirlik özelliğini aslında çok fazla değiştirmedeği görülebilmektedir. Temas açısı karmaşası (CAH) yüzeyin θ_a ve θ_r değerleri arasındaki farklılıktır ve yüzeyin kimyasal heterojenitesinden kaynaklanır. PP-Cl yapısında bulunan -Cl grupları kimyasal heterojeniteye neden olduğundan çok az miktarda da olsa, yaklaşık 24, daha yüksek CAH meydana gelmiştir. Azidasyon prosesi sonrası Çizelge 4.2’de gösterildiği gibi PP-N₃’ün değerlerine bakıldığında, PP-Cl’nin ıslanabilirlik özelliği pek fazla değişmediği görülmüştür. F-Al’nin ıslanabilirlik özellikleri incelendiğinde temas açısı hidrofilik karakteristiğinin anlaşılacağı 73° olarak belirlenmiştir. Bu yapıdaki hidrofilliğin sebebi kimyasal olarak içerikte bulunan ester gruplarıdır. Alkin ve azit grubu içeren bileşiklerin CuAAC “click” tepkimesi sonrasında elde edilen PP-F’nin su temas açısı değerleri göz önünde bulundurulduğunda (Sırası ile, θ_e , θ_a ve θ_r değerleri 90° , 96° and 60°) PP-Cl’ye nazaran bir miktar düşüş saptanmıştır. Analiz sırasında su damlacığı PP-F film yüzeyine bırakıldığında, hidrofilik ester ve triazol

gruplarına doğru hareketlenmiş olduğu düşünülmektedir. Diğer bir deyişle film yüzeyi tam anlamıyla bulk değildir ve bu yeni yapılanma temas açısı değerlerinde azalmaya sebep olmuştur. PP-F filmin yüzeyi PP-Cl filmle karşılaştırıldığında çok daha fazla heterojendir ve bu nedenle CAH değerleri beklendiği üzere daha yüksektir (CAH=36).

Çizelge 4.2 : PP-Cl, PP-N₃, F-Al ve PP-F'nin θ_e , θ_a , θ_r ve CAH değerleri.

Örnek	θ_e (°)	θ_a (°)	θ_r (°)	CAH = $\theta_a - \theta_r$
PP-Cl	102±2	103±2	79±2	24
PP-N ₃	100±2	102±2	80±2	22
F-Al	73±2	80±2	51±2	29
PP-F	90±2	96±2	60±2	36

Çizelge 4.3'te görüldüğü üzere PP-Cl, PP-N₃ and PP-F numune yüzeylerinin SEM-EDS analizi sonuçlarına göre, PP-Cl'nin atomik kompozisyonu ana olarak karbon (K) ve klor (Kl) atomlarından oluşmaktadır. Azidasyon reaksiyonu sonrası bu atomların yüzdesi bir mikta azalırken diğer taraftan yaklaşık bu miktarda artış azot (N) atomlarında gözlemlenmiştir. Dahası, oksijen (O) ve flor (F) dedekte edilmiş olması CuAAC "click" reaksiyonu ile PP-F'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Flor ve oksijen atomlarının tespiti ve içerik olarak miktarının az oluşu PP-Cl'de zaten az olan klor içeriğinin az bir miktarının bu metotla flor atomlarına çevrildiğini göstermektedir.

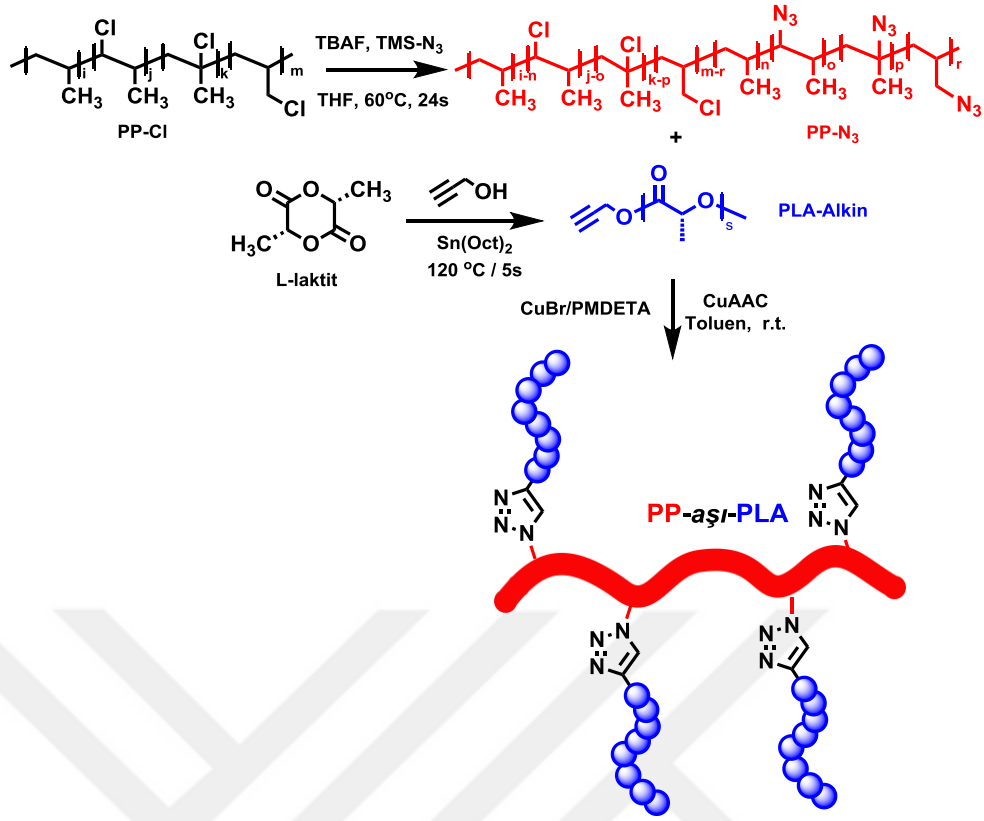
Çizelge 4.3 : PP-Cl, PP-N₃ ve PP-F örneklerinin SEM-EDS sonuçları.

Elementler ^a	PP-Cl	PP-N ₃	PP-F
C (K)	82.7	81.5	79.2
O (K)	t.e. ^b	t.e.	1.8
N (K)	n.d.	3.9	3.2
Kl (K)	17.3	14.6	12.9
F (K)	t.e.	t.e.	2.9
Toplam	100	100	100

^a :% Atomik olarak tespit edilmiştir; ^b: tespit edilemedi

4.4 Polipropilen-aşı-poli(L-laktit) kopolimerlerin CuAAC “click” Kimyası ile Sentezi ve Karakterizasyonu

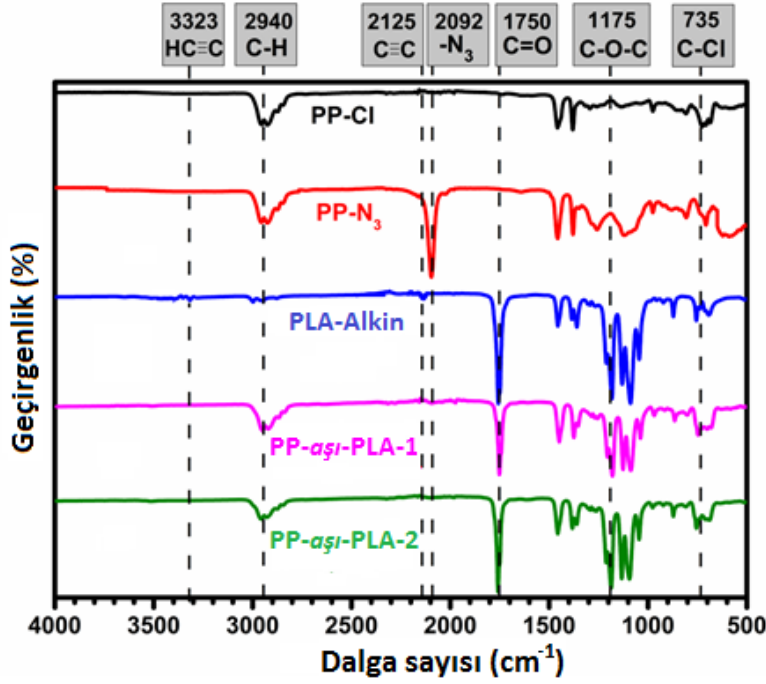
Aşı kopolimerler ana zincire farklı noktalardan polimer zincirlerinin bağlı olduğu makromoleküler polimerik yapıların önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Aşı kopolimer sentezi çeşitli uygulama alanları için bazı önemli kimyasal ve fiziksel özellikleri sebebi ile büyük bir öneme sahip hale gelmiştir. Ana olarak literatürde i) grafting from, ii) grafting through, and iii) grafting onto olmak üzere 3 ana aşı kopolimer elde etme yöntemi vardır [115]. Geniş çapta fonksiyonel grup ile olan yüksek uyumluluğu ve üç boyutlu yapıların kontrollü bir şekilde elde edilmesine olanak sağlaması sebebi ile iki farklı bloğun birleştirilmesinde kolaylık oluşturan CuAAC “click” kimyası reaksiyonları aşı kopolimer sentezlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Tezin bu aşamasında bu reaksiyon çeşidi grafting onto yaklaşımı ile kullanılmıştır. Bu amaçla ilk olarak bağımsız bir şekilde, azit yan zincir fonksiyonlu polipropilen TBAF/TMS-N₃ sistemi ile reaksiyona sokularak ve alkin sonlandırılmış poli(L-laktit) kalay(II) 2-etilhekzanoatın katalist, PA'nın başlatıcı olduğu ortamda L-laktit'in 120 °C sıcaklıkta toluen içerisindeki halka açılma polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Son olarak CuBr/PMDETA kataliz sistemi ile daha önce elde edilmiş PP-N₃ ve farklı besleme oranlarında PLA-Alkin CuAAC “click” reaksiyonu)na tabi tutularak aşı kopolimerler elde edilmiştir (PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2). PP-aşı-PLA eldesi için izlenen reaksiyonların sırası ve izleniş yolu Şekil 4.23'de şematik olarak resmedildiği gibidir.



