

**T.C.
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TRİAZOL HALKASI İHTİVA EDEN MAKROMONOMERLERİN
SENTEZİ VE GRAFT KOPOLİMERİZASYONU**

**Bedrettin SAVAŞ
DOKTORA TEZİ**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK**

**EYLÜL – 2015
KARS**

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Bedrettin SAVAŞ'ın Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'ın danışmanlığında doktora tezi olarak hazırladığı "Triazol Halkası İhtiva Eden Makromonomerlerin Sentezi ve Graft Kopolimerizasyonu" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek *aybırdığı* kabul edilmiştir.

08 / 10 / 2015

Adı ve Soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
(Tez danışmanı)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. H. Hasan YOLCU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Bahri GÜR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Melahat GÖKTAŞ



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../2015 gün ve .../.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof.Dr.Hidayet Metin ERDOĞAN

Enstitü Müdürü V.

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışması, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalında yapılmıştır. Makromoleküler mimaride klik sentez reaksiyonları kullanılarak küçük moleküllerin birleştirilmesi, fonksiyonellendirilmesi ve monomer sentezi yeni tip polimerizasyon tekniklerinin geliştirilmesi için hızla büyüyen bir prodestir. Azid grupları içeren yapıları iyi karakterize edilmiş vinil monomer ve klik reaksiyonları ile elde edilen yapıların sentezi, mimarilerinin ilginç özelliklerine sahip olması ve hazırlanmasında yeni olanaklar sağlayan azid/alkin reaksiyonu polimerizasyonu bir çok alanda kullanılmaktadır. Klik reaksiyonları ile bugün en üst düzeyde başarılı bir şekilde birçok kompleks mimarinin, polimer, makromonomer ve makromolekül, normal çözücüler ve deney koşullarında yüksek verimle sentezi başarılmıştır. Klik reaksiyonları alkin/azid içeren yapıların hazırlanması ve bu yapıların polimerizasyonunu içeren ve makromolekül, makromonomer ve dendrimerler gibi yapı tasarımı ve dizaynı farklı alan yapıların sentezinde eşsiz bir konuma sahip olan bir yöntemdir.

Bu çalışmada, kliklenebilir asetilen birimler taşıyan, ϵ -kaprolakton (ϵ -CL), metil metakrilat (MMA), epiklorohidrin (ECH) polimeri sentezlenerek azidlenebilen; akriloil klorür, poliglisidil metakrilat (GMM), ile kliklenerek makromoleküller ve graft kopolimerler sentezlenmiştir.

Çalışmalarım süresince her zaman yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen danışmanım, değerli hocam, Sayın Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yakın ilgisini ve yardımlarını gördüğüm Dr Ümit YILDIKO, Ertuğrul ÇİFTÇİ ve Soner ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Ayrıca benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Eylül 2015

Bedrettin SAVAŞ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	II
ÖZET	VII
ABSTRACT	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
GRAFİKLER DİZİNİ	XIII
TABLolar DİZİNİ	XV
EK ŞEKİLLER DİZİNİ	XVI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XXI
	V
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Polimerizasyon Yöntemleri	5
2.1.1. Basamaklı Polimerizasyon	5
2.1.2. Katılma Polimerizasyonu	6
2.1.2.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi	7
2.1.2.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Başlatıcılar	8
2.1.2.1.2. Azo Başlatıcılar	10
2.1.2.1.3. Başlatıcı etkinliği	11
2.1.2.1.4. Başlama Basamağı	14
2.1.2.1.5. Çoğalma Basamağı	14
2.1.2.1.6. Sonlanma Basamağı	15
2.1.2.1.7. Zincir Transferi	16
2.1.3. İyonik Polimerizasyon	17
2.1.3.1. Anyonik Polimerizasyon	18
2.1.3.2. Katyonik Polimerizasyon	20
2.1.3.2.1. Başlama	21
2.1.3.2.2. Çoğalma	23
2.1.3.2.3. Zincir Transferi	24

2.1.3.2.4. Sonlanma	25
2.2. Halka-Açılma Polimerizasyonu	25
2.2.1. Halka Açılma Polimerizasyonun Genel Mekanizması	26
2.2.2. Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP)	27
2.2.3. Halka Açılma Polimerizasyonun Genel Mekanizması	28
2.2.4. Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu	28
2.2.5. Aktiflenmiş Monomer Mekanizması	30
2.3. Redoks Polimerizasyonu	32
2.3.1. Ce(IV) tuzları hakkında genel bilgiler	34
2.4. Polimerlerin Sınıflandırılması	36
2.4.1. Polimer zincir yapısına göre polimerler	36
2.4.2. Monomerlerin sıralamasına göre polimerler	37
2.4.2.1. Rastgele kopolimerler	37
2.4.2.2. Ardarda kopolimerler	38
2.4.2.3. Graft kopolimerler	38
2.4.2.4. Blok kopolimerler	41
2.4.2.4.1. Diblok kopolimerler	41
2.4.2.4.2. Triblok kopolimerler	42
2.4.2.4.3. Multiblok kopolimerler	42
2.4.2.4.4. Star blok kopolimerler	43
2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	43
2.6. Polimerlerin Termal Davranışları	46
2.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	48
2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	50
2.9. Klik Kimyası	51
2.9.1. Klik Kimyası Ortaya Çıkışı	52
2.9.2. Klik Kimyasının Felsefesi	52
2.9.3. Klik Kimyasının İçeriği	53
2.9.4. Klik Reaksiyonlarının Sınıflandırılması	55
2.9.4.1 Halka Katılmaları	55
2.9.4.2. Nükleofilik Halka Açılmaları	56
2.9.4.3. Aldol Tipi Olmayan Karbonil Kimyası	56

2.9.4.4. Karbon-Karbon Çoklu Bağına Katılma	57
2.9.5. Cu(I) Katalizörlüğünde Huisgen 1,3-dipolar Halka Katılma Reaksiyonu (HDC) Ve Mekanizması	58
2.9.6. 1,3-Dipolar Halka Katılması Reaksiyonlarında Kullanılan Katalizörler	60
2.9.7. Klik Tepkimelerinde Görülen Zorluklar	63
2.9.8. Klik Kimyasının Uygulanma Alanları	65
2.9.9. Polimerde Klik Tepkimeleri	65
3. YAPILAN ÇALIŞMALAR	67
3.1. Kullanılan Maddeler	67
3.2. Kullanılan Aletler	68
3.2.1. Isıtıcı Magnetik Karıştırıcı	68
3.2.2. Vakumlu Etüv	68
3.2.3. Mantolu Isıtıcı	68
3.2.4. Yağ Banyosu	68
3.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	68
3.2.6. Rotary Evaporator	68
3.2.7. NMR Spektrofotometre	69
3.2.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	69
3.2.9. FT-IR Spektrofotometre	69
3.3. Deneysel Çalışmalar	70
3.3.1. Halka açılma polimerizasyonu ile ucunda alkin grubu olan polikaprolakton polimer'in eldesi	70
3.3.2. Akrioloil azid sentezi	71
3.3.3. Alkin uçlu polikaprolakton'un açıl azid ile triazol halkası ihtiva eden makromolekül sentezi	72
3.3.4. Poli(akrioloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin sentezi	73
3.3.5. Redoks polimerizasyon tekniği ile alkin grubu ihtiva eden polimetilmetakrilat sentezi	74
3.3.6. Poliglisidil metakrilat sentezi	75
3.3.7. Poliglisidil metakrilat'dan azid grup eldesi	76
3.3.8. Poli (metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin sentezi	76
3.3.9. Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin sentezi	78

3.3.10. Katyonik polimerizasyon tekniği ile alkin gurubu ihtiva eden epiklorohidrin'in (ECH) sentezi	79
3.3.11. Alkin uçlu poliepioklorohidrin'in (PECH) açil azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül sentezi	80
3.3.12. Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin sentezi	81
3.3.13. Halka açılma polimerizasyonu ile ucunda alkin grubu olan polimer'in monomer miktarına göre etkisi	81
3.3.14. klik reaksiyonu ile sentezlenen makro monomerden (ES) graft kopolimer sentezi	83
4. BULGULAR	85
4.1. Halka açılma polimerizasyonu ile ucunda alkin grubu olan polikaprolakton polimer'in eldesi	85
4.2. Akrioloil azid sentezi	86
4.3. Alkin uçlu polikaprolakton'un açil azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül sentezi	86
4.4. Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin sentezi	87
4.5. Redoks polimerizasyon tekniği ile alkin gurubu ihtiva eden polimetilmetakrilat sentezi	89
4.6. Poliglisisidil metakrilat sentezi	89
4.7. Poliglisisidil metakrilat'dan azid grup eldesi	90
4.8. Poli (metilmetakrilat-graft-glisisidilmetakrilat) graft kopolimerin sentezi	91
4.9. Poli (kaprolakton-graft-glisisidilmetakrilat) graft kopolimerin sentezi	93
4.10. Katyonik polimerizasyon tekniği ile alkin gurubu ihtiva eden epiklorohidrin'in (ECH) sentezi	94
4.11. Alkin uçlu poliepioklorohidrin'in (PECH) açil azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül sentezi	95
4.12. Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin sentezi	96
4.13. Halka açılma polimerizasyonu ile ucunda alkin grubu olan polimer'in monomer miktarına göre etkisi	97
4.14. klik reaksiyonu ile sentezlenen makro monomerden (ES) graft kopolimer sentezi	98
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	101

6. KAYNAKLAR	103
7. EK ŞEKİLLER	112
ÖZGEÇMİŞ	159



ÖZET

Son zamanlarda kontrollü polimerizasyon proseslerinden başlayarak polimer zincir sonu fonksiyonelliği yada graft zincir kısmının oluşturulduğu kompleks mimarili makro moleküller sıklıkla sentezlenmektedir. Fonksiyonel polimer zincirleri istenilen polimer mimaride birleştirilmektedir. Birleştirme reaksiyonları “klik reaksiyonları” olarak kimyada adlandırılır. Bu reaksiyonlar modüler, stereospesifik, fonksiyonel gruplara toleranslı, geniş alanlı, verimi yüksek ve güvenilir ürünlerin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır.

Bu çalışmamızda farklı monomerler üzerinde oluşturulan terminal alkin ve azidlerin “klik” tepkimesiyle (Cu(I) katalizli azid-alkin siklokatalizasyon) makromonomerler sentezlendi. Elde edilen vinil makromonomerler 2,2'-azo-bis(izobütironitril) (AIBN) türü azo başlatıcılar ile graft kopolimerler sentezlenmiştir. Bu tepkimelerde halka açılma polimerizasyonu (ROP), redoks polimerizasyonu, serbest radikalik polimerizasyon ve klik tepkimeleri kombinasyonlarından yararlanılmıştır. Poli(akriloilklorür-graft-kaprolakton), poli (metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat), poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) ve poli(akriloil klorür -graft-epiklorohidrin) graft kopolimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen polimerler; alkin uç, makromonomer ve graft kopolimerler olmak üzere üç aşamada sentezlenmiştir. Graft kopolimerler dar moleküler ağırlık dağılımına sahip olduğu jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile teyit edilmiştir. polidispersite ($M_w/M_n \sim 1,1-1,3$) olarak elde edilmiştir

Sentezlenen makromonomerlerin ve graft kopolimerlerin 1H - NMR, C- NMR ve FT-IR spektroskopisi, GPC ve DSC teknikleri ile karakterize edilmiştir.

2015, 160 sayfa

Anahtar Kelimeler: Klik kimyası, Graft kopolimer, Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP), Redoks Polimerizasyonu, Serbest Radikalik Polimerizasyon

ABSTRACT

Recently, the synthesis of macromolecules with complex architectures was often synthesized from controlled polymerization processes, with functionalization of the polymer chain-end groups or graft chain moieties. The functionalized polymer chains are then coupled to build the desired polymer architecture. The coupling reactions are classified as 'click' in chemistry literature. These reactions are modular, stereospecific, tolerant to functional groups, wide in scope, result in high yields and generate only safe by-products.

In this study, macro monomers were successfully synthesized using different monomers with azide-alkyne groups, via Cu (I) catalyzed azide-alkyne cycloaddition. Graft copolymers were synthesized from these macromonomers and existence of azo initiators such as 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN). Poly (acryloyl chloride graft-caprolactone), poly(methylmethacrylate-graft-glycidylmethacrylate), poly(caprolactone-graft-glycidylmethacrylate) and poly (acryloyl chloride -graft-epichlorohydrin) graft copolymers were synthesized. This ring-opening reaction of polymerization (ROP), redox polymerization, has benefited from free-radical polymerization reactions and click combination. The resulting polymers; alkyne end was synthesized in three steps including macromonomers and graft copolymers. Graft copolymers which have narrow molecular weight distribution and was confirmed by gel permeation chromatography (GPC). Polydispersities were obtained as $M_w/M_n \sim 1.1-1.3$.

Synthesis of macromonomers and graft copolymers was characterized by 1H -NMR, ^{13}C -NMR and FT-IR spectroscopy, GPC and DSC techniques.

2015, 160 pages

Keywords: Click Chemistry, graft copolymer, ring opening polymerization (ROP), redox polymerization, Free Radical Polymerization

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.	Poli(etilen teraftalat) yapısı	1
Şekil 2.	Doğal bir polimer olan DNA nın yapısı	2
Şekil 3.	Klik tepkimesinin basit gösterimi	4
Şekil 4.	Hekzametilendiamin ile adipikasidin kondenzasyon polimerizasyonu	6
Şekil 5.	2,2'- Azobisisobütironitril (AIBN) nin bozunma reaksiyonu	10
Şekil 6.	Bazı azo başlatıcılar	11
Şekil 7.	Başlatıcı etkinliği radikal türleri ile fenil benzoat ve bifenil oluşumu.	12
Şekil 8.	Başlatıcı etkinliğinin tespit edilmesinde radikal difenilpikrilhidrazil (DPPH) radikal türlerinin reaksiyonu.	13
Şekil 9.	Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı	14
Şekil 10.	Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı	15
Şekil 11.	Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma	15
Şekil 12.	Serbest radikal polimerizasyonda orantsız sonlanma	16
Şekil 13.	Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi	16
Şekil 14.	Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler	18
Şekil 15.	Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu	19
Şekil 16.	Kasyonik polimerizasyon monomerleri	20
Şekil 17.	Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması	21
Şekil 18.	HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla kasyonik aktif merkez Oluşumu	21
Şekil 19.	H ₂ SO ₄ için genel tepkime	22
Şekil 20.	Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri	22
Şekil 21.	H ⁺ (BF ₃ OH) ⁻ kompleksinin başlama tepkimesi	23
Şekil 22.	BF ₃ ve H ₂ O'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi	24
Şekil 23.	Kasyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı	24
Şekil 24.	Sonlanma adımında katalizörün ayrılması	25
Şekil 25.	Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması	25
Şekil 26.	ROP polimerizasyonun genel mekanizması	27

Şekil 27.	ROP polimerizasyonun genel mekanizması	28
Şekil 28.	Kasyonik halka açılma mekanizması	30
Şekil 29.	Halka açılma polimerizasyonu	31
Şekil 30.	Halka açılma polimerizasyonu örneği	31
Şekil 31.	a) Dallanmış polimerler b) çapraz bağlı polimerler	37
Şekil 32.	Rastgele kopolimerlerin gösterimi	37
Şekil 33.	Ardarda kopolimerlerin gösterimi	38
Şekil 34.	graft kopolimerlerin gösterimi	38
Şekil 35.	Poli (bütadien-g-stiren) graft kopolimer sentezi	39
Şekil 36.	Poli (etilen-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi	40
Şekil 37.	Poli (vinil klorür-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi	41
Şekil 38.	Diblok kopolimerler	42
Şekil 39.	Triblok kopolimerler	42
Şekil 40.	multiblok kopolimerler	43
Şekil 41.	Star blok kopolimerler	43
Şekil 42.	Bir GPC kromatogram örneği	45
Şekil 43.	GPC cihazının şematik gösterimi	46
Şekil 44.	DSC cihazının şematik gösterimi	48
Şekil 45.	DSC ile gözlenebilecek üç olaya ait eğriler	49
Şekil 46.	Polimerik maddeler için karşılaşılan diferansiyel termogram	50
Şekil 47.	Klik kimyası içerikli yayınların son dört yıldaki artışı	52
Şekil 48.	Azid/alkin klik tepkimesi	54
Şekil 49.	klik reaksiyonunun dört ana sınıfı	55
Şekil 50.	Uç alkin ve azide ait HDC reaksiyonu	56
Şekil 51.	Nükleofilik halka açılması	56
Şekil 52.	Non-aldol karbonil kimyası	57
Şekil 53.	Karbon-karbon çoklu bağına katılmalar	57
Şekil 54.	HDC nin reaksiyon mekanizması	60
Şekil 55.	Bakır Varlığında Azid Alkil Siklo Katılma Tepkimesi (Klik Reaksiyonu)	61
Şekil 56.	Bakır Yokluğunda Gerçekleştirilen Azid Alkin Siklo Katılma Tepkimesi	62

Şekil 57.	HDC reaksiyonunun yüzde verimini düşüren alkin homokaplingi türleri; Glaser (üst), Straus (orta), Eglinton (alt).	64
Şekil 58.	“klik” kimyasının uygulanma alanları	65
Şekil 59.	Alkin grubu olan polikaprolakton polimer’in eldesi	70
Şekil 60.	Akrioloil azid sentez düzeneği	71
Şekil 61.	Akrioloil azid sentez reaksiyonu	71
Şekil 62.	Alkin uçlu polikaprolakton’un açıl azidle klik tepkimesi	72
Şekil 63.	Alkin uçlu polikaprolakton’un açıl azidle klik tepkimesi ile oluşan ürün’ün resmi	73
Şekil 64.	Poli(akrioloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin deney düzeneği fotoğrafı	73
Şekil 65.	Poli(akrioloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin sentez reaksiyonu	74
Şekil 66.	Alkin fonksiyonlu MMA tepkimesi	75
Şekil 67.	Poliglisidil metakrilat sentez reaksiyonu	75
Şekil 68.	Azid uçlu Poliglisidil metakrilat sentez reaksiyonu	76
Şekil 69.	Poli (metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin sentez reaksiyonu	77
Şekil 70.	Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin sentez reaksiyonu	78
Şekil 71.	Alkin gurubu ihtiva eden epiklorohidrin’in (ECH) deney düzeneği fotoğrafı	79
Şekil 72.	Alkin gurubu ihtiva eden epiklorohidrin’in (ECH) sentez reaksiyonu	80
Şekil 73.	Alkin uçlu epiklorohidrin’in (ECH) açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül sentez reaksiyonu	80
Şekil 74.	Poli(akrioloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin sentez reaksiyonu	81
Şekil 75.	Poli(akrioloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin deney düzeneği fotoğrafı	82
Şekil 76.	Alkin grubu olan polikaprolakton polimer’in sentez reaksiyonu	83
Şekil 77.	(ES) graft kopolimer sentez reaksiyonu	84

