

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARARLI SERBEST RADİKALİK POLİMERİZASYON VE “KLİK”**  
**KİMYASI TEKNİKLERİ İLE TRIAZOL YAN GRUPLARI İÇEREN**  
**PROTON İLETKEN STİRENİK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**ÖNDER ÇELİK**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2016**

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARARLI SERBEST RADİKALİK  
POLİMERİZASYON VE “KLİK” KİMYASI  
TEKNİKLERİ İLE TRİAZOL YAN GRUPLARI  
İÇEREN PROTON İLETKEN STİRENİK  
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**ÖNDER ÇELİK  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI  
PROF. DR. FARUK YILMAZ**

**GEBZE  
2016**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  
TRIAZOLE SIDE GROUP CONTAINING  
PROTON CONDUCTIVE STYRENIC  
COPOLYMERS VIA STABLE RADICAL  
POLYMERIZATION AND “CLICK”  
CHEMISTRY TECHNIQS**

**ÖNDER ÇELİK**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER  
OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR  
PROF. DR. FARUK YILMAZ

**GEBZE**  
**2016**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/01/2016 tarih ve 2016/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 19/01/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Önder ÇELİK' in tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE

: Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Doç. Dr. Ali Ekrem MÜFTÜOĞLU

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Bu çalışmada nemsiz ortamda çalışabilen yeni tür triazol yan grupları içeren proton iletken polimerler sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda farklı besleme oranlarında poli(stiren-*ko*-vinilbenzilklorür) kopolimerleri nitroksi aracılıklı polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. Sentezlenen kopolimerler sodyum azit ile tepkimeye sokularak poli(stiren-*ko*-vinilbenzilazit) kopolimerleri sentezlendi. Poli(stiren-*ko*-vinilbenzilazit) kopolimeri çeşitli fonksiyoneliteye sahip alkin grupları ile bakır katalizli azit-alkin siklo katılma reaksiyonu ile modifiye edilerek fonksiyonel triazol yan gruplar içeren kopolimerler elde edildi.

Sentezlenen kopolimerlerin karboksilik asit fonksiyonel grubuna sahip olanlarının doğru akım (DA) iletkenlikleri ölçülerek fosforik asit ile doplanacak polimer serisi bulundu. Yapılan ölçüm sonunda ek yüksek iletkenliği ( $9.213 \times 10^{-6}$  S/cm) veren OC01 serisi kopolimer çeşitli oranlarda (0.5, 1.0, 2.0) fosforik asit ile doplanarak nemsiz ortamda iletkenliği incelendi OC01-P(Sti-*ko*-VBTriCOOH)<sub>x</sub>FA (x= 0, 0.5, 1.0, 2.0) membranlarının en yüksek proton iletkenlik değerleri sırası ile  $9.213 \times 10^{-6}$  S/cm,  $2.164 \times 10^{-4}$  S/cm,  $3.362 \times 10^{-4}$  S/cm ve  $3.598 \times 10^{-3}$  S/cm olarak ölçüldü. Sentezlenen polimerlerin yapıları FT-IR, GPC, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR ile yapılmıştır. Polimerlerin termal özellikleri TGA ve DSC ile incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Blok Kopolimerler, Stiren, VBC, NMP, Klik Reaksiyonları.**

## SUMMARY

In this study, proton-conductive polymers were aimed to synthesize which have included new type of triazol side groups that are able to operate in nonhumid environment. In accordance to the given purpose above, poly(styrene-*co*-vinylbenzylchloride) copolymers were synthesized by the technique of nitroxyl mediated polymerization with different feeding ratios. Poly(styrene-*co*-vinylbenzylazide) copolymers were synthesized by synthesized copolymers that reacted with sodium azide.

Copolymers which has including functional triazol side groups were obtained by modification of Poly(styrene-*co*-vinylbenzylazide) copolymers with alkine groups that has various functionality and copper-catalyzed cyclo addition reaction. Synthesized new polymers which has functional group of carboxylic acid has been measured DC conductivity to find out polymer series that needed to be doped with phosphoric acid.

As a result of measurements, OC01 series copolymers that has additional high conductivity ( $9.213 \times 10^{-6}$  S/cm) has been doped by phosphoric acid with various ratios (0.5, 1.0, 2.0) to investigate conductivity in nonhumid environment. The highest proton conductivity values of OC01-P(Sti-*ko*-VBTriCOOH)<sub>x</sub>FA ( $x = 0, 0.5, 1.0, 2.0$ ) membranes have been measured  $9.213 \times 10^{-6}$  S/cm,  $2.164 \times 10^{-4}$  S/cm,  $3.362 \times 10^{-4}$  S/cm and  $3.598 \times 10^{-3}$  S/cm respectively.

Synthesized polymers' structures were investigated with FT-IR, GPC, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR. Thermal properties of polymers were investigated with TGA and DSC.

**Keywords : Block Copolymers, Stiren, VBC, NMP, Click Reactions.**

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı büyük bir dikkat sabır ve titizlikle yöneten, aylar süren bu zorlu yolculuk boyunca her türlü hoşgörüsü ve yardımseverliğiyle her zaman yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, laboratuvarını ve bütün araştırma imkanlarını bana sağlayan, bugünkü bilgi ve birikimimin temel taşlarını oluşturan sayın tez danışmanım Prof. Dr. Faruk YILMAZ' a,

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen sayın hocalarım Tansel ŞENER ve Yrd. Doç. Ümit KADIROĞLU' na,

Her zaman yanımda olan, tecrübesiyle bana yol gösteren, zor günlerimde her türlü desteğini esirgemeyen ve bu süreç boyunca bana sabırla katlanan, en değerlim, birtanecik eşim Esin GÜVENİR ÇELİK' e,

Hayatım boyunca her zaman aldığım kararlarda beni destekleyen, yardımlarını esirgemeyen ve bu yolda sonuna kadar devam etme cesareti veren canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca tezim süresince bana burs sağlayan TÜBİTAK-BİDEB burs programına teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv
1.GİRİŞ	1
2.RADİKALİK POLİMERİZASYON	2
2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon	2
2.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Mekanizması	2
2.1.1.1. Başlama Basamağı	2
2.1.1.2. Çoğalma Basamağı	3
2.1.1.3. Sonlanma Basamağı	4
2.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyon	5
2.2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)	8
2.2.1.1. Monomerler	11
2.2.1.2. Başlatıcılar	12
2.2.1.3. Geçiş Metalleri	12
2.2.1.4. Ligandlar	13
2.2.1.5. Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi	14
2.2.1.6. Çözücüler	15
2.2.2. Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon	15
2.2.3. Tersinir Katılma-Bölünme Zincir Transfer Polimerizasyon (RAFT)	18
2.3. Klık Kimyası	20
2.3.1. Klık Reaksiyonunun Mekanizması	21
2.3.2. Polimerlerde Klık Reaksiyonları	23
2.3.3. Klık Reaksiyonlarının Uygulamaları	23



2.4. Yakıt Hücresi	24
2.4.1. Yakıt Hücresi Çeşitleri	25
2.4.1.1. Alkalin Yakıt Hücresi (AFC)	26
2.4.1.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)	26
2.4.1.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)	26
2.4.1.4. Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)	27
2.4.1.5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMFC)	27
2.4.1.5.1. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi	28
2.5 Polimer Elektrolit Membranlar	29
2.5.1. Hidrokarbon Membranlar	30
2.5.2. Aromatik Polimerler	30
2.5.3. Flor Tabanlı Polimer Elektrolit Membranlar	30
2.5.3.1. Nafyon®	31
2.5.4. Asit-Baz Kompleks Yapılı Polimer Elektrolit Membranlar	32
2.5.4.1. Triazol İçeren Polimer Elektrolit Membran Sistemleri	33
2.6. Polimer Elektrolit Membranlarda Proton İletim Mekanizmaları	34
2.6.1. Vehicle Mekanizması	34
2.6.2. Grotthus Mekanizması	35
3. MATERYAL VE METOD	36
3.1. Kimyasallar	36
3.2. Deneysel Çalışma	36
3.2.1. Poli(Stiren- <i>ko</i> -vinilbenzilklorür) [P(Sti- <i>ko</i> -VBC)] Sentezi	36
3.2.2. Poli (Stiren- <i>ko</i> -vinilbenzilklorür) [P(Sti- <i>ko</i> -VBC)] Kopolimerlerinin Azitlenmesi	40
3.2.3. Poli(Stiren- <i>ko</i> -vinilbenzilazidür) Kopolimerinin Alkin Fonksiyonlu Bileşikler ile Klik Reaksiyonu	38
3.2.4. Fosforik Asit Dopanlı Triazol Fonksiyonlu Polimerlerin Hazırlanması	39
3.3. Karakterizasyon	40
3.3.1. FT-IR Spektrometresi	40
3.3.2. NMR Spektrometresi	40
3.3.3. TGA Analizleri	40
3.3.4. DSC Analizleri	40

3.3.5. GPC Analizleri	40
3.3.6. İletkenlik Ölçümleri	40
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
4.1. Triazol Fonksiyonel Gruplu Polimerlerin Karakterizasyonları	41
4.1.1. FT-IR Spektroskopi Analiz Sonuçları	41
4.1.2. NMR Analiz Sonuçları	43
4.1.2.1. <sup>1</sup> H NMR Spektroskopi Analizleri	43
4.1.2.2. <sup>13</sup> C-NMR Spektroskopi Analizleri	47
4.1.3. GPC Analiz Sonuçları	49
4.1.4. TGA Analiz Sonuçları	51
4.1.5. DSC Analizi Sonuçları	52
4.1.6. İletkenlik Ölçümleri	53
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	61
EKLER	61

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyon
BPO	: Benzoil peroksit
CuAAC	: Bakır Katalizli Azid-Alkin Siklo Katılması
CuBr	: Bakır(I)Bromür
DCM	: Diklorometan
DMF	: N,N-dimetilformamid
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FA	: Fosforik Asit
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
MeOH	: Metanol
NMP	: Nitroksi Aracılıklı Polimerizasyon
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
P(Sti-ko -VBC)	: Poli(stiren-ko-vinilbenzilklorür)
P(Sti-ko -VBN <sub>3</sub> )	: Poli(stiren-ko-vinilbenzilazit)
P(Sti-ko VBTriCH <sub>3</sub> )	: Poli(stiren-ko-vinilbenzil-4-butyl-triazol)
P(Sti-ko -VBTriCOOH)	: Poli(stiren-ko-vinilbenzil-4-propanoikasit-triazol)
P(Sti-ko -VBTriOH)	: Poli(stiren-ko-vinilbenzil-4-butyl-4-ol-triazol)
PMDETA	: N,N,N',N'',N''-Pentametildietilentriamin
RAFT	: Tersinir Katılma-Bölünme Zincir Transfer Polimerizasyonu
Sti	: Stiren
TEMPOL	: 4-Hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil
TGA	: Termogravimetrik Analiz

THF : Tetrahidrofuran  
VBC : Vinil Benzilklorür

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Serbest Radikal Polimerizasyonu Başlama Reaksiyonu.	3
2.2: Serbest Radikal Polimerizasyonu Çoğalma Reaksiyonu.	3
2.3: Orantısız Sonlanma mekanizması.	4
2.4: Birleşme ile sonlanma mekanizması.	4
2.5: Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemi ile elde edilebilen polimer çeşitleri.	5
2.6: Kalıcı ve geçici radikal etkisi.	6
2.7: Kontrollü polimerizasyon genel mekanizması.	7
2.8: Kontrollü bir polimerizasyon yöntemi olan RAFT yönteminin mekanizması.	8
2.9: ATRP genel mekanizması.	9
2.10: ATRP yönteminin başlama, büyüme ve sonlanma basamakları.	9
2.11: ATRP yöntemi ile sentezlenebilen çeşitli kopolimerler.	10
2.12: ATRP sonrası elde edilen çeşitli fonksiyonel polimerler.	10
2.13: ATRP’de kullanılan metakrilat türevi monomerler.	11
2.14: ATRP’de kullanılan stiren türevi monomerler.	11
2.15: ATRP’de kullanılan akrilat türevi monomerler.	12
2.16: ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar.	12
2.17: ATRP yöntemin kullanılan bazı ligandlar.	14
2.18: Kararlı serbest radikal polimerizasyonu mekanizması.	15
2.19: TEMPO ile stirenik monomerin kararlı serbest radikal polimerizasyon mekanizması.	16
2.20: Kontrollü radikal polimerizasyonunda kullanılan nitroksit yapılar.	17
2.21: RAFT yöntemi mekanizması.	19
2.22: RAFT yönteminde kullanılan bazı zincir transfer ajanları.	19
2.23: Azid-Alkin klik tepkimesinde kullanılan katalizör reaksiyonları.	21
2.24: Alkin ve Nitril gruplarının klik reaksiyonları.	21
2.25: Klik reaksiyonunun mekanizması.	22
2.26: Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi.	24
2.27: Yakıt hücresi bileşenleri.	25

2.28: Yakıt hücresi çeşitleri.	25
2.29: PEM yakıt hücresi çalışma şeması.	29
2.30: Nafyon® un moleküler yapısı.	31
2.31: Nafyon'un su ile etkileşimi sonucu oluşan kanalcıklar sistemi.	32
2.32: Çeşitli triazol grubu içeren polimerler.	33
2.33: Vehicle proton iletim mekanizması.	35
2.34: Grotthus mekanizması ile su üzerinde gerçekleşen proton iletimi.	35
3.1: Poli(Stiren- <i>ko</i> -vinilbenzilklorür) Sentezi.	37
3.2: Poli(Stiren- <i>ko</i> -vinilbenzilklorür) kopolimerinin azitlenme reaksiyonu.	38
3.3: Triazol yan gruplu kopolimerin klik reaksiyonu ile sentezi.	39
4.1: OC01 serisi kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.	42
4.2: Farklı besleme oranlarına sahip kopolimerlerin FT-IR spektrumları.	42
4.3: 1-Hekzin maddesinin 1H-NMR Spektrumu.	44
4.4: Hekzin-1-ol maddesinin 1H-NMR Spektrumu.	44
4.5: 1-Pentionik asit maddesinin 1H-NMR Spektrumu.	44
4.6: OC01 Serisi kopolimerin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.	45
4.7: OC01 Serisi kopolimerlerin <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.	48
4.8: OC01 Serisine ait kopolimerlerin GPC analizi.	51
4.9: OC01 serisine ait kopolimerin TGA analizleri.	52
4.10: PStiTriCOOH ve PStiTriCOOHxFA polimerlerinin DSC eğrileri.	53
4.11: OC01-P(Sti- <i>ko</i> -VBTriCOOH)0.5FA membranının AA iletkenliğine karşı frekans eğrileri	54
4.12: OC01-P(Sti- <i>ko</i> -VBTriCOOH)1.0FA membranının AA iletkenliğine karşı frekans eğrileri	54
4.13: OC01-P(Sti- <i>ko</i> -VBTriCOOH)2.0FA membranının AA iletkenliğine karşı frekans eğrileri	55
4.14: OC01-03-05 serisi kopolimerlerinin iletkenlik DA iletkenlik grafiği	56
4.15: OC01-P(Sti- <i>ko</i> -VBTriCOOH)xFA membranlarının sıcaklığa bağlı doğru akım iletkenlik eğrileri	57

# TABLÖLAR DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: ATRP’de katalizör olarak kullanılan bazı geçiş metalleri	13
2.2: Bazı polimer ve kopolimerlerin proton iletkenlikleri	34
3.1: Poli(Stiren- <i>ko</i> -vinilbenzilklorür) kopolimerinin sentez tepkimesi	37
3.2: Farklı besleme oranlarındaki kopolimerlerin azitlenme reaksiyonu şartları	37
3.3: Farklı besleme oranlardaki kopolimerlerin klik reaksiyonu şartları	39
3.4: Triazol yan grubuna sahip kopolimerlerin farklı oranlarda fosforik asit ile dop edilmesi	39
4.1: Polimer besleme oranları ve deneysel kompozisyonları	46
4.2 Polimerlerin azitlenme ve kliklenme yüzdeleri	46
4.3: Sentezlenen kopolimerlerin GPC sonuçları	49
4.4: OC01 Serisi polimerlerin teorik ve deneysel molekül ağırlıkları	50

# 1.GİRİŞ

İçinde bulunduğumuz dünyada enerji hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Bu durumdan ötürü enerji üretiminde oluşan sorunlar veya üretimindeki maliyetler ülkelerde krizlerin çıkmasına sebep olmuş, hatta enerji kaynakları için savaşlar yapılmıştır. Günümüzde kullanılan fosil yakıtların rezervlerinin azalması, rezerv azalması ile birlikte gelen maliyet artması ve çevreye verdikleri zarardan dolayı bilim adamları yeni enerji kaynakları bulmak için araştırmalara başlamış ve bunu sonucunda alternatif enerji kaynakları terimi doğmuştur.

Alternatif enerji kaynakları; fosil yakıtlara alternatif, çevre dostu ve sürdürülebilir olan enerji türüne denir. Günümüzde fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılacak enerji türlerinden biride hidrojen enerjisidir. Hidrojen enerjisini kullanabilir hale getirildiği en önemli enerji çevrim birimlerinden biri olan yakıt hücreleri, elektrokimyasal metotlarla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirebilen ve bu işlem sonunda su dışında başka bir atık bırakmayan enerji çevrim birimidir.

Yakıt hücrelerinin bir türü olan “Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücre” si en çok kullanılan türüdür. Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin en önemli parçası sayılan ve katot ile anodu ayıran ayrıca ikisi arasında yük geçişini sağlayan polimer elektrolit membran kısmıdır. Günümüzde bu tip membranlar arasında en çok kullanılanı Nafyon’dur. Fakat bu membranın üretim maliyetlerinin yüksek olması, iletkenlik verimi için yüksek oranda neme ihtiyaç duyması ve bundan dolayı yüksek sıcaklıklarda performansın düşmesinden dolayı bilim adamları Nafyon’a alternatif proton iletken membranlar üzerinde çalışmaya başlamıştır.

Yeni tür proton iletken membran araştırmaları sonucunda neme ihtiyaç duymayan proton iletken membran üretilmeye başlanmıştır. Bu tip membranlar; triazol, tetrazol, imidazol gibi bazik yapıların polimere bağlanması veya asidik tipteki polimerler ile kompozit yapılması ile oluşturulmuştur.

Bu çalışmada farklı fonksiyonel gruplara sahip triazol yan gruplu stirenik kopolimerler kararlı radikalik polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. Sentezlenen polimerlere farklı oranlarda fosforik asit katılarak proton iletken membran haline getirildi. Elde edilen proton iletken membranların karakterizasyonları yapılarak, termal özellikleri ve proton iletkenlikleri incelendi.



## 2.RADİKALİK POLİMERİZASYON

### 2.1. Serbest Radikal Polimerizasyon

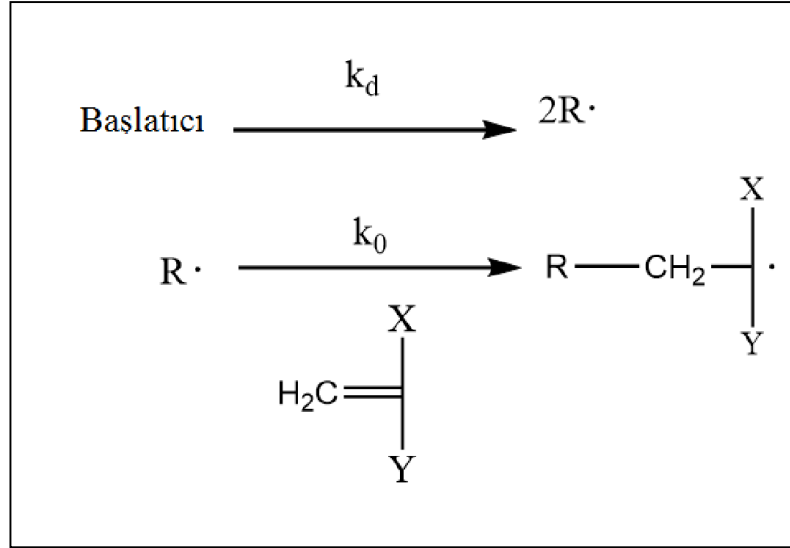
Serbest radikal polimerizasyonu katılma polimerizasyonun en önemli tiplerinden biridir. Genel olarak yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde etmek için sanayi işlemlerinde büyük ölçüde kullanılmaktadır. Kullanılan monomer çeşitliliği geniş aralıkta olup, basit deneysel koşullarda polimer veya kopolimer elde edilebilir [Moad et al., 1995]. Bu tip polimerizasyonda; polimerleşme çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral serbest radikallerle başlatılıp doymamış monomerlerin zincir reaksiyonu vermesi ile oluşur. Başlatıcı radikaller genel olarak dışarıdan eklenen termal, elektrokimyasal veya fotokimyasallar yöntemlerle elde edilirken nadir durumlarda monomerlerin kendileri tarafından da üretilebilirler.

#### 2.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Mekanizması

Serbest radikal polimerizasyonu tipik bir zincir büyüme reaksiyonudur ve bütün zincir büyüme reaksiyonlarında olduğu gibi başlama, ilerleme ve sonlanma olmak üzere üç basamaktan oluşur.

##### 2.1.1.1. Başlama Basamağı

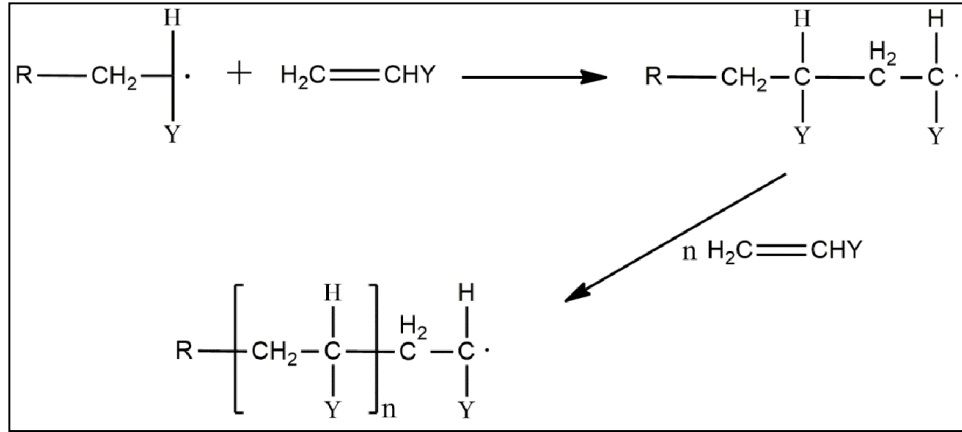
Başlatıcı; çeşitli yöntemler sonucunda homolitik parçalanmaya uğrayan ve aktifliği monomerlerden daha yüksek olan radikaller veren bileşiklerdir. Radikallerin doymamış monomerler ile tepkimeye girip monomerde bulunan çift bağı kırarak yeni bir radikal olan aktif merkezi oluşturup, aktif radikalik merkez oluşturmaya yetecek kadar sürede kararlı kalmaları gerekmektedir [Moad et al., 1995]. Şekil 2.1 de görüldüğü gibi  $k_d$  başlatıcının bölünme reaksiyonunun hız sabiti,  $k_0$  ise başlama basamağındaki hız sabitini gösterir [Baysal, vd., 1981].



Şekil 2.1: Serbest Radikal Polimerizasyonu Başlama Reaksiyonu.

### 2.1.1.2. Çoğalma Basamağı

Serbest halde bulunan radikalın bir monomer ile tepkimeye girmesi sonucunda oluşan aktif merkeze monomerlerin hızlı bir şekilde katılması ile büyüyen bir polimer zincirinin oluştuğu adımdır.

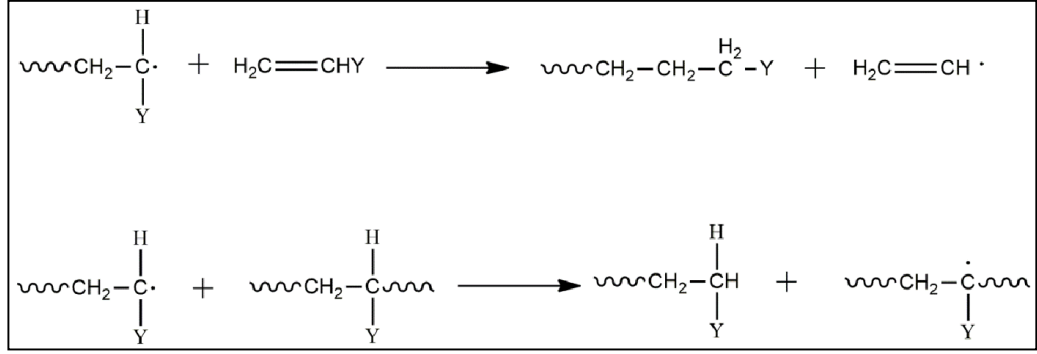


Şekil 2.2: Serbest Radikal Polimerizasyonu Çoğalma Reaksiyonu.

### 2.1.1.3. Sonlanma Basamağı

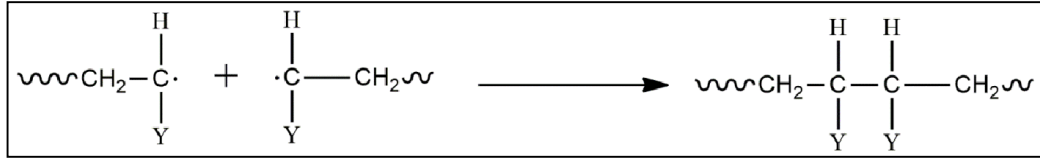
Sonlanma basamağı büyümekte olan polimer zincirlerinin ortamda bulunan moleküller ile birleşerek aktiflerini kaybettikleri basamaktır. Sonlanma basamağı iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Bu mekanizmalar; orantısız sonlanma ve birleşme ile sonlanma olarak adlandırılır.

Orantısız sonlanmada polimer zincirlerinden biri bir başka zincirin sonunda bulunan karbon atomu ile etkileşerek, etkileştiği karbon atomunun yanındaki komşu karbon atomundan hidrojen kopartarak kendi zincirini ve etkileştiği zinciri ölü zincir haline getirir.(Şekil 2.3)



Şekil 2.3: Orantısız Sonlanma mekanizması.