Şekil 4.23 : CuAAC “click” kimyası yardımı ile PP-N₃ ve PLA-Alkin’den PP-aşı-PLA sentezi.

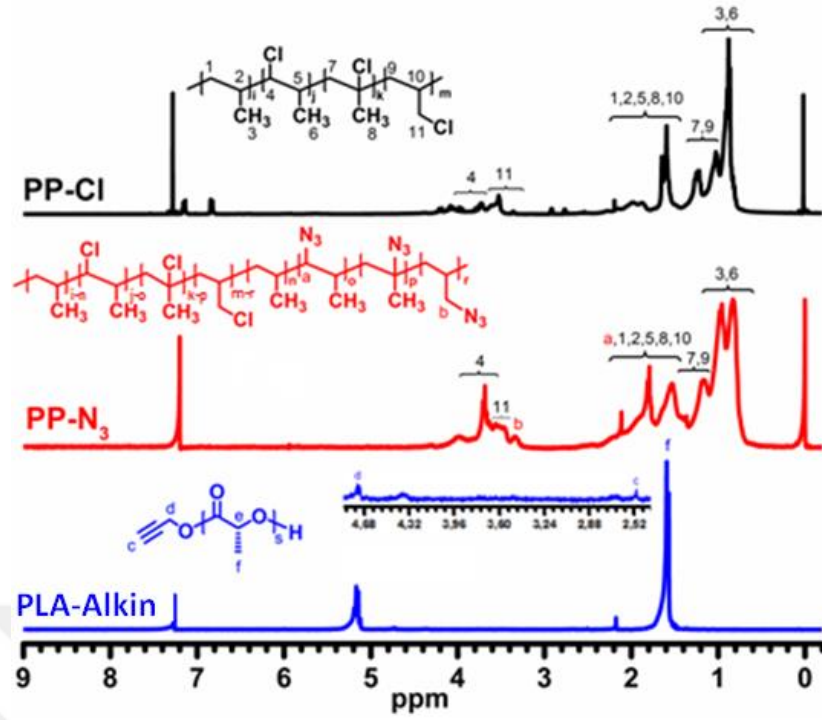
Hedeflenen aşı kopolimerler ve onların eldesi için sentezlenmiş başlangıç polimerlerin yapısı ilk olarak ATR-FTIR ile tanımlanmıştır. Bu amaçla PP-Cl, PP-N₃, PLA-Alkin, PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2 numunelerinin spektrumları sıralı bir şekilde birbiri ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.24). PP-Cl ve PP-N₃ durumunda azitlenme reaksiyonu sonrası şiddetli 2092 cm⁻¹’deki şiddetli -N₃ pikinin varlığı ve PP-Cl’den gelen 735 cm⁻¹’deki -Cl pikinin kayboluşu bu reaksiyonun başarısını göstermektedir. Diğer taraftan, PLA-Alkin spektrumuna bakıldığında, L-laktit’in ROMP reaksiyonu sonrası, sırası ile 3323 cm⁻¹, 2940 cm⁻¹, 2125 cm⁻¹, 1750 cm⁻¹ ve 1175 cm⁻¹’deki HC≡C (Alkin), C-H (Alkil), C≡C (Alkin), C=O (Karbonil) ve C-O-C=O (Ester) pikleri alkin fonksiyonlu PLA’nın sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini ispatlamaktadır. Aşı kopolimerizasyonu sonrası C-H bandının PP-N₃ bloğu sayesinde daha şiddetlenmesi, PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2 spektrumlarındaki C=O ve C-O-C=O pikleri PP-N₃ ve PLA-Alkin’in CuAAC reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda, bu reaksiyon sonrası PLA-Alkin’den gelen HC≡C, C≡C piklerinin kaybolması ve PP-N₃’ten gelen -N₃ piklerinin aşı kopolimerlerde gözlemlenmemesi

net bir şekilde bu reaksiyonun gerçekleştiğini ve aşılı kopolimerlerin oluştuğunu gösteren kanıtlardır.



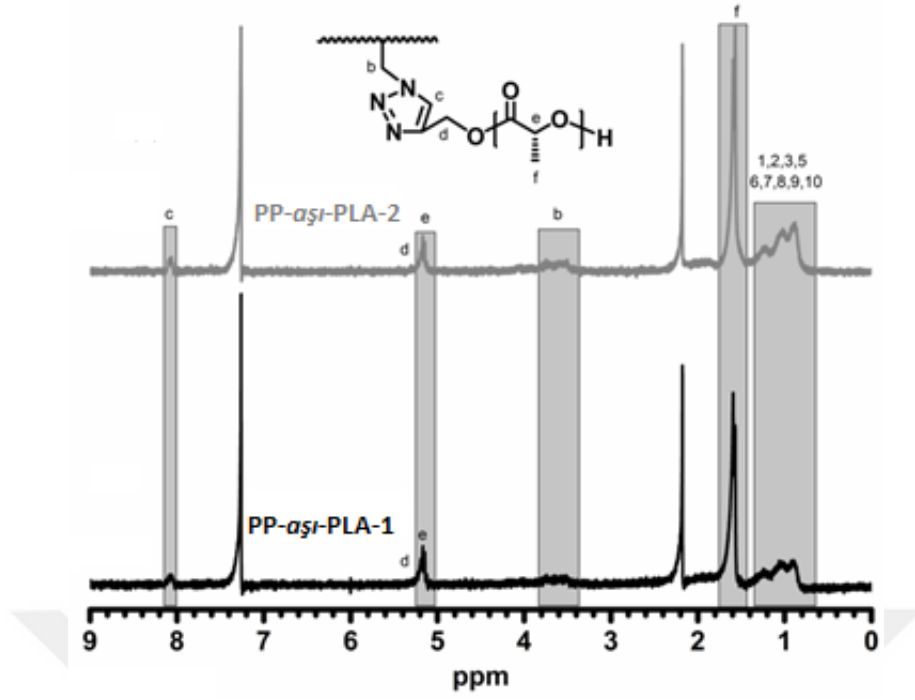
Şekil 4.24 : PP-Cl, PP-N₃, PLA-Alkin, PP-aşılı-PLA-1 ve PP-aşılı-PLA-2'nin FT-IR spektralleri.

Şekil 4.25'te görüldüğü üzere ¹H-NMR ölçümleri aşılı kopolimerlerin ve öncü polimerlerin oluşumuna ek kanıt için yapılan bir sonraki yöntemdir. Laboratuvarımızdaki çalışma grubumuz ile literatüre kazandırdığımız bir yayını baz alarak yaptığımız değerlendirmede [116], PP-Cl numunesinin 3.55 ve 3.68 ppm civarında çıkan -CH₂-Cl (4) ve -CH-Cl (11) protonları ve 1.71-2.81 ppm aralığında çıkan alifatik protonlar -CH₂- (1-3) ve -CH- (5-10) olmak üzere iki tip protona sahiptir. Azitlenme reaksiyonu sonrası PP-N₃'ün spektrumuna baktığımızda (a) 2.24 ve (b) 3.30 ppm. civarında çıkan ve -N₃ grubuna bağlı karbonlara ait olan protonları temsil eden pikler bu reaksiyonun gerçekleştiğini gösterir. Aynı zamanda bu spektrumda -Cl atomlarına bağlı karbonlardaki protonların (4 ve 11) kalıntıları hala gözlemlenmektedir. Diğer taraftan PLA-Alkin'in spektrumundaki sırasıyla (f) 1.59, (c) 2.50, (d) 4.73 ve (e) 5.14 ppm civarlarında gözlemlenen, metil ((C=O)-CH-CH₃), metin (CH₂-C≡CH), metilen (CH₂-C≡CH) ve metin ((C=O)-CH-CH₃) gruplarına ait protonlar alkin fonksiyonalsine sahip PLA'nın başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir [117]. Tüm bu bulgular aşılı kopolimer sentezi için gerekli öncü polimerlerin kimyasal yapısı hakkında destekleyici bilgiler oluşturmuştur.



Şekil 4.25 : PP-Cl, PP-N₃ ve PLA-Alkin öncü polimerlerinin ¹H-NMR spektrası.