Şekil 78. Graft kopolimerlere ait DSC analizleri	88
Şekil 79. DSC analizi genel sıcaklık geçişleri	93



GRAFİKLER DİZİNİ

	Sayfa
Grafik 1. Farklı ml 'deki propargil alkolün % verime karşın grafiği	98
Grafik 2. klik reaksiyonuyla sentezlenen makro makromonomerden (ES) graft kopolimer sentezi	99



TABLolar DİZİNİ

		Sayfa
Tablo 1.	1999 yılında yapılan araştırmada ÷lkelerin plastik tüketimi (kg/kişi)	3
Tablo 2.	Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan kimyasal maddeler ve enerji kaynakları.	9
Tablo 3.	Farklı oranlarındaki ϵ -kaprolakton'dan sentezlenen alkin grubu olan polimer'in tepkime şartları	82
Tablo 4.	Farklı oranlarındaki makromonomer (ES) kullanılarak klik reaksiyonuyla sentezlenen graft kopolimerlerin tepkime şartları	83
Tablo 5.	Farklı oranlarındaki ϵ -kaprolakton'dan sentezlenen alkin grubu olan polimer'in % verimi	98
Tablo 6.	Sentezlenen Graft Kopolimerler	100

EK ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Ek Şekil 1. Alkin uçlu polikaprolakton'un IR Spektrumu	112
Ek Şekil 2. Alkin gurubu ihtiva eden polimetil metakrilat'ın IR Spektrumu	113
Ek Şekil 3. Alkin uçlu polikaprolakton'un açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün IR Spektrumu	114
Ek Şekil 4. Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin IR Spektrumu	115
Ek Şekil 5. Poliglisidil metakrilat'ın IR Spektrumu	116
Ek Şekil 6. Azid uçlu Poliglisidil metakrilat'ın IR Spektrumu	117
Ek Şekil 7. Poli (metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin IR Spektrumu	118
Ek Şekil 8. Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin IR Spektrumu	119
Ek Şekil 9. alkin gurubu ihtiva eden poliepiiklorohidrin'in (ECH) IR Spektrumu	120
Ek Şekil 10. Alkin uçlu poliepiiklorohidrin'in (PECH) açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün IR Spektrumu	121
Ek Şekil 11. Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerinin IR Spektrumu	122
Ek Şekil 12. Alkin uçlu polikaprolakton'un ¹ H-NMR Spektrumu	123
Ek Şekil 13. Alkin gurubu ihtiva eden polimetil metakrilat'ın ¹ H-NMR Spektrumu	124
Ek Şekil 14. Alkin uçlu polikaprolakton'un açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün ¹ H-NMR Spektrumu	125
Ek Şekil 15. Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin ¹ H-NMR Spektrumu	126
Ek Şekil 16. Poliglisidil metakrilat'ın ¹ H-NMR Spektrumu	127
Ek Şekil 17. Azid uçlu Poliglisidil metakrilat'ın ¹ H-NMR Spektrumu	128
Ek Şekil 18. Poli (metilmetakrilat-graft-glisidil metakrilat) graft kopolimerin ¹ H-NMR Spektrumu	129

Ek Şekil 19.	Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin ¹ H-NMR Spektrumu	130
Ek Şekil 20.	Alkin gurubu ihtiva eden poliepioklorohidrin'in (PECH) ¹ H-NMR Spektrumu	131
Ek Şekil 21.	Alkin uçlu poliepioklorohidrin'in (PECH) açil azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün ¹ H-NMR Spektrumu	132
Ek Şekil 22.	Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin ¹ H-NMR Spektrumu	133
Ek Şekil 23.	Alkin grubu olan polikaprolakton polimer'in GPC kromatoğramı	134
Ek Şekil 24.	Alkin uçlu polikaprolakton'un açil azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün GPC kromatoğramı	135
Ek Şekil 25.	Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin GPC kromatoğramı	136
Ek Şekil 26.	Alkin gurubu ihtiva eden polimetilmetakrilat GPC kromatoğramı	137
Ek Şekil 27.	Poliglisidil metakrilat polimerin GPC kromatoğramı	138
Ek Şekil 28.	Azid uçlu poliglisidil metakrilat polimerin GPC kromatoğramı	139
Ek Şekil 29.	Poli (metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin GPC kromatoğramı	140
Ek Şekil 30.	Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin GPC kromatoğramı	141
Ek Şekil 31.	Alkin gurubu ihtiva eden poliepioklorohidrin'in (PECH) GPC kromatoğramı	142
Ek Şekil 32.	Alkin uçlu poliepioklorohidrin'in (PECH) açil azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün GPC kromatoğramı	143
Ek Şekil 33.	Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin GPC kromatoğramı	144
Ek Şekil 34.	BS-1 polimerinin GPC kromatoğramı	145
Ek Şekil 35.	BS-2 polimerinin GPC kromatoğramı	146
Ek Şekil 36.	BS-3 polimerinin GPC kromatoğramı	147
Ek Şekil 37.	BS-4 polimerinin GPC kromatoğramı	148
Ek Şekil 38.	ES-1 polimerinin GPC kromatoğramı	149
Ek Şekil 39.	ES-2 polimerinin GPC kromatoğramı	150

Ek Şekil 40.	ES-3 polimerinin GPC kromatoğramı	151
Ek Şekil 41.	ES-4 polimerinin GPC kromatoğramı	152
Ek Şekil 42.	ES-5 polimerinin GPC kromatoğramı	153
Ek Şekil 43.	Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin DSC Analizi	154
Ek Şekil 44.	Poli (metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin DSC Analizi	155
Ek Şekil 45.	Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin DSC Analizi	156
Ek Şekil 46.	Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin DSC Analizi	157
Ek Şekil 47.	Graft kopolimerlere ait DSC analizleri	158

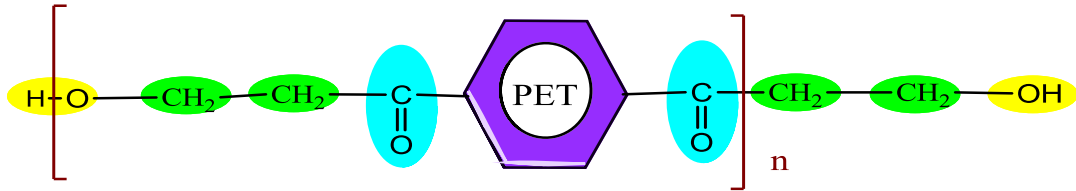
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CC	Klik Kimyası
PGA	Poliglisidilmetakrilat
PCL	Poli(ϵ -kaprolakton)
AIBN	2,2'-azobisizobutironitril
CuAAC	Cu(I) Katalizli Azid-Alkin Halka Katılması
HDC	Huisgen 1,3-dipolar Halka Katılması
ROP	Halka Açılma Polimerizasyonu
PMDETA	N,N,N',N',N'' pentametildietilentriamin
SFRP	Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon
GMM	Glisidil metakrilat
DMF	N,N-Dimetilformamid
MMA	Metilmetakrilat
Sn(Oct)₂	Kalay oktoat
THF	Tetrahidrofur
ECH	Epiklorohidrin
NMP	Nitroksi Aracılıklı Yaşayan Radikal Polimerizasyonu
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
RAFT	Tersinir Katılma Ayrılma Zincir Transferi
BF₄	Tetra floro borik asit
ϵ-CL	ϵ -kaprolakton
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
¹H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
IR	İnfrared spektroskopisi
DIPEA	N,N'-diizopropilamin
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

1. GİRİŞ

Polimer ürünlerden yapılan malzemeler, birçok alanda kullanılmalarından dolayı artık yaşantımızın gözle görülür birer parçası haline gelmiştir. Poliester'den yapı malzemeleri, krilik polimerinden lens yapımı, poliüretan'dan roket yakıtı bileşeni, izolasyon ve köpük malzemeleri, polikarbonatan fotoğraf filmi, polietilenden oyuncaklar, polivinilklorürden boru, tüp ve yağmurluk gibi bir çok alanda kullanılmakta ve bu kullanım sahaları günden güne artmaktadır.

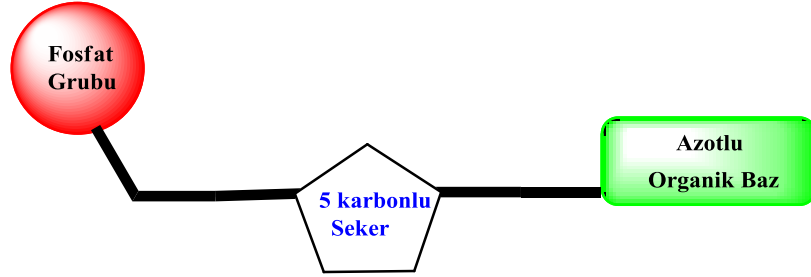
1830 yılında İsveçli kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius Yunanca'da çok anlamına gelen 'poly' sözcüğü ile birim anlamına gelen 'meros' sözcüğünü birleştirerek çok birimli anlamına gelen 'polimer' sözcüğünü ortaya koydu. Polimerler, kovalent bağlarla düzgün bir halde birleşerek oluşturdukları büyük mol kütleli bileşiklerdir. Monomer denilen küçük birimlerin bir araya gelmesiyle polimerler oluşur. Monomer kelimesi, küçük mol kütleli kimyasal maddelerin birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen kimyasal maddeler için kullanılır. Eğer bir polimer zinciri içerisinde monomerler bir doğru boyunca bağlanmışsa doğrusal polimerler, monomerlerden oluşan zincirde dallanmalar olursa dallanmış polimerler meydana gelir. Her bir monomerin polimer zinciri içindeki tekrarlanan parçasıdır, polimer zincirindeki tekrarlanan kimyasal birim sayısına da 'polimerizasyon derecesi' denir. Monomer gibi küçük birimlerin birimlerinden başlayarak polimer moleküllerin eldesine yol açan reaksiyonlara polimerleşme reaksiyonları denilir.



Şekil 1. Poli(etilen tereftalat) yapısı

Nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, enzim gibi polipeptitler ve deoksiribonükleik asit (DNA) yanında pamuk, yün, doğal kauçuk ve benzeri biyolojik kökenli maddeler

canlılar için büyük öneme sahip olan doğal makromoleküllerdir. Bunun yanında naylon, polietilen, polistiren, yapay kauçuk ve benzeri adlarla kullanılan polimerler yapay makromoleküllerdir. Sanayide polimerlerin ilk olarak kullanımları doğal kauçuk, selüloz, nişasta gibi doğal polimerik maddelerin kullanımı olmuştur [1].



Şekil 2. Doğal bir polimer olan DNA nın yapısı

Polimer teknolojisinde kullanılan ilk sentetik fiber Naylon 'dur. Wallace Carothers 1935 yılında Naylon 6,6'yı sentezlediği dönemde Almanya'da P. Schlack kaprolaktamdan halka-açılma polimerizasyonu ile Naylon 6,6 sentezledi. Daha sonra 1939'da I. G. Farben tarafından Perlon ticari adıyla üretilmeye başlamıştır. II. Dünya Savaşı öncesi polimer sentezinde çok fazla çalışma yapılmıştır. 1941-1946 arası dönemde stiren-butadien kauçuğu üretimi sıfır'dan yedi yüz bin ton üzerine çıktı. II. Dünya Savaşı sonrası yeni polimerlerin alanındaki çalışmalara hız verildi. 1947'de epoksi reçineleri, 1948'de ABS (akrilonitril-butadien-stiren) kopolimeri sentezlendi. Son dönemlerde, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip, poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibütillereftalat v.b. önemli plastikler geliştirildi. Tarihsel gelişimi içerisinde polimerler metalik malzemelere rakip olarak düşünülmekte, polimer malzemelerin üretim ve kullanımları devamlı olarak artmaktadır.

1979 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde yıllık plastik üretim miktarı 19 milyon ton olup, bu değer çelik üretim miktarından fazladır. Daha sonraki yıllarda bütün dünyada kullanılan polimer malzeme üretim miktarı metalik malzeme üretim miktarını aştı. Bu duruma, plastik çağının başlangıcı sayılıp ve bu yıla da dünya plastik yılı denilmiştir. Çağımızda birçok polimerik malzeme metal malzeme yerine tercihen kullanılır hale geldi ve gelecekte de bu ürünlerin kullanımı büyük bir hızla devam edeceğini görmekteyiz [1, 2-4].

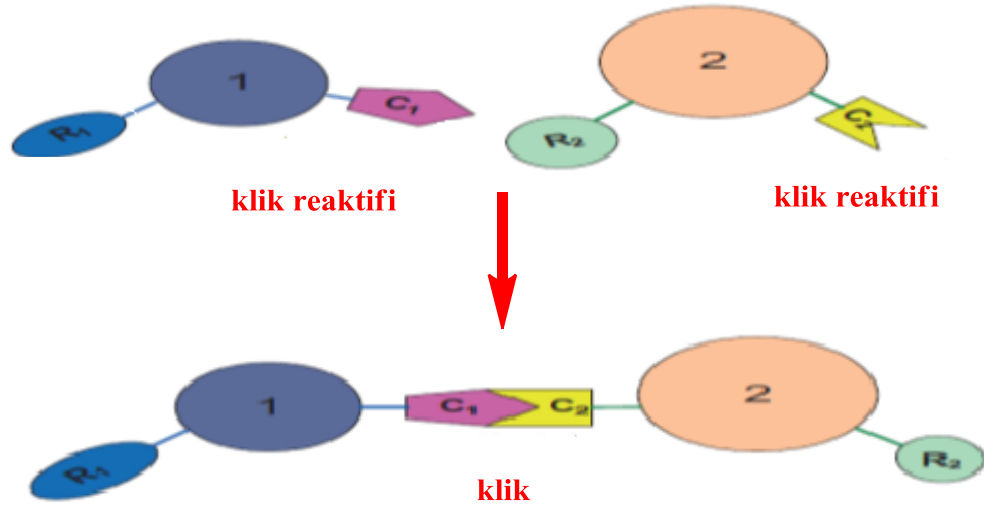
ÜLKE	AYPE	YYPE	PVC	PP	PS	DİĞER	TOPLAM
ABD	24,5	22,6	21,8	21,6	9,1	2,3	101,9
Kanada	25,2	18,1	13,8	21,1	6,7	2,1	87,0
Batı Avrupa	17,18	11,5	17,8	14,4	5,9	1,9	69,4
Malezya	9,0	6,6	9,8	4,9	6,4	4,4	41,1
Macaristan	10,02	6,5	9,6	8,9	5,3	0,2	40,7
Bulgaristan	5,7	1,1	6,2	9,2	3,5	0,1	25,9
Türkiye	5,7	2,4	7,1	6,1	2,6	0,5	24,3
Polonya	4,2	3,8	3,9	6,6	11,3	0,1	21,4
Brezilya	2,7	3,8	3,7	3,8	1,5	0,1	17,2
Çin	2,7	1,7	2,6	2,4	1,5	1,1	11,9
Romanya	1,7	0,9	0,7	1,3	0,6	0,0	5,3
Hindistan	0,5	0,7	0,8	0,9	0,2	0,1	3,1

TABLO 1. 1999 yılında yapılan araştırmada ülkelerin plastik tüketimi (kg/kişi)

AYPE: alçak yoğunluklu polietilen, YYPE: yüksek yoğunluklu polietilen, PVC: poli(vinil klorür), PP: polipropilen, PS: Polistiren

Makromoleküler mimaride klik sentez reaksiyonları kullanılarak küçük moleküllerin birleştirilmesi, fonksiyonellendirilmesi ayrıca monomer elde edilmesi yeni tip polimerizasyon tekniklerinin geliştirilmesi için hızla büyüyen bir işlemdir [54]. Geleneksel olarak fonksiyonel polimerlerin hazırlanması için kullanılacak monomer çeşitleri ile sağlanmaktadır. Monomerlerin farklı substitüe gruplar ile kombinasyonu farklı tip monomer ve polimerlerin kopolimerlerinin hazırlanmasına imkan sağlar.

Vinil monomerlerin hazırlanmasında farklı organik reaksiyonlar kullanılmakta olup, kullanılan monomer sayısı ve reaksiyon şartlarının zorluğu gibi problemler vardır. Ancak klik tekniğinin birçok üstünlüğü vardır. Alkin /azid klik reaksiyonları kullanılarak hızlı, verimli ve birçok çözücü gruplarına toleranslı olan bu proses yeni bir moleküler tasarım sahası oluşturmuştur. Klik polimerizasyon tekniği, fonksiyonel polimerlerin hazırlanması için verimli etkin bir işlem olarak ve önemini artırarak birçok bilimsel çalışmaya konu olmaktadır [54].



Şekil 3. Klik reaksiyonun basit bir şekilde gösterimi

Azid grupları içeren yapıları iyi karakterize edilmiş vinil monomer ve klik reaksiyonları ile elde edilen yapıların sentezi, mimarilerinin ilginç özelliklerine sahip olması ve hazırlanmasında yeni olanaklar sağlayan azid/alkin reaksiyonu polimerizasyonu bir çok alanda kullanılmaktadır. Klik reaksiyonları ile bugün en üst düzeyde başarılı bir şekilde birçok kompleks mimarinin, polimer, makromonomer ve makromolekül, normal çözücüler ve deney koşullarında yüksek verimle sentezi başarılmıştır. Klik reaksiyonları alkin/azid içeren yapıların hazırlanması ve bu yapıların polimerizasyonunu içeren ve makromolekül, makromonomer ve dendrimerler gibi yapı tasarımı ve dizaynı farklı alan yapıların sentezinde eşsiz bir konuma sahip olan bir yöntemdir. Klik reaksiyonun kontrollü radikal polimerizasyonları NMP, ATRP ve RAFT ile kombinasyonu sonucu elde edilen polimerin molekül ağırlığı, polimer zincirlerinin zincir sonu grupları kontrol edilebilir ve farklı monomerler eklenerek kontrollü kompleks yapılar elde edilebilir.