Birleşme ile sonlanma ise uç gruplarında radikal içeren iki polimer zincirinin baş-baş düzeni ile birleşip yeni bir polimer meydana getirmesi ile oluşur.(Şekil 2.4)

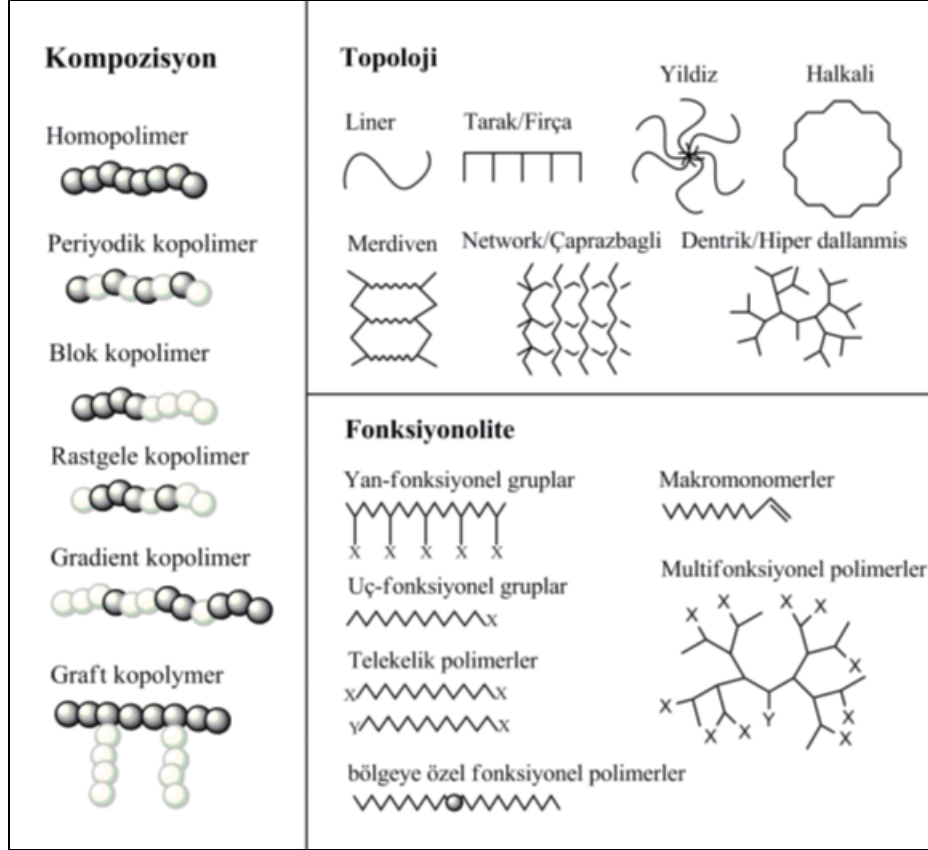


Şekil 2.4: Birleşme ile sonlanma mekanizması.

Sonlanma basamağı mekanizmalarından orantısız sonlanmada bağ kırılması gözlemlendiğinden dolayı sonlanma işleminin aktivasyon enerjisi birleşme ile reaksiyona göre daha fazladır. Bundan dolayı, serbest radikal polimerizasyonları genel olarak birleşme ile sonlanma ile ölü zincirler haline gelirler.

## 2.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyon

Kontrollü (yaşayan) polimerizasyon terimi ilk olarak Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından sonlanma ve transfer reaksiyonlarının olmadığı iyonik polimerizasyon metotlarından ayırmak için kullanılmıştır [Matyjaszewski et al., 2000].

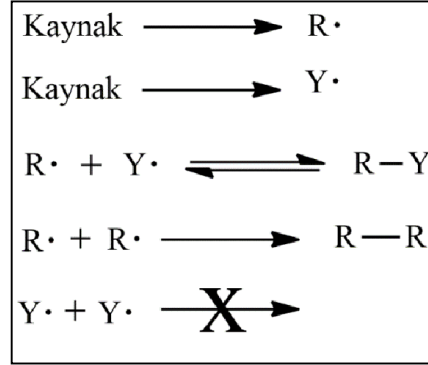


Şekil 2.5: Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemi ile elde edilebilen polimer çeşitleri

Günümüzde makroyapılı bileşiklerin sentezi ve yapı kontrolü akademik ve sanayi uygulamalar için en mühim konulardan biri olmuştur. Bunun sebebi, makroyapılı bileşiklerin yapı kontrolü daha iyi fiziksel ve mekaniksel özellikler içeren yeni polimerlerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. İyonik polimerizasyonlar gibi monomere ve reaksiyon koşullarına göre tahmin edilebilen klasik kontrol metotları, yeterince geniş bir alanda kullanılamamaktadır. Öte yandan serbest radikal polimerizasyonunun yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde etmek için kullanılan önemli bir metot olduğu bilinmektedir. Bu yöntemle çok basit reaksiyon koşulları altında bile birçok monomerin polimerleştirilmesinden dolayı, kontrollü serbest radikal polimerizasyonunun bulunması bilim ve sanayi dünyasında çok

önemli bir gelişme sayılmıştır.

Kontrollü (yaşayan) polimerizasyonun oluşmasında “kalıcı ve geçici” radikal etkisi yer almaktadır. Bu tip radikallerin bulunduğu reaksiyonlarda, reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin baskın ve tahmin edilemeyen bir biçimde seçici olduğu belirlenmiştir.

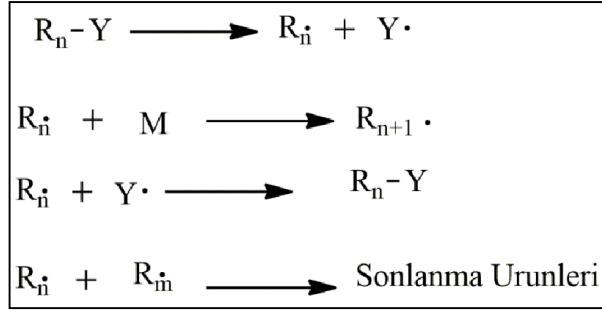


Şekil 2.6: Kalıcı ve geçici radikal etkisi

Şekil 2.5 te belirtilen R•, geçici radikali ; Y• ise kalıcı radikali belirtmektedir. Bu radikaller aynı yada farklı bileşiklerden eş zamanlı olacak şekilde oluşmaktadır. Bu maddelerin olası radikal-radikal etkileşimleri sonucunda oluşan reaksiyon ürünü olarak R-R ve R-Y elde edilir. Teorik olarak ortamda R• ve Y• radikallerinden reaksiyon ortamında eşit miktarda olduğu düşünülürse R-R ve R-Y maddelerinin istatistiksel olarak oluşum oranı 1:2’ dir. Fakat bu reaksiyonlarda bu durum görülmemektedir.

Bunun sebebi ise, R•, geçici radikallerinin kendileri ve hemde Y• kalıcı radikali ile verdiği çapraz reaksiyon sonucu tükenmeleri, Y• , kalıcı radikallerinin ise sadece R• geçici radikalleri ile çapraz reaksiyona girmesi ve kendileri ile reaksiyona girmemesinden kaynaklanır.

Kontrollü radikalik polimerizasyon mekanizması monomerin R• geçici radikali ile reaksiyona girerek R-M• radikalini ve sürekli monomer eklenmesi ile döngü olarak devam etmesi ile devam eder.



Şekil 2.7: Kontrollü polimerizasyon genel mekanizması.

Radikaller, ortamdaki düşük moleküllü R-Y bileşiğinden veya ortamda bulunan büyüyen zincir  $R_n - Y$ ' den türeyebilirler.  $R_n - Y$  ve ortamdaki radikaller arasındaki dengeden ötürü ortamdaki monomer bitene kadar büyüme devam edeceği için  $R_n - Y$  yaşayan polimerdir.

Kontrollü polimerizasyonda polimerizasyon derecesi R-Y maddesinden hesaplanabilir ve ortama yeni monomer eklenip polimerizasyon şartları oluşturulduğunda ise blok kopolimer yapmak mümkün olabilir. Öte yandan zincirlerin büyüme aynı anda başladığı varsayılırsa polimerin büyümeside kontrollü bir biçimde gerçekleşir.

Kontrollü radikal polimerizasyon, üç temel prensibe bağlıdır.

İlk olarak, polimerizasyon başlangıcında geçici radikallerin kendi arasında sonlanıp R-R bileşiğini oluşturarak, ortamdaki kalıcı radikal miktarını arttırarak çapraz birleşme reaksiyonlarını dominant hale getirmesi, kalıcı radikal etkisi oluşturmalıdır.

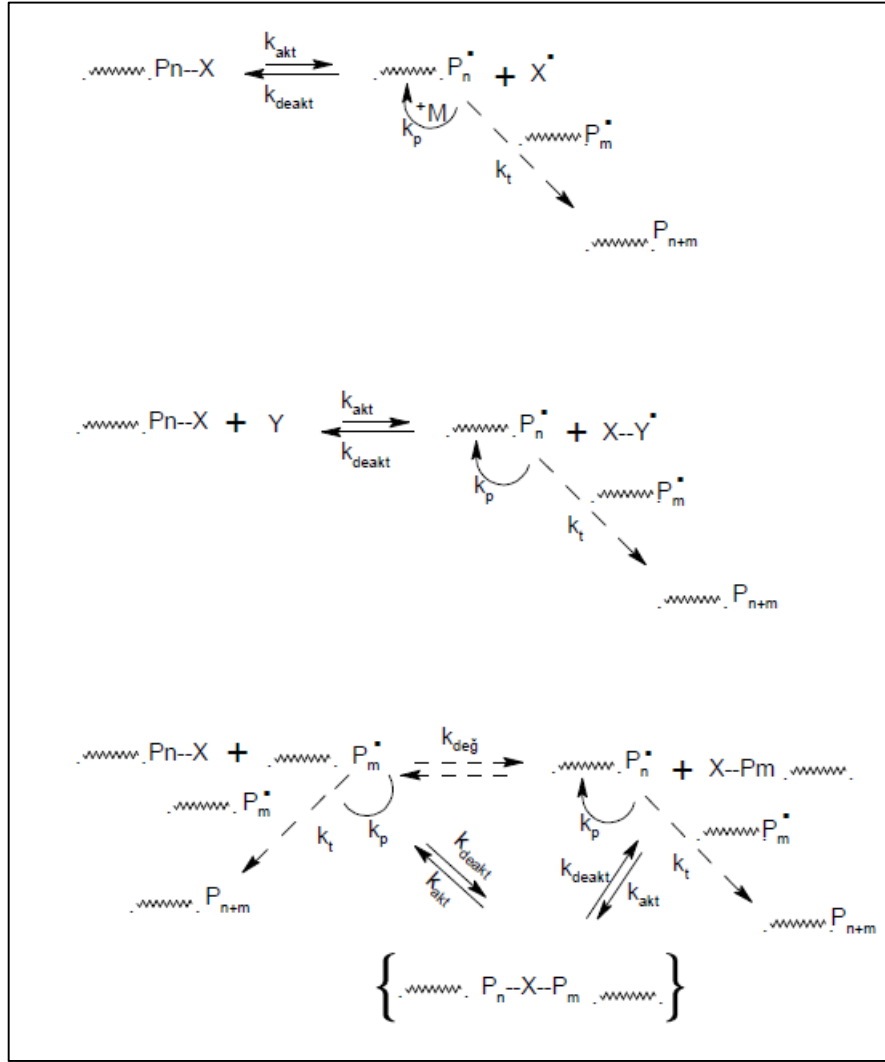
İkinci olarak, radikalik sistemde polimerizasyonun büyüme basamağının, radikal konstrasyonuna bağlı olan sonlanma basamağına göre ön planda olmasıdır. Bundan ötürü, yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezlenebilmesi için polimerizasyon reaksiyonunun ilerleme ve sonlanma basamaklarının hızlarının oranı yüksek olmalıdır.

Üçüncü ve son olarak ise, polimerizasyonun başlama basamağının büyüyen zincirleri sabit oranda tutmak için hızlı olması gerekliliğidir. Bu yüzden genellikle monomerlere benzer polimerizasyon başlatıcıları kullanılır.

Kontrollü radikal polimerizasyonunda vinil ve akrilat türevi monomerler, aktif olan büyüme zincirinin tersinir olarak ortamda bulunan aktif olmayan maddeler ile değiş tokuş edilmesine ve büyüme zincirinin tersinir olarak muhafaza edilmesine dayanmaktadır [Decker M. Et al., 2005].

Kontrollü polimerizasyon yöntemleri Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından üç kategoriye ayrılmıştır [Matyjaszewski et al., 2000].

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

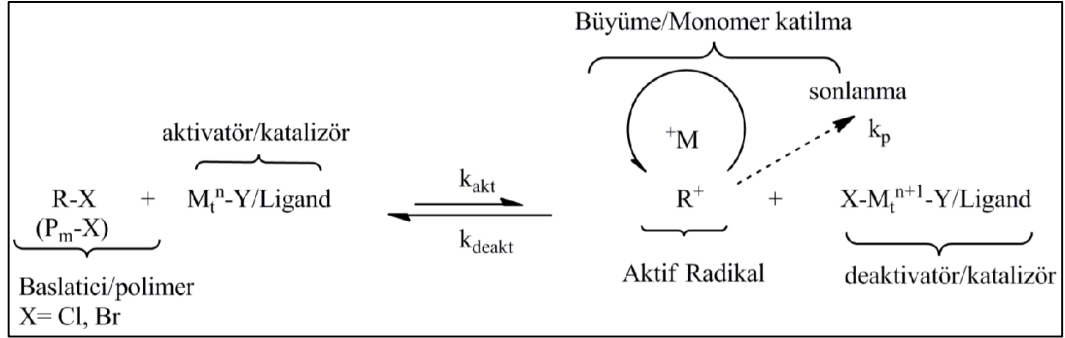


Şekil 2.8: Kontrollü bir polimerizasyon yöntemi olan RAFT yönteminin mekanizması.

### 2.2.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)

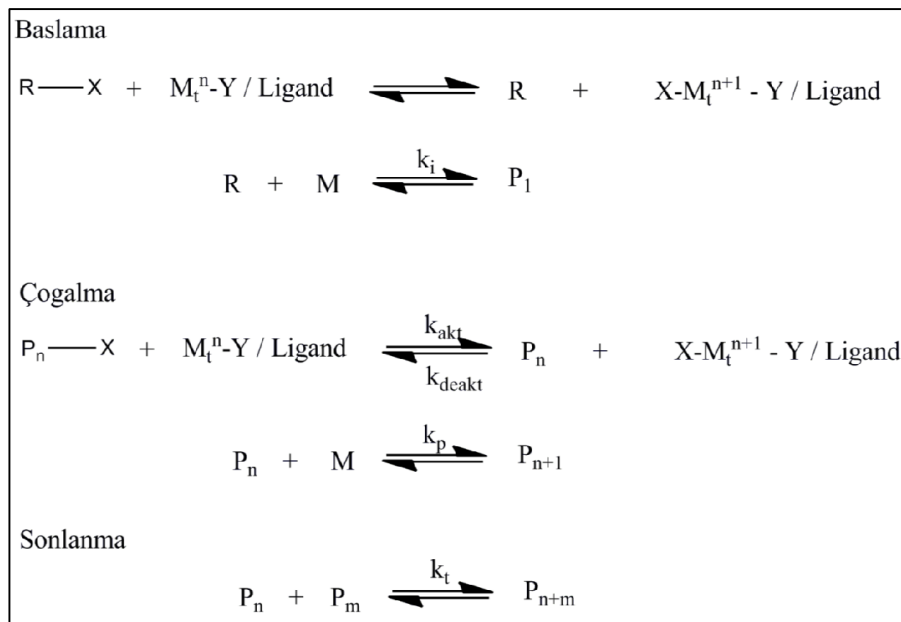
Kontrollü polimerizasyonlarından biri ATRP ile ilgili çalışmalar 1995 yılından itibaren yoğun olarak devam etmektedir. Bu tip polimerizasyonda aktif halojen içeren bileşikler başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Kullanılan katalizörler metalik olup iki

yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenmeler arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği ligandlar ile verdiği kompleks bileşiklerdir.



Şekil 2.9: ATRP genel mekanizması.

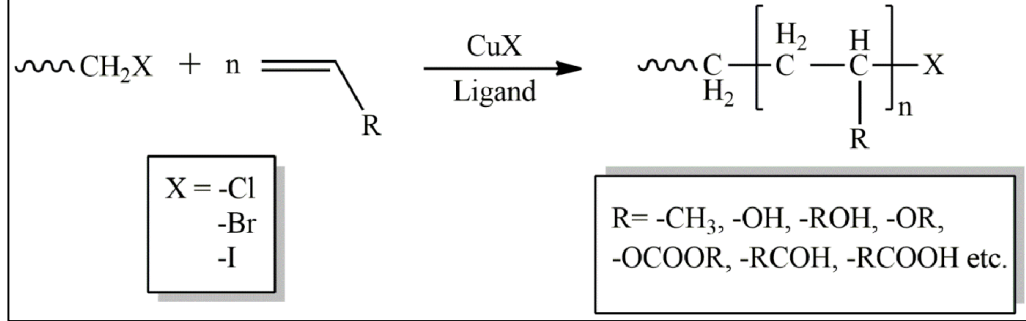
ATRP yöntemi, geçiş metal kompleksine,  $M_t^n-Y/L$ , başlatıcı için kullanılan bileşikten halojen transferine dayanır. Reaksiyondaki katalizör/ligand kompleksi ortamda bulunan halojen radikaline elektron vererek geçiş metali yükseltgenir, yeni  $X-M_t^{n+1}/L$  kompleksini oluşturur ve bunun sonucu olarak serbest radikal olan  $R^+$  ortaya çıkar. Bu reaksiyon sırası ile aktivasyon sabiti  $k_{akt}$  ve deaktivasyon sabiti  $k_{deakt}$  ile gerçekleşir. Serbest radikal polimerizasyonunda da olduğu gibi, serbest radikallere monomer eklenmesi ile polimerizasyon reaksiyonu ilerler ve polimer zincirleri büyür. Sonlanma reaksiyonu genellikle orantısız birleşme ile olmaktadır fakat bu durum ATRP reaksiyonlarında yok denecek kadar azdır. ATRP yönteminin polimerizasyon basamakları aşağıda gösterilmektedir. (Şekil 2.13)



Şekil 2.10: ATRP yönteminin başlama, büyüme ve sonlanma basamakları.

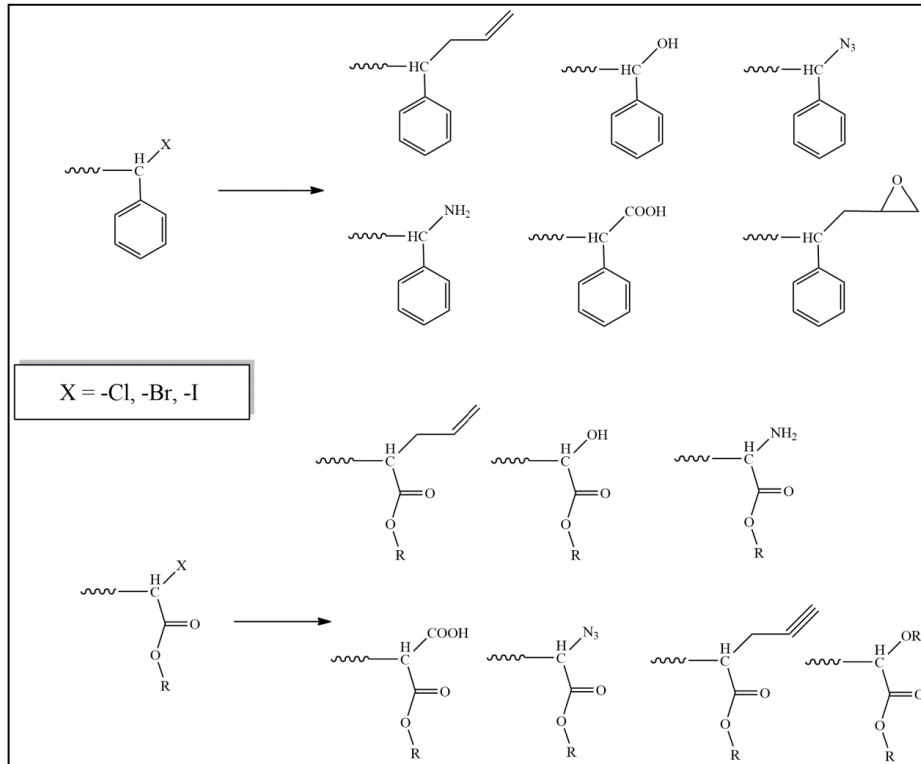


ATRP’ de reaksiyon sonunda oluşan polimerlerde aktif halojen grubu bulunduğu için çeşitli kopolimerler rahatlıkla sentezlenebilir.



Şekil 2.11: ATRP yöntemi ile sentezlenebilen çeşitli kopolimerler.

ATRP ile kopolimer sentezinin yanı sıra polimerde bulunan aktif halojen grubu çeşitli fonksiyonel gruplar ile yer değiştirerek fonksiyonel polimerlerin sentezi sağlanabilir.



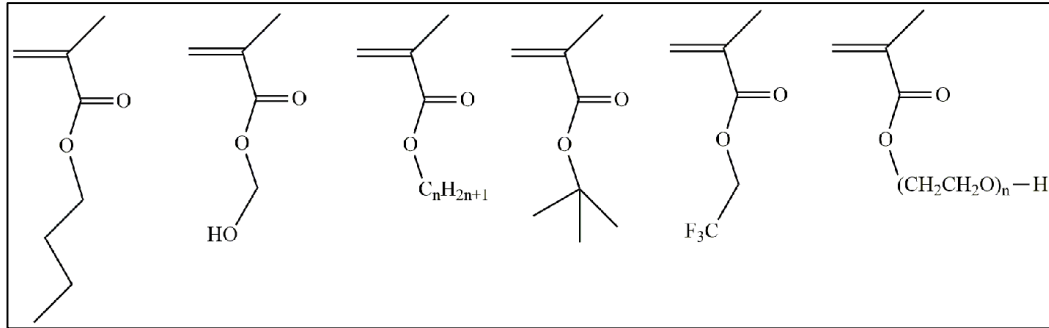
Şekil 2.12: ATRP sonrası elde edilen çeşitli fonksiyonel polimerler.

ATRP diğ er kontrollü polimerizasyon yöntemleri gibi çok bileşenli bir yöntemdir, bu yüzden bütün bileşenlerin yapıları ve konsantrasyonları polimerizasyonun hızına ve polimer yapısına etki eder. ATRP' nin bileşenleri;

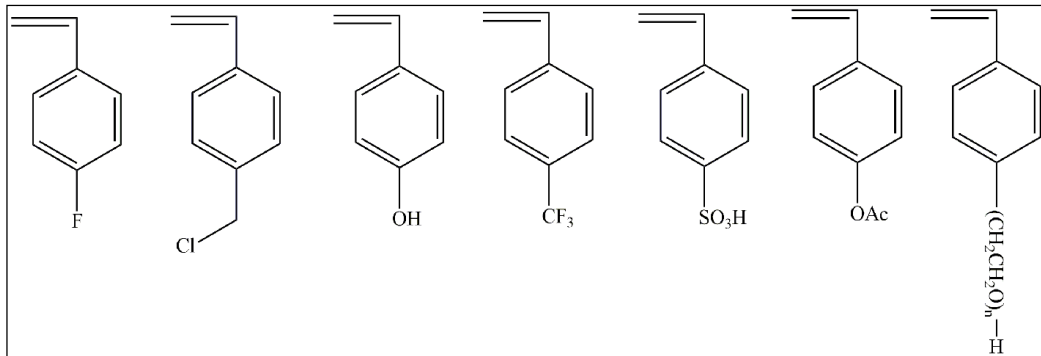
- Monomer
- Başlatıcı
- Metal katalizör
- Sıcaklık ve reaksiyon süresi
- Solventlerdir.

### 2.2.1.1. Monomerler

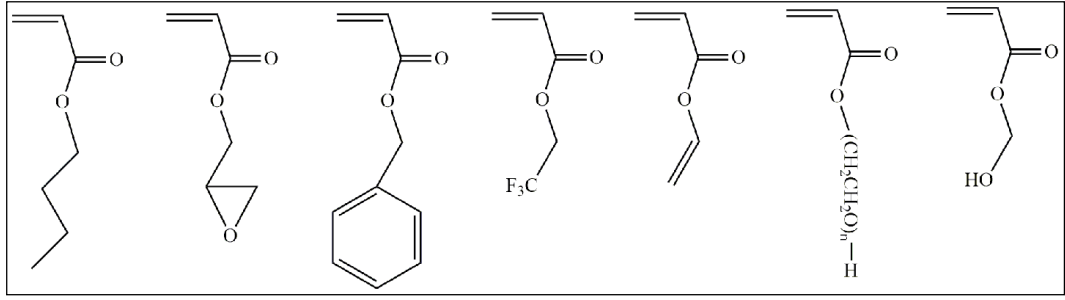
ATRP yöntemi ile birçok monomer polimerleştirebilir. Bunların başlıcaları dienler, stiren, akrilat, metakrilat, metakrilamit, akrilonitril türevi monomerlerdir. ATRP yöntemi ile en çok kullanılan monomerler ise stiren ve metilmetakrilat (MMA) monomerleridir.



Şekil 2.13: ATRP'de kullanılan metakrilat türevi monomerler.



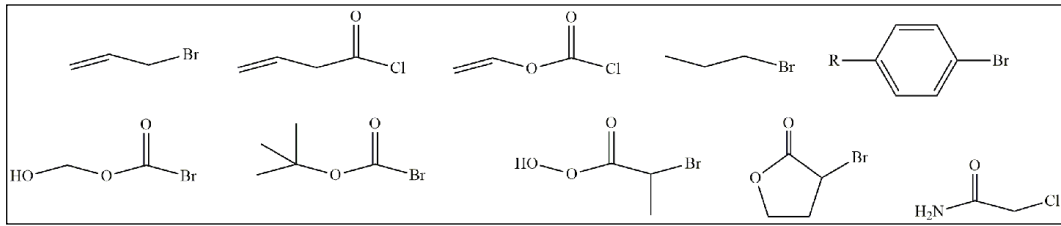
Şekil 2.14: ATRP'de kullanılan stiren türevi monomerler.



Şekil 2.15: ATRP’de kullanılan akrilat türevi monomerler.

### 2.2.1.2. Başlatıcılar

ATRP’de başlatıcı olarak karbonil, aril ve alil grubu içeren alkil halojenürler veya sülfonil halojenürler kullanılır. Dar moleküler ağırlık dağılımı içeren polimerler elde etmek için başlatıcı olarak kullanılan bileşiklerin aktif halojen grubu içermesi gerekmektedir. Bu sayede başlama basamağında gerçekleşen homolitik bölünme ile ayrılan monomer, büyüyen polimer ile kullanılan katalizör arasında hızlı bir şekilde geçiş yaparak düşük polidispersiteye sahip polimerler elde edilebilir. Ayrıca aktif halojen grubu içeren polimerler ve ATRP sonucu oluşan polimerde makrobaşlatıcı olarak kullanılabilirler.



Şekil 2.16: ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar.