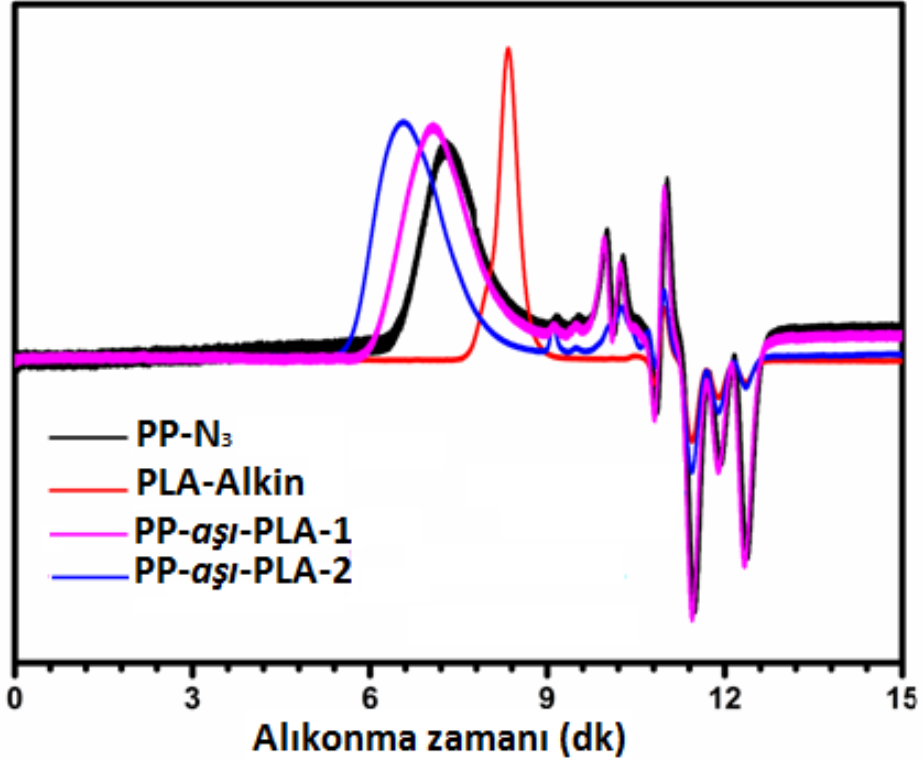
Dahası farklı oranlarda PP-N₃/PLA-Alkin ile gerçekleştirilen CuAAC click kimyası ile elde edilmiş PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2 kopolimerlerin spektrumları Şekil 4.26'da resmedildiği gibidir. PP-aşı-PLA-1 spektrumunda (c) 8.13 ppm. civarında ortaya çıkan yeni triazol halkasına protonların pikinin gözlemlenmesi, PP-N₃ öncü polimerinden gelen alifatik protonların pikleri ile PLA-Alkin'den gelen metil ve metin protonlarına ait piklerin korunmasının yanısıra daha önce belirtilen öncü polimerlerden gelen azit ve alkin rezonanslarının kaybolması aşılı kopolimerlerin oluşumuna kanıttır. PP-aşı-PLA-1 numunesi de aynı prosedür ile karakterize edilmiş ve aynı sonuçlar gözlemlenmiştir. Tüm bu değerlendirme çalışmalarına ek olarak, elde edilen aşılı kopolimerlerin molce PLA fraksiyonu alifatik PP-Cl protonları (1-3 and 5-10) ve metil PLA-Alkin protonlarının (f) pik alanları göz önünde bulundurularak Denklem 4.3 ile hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.



Şekil 4.26 : PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2 kopolimerlerinin ¹H-NMR spektrasi.

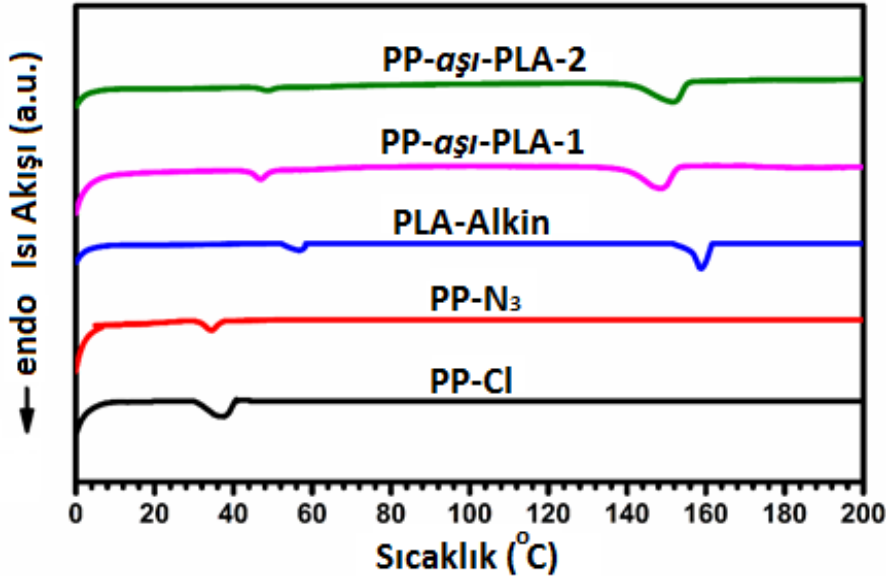
$$PLA \% = 100 - \left[\frac{\left(\frac{1 + 2 + 3 + 5 + 6 + 7 + 8 + 9 + 10}{18} \right)}{\left(\frac{f}{3} \right) + \left(\frac{1 + 2 + 3 + 5 + 6 + 7 + 8 + 9 + 10}{18} \right)} \right] \times 100 \quad (4.3)$$

PP-N₃ öncü polimerine farklı besleme oranlarında PLA-Alkin ekleyerek gerçekleştirilen CuAAC reaksiyonları GPC analizleri ile de takip edilmiştir. PP-N₃, PLA-Alkine ve PP-aşı-PLA kopolimerinin GPC kromatogramları Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Her numunenin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları direk olarak GPC ölçümleri ile saptanmıştır (Çizelge 4.4). Kromatogramları incelediğimizde elde edilen aşı kopolimerlerin molekül ağırlıklarının PP-N₃ numunesinden daha yüksek olduğu ve sırası ile PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2 kopolimerleri için 65.800'dan 111.200 ve 141.400 g.mol⁻¹'e kaydığı net bir şekilde gözlemlenmiştir. Diğer taraftan sentezlenen öncü polimerlerin ve aşı kopolimerlerin molekül ağırlığı dağılımı monomodel bir dağılım sergilemiştir. Sonuç olarak ¹H-NMR ölçümleri ile kombine bir şekilde düşünüldüğünde GPC ölçümleri de elde edilen polimerlerin karakterize edilmesine büyük katkı sağlamıştır ve PP ana zincire PLA zincirlerinin aşılandığını göstermiştir.



Şekil 4.27 : PP-N₃, PLA-Alkin, PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2 örneklerinin GPC kromatogramları.

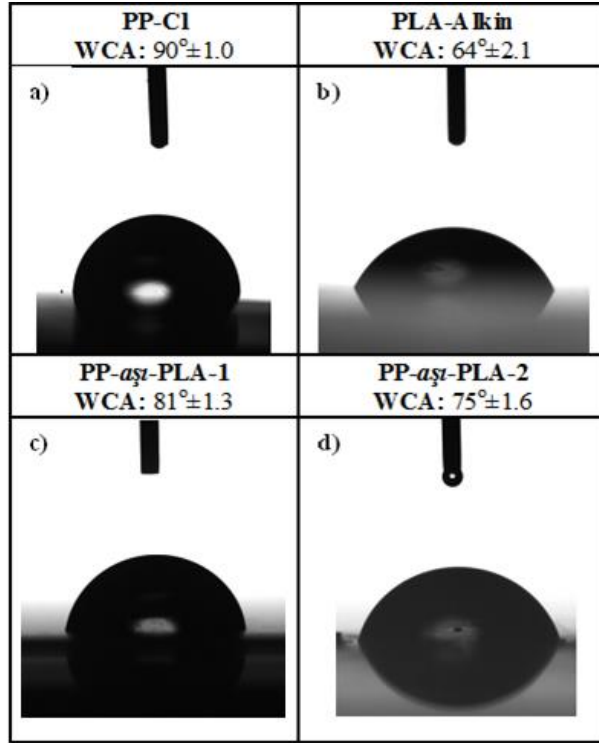
Aşı kopolimerlerin ve bu polimerlerin öncü polimerlerinin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizlerine göre, erime sıcaklıkları (T_m) ve camı geçiş sıcaklıkları Çizelge 4.4'te listelenmiştir. Aşı kopolimerizasyonu sonrası elde edilen örneklerin DSC termogramlarına bakıldığında kopolimer kompozisyonunun T_m and T_g sıcaklıklarındaki değişimlere olan etkisi görülmektedir. Şekil 4.28 incelendiğinde yarı kristalin özelliğe sahip PLA-Alkin polimerinin sırası ile 57 ve 159 °C'de T_g ve T_m değerlerine sahip olduğu saptanmıştır [117]. Dahası PP-Cl ve PP-N₃ numunelerinin de sırası ile 39 ve 36 °C'de T_g pikine sahip olduğu görülmüştür [118]. Aynı şekilde farklı PLA-Alkin besleme oranları ile PP-N₃'ün CuAAC "click" reaksiyonu sonrası elde edilen PP-aşı-PLLA-1 kopolimeri için T_g ve T_m değerleri sırası ile 46 ve 148 °C olarak gözlemlenirken ve PP-aşı-PLLA-2 kopolimeri için 49 ve 152 °C olarak gözlemlenmiştir. PP-aşı-PLLA-2 kopolimerinde gözlemlenen sıcaklıkların daha yüksek olması bu polimerdeki segmentel hareketleri kısıtlayan PLA segmentinin kompozisyonunun daha fazla oluşudur. Sonuç olarak elde edilmiş aşı kopolimerlerin termal özelliklerinin PP ana zincire göre geliştirildiği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.28 : PP-Cl, PP-N₃, PLA-Alkin, PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2 örneklerinin DSC termogramları.