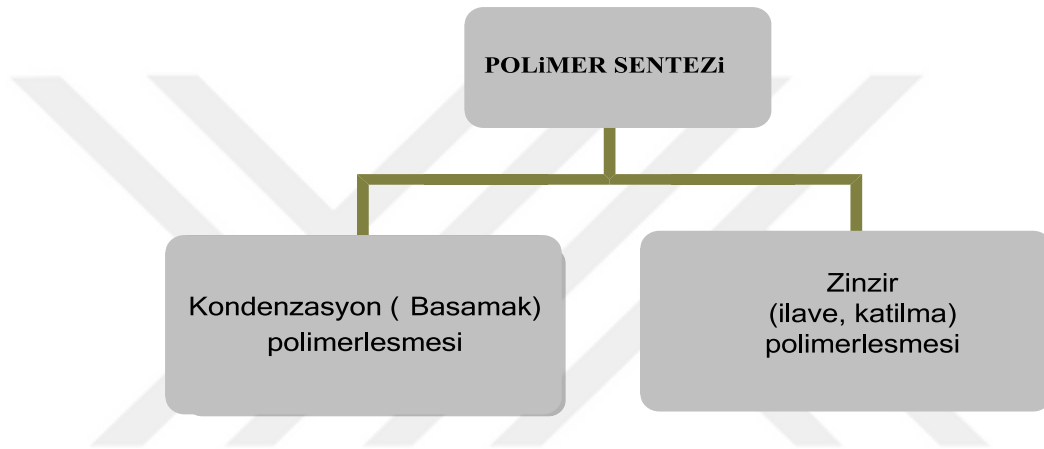
Cu (I) katalizli 1,2,3 triazolollerin şekillendiği alkin/azid siklo katılması fonksiyonel polimerler için çok önemli bir reaksiyondur. Ayrıca bakır katalizörü içermeyen, thiol-ene reaksiyonu ve Diels Alder siklo katılmasını içeren diğer klik reaksiyonları ilgi çekicidir. Moleküler mimarinin tasarlanmasında klik kimyası günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Materyallerin performansı için kilit görev alan klik reaksiyonları ile yüzey kontrolü ve fonksiyonelleştirilmesi yapılmaktadır. Son zamanlarda klik teknikleri

uygulamaları yeni nano yapılı polimerlerin sentezinde birçok alanda bilim dünyasındaki yerini arttırarak geliştirmektedir [54].

2. GENEL BİLGİLER

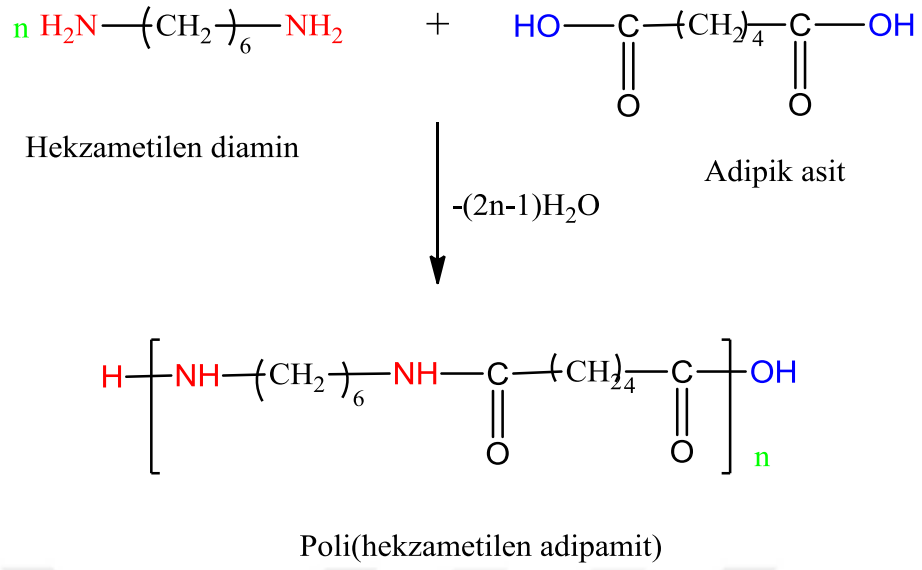
2.1 Polimerizasyon Yöntemleri

Polimer sentezi carothers sınıflandırmasına göre başlıca iki grupta incelenir.



2.1.1 Basamaklı Polimerizasyon

Kovalent bağlarla NH_2 , $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküllerin birbirine bağlanmasıyla ve aralarında basit moleküllerin ayrılması sonucu gerçekleşen polimerleşmeye basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonu denir. Basamaklı polimerizasyonda en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondenzasyon reaksiyonlarının bu noktalarda ard arda ilerlemesiyle polimer zincirleri oluşur. Şekil 4'deki tepkime, basamaklı polimerizasyon tepkimelerine örnek gösterilebilir. Basamaklı polimerizasyonu sonucunda genellikle H_2O başta olmak üzere HCl , NH_3 , CH_3COOH , NaBr , CO_2 gibi küçük moleküller açığa çıkar. Kondenzasyon polimerizasyonunda monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, asit anhidritleri, dikarboksilli asitler ve laktonlar kullanılır [5].



Şekil 4. Poliamit (naylon 6-6) kondenzasyon polimerizasyonu

Birden fazla fonksiyonel grup bulunduran monomerler bir molekülde dallanmış ya da çapraz bağlı polimerler oluştururlar. Kondenzasyon polimerizasyonunda monomerler sırasıyla monomer monomerle birleşek dimeri oluştururken dimer, diğer bir monomerle birleşerek trimere ya da kendisi gibi bir dimerle birleşerek tetramere dönüşür ve benzer reaksiyonlarla zincirler büyümeye devam eder. Kondenzasyon polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da sürekli artar [6]. Tepkime reaktanlardan biri tükeninceye kadar devam eder. Basamaklı polimerizasyonda İyi bir sonuç almak için, monomerler katkısız, eşit miktarda olmalı ve oluşan kondenzasyon ürünleri ortamdan iyice uzaklaştırılmalıdır [1].

2.1.2 Katılma Polimerizasyonu

Staudinger 1920'li yıllarda katılma polimerizasyonuna hakkında ilk bilgileri verdi. Katılma polimerizasyonunun en önemli tiplerinden biri eşleşmemiş elektron içeren elektriksiz olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur. Bu tip polimerizasyonda doymamış monomerler tipik zincir reaksiyonu verirler. Süreç plastik endüstrisinde “vinil polimerizasyonu” olarak bilinmektedir [7].

Katılma polimerizasyonu için kullanılan en uygun monomerler vinil ve dien monomerleridir. Çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluşturur [8]. Bu polimerizasyonda aktif merkez oluşturmak için başlatıcı katalizör kullanılır. Polimerleşme ısı ve ışık yardımıyla homolitik olarak ayrılan başlatıcı katalizör tarafından oluşturulan aktif merkez ile başlar.

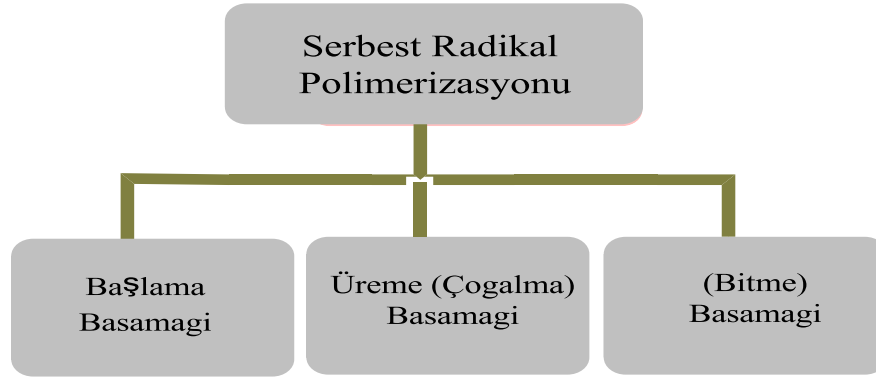


Burada, I başlatıcıyı, R. aktif merkezi göstermektedir. Aktif merkezin özelliğine göre katılma polimerizasyonunu, serbest radikalik, koordinasyon, katyonik ve anyonik polimerleşme olarak dört kısma ayırmak mümkündür [7]. Karbon-karbon çifte bağın bağıl olarak düşük kararlılığa sahip olması nedeniyle özellikle serbest radikallerle kolayca tepkime verebilir.

Katılma polimerleşmesinde radikal kaynağı olarak çoğunlukla peroksitle ve azo başlatıcılar kullanılır. Katılma polimerizasyonunda, monomer birimleri büyüme basamağında tek tek zincire katılırlar ve yüksek molekül ağırlıklı makromolekülleri oluşur. Polimerleşme zamanının uzun tutulması ile polimer verimi artar. Polimerizasyon süresince monomer konsantrasyonu giderek azalır ve monomer-polimer dönüşümü artar [9, 10].

2.1.2.1 Serbest Radikal Polimerleşmesi

Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Serbest radikal polimerleşmesi üç aşamadan oluşur. Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikler ve redoks çiftleri kullanılır [7].



2.1.2.1.1 Serbest Radikal Polimerizasyonunda Başlatıcılar

Bütün bir polimerizasyon reaksiyonu, başlatıcılar sayesinde işlemeye başlar. Başlatıcı ismini verdiğimiz kimyasallar, ortamda bir radikal ya da iyon oluşturarak monomerlerin bu radikal ya da iyonlarla etkileşmesini sağlar. Başlatıcıların özellikleri göre farklı dış etkenlerle, ısı artışı ya da UV ışını göndermek gibi etkenlerle sisteme verilen enerji sonucu parçalanmalarıdır [12,13]. Başlangıçta eşleşmiş halde bulunan elektronlar sisteme verilen enerji sonucu iki parçaya ayrışması sonucu molekülde Başlatıcı molekülünde her bir parçada ortaklanmamış tek elektron olarak dururlar. Sistemde tek elektronla duran bu tür moleküllere "serbest radikal" denir.

Serbest radikalın oluşumuyla kararsız hale gelen atom tekrar kararlı bir yapıya geçmek ister. Bu durumda ortamda bulunan ve elektron koparılması kolay olan atomdan elektron alarak okteti tamamlar. Bu sebeple serbest radikaller, vinil monomerlerindeki karbon-karbon çift bağında bulunan π -elektronlarına, birbirlerinden koparılmaları kolay olduğu için, saldırabilirler. Karbon-karbon çift bağından koparılan elektronla birleşen serbest radikal bu karbon molekülüne bağlanır ve vinil monomerindeki karbon-karbon bağından artı kalan diğer tek elektron yeni bir serbest radikal oluşturur. Peroksit gibi moleküller başlatıcı olarak sıklıkla kullanılan kimyasallardır [14].

Tablo 2. Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan kimyasal maddeler ve enerji kaynakları.

Kimyasallar

- ❖ Azo başlatıcılar
- ❖ Redoks başlatıcılar
- ❖ Organik peroksit veya hidroperoksitler
- ❖ Organometalik bileşikler

Enerji kaynakları

- ❖ Isı
- ❖ Işık ve UV- ışınları
- ❖ Yüksek enerjili ışınlar
- ❖ Elektrokimyasal yöntemler

Isı etkisiyle serbest radikal oluşturabilmek için kullanılan bileşiğin, sentezlenen polimerin yürütüleceği reaksiyon koşullarında yeterli sayıda radikal üretmeleri gerekir. Bu nedenle, kullanılan bileşiğin yani başlatıcının uygun kullanım sıcaklık aralığı bilinmelidir. Başlatıcının bozunma hızının sıcaklığa bağlılığı, sıcaklık aralığını belirler. Artan sıcaklıkla polimerizasyonun hızı doğru orantılı olarak artış gösterir. Ancak, sıcaklık ve başlatıcı derişimi artışı polimerizasyonu hızlandırırken elde edilecek polimerin mol kütlesini düşürür.

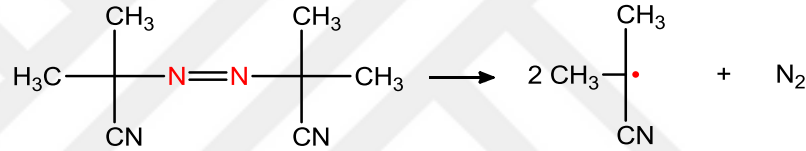
Yüksek enerjili ışınlar varlığında'da serbest radikal oluşturmak mümkündür. UV (ultraviyole), γ (gama) ışınları gibi yüksek enerjili ışınlar eşleşmiş haldeki elektrona etki ederek karbon karbon çift bağını koparıp serbest radikal oluşturur. UV ile ışınılandırmada dalga boyunu seçmek için önce maddenin UV spektrumu çekilir. Madde

hangi dalga boyunda maksimum soğurma yapıyorsa ışınlandırma için o dalga boyu tercih edilir.

Serbest radikaller bir redoks reaksiyonu sonucunda da elde etmek mümkündür. Bu amaçla bir yükseltgen ve bir indirgen kullanılır [9]. Redoks başlatıcılarının en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal meydana getirebilmeleridir.

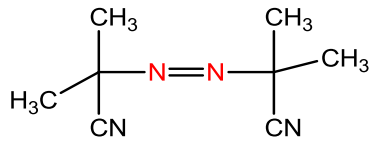
2.1.2.1.2. Azo Başlatıcılar

Serbest radikal oluşturması kolay olan yaygın olarak kullanılan azo başlatıcı 2,2'-Azobisisobütironitril (AIBN) dir. Bu molekül şekil 5 'de belirtildiği reaksiyona göre serbest radikal oluturur.

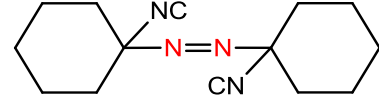
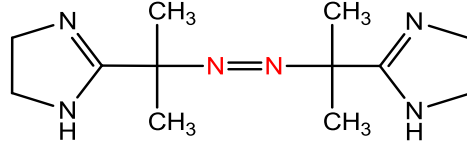
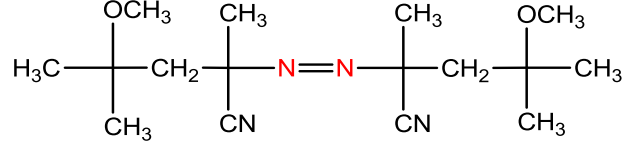


Şekil 5. 2,2'- Azobisisobütironitril (AIBN) nin radikal oluşturma tepkimesi

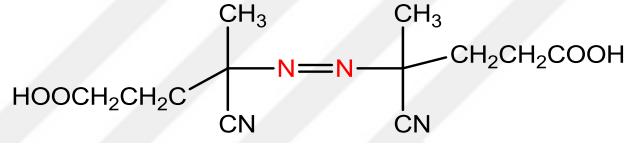
Reaksiyon sonucunda siyanopropil radikali ve azot molekülü oluşmalıdır. 2,2'-Azobisisobütironitril (AIBN) gibi azo bileşiklerinin bozunma sıcaklıkları peroksi bileşiklerine nazaran düşüktür. Katılma polimerizasyonlarında çok yaygın bir şekilde kullanılan azo başlatıcılar reaksiyon sonucunda oluşan azot miktarının stokiyometrik hesaplanmasından oluşan radikalın miktarını belirlenmesine imkân verir. Azo başlatıcı kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır [15]. Çalışmalarımızda kullanılan 2,2'-Azobisisobütironitril (AIBN) ve bu özellikleri gösteren bazı başlatıcılar aşağıda gösterilmiştir. Bu yapılar arasında suda çözünebilir, organik çözeltilerde çözünebilir ve polimerik yapıyı üzerinde barındıran makro azo başlatıcılar mevcuttur [16].



2,2'- azobisisobütironitril



1,1'-azobis(sikloheksanitril)



4,4'-azobis(4-siyanovalerik asit)

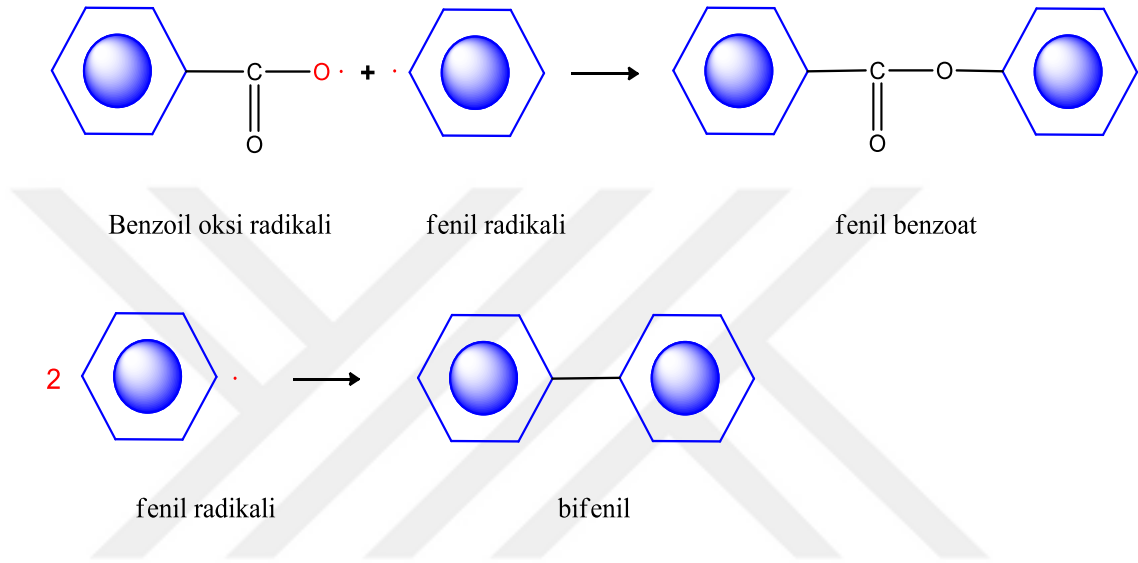
Şekil 6. Bazı azo başlatıcılar

2.1.2.1.3. Başlatıcı etkinliği

Serbest radikal polimerleşmede polimerleşme verimliliği başlatıcının etkinliğiyle doğru orantılıdır. Oluşacak zincir sayısını belirleyen ve termal bozunma ya da diğer başlatıcıların kullanılmasıyla oluşan radikal türler polimerizasyonu başlatır. Bir polimerizasyonun'da bulunan monomer sayısı polimerizasyon derecesini belirler. Fakat polimerizasyon sürecinde teorik ve deneysel veriler genelde uyuşmamaktadır. Bunun nedeni bakıldığında başlama adımında oluşan her radikalın aktif polimer zincir oluşturmasına bağlantılı olmalıdır.