### 2.2.1.3. Geçiş Metalleri

ATRP yönteminde katalizör seçiminde aktif ve inaktif merkezler arasındaki dönüşüm reaksiyon dengesini koruma ve kontrollü büyüme sağlama özellikleri ön planda olmalıdır. Kullanılacak katalizör en az iki yükseltgenme basamağına sahip , halojenlerle uyumlu ve ligandlarla kuvvetli yapıda kompleks oluşturabilen bir geçiş metali olmalıdır. ATRP’de katalizör amacı ile kullanılan bazı metaller Fe, Cu, Ni, Ru,

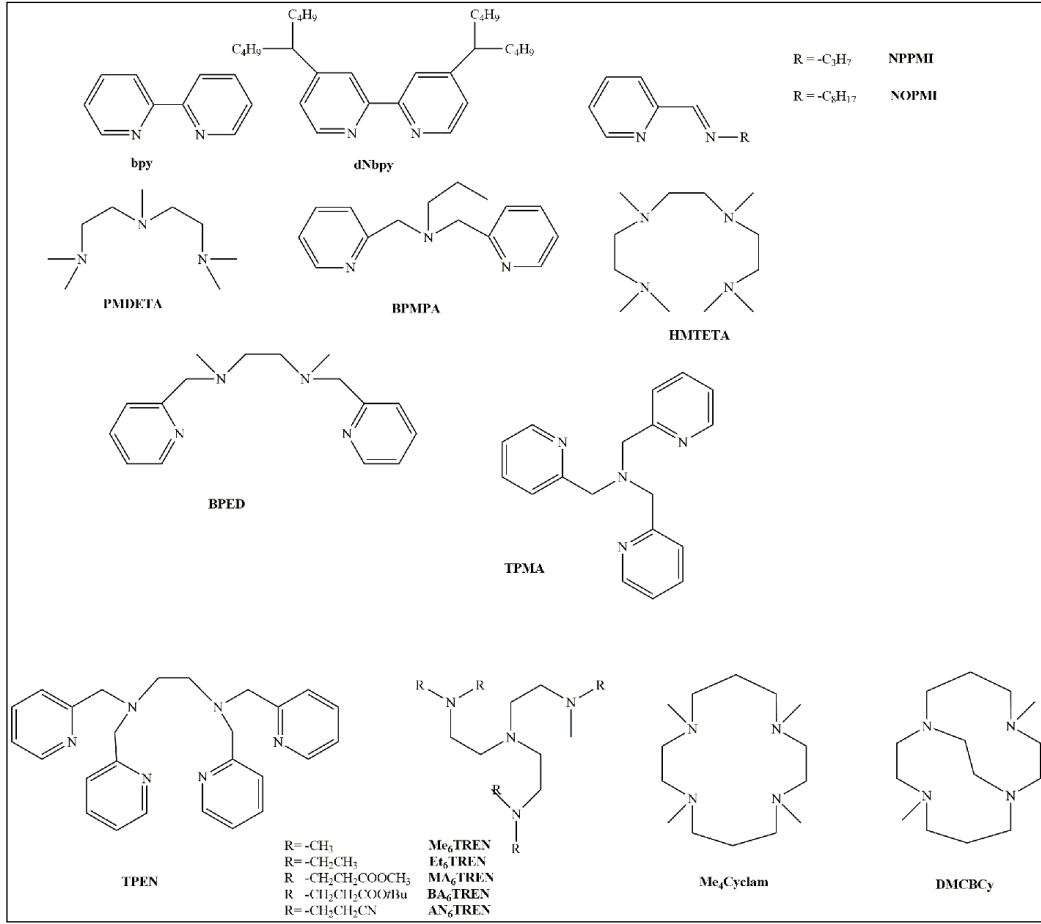
Pt ve Pd dir. Bu metallere Cu ve Fe ucuz olmalarından dolayı daha çok tercih edilmektedir.

Tablo 2.1: ATRP’de katalizör olarak kullanılan bazı geçiş metalleri.

Fe	Cu	Ni	Ru	Pt	Pd
Demir	Bakır	Nikel	Rutenyum	Platin	Paladyum

#### 2.2.1.4. Ligandlar

ATRP’de genel olarak bipyridin, *N,N,N',N'',N'''* pentametildietilentriamin (PMDETA) gibi azot bağılı ligand kullanılır. Bunun başlıca sebepleri bu tür ligandlar geçiş metallerinin verdiği kompleksler organik çözücülerde kolayca çözünebilir. Ayrıca bu tip ligandlar aktivasyon ve deaktivasyon basamakları sırasında katalizörün etkinliğini ayarlayabildikleri için polimer zincirlerinin neredeyse aynı oranda büyümelerini sağlayarak düşük polidispersite sağlarlar. Yani ATRP için kullanılan ligandlar katalizörün organik solventlerde çözünmesini sağlamalı ve katalizör etkinliğini ayarlayabilmelidir.



Şekil 2.17: ATRP yöntemin kullanılan bazı ligandlar.

### 2.2.1.5. Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi

ATRP reaksiyonlarında sıcaklık artışı ile polimerleşme oranı doğru orantılıdır. Bunun sebebi, sıcaklık artması ile radikallerin çoğalma hız sabiti ile atom transfer denge sabitinin artması olarak gösterilebilir. Yüksek sıcaklıklarda radikallerin çoğalma hızı sonlanma hızından daha yüksek olduğundan dolayı, polimerleşme kontrolü daha kolay sağlanabilir. Fakat yüksek sıcaklık ile birlikte katalizörde bozunma meydana gelme ve zincir transfer reaksiyonları görünme ihtimali artar. Bundan dolayı ATRP reaksiyonlarında optimum sıcaklık, monomer ve katalizör türüne bağlıdır.

ATRP' de reaksiyon süresi uzadıkça monomerlerin tamamının polimerleşmesi sağlanmış olur fakat reaksiyon süresi uzadıkça polimerlerdeki uç gruplar kaybolabilir. Eğer yüksek oranda uç gruplara sahip polimerler elde edilmek isteniyorsa veya sentezlenen polimerler kopolimer sentezi için yeniden kullanılmak isteniyor ise bu

kaybı önlemek için polimerleşme dönüşüm oranının %95 seviyesini geçmemesine özen gösterilmelidir [Altıntaş vd., 2006].

### 2.2.1.6. Çözücüler

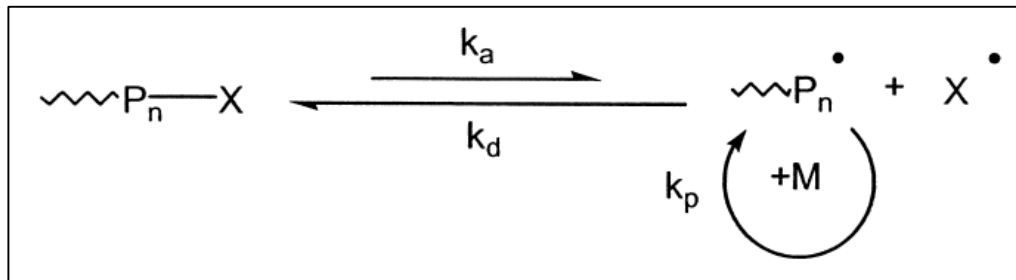
ATRP, çözültü veya kütle ortamında yapılabilir. Kullanılacak monomere göre aseton, N-N' dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF), toluen, benzen, alkoller ve su gibi çözücüler kullanılabilir. Çözücü seçerken, katalizör-ligand sisteminin çözücü ile etkileşimi ve çözücünün reaksiyon sıcaklığına olan uyumuna dikkat edilmelidir.

### 2.2.2. Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon

Kararlı serbest radikali polimerizasyonu (SFRP) yaşayan bir radikalik polimerizasyon türüdür. Polimerizasyon reaksiyonlarında nitroksi radikalleri ve alkoksiaminler kullanıldığı için “Nitroksi Aracılıklı Polimerizasyon” (NMP) olarak bilinmektedir. İlk olarak Solomon ve Rizzardo tarafından yapılmıştır [Solomon et al., 1986].

Kararlı serbest radikal polimerizasyonunda nitroksi ve alkoksiamin radikalleri 100 °C altındaki sıcaklıklarda yapılan polimerizasyonlarda deaktivatör olarak kullanılırlar.

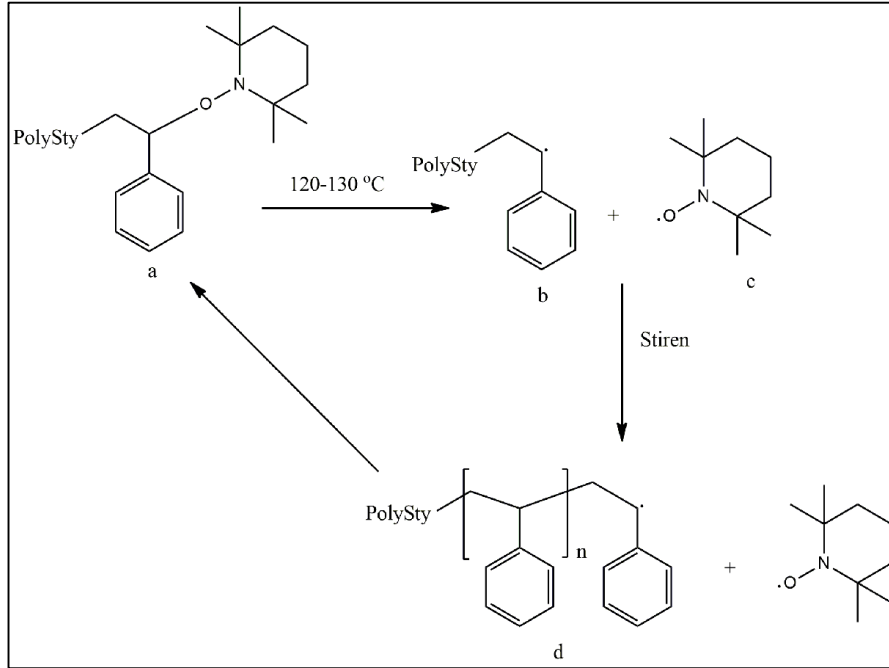
Kararlı serbest radikal polimerizasyonunda vinil monomeri ile nitroksi radikali arasında gerçekleşen mekanizma incelendiğinde kalıcı radikal etkisi bariz bir biçimde görülmektedir. Bu durumdan çıkan sonuç işe geçici radikalleri ile sonlanan zincirlerin parçalandığı ve kalıcı olan ürünlerin konsantrasyonunun arttığıdır [Decker M. et al., 2005].



Şekil 2.18: Kararlı serbest radikal polimerizasyonu mekanizması.

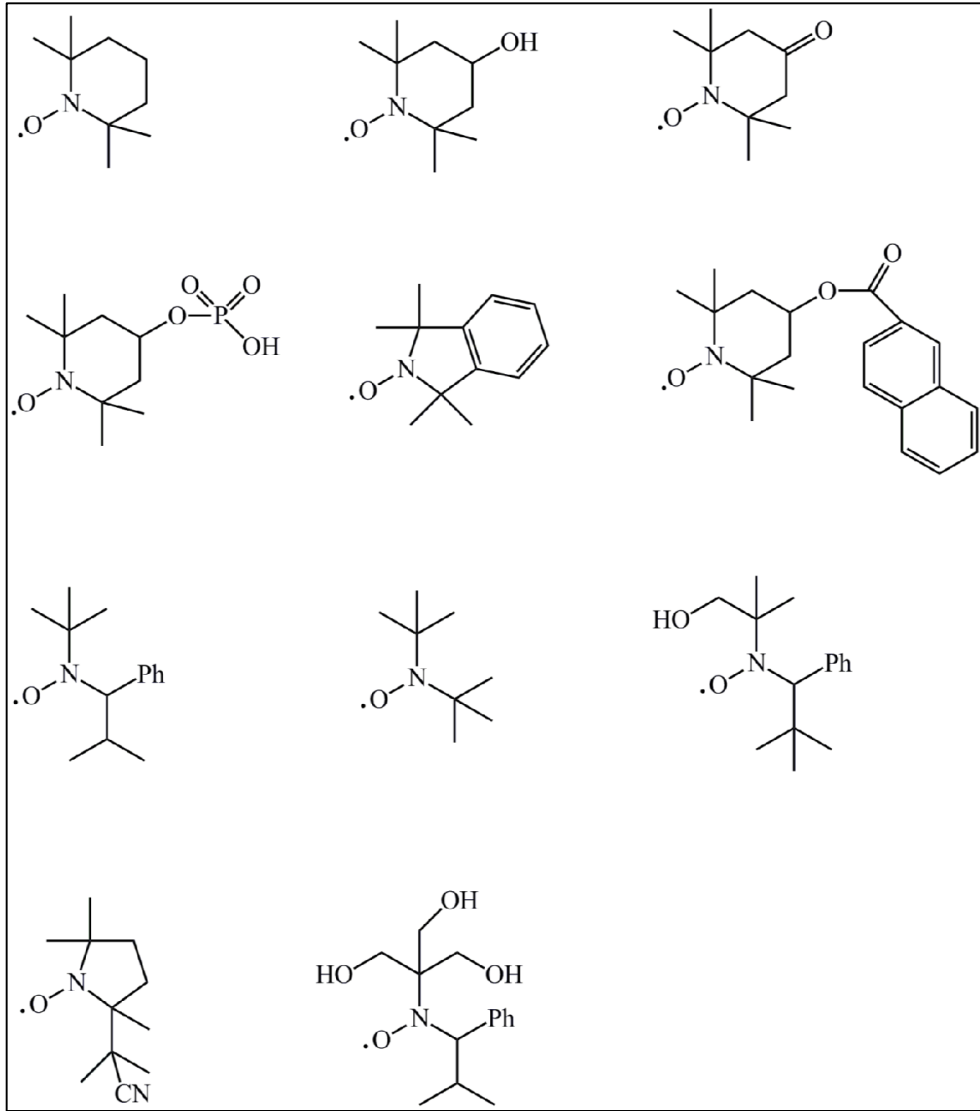
Kararlı serbest radikal polimerizasyonu Rizzardo tarafından ilk kez denendiğinde elde edilen polimerler düşük molekül ağırlıklı polimerler ve oligomerler şeklindeydi. Bundan dolayı Georges ve arkadaşları [Georges et al., 1993] stiren monomerini TEMPO radikali varlığında kararlı serbest polimerizasyon ile dar molekül dağılımına sahip, daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler sentezlemeyi başarmışlardır.

Nitroksil grubu içeren kararlı serbest radikal polimerizasyonunda, kararlı nitroksil grubu içeren radikal ile büyüyen, çift yönlü sonlanmaya sahip radikal, inaktif ürünler verir. Nitroksil grubunun polimer sonuna kovalent bağ ile bağlanmasından dolayı, düşük sıcaklık polimeri sonlandırır. Fakat sıcaklık 100 °C' nin üzerine çıkartıldığında nitroksil grubunu içeren -C-O-N bağı homolitik olarak kırılarak, polimerik radikali (b) ve kararlı serbest radikali (c) oluşturur. Polimerik radikal ortamdaki monomerler ile zincirini uzatarak daha uzun bir polimerik radikal (d) elde eder. Ortam sıcaklığı 100 °C' nin altına indirilip kararlı serbest radikal halde bulunan nitroksil radikalinin (c) daha uzun olan yeni zincir (d) ile birleşerek başlangıçta bulunan zinciri (a) oluşturur. Bu döngü homolitik kırılma, monomer katılımı ile zincir uzaması ve tekrar birleşme sırası ile tekrarlanır.



Şekil 2.19: TEMPO ile stirenik monomerin kararlı serbest radikal polimerizasyon mekanizması.

TEMPO ile kararlı serbest radikal polimerizasyon yöntemi için en uygun monomer stiren ve türevleridir. Akriyatlar ve diğer polar monomerlerin polimerizasyonlarında bu yöntem etkin olarak kullanılamamaktadır. Nitroksil ve alkoksiaminlerin homolitik bölünme hızı sterik, elektronik ve polar etkilere bağlıdır. Bu etkilerden en önemlisi nitroksil grubunun yapısı ve bölünme sonucunda oluşan radikaldir. Nitroksil grubu içeren kararlı serbest radikal yada homolitik kırılma sonucunda oluşan radikal heteroatom içeriyorsa, bu atomların (S, F, CN, vb.) polar etkileri önemli rol oynar.



Şekil 2.20: Kontrollü radikal polimerizasyonunda kullanılan nitroksit yapılar.

Nitroksil grubu içeren radikal varlığında gerçekleşen kararlı serbest radikal polimerizasyonunda inaktif veya kovalent bağlı zincirlerin artışı, reaktif olarak bulunan polimer zincirlerinin ortamdaki konsantrasyonunu azaltır. Bu sayede



istenmeyen birleşme ve sonlanma reaksiyonlarının sayısı minimum düzeye indirilmiş olur.

Bu durum sonucunda polimer zincirlerinin kontrollü olarak büyümesi sağlanırken yan reaksiyonlar tam olarak ortadan kaldırılamaz. Bu durumdan dolayı polimerizasyon tam olarak yaşayan bir polimerizasyon değildir.

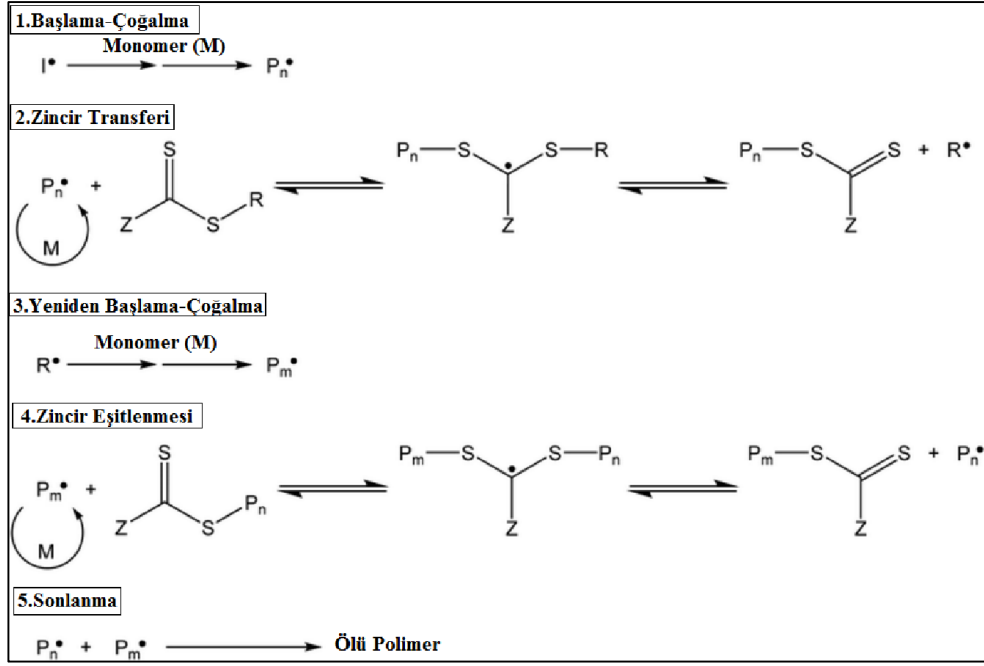
Kararlı nitroksil radikali varlığında BPO başlatıcısı ve St monomerinin oksijensiz ortamda, 95 °C'de 3.5 saat, ardından 125 °C de 69 saat ısıtılarak gerçekleştirilen ve moleküler ağırlık dağılımı 1.26 olan polimerler sentezlenmiştir. Bir başka reaksiyonda TEMPO varlığında BPO başlatıcısı ile butadien ve St monomerlerinin kopolimerizasyon reaksiyonu sonucunda moleküler ağırlık dağılımı 1.36 olan kopolimer sentezlenmiştir. Kararlı nitroksil radikal olan TEMPO radikalinin kullanılmadığı benzer polimerizasyon reaksiyonu sonucunda oluşan polimerin molekül ağırlık dağılımı 4.21 olarak bulunmuştur [Solomon et al., 1986].

Kontrollü radikal polimerizasyonlarında kullanılan iniferter sistem ile kıyaslandığında, TEMPO gibi nitroksil içeren kararlı radikallerin polimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olmak yerine kalıcı radikal özelliğinden dolayı inhibitör olarak kullanılmalarının daha verimli bir durum olduğu görülmüştür.

Nitroksi aracılıklı polimerizasyon, polimerizasyon için metalik bir katalizör ihtiyacı duymama ve reaksiyon sonrası saflaştırma işlemi gerektirmediğinden dolayı diğer kontrollü polimerizasyon yöntemlerine göre daha avantajlıdır. Fakat polimerizasyon süresinin fazla olması, reaksiyon gerçekleştirilmesi için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulması ve dar bir monomer aralığına sahip olması NMP'nin dezavantajları olarak nitelendirilebilir.

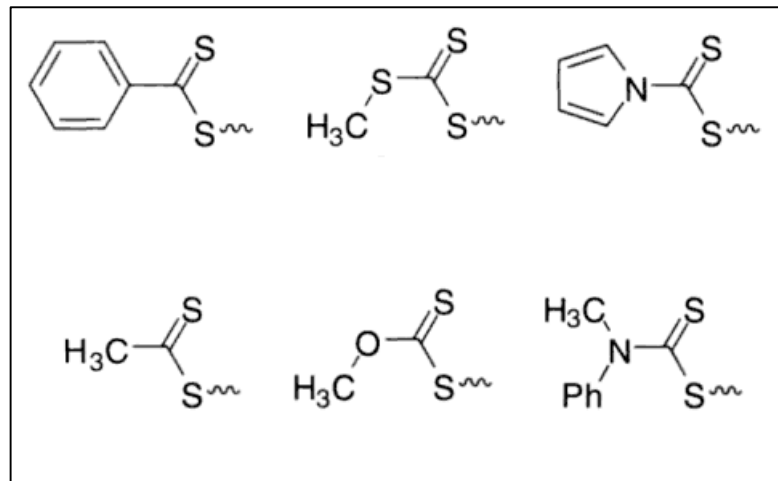
### **2.2.3. Tersinir Katılma-Bölünme Zincir Transfer Polimerizasyon (RAFT)**

RAFT yöntemi tersinir olarak zincir transferi içerir. Zincir transferini gerçekleştirmek için ditiyoesterlerden oluşan zincir transfer ajanları (CTA) kullanılır. Zincir transfer ajanı ortamda primer halde bulunan radikaller veya büyüme basamağında olan polimer zincirleri ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda ayrılan radikal yeni bir zincir transfer ajanı olarak kullanılır [Fisher et al., 1996].



Şekil 2.21: RAFT yöntemi mekanizması.

RAFT yöntemi klasik radikal polimerizasyon metoduna göre çeşitli farklılıklara sahiptir. RAFT yöntemi aktivasyon ve deaktivasyonun aynı anda geldiği bozulmuş özel zincir reaksiyonudur. Reaksiyonda aktif olan kısım sürekli olarak bir zincirden diğer zincire geçer. RAFT yönteminin başarılı olabilmesi için yüksek etkiye sahip olan zincir transfer ajanı kullanılması gerekmektedir. Zincir transfer ajanı olarak genellikle ditiyoester bileşikler kullanılır.



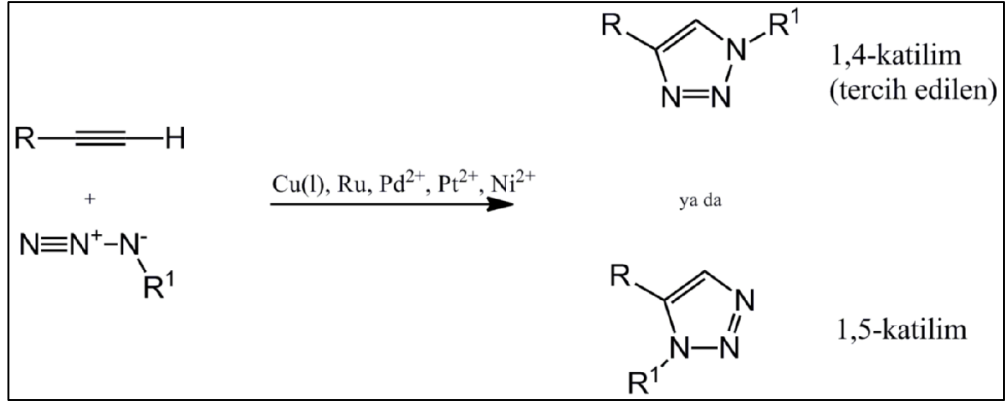
Şekil 2.22: RAFT yönteminde kullanılan bazı zincir transfer ajanları.

## 2.3. Klik Kimyası

Klik kimyası, çok çeşitli tepkimeleri içermesine rağmen bu tepkimeler içinde Cu(I) katalizli azid-alkin siklokatılma reaksiyonları (CuAAC) en çok ilgi çeken olmuştur. Günümüzde yeni çeşit polimerlerin sentezi ve bu polimerlerin fonksiyonel hale getirilmesi üzerine çalışmalar sürekli olarak artmaktadır. ATRP, RAFT, NMP gibi kontrollü polimerizasyon çeşitleri bu polimerlerin fonksiyonel hale getirilmesinde büyük bir yere sahiptir. Cu(I) katalizli klik reaksiyonları, polimer ve metalürji alanında kullanım alanlarını genişletmiştir. Klik reaksiyonları, sentetik polimer, blok kopolimer, makromonomerler, siklopeptidler, dendrimerler ve organometalik polimerlerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Klik kimyası bir CuAAC tepkimesidir ve reaksiyon terminal Alkinlerle meydana gelmektedir, fakat çeşitli yeni katalizörlerin kullanılması ile birlikte iç terminal alkinler ile de klik reaksiyonları gerçekleşmektedir. Cu(I) dışında, Pt(II), Pd(II) ve Ru(II) gibi diğer metal katalizörleri de azid-alkin siklo katılma reaksiyonlarını kataliz etmek için kullanılmaktadır [Golas et al., 2007].

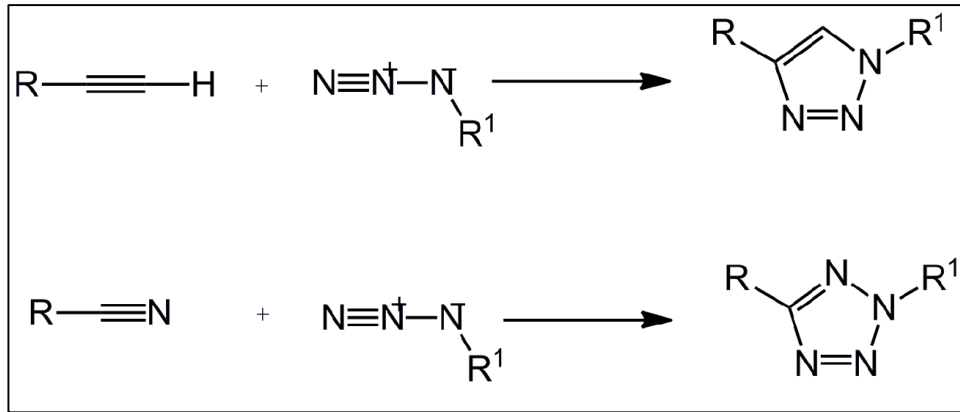
Klik reaksiyonu, terminal alkin ve azid grupları arasında metalik katalizör eşliğinde ve oda sıcaklığında gerçekleşmektedir [Himo et al., 2005]. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilen, reaksiyon verimi oldukça yüksek ve sentetik açıdan kolay olan klik tepkimeleri bu sebeplerinden dolayı makromoleküllerin modifikasyonunda ve fonksiyonel hale getirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır [Kolb et al., 2003].

Klik reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılan katalizör bakırdır, bunun yanı sıra rutenyum da klik reaksiyonlarında kullanılan önemli katalizörlerden biridir. Bakır katalizörü kullanılan klik reaksiyonu sonucu 1,4 katılım ürünü oluşurken, rutenyum katalizörünün kullanıldığı tepkimelerde 1,5 katılım ürünü oluşur.



Şekil 2.23: Azid-Alkin klik tepkimesinde kullanılan katalizör reaksiyonları.