Aşı kopolimerlerin ve bu polimerlerin elde edilişi için sentezlenmiş öncü polimerlerin yüzey özellikleri yüzey özellikleri su temas açısı (WCA) ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 4.29, PP-Cl, PP-N₃, PLA-Alkin, PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2 numunelerinin filmleri üzerindeki sırası ile $90^{\circ} \pm 1.0$, $64^{\circ} \pm 2.1$, $81^{\circ} \pm 1.3$ ve $75^{\circ} \pm 1.6$ su temas açısına (Çizelge 4.4) sahip su damlacıklarının görüntüsünü göstermektedir. Her numunenin su temas açısı değeri film üzerindeki en az beş farklı noktadan alınarak ortalama değer şeklinde not edilmiştir. Süzer ve çalışma grubunun raporladığı bir çalışmada hidrofobik karaktere sahip olan PP'nin su temas açısı yaklaşık olarak 95° bulunmuştur [119]. Bu durumda bizim yaptığımız analizlerden yola çıkarak PP-Cl numunsindeki az miktardaki (kütlece 26%) -Cl gruplarının ıslanabilirlik değerlerinde çok fazla bir düşüşe neden olmadığı görülmüştür. Dahası azitlenme reaksiyonu sonrası elde edilen PP-N₃ örneğinin de PP-Cl numunesi ile hemen hemen aynı su temas açısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan PP-Cl ana zincirine aşılana PLA yan zincirlerinin göreceli olarak hidrofobik özelliğe sahip olduğu bilinmektedir [120]. Fakat, PP-N₃ ile farklı besleme oranlarındaki PLA-Alkin CuAAC kenetlenme reaksiyonu sonrası su temas açıları kopolimerlerdeki PLA kompozisyonuna bağlı olarak sırası ile PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2 kopolimerleri için $75^{\circ} \pm 1.6$ ve $81^{\circ} \pm 1.3$ olarak bulunmuştur. Bunun sebebi elde ettiğimiz PLA-Alkin segmentinin su temas açısının hidrofilik özelliğin göstergesi olan $64^{\circ} \pm 2.1$ olarak bulunmasıdır. Bu durumda hidrofobik özellik gösteren PP-Cl ana zinciri, hidrofilik PLA yan zincirleri ile

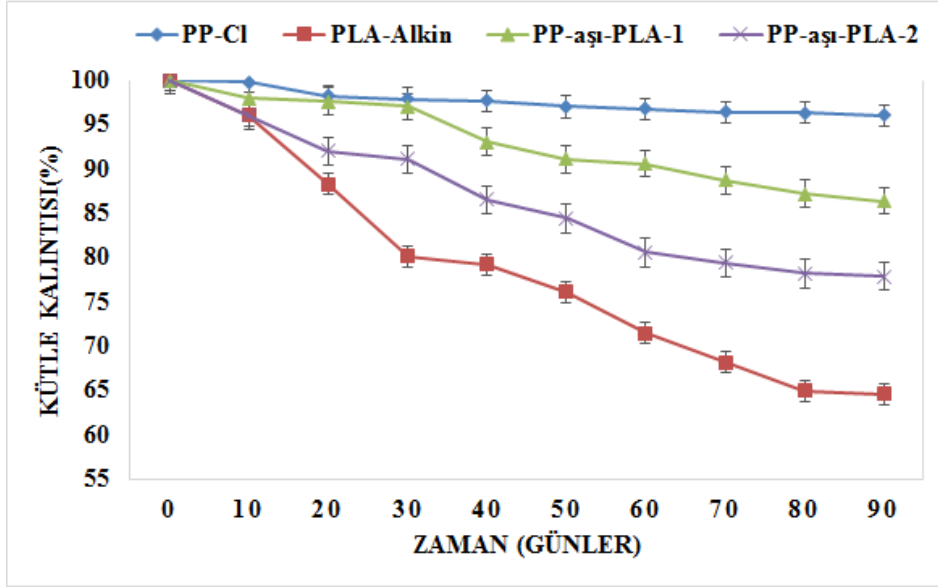
aşılacağına aşı kopolimerler için ıslanabilirlik özelliğinde pozitif etki ettiği görülmüştür.



Şekil 4.29 : (a) PP-Cl, (b) PLA-Alkin, (c) PP-aşı-PLA-1 ve (d) PP-aşı-PLA-2 film yüzeylerindeki su damlacıklarının görüntüleri (Her ölçüm farklı beş numunenin en az beş farklı noktasından alınarak yapılmıştır)

PLA polimerinin biyodegradasyon özelliğinden dolayı PP-Cl, PLA-Alkin numunelerinin yanısıra farklı miktarda PLA segmenti içeren PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2 numunleri için sistematik bir şekilde biyodegradasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla her numune için esteraz enzimi ile gerçekleştirilen enzimatik degradasyon yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.30'da görüldüğü üzere her 10 günlük enzimatik degradasyon sonucu kalan yüzde kütle kalıntısı zamanın fonksiyonu olacak şekilde grafiklenmiştir. 90 gün sonunda PP-Cl kütlesi yaklaşık olarak 4% oranında azalırken sırası ile PLA-Alkin, PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2 örnekleri kütlelerini 38.8, 13.6 ve 22.1% oranlarında kaybetmiştir. Bir materyalin biyodegradasyon özelliği hidrofobikliğe veya hidrofillikliğe sebep olan fonksiyonel grupların varlığına, elastik modüle, molekül ağırlığına, yoğunluğuna, kristalin veya amorf bölgelerin miktarına, çapraz bağ derecesine, camsı geçiş sıcaklığına, ester veya amit gibi kolay kırılabilir bağları içermesine veya dirençli C-C bağlarının varlığı gibi bir takım faktöre bağlıdır

[121-122]. Bizim durumumuzda PP-*aşl*-PLA-2 kopolimeri PP-*aşl*-PLA-1 kopolimerinden ve PP-Cl örneğinden aynı şartlarda daha fazla degrede olmuştur. Bu davranışın ana sebebi olarak PP-*aşl*-PLA-2 kopolimerinde fazla miktarda lipaz enzimi ile kırılabilir ester bağı içeren PLA segmentlerinin bulunması veya daha fazla hidrofilik özellik göstermesi söylenebilmektedir [91].



Şekil 4.30 : PP-Cl, PLA-Alkin, PP-*aşl*-PLLA-1 ve PP-*aşl*-PLLA-2 numunelerinin her 10 günlük biyodegradasyonu sonucu yüzde kütle kalıntısı. (Standart sapma, n=5)

Çizelge 4.4 : PP-Cl, PP-N₃, PLA-Alkin, PP-*aşl*-PLA-1 ve PP-*aşl*-PLA-2 numunelerinin çeşitli dataları.

Örnek	Dönüşüm. ^a [%]	$M_{n,teo}$ ^b [g.mol ⁻¹]	$M_{n,GPC}$ ^c [g.mol ⁻¹]	\bar{D} ^c	T_g ^d [°C]	T_m ^d [°C]	Komp. ^e [PP%]	WCA ^f [°]
PP-Cl	-	-	65000	3.21	39	t.e.	100	90±1.0
PP-N ₃	90.2	-	65800	3.23	36	t.e.	100	89±1.2
PLA-Alkin	78.7	1745	6500	1.12	57	159	-	64±2.1
PP- <i>aşl</i> -PLA-1	70.3	-	141400	3.41	46	148	27.3	81±1.3
PP- <i>aşl</i> -PLA-2	64.9	-	111200	3.56	49	152	21.6	75±1.6

^aGravimetrik olarak tespit edilmiştir;

^bTeorik sayıca ortalama molekül ağırlığı, $M_{n,teo}$: $m_{monomer} \times [M]_0 / [I]_0 \times \text{dönüşüm}$;

^cSayıca ortalama molekül ağırlığı ($M_{n,GPC}$) ve polidispersite (\bar{D}), GPC analizi ile tespit edildi;

^dCamsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m), DSC analizi ile tespit edildi;

^eMolar PLA içeriği ¹H-NMR analizi ile denklem Denklem 4.3 kullanılarak bulundu.;

^fSu temas açısı değerleri WCA analizleri ile tespit edildi;

t.e.: Tespit edilemedi.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Poliolefinler, özellikle ambalaj, otomotiv, ev eşyaları, tekstil ve elektronik sektörleri olmak üzere dünya çapında kullanımı sürekli artan polimerlerdir. Poliolefin sınıfında olan, geri dönüştürülebilirliği yüksek olması ile birlikte kullanım alanı çok geniş polipropilenin özelliklerinin üst seviyeye basit ve çevreci koşullarda çıkarılması son derece önemlidir. “Click” kimyası konseptinin keşfiyle polimer modifikasyonu ılımlı koşullarda, yüksek verimlerde ve yeşil kimyaya uygun bir şekilde çok fazla yan ürün oluşturmadan gerçekleştirilmeye başlanmıştır. CuAAC “click” kimyası diğer konseptlerle karşılaştırıldığında daha genel ve basittir.

Bu bağlamda, tezin ilk aşamasında, normal şartlar altında polarite azlığından dolayı zor reaksiyon koşulları gerektiren polipropilenin aşılansarak modifikasyonu için basit ve etkili bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla yapılan polipropilenin farklı polimerlerle oluşturduğu aşılı kopolimerlerin (PP-aşılı-PCL ve PP-aşılı-PEG) eldesine yönelik çalışmaların her aşaması spektral (FT-IR ve ¹H-NMR), kromatografik (GPC), termal (DSC) ve ıslanabilirlik (WCA) gibi analizlerle desteklenerek sağlam temellere oturtulmuştur. FT-IR ve ¹H-NMR çalışmaları ile sentezlenen her malzemenin kimyasal yapısı ayrıntılı olarak tanımlanmıştır. Aşılı kopolimerlerin eldesi sonrası GPC analizleri ile molekül ağırlıkları değişimleri gözlemlenerek elde edilen malzemelerin oluşumunun doğruluğu ispatlanmıştır. DSC analizleri polipropilenin aşılansarak modifikasyonu sonrası termal özelliklerinin geliştirildiğini göstermiştir. Son olarak gerçekleştirilen su temas açısı analizleri hidrofobik yapıda olan polipropilenin ılımlı koşullarda modifikasyon sonrası ıslanabilirlik özelliklerinin değiştirilebileceğini ortaya koymuştur.