Bir polimerleşme reaksiyonu ortamında monomer, serbest radikal ve çözücü molekülleri bulunmaktadır. Serbest radikal bulunduğu ortamdaki çözücü molekülleri ve monomer molekülleri arasında bir bağ kurabildiği gibi kendisi gibi başka bir serbest radikal ile bağ oluşturabilir. Reaksiyonun gerçekleştiği çözücü ortamının viskozitesi

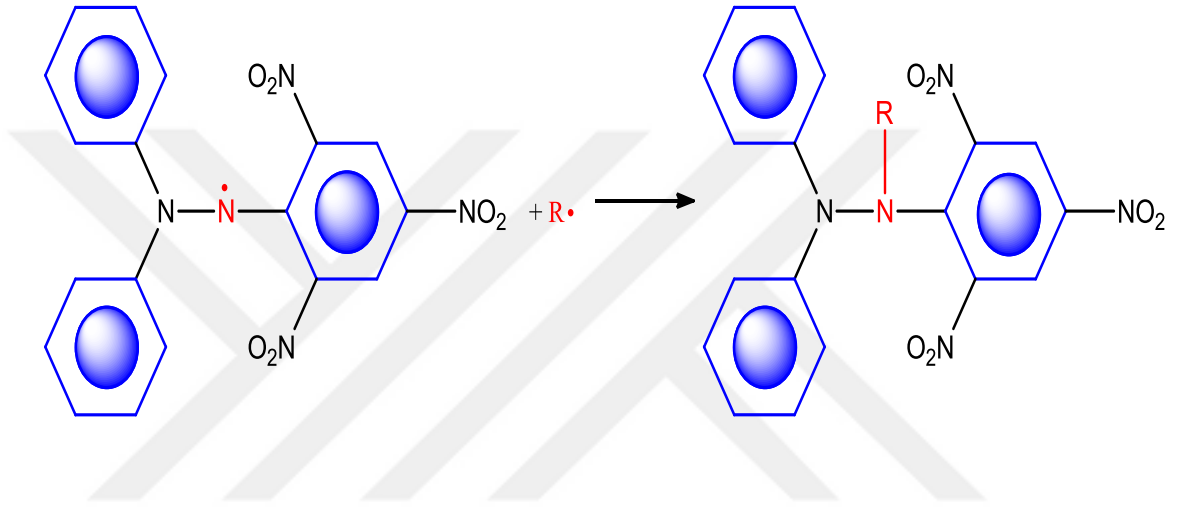
başlatıcı etkinliğini değiştirmektedir. Çözücünün viskozitesinin artmasıyla serbest radikallerin birbirine kafes etkisinin şiddeti artar. Başlatıcı verimini etkileyen diğer bir faktör ise monomer türü ile değişir. Radikallerin birleşmesi daha etkindir. Peroksit başlatıcılarının oluşturduğu radikallere örneğin benzoil radikali ve fenil radikalının birleşmesi sonucu fenil benzoat ve bifenil oluşumuna neden olabilir. (Şekil 7) Buna benzer reaksiyonlar başlatıcı etkinliğini azaltmaktadır [17].



Şekil 7. Başlatıcı etkinliği radikal türleri ile fenil benzoat ve bifenil oluşumu.

Başlatıcı etkinliğini değiştirebilecek diğer bir durum ise serbest radikallerin aktif radikal uçlu zincirlerle ve çözücü molekülleriyle tepkimeye girmesidir. Başlatıcı etkinliği (f) ile ifade edilir. Başlatıcının miktarının sadece bir kesri reaksiyonu tam başlatır. Başlatıcı etkinliği başlatıcının çeşidine, çözücü, monomer gibi durumlarda değişkenlik gösterir. $f = 0,1-1,0$ arasında değişir. Örneğin AIBN için f değeri $0,6-1,0$ arasındadır. Bu değer metilmetakrilat, vinil asetat, stiren, vinil klorür akrilonitril olması durumunda f değeri 1,0 kadar çıkar.

Stiren ve metil metakrilat gibi bazı monomerler depolanmaları sırasında ısı ya da ışık etkisiyle kendiliğinden polimerleşirler. Bu sıvı monomerlerin içlerine polimerizasyonu engellemek için önleyici (inhibitör) adı verilen maddeler katılır. Önleyici molekülleri, monomerlerin depolanmaları sırasında oluşabilecek radikal türleri yok ederler. Hidrokinon, benzokinon gibi maddeler önleyicilere örnek verilebilir.

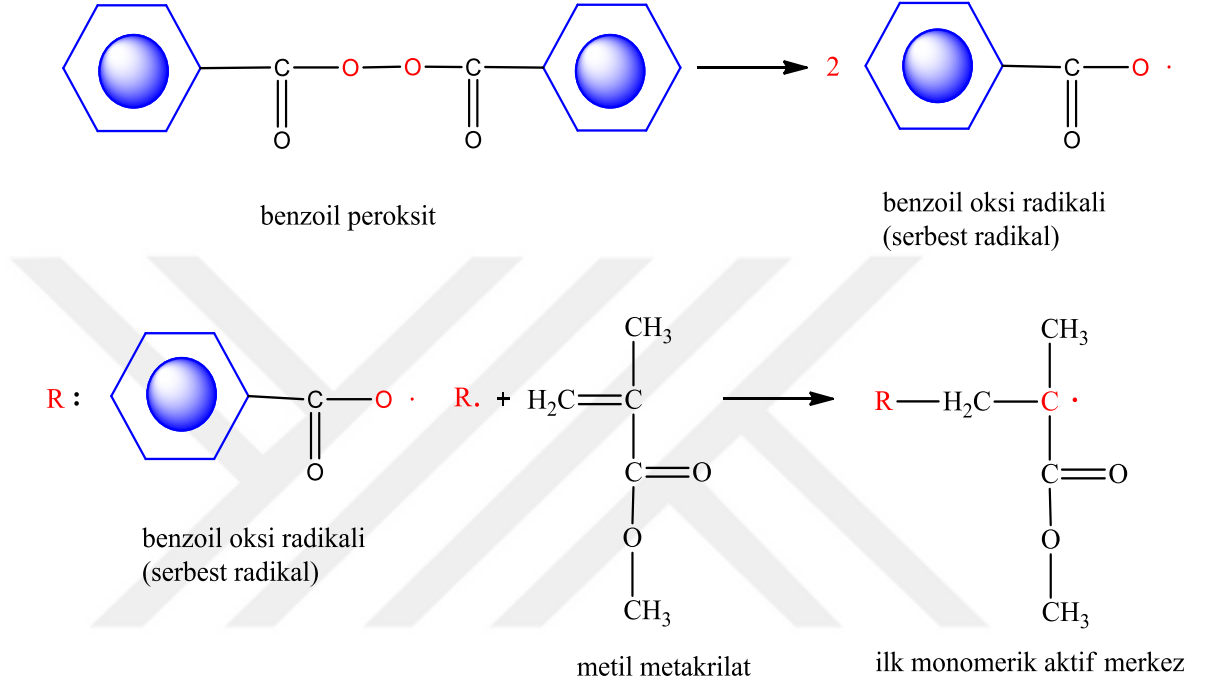


Şekil 8. Sıvı monomerlerin polimerleşmesini önleyen difenil pikril hidrazil

Başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları adımları serbest radikal polimerizasyonunu oluşturur [9].

2.1.2.1.4. Başlama Basamağı

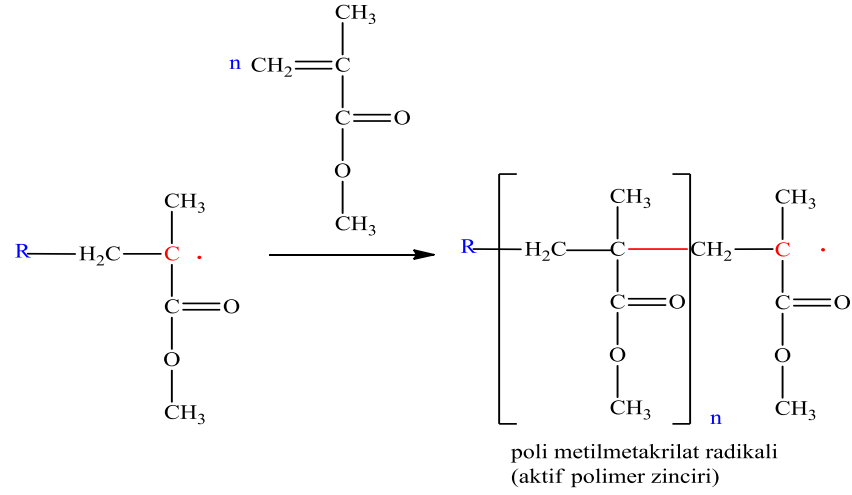
Başlatıcı bozunma tepkimesi ve aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adımdır. Başlatıcıların bozunmasıyla oluşan ilk serbest radikal türlerine başlatıcı radikal ya da birincil radikal denir. (Şekil 9).



Şekil 9. Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı

2.1.2.1.5. Çoğalma Basamağı

Başlama basamağıyla oluşan monomerik aktif merkezlere monomer katılmasıyla polimer zincirinin hızlıca büyüdüğü basamaktır (Şekil 10).

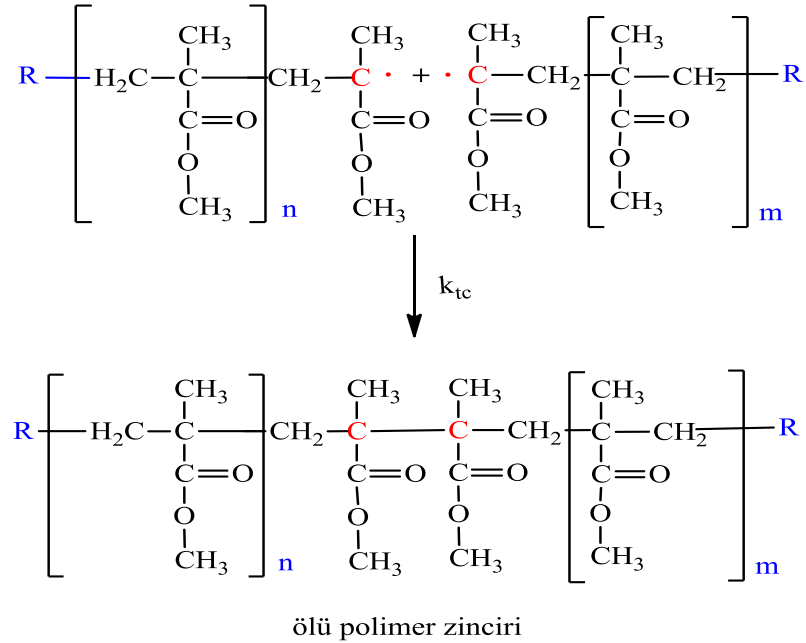


Şekil 10. Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı

2.1.2.1.6. Sonlanma Basamağı

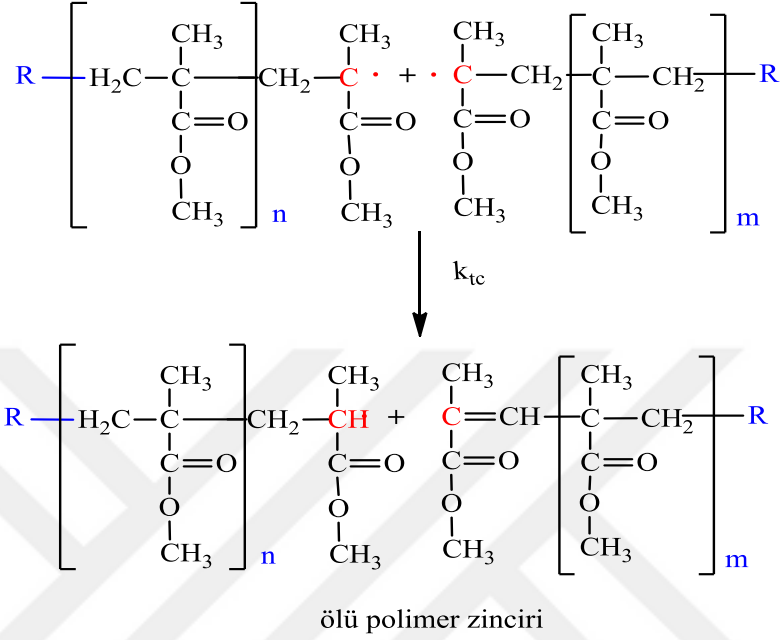
Hızla büyüyen polimer zincirinin polimerizasyon ortamında bulunan herhangi bir moleküle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri basamaktır. Birleşerek (Şekil 11) ve orantısız sonlanma (Şekil 12) olarak ikiye ayrılır.

- a. Birleşerek Sonlanma:** Ortamda bulunan farklı polimer zincirlerinin birleşerek sonlanmada ölü polimer zinciri meydana getirir.



Şekil 11. Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma

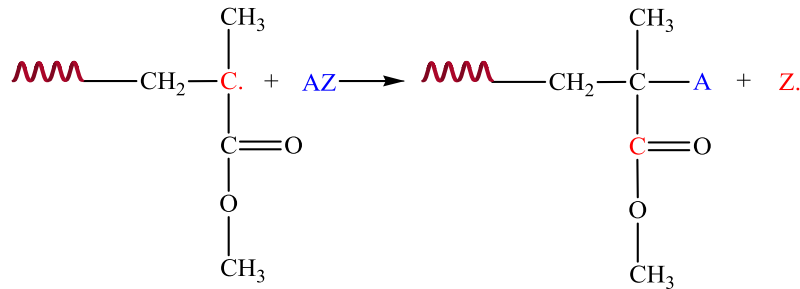
- b. **Orantısız Sonlanma:** Bir zincirin başka bir zincire hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 12. Serbest radikal polimerizasyonda orantısız sonlanma

2.1.2.1.7. Zincir Transferi

Monomerik aktif merkeze monomer dışında bir molekülün bağlandığı basamaktır. 1933 yılında Flory yaptığı çalışmada aktif bir polimer zincirinin aktifliğini polimerizasyon ortamında bulunan başka bir moleküle aktarılabilceğini (zincir transfer tepkimesini) dile getirdi. Aktif bir polimer zinciri ve polimerizasyon ortamındaki AZ ile gösterilen bir molekül arasında gerçekleşen zincir transfer tepkimesi genel olarak Şekil 13'de verildi.



Şekil 13. Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi

AZ molekülü polimerizasyon ortamında bulunan monomer, başlatıcı, çözücü, polimer ya da dışarıdan sisteme katılmış herhangi bir maddenin molekülü olabilir. Zincir transfer tepkimesi sonucu oluşan Z. türü radikaller çoğu kez monomerle etkileşerek yeni bir zinciri başlatma yeteneğine sahiptir [9]. Bu nedenle, zincir transfer tepkimeleri polimerizasyon hızını değiştirmez. Z. radikallerin monomer katma istekleri aktif polimer zincirinden düşük ise başka moleküllerle tepkimeye girerek polimerizasyon hızını azaltırlar [11].

2.1.3. İyonik Polimerizasyon

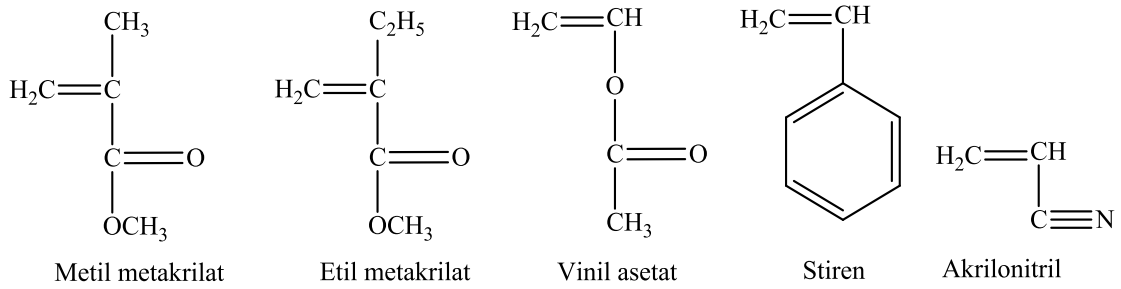
Bu polimerizasyon tipinde aktif merkezler birer iyondur. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. Bağın bu şekilde kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir. İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerin etkisi serbest radikal polimerizasyonundan farklı olarak sadece monomer moleküllerinin aktifleşmesi ile sınırlı kalmaz aynı zamanda diğer basit tepkimelerin gidişini de etkilerler.

Tepkime ortamında heterojen inorganik katalizörlerin ve diğer safsızlıkların bulunması, çok hızlı ilerleyen iyonik polimerizasyonun ilerleme koşullarını zorlaştırır. Oluşan aktif merkez yükünün pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak iki tür iyonik polimerizasyon türü vardır. Bunlardan biri, pozitif aktif merkez yani bir katyon tarafından yürütülen katyonik, diğeri ise negatif aktif merkez yani bir anyon tarafından yürütülen anyonik polimerizasyondur. Serbest radikal polimerizasyon monomer türü açısından fazla seçici olmamasına rağmen iyonik polimerizasyon seçicidir. Alkoksil, alkil, alkenil, 1,1-dialkil ve fenil türü elektron verici gruplar katyonik polimerizasyon, siyano ve karbonil (ester, keton, asit ya da aldehit) gibi elektron çekici gruplar ise anyonik polimerizasyon vermeye yatkındır. İyonik polimerizasyon, pentan, nitrobenzen gibi polarlığı düşük çözücülerde yapılır. Bu tür çözücülerde iyonlar birbirine kuvvetle bağlı iyon çiftleri oluşturur ve polimerizasyon bu iyon çiftleri üzerinden ilerler.

Sonlanma genelde büyüyen zincirin ya monomere ya da çözücüye transferi ile gerçekleşir [6, 18, 19].