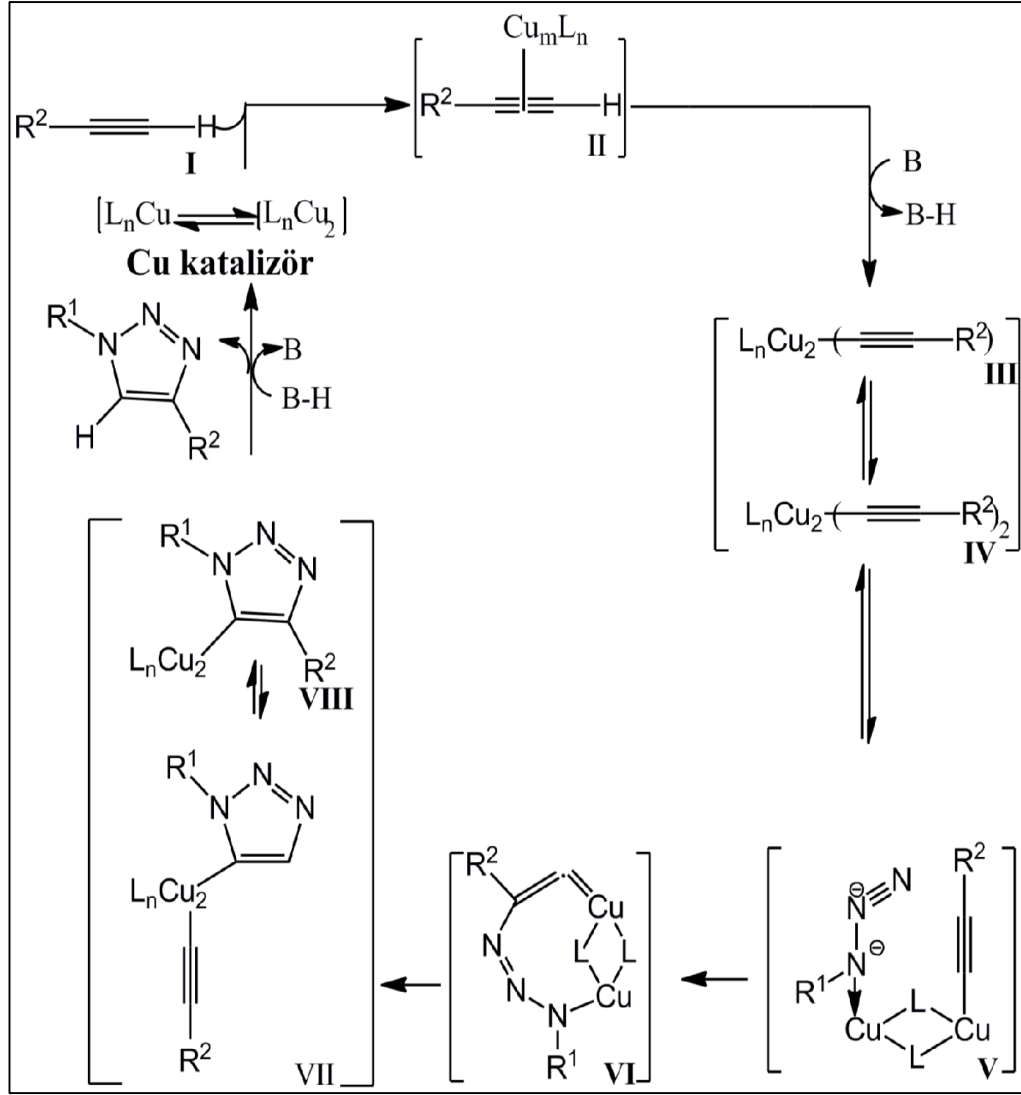
Klik reaksiyonları azid-alkin katılma reaksiyonları olarak bilinse de azid ile katılma tepkimesi vermek için alkin yerine nitril grubuna sahip bileşiklerde kullanılabilir.



Şekil 2.24: Alkin ve Nitril gruplarının klik reaksiyonları.

### 2.3.1. Klik Reaksiyonunun Mekanizması

Klik reaksiyonları ile olarak Sharpless tarafından çalışılmıştır [Sharpless et al., 2002]. Katalizör olarak, metalik bakır veya Cu(II) tuzlarının indirgenerek oluşan Cu(I) veya direkt olarak Cu(I) tuzları kullanılabilir [Lutz et al., 2007].



Şekil 2.25: Klık reaksiyonunun mekanizması.

Şekil 2.25'te görüldüğü üzere, Cu-Asetilid kompleks oluşumu ile mekanizma başlayarak azid kompleksleşmesi ile devam ederek  $\pi$  bağlarına sahip azid gruplarının,  $\pi$  bağı içeren terminal alkin grubu içeren bileşik ile bakır katalizli reaksiyon sonucunda  $\pi$  bağlarının düzenlenerek iki yeni  $\sigma$  bağı oluşturarak halkalı yapıya dönüşmesi ile son bulmaktadır.

Klık reaksiyonlarında ligand reaksiyon mekanizmasına doğrudan etki etmemektedir, reaksiyon ortamında ligand bulunmasa bile reaksiyon mekanizması devam eder fakat ligandın reaksiyon ortamında bulunması Cu(I) iyonlarını bozulmaktan ve Cu(II) iyonlarına dönüşmekten korurlar [Rodinov et al., 2007].

Klık reaksiyonlarında çözücü olarak, DMF, DMSO, THF ve CHCl<sub>3</sub> gibi

halojenli çözümler kullanılmaktadır. Ayrıca su/alkol, su/aseton, su/toluen gibi sistemlerde iyi sonuçlar verebilmektedir [Rodinov et al., 2007].

### **2.3.2 Polimerlerde Klık Reaksiyonları**

Klık reaksiyonları, heterojen reaksiyon sistemlerinde bile hangi tür ligand kullanılırsa kullanılsın, yüksek verim(>%99) elde edildiğinden ötürü özellikle bakır katalizli azid-alkin klık reaksiyonları son zamanlarla ilgi odağı haline gelmiştir.

Klık reaksiyonları, kontrollü polimerizasyon metodlarından; nitroksi aracılıklı polimerizasyon (NMP), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), tersinir ekleme-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT), yaşayan katyonik polimerizasyonu ile halka açılma polimerizasyonu (ROMP) veya polikondenzasyon reaksiyonları sonucu elde edilen polimerlere çeşitli kimyasal özelliklere sahip fonksiyonel gruplar veya polimerik yapıların bağlanmasında büyük bir esneklik sağlamaktadır. Öte yandan, serbest radikal polimerizasyon ve yaşayan anyonik polimerizasyon reaksiyonları ile klık reaksiyonlarının birlikte kullanılması birkaç örnek ile sınırlıdır.

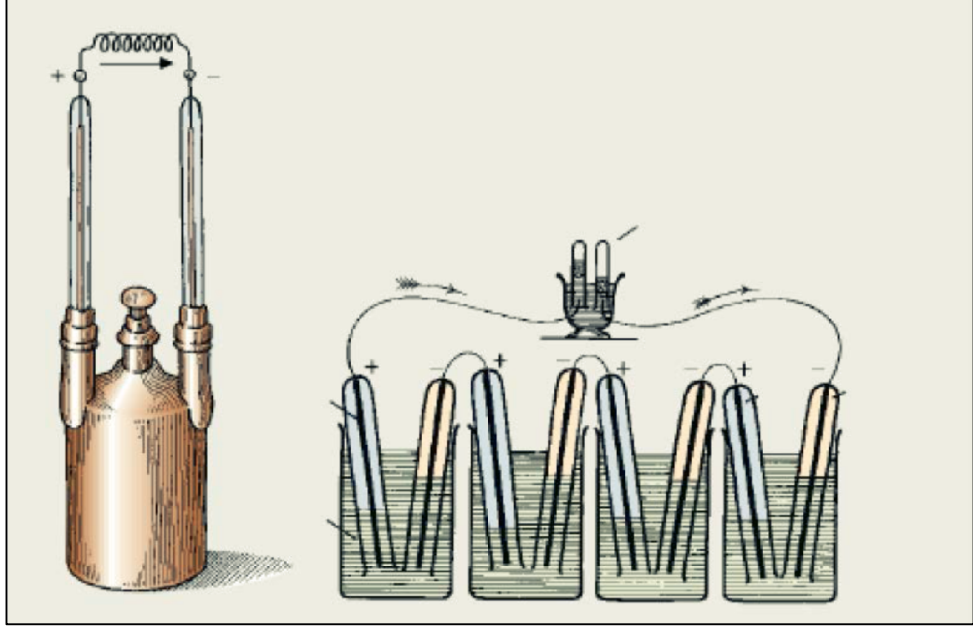
### **2.3.3 Klık Reaksiyonlarının Uygulamaları**

Klık reaksiyonlarının uygulama alanı büyük ölçüde fazladır. Bunlara, ilaçların ve doğal ürünlerin modifikasyonları, triazoller ile peptid fonksiyonel gruplarının modifikasyonu, makrosiklik yapıları birleştirme, dendrimer ve polimerik yapıları sentezi ve fonksiyonlandırılması, nanoteknoloji ve malzeme bilimi gibi konular örnek olarak verilebilir [Moses et al., 2007].

Genel olarak klık reaksiyonları yüksek verim ile sonuçlanmaları, makul tepkime koşullarında gerçekleşebilmesi, fonksiyonel grup çeşitliliğine olanak sağlamaları ve kısa reaksiyon sürelerine sahip olma özelliklerinde dolayı polimer reaksiyonları için elverişli bir yöntemdir.

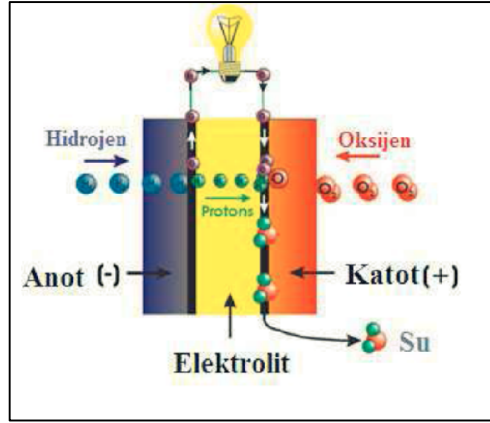
## 2.4. Yakıt Hücresi

Yakıt hücresi ilk olarak 1839 yılında Sir William Grove tarafından seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış platin elektrotlardan oluşan sistem ile meydana getirilmiştir [Grove et al., 1839].



Şekil 2.26: Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi.

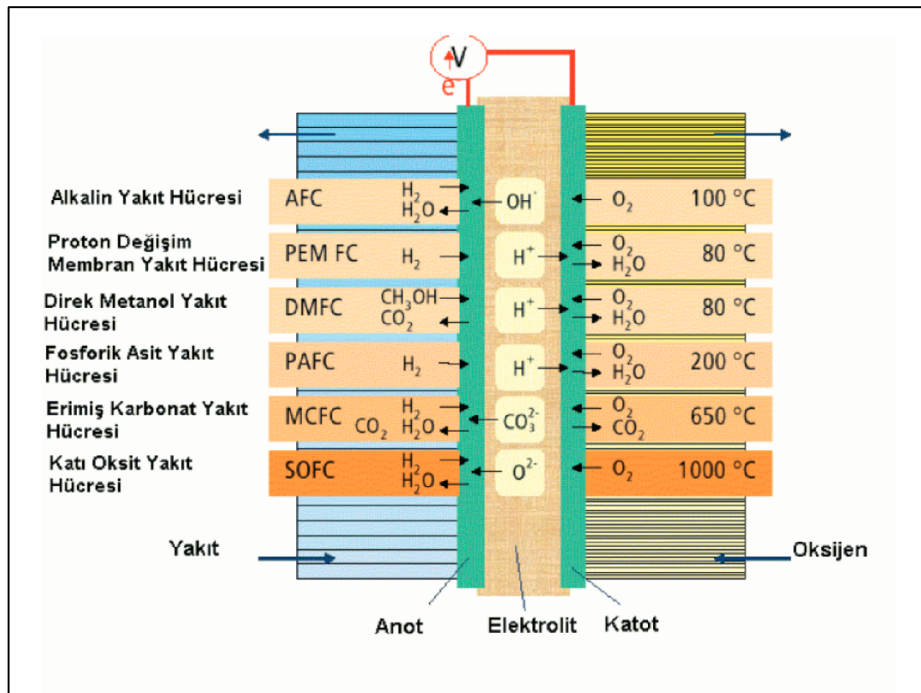
Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi elektriğe çevirebilen elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt hücrelerinin pillere kıyasla sürekli olarak şarj edilmelerine ihtiyaçları yoktur. Yakıt ve hidrojen sağlandığı sürece sistem kesintisiz olarak elektrik üretimine devam eder. Yakıt hücreleri çevreye zarar vermeyen, yüksek verimli ve tek atığı su olan enerji dönüşüm sistemleridir. Yakıt hücreleri katot, anot ve elektrolitten oluşmaktadır.



Şekil 2.27: Yakıt hücresi bileşenleri.

### 2.4.1. Yakıt Hücresi Çeşitleri

Yakıt hücrelerinin en önemli bileşeni elektrolit olduğundan dolayı sınıflandırma yapılırken elektrolit türlerine göre yapılmıştır. Elektrolit çeşidi ile birlikte kullanılan katalizör, işletim sıcaklığı ve işletim gaz gereksinimi de değişir. Yakıt hücreleri kullanılan malzeme ve katalizör çeşitliliğinden dolayı oda sıcaklığından 1000 °C sıcaklığa kadar değişen sıcaklıklar için tasarlanabilirler.



Şekil 2.28: Yakıt hücresi çeşitleri.



Yakıt hücreleri işletim sıcaklıklarına göre yüksek sıcaklık yakıt hücreleri (HTFC) ve düşük sıcaklık yakıt hücreleri (LTFC) olarak iki kategoriye ayrılırlar. Yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde istenilen sıcaklığa göre 600-700 °C arasındaki sıcaklıklar için erimiş karbon elektrotlar (MCFC), 800-1000 °C arasındaki sıcaklıklar içinde katı-iyonik oksit (SOFC) elektrotları kullanılabilir. Düşük sıcaklık yakıt hücreleri, asit elektrolit içeren yakıt hücreleridir. Bunlara 80-90 °C arasında çalışan proton değişim yakıt hücresi (PEMFC) ve 180-210 °C arasında çalışabilen fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC) örnek olarak verilebilir.

#### **2.4.1.1. Alkalın Yakıt Hücresi (AFC)**

Alkalın yakıt hücresinde elektrolit ve soğutucu olarak konsantre potasyum hidroksit çözeltisi kullanılır. Çözelti sistemi 75-80 °C aralığında çalışırken, hidroksil iyonlarının katottan anota iletilmesi prensibine dayanır. Alkalın yakıt hücrelerinin temel dezavantajı karbon dioksit karşılı duyarlı olmasıdır. Karbon dioksit oranını minimuma indirmek için, kullanılan yakıtın saflığı çok yüksek olmalı ve hava kaynağı karbon dioksitten arındırılmış olmalıdır. Elektrolit için katalizör olarak Ag, Pd, Ni, gibi metaller ve metal oksitler kullanılabilir.

#### **2.4.1.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)**

Fosforik asit yakıt hücresinde elektrolit olarak %100 saflıkta konsantre fosforik asit kullanılır. Elektrolitin çalışma aralığı 180-210 °C arasındadır. Elektrolit protonları anottan katoda iletme ve inert gözenekli yapıya hapsedme prensibi ile çalışmaktadır. Elektrolit olarak kullanılan fosforik asidin birçok bileşik ve metal ile reaksiyon vermesinden dolayı fosforik asit yakıt hücresinin bileşenleri soy metaller ve özel karbon malzemelerden oluşur.

#### **2.4.1.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)**

Katı oksit yakıt hücresinde elektrolit olarak itriyum oksit destekli zirkonyum oksit kullanılır. Elektrolit özel gözenekli elektrot malzemesi ile kaplanarak anottan katoda oksijen geçişi sağlanır. Çalışma sıcaklığı 800-1000 °C arasındadır. Kullanılan

elektrolit ve elektrotlar seramik veya seramik tabanlı malzemelerden oluşur bu sayede yüksek sıcaklık dayanıklılığı elde edilmiş olmaktadır.

#### **2.4.1.4. Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)**

Eriyik karbonat yakıt hücresinde elektrolit olarak eriyik alkali-karbon karışımı kullanılır. Bu elektrolit karbon iyonları ile katottan anota kütle ve şarj aktarımını sağlamaktadır. Eriyik karbonat yakıt hücresinin çalışma aralığı 600-700 °C sıcaklıkları arasındadır. Yakıt hücresi nikel tabanlı bileşenlerden oluşmaktadır. Eriyik karbonat yakıt hücreleri yüksek sıcaklık ile daha yüksek verim vermektedir. Fakat yüksek sıcaklığın yakıt hücresinin bileşenlerinde azalma meydana gelmesi ve korozyon kararlılığının azalması gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

#### **2.4.1.5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMFC)**

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, elektrolit olarak proton iletken polimerler ve karbon destekli platinin (Pt/C) katalizör olarak kullanıldığı yakıt hücreleridir. Proton iletken yakıt hücresinin çalışma aralığı 80-90 °C sıcaklıkları arasındadır. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri temiz, yüksek enerji verimliliği ve oda koşullarında çalışabilme özelliğinden dolayı günlük hayatta kullanılmaya en yakın yakıt hücresi çeşididir.

Polimer elektrolit yakıt membran hücrelerinde kullanılan proton iletken polimerlerin birçok avantajı vardır. Bunlar;

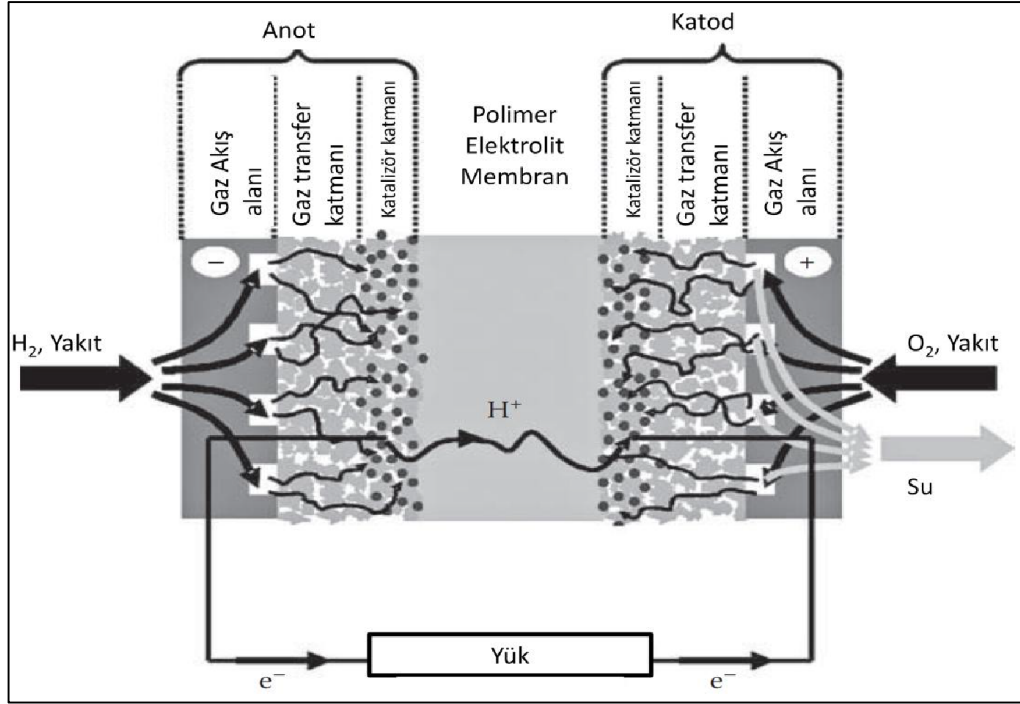
- Üretimlerinin basit olması,
- CO<sub>2</sub> gazına karşı tolerans göstermeleri,
- Korozyona karşı dirençli olmaları,
- Hidrojen ve diğer işlenmiş yakıtlar ile çalışabilmeleri
- Yüksek güç yoğunluğunun elde edilebilmesi olarak açıklanabilir.

Bu tip yakıt hücrelerinde kullanılan polimerik membranın kimyasal ve ısı dayanıklılığının çalışma ortamına yeterli gelmemesi, malzeme maliyetlerinin yüksek olması ve teknolojik problemlerden dolayı ticari olarak henüz kullanılamamaktadır. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi, cep telefonu, dizüstü bilgisayar, tablet, fotoğraf makinesi, kamera gibi taşınabilir cihazlarda, otomotiv sektöründe ve konut

sistemleri için en uygun yakıt hücresi olarak düşünülmektedir. Özellikle fosil kaynakların azalması ve çevreye verilen zararın her geçen gün artmasından dolayı temiz enerji sağlayan polimer elektrolit membran yakıt hücresinin otomotiv sektöründe kullanılması hayati önem taşımaktadır.

#### **2.4.1.5.1. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi Çalışma Prensipleri**

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri anot ve katot olmak üzere iki elektrot ve bu elektrotları birbirinden ayıran polimer membrandan oluşan elektrolitten oluşmaktadır. İki elektrotun bir kenarı platinyum katalizör tabakası ile kaplanmıştır. Yakıt olarak kullanılan hidrojen gazı yakıt hücresinin anot kısmından eklenir ve anotta platinyum katalizörü aracılığı ile protonlara ve serbest elektronlara ayrılır. Ayrılan serbest elektronlar dış çevrimde elektrik akımı formunda davranırlar. Protonlar ise polimer membran elektroliti geçerek katota hareket ederler, hareket eden bu protonlar katotta havadan gelen oksijenin dış çevrimi ile oluşan elektronlar ile birleşerek ısı ve saf su oluştururlar. Yakıt hücresinde gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucunda elektrik, su ve ısı oluşur. Bu yarı reaksiyonlar polimer elektrolit membran yakıt hücresinde oldukça yavaş ve düşük çalışma sıcaklığında gerçekleşir. Bu reaksiyonları hızlandırmak için platin, paladyum gibi soy metaller ve bu metallerin alaşımları katalizör olarak kullanılır [Allen et al., 2010].



Şekil 2.29: PEM yakıt hücresi çalışma şeması.

## 2.5. Polimer Elektrolit Membranlar

Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin en önemli birimi proton ileten polimerik membrandır [Karlsson et al., 2006]. Yakıt pili içerisinde polimer elektrolit membranlarının (PEM) iki ana görevi vardır. Bu görevler; hava ve yakıtın birbiri ile karışmasını engelleyen bir ayırıcı gibi davranmak ve de anottan katoda proton transferini sağlamaktır [Beattie et al., 2001].

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin düşük sıcaklık ortamında yüksek verim vermesi, gürültü kirliliği yapmaması ve su dışında bir atığı üretmemesinden dolayı en çok ilgi çeken yakıt hücresi türüdür. PEM yakıt hücrelerinin ticari olarak kullanılamamasının ana sebeplerinden biri, yakıt hücresinin en önemli elemanı olan proton ileten membranın kimyasal ve ısıl dayanıklılığının çalışma şartları altında yeterli olamamasından ve istenilen çalışma ömrünün sağlanamamasından kaynaklanmaktadır.

Proton ileten membranın erken bozulması (< 1000 saat) genellikle mekanik gerilmelerin bir sonucu olmakla birlikte yüksek sıcaklık, aşırı veya yetersiz nem, ortamda oluşan basınçtan dolayı oluşabilen yırtılma, çatlama gibi yapısal hasarlar, hidrasyon ve sıcaklık değişiminden dolayı şişme veya büzülme gibi bozulmalar

sonucu da olabilir. PEM yakıt hücrelerinde yüksek verimlere ulaşılması için membranın sahip olması gereken bazı özellikler vardır. Bunlar;

- Mekanik güç ve dayanıklılık,
- Çalışma şartlarında ısı, kimyasal, ve elektrokimyasal kararlılık,
- Yüksek proton iletkenliği ve minimum direnç kaybı,
- Nem kontrolü
- Üretim fiyatlarının uygun olmasıdır.

Bu özelliklerin hepsini içeren membranlar hala sentezlenememiştir. Bu membranların sentezlenmesi için yapılan bilimsel çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir.

### **2.5.1. Hidrokarbon Membranlar**

Polar grup içeren hidrokarbonlardan oluşan membranlardır. Birçok PEM'e göre daha az maliyetli ve daha kolay elde edilebilirler. Yüksek miktarda su tutabilme ve yüksek sıcaklıkta çalışabilme özelliklerine sahiptirler. Kolaylıkla geri dönüşüme uğratılıp tekrar kazanılabilirler. Aromatik gruplar içermedikleri için floro karbon tabanlı membranlar gibi PEM'lere kıyasla daha az kimyasal ve mekanik dayanıklılığa sahiplerdir.

### **2.5.2. Aromatik Polimerler**

Hidrokarbonlara göre daha yüksek sıcaklıklarda ısı kararlılık gösteren bu polimerler, aromatik yapıların polimerlerin ana zincirinde veya polimerde yan gruplar halinde bulunması şeklinde olabilirler. Poliaromatik membranlar yakıt hücrelerinde termal kararlılıkları ve asitlere karşı direnç göstermeleri sebebi ile tercih edilmektedir.

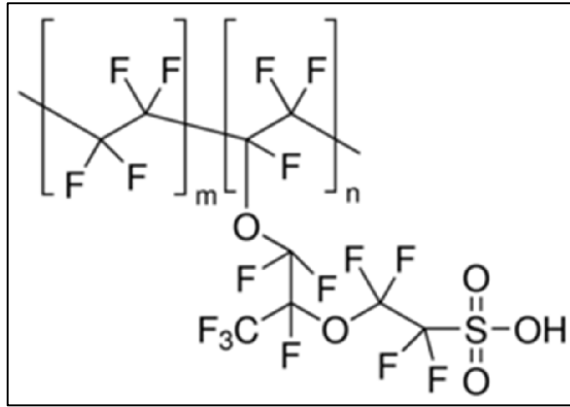
### **2.5.3. Flor Tabanlı Polimer Elektrolit Membranlar**

Flor tabanlı polimer elektrolit membranlar yüksek kimyasal kararlılık, iyi seçicilik özelliği ve iyi kimyasal direnç gösterirler [Keres et al., 2001]. Bu türdeki membranlarda proton iletkenliği ortamdaki nem oranına bağlıdır. 80°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ortamdaki nem miktarının azalmasından dolayı proton iletkenliği düşüş

gösterir. Flor tabanlı polimer elektrolit membranlardan ticari olarak en çok bilenenler Nafion® ve Dow® membranlarıdır.

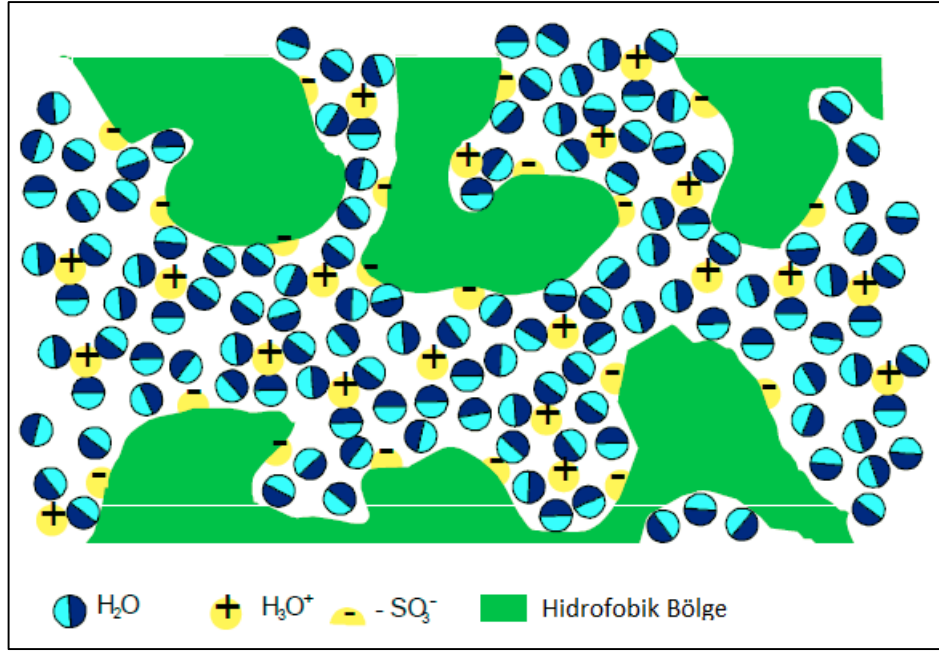
### 2.5.3.1. Nafyon®

Nafyon® un mekaniksel dayanıklılığa, yüksek proton iletkenliğine ve ticari olarak elde edilebildiğinden dolayı hakkında fazla miktarda bilimsel çalışma yapılmıştır. Nafyonun kimyasal yapısı polimerin ana zincirinde bulunan teflon yapısı ve yan zincirlerdeki sülfonlu gruplar olarak iki kısımda incelenebilir.