Tezin ikinci aşamasında, polipropilenin antibakteriyel özellik göstermesi için yapılan modifikasyon çalışmasında, kuaternize amonyum tuzu yine basit deney koşullarında polimer ana zincirine başarılı bir şekilde eklenmiştir. Yapılan çalışmaların her çalışması yine spektral (FT-IR ve ¹H-NMR), kromatografik (GPC) ve termal (DSC) analizleri ile desteklenmiştir. Yapılan doğrılama çalışmaları sonunda elde edilen kuaternize amonyum tuzu içeren polipropilen (PP-QAS) için yapılan bakteriyel

testlerde, PP-QAS'ın hem *S. aureus* hem de *E. coli* bakterilerini önemli derecede inhibe ettiği görülmüştür.

Tezin üçüncü aşamasında, polipropilenin ıslanabilirlik özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmada, ana zincire flor içeren bileşiklerin eklenmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Yine ara aşamalarda sentezlenen başlangıç malzemeleri ve son ürün (PP-F) için kimyasal yapıları tespitine yönelik FT-IR, ¹H-NMR, SEM, AFM ve DSC analizleri ayrıntılı olarak yürütülmüştür. Su temas açısı (WCA) ölçümleri deneylerin başlangıcından sonuna kadar her aşamada kullanılan malzemeler için yapılmış ve her reaksiyon sonucunda ıslanabilirlik özelliklerinin nasıl değiştiği gösterilmiştir. Sonuç olarak hidrofobik yapıda olan polipropilene florlu bileşik eklendiğinde CuAAC “click” tepkimesi sonrası yapıda bulunan hidrofilik ester grubu ve triazol halkasının etkisi ile ıslanabilirliğinin arttırıldığı görülmüştür. Ayrıca SEM ve AFM analizleri de bu sonuçları destekler niteliktedir.

Tezin son aşamasında ise, polipropilenin biyobozunurluğunun geliştirilmesi için molar olarak farklı PP/PLA oranlarına sahip PP-aşı-PLA kopolimerleri sentezlanmıştır. Bu amaçla sentezlenen her öncü polimer ve elde edilen aşırı kopolimerler spektroskopik (FT-IR, ¹H-NMR), kromatografik (GPC), termal (DSC) ve ıslanabilirlik (WCA) analizleri yapılarak hedeflenen yapılara ulaşıp ulaşılamadığı tespit edilmiştir. Ürünlerin elde edilişleri ispatlandıktan sonra her numune için 90 günü kapsayan enzimatik biyobozunurluk testleri uygulanmıştır ve bu süre içerisinde elde edilen aşırı kopolimerlerin PP-Cl'ye göre daha fazla degrede olduğu gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, polipropilen farklı polimerle aşılansak, yapısına kuaternize amonyum tuzu veya florlu bileşikler eklenerek modifiye edilmiş ve farklı özellikler kazandırılmıştır. Elde edilen PP-aşı-PCL veya PP-aşı-PEG, PP-QAS, PP-F, PP-aşı-PLA-1 ve PP-aşı-PLA-2 malzemelerinin medikal, tekstil, ambalajlama, otomotiv vb. gibi geniş çaplı endüstriyel alanlarda yol gösterici olması olasıdır.

Bu çalışmalar literatürün ilk örnekleri olduğundan, elde edilen sonuçlar uluslararası saygın dergilerde yayımlanmış ve ulusal ve uluslararası kongrelerde sunulmuştur. Ayrıca tezin konusu 216Z060 numaralı Tübitak projesi ve Yalova Üniversitesi (BAP Proje No: 2018/DR/0001) tarafından desteklenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Galimberti, M., Giannini, U., Albizzati, E., Caldari, S., and Abis, L. (1995). Functionalized polymers from Ziegler-Natta catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 101, 1-10.
- [2] Albizzati, E., Giannini, U., Morini, G., Galimberti, M., Barino, L., and Scordamaglia, R. (1995). *Recent advances in propylene polymerization with MgCl₂ supported catalysts*. Paper presented at the Macromolecular Symposia.
- [3] Baskaran, D., and Müller, A. H. E. (2007). Anionic vinyl polymerization—50 years after Michael Szwarc. *Progress in Polymer Science*, 32, 173-219.
- [4] Miyamoto, M., Sawamoto, M., and Higashimura, T. (1985). Synthesis of telechelic living poly (vinyl ethers). *Macromolecules*, 18, 123-127.
- [5] Tsunogae, Y., Majoros, I., and Kennedy, J. (1993). Living carbocationic polymerization. LI. Living carbocationic copolymerization of indene and p-methylstyrene. 1. Demonstration of the living and random copolymerization of indene and p-methylstyrene. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 30, 253-267.
- [6] Webster, O., Hertler, W., Sogah, D., Farnham, W., and RajanBabu, T. (1983). Group-transfer polymerization. 1. A new concept for addition polymerization with organosilicon initiators. *Journal of the American Chemical Society*, 105, 5706-5708.
- [7] Risse, W., and Grubbs, R. H. (1989). A novel route to block copolymers by changing the mechanism from living ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins to aldol condensation polymerization of silyl vinyl ethers. *Macromolecules*, 22, 1558-1562.
- [8] Schrock, R., Yap, K., Yang, D., Sitzmann, H., Sita, L., and Bazan, G. (1989). Evaluation of cyclopentene-based chain-transfer agents for living ring-opening metathesis polymerization. *Macromolecules*, 22, 3191-3200.
- [9] Yamauchi, J., Ikemoto, K., and Yamaoka, A. (1977). Peroxy radicals produced in polypropylene through oxidation with ozone. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 178, 2483-2485.
- [10] Simionescu, C. I., and Oprea, S. (1972). *Researches in the field of the grafting on cellulose with acrylic and methacrylic derivatives*. Paper presented at the Journal of Polymer Science: Polymer Symposia.
- [11] Ohnishi, S. I., Sugimoto, S. I., and Nitta, I. (1963). Electron spin resonance study of radiation oxidation of polymers. IIIA. Results for polyethylene and some general remarks. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1, 605-623.
- [12] Mukherjee, A., and Gupta, B. (1983). Graft copolymerization of vinyl monomers onto polypropylene. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 19, 1069-1099.
- [13] Mukherjee, A., and Patri, M. (1988). Thermal chlorination of atactic polypropylene. *Macromolecular Materials and Engineering*, 163, 23-35.
- [14] Singh, R. (1992). Surface grafting onto polypropylene—a survey of recent developments. *Progress in polymer science*, 17, 251-281.

- [15] Liang, H., Li, F., He, X., and Jiang, W. (2000). Monte Carlo simulation for the modification of polymer via grafting. *European Polymer Journal*, 36, 1613-1617.
- [16] Pavlinec, J., Lazar, M., and Maňásek, Z. (1967). *Grafting efficiency of atactic polypropylene*. Paper presented at the Journal of Polymer Science: Polymer Symposia.
- [17] Citovický, P., Chrástová, V., Mejzlík, J., Majer, J., and Benč, G. (1980). Modification of polypropylene with 2, 3 [epoxypropyl] methacrylate. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 45, 2319-2328.
- [18] Fettes, E. M. (1964). *Chemical reactions of polymers* (Vol. 19): Interscience Publishers.
- [19] Saracco, G., and Arzano, F. (1967). CHLORINATION OF ATACTIC POLYPROPYLENE. *CHIMICA & L INDUSTRIA*, 49, 590-&.
- [20] Hoerger, F. D. (1963). Catalyzed halogenation of polyolefins: Google Patents.
- [21] Bhandari, S., and Chandra, S. (1993). Chlorinated resins and polymers: a survey of the present state. *Progress in organic coatings*, 23, 155-182.
- [22] Aoki, Y. (1968). *The role of crystallinity of polymer in the adhesion between chlorinated isotactic polypropylene and isotactic polypropylene*. Paper presented at the Journal of Polymer Science: Polymer Symposia.
- [23] Sharma, Y., Satish, S., and Bhardwaj, I. (1981). Chlorinated atactic polypropylene as a plasticizer for poly (vinyl chloride). *Journal of applied polymer science*, 26, 3213-3222.
- [24] Campbell, T. W., and Lyman, D. J. (1961). Chlorinated isotactic polyhydrocarbons. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55, 169-180.
- [25] Nakagawa, T., and Yamada, S. (1972). Modification of polyolefin films by photochlorination. *Journal of applied polymer science*, 16, 1997-2012.
- [26] Omichi, H., Hagiwara, M., and Araki, K. (1979). Oxidation and chlorination of atactic polypropylene under γ -irradiation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 180, 1923-1933.
- [27] Dzhagatspanyan, R., Korolev, B., Zetkin, V., and Filippov, M. (1966). Solid-state chlorination of polypropylene by ionizing irradiation. *Polymer Science USSR*, 8, 1926-1935.
- [28] Dzhagatspanyan, R., Korolev, B., Sokolov, V., and Zetkin, V. (1966). The change in crystallinity of polypropylene during radiation chlorination in the solid phase. *Polymer Science USSR*, 8, 1213-1221.
- [29] Oshika, T. (1961). GRAFT COPOLYMERIZATION OF CHLORINATED POLYPROPYLENE. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 64, 1864-&.
- [30] Denes, F., Percec, V., Totolin, M., and Kennedy, J. (1980). Cationic grafting from plasma-modified polymer surfaces. *Polymer Bulletin*, 2, 499-504.
- [31] Haloi, D. J., Naskar, K., and Singha, N. K. (2011). Modification of Chlorinated Poly(propylene) via Atom Transfer Radical Graft Copolymerization of 2-Ethylhexyl Acrylate: A Brush-like Graft Copolymer. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 478-484.
- [32] Acik, G., and Tasdelen, M. A. (2016). Graft copolymers from commercial chlorinated polypropylene via Cu (0)-mediated atom transfer radical polymerization. *Polymer International*, 65, 1458-1463.
- [33] Hawker, C. J., and Wooley, K. L. (2005). The convergence of synthetic organic and polymer chemistries. *Science*, 309, 1200-1205.