2.1.3.1. Anyonik Polimerizasyon

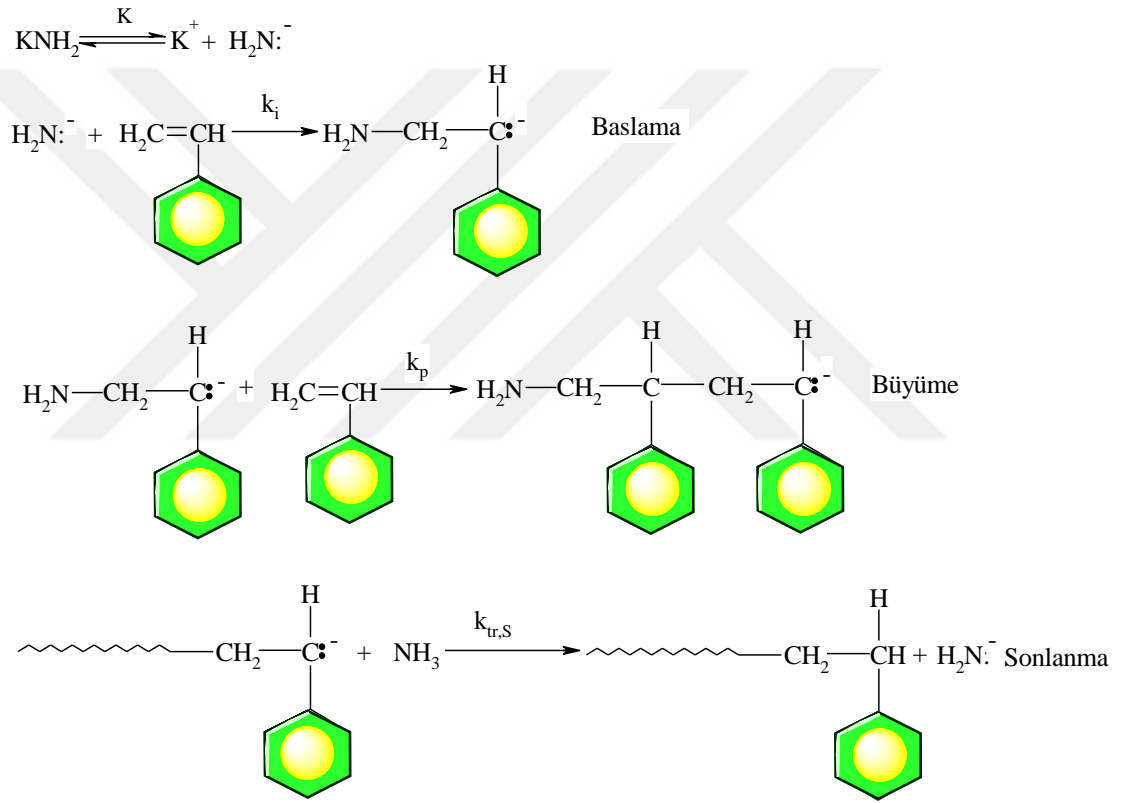
Anyonik polimerizasyon, polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyon olan polimerizasyona verilen addır. Tepkimeyi başlatmak için aktif merkezler olarak önce negatif yüklü karbanyon iyonları meydana gelir. Bu tür aktif merkezlerin oluşması için polimerleşme sırasında monomere bir elektron geçişinin olması gerekir. Böyle bir elektron geçişi, anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak, diğer bir deyişle katalizör olarak, elektron verici alkali metal amidlerin, bazların, organometalik bileşiklerin, aminlerin, alkoksitlerin, alkilerin, arillerin ve siyanürlerin kullanılması halinde mümkün olabilir [20]. Amin ve amid gibi gruplarda bulunan azot atomunda elektron yoğunluğu fazla yani monomere verilecek elektron fazlalığı olduğu için, monomerlere kolayca elektron verilerek anyonik polimerizasyon başlatılabilir. Akrilamit, metakrilamit, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, viniliden klorür, vinilasetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Şekil 14’de bazı anyonik polimerizasyona uğrayan monomerler verilmektedir.



Şekil 14. Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler

Diğer polimerleşme reaksiyonlarına benzer şekilde anyonik polimerizasyon başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak, safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve bu tepkimelerin olmadığı varsayılır. Ayrıca, anyonik polimerizasyon genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için, dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı

yoktur. Anyonik polimerizasyonda etkin bir sonlanma bulunmadığından, bazı koşullarda elde edilen polimer moleküllerinin büyüklükleri birbirine yakındır (monodispers, $M_n = M_w$). Çünkü başlama reaksiyonu yeterince hızlı ise, bütün aktif merkezler aynı anda çoğalmaya başlayacaklardır. Anyonik polimerizasyon, polarlığı düşük olan metil klorür, etilendiklorür, pentan, nitrobenzen gibi çözücülerde çok düşük sıcaklıklarda yapılır [6,19]. Aslında bir zincir tepkimesi olması nedeniyle, anyonik polimerizasyonda da başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamak vardır. Anyonik polimerizasyona örnek olarak, stirenin potasyumamit ile polimerizasyonu Şekil 15’de verilmiştir.

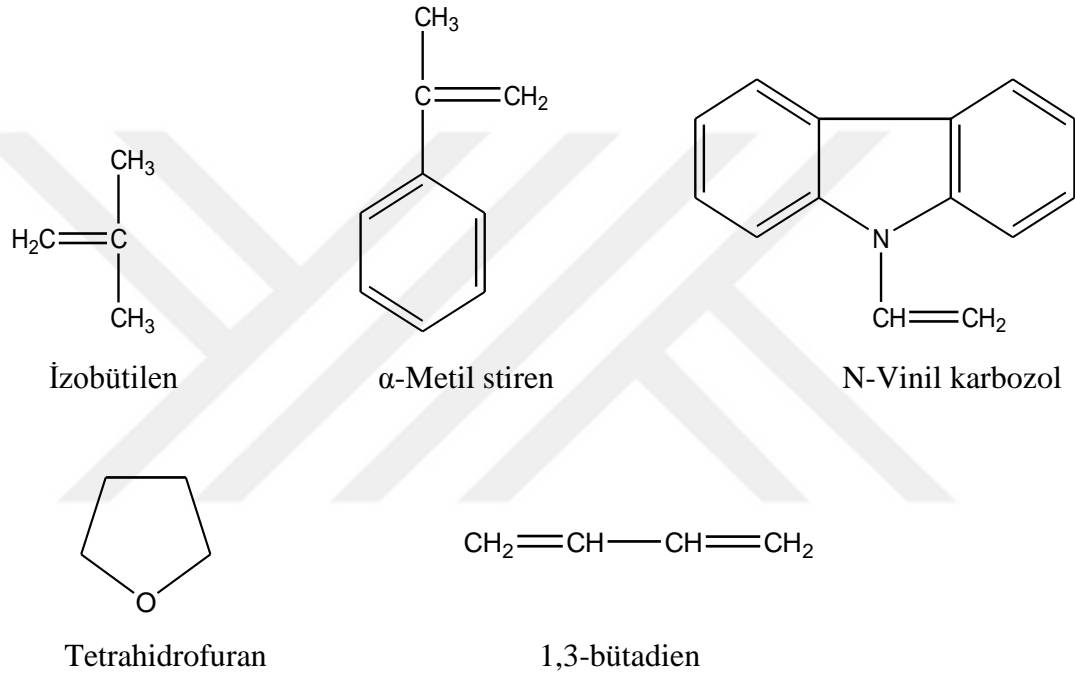


Şekil 15. Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu

Anyonik polimerleşme oldukça düşük sıcaklıklarda ilerleyebilir ve bu tür polimerleşmede zincir transferi göstermeyen bir çözücü kullanıldığı takdirde sonlanmasız (yaşayan) polimerler (living polymers) elde edilebilir ki bu polimerler ikinci bir monomerin polimerleşmesini başlatarak blok kopolimer sentezine yol açar [52,53].

2.1.3.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, N-vinil karbazol, α -metil stiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşirler. Şekil 16'da katyonik polimerizasyona uğrayan bazı monomerler görülmektedir.



Şekil 16. Katyonik polimerizasyon monomerleri

Katyonik polimerizasyonu başlatmak için kullanılan üç çeşit katalizör sistemi vardır [1].

- Kuvvetli (protonik) asitler: H₂SO₄, HClO₄, Cl₃CCOOH, H₃PO₄ v.b.
- Lewis asitleri: BF₃, TiCl₄, AlCl₃, SnCl₄, ZnCl₂ v.b.
- Diğer katalizör: HI / I₂ çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırıcı ışınlar v.b.

Lewis asitleri katalizör olarak kullanıldığında bunlarla birlikte 'kokatalizör' denilen ve katalizörün etkinliğini artıran su, alkol gibi maddeler kullanılır. Kokatalizörlerin aşırısından sistemin katalitik özelliklerini yok edeceğinden kaçınılır [19]. Radikalik ve

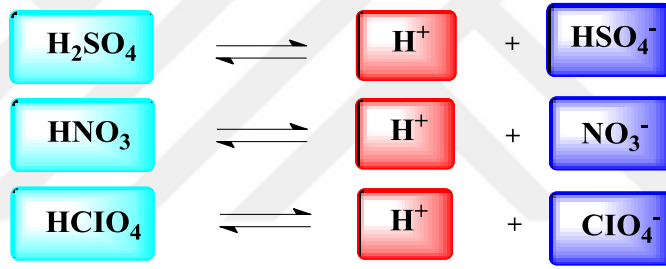
anyonik katılma polimerizasyonu gibi katyonik polimerizasyon da bir zincir tepkimesidir. Radikalik ve anyonik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon için de geçerlidir [4,6,11]. Katyonik polimerizasyon tekniği kullanılarak çeşitli blok kopolimer sentezleri yapılmıştır [21-23].

2.1.3.2.1. Başlama

Katyonik polimerizasyon, kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir.

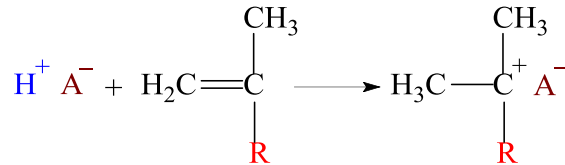
i) Kuvvetli Protonik Asitler

Kuvvetli protonik asitler, Şekil 17’de gösterilen örnek tepkimelere uygun olarak iyonlaşp kolayca proton verirler.



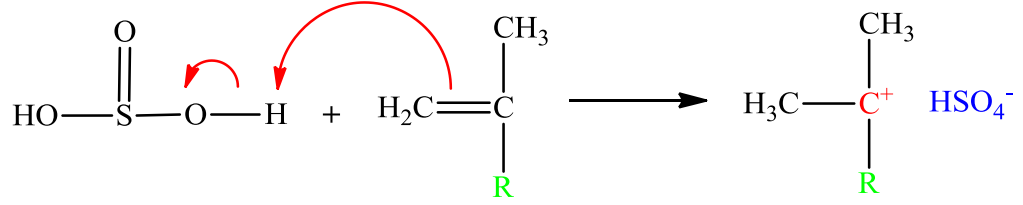
Şekil 17. Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması

Ortamda bir olefin monomeri bulunduğunda, HA şeklinde gösterilen kuvvetli protonik asit, Şekil 18’teki gibi katılmayla monomere bir proton aktarır ve ilk katyonik aktif merkezi oluşturur.



Şekil 18. HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla katyonik aktif merkez Oluşumu

Şekil 18'deki katılmayla monomere bir proton aktarır ve ilk katyonik aktif merkezi oluşturur. Bu genel tepkime H_2SO_4 için şekil 19'da gösterilmiştir.

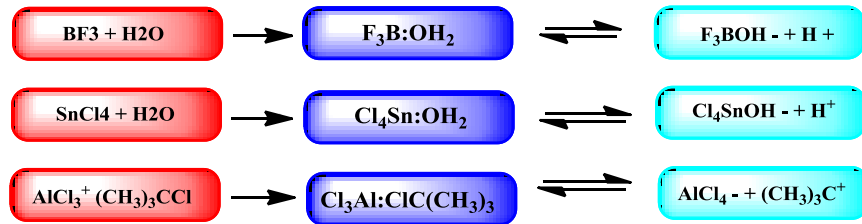


Şekil 19. H_2SO_4 için genel tepkime

Nükleofilik özeliği yüksek asitlerin anyonları, protonlaşmış monomerle birleşir ve polimerizasyon ilerlemez. Bu nedenle, nükleofilik özeliği yüksek halojen anyonları veren HCl gibi halojenür asitleri katyonik polimerizasyonu başlatmada etkin değildir. Anyonu daha az nükleofilik olan perklorik, sülfürik ve fosforik asit türü kuvvetli asitler bazı monomerlerin katyonik mekanizmayla polimerleşmesini sağlayabilirler.

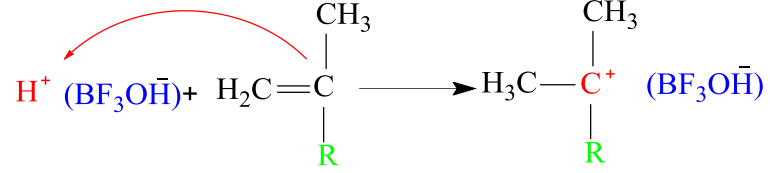
ii) Lewis asitleri

Lewis asitleri, yaygın kullanılan katyonik başlatıcılardır ve $AlCl_3$, $TiCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ gibi Lewis asitleri katyonik polimerizasyonu başlatabilirler. Lewis asitleri, katyonik polimerizasyonu başlatmada genelde tek başlarına yetersizdirler ancak proton verme özelliğine sahip kokatalizör denilen bileşikler yanında etkindirler. Su, metanol gibi bileşikler Lewis asitleri yanında kokatalizör görevi yaparlar ve Lewis asitleri ile Şekil 20'de gösterildiği gibi tepkimelere girerler. Polimerizasyon hızı kokatalizör derişimiyle önce artar, daha sonra bir maksimuma ulaşarak azalır.



Şekil 20. Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri

BF₃ ve H₂O'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle vereceği başlama tepkimesi Şekil 21'de verilmiştir.



Şekil 21. H⁺(BF₃OH)⁻ kompleksinin başlama tepkimesi

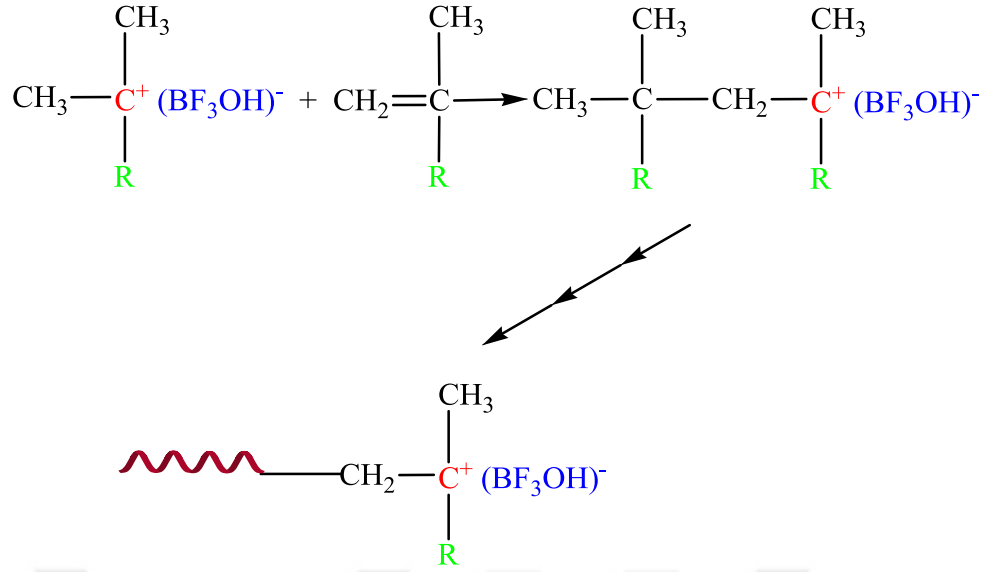
iii) Diğer başlatıcılar

I₂, iyonlaştırıcı ışınlar, Cu⁺ veya oksanyum iyonları katyonik polimerizasyonu başlatabilir. Örneğin, I₂ aşağıdaki tepkimeyle katalizör/kokatalizör kompleksi verir.



2.1.3.2.2. Çoğalma

Monomer moleküllerinin ardarda katyon-anyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Başlatıcı olarak BF₃ / H₂O (katalizör / kokatalizör) kompleksinin kullanıldığı bir vinil monomeri için büyüme adımı Şekil 22'deki gibi ilerler.

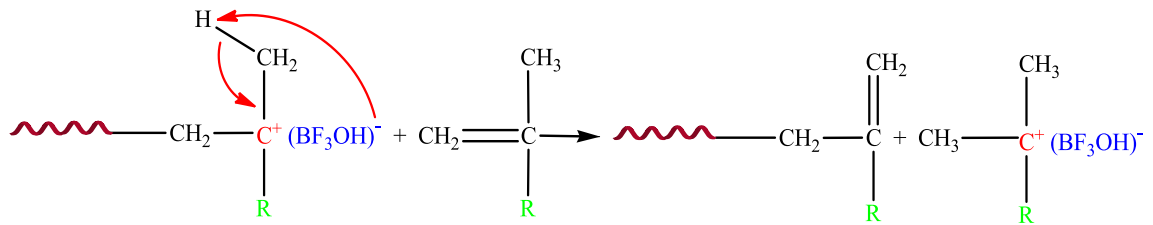


Şekil 22. BF₃ ve H₂O'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi

İlk katılımla dimer oluşur ve benzer katılımlarla polimer zinciri büyür. Büyüme adımı, zincir transfer tepkimeleri hızının düşük olduğu düşük sıcaklıklarda hızla ilerler.

2.1.3.2.3. Zincir Transferi

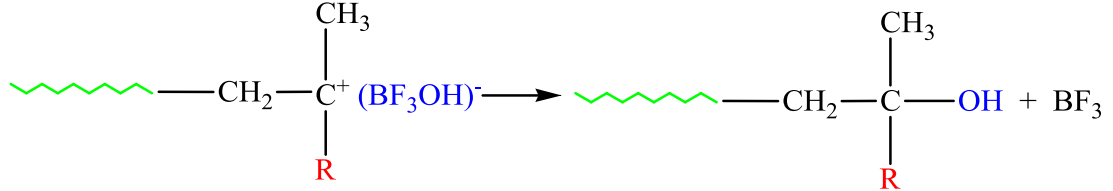
Katyonik polimerizasyonda gözlenen en önemli zincir transfer tepkimesi monomere transferdir. Şekil 23'te görüldüğü gibi katyonik aktif merkez ucundaki katalizör / kokatalizör kompleksi monomere aktarılır. Sonlanan zincirin ucunda çift bağ bulunur ve monomerden oluşan yeni karbonyum iyonu polimerizasyonu sürdürebilir.



Şekil 23. Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı

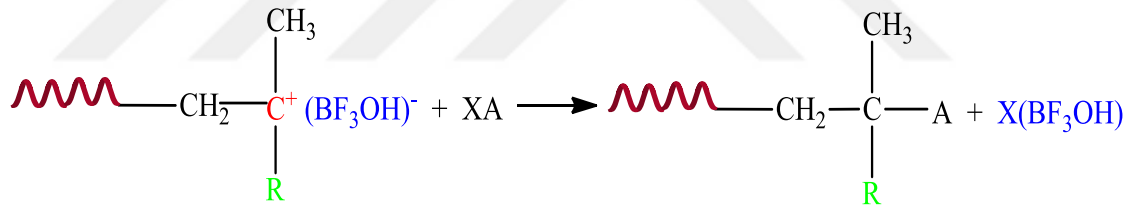
2.1.3.2.4. Sonlanma

Polimerizasyon hızını etkileyen sonlanmalardan birisi, yeterince nükleofilik olan bir karşı iyonun katyonik aktif merkezle birleşmesi Şekil 23'te verilmiştir.