Şekil 2.30: Nafyon® un moleküler yapısı.

Nafyonun yan zincir sonlarında bulunan sülfonik asit ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) grupları nem içeren ortamda nano ölçülerdeki gruplara ayrılarak suyu içine çeker ve membran şişer. Yan zincirlerin sonlarında bulunan her bir sülfonik asit grubu 22 adet su molekülünü hapseder. Hidrasyon seviyesi arttıkça şişme ve proton iletkenliğinde artım görülür [Bauner et al., 2005]. Ana zincirdeki teflon grubunun aşırı hidrofobik, yan zincirlerin sonlarında bulunan sülfonik asit gruplarının aşırı hidrofilik olmasından dolayı membranın içine absorbe edilen suyun faz ayrımına neden olur. Nafyon membran su ile şişirilerek hidrofilik ve hidrofobik uçlar kanalcık sistemini oluşturur. Bu kanalcık sisteminde uç gruplarda bulunan  $-\text{SO}_3\text{H}$  grupları hareketsiz  $-\text{SO}_3^-$  ve hareketli  $\text{H}^+$  iyonlarına ayrışır. Ayrışan  $\text{H}^+$  iyonları ortamdaki su ile birleşerek  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonuna dönüşür membran boyunca hareket eder [Norby, 2001].



Şekil 2.31: Nafyon'un su ile etkileşimi sonucu oluşan kanalcıklar sistemi.

Nafyon membranının hidrofobik kısmı mekaniksel kararlılık sağlarken, hidrofilik kısım ise proton iletkenliğinin artmasını sağlar. Bu membran sistemlerinde eğer ortamda yeteri miktarda nem varsa  $10^{-2} - 10^{-1}$  S/cm gibi yüksek değerlerde proton iletkenliğine sahiptir [Rikukawa et al., 2000].

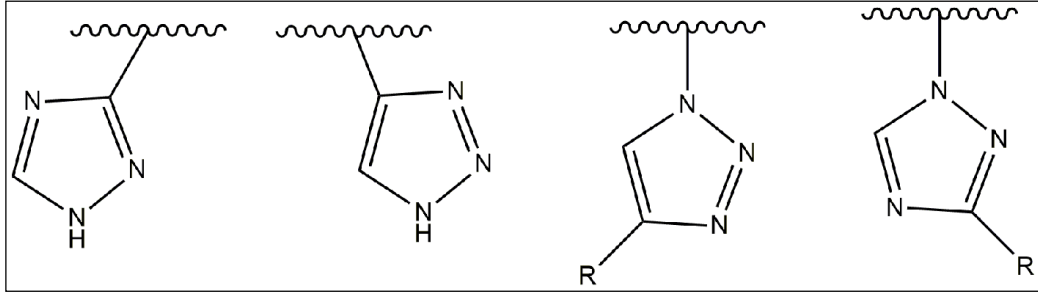
#### 2.5.4. Asit-Baz Kompleks Yapılı Polimer Elektrolit Membranlar

Nafyon'un yüksek sıcaklıklarda dehidrasyona uğramasından dolayı proton iletkenliğinde azalma meydana gelmesi ve bu sebepten ötürü yakıt hücresinin ömrünün azalmasından dolayı neme ihtiyaç duymayan, yüksek sıcaklıklarda çalışabilen, yüksek proton iletkenliğine sahip ve Nafyon'a kıyasla daha düşük maliyetli olan asit-baz kompleks yapılı polimer elektrolit membranlara olan ilgi artmıştır.

Su içermeyen bu polimer sistemlerinde proton iletimi imidazol ve pirazol gibi heterosiklik yapılarla gerçekleşmektedir. Ayrıca bu sistemde proton iletimi sağlayan membranlara fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) ve trifilik asit ( $CF_3SO_3H$ ) gibi dopantlar eklenerek proton iletkenliği artırılabilir.

### 2.5.4.1. Triazol İçeren Polimer Elektrolit Membran Sistemleri

Asit baz kompleks yapılı polimer elektrolit membranlarda kullanılabilen imidazol ve pirazol yapılarına ek olarak 1H-1,2,4-Triazol (Tri), 1H-1,2,3-Triazol, 1,2,3-Triazol, 3-amino-1,2,4-triazol (ATri) ve 5-aminotetrazol (ATet) gibi yapıların imidazol ve pirazolden daha yüksek erime sıcaklıkları olduğundan dolayı bu bileşikler içeren elektrolitler polimer elektrolit membranlarda imidazol ve pirazol yerine kullanılabilirler. Fonksiyonel grup içermeyen triazollerde yani 1H-1,2,4-Triazol ve 1H-1,2,3-Triazol bileşiklerinde 2 adet bazik azot grubu ve proton iletimini sağlayan asidik hidrojen içeren 1 adet azot grubu vardır. Fonksiyonel grup içeren triazollerde yani 1,2,3-Triazol ve 1,2,4-Triazol bileşiklerinde ise 3 adet bazik azot grubu bulunurken triazol üzerinde proton iletimini sağlayacak bir hidrojen grubu bulunmamasıyla birlikte proton iletkin grup triazol halkasında fonksiyonel grup olarak bulunabilir. Triazol gruplarındaki bazik azot grupları fosforik asit ve trifilik asit gibi kuvvetli asitler ile dop edilerek aktive edilebilir ve proton iletimine büyük oranda katkı sağlanabilir.



Şekil 2.32: Çeşitli triazol grubu içeren polimerler.



Tablo 2.2: Bazı polimer ve kopolimerlerin proton iletkenlikleri.

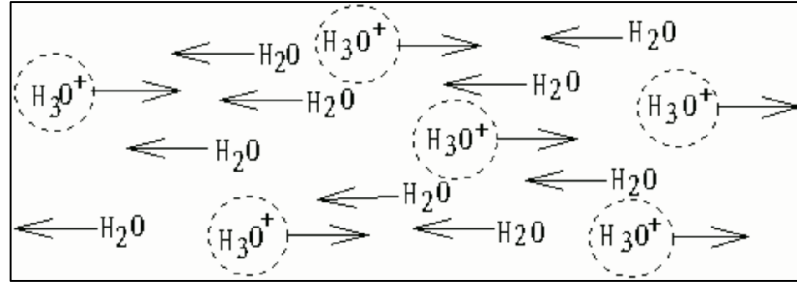
Polimer	İletkenlik (S cm <sup>-1</sup> )
Nafyon	~10 <sup>-2</sup>
Fosfonlanmış Poli(Benzilimidazol)	~10 <sup>-3</sup>
Sülfonlanmış Poli(Tiyofenilen)	10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-2</sup>
Sülfonlanmış Poli(Stiren- <i>ko</i> -Benzilimidazol)	10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-3</sup>
Poli(Vinilalkol)-Fosforik Asit Kompleksi	~10 <sup>-3</sup>
Poli(Akrilamid)-Fosforik Asit Kompleksi	10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-3</sup>
Poli(Etilenimid)-Sülfürik Asit Kompleksi	10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-4</sup>

## 2.6. Polimer Elektrolit Membranlarda Proton İletim Mekanizmaları

Polimer elektrolit membranlarda gerçekleşen proton iletkenliği nem içeren sistemlerde iki mekanizma ile açıklanabilir. Bunlardan birincisi suyun proton taşınmasında araç olarak kullanıldığı bir difüzyon mekanizması olan “vehicle mekanizması” ikincisi ise “Grotthus mekanizması” ve proton zıplama mekanizması olarak bilinen mekanizma türüdür.

### 2.6.1. Vehicle Mekanizması

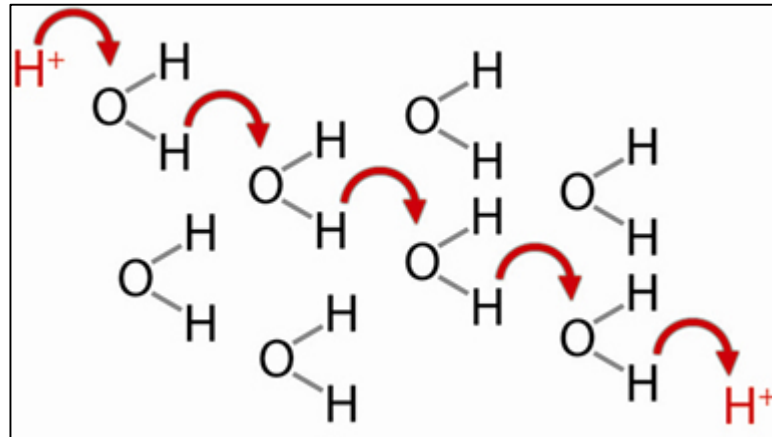
Vehicle mekanizmasında protonlar membran matrisinde bulunan su molekülleri ile hidrojen bağı kurarak H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> moleküllerini oluştururlar ve bu molekülleri araç olarak kullanarak iletkenliği sağlarlar. Katoda geçip reaksiyonu tamamlayan protonlar daha önceki küçük yapıları araç olarak kullandığı için bu şekilde gerçekleşen proton iletimine “vehicle mekanizması” denir. Nafyon üzerinde gerçekleşen proton iletimi bu mekanizmaya örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.33: Vehicle proton iletim mekanizması.

## 2.6.2. Grotthus Mekanizması

Grotthus mekanizması su, imidazol, triazol gibi proton verebilen ve proton alabilen moleküller arasında oluşan hidrojen bağlarının kırılıp yeniden oluşmasına dayanmaktadır. Bu mekanizmada proton iletimi protonların zıplama hareketleri ile gerçekleştiği gibi, moleküllerin yaptıkları dönme hareketleri proton iletimine katkı sağlamaktadır [Münch et al., 2001].



Şekil 2.34: Grotthus mekanizması ile su üzerinde gerçekleşen proton iletimi.

## 3. MATERYAL VE METOD

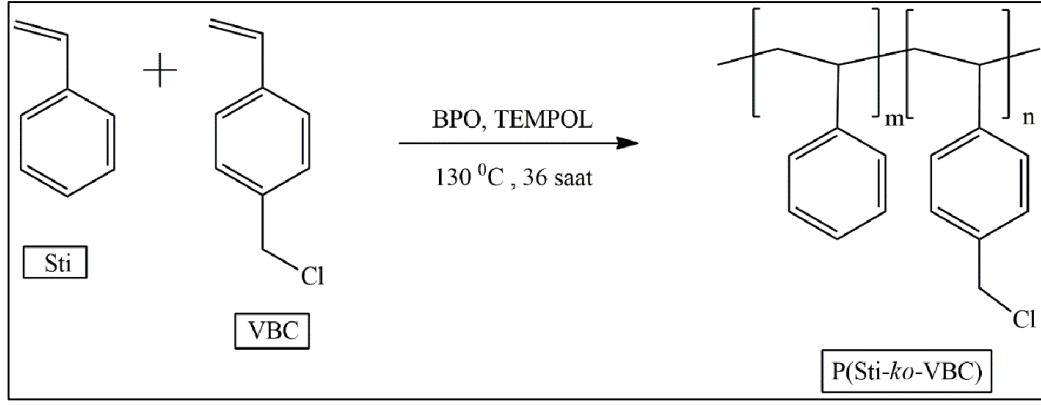
### 3.1. Kimyasallar

Vinil benzilklorür (VBC, 90%, Sigma Aldrich) ve stiren (Sti, 99%, Sigma Aldrich) kullanılmadan önce inhibitörü uzaklaştırmak için bazik alüminadan geçirildi. N,N-dimetilformamid (DMF, 99%, Merck), diklorometan (DCM, 99+%, Merck), tetrahidrofuran (THF, 99+%, Merck), benzoil peroksit (BPO, 99%, Merck), 4-Hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPOL, 99%, Merck), N,N,N',N'',N''-Pentametildietilentriamin (PMDETA, 99%, Sigma Aldrich), Bakır(I)Bromür (CuBr, 98%, Aldrich), sodyum azit (NaN<sub>3</sub>, 99% Aldrich ), metanol (MeOH, 99%, Merck), 1-hekzin (98+%, Alfa Aesar), 4-pentionik asit (99%, Aldrich), 5-Hekzin-1-ol (97% Alfa Aesar).

### 3.2. Deneysel Çalışma

#### 3.2.1. Poli(Stiren-*ko*-vinilbenzilklorür) [P(Sti-*ko*-VBC)] Sentezi

Azot balonu içerisine BPO (0.054gr, 0.0002 mol), TEMPOL, (0.090gr, 0.000525 mol), Sti (2.4 ml, 0.02 mol) ve VBC (3.0 ml, 0.02 mol) sırası ile eklendi. Karışıma 3 defa azot-geçirme vakumlama işlemi uygulandıktan sonra, 130 °C sıcaklıkta yağ banyosu içerisinde 36 saat süre boyunca karışmaya bırakıldı. İstenilen süre sonunda polimerleşme reaksiyonunu sonlandırmak için reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığı seviyesine getirildi. Elde edilen katı polimer diklorometan içerisinde çözüldükten sonra reaksiyona girmeyen monomerleri polimerden ayırmak için soğuk metanol içerisinde çöktürüldü. Çöktürülen polimer süzildükten sonra 80 °C de 12 saat boyunca vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.1: Poli(Stiren-*ko*-vinilbenzilklorür) Sentezi.

Ayrıca Poli(Stiren-*ko*-vinilbenzilklorür) kopolimerinin farklı monomer besleme oranları içeren türevleri yukarıda anlatılan yöntem ile sentezlendi.

Tablo 3.1: Poli(Stiren-*ko*-vinilbenzilklorür) kopolimerinin sentez tepkimesi şartları (Reaksiyon Şartları : DCM solventi içinde, 130 °C , 36 saat).

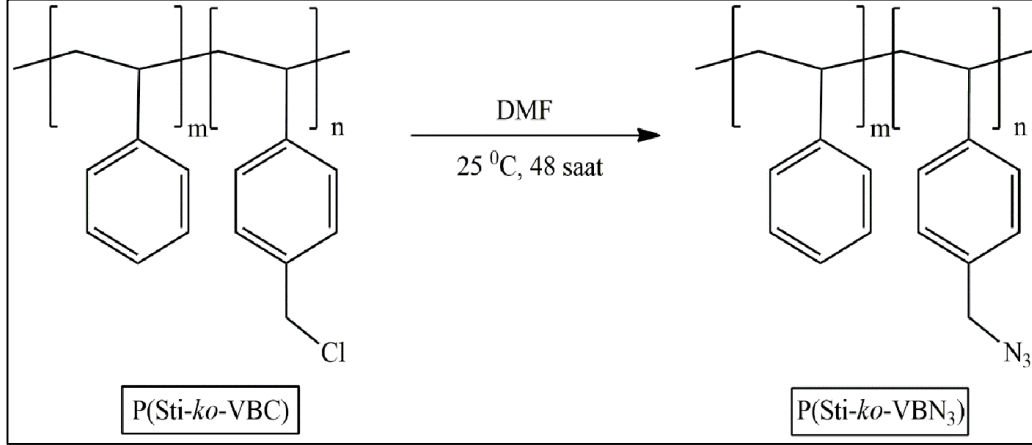
Stiren/Vinilbenzilklorür Besleme Oranı	Stiren ml/mmol	Vinilbenzilklorür ml/mmol	BPO gr/mmol	TEMPOL gr/mmol
1/1	2.4/20.0	3.0/19.0	0.054 / 0.2	0.086 / 0.5
3/1	5.2/45.0	2.4/15.0	0.080 / 0.3	0.130/0.75
5/1	8.6/75.0	2.4 / 15.0	0.120/0.45	0.195/1.12

### 3.2.2. Poli (Stiren-*ko*-vinilbenzilklorür) [P(Sti-*ko*-VBC)] Kopolimerlerinin Azitlenmesi

Reaksiyon balonu içerisine P(Sti-*ko*-VBC) kopolimeri (3 gr, 0.27 mmol) ve sodyum azit (1.3 gr, 20 mmol) konularak 50 ml DMF içinde çözüldükten sonra 48 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. DMF karışımından döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldıktan sonra kalan katı kısım diklorometan içinde çözünerek saf su ile 3 kez ekstrakte edilerek reaksiyona girmeyen NaN<sub>3</sub> ve reaksiyon sonrası oluşan NaCl uzaklaştırıldı. DCM döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldıktan sonra elde kalan saf kopolimer 80 °C de vakum altında 24 saat kurumaya bırakıldı. Farklı kompozisyondaki polimerleri azitleme reaksiyonu şartları tablo 3.2 de verildi.

Tablo 3.2: Farklı besleme oranlarındaki kopolimerlerin azitlenme reaksiyon şartları (Reaksiyon Şartları: DMF solventi içerisinde, oda sıcaklığında, 48 saat).

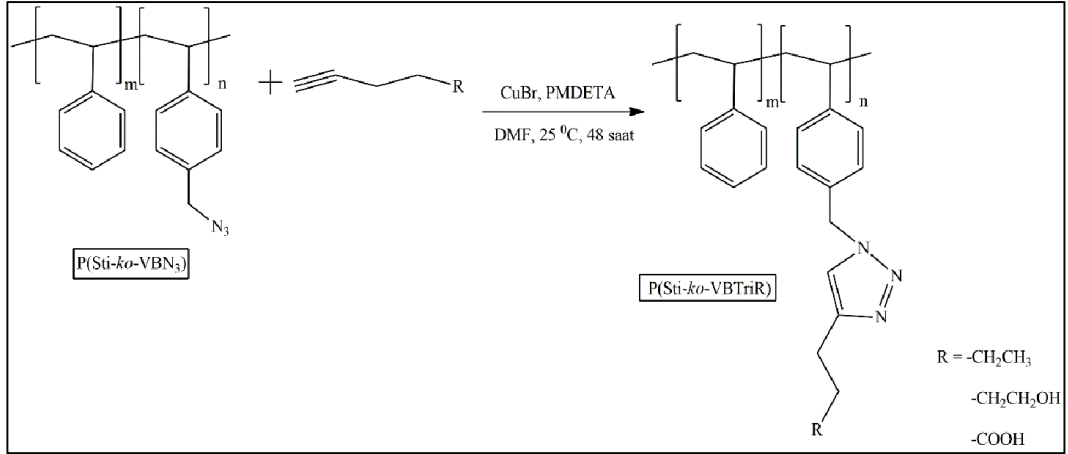
Besleme Oranı	Polimer Miktarı gr/mmol	NaN <sub>3</sub> Miktarı g/mmol
1/1	3.0/0.17	1.3/20.0
3/1	4.0/0,22	1.0/15.0
5/1	4.2/0.29	1.0/15.0



Şekil 3.2: Poli(Stiren-*ko*-vinilbenzilklorür) kopolimerinin azitlenme reaksiyonu.

### 3.2.3. Poli(Stiren-*ko*-vinilbenzilazidür) [P(Sti-*ko*-VBN<sub>3</sub>)] Kopolimerinin Alkin Fonksiyonlu Bileşikler ile Klik Reaksiyonu

Azot balonuna azit yan gruplu polimer (2.0 gr, 0.167 mmol) , 1-hekzin (1.15 ml, 10.0 mmol), CuBr (0.036 gr, 0.25 mmol) ve PMDETA (0.043 gr, 0.25 mmol) eklendi ve 50 ml DMF içerisine eklenerek çözüldü. Karışıma 3 defa azot geçirme-vakumlama işlemi yapıldıktan sonra, reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat boyunca karıştırıldı. Karışım DCM ile seyreltilerek silika jel kolonundan geçirilerek PMDETA ve CuBr den arındırıldı. Diklorometan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldıktan az miktarda diklorometanda çözüldü ve soğuk metanolde çöktürüldü. Polimer süzöldükten sonra 80 °C de vakum altında 24 saat kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.3: Triazol yan grublu kopolimerin klik reaksiyonu ile sentezi.

Tablo 3.3: Farklı besleme oranlardaki kopolimerlerin klik reaksiyonu şartları (Reaksiyon Şartları: DMF solventi içerisinde, 25 °C, 48 saat).

Polimer Oranı	Polimer Miktarı gr/mmol	1-Hekzin Miktarı ml/mmol	5-Hekzin-1-ol Miktarı ml/mmol	4-Pentionik Asit Miktarı gr/mmol
1/1	2.0/0.167	1.15/10.0	1.12/10.0	0.98/10.0
3/1	3.0/0.167	1.15/10.0	1.12/10.0	0.98/10.0
5/1	2.5/0.167	1.15/10.0	1.12/10.0	0.98/10.0

### 3.2.4. Fosforik Asit Dopanlı Triazol Fonksiyonlu Polimerlerin Hazırlanması

Triazol yan grubuna sahip kopolimerden 0.4 gr alınarak reaksiyon kabına eklendi ve 5 ml DMF içinde çözüldükten sonra farklı oranlarda (Tablo 3.4) fosforik asit eklenerek karışım oda sıcaklığında tamamen homojen olana kadar karıştırıldı. Çözelti teflon kaba alınarak 65 °C’de vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutuldu.

Tablo 3.4: Triazol yan grubuna sahip kopolimerlerin farklı oranlarda fosforik asit ile dop edilmesi (Reaksiyon Şartları: DMF solventi içerisinde, 25 °C, 12 saat).

Polimer /FA Oranı	Polimer Miktarı	Asit Miktarı
2/1	0.4 gr	0.2 gr
1/1	0.4 gr	0.4 gr
1/2	0.4 gr	0.8 gr

### **3.3. Karakterizasyon**

#### **3.3.1. FT-IR Spektrometresi**

Sentezlenen polimerlerin FT-IR ölçümleri, 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları arasında, ATR üniteli Bruker Tensor 27 spektrofotometresinde ölçüldü.

#### **3.3.2. NMR Spektrometresi**

Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonunda 400 MHz Bruker Avance NMR Spektrometresi kullanıldı. Karakterizasyonda  $\text{CDCl}_3$  çözücüsü kullanıldı.

#### **3.3.3. TGA Analizleri**

Membranların ısıl dayanıklılıkları termal gravimetrik analiz yöntemi kullanılarak Mettler Toledo TGA ile belirlendi. Numunelerin oda sıcaklığından 700  $^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar azot gazı altında 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtılması ile analiz gerçekleştirildi.

#### **3.3.4. DSC Analizleri**

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları PerkinElmer DSC 4000 kullanılarak azot gazı altında 30  $^{\circ}\text{C}$ ' den 250  $^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  hızda ısıtılmaları ile yapıldı.

#### **3.3.5. GPC Analizleri**

Polimerlerin molekül ağırlığı dağılımları, GPC 1100 (Agilent) cihazı ile, çözücü olarak THF kullanılarak yapıldı.

#### **3.3.6. İletkenlik Ölçümleri**

Polimerlerin proton iletkenlikleri "AutoLAB impedance analyzer" cihazı kullanılarak 3,0 MHz ve 0,1 Hz frekans aralığında ölçüldü. Numuneler pelet haline getirilerek bloke edici paslanmaz çelik elektrot arasına yerleştirilerek nemsiz ortamda 10  $^{\circ}\text{C}$  aralıklarla 20  $^{\circ}\text{C}$  – 150  $^{\circ}\text{C}$  arasında analiz edildi.