- [34] Clark, J. H. (1999). Green chemistry: challenges and opportunities. *Green Chemistry*, 1, 1-8.
- [35] Kolb, H. C., Finn, M., and Sharpless, K. B. (2001). Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2004-2021.
- [36] Nandivada, H., Jiang, X., and Lahann, J. (2007). Click chemistry: versatility and control in the hands of materials scientists. *Advanced Materials*, 19, 2197-2208.
- [37] Bohacek, R. S., McMartin, C., and Guida, W. C. (1996). The art and practice of structure-based drug design: A molecular modeling perspective. *Medicinal research reviews*, 16, 3-50.
- [38] Saxon, E., and Bertozzi, C. R. (2000). Cell surface engineering by a modified Staudinger reaction. *Science*, 287, 2007-2010.
- [39] Kiick, K. L., Saxon, E., Tirrell, D. A., and Bertozzi, C. R. (2002). Incorporation of azides into recombinant proteins for chemoselective modification by the Staudinger ligation. *Proceedings of the National academy of Sciences*, 99, 19-24.
- [40] Meldal, M., and Tornøe, C. W. (2008). Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. *Chemical reviews*, 108, 2952-3015.
- [41] Bock, V. D., Hiemstra, H., and Van Maarseveen, J. H. (2006). CuI-Catalyzed Alkyne-Azide "Click" Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective. *European Journal of Organic Chemistry*, 2006, 51-68.
- [42] Hein, C. D., Liu, X.-M., and Wang, D. (2008). Click chemistry, a powerful tool for pharmaceutical sciences. *Pharmaceutical research*, 25, 2216-2230.
- [43] Lewis, W. G., Green, L. G., Grynszpan, F., Radić, Z., Carlier, P. R., Taylor, P., Finn, M., and Sharpless, K. B. (2002). Click chemistry in situ: acetylcholinesterase as a reaction vessel for the selective assembly of a femtomolar inhibitor from an array of building blocks. *Angewandte Chemie*, 114, 1095-1099.
- [44] Manetsch, R., Krasinski, A., Radić, Z., Raushel, J., Taylor, P., Sharpless, K. B., and Kolb, H. C. (2004). In situ click chemistry: enzyme inhibitors made to their own specifications. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 12809-12818.
- [45] Agard, N. J., Prescher, J. A., and Bertozzi, C. R. (2004). A strain-promoted [3+ 2] azide-alkyne cycloaddition for covalent modification of biomolecules in living systems. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 15046-15047.
- [46] Baskin, J. M., Prescher, J. A., Laughlin, S. T., Agard, N. J., Chang, P. V., Miller, I. A., Lo, A., Codelli, J. A., and Bertozzi, C. R. (2007). Copper-free click chemistry for dynamic in vivo imaging. *Proceedings of the National academy of Sciences*, 104, 16793-16797.
- [47] Becer, C. R., Hoogenboom, R., and Schubert, U. S. (2009). Click Chemistry beyond Metal-Catalyzed Cycloaddition. *Angewandte Chemie-International Edition*, 48, 4900-4908.
- [48] Eppel, S., and Portnoy, M. (2013). One-pot esterification-click (CuAAC) and esterification-acetylene coupling (Glaser/Eglinton) for functionalization of Wang polystyrene resin. *Tetrahedron Letters*, 54, 5056-5060.
- [49] Tornøe, C. W., Christensen, C., and Meldal, M. (2002). Peptidotriazoles on solid phase:[1, 2, 3]-triazoles by regiospecific copper (I)-catalyzed 1, 3-dipolar

- cycloadditions of terminal alkynes to azides. *The Journal of organic chemistry*, *67*, 3057-3064.
- [50] **Malig, J., Strauss, V., Groenningen, P., Guldi, D. M., and Jux, N.** (2011). Synthesis and characterization of novel "Clicked" dimers of unsymmetrically substituted tetraphenylporphyrins. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, *15*, 1317-1325.
- [51] **Hein, J. E., and Fokin, V. V.** (2010). Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper (I) acetylides. *Chemical Society Reviews*, *39*, 1302-1315.
- [52] **Aragão-Leoneti, V., Campo, V. L., Gomes, A. S., Field, R. A., and Carvalho, I.** (2010). Application of copper (I)-catalysed azide/alkyne cycloaddition (CuAAC) 'click chemistry' in carbohydrate drug and neoglycopolymer synthesis. *Tetrahedron*, *66*, 9475-9492.
- [53] **Liang, L., and Astruc, D.** (2011). The copper (I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) "click" reaction and its applications. An overview. *Coordination chemistry reviews*, *255*, 2933-2945.
- [54] **Tron, G. C., Pirali, T., Billington, R. A., Canonico, P. L., Sorba, G., and Genazzani, A. A.** (2008). Click chemistry reactions in medicinal chemistry: Applications of the 1, 3-dipolar cycloaddition between azides and alkynes. *Medicinal research reviews*, *28*, 278-308.
- [55] **Lutz, J.-F., and Zarafshani, Z.** (2008). Efficient construction of therapeutics, bioconjugates, biomaterials and bioactive surfaces using azide-alkyne "click" chemistry. *Advanced drug delivery reviews*, *60*, 958-970.
- [56] **Seela, F., Sirivolu, V. R., and Chittepu, P.** (2007). Modification of DNA with Octadiynyl Side Chains: Synthesis, Base Pairing, and Formation of Fluorescent Coumarin Dye Conjugates of Four Nucleobases by the Alkyne- Azide "Click" Reaction. *Bioconjugate chemistry*, *19*, 211-224.
- [57] **Bobade, S., Wang, Y., Mays, J., and Baskaran, D.** (2014). Synthesis and Characterization of ureidopyrimidone telechelics by CuAAC "click" reaction: Effect of T g and polarity. *Macromolecules*, *47*, 5040-5050.
- [58] **Lutz, J. F.** (2007). 1, 3-Dipolar cycloadditions of azides and alkynes: a universal ligation tool in polymer and materials science. *Angewandte Chemie International Edition*, *46*, 1018-1025.
- [59] **Kempe, K., Krieg, A., Becer, C. R., and Schubert, U. S.** (2012). "Clicking" on/with polymers: a rapidly expanding field for the straightforward preparation of novel macromolecular architectures. *Chemical Society Reviews*, *41*, 176-191.
- [60] **Johnson, J. A., Finn, M., Koberstein, J. T., and Turro, N. J.** (2008). Construction of linear polymers, dendrimers, networks, and other polymeric architectures by copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition "click" chemistry. *Macromolecular Rapid Communications*, *29*, 1052-1072.
- [61] **Rosen, B. M., Lligadas, G., Hahn, C., and Percec, V.** (2009). Synthesis of dendritic macromolecules through divergent iterative thio-bromo "Click" chemistry and SET-LRP. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *47*, 3940-3948.
- [62] **Wu, P., Feldman, A. K., Nugent, A. K., Hawker, C. J., Scheel, A., Voit, B., Pyun, J., Frechet, J. M. J., Sharpless, K. B., and Fokin, V. V.** (2004). Efficiency and fidelity in a click-chemistry route to triazole dendrimers by the copper(I)-catalyzed ligation of azides and alkynes. *Angewandte Chemie-International Edition*, *43*, 3928-3932.

- [63] Tomalia, D. A., Naylor, A. M., and Goddard, W. A. (1990). Starburst dendrimers: molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter. *Angewandte Chemie International Edition*, 29, 138-175.
- [64] Fréchet, J. M. (2003). Dendrimers and other dendritic macromolecules: From building blocks to functional assemblies in nanoscience and nanotechnology. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41, 3713-3725.
- [65] Jayaraman, M., and Fréchet, J. M. (1998). A convergent route to novel aliphatic polyether dendrimers. *Journal of the American Chemical Society*, 120, 12996-12997.
- [66] Ladmiral, V., Mantovani, G., Clarkson, G. J., Cauet, S., Irwin, J. L., and Haddleton, D. M. (2006). Synthesis of neoglycopolymers by a combination of “click chemistry” and living radical polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 4823-4830.
- [67] Altintas, O., Yankul, B., Hizal, G., and Tunca, U. (2006). A3-type star polymers via click chemistry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, 6458-6465.
- [68] Durmaz, H., Dag, A., Altintas, O., Erdogan, T., Hizal, G., and Tunca, U. (2007). One-pot synthesis of ABC type triblock copolymers via in situ click [3+ 2] and Diels–Alder [4+ 2] reactions. *Macromolecules*, 40, 191-198.
- [69] Yilmaz, G., Toiserkani, H., Demirkol, D. O., Sakarya, S., Timur, S., Yagci, Y., and Torun, L. (2011). Modification of polysulfones by click chemistry: amphiphilic graft copolymers and their protein adsorption and cell adhesion properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49, 110-117.
- [70] Toiserkani, H., Yilmaz, G., Yagci, Y., and Torun, L. (2010). Functionalization of polysulfones by click chemistry. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 2389-2395.
- [71] Chung, T. (2002). Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures. *Progress in polymer science*, 27, 39-85.
- [72] Boen, N. K., and Hillmyer, M. A. (2005). Post-polymerization functionalization of polyolefins. *Chemical Society Reviews*, 34, 267-275.
- [73] Mülhaupt, R. (2003). Catalytic polymerization and post polymerization catalysis fifty years after the discovery of Ziegler's catalysts. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204, 289-327.
- [74] Soga, K., and Shiono, T. (1997). Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerizations. *Progress in Polymer Science*, 22, 1503-1546.
- [75] Aoki, Y. (1968). The role of crystallinity of polymer in the adhesion between chlorinated isotactic polypropylene and isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 23, 855-864.
- [76] Zhou, J., and Hu, B. (2015). Fabrication of a poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) modified macroporous polypropylene membrane via one-pot reversible-addition fragmentation chain-transfer polymerization and click chemistry. *Journal of applied polymer science*, 132.
- [77] Liu, D., and Bielawski, C. W. (2017). Direct azidation of isotactic polypropylene and synthesis of ‘grafted to’ derivatives thereof using azide–alkyne cycloaddition chemistry. *Polymer International*, 66, 70-76.
- [78] Wu, X.-M., Wang, L.-L., Wang, Y., Gu, J.-S., and Yu, H.-Y. (2012). Surface modification of polypropylene macroporous membrane by marrying RAFT