Şekil 24. Sonlanma adımında katalizörün ayrılması

Aktif merkezler ortamda bulunabilecek eser miktarda su, alkol, asit gibi maddelerle (XA) etkileşerek de sonlanabilirler (Şekil 25).



Şekil 25. Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması

2.2. Halka-Açılma Polimerizasyonu

Halka-açılma Polimerizasyonu siklik monomerlerin polimerleşmesini ifade eden bir terimdir. Bu mekanizma ile tepkimeye giren ve polimer oluşturan halkalı monomerlere örnek olarak; halkalı eter'leri (etilenoksid/epoksi), halkalı ester'leri, halkalı asetal'leri, halkalı amit'leri (laktamlar), halkalı amin'leri (aziridin) ve siloksan'ları verebiliriz. Halka-açılma polimerizasyonu kullanılarak sentezlenen ticari polimerlere örnek olarak poli(bütülen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin) ve polikaprolaktam (Naylon 6) verilebilir. Bir halkalı monomerin polimerleşebilmesi termodinamik ve kinetik

faktörlere bağlıdır. Polimerleşebilme için en önemli etkenlerden biri termodinamik faktördür ve bu faktör, basitçe, halka monomerle doğrusal polimerin göreceli kararlılıklarının oranıdır. Polimer kararlı ise polimerizasyon görülür, monomer kararlı ise polimerizasyon görülmez. Bu faktör göz önüne alındığında, 6 üyeli halka monomerler (sikloheksan) haricindeki halkalı monomerlerin polimerleşmesi olasıdır. Bunun yanında, 3 (siklopropan) ve 4 (siklobütan) üyeli monomerler 8 üyeli halkalardan (siklooktan), 8 üyeli halkalarda 5 (siklopentan) ve 7 (sikloheptan) üyeli halkalardan daha yüksek polimerleşme isteğine sahiptirler. Bu sıralamayı etkileyen en önemli etmenler, halkayı oluşturan atomların birbirleriyle yaptığı açı ve atomların arasındaki açının oluşturduğu halkadaki gerginliktir. Ancak, her ne kadar termodinamik açıdan polimerizasyon tepkimesi olağan görünse bile, eğer halkanın açılması için kinetik bir reaksiyon mekanizması mümkün değilse polimerleşme imkansızdır.

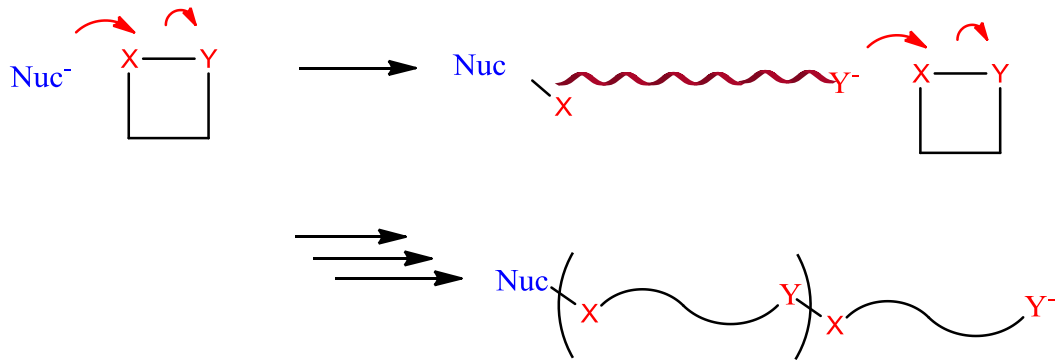
Laktam, lakton, siklik eter ve asetal gibi heterosiklik bileşiklerin halkasındaki heteroatomun (O, S, N) varlığı nükleofilik ya da elektrofilik başlatıcı saldırısını imkanı kılar ve hem termodinamik hem de kinetik faktörler olumlu olduğu için polimerleşme olasıdır.

2.2.1. Halka Açılma Polimerizasyonun Genel Mekanizması

Diğer tip yaşayan polimerleşme metodlarından birisi' de halka açılma polimerleşmesidir. (ROP) bu polimerizasyon sentezlenen iyi tanımlı makro moleküler materyallerin sentezi için başarılı ve çokça uygulanan bir tekniktir[24,25]. Bu teknik RAFT, ATRP gibi kontrollü radikal polimerizasyon prosesleriyle kombine edildiğinde eşsiz mimariler elde etmek mümkündür [26,27]. Siklik monomerlerin ailesi oldukça geniş olarak bilinir. Halka açılması polimerizasyonları (Ring Opening Polymerization) için sistemlerin geniş bir oranı yol açar. Siklik monomerlerin çoğunluğu heterosiklidir. Halka fonksiyonel gruplarının heterolysis olmasına izin veren yüksek polarize yapısına sahiptir. Böylece, nükleofilik ve elektrofilik durumları iyonik polimerizasyonlarını başlatmak için etki edebilir [28]. Bu iyonik ROP proseslerinin önemli çeşitlerinin yanında, serbest radikal olarak başlatılmış ROP dahi önemlidir [29]. Çünkü, potansiyel olarak, siklik monomerler ve vinil monomerlerin kopolimerizasyonlarının dizaynı özgünlük sağlar. ROP reaksiyonlarının diğer önemli sınıfı doymamış alisiklik bileşiklerin halka açılma metatez polimerizasyonunun üzerinedir.

2.2.2. Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu

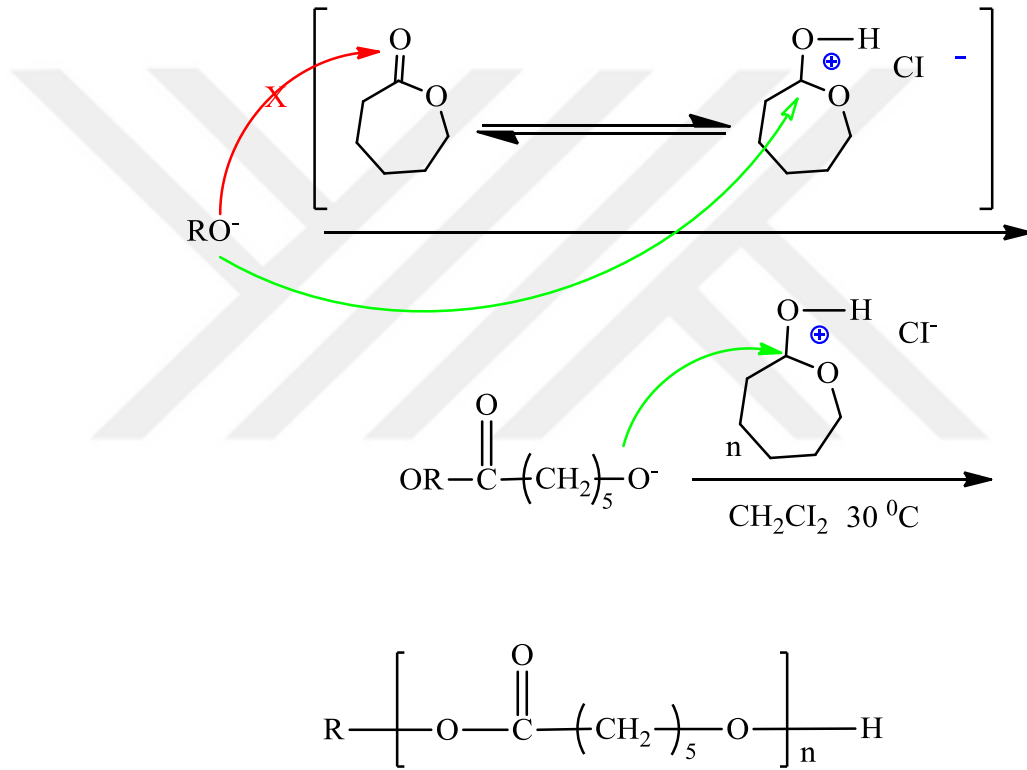
Halka açılması polimerizasyonları başlatıcı olarak kullanılan nükleofilik reaktifler ‘anyonik ROP’ içine düzenlenebilir. Genel mekanizması Şekil 26’de gösterilir. Siklik yapıya sahip monomerlerin anyonik halka açılma polimerleşmesi geçirebilmesi için öncelikle aktif monomerin oluşturulması gerekir. Nükleofilik reaktifler daha çok başlatıcı olarak organometaller (alkil lityum, alkil magnezyum brom, alkil alüminyum vb) metal amidler, fosfinler, aminler, alkoller ve su içerir [30]. Başlama basamağı; Bu basamakta monomerlerin başlatıcı ile etkileşerek anyonik uç oluşturur. Birçok başlatıcı sistemi kullanılarak gerçekleştirilebilir. Büyüme basamağı; bu basamakta anyonik uçlu monomer diğer bir siklik yapıya sahip monomerle etkileşerek halka açılmasını sağlar. Bir reaksiyon dizisi ile takip eden mekanizma üzerinden ortamda bulunan monomerler tükeninceye kadar devam eder. Sonlanma basamağı; halka açılma polimerizasyonları yayan polimerizasyon niteliğindedir. Ortamda monomer tükenmeden önce uzayan zincirlerin ağırlık oluşturmasından dolayı çökme gerçekleşebilir bu durumda anyonik uçlu zincirlerin azalan hareketlilikleri sebebi ile polimerizasyon hızında azalma gerçekleşir. Ve monomer konsantrasyonunun azalması ile polimerizasyon durur.



Şekil 26. ROP polimerizasyonun genel mekanizması

2.2.3. Halka Açılma Polimerizasyonunun Genel Mekanizması

Laktonların halka açılma polimerizasyonları ile elde edilen biyobozunur alifatik poliesterlerin elde edilmesinde uygundur. Poli(ϵ -kaprolakton) bu sınıfın önemli bir üyesidir [32]. Kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu poli(ϵ -kaprolakton) elde etmek için elverişli bir metottür [25,31,32]. Monomerler(örneğin ester, karbonat, amid, üretan ve fosfat gibi) polarize bağa sahip anyonik ROP'a maruz kalma yeteneğidir. Sırasıyla poliester, polikarbonat, poliamid, poliüretan ve polifosfat oluşma polarize bağlar izin verir [33].



Şekil 27. ROP polimerizasyonunun genel mekanizması

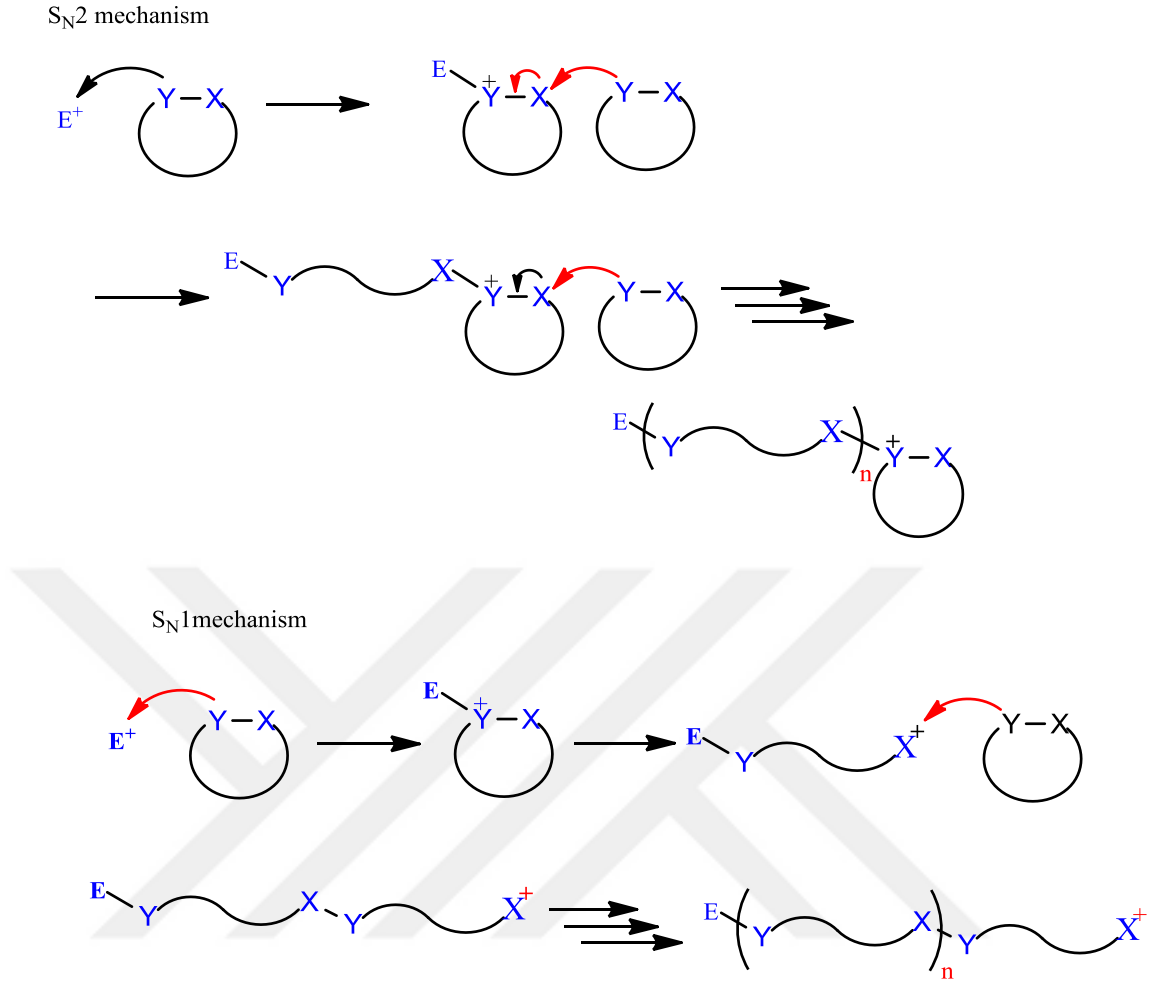
2.2.4. Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu

Halka-açılma polimerleşmeleri genelde anyonik ve katyonik polimerleşmede kullanılan başlatıcılarla başlatılır. Başlatıcıya ek olarak, monomerin reaksiyona girebilirliğini artırmak için bu tip sistemlerde katalizör kullanımı da yaygındır. Halkalı bileşiklerin

bazıları metatez, ya da radikalik halka-açılma gibi mekanizmalarla da polimerleştirilebilir.

Halka açılma polimerizasyonunu tetiklemek için hangi başlatıcıların kullanılacağı bilinmesine rağmen, kullanılan başlatıcının nasıl bir tepkime yolu çizdiği tam olarak anlaşılammıştır. Bilimsel literatürde, halka-açılma polimerizasyonunun ilerleyişinin iki farklı mekanizmayla gerçekleştiği düşünülür. Birinci mekanizmada halkanın açılmadığı, monomer ve katalizörün etkileşimi sonucu başlatıcının oluştuğu düşünülür. Oluşan bu başlatıcının bir ara ürün olduğuna inanılır. Genellikle oksonyum iyonu olarak oluşan bu ara ürün başlatıcı görevi yaparak polimerizasyonun başlamasını sağlar. Anyonik ROP tersine elektrofilik reaktifler başlatıcılar olarak kullanıldığı katyonik ROP diğer polimerizasyon sınıfını temsil eder. Katyonik ROP için genel mekanizma Şekil 49 'da tanımlanmıştır. Buradaki başlatıcılar Bronsted asit, Lewis asidi ve sülfonik asit gibi güçlü organik asitlerin alkil esterleri elektrofilik doğası daha çok bunları içerir[34]. Anyonik ROP'un monomer yetenekleri benzer olarak, katyonik ROP'a uğrarlar, Y-X ile temsil edilen polarize bağlara sahiptir. Burada Y(atom veya fonksiyonel grup)elektron çiftlerine sahip Lewis bazı gibi hareket edebilir ve elektrofiller ile reaksiyona girerler. X, halka açılması reaksiyonun sonucu olarak bir katyonik merkez olacak ve X elektron-zengin durumda bir atom olabilir. Bu şekilde monomerin halka açılması reaksiyonu elektrofilik başlatıcıya doğru Y'nin nükleofilik saldırı ile başlayacak.(E⁺ temsil eder.) Katyonik türlerin sonucu, (bir siklik yapıya sahip) Halka açılması reaksiyonu(sıvı mekanizması)uğrayan monomerin diğer molekülde Y tarafından saldırabilir. Alternatif olarak, halka açılması reaksiyonu monomerin (sıvı mekanizması)saldırabilecek asiklik katyonik türleri vermek üzere kendiliğinden maruz kalır.

Bu iki mekanizmadan birbirine karşı üstünlük derecesi X⁺ katyonun kararlılığına bağlıdır. X⁺ katyonu konusu atomlar ve fonksiyonel grupların etkisiyle elektron verici gibi bazı faktörler tarafından yeterince kararlı olduğu zaman SN₁ mekanizmasının üstünlüğü olan X⁺ katyonunun yaşam süresi artar. Örneğin; Altı-üyelik siklik karbonat substitüentsiz SN₂ mekanizması [35] yolu ile ROP uğrar, ekso-metilen gruba sahip benzer siklik karbonat elektronik delokalizasyon ile kararlı olan alil katyonların oluşumundan dolayı SN₁ mekanizmasıyla ROP gerçekleşir (Şekil 28) [36].