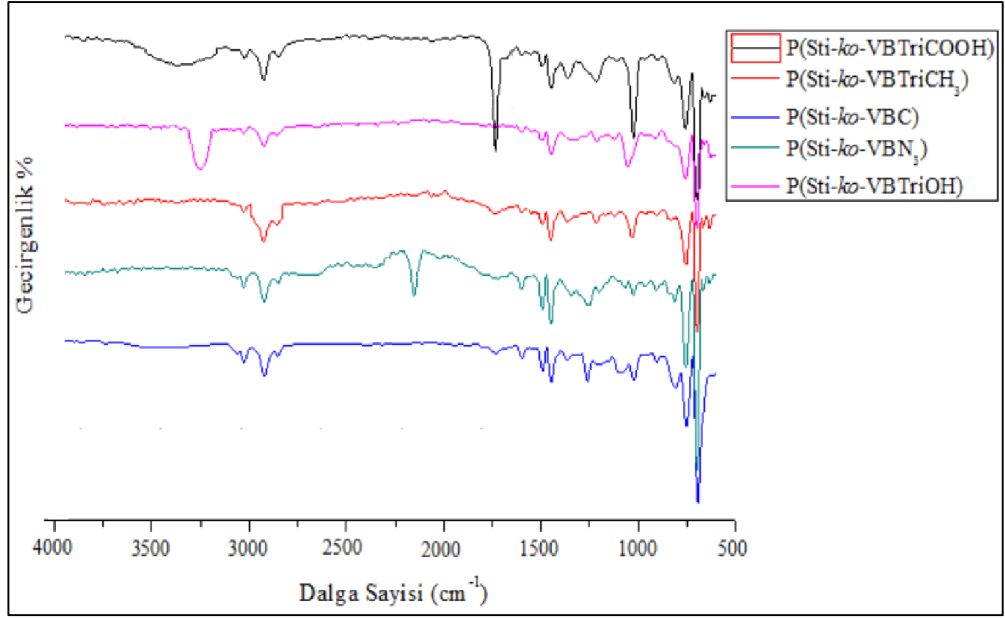
## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Triazol Fonksiyonel Gruplu Polimerlerin Karakterizasyonları

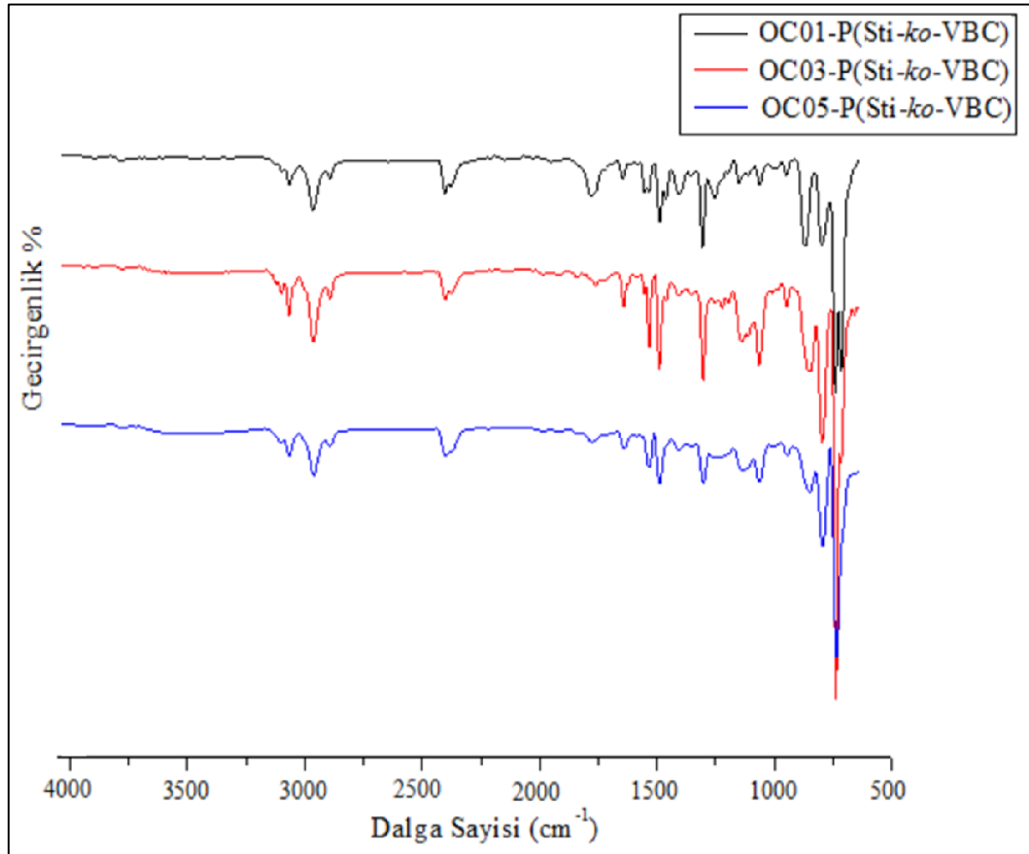
#### 4.1.1. FT-IR Spektroskopi Analiz Sonuçları

Sentezlenen polimerlerin molekül yapıları FT-IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) spektroskopi ile karakterize edilmiş ve karşılaştırıldı. Bu spektroskopi sonuçlarına göre :  $3023 \text{ cm}^{-1}$  polimerde bulunan benzen halkasına ait aromatik C-H titreşimlerine,  $1412$  ve  $1665 \text{ cm}^{-1}$  aromatik C-C ve C=C gerilmelerine aittir.  $2952$  ve  $2861 \text{ cm}^{-1}$  polimer ana zincirine ait C-H gerilmelerine aittir. Vinilbenzilklorür grubuna ait karakteristik C-Cl gerilmesi  $698 \text{ cm}^{-1}$  de bulunmakta ve azitleme reaksiyonu sonrasında bu pik kaybolarak yerine azit grubuna ait  $2177 \text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. Klik reaksiyonu sonrası azit piki kaybolarak yerine triazol grubuna ait C-N piki  $1274 \text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkmıştır (Wu et al., 2014). Bu pik değişimleri klik reaksiyonunun gerçekleştiğini ve triazol halkalarının oluştuğunun kanıtı niteliğindedir. Triazol uç gruplarında bulunan farklı fonksiyonel gruplarda FT-IR spektroskopisi ile açıkça görülmektedir. Bunlardan alkin grubu bağlı triazol fonksiyonel gruplu polimerde C-H gerilme pikleri daha belirgin hale gelmiştir. Hidroksi grubu bağlı triazol fonksiyonel gruplu polimerde  $3280 \text{ cm}^{-1}$  de O-H gerilmesi ve  $1082 \text{ cm}^{-1}$  de ise C-O gerilmesi piki ortaya çıkmıştır. Karboksil asit grubu bağlı triazol fonksiyonel gruplu polimerde ise  $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$  bandında O-H gerilmesi ve  $1783 \text{ cm}^{-1}$  de ise C=O gerilmesi gözükmemektedir. Polimerlerin kompozisyonlarına göre bu piklerin şiddeti değişim göstermektedir.





Şekil 4.1: OC01 serisi kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.



Şekil 4.2: Farklı besleme oranlarına sahip kopolimerlerin FT-IR spektrumları.

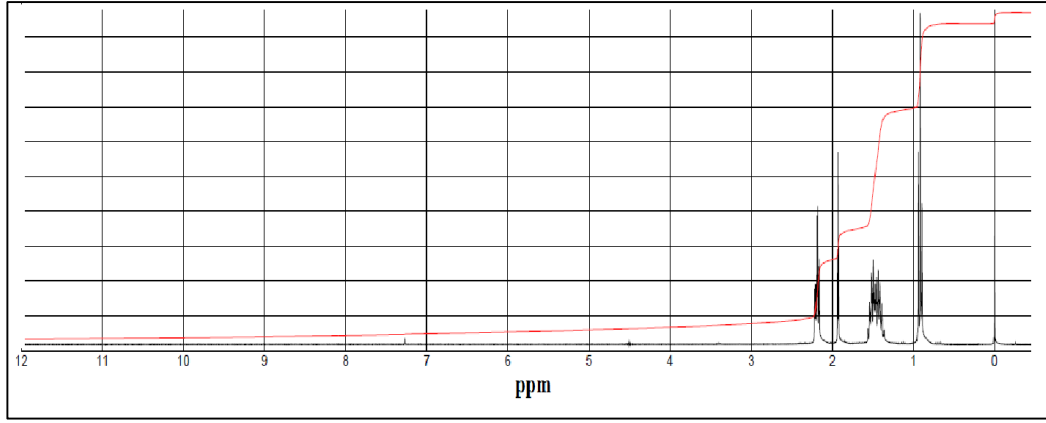
## 4.1.2. NMR Analiz Sonuçları

### 4.1.2.1. <sup>1</sup>H NMR Spektroskopisi Analizleri

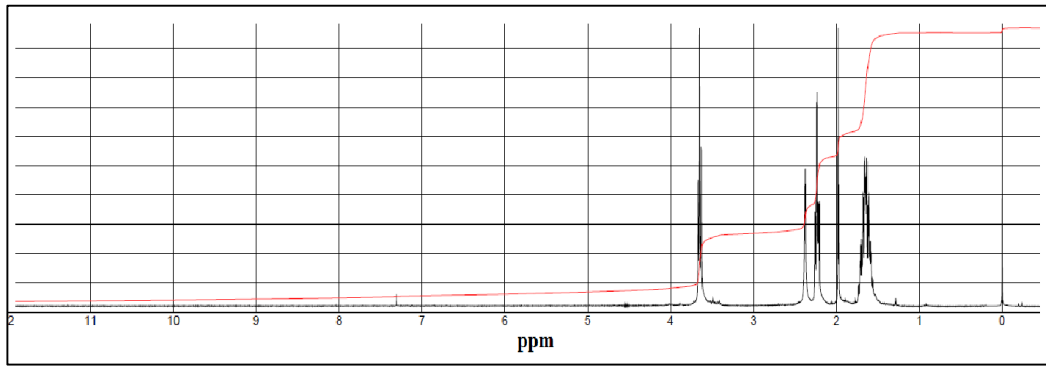
Sentezlenen kopolimerlere ait <sup>1</sup>H-NMR analizleri Şekil 4.4' te gösterilmektedir. Analiz pikleri şu şekildedir: **OC01-P(Sti-ko-VBC)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 1.16 (m, 2H) 1.82 (m, 2H), 2.55 (m, 2H), 4.62 (s, 2H), 7.08 (m, 2H), 7.19 (m, H) 7,25 (m, 2H) 7,28 (m, 4H). **OC01-P(Sti-ko-VBN<sub>3</sub>)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = = 1,15 (m, 2H) 1,83 (m, 2H), 2.53 (m, 2H), 4.17 (s, 2H), 7.00 (m, 2H), 7.16 (m, 2H) 7.19 (m, H) 7.29 (m, 4H). **OC01-P(Sti-ko-VBTriCH<sub>3</sub>)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 0.97 (t, 3H), 1.06 (m, 2H), 1.16 (m, 2H), 1.33 (m, 2H), 1.62 (m, 2H) 1.82 (m, 2H), 2.44 (m, 2H) 2.55 (m, 2H), 5.48 (s, 2H), 7.01 (m, 2H), 7.16 (m, 2H) 7.20 (m, H), 7.28 (m, 4H), 7.63 (s, H). **OC01-P(Sti-ko-VBTriOH)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 1.14 (m, 2H), 1.52 (m, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.89 (m, 2H), 2.44 (m, 2H), 2.54 (m, 2H), 3.46 (m, 3H), 4.14 (s, H), 5.48 (s, H), 7.02 (m, 2H), 7.16 (m, 2H), 7.19 (m, H), 7.30 (m, 4H), 7.64 (s, H). **OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 1.13 (m, 2H), 1.90 (m, 2H), 2.51 (t, 2H), 2.55 (m, 2H), 2.82 (t, 2H), 5.48 (s, H), 7.05 (m, 2H), 7.17 (m, 2H), 7.27 (m, H), 7.62 (s, H), 11.03 (s, H). (Şekil 4.4)

**3/1 PSti-ko-PVBC** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 1.16 (m, 2H), 1.83 (m, 6H), 2.54 (m, 5H), 4.62 (s, 2H), 7.11 (m, 2H), 7.15 (m, 2H), 7.26 (m, 16H). **3/1 PStiN<sub>3</sub>** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 1.16 (m, 2H), 1.81 (m, 8H), 2.55 (m, 5H), 2.67 (s, 2H), 7.10 (m, 2H), 7.16 (m, 2H), 7.19 (m, 4H), 7.28 (m, 16H). **3/1 PStiTriOH** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 1.14 (m, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.84 (m, 8H), 2.41 (m, 2H), 2.54 (m, 5H), 3.46 (t, 2H), 4.11 (s, H), 5.48 (s, 2H), 7.12 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 7.21 (m, 4H), 7.29 (m, 16H), 7.62 (s, H). (Şekil B1.1)

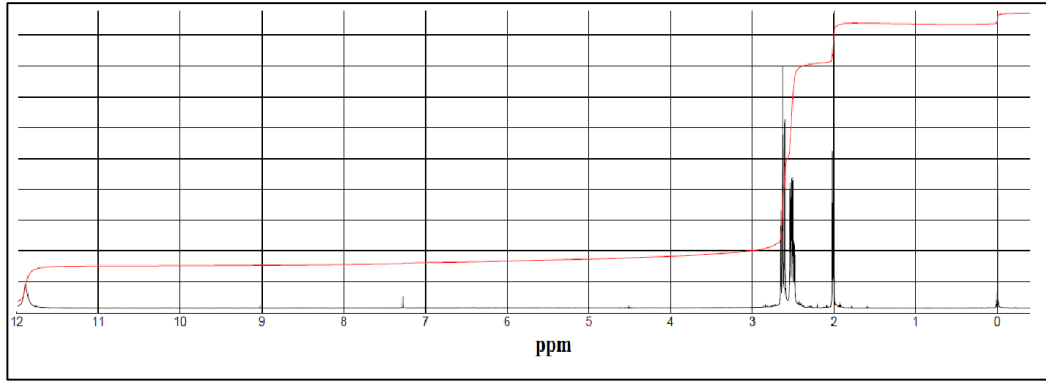
**5/1 PSti-ko-PVBC** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 1.16 (m, 2H), 1.81 (m, 12H), 2.58 (m, 7H), 4.64 (s, 2H), 7.10 (m, 2H), 7.16, (m, 2H), 7.18 (m, 6H), 7.29 (m, 24H). **5/1 PStiN<sub>3</sub>** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 1.13 (m, 2H), 1.82 (m, 12H), 2.57 (m, 7H), 2.69 (s, 2H), 7.09 (m, 2H), 7.13 (m, 2H), 7.19 (m, 6H), 7.28 (m, 24H). **5/1 PStiTriOH** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 1.14 (m, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.84 (m, 12H), 2.40 (m, 2H), 2.56 (m, 7H), 3.46 (t, 2H), 4.15 (s, H), 5.47 (s, 2H), 7.10 (m, 2H), 7.21 (m, 2H), 7.23 (m, 6H), 7.27 (m, 24H), 7.62 (s, H). (Şekil B1.1)



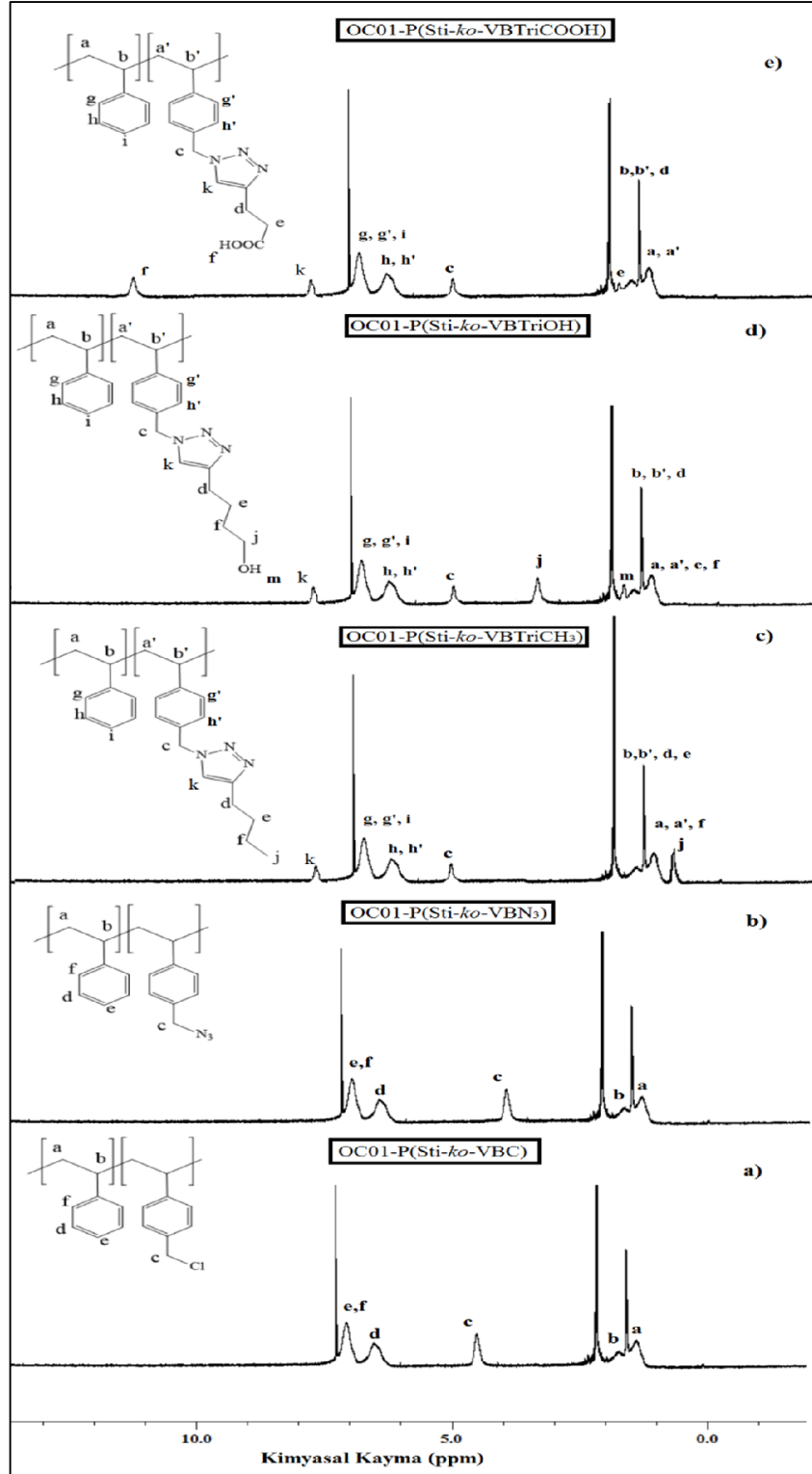
Şekil 4.3: 1-Hekzin maddesinin 1H-NMR Spektrumu.



Şekil 4.4: Hekzin-1-ol maddesinin 1H-NMR Spektrumu.



Şekil 4.5: 1-Pentionik asit maddesinin 1H-NMR Spektrumu.



Şekil 4.6: OC01 Serisi kopolimerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları. a) OC01-P(Sti-ko-VBC) kopolimeri, b) OC01-P(Sti-ko-VBN<sub>3</sub>) kopolimeri, c) OC01-P(Sti-ko-VBTriCH<sub>3</sub>) kopolimeri, d) OC01-P(Sti-ko-VBTriOH) kopolimeri, e) OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH) kopolimeri.

Şekil 4.4' te görüldüğü üzere 1/1 PSti-ko-PVBC polimerinin başarı ile sentezlendiği 4.62 ppm de bulunan karakteristik  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  ile belirlendi. Azitleme reaksiyonu sonrası bu pik kaybolarak yerine 2.67 ppm de  $-\text{CH}_2\text{N}_3$  piki ortaya çıkmıştır. Klik reaksiyonu sonucunda triazol grubuna ait  $-\text{CH}_2\text{N}-$  ve  $=\text{CH}-$  pikleri 5.48 ve 7.63 ppm de çıkmışlardır. Hidroksi grubu içeren triazol fonksiyonlu polimerde 3.46 ppm de  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  piki ve 4.14 ppm de ise  $-\text{OH}$  piki görüldü. Karboksilik asit içeren triazol gruplu polimerde ise 11.03 ppm de  $-\text{COOH}$  piki ortaya çıkmıştır. Polimer kompozisyonları değiştikçe piklerin yerlerinde büyük değişimler olmamakla birlikte piklerin seviyelerinde değişimler oluşmuştur.

Polimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında VBC segmentinde bulunan  $-\text{CH}_2-\text{Cl}$  grubunun verdiği pik ve ana zincirde bulunan hidrojenlerin verdiği olduğu piklerin integralleri alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda deneysel kopolimer kompozisyonları bulundu. (Tablo 4.1)

Tablo 4.1: Polimer besleme oranları ve deneysel kompozisyonları.

Seri	Monomer Besleme Oranı	Deneysel Kopolimer Kompozisyonları
OC01	50/50	56/44
OC03	75/25	77/23
OC05	83.4/16,6	85.2/14.8

Tablo 4.2 Polimerlerin azitlenme ve kliklenme yüzdeleri.

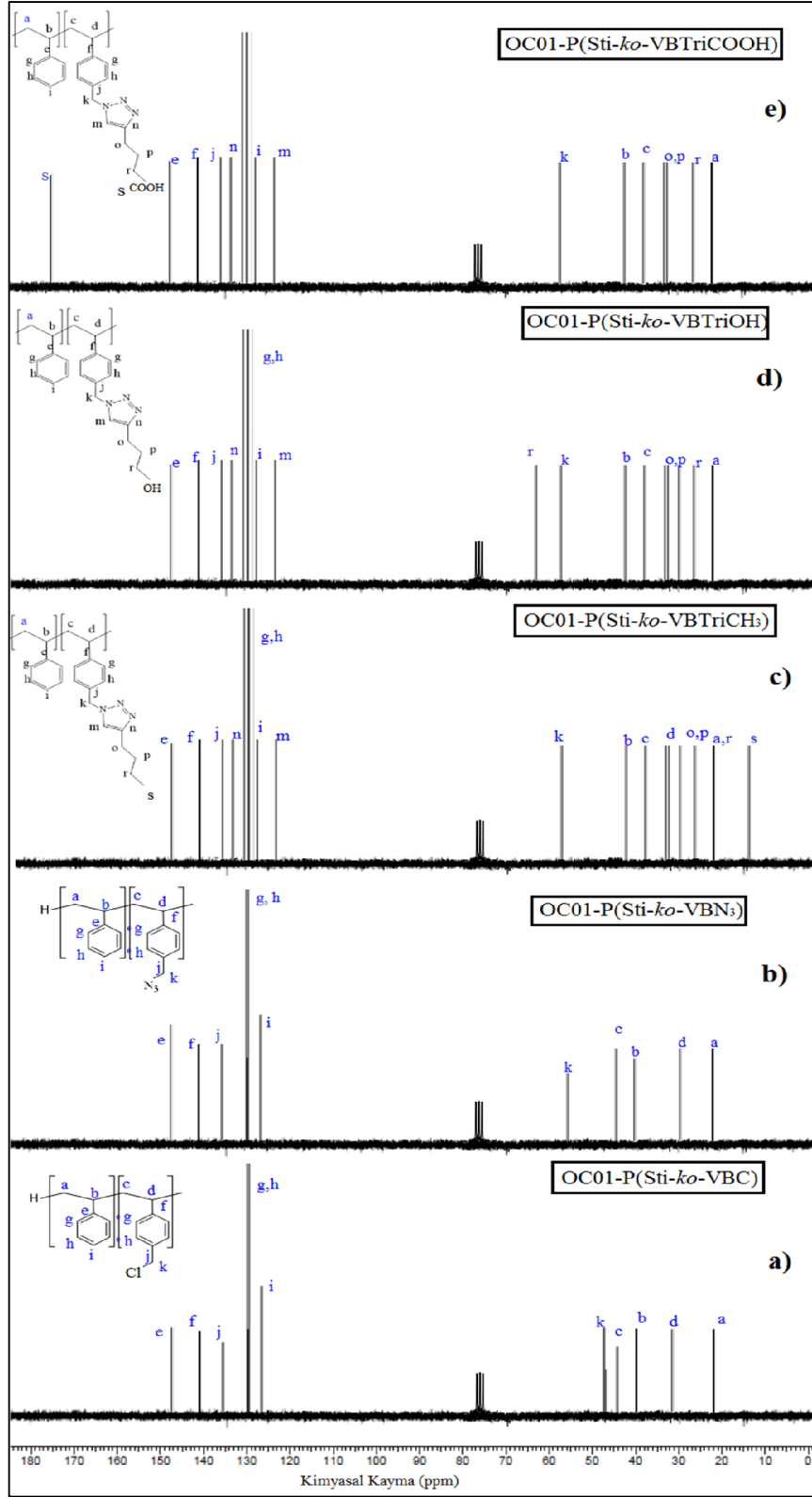
Polimer	Azitlenme Yüzdesi	Kliklenme Yüzdesi
OC01-P(Sti-ko-VBTriCH <sub>3</sub> )	%100	%98,2
OC01-P(Sti-ko-VBTriOH)	%100	%99,1
OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH)	%100	%99,6

#### 4.1.2.2. <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopi Analizleri

Sentezlenen polimerlere ait <sup>13</sup>C-NMR analizleri Şekil 4.7' de verilmiştir. Analiz pikleri şu şekildedir: **OC01-P(Sti-ko-VBC)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 21.4, 35.9, 46.2, 48.3, 125.9, 128.1, 128.5, 135.0, 147.7. **OC01-P(Sti-ko-VBN<sub>3</sub>)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 22.1, 36.2, 49.3, 55.0, 125.2, 128.3, 128.7, 134.0, 146.1. **OC01-P(Sti-ko-VBCTriCH<sub>3</sub>)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 14.1, 21.1, 26.9, 29.1, 31.9, 32.8, 38.0, 42.1, 57.3, 122.9, 126.2, 128.1, 130.7, 133.3 138.0, 147.5. **OC01-P(Sti-ko-VBCTriOH)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 20.1, 27.9, 30.1, 32.6, 33.4, 37.6, 43.4, 57.6, 62.8, 121.9, 126.8, 128.5, 130.5, 138.4, 147.2. **OC01-P(Sti-ko-VBCTriCOOH)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 22.4, 26.4, 32.6, 34.3, 38.2, 42.1, 57.1, 122.8, 126.0, 130.7, 133.1, 138.6, 146.2, 174.4. (Şekil 4.7)

**OC03-P(Sti-ko-VBC)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 21.1, 36.2, 39.6, 46.4, 47.1, 125.7, 128.3, 128.7, 134.6, 146.4. **OC03-P(Sti-ko-VBN<sub>3</sub>)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 23.0, 35.9, 46.8, 56.2, 124.9, 128.6, 129.3, 135.3, 147.2. **OC03-P(Sti-ko-VBCTriCOOH)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 20.1, 26.7, 29.4, 31.9, 37.6, 43.4, 46.3, 57.6, 122.7, 126.6, 128.2, 128.7, 130.8, 133.6, 138.3, 141.5, 147.2, 172,3 . (Ek 1.5)

**OC05-P(Sti-ko-VBC)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 21.3, 35.9, 39.9, 44.5, 46.1, 46.5, 125.8, 128.2, 128.5, 141.6, 147.3. **OC05-P(Sti-ko-VBN<sub>3</sub>)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 22.5, 35.7, 46.8, 55.7, 126.1, 128.9, 129.5, 141.3, 147.2. **OC05-P(Sti-ko-VBCTriCOOH)** δ: (CDCl<sub>3</sub>): = 21.7, 26.9, 29.6, 31.7, 36.6, 39.5, 44.1, 46.6, 57.5, 122.9, 125.4, 128.0, 128.6, 130.7, 141.5, 147.2, 171,6. (Ek 1.6)



Şekil 4.7: OC01 Serisi kopolimerlerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları. a) OC01-P(Sti-ko-VBC) kopolimeri, b) OC01-P(Sti-ko-VBN<sub>3</sub>) kopolimeri, c) OC01-P(Sti-ko-VBTriCH<sub>3</sub>) kopolimeri, d) OC01-P(Sti-ko-VBTriOH) kopolimeri, e) OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH) kopolimeri.

Polimerlerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları,  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarının sonuçlarını doğrularak polimerleşme ve klik reaksiyonlarının başarı ile gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

#### 4.1.3. GPC Analiz Sonuçları

Polimerlerin molekül ağırlığı GPC ölçümleri ile belirlendi. Şekil 4.11' de görüldüğü üzere PStiN<sub>3</sub>' e ait pik klik tepkimesi sonucunda sola kayarak PStiTriCOOH' a ait piki oluşturarak klik tepkimesinin başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir. ( $M_n$ : 27690 g/mol, PDI: 1.21) Verim: %90,36.

Tablo 4.3: Sentezlenen kopolimerlerin GPC sonuçları.

Seri	P(Sti- ko- VBC)	P(Sti- ko- VBN <sub>3</sub> )	P(Sti-ko- VBTriCH <sub>3</sub> )	P(Sti-ko- VBTriOH)	P(Sti-ko- VBTriCOOH)	PDI	Dönüşüm Yüzdesi
OC01	21605 g/mol	22681 g/mol	25322 g/mol	26214 g/mol	27690 g/mol	1.21	%90.36
OC03	18620 g/mol	19512 g/mol	-	-	21354 g/mol	1.26	%91.12
OC05	19547 g/mol	20703 g/mol	-	-	22536 g/mol	1.35	%84.28

PDI' in düşük olması kontrollü polimerizasyon metodu sayesinde polimer zincirlerinin yaklaşık eşit uzunlukta olduğunun ve bu durumdan dolayı her bir zincirin iletkenliğe eşit miktarda katkı sağlayacağını göstermektedir.