- polymerization with click chemistry. *Journal of Membrane Science*, 421, 60-68.
- [79] Zhang, Z.-B., Wu, J.-J., Su, Y., Zhou, J., Gao, Y., Yu, H.-Y., and Gu, J.-S. (2015). Layer-by-layer assembly of graphene oxide on polypropylene macroporous membranes via click chemistry to improve antibacterial and antifouling performance. *Applied Surface Science*, 332, 300-307.
- [80] Ciftci, M., Wang, D., Buchmeiser, M., and Yagci, Y. (2017). Modification of polyolefins by click chemistry. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 218, 1700279.
- [81] Zhang, D., Pan, L., Li, Y., Wang, B., and Li, Y. (2017). Synthesis and Reaction of Anthracene-Containing Polypropylene: A Promising Strategy for Facile, Efficient Functionalization of Isotactic Polypropylene. *Macromolecules*, 50, 2276-2283.
- [82] Zhang, Y., Li, H., Dong, J.-Y., and Hu, Y. (2014). Facile synthesis of chain end functionalized polyethylenes via epoxide ring-opening and thiol-ene addition click chemistry. *Polymer Chemistry*, 5, 105-115.
- [83] Wang, X.-Y., Wang, Y.-X., Li, Y.-S., and Pan, L. (2015). Convenient Syntheses and Versatile Functionalizations of Isotactic Polypropylene Containing Plentiful Pendant Styrene Groups with High Efficiency. *Macromolecules*, 48, 1991-1998.
- [84] Wang, X., Wang, Y., Shi, X., Liu, J., Chen, C., and Li, Y. (2014). Syntheses of well-defined functional isotactic polypropylenes via efficient copolymerization of propylene with ω -halo- α -alkenes by post-metallocene hafnium catalyst. *Macromolecules*, 47, 552-559.
- [85] Zdyrko, B., and Luzinov, I. (2011). Polymer brushes by the “grafting to” method. *Macromolecular Rapid Communications*, 32, 859-869.
- [86] Chiefari, J., Chong, Y., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P., Mayadunne, R. T., Meijs, G. F., Moad, C. L., and Moad, G. (1998). Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules*, 31, 5559-5562.
- [87] Tang, Z., Wang, Y., Podsiadlo, P., and Kotov, N. A. (2006). Biomedical applications of layer-by-layer assembly: from biomimetics to tissue engineering. *Advanced Materials*, 18, 3203-3224.
- [88] Soli, E. D., and DeShong, P. (1999). Advances in glycosyl azide preparation via hypervalent silicates. *The Journal of organic chemistry*, 64, 9724-9726.
- [89] Amici, J., Kahveci, M., Allia, P., Tiberto, P., Yagci, Y., and Sangermano, M. (2012). Polymer grafting onto magnetite nanoparticles by “click” reaction. *Journal of Materials Science*, 47, 412-419.
- [90] Ozlem, S., Iskin, B., Yilmaz, G., Kukut, M., Hecaloglu, J., and Yagci, Y. (2012). Synthesis and pyrolysis of ABC type miktoarm star copolymers with polystyrene, poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol) arms. *European Polymer Journal*, 48, 1755-1767.
- [91] Arutchelvi, J., Sudhakar, M., Arkatkar, A., Doble, M., Bhaduri, S., and Uppara, P. V. (2008). Biodegradation of polyethylene and polypropylene.
- [92] Schellekens, M. A., and Klumperman, B. (2000). Synthesis of polyolefin block and graft copolymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 40, 167-192.
- [93] Feng, C., Li, Y., Yang, D., Hu, J., Zhang, X., and Huang, X. (2011). Well-defined graft copolymers: from controlled synthesis to multipurpose applications. *Chemical Society Reviews*, 40, 1282-1295.

- [94] **Tinmaz, H. B., Arslan, I., and Tasdelen, M. A.** (2015). Star polymers by photoinduced copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition click chemistry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 53, 1687-1695.
- [95] **Durmaz, Y. Y., Sangermano, M., and Yagci, Y.** (2010). Surface modification of UV-cured epoxy resins by click chemistry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48, 2862-2868.
- [96] **Durmaz, H., Dag, A., Erdogan, E., Demirel, A. L., Hizal, G., and Tunca, U.** (2010). Multiarm star block and multiarm star mixed-block copolymers via azide-alkyne click reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48, 99-108.
- [97] **Hester, J., Banerjee, P., Won, Y.-Y., Akthakul, A., Acar, M., and Mayes, A.** (2002). ATRP of amphiphilic graft copolymers based on PVDF and their use as membrane additives. *Macromolecules*, 35, 7652-7661.
- [98] **Luo, X., Wang, G., Pang, X., and Huang, J.** (2008). Synthesis of a novel kind of amphiphilic graft copolymer with miktoarm star-shaped side chains. *Macromolecules*, 41, 2315-2317.
- [99] **Li, H., Riva, R., Jérôme, R., and Lecomte, P.** (2007). Combination of ring-opening polymerization and “click” chemistry for the synthesis of an amphiphilic tadpole-shaped poly (ϵ -Caprolactone) grafted by PEO. *Macromolecules*, 40, 824-831.
- [100] **Yilmaz, G., Toiserkani, H., Demirkol, D. O., Sakarya, S., Timur, S., Torun, L., and Yagci, Y.** (2011). Polysulfone based amphiphilic graft copolymers by click chemistry as bioinert membranes. *Materials Science and Engineering: C*, 31, 1091-1097.
- [101] **Haloi, D. J., Naskar, K., and Singha, N. K.** (2011). Modification of Chlorinated Poly (propylene) via Atom Transfer Radical Graft Copolymerization of 2-Ethylhexyl Acrylate: A Brush-like Graft Copolymer. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 478-484.
- [102] **Gacal, B., Durmaz, H., Tasdelen, M., Hizal, G., Tunca, U., Yagci, Y., and Demirel, A.** (2006). Anthracene– maleimide-based Diels– Alder “click chemistry” as a novel route to graft copolymers. *Macromolecules*, 39, 5330-5336.
- [103] **Inagaki, N., Tasaka, S., and Imai, M.** (1993). Hydrophilic surface modification of polypropylene films by CCl₄ plasma. *Journal of applied polymer science*, 48, 1963-1972.
- [104] **Strobel, M., Corn, S., Lyons, C. S., and Korba, G. A.** (1985). Surface modification of polypropylene with CF₄, CF₃H, CF₃Cl, and CF₃Br plasmas. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 23, 1125-1135.
- [105] **Šíra, M., Trunec, D., Stahel, P., Buršíková, V., Navratil, Z., and Buršík, J.** (2005). Surface modification of polyethylene and polypropylene in atmospheric pressure glow discharge. *Journal of physics D: Applied physics*, 38, 621.
- [106] **Zhang, M., Li, X., Gong, Y., Zhao, N., and Zhang, X.** (2002). Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG. *Biomaterials*, 23, 2641-2648.
- [107] **Balci, M., Alli, A., Hazer, B., Güven, O., Cavicchi, K., and Cakmak, M.** (2010). Synthesis and characterization of novel comb-type amphiphilic graft copolymers containing polypropylene and polyethylene glycol. *Polymer bulletin*, 64, 691-705.

- [108] **Gao, B., Zhang, X., and Zhu, Y.** (2007). Studies on the preparation and antibacterial properties of quaternized polyethyleneimine. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 18, 531-544.
- [109] **Galehassadi, M., Herizchi, R., and Ranjbar, F.** (2011). Synthesis and characterization of some quaternized styrene monomers and polymers. *Designed Monomers and Polymers*, 14, 303-313.
- [110] **Stoica, D., Ogier, L., Akrou, L., Alloin, F., and Fauvarque, J.-F.** (2007). Anionic membrane based on polyepichlorhydrin matrix for alkaline fuel cell: Synthesis, physical and electrochemical properties. *Electrochimica Acta*, 53, 1596-1603.
- [111] **Ignatieva, L., Tsvetnikov, A., Livshits, A., Saldin, V., and Buznik, V.** (2002). Spectroscopic study of modified polytetrafluoroethylene. *Journal of Structural Chemistry*, 43, 64-68.
- [112] **Huang, X., Wei, W., Li, J., Zheng, Y., Zhou, Y., and Tang, X.** (2011). Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on fluorine-containing polyphosphazene. *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 1145-1151.
- [113] **Li, X.-J., Sun, D.-X., and Zhang, Y.-H.** (2014). The Cu (I)-mediated azide-alkyne cycloadditions as a facile and efficient route for functionalization of waterborne polyurethane. *Journal of Polymer Research*, 21, 320.
- [114] **Erbil, H. Y., Demirel, A. L., Avci, Y., and Mert, O.** (2003). Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface. *Science*, 299, 1377-1380.
- [115] **Gao, H., and Matyjaszewski, K.** (2007). Synthesis of molecular brushes by “grafting onto” method: combination of ATRP and click reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 129, 6633-6639.
- [116] **Acik, G., Sey, E., and Tasdelen, M. A.** (2018). Polypropylene-based graft copolymers via CuAAC click chemistry. *Express Polymer Letters*, 12, 418-428.
- [117] **Enomoto-Rogers, Y., and Iwata, T.** (2012). Synthesis of xylan-graft-poly (l-lactide) copolymers via click chemistry and their thermal properties. *Carbohydrate polymers*, 87, 1933-1940.
- [118] **Acik, G., Sey, E., and Tasdelen, M.** (2018). Polypropylene-based graft copolymers via CuAAC click chemistry. *Express Polymer Letters*, 12.
- [119] **Süzer, S., Argun, A., Vatansever, O., and Aral, O.** (1999). XPS and water contact angle measurements on aged and corona-treated PP. *Journal of applied polymer science*, 74, 1846-1850.
- [120] **Rasal, R. M., Janorkar, A. V., and Hirt, D. E.** (2010). Poly (lactic acid) modifications. *Progress in polymer science*, 35, 338-356.
- [121] **Feng, X., Wang, G., Neumann, K., Yao, W., Ding, L., Li, S., Sheng, Y., Jiang, Y., Bradley, M., and Zhang, R.** (2017). Synthesis and characterization of biodegradable poly (ether-ester) urethane acrylates for controlled drug release. *Materials Science and Engineering: C*, 74, 270-278.
- [122] **Tokiwa, Y., Calabria, B. P., Ugwu, C. U., and Aiba, S.** (2009). Biodegradability of plastics. *International journal of molecular sciences*, 10, 3722-3742.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Gökhan AÇIK