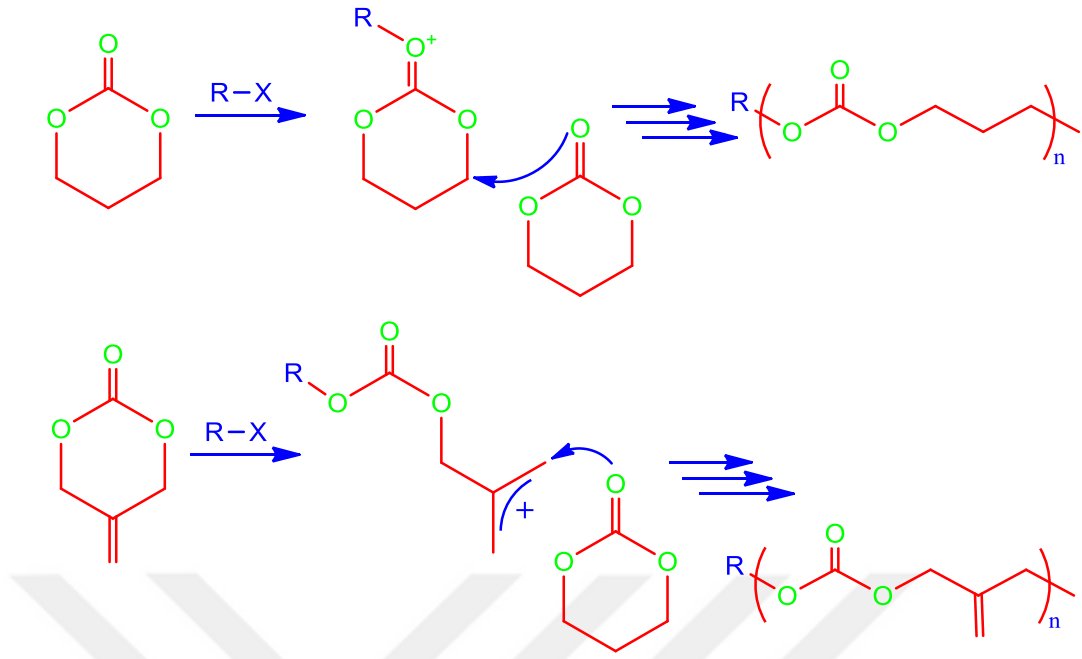


Şekil 28. Katyonik halka açılma mekanizması

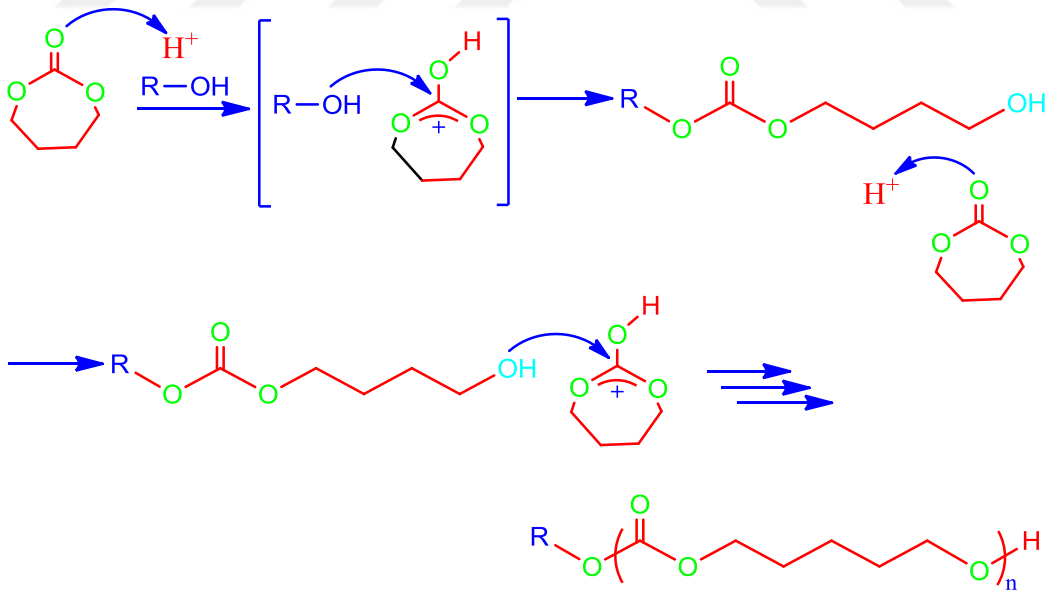
2.2.5. Aktiflenmiş Monomer Mekanizması

Aktiflenmiş monomerlerin mekanizması bazı katyonik ROP reaksiyonlarında bulunabilir. Bu durumlarda, katyonik türler polimer zincir sonu değildir. Fakat oldukça ‘‘aktiflenmiş monomerdır’’. Örneğin; sırasıyla yedi-üyelik siklik karbonatlar aktivatör ve başlatıcı olarak alkol ve Bronsted asidin varlığında polimerizasyona uğrar [25,37].

Birinci adım, alkol ile hızlı etkileşen aktiflenmiş türleri veren monomerin karbonil oksijeninin protonlanmasından oluşur. Halka açılması reaksiyona bağlı olarak bir hidroksil gruba sahip bir asiklik karbonat verir. Onun reaksiyonu aktiflenmiş siklik karbonatın diğer molekülü zincir uzamasına izin verir. Oluşan polikarbonat R kalıntısına sahiptir, zincir sonlarındaki başlatıcı alkol ve hidroksil grupları çıkarılabilir.



Şekil 29. Halka açılma polimerizasyonu



Şekil 30. Halka açılma polimerizasyonu örneği

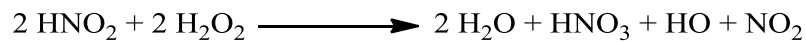
2.3. Redoks Polimerizasyonu

Radikal başlatıcı reaksiyonları, ilk radikal türünün şekil alan yoluna uygun olarak genellikle iki tipte bölünebilirler. Bunlardan birincisi enerji absorpsiyonu ile kovalent bağların homolitik olarak ayrışması ikincisi ise alıcı molekülde bağların ayrılmasını takiben tek elektron içeren atomlar ya da iyonlardan elektron transferidir. Redoks başlatıcılar, genellikle suda çözünen ve oda sıcaklığı yakınlarında indirgenme-yükseltgenme tepkimeleriyle radikal üreten bileşiklerdir. Hafif koşullar altında serbest radikaller meydana getirmenin en etkili yolu redoks reaksiyonlarıdır [38].

Redoks başlatıcılı polimerizasyon ilk kez Almanya'da (1937) keşfedilmiş, daha sonra Amerika'da (1945) ve İngiltere'de (1946) oksidan başlatıcısına bir indirgeyici madde ekleyerek sulu veya emülsiyon polimerizasyonundaki indüksiyon periyodunu uzaklaştırma girişiminde bulunmuştur. Bu durumda yalnızca indüksiyon periyodunda beklenen azalma ile birlikte R_p 'nin (polimerizasyon hızı) artışı da gözlenmiştir. Sulu polimerizasyon için bir redoks çifti oluşturan bileşiklerin asıl özelliği, sudaki çözünürlükleri, aktif, kararlı ve oldukça hızlı radikaller üretmeleridir [39].

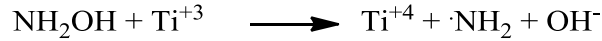
Peroksit sistemleri; en basit suda çözünebilir peroksit H_2O_2 'dir ve bu maddeyi içeren klasik redoks çifti Baxendale ve arkadaşları tarafından metilakrilat, metilmetakrilat ve akrilonitrilin polimerizasyonunda kullanılmış olan Ferton ayırıcısıdır. $Fe^{+2} + H_2O_2$ hidroksil radikallerinin gerçekte polimerizasyon başlatıcıları oldukları kinetik analizlerden anlaşılmıştır. Polimer zincirinde hidroksil gruplarının diğer kimyasal metotlarla olduğu kadar boya etkilesimi ile saptanması bu gerçeği doğrulamıştır. Akrilonitril polimerizasyonunda polimerizasyon hızının maksimum olabildiği sulu çözeltide Fe^{+2}/H_2O_2 'nin oranı optimum olabilir. Kritik oranın üzerinde, redoks reaksiyonu ile oluşan fazla Fe^{+3} iyonları, hızlı zincir sonlandırması ile hızı geciktirebilecektir.

H_2O_2 ile beraber kullanılabilen diğer indirgeyici maddeler, NH_3 , nitro, asit v.s.'dir. Gritsenko ve arkadaşları tarafından ise kısmen hidroperoksit sulu çözeltideki akrilonitrili polimerize etmek için kullanılmıştır.



Peroksidisülfatlar Ag^+ , Fe^{+2} , Cu^{+2} , Ti^{+3} gibi metal katyonlar, ferrisiyanid ve kobalt kompleksleri gibi kompleks iyonlar, hidrazin hidrosilamin, hidrojen ve polihidrik fenoller gibi maddeler ile birleserek güçlü redoks baslatıcıları oluşturlar.

Evans ve arkadaşları Ti^{+3} , Cr^{+2} , U^{+2} veya Mo^{+3} gibi metal iyonlar varlığında hidrosilamin kullanarak metilmetakrilatı ve akrilonitrili polarize etmişlerdir.

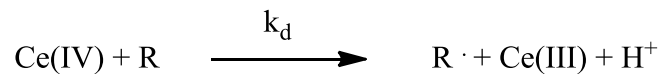


Mino ve ark. (1959) ise alkol, tiyoller, glikoller, aldehitler ve aminler gibi indirgen maddeler varlığındaki seryumnitrat ve seryumsülfat tuzlarının, akrilamid polimerizasyonu için seryum iyonun kendisinden daha etkili baslatıcılar olduğunu göstermişlerdir [40].

Redoks sistemleri geniş ölçüde radikal polimerizasyonunda baslatıcılar gibi kullanılır ve çok kısa sürede sonuç alınır. Diğer metotlarla karşılaştırıldığında çok ılıman sıcaklıklarda işlem yapılması başlıca avantajıdır (Isıl baslama için 30 kcal/mol, aktivasyon enerjisi ise 10-20 kcal/mol gibi düşüktür). Bu da olası yan reaksiyonları minimum hale getirebileceğini gösterir. Bir hidroksil ya da karboksil grup içeren indirgen ile birleşen Ce(IV) ya da permanganat daha sıklıkla kullanılan baslatıcılardır [41].

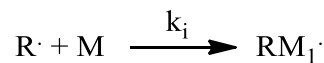
Redoks polimerizasyonun mekanizması ve hızı aşağıdaki denklemler ile gösterilebilir;

İlk radikal oluşumu,

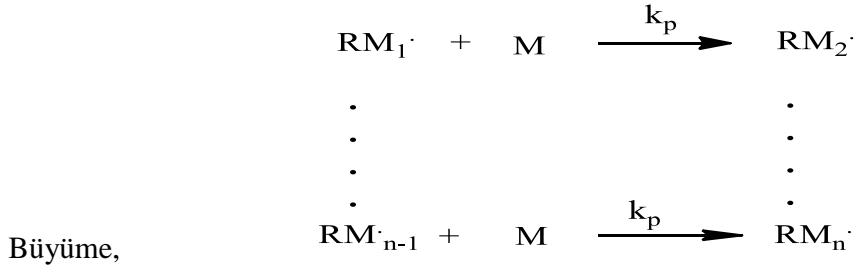


$\text{R} \cdot$, bir ya da iki tane $-\text{CH}_2\text{OH}$ fonksiyonel grubun $-\text{CH}_2\text{O} \cdot$ dönüşüm şeklidir ve k_d redoks reaksiyonunda baslatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabitidir.

Başlama,



Denklemdaki M redoks yöntemi ile polimerleşebilen monomer ve ki başlama hız sabitini gösterir.



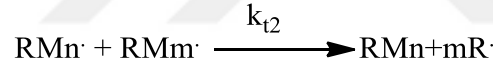
Sonlanma üç türlü olabilir. Lineer, bimoleküler ve ilk radikalın oksidatif sonlanmasıdır.

Lineer sonlanma,



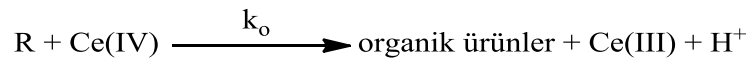
k_{t1} lineer sonlanma hız sabitidir.

Bimoleküler sonlanma,



k_{t2} bimoleküler sonlanma hız sabitidir.

ilk radikalın oksidatif sonlanması,



k_o ilk radikalın sonlanmasının hız sabitidir.

2.3.1. Ce(IV) tuzları hakkında genel bilgiler

Seryum tuzları kuvvetli oksitleyici maddeleridir. Seryum tuzlarının yaygın olan değerlikleri +3 ve +4'tür. Bu yapıların hibritize olmaması en olası elektronik yapıları $5s^2 5p^6 4d^{10} 4f^1$ ve $5s^2 5p^6 4d^{10}$ olarak verilmiştir (42). Bu yüzden monomerik halde bulunan seryum(IV) iyonu tek elektron alışverişi ile oksidasyonu gerçekleştirebilen bir yapıya sahiptir. Seryum tuzları, seryum(IV) amonyum nitrat (CAN), seryum(IV) amonyum sülfat (CAS), seryum(IV) sülfat (CS) ve serik perklorat gibi formlara sahiptir.

Vinil monomerleriyle yapılan incelemelerde oksidasyon gücü olarak seryum perklorat > serik nitrat > serik sülfat sırasıyla (1.7, 1.6 ve 1.4 V) gözlenmiştir (38).

Seryum(IV) ve seryum(III) çiftinin oksidasyon potansiyeli ligandın durumuna bağlıdır. Birçok anorganik maddenin oksidasyonunda kullanılan seryum(IV) metal iyonu (43) yükseltgenler içinde en kuvvetli oksidasyon potansiyeline sahiptir. Bu durum onların çok yükseltgen bir madde olduğunu gösterir. Yükseltgen özelliklerinden faydalanılarak redoks polimerizasyonunda serbest radikal üretmede başlatıcı olarak geniş kullanım alanları bulmuştur. İndirgenme reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Sulu asidik çözeltilerde, Ce(IV) tuzları (44) ya da Ce(IV) tuzu-redüktan madde sistemi, vinil polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılır. Ce(IV) tuzlarıyla beraber en çok kullanılan organik redüktan maddeler alkol (45), glikol, aldehit ,keton (44) ve karboksilli asitlerdir. Ce(IV) tuzları yalnızca asitli çözeltilerde kullanılır ve en iyisi 0.5 Normal veya daha yüksek asit konsantrasyonlarıdır (48). Çözelti sarı renklidir. Sıcak ve çok seyreltik olmayan çözeltilerde dönüm noktası indikatör olmadan bile tayin edilebilir.

Çünkü seryum(III) iyonları renksizdir. Ce(IV) ile başlatılan polimerizasyon çalışmalarını literatürde sıkça rastlanmaktadır. Bunlardan bir tanesi de akrilamidin azot atmosferi altında sulu nitrik asitte Ce(IV)-4,4'-azobis(4-siyanopentanol) redoks çifti aracılığıyla polimerleştirilmesidir (46). Metil akrilat asit çözeltisi ortamında Ce(IV) başlatıcısı kullanılarak polivinil alkol üzerinde ası kopolimerizasyonu yapılmıştır (47).

Ce(IV) iyonunun akrilamid polimerizasyonunu tek başına başlatamadığı ve suyun Ce(IV) iyonları tarafından yükseltgenmediği yapılan araştırmalarla kanıtlanmıştır (44). O halde polimerizasyonu baslatan radikaller, Ce(IV) iyonu ile redüktan madde arasındaki reaksiyon sonucunda ortaya çıkmaktadır. Bunun için genel bir mekanizma önerilmiştir.



Mino ve arkadaşları akrilamidin polimerizasyonu için pinakol ve seryum(IV) iyonu varlığında kinetik çalışmalar yaparak terminasyon için mekanizma önermiş bunun için harcanan seryum(IV) ve oluşan aseton temel olarak alınmıştır. Benzeri mekanizma Narita ve arkadaşlarının akrilamidin selüloz üzerine graft-kopolimerinin seryum(IV) iyonu ve organik asit başlatıcısı ile yaptıkları kinetik çalışmalarda önerilmiştir (40).

Bir redoks çifti olan Ce(IV)-Azo I ile hidroksil fonksiyonel grubu ile başlatılan metil metakrilat polimerizasyonunda, Azo-I ve metil metakrilat konsantrasyonu sabit tutulup, Ce(IV) konsantrasyonu 6×10^{-4} mol L⁻¹'e kadar arttırıldığında polimerizasyon hızı da $[\text{Ce(IV)}]^{1/2}$ ile doğru orantılı olarak artmıştır. Bu bağıllık bimoleküler sonlanmayı açıklar. Yüksek Ce(IV) konsantrasyonlarında polimerizasyonun ani düşüş göstermesi aktif zincirlerin Ce(IV) tarafından sonlandırıldığını gösterir (46).

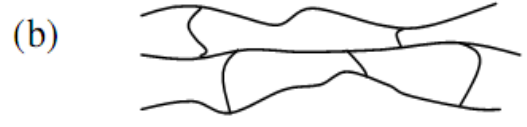
2.4. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler kısaca 3 bölümde incelenebilir. monomerlerin sıralanmasına göre ve dallanma çeşidine göre sınıflandırılırlar [2].

2.4.1. Polimer zincir yapısına göre polimerler

Polimer zincirinin fiziksel ve kimyasal yapısına göre polimerler doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı polimerler olarak üçe ayrılır. karbon atomlarının birbirine kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan uzun ve düz zincirli ibaret olan polimerlere doğrusal (lineer) polimerler denir. polietilen (PE), polivinilklorür (PVC), poliakrilonitril (PAN) bu tip polimerlere örnek verilebilir.

Çapraz bağlı polimerlerde polimer zincirindeki dallar birden fazla bağlanır. Çapraz bağlı polimerlerde eğer çapraz bağlanma oranı yeterince fazla ise erime noktası yüksek polimerler elde edilir [3].



Şekil 31. a) Dallanmış polimerler

b) çapraz bağlı polimerler

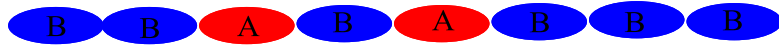
2.4.2. Monomerlerin sıralamasına göre polimerler

Bunlar monomer sıralamasına göre polimerler homopolimer ve kopolimer olmak üzere 2 kısımda incelenir. Bir tek cins monomerlerden oluşan polimerlere homopolimerler denir. Linear dallanmış ve çapraz bağlı homopolimerler vardır. Kopolimerler ise en az iki çeşit monomerlerden oluşan polimerler kopolimerler denir. Bazen bi polimerlerde denir. Kopolimerlerde diziliş sırasına göre sınıflandırılabilirler:

- 1) Rasgele kopolimerler
- 2) Ardışık kopolimerler
- 3) Blok kopolimerler
- 4) Graft kopolimerler

2.4.2.1 Rastgele kopolimerler

Polimer molekülü zincir boyunca iki monomer rastgele dağılmıştır. Monomerler arasında belirli bir düzen yoktur. A ve B birimlerini göstermek üzere rastgele kopolimerler aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 32. Rastgele kopolimerlerin gösterimi

2.4.2.2 Ardışık kopolimerler

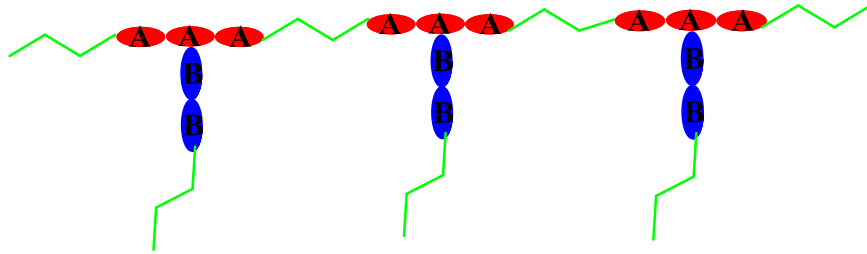
İki monomer birimi de eşdeğer miktarda bulunmaktadır. Kopolimerde monomer birimleri biri birlerini ardı ardına izleyerek bulunurlar. A ve B monomer birimlerini göstermek üzere Ard arda kopolimerler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 33. Ard arda kopolimerlerin gösterimi

2.4.2.3. Graft kopolimerler

Graft kopolimerlerde ana zincir bir monomerden, yan zincir ikinci çeşit bir monomerden meydana gelir. Kopolimerler dallanmış yapıdadır. A ana zinciri monomerini, B yan zincir monomerini göstermek üzere graft kopolimerler aşağıdaki şekilde gösterilir [4].