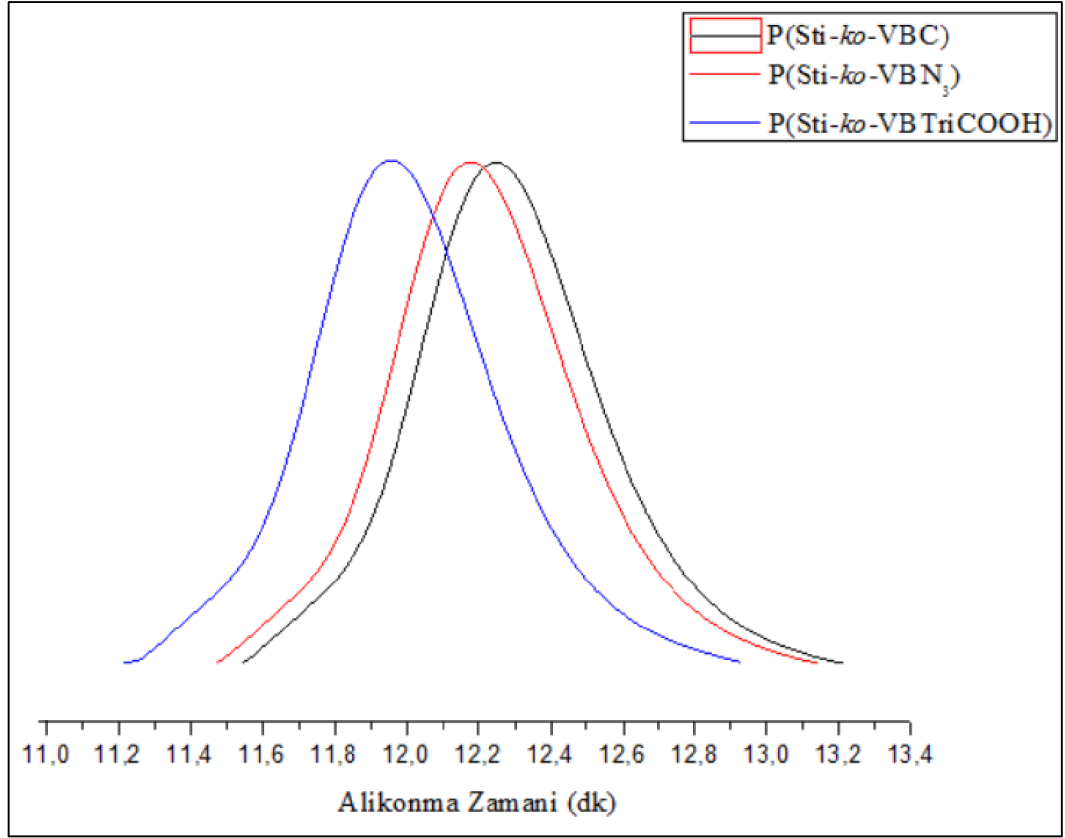


Tablo 4.4: OC01 Serisi polimerlerin teorik ve deneysel molekül ağırlıkları.

Polimer	Teorik Molekül Ağırlığı	GPC Molekül Ağırlığı
P(Sti-ko-VBC)	23910 g/mol	21605 g/mol
P(Sti-ko-VBN <sub>3</sub> )	25300 g/mol	22681 g/mol
P(Sti-ko-VBTriCH <sub>3</sub> )	28023 g/mol	25322 g/mol
P(Sti-ko-VBTriOH)	29010 g/mol	26214 g/mol
P(Sti-ko-VBTriCOOH)	30644 g/mol	27690 g/mol

Sentezlenen kopolimerlerin teorik molekül ağırlıklarının GPC analizine göre çıkan molekül ağırlıklarından büyük olmasının sebebi kopolimer numunelerinin GPC kolonlarıdaki maddeler ile etkileşime girmeleri ve kolondan daha geç çıkmalarıdır.

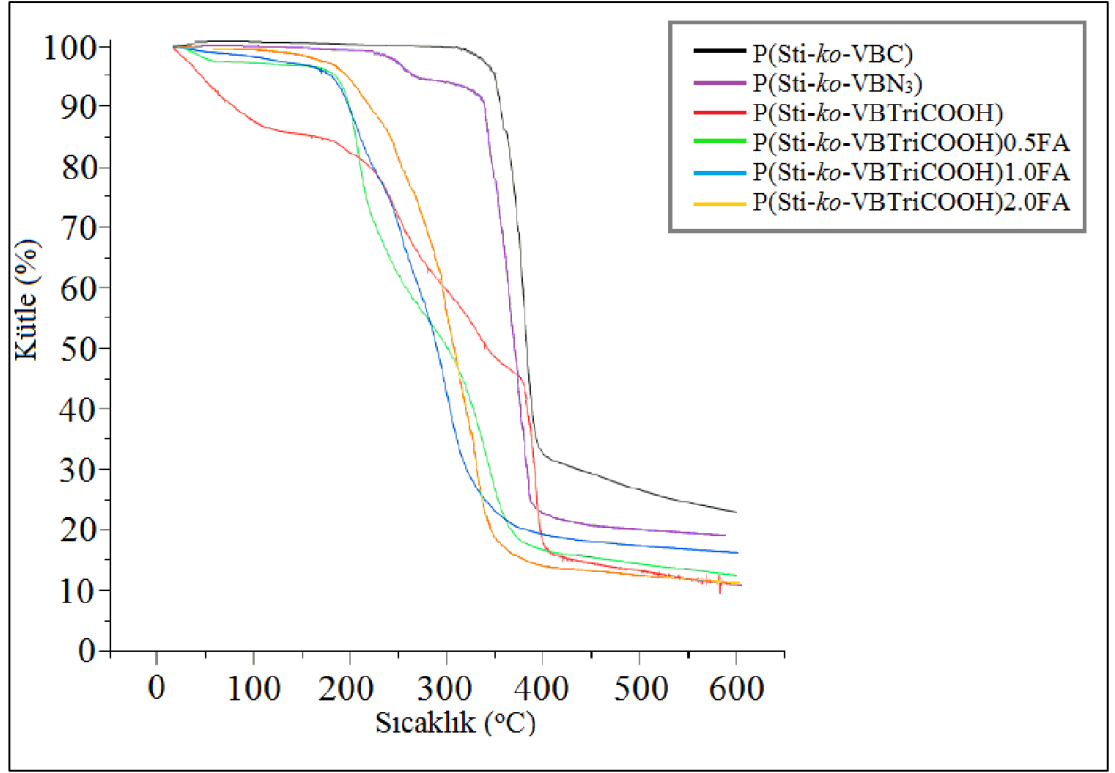
Ayrıca sentezlenen kopolimerlerin tamamının polimerlere dönüşmeme sebebi kitlesel polimerleştirme metodu kullanıldığından dolayı belirli bir süre sonunda ortam tamamen katı hale geçtiği için polimerleşme reaksiyonu devam edememektedir.



Şekil 4.8: OC01 Serisine ait kopolimerlerin GPC analizi.

#### 4.1.4. TGA Analiz Sonuçları

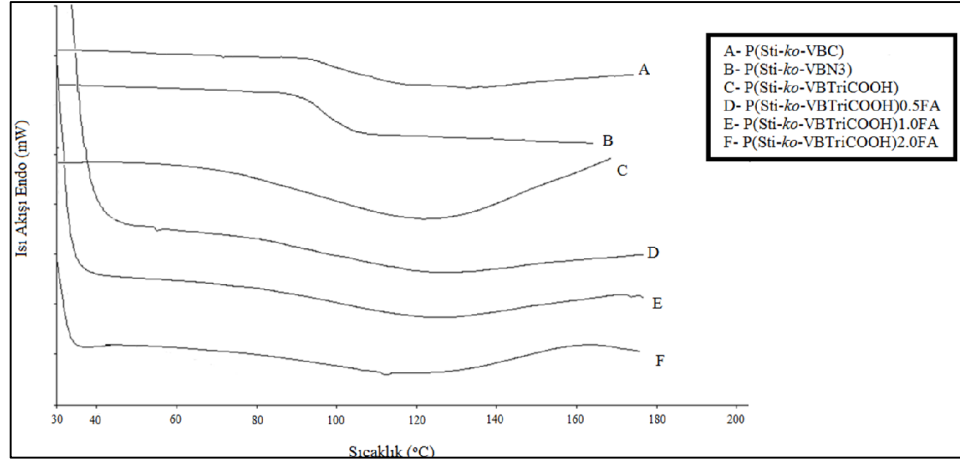
OC01 serisine ait kopolimerlerin termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları Şekil 4.10 da verilmektedir. P(Sti-ko-VBC) polimeri 377 °C' e kadar termal dayanıklılığa sahiptir. Sıcaklık 200 °C' nin üzerine çıktığında polimerde bulunan karboksilik asit ve triazol grubu bozulmaya başlamıştır. Bu durum polimerlerin termal kararlılık sıcaklığının yaklaşık 200 °C'ye düştüğünü göstermektedir. 400 °C'den sonra bozulan kısım polimerlerin ana zincirlerine aittir ve en büyük ağırlık kaybı bu sıcaklıktan sonra oluşmuştur. P(Sti-ko-VB TriCOOH) polimeri fosforik asit ile dop edildikten sonra asit grupları ve triazol grupları arasında oluşan iyonik çapraz bağlanmadan dolayı termal kararlılığı artmıştır. Fosforik asit ile dop edilen polimer numunelerinin termal kararlılığı yaklaşık 250 °C' ye çıkmıştır.



Şekil 4.9: OC01 serisine ait kopolimerin TGA analizleri.

#### 4.1.5. DSC Analizi Sonuçları

DSC analizi ölçümleri 30-180 °C arasında azot atmosferi altında dakikada 10 °C artış hızı ile ısıtılarak yapıldı. Şekil 4.12’de görüldüğü üzere P(Sti-ko-VBC) kopolimerinin  $T_g$  değeri 95 °C civarındadır. P(Sti-ko-VBN<sub>3</sub>) kopolimerinde bu değer artış göstererek yaklaşık 89,2 °C olurken, P(Sti-ko-VBTriCOOH) kopolimerinde bulunan karboksil ve triazol gruplarından dolayı  $T_g$  değeri 94 °C’ ye çıkmıştır. Fosforik asit ile dop edilen polimerlerde  $T_g$  değerleri asit ve triazol gruplarının oluşturduğu iyonik etkileşimlerden dolayı tam olarak görülememektedir [Erdemi et al., 2004].



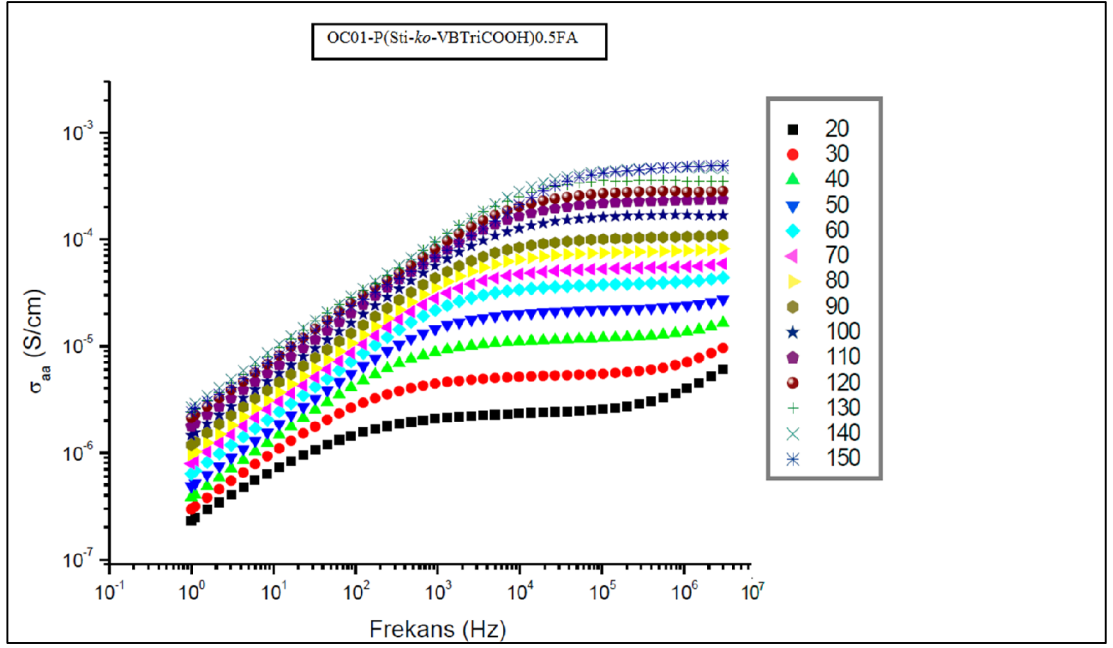
Şekil 4.10: PStiTriCOOH ve PStiTriCOOHxFA polimerlerinin DSC eğrileri.

#### 4.1.6. İletkenlik Ölçümleri

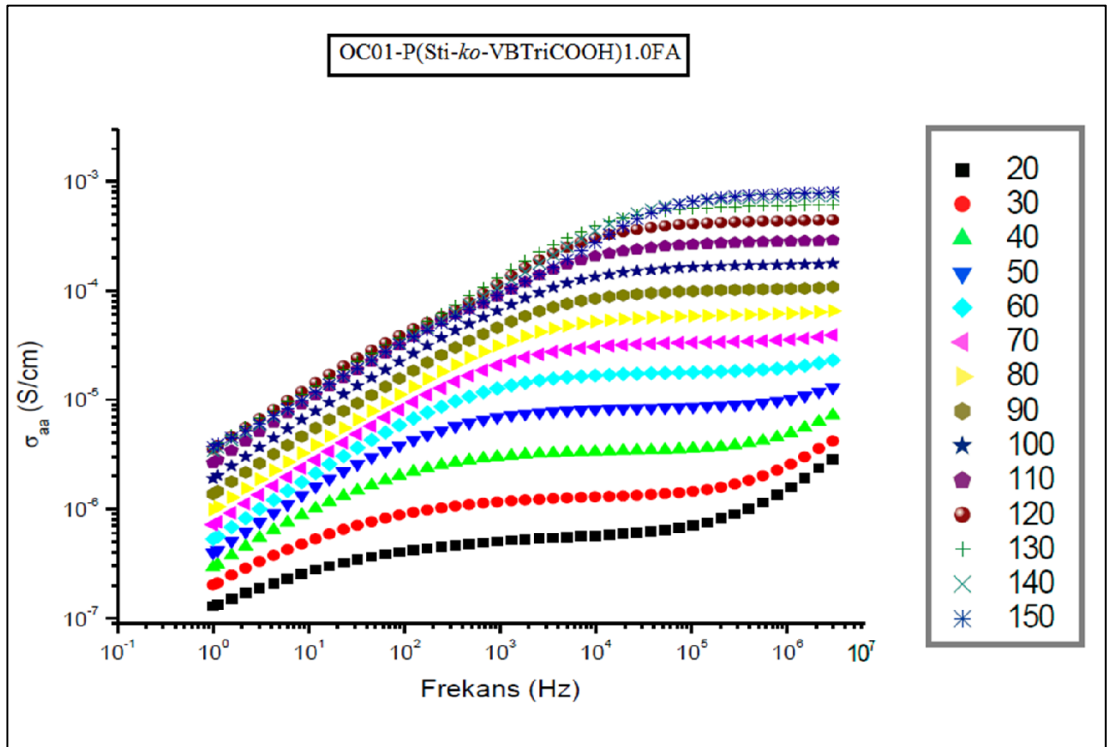
Polimerlerin proton iletkenlikleri “AutoLAB impedance analyzer” cihazı kullanılarak 3,0 MHz ve 0,1 Hz frekans aralığında ölçülmüştür. Numuneler pelet haline getirilerek bloke edici paslanmaz çelik elektrot arasına yerleştirilerek nemsiz ortamda 10 °C aralıklarla 20 °C – 150 °C arasında analiz edildi. Numuneler ölçümler alınmadan önce 6 gün boyunca 75 °C’ de vakum altında kurutuldu. Numunelerin iletkenlik ölçümleri Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 te gösterildi. AA iletkenlikleri Eşitlik 4.1 kullanılarak ölçüldü.

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{aa}(\omega) = \varepsilon''(\omega) \omega \varepsilon_0 \quad (4.1)$$

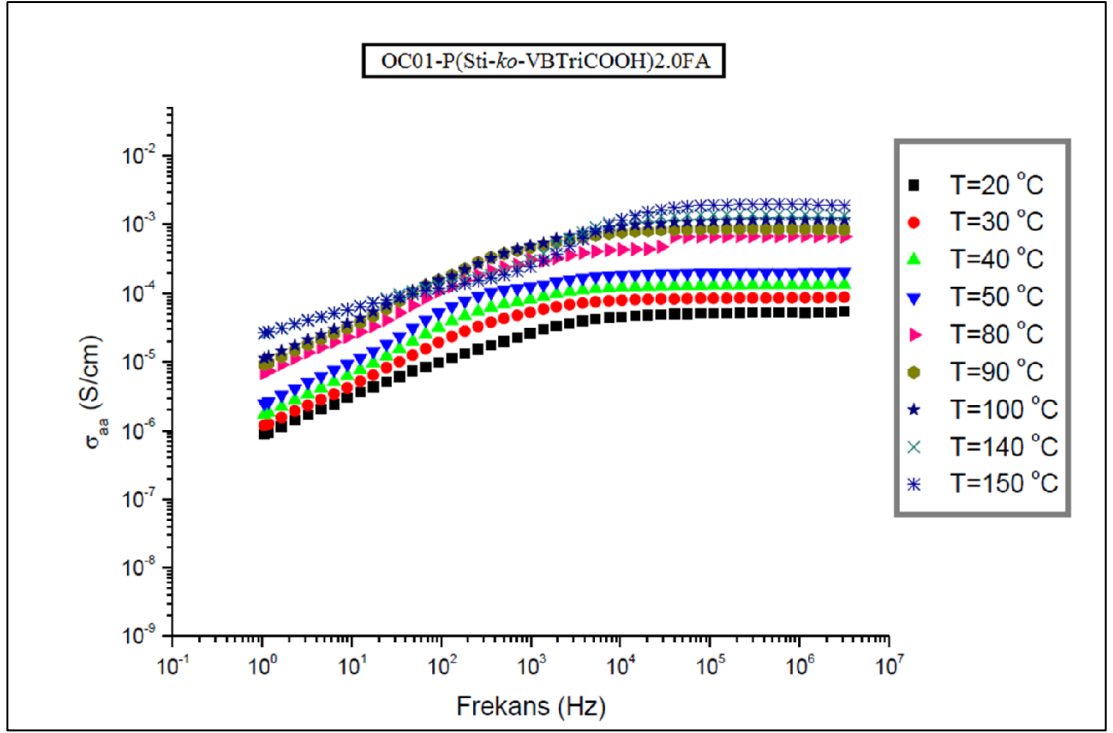
$\sigma'(\omega)$  iletkenliğin real kısmıdır,  $\omega = 2\pi f$  açısal frekanstır (f: frekans),  $\varepsilon_0$  vakum dielektrik sabiti ( $\varepsilon_0 = 8.852 \times 10^{-14}$  F/cm), ve  $\varepsilon''$  kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmıdır ( $\omega^*$ ).



Şekil 4.11: OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH)0.5FA membranının AA iletkenliğine karşı frekans eğrileri.



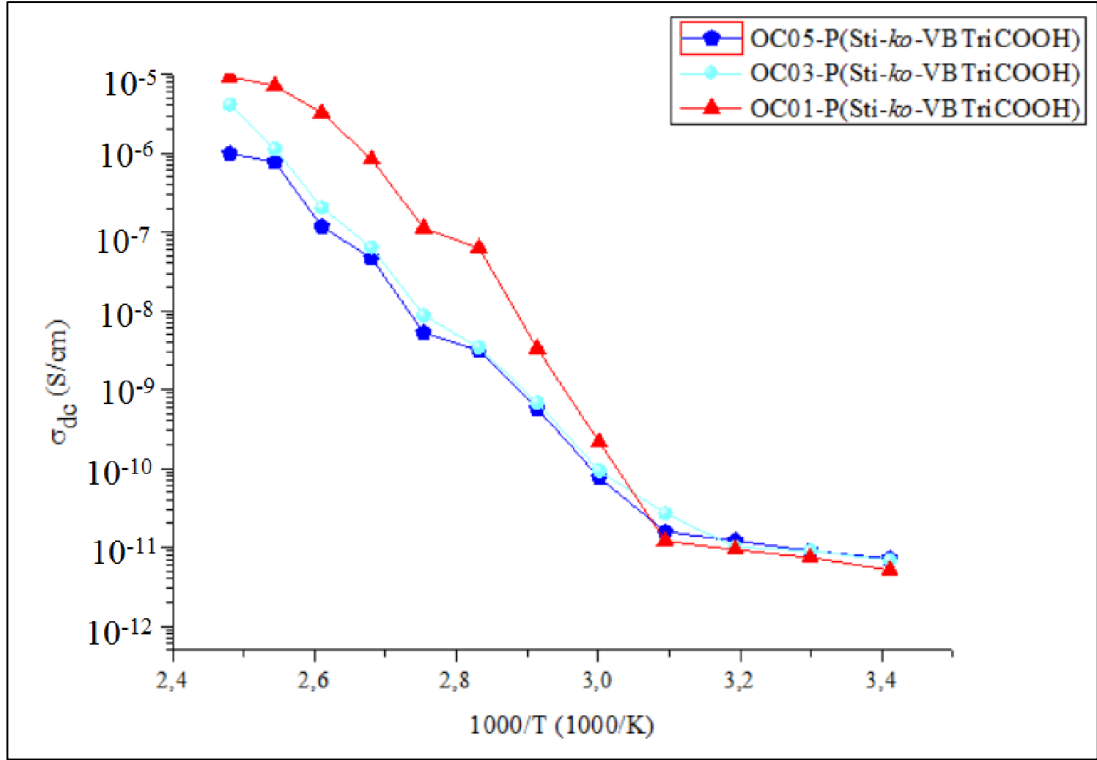
Şekil 4.12: OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH)1.0FA membranının AA iletkenliğine karşı frekans eğrileri.



Şekil 4.13: OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH)2.0FA membranının AA iletkenliğine karşı frekans eğrileri.

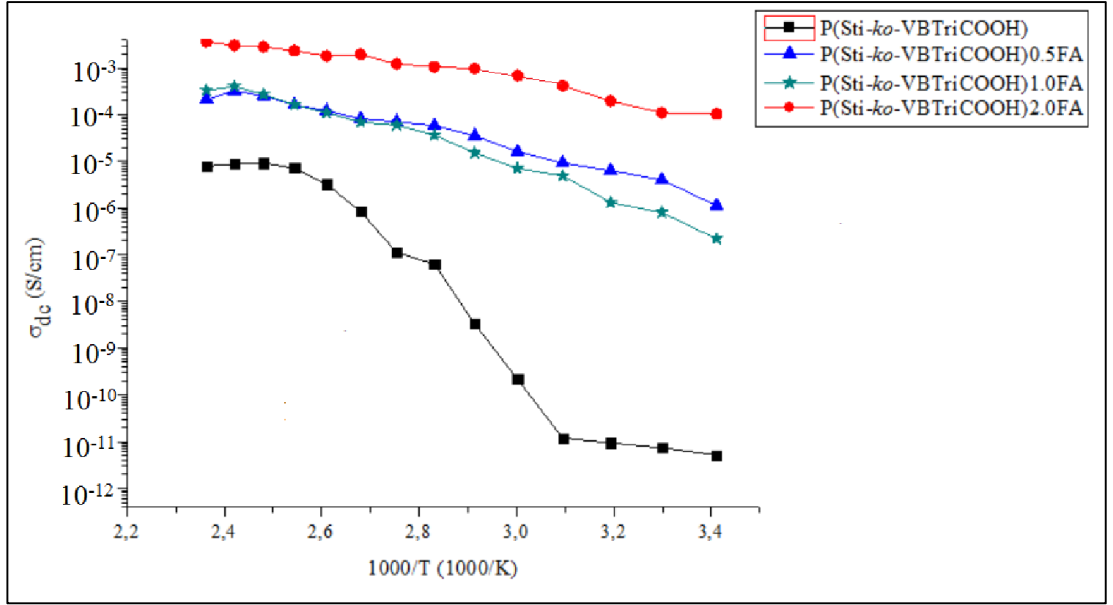
İyon iletken polimerin tüm eğrileri tipik özellik olarak frekans bağımlı ve bağımsız alanlar içermektedir. Alçak frekanslarda, iletkenlikteki artış belirli bir seviyeye kadar elektrot polarizasyonundan dolayı görülmektedir. Yüksek frekanslardaki iletkenlik artışı ise polimerdeki dağılmalardan dolayıdır. AA grafiklerine göre membranların iletkenliği artan sıcaklık ve frekansla doğru orantıda arttığı görülmektedir.

Nemsiz membranların sıcaklığa bağlı iletkenlikleri Şekil 4.16 ve 4.17’ de gösterilmiştir. Buna göre nemsiz membranların proton iletkenliği, iletken grup oranı, asit oranı ve sıcaklık ile orantılıdır. P(Sti-ko-VBTriCOOH) polimerindeki heterosiklik protonuz azot ve karboksil asit grubundaki protonlu grup fosforik asit ile proton iletim mekanizmasında proton alıcısı ve proton vericisi olarak işlev görmektedir. Bu sayede fonksiyonel triazol grupları proton taşıyıcısı olarak görev yapmaktadır.



Şekil 4.14: OC01-03-05 serisi kopolimerlerinin iletkenlik DA iletkenlik grafiği.

Fosforik asit ile dop edilecek polimeri bulmak için farklı serilerdeki karboksilik asit fonksiyonlu triazol yan grubu içeren polimerlerin doğru akım iletkenlikleri ölçülmüştür. Buna göre OC01- P(Sti-ko-VB TriCOOH) kopolimeri  $9.213 \times 10^{-6}$  S/cm iletkenlik vererek en yüksek değeri göstermiştir. Diğer kopolimerler sırası ile en yüksek  $4.124 \times 10^{-6}$  ve  $9.865 \times 10^{-7}$  S/cm değerlerini göstermişlerdir. Bu değerlere göre yan grup miktarının fazla olması iletkenliğe doğrudan bir katkı sağlamaktadır.



Şekil 4.15: OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH)<sub>x</sub>FA membranlarının sıcaklığa bağlı doğru akım iletkenlik eğrileri.

Nemsiz OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH)<sub>x</sub>FA ( $x = 0, 0.5, 1.0, 2.0$ ) membranlarının en yüksek proton iletkenlik değerleri sırası ile  $9.213 \times 10^{-6}$  S/cm,  $2.164 \times 10^{-4}$  S/cm,  $3.362 \times 10^{-4}$  S/cm ve  $3.598 \times 10^{-3}$  S/cm olarak ölçüldü. OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH)0.5FA ve OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH)1.0FA membranlarının dop oranları farklı olmasına rağmen yakın oranda iletkenlik göstermelerinin sebebi : asit protonlarının triazol halkasındaki serbest azotlar ile etkileşime girerek azot gruplarını bloke etmesidir. Bu bloke etkileşimi proton iletkenliğini negatif yönde etkilemektedir. Bu nedenden dolayı OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH)1.0FA membranının iletkenliğinin OC01-P(Sti-ko-VBTriCOOH)0.5FA membranından çok daha fazla olması gerekirken yakın değerler çıkmaktadır.



## 5. SONUÇLAR

Nitroksi aracılıklı polimerizasyon ve klik reaksiyonları kullanılarak fonksiyonel triazol yan gruplarına sahip polimerler sentezlendi. Sentezlenen polimerlerin FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, GPC ile karakterizasyonları yapıldı. Fonksiyonel polimerler farklı oranlarda fosforik asit ile dop edilerek iletkenlik ve termal özellikleri incelendi.

TGA sonucuna göre OC01-P(Sti-*ko*-VBTriCOOH) kopolimerinin yaklaşık 200 °C ye kadar termal kararlılık gösterdiği görüldü. Fosforik asit ile doplama işleminden sonra bu sıcaklığın 250 °C civarında yükseldiği görüldü. OC01-P(Sti-*ko*-VBTriCOOH) kopolimerinin T<sub>g</sub> değeri ise 98 °C olarak bulundu.