Doğum Yeri ve Tarihi: Bakırköy- 15.10.1987

Adres: Evliya Çelebi Mah. Mimarbaşı Sok. No:1/19 Tuzla/İSTANBUL

E-Posta: gacik@pirireis.edu.tr, gokhan.acik@hotmail.com

Lisans: Trakya Üniversitesi

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi

Mesleki Deneyim

- | | |
|-----------------|---|
| Firma | SANOVEL İLAÇ SAN. ve TİC. A.Ş. |
| Tarih | 2008-Yaz Dönemi |
| Pozisyon | Stajyer (Üretim ve Kalite Kontrol) |
| Firma | DEVA Holding A.Ş. |
| Tarih | 21.05.2012-20.07.2012 |
| Pozisyon | Kalite Güvence-Proses ve Temizlik Validasonu Uzman Yardımcısı |
| Firma | Pharmavision İlaç Sanayi ve Ticaret A.Ş. |
| Tarih | 23.07.2012 – 31.03.2014 |
| Pozisyon | Ar-Ge Analitik Metot Geliştirme Uzman Yardımcısı
Ar-Ge Formülasyon Geliştirme Uzman Yardımcısı |
| Firma | Etkin İLAÇ Sanayi ve Ticaret LTD. ŞTİ. |
| Tarih | 25.11.2014 – 09.03.2015 |
| Pozisyon | İşletme Uzmanı-Yüksek Kimyager (Laboratuvar Sorumlusu) |
| Firma | Piri Reis Üniversitesi |
| Tarih | 01.09.2015 - |
| Pozisyon | Araştırma ve Öğretim Asistanı |

Projeler

- | | |
|-----------------|----------------------------------|
| Firma | Tübitak Araştırma Projesi (1002) |
| Tarih | 2011 - 2012 |
| Pozisyon | Bursiyer |

Proje Adı Görünür Bölge Fotolizi Kullanılarak Farklı Polimerizasyon Yöntemlerinin Dönüşümleri (Transformasyonları) ile Blok Kopolimerlerin Sentezi,
Proje No : 110T606

Firma Tübitak Araştırma Projesi (3001)

Tarih 2014-2015

Pozisyon Bursiyer

Proje Adı Sülfokillenmiş Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu,
Proje No: 113Z606

Firma Tübitak Araştırma Projesi (1002)

Tarih 2015 - 2016

Pozisyon Bursiyer

Proje Adı Bitkisel Yağların Modifiye Edilmesi ve Foto-“Click” Kimyasında Kullanımı,
Proje No: 115Z062

Firma Tübitak Araştırma Projesi (1002)

Tarih 2017 - 2018

Pozisyon Yürütücü

Proje Adı Klorlanmış Polipropilen’ in “Çıt-Çıt” Kimyasıyla Modifikasyonu
Proje No: 216Z060

Firma Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP)

Tarih 2018

Pozisyon Araştırmacı

Proje Adı Klorlanmış Polipropilen’ in Modifikasyonu
Proje No: 2018/DR/0001

Yayın ve Patent Listesi:

- **Gokhan Acik**, Muhammet U. Kahveci, Yusuf Yağcı. Synthesis of Block Copolymers by Combination of Atom Transfer Radical Polymerization and Visible Light Radical Photopolymerization Methods. *Macromolecules*, 2010, 43(21), 9198-9201.
- Muhammet U. Kahveci, **Gokhan Acik**, Yusuf Yagci. Synthesis of Block Copolymers by Combination of Atom Transfer Radical Polymerization and Visible Light-Induced Free Radical Promoted Cationic Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, 33(4), 309-313.
- Gorkem Yilmaz, **Gokhan Acik**, Yusuf Yagci. Counter-anion Sensitization Approach to Photoinitiated Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, 2012, 45(5), 2219-2224.
- **Gokhan Acik**, Mehmet Atilla Tasdelen. Graft copolymers from commercial chlorinated polypropylene via Cu(0)-mediated atom transfer radical polymerization. *Polymer International*, 2016, 65(12), 1458-1463.
- Naci Uysal, **Gokhan Acik**, Mehmet Atilla Tasdelen. Soybean Oil-based Thermoset Networks via Photoinduced CuAAC Click Chemistry. *Polymer International*, 2017, 66(7), 999-1004.

- **Gokhan Acik**, Selin Yildiran, Gokhan Kok, Yesim Salman, Mehmet Atilla Tasdelen. Synthesis and Characterization of Sugar-Based Methacrylates and their random copolymers by ATRP. *Express Polymer Letters*, 2017, 11(10), 799-808.
- **Gokhan Acik**, Enes Sey, Mehmet Atilla Tasdelen. Polypropylene-based Graft Copolymers via CuAAC Click Chemistry. *Express Polymer Letters*, 2018, 12(5), 418-428
- **Gokhan Acik**, Musa Kamaci, Cagatay Altinkok, H.R. Ferhat Karabulut, Mehmet Atilla Tasdelen. Synthesis and Properties of Soybean Oil-Based Biodegradable Polyurethane Films. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 123, 261-266.
- **Gokhan Acik**, Cagatay Altinkok, Hulya Olmez, Mehmet Atilla Tasdelen. Antibacterial film from chlorinated polypropylene via CuAAC click chemistry. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 125, 73-78.
- **Gokhan Acik**, C.Elif Cansoy, Mehmet Atilla Tasdelen. Synthesis of fluorinated polypropylene using CuAAC click chemistry. *Journal of Applied Polymer Science*. 2018, 135, 47072.
- **Gokhan Acik**, Cagatay Altinkok, Mehmet Atilla Tasdelen. Synthesis and characterization of polypropylene-graft-poly(L-lactide) copolymers by CuAAC click chemistry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2018, 56(22), 2595-2601.
- **Gokhan Acik**, Musa Kamaci, C.Elif Cansoy. Superhydrophobic EVA Copolymer Fibers: The Impact of Chemical Composition on Wettability and Photophysical Properties. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 296(11), 1759-1766.
- **Gokhan Acik**, C.Elif Ozen Cansoy, Musa Kamaci. Effect of Flow Rate on Wetting and Optical Properties of Electrospun Poly(Vinyl Acetate) Micro-Fibers. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 1-7.
- **Gokhan Acik**, Burak Ozata, Musa Kamaci, C.Elif Ozen Cansoy. The effect of Polyvinyl Alcohol (PVA)/Chitosan (CS) blend ratios on photophysical, thermal and morphological behaviors of electrospun nanofibers. *Turkish Journal of Chemistry*, 2018, Accepted.
- **Gokhan Acik**, C.Elif Ozen Cansoy, Musa Kamaci. Determination of Mechanical and Thermal Properties of Ethylene Vinyl Acetate Films with Varying Chemical Compositions. *Polymer*, 2018, Under review.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Gokhan Acik**, Enes Sey, Mehmet Atilla Tasdelen. Polypropylene-based Graft Copolymers via CuAAC Click Chemistry. *Express Polymer Letters*, 2018, 12(5), 418-428.
- **Gokhan Acik**, Cagatay Altinkok, Hulya Olmez, Mehmet Atilla Tasdelen. Antibacterial film from chlorinated polypropylene via CuAAC click chemistry. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 125, 73-78.
- **Gokhan Acik**, C.Elif Cansoy, Mehmet Atilla Tasdelen. Synthesis of fluorinated polypropylene using CuAAC click chemistry. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135, 47072.
- **Gokhan Acik**, Cagatay Altinkok, Mehmet Atilla Tasdelen. Synthesis and characterization of polypropylene-graft-poly(L-lactide) copolymers by CuAAC click chemistry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2018, 56(22), 2595-2601.

- **Gökhan Açık**, Mehmet Atilla Taşdelen. Klorlanmış Polipropilen’ in ‘‘Çıt-Çıt’’ Kimyasıyla Modifikasyonu. 29. *Ulusal Kimya Kongresi*, ODTÜ, 10-14 Eylül 2017. (Sözlü sunum)
- **Gokhan Acik**, C. Elif Cansoy, Mehmet Atilla Tasdelen. Synthesis of fluorinated polypropylene using CuAAC click chemistry. *1st International Balkan Chemistry Congress*, Trakya Üniversitesi, 17-20 September 2018. (Poster)
- **Gokhan Acik**, Enes Sey, Mehmet Atilla Tasdelen. Synthesis and characterization of polypropylene-*graft*-poly(ϵ -caprolactone) and polypropylene-*graft*-poly(ethylene glycol)copolymers by CuAAC click chemistry. *1st International Balkan Chemistry Congress*, Trakya Üniversitesi, 17-20 September 2018. (Poster)