Nemsiz OC01-P(Sti-*ko*-VBTriCOOH)<sub>x</sub>FA (x= 0, 0.5, 1.0, 2.0) membranlarının en yüksek proton iletkenlik değerleri sırası ile 9.213x10<sup>-6</sup> S/cm, 2.164x10<sup>-4</sup> S/cm, 3.362x10<sup>-4</sup> S/cm ve 3.598x10<sup>-3</sup> S/cm olarak ölçülmüştür. İyon iletken polimerin tüm eğrileri tipik özellik olarak frekans bağımlı ve bağımsız alanlar içermektedir. Alçak frekanslarda, iletkenlikteki artış belirli bir seviyeye kadar elektrot polarizasyonundan dolayı görülmektedir. Yüksek frekanslardaki iletkenlik artışı ise polimerdeki dağılmalardan dolayıdır. AA grafiklerine göre membranların iletkenliği artan sıcaklık ve frekansla doğru orantıda arttığı görülmektedir.

Bu sonuçlara göre sentezlenen kopolimerlerin iletkenliğinin aktif yan grup türüne ve miktarına, doplanan asit miktarına bağlı olduğu görülmüştür. OC01-P(Sti-*ko*-VBTriCOOH)2.0FA kopolimerinin vermiş olduğu 3.598x10<sup>-3</sup> S/cm iletkenlik bu polimerin proton iletken yakıt hücrelerinde membran olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

Allen N. S., (2010), "Handbook of photochemistry and photophysics of polymer materials", 1st Edition, J. Wiley.

Altintas O., Hizal G., Tunca U., (2006), "The combination of living radical polymerization and click chemistry for the synthesis of advanced macromolecular architectures" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47, 1207-1231.

Banerjee S., Curtin D. E., (2004), "Nafion<sup>®</sup> perfluorinated membranes in fuel cells" *Journal of Fluorine Chemistry*, 125 (8), 1211-1216.

Bauner S. D. F., Willert-Porada M., (2005), "Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion<sup>®</sup> 117 polymer electrolyte membrane", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43, 786-795.

Baysal B., (1981), "Polimer Kimyası" , 1. Baskı, ODTÜ Basım İşbirliği

Beattie P. D., Orfino F. P., Basura V. I., Zychowska K., Ding J., Chuy Schmeisser J., Holdcroft S., (2001), "Ionic Conductivity of Proton Exchange Membranes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503, 45-56.

Cleghorn S., Gilbert M., Karlsson A., Johnson W. B., Santare M., Tang Y., (2006), "An Experimental Investigation of Humidity and Temperature Effects on The Mechanical Properties of Perfluorosulfonic Acid Membrane", *Materials Science and Engineering A*, 425, 297-304.

Demko Z. P., Sharpless K. B., (2002), "A Click Chemistry Approach to Tetrazoles by Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition: Synthesis of 5-Acyltetrazoles from Azides and Acyl Cyanides", *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 2113-2116.

Georges, M.K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G.K., (1993), "Narrow molecular weight resins by a free radical polymerization process", *Macromolecules*, 26, 2987-2988.

Golas P. L., Matyjaszewski K., (2007), "Click Chemistry and ATRP: A Beneficial Union for the Preparation of Functional Materials", *QSAR & Combinatorial Science*, 26, 11-12, 1116-1134.

Himo F., Lovell T., Hilgraf R., Rostovtsev V. V., Noodleman L., Sharpless K. B., Fokin V.V., (2005) "Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 210-216.

Keres J.A., (2001), "Development of Ionomer Membranes for Fuel Cells", *Journal of Membrane Science*, 185, 3-27.

Kolb H. C. and Sharpless K. B., (2003), "The growing impact of click chemistry on drug discovery", *Drug Discovery Today*, 8, 1128-1137.

Kreuer K. D., Rabenau A., Weppner W., (1982), "Vehicle Mechanism, A New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors", *Angewandte Chemie International Edition*, 21, 208-209.

Kreuer K. D., (2001), "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", *Journal of Membrane Science*, 18, 29-39.

Kricheldorf H. R., Nuyken O., Swift G., (2005), "Handbook of Polymer Synthesis", 2nd Edition, Marcel-Dekker

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.

Moses J. E., and Moorhouse A. D., (2007), "The growing applications of click chemistry", *Chemistry Society Reviews*, 36, 1249-1262.

Munch W., Kreuer, K. D., Silvestri, W., Mainer, J., Seifert, G., (2001), "The diffusion mechanism of an excess proton in imidazole molecule chains: first results of an ab initio molecular dynamics study", *Solid State Ionics*, 145, 437-443.

Norby T., (2001), "The promise of protonics", *Nature*, 410, 877-878.

Rikukawa, M., Sanui, K. K., (2000), "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers", *Progress in Polymer Science*, 25, 1463-1502.

Rodionov V. O., Presolski S. I., Diaz D., Fokin V. V., Finn M. G., (2007), "Benzimidazole and Related Ligands for Cu-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition", *Journal of the American Chemical Society*, 129, 12696-12704.

Samms S. R., Wasmus S., Sainell, R. F., (1996), "Thermal stability of proton conducting acid doped polybenzimidazol in simulated fuel cell environment", *Journal of Electrochemical Society*, 143, 1225-1228.

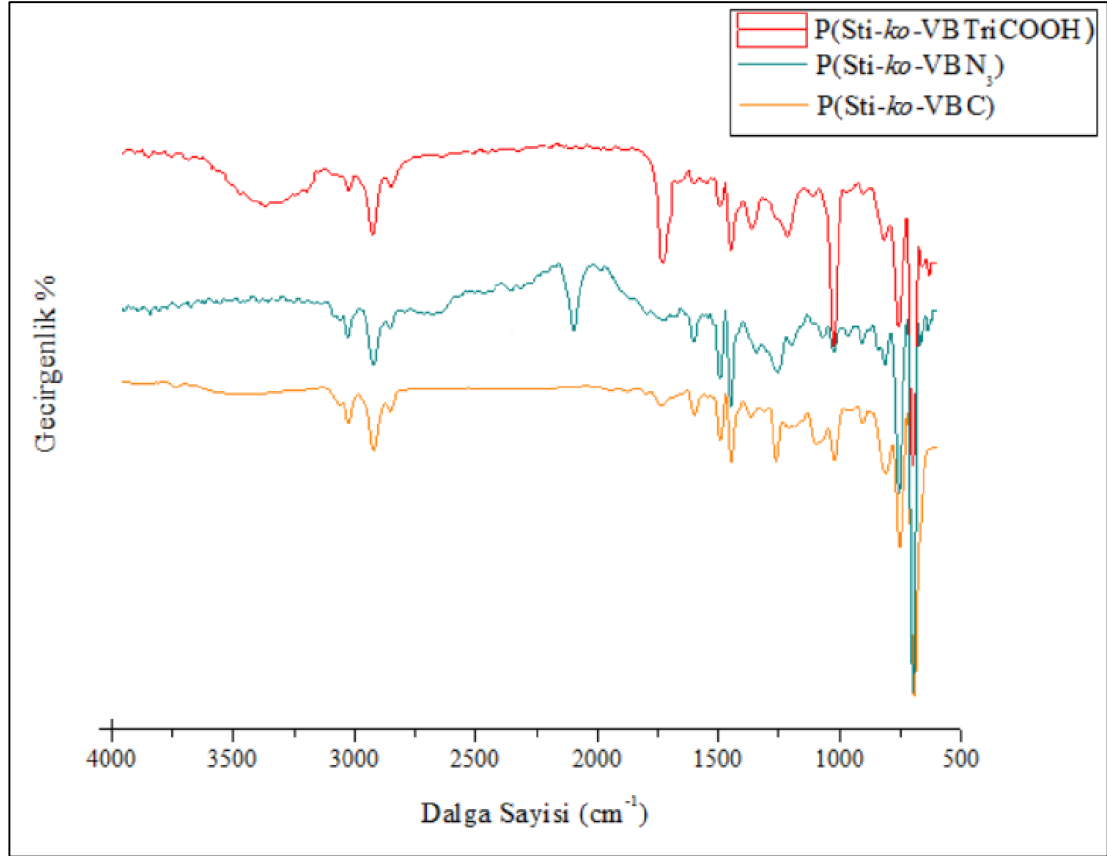
Wu Y. S., Wu Y. C., Kuo S. W., (2014), "Thymine and Adenine Functionalized Polystyrene Form Self-Assembled Structures through Multiple Complementary Hydrogen Bonds, *Polymers*", 6, 1827-1845.

## ÖZGEÇMİŞ

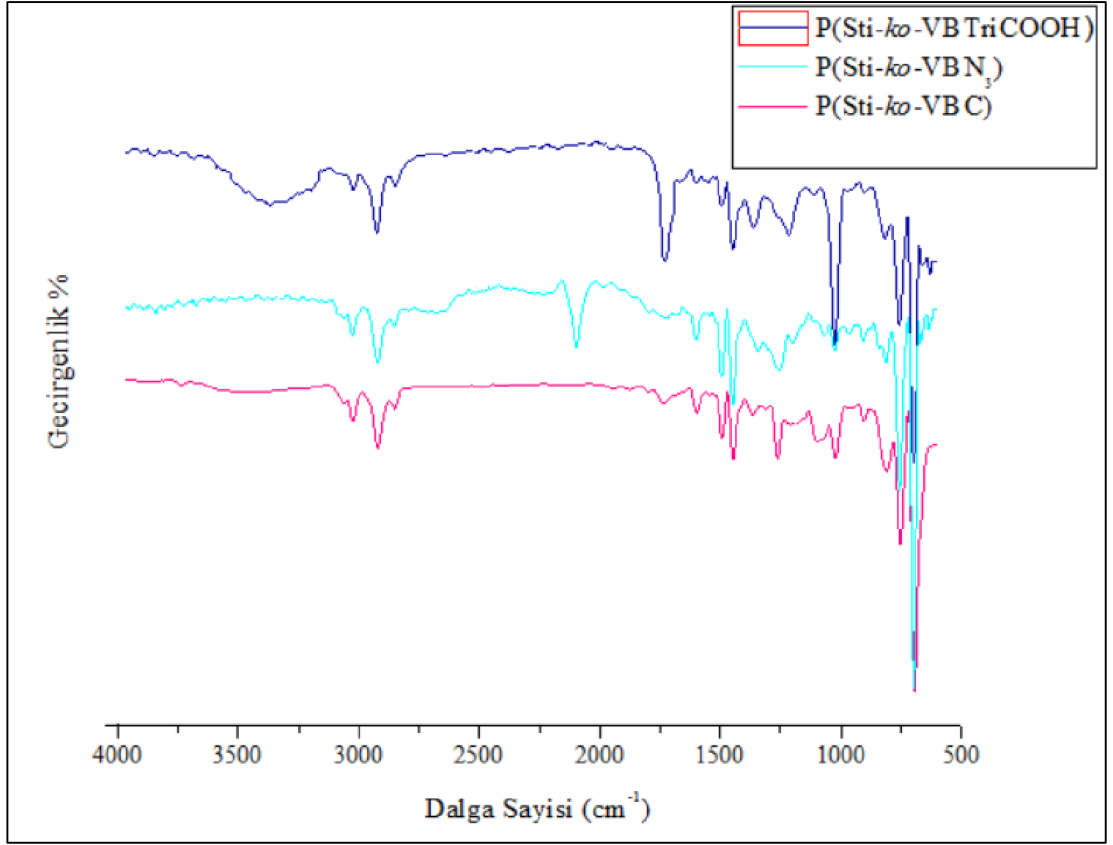
Önder ÇELİK 1990 yılında İstanbul Fatih' te doğdu. İlköğretimini Ömer Seyfettin İlköğretim Okul' unda tamamladıktan sonra Pertevniyal Anadolu Lisesi' ni bitirdi. 2008 yılında Fatih Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2008-2012 yılları arasında lisans öğrenimini Fatih Üniversitesi' nde tamamladıktan sonra 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

# EKLER

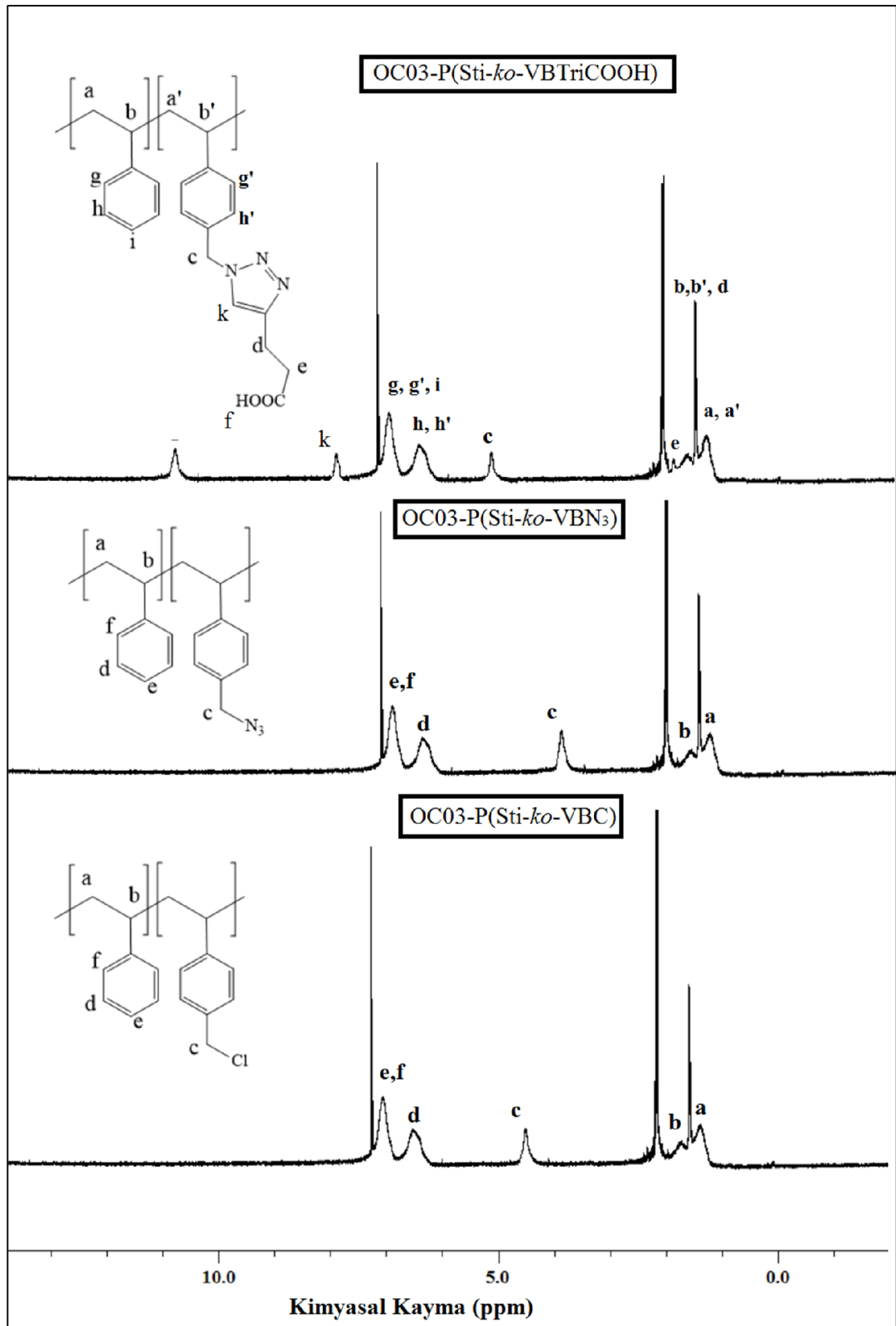
## Ek A: Polimer Analizleri



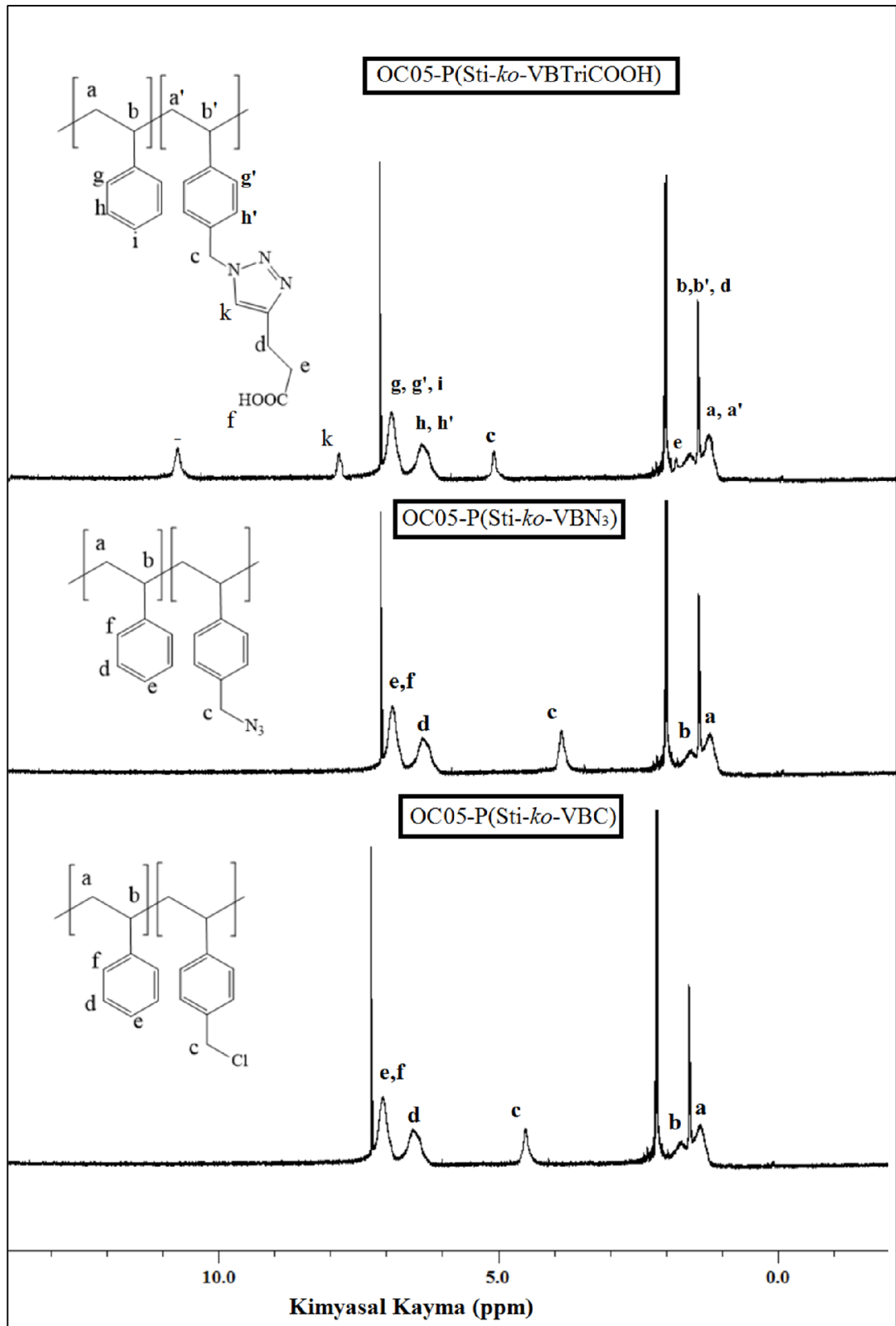
Şekil A1.1: OC03 Serisi kopolimerleri FT-IR spektrumları



Şekil A1.2: OC05 serisi kopolimerleri FT-IR spektrumları

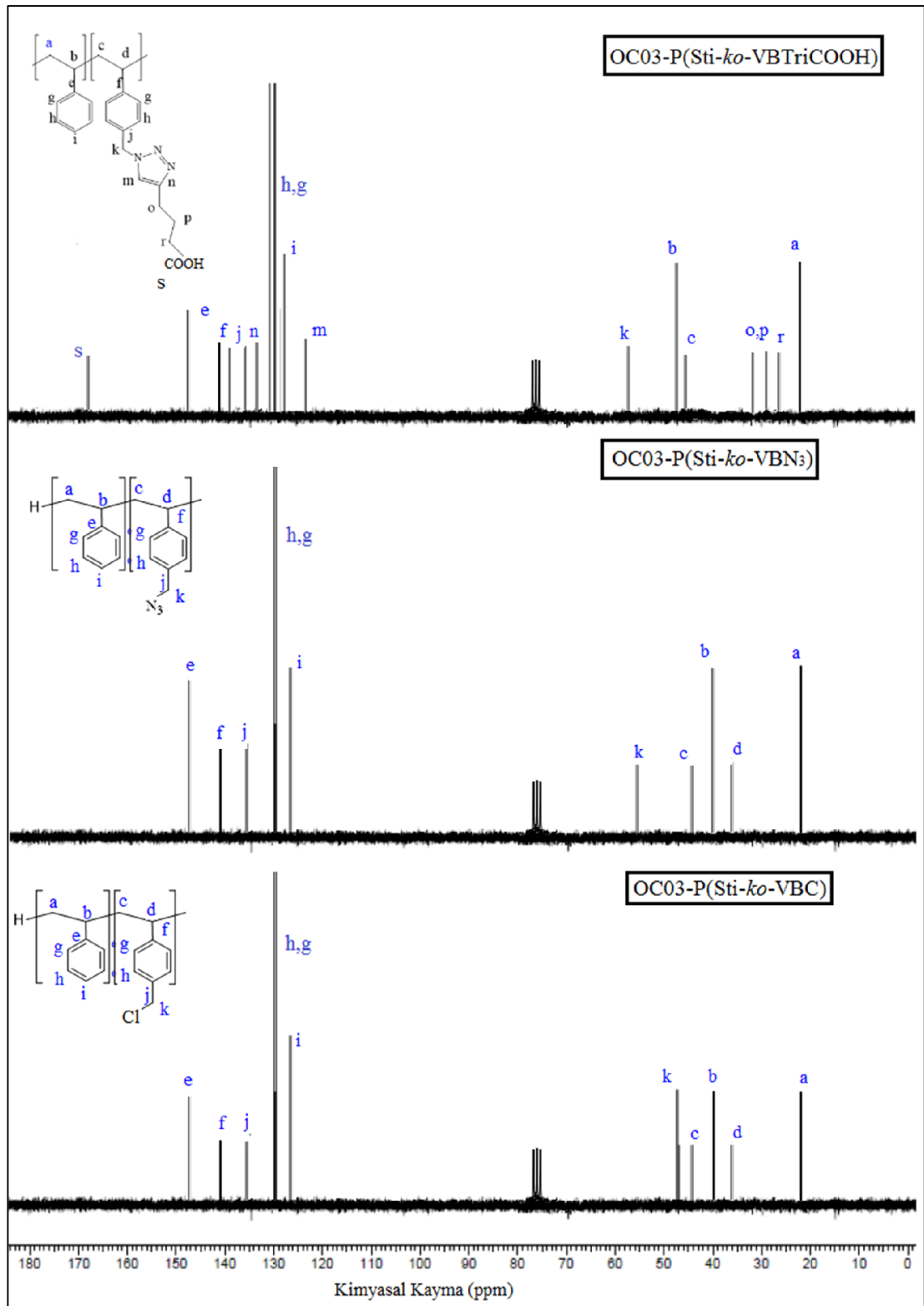


Şekil A1.3: OC03 serisi kopolimerleri  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları

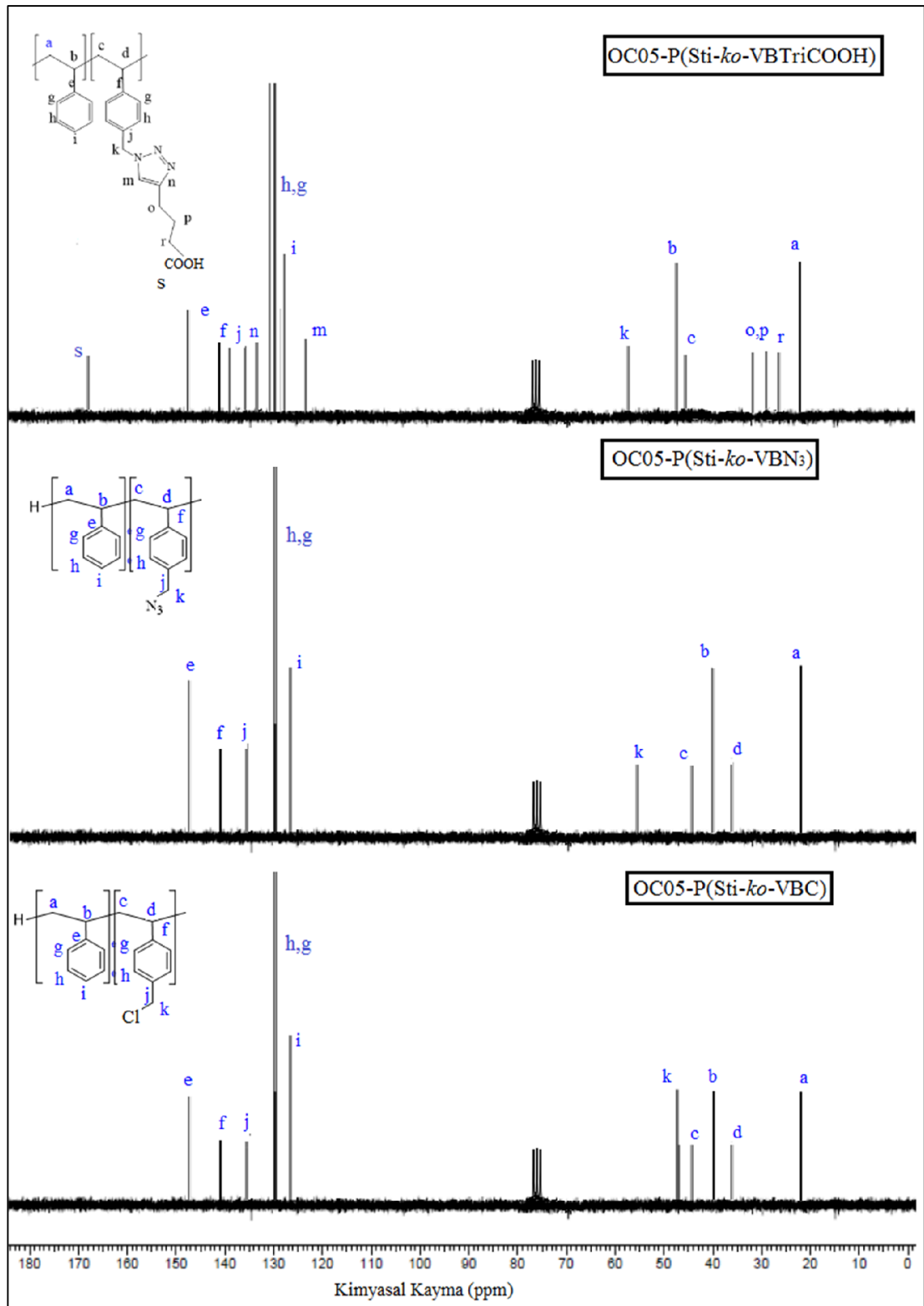


Şekil A1.4: OC05 serisi kopolimerleri  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları





Şekil A1.5: OC03 serisi kopolimerleri  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları



Şekil A1.6: OC05 serisi kopolimerleri  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları