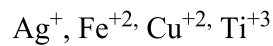
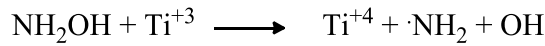
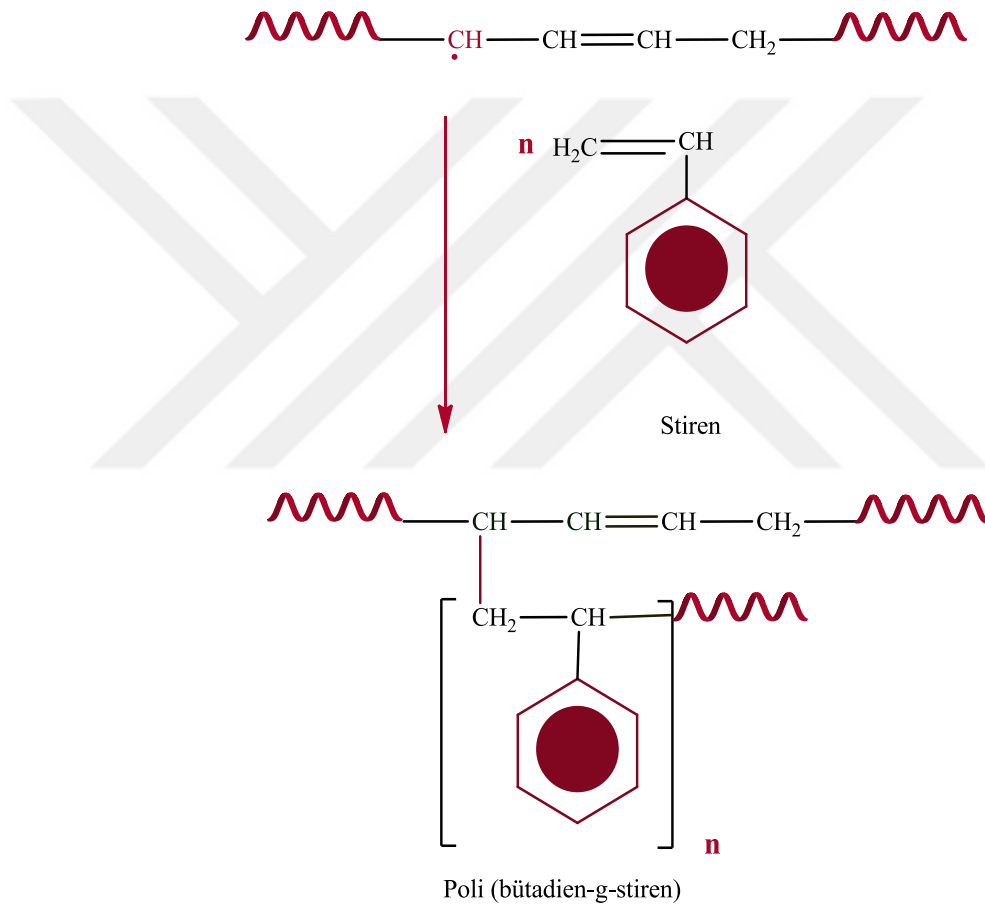


Şekil 34. Graft kopolimerlerin gösterimi

Graft kopolimerlerde, polimer molekülünün sonunda değil de molekül boyunca herhangi bir yerde aktif nokta elde edilerek ikinci bir monomer bu aktif noktaya katılır. Bu tür kopolimerler genellikle radikal polimerizasyonu ile oluşturulur. Graft kopolimerler, bir polimer yanında farklı bir monomerin polimerizasyonu ile elde edilebilir. Bu koşullarda polimerizasyon sonunda ortamda aşılınmamış polimer, graft

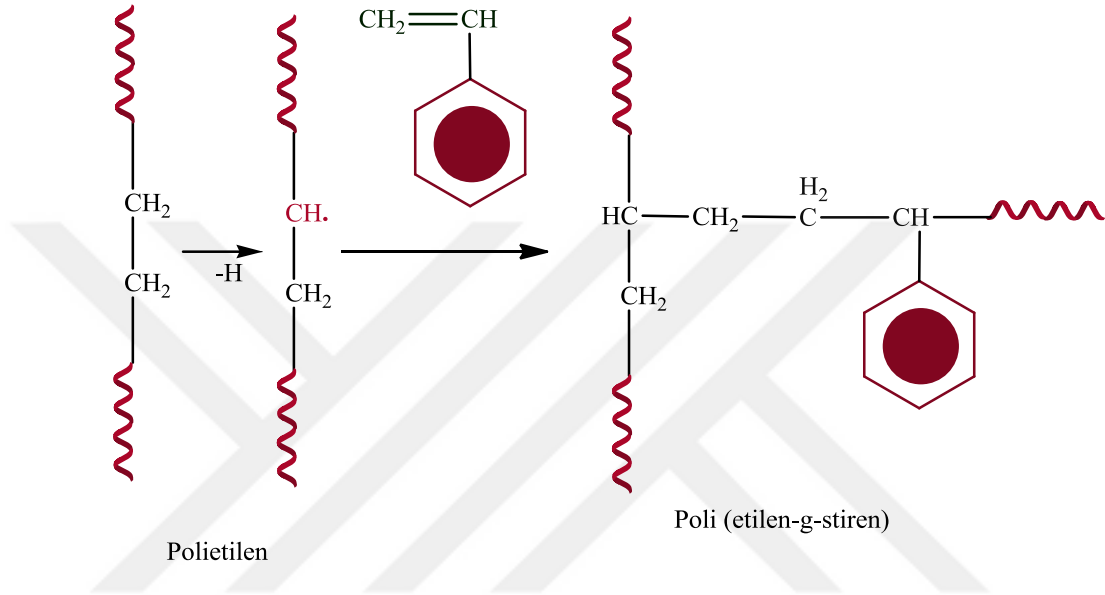
kopolimer ve aşılana monomerin homopolimerinin bulunduğu bir karışım oluşacaktır. Graft kopolimerlerin sentezinde çok değişik yöntemler vardır (11).

Bir monomerin radikalik katılma polimerizasyonu başka tür bir polimer varlığında yapılırsa, polimere zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Şekil 48’de görüldüğü gibi polibütadien yanında stiren polimerleştirilirken, aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar.



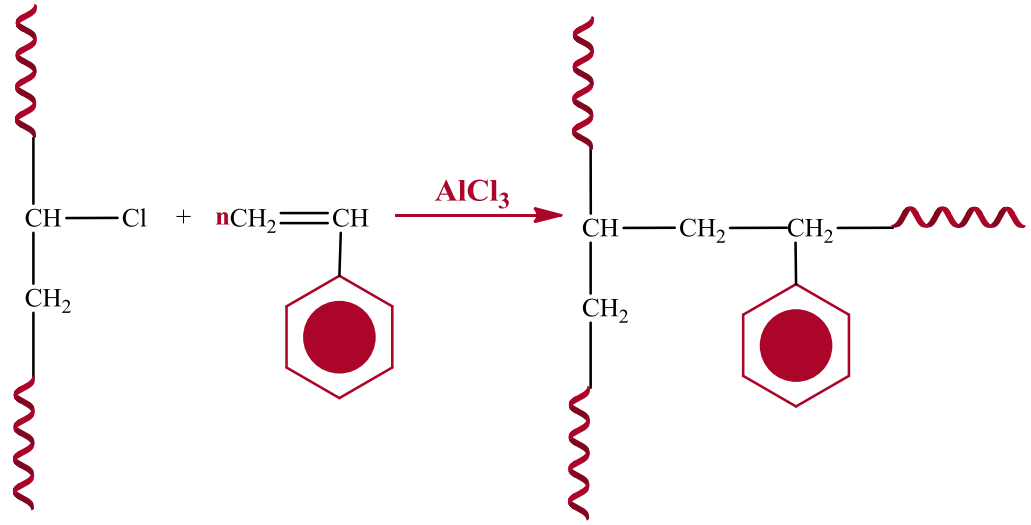
Şekil 35. Poli (bütadien-g-stiren) graft kopolimer sentezi

Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileşmesi ile graft kopolimerler sentezlenebilir. Şekil 36'daki poli (etilen-g-stiren) kopolimerinin sentezi bu yöntemle bir örnektir. Polietilen zincirlerinden hidrojenler ışın etkisiyle homolitik olarak kopar ve ortamda bulunan stiren molekülleri polietilen zincirleri üzerinde kalan radikallere yan dal halinde ardarda katılır.



Şekil 36. Poli (etilen-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi

Stiren, AlCl₃ katalizörlüğünde poli (vinil klorür) üzerine katyonik mekanizma ile aşılanır (Şekil 37).



Poli (vinil klorür)

Poli (vinil klorür-g-stiren)

Şekil 37. Poli (vinil klorür-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi

Ek olarak nişasta, selüloz, jelatin ve pamuk gibi doğal polimerler üzerine de graft çalışmaları yapıldı. Araştırma sonuçları selüloz üzerindeki aşılama merkezlerinin zincir transferi ile değil, daha çok başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin doğrudan selülozdan hidrojen koparmasıyla oluştuğunu gösterdi.

2.4.2.4. Blok kopolimerler

Blok kopolimerlerin sentezi ilk defa 1938 yılında serbest radikal yöntemi ile Bolland ve Melville tarafından yapıldı. Daha sonrada endrüstride sentezi 1956 serbest radikaller yöntemi ile yapılmıştır.

Blok kopolimerler farklı cins monomerlerin birbiri ardına bloklar oluşturacak şekilde dizilmesi ile oluşurlar.monomerler blokların çeşitliliğine göre blok kopolimerler 4 kısımda incelenmektedir.

2.4.2.4.1. Diblok kopolimerler:

İki çeşit monomerlerin bloklar oluşturmasıyla elde edilen kopolimerlerdir. A ve B monomerler ise,



Şekil 38. Diblok kopolimerler

Şeklinde gösterilen polimerler AB tipi blok kopolimerler denir.

2.4.2.4.2. Triblok kopolimerler:

Üç monomer bloğundan oluşan blok kopolimerlerdir. Triblok kopolimerlerde diziliş sırasına göre ;

ABA tipi blok kopolimerler,



Veya ABC tipi blok kopolimerler,

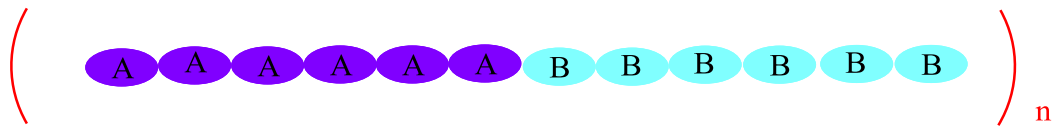


Şekil 39. Triblok kopolimerler

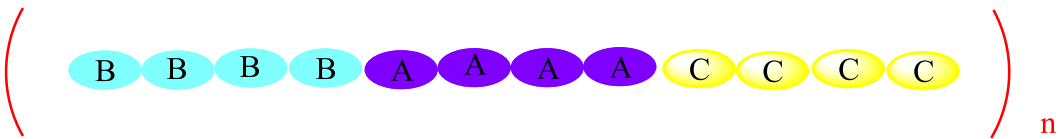
Olmak üzere 2 şekilde sınıflandırılabilirler.

2.4.2.4.3. Çok bloklu kopolimerler

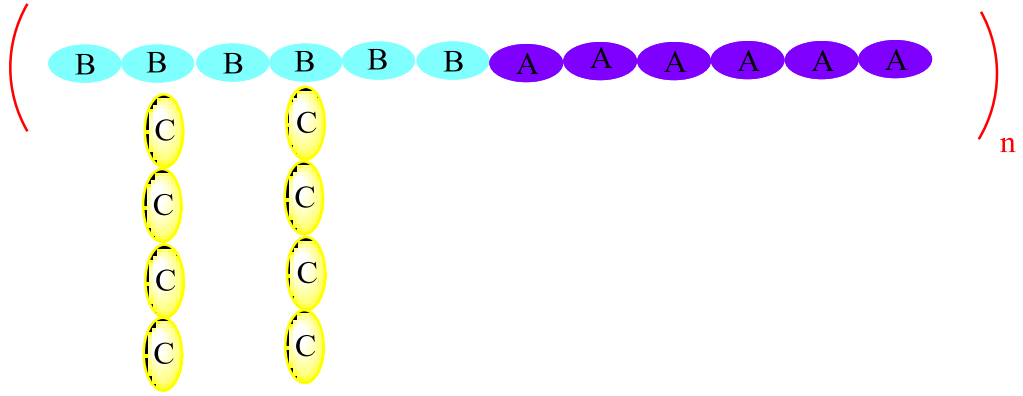
Çok sayıda bloklardan oluşan kopolimerlerdir. Örneğin:



Veya



Veya

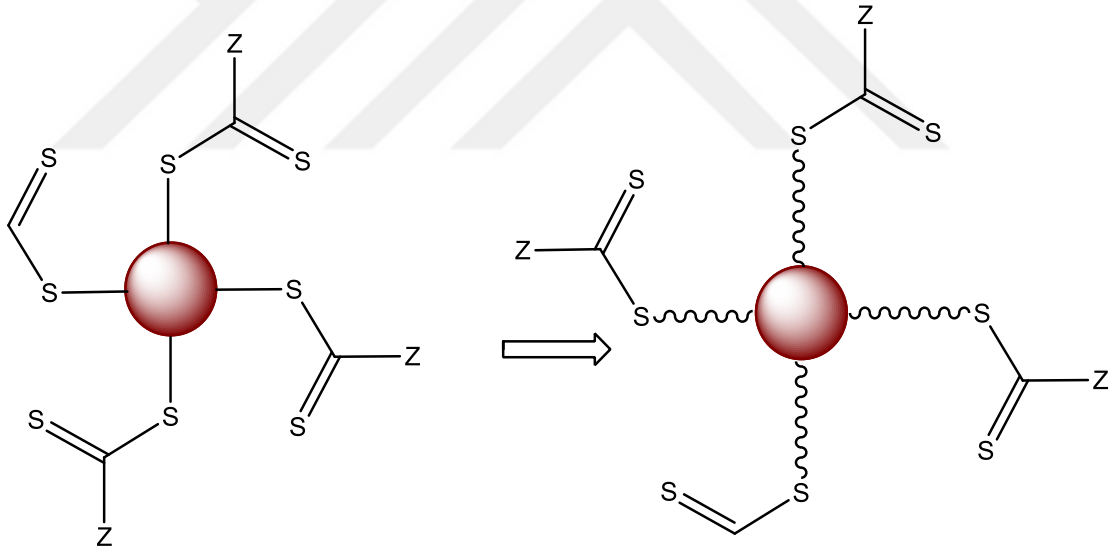


Şekil 40. Multiblok kopolimerler

Şeklinde gösterilirler.

2.4.2.4.4. Yıldız blok kopolimerler:

Yıldız blok kopolimerler lineer analoglarına oranla düşük çözelti viskozitesi ve daha küçük hidrodinamik hacime sahiptirler.



Şekil 41. Star blok kopolimerler

2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC; Gel Permeation Chromatography)

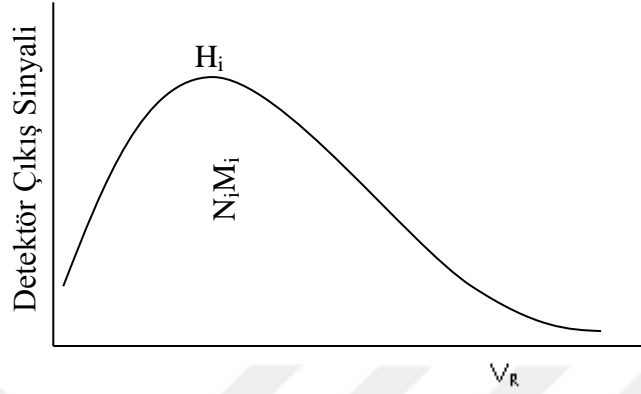
Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), polimer moleküllerinin gözenekli bir jelin gözeneklerine girebilme yeteneklerinden yararlanarak, molekülleri büyüklüklerine göre ayıran bir kromatografik tekniktir. GPC polimerlerin mol kütlelerini saptamada kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir.

GPC'nin polimer moleküllerini ayırma mekanizması basit olarak polimerlerin büyüklüklerine uygun jel gözeneklerine girmesi ve orada alıkonma sürelerinin değişmesi ilkelerine dayanır. Bu nedenle bir GPC cihazı; esas itibarıyla pompa, kolon ve dedektörlerden meydana gelir. Pompalar taşıyıcı çözücünün çözücü deposu, kolon ve dedektör içinden belli bir basınç altında belli bir hızla sirkülasyonunu sağlarlar. Kolonlar, katı halde değişik büyüklükte gözeneklere sahip olan, çözücü ile temas edince şişen kolon dolgu maddeleri ile doludur. Biri örnek diğeri kıyas kolonu olmak üzere iki kolon vardır. Dedektörler ise polimerde bulunan belli bir spektrofotometrik özelliğe veya kırılma indisine dayanarak çözeltideki polimer miktarı ile orantılı bir sinyal oluşturan sistemlerdir.

GPC ile bir polimerin mol kütleini belirlemek için, önce istenen sıcaklık ve sirkülasyon hızında kolon içerisinden belirli bir süre çözücü geçirilir. Değişik büyüklükte gözeneklere sahip olan kolon dolgu maddesi çözücü ile şişerek belli bir dengeye gelir. Sonra, derişimleri % 0.1-1 arasında hazırlanan seyreltik polimer çözeltileri GPC'deki örnek kolonunun içinden belli bir basınç altında belli bir hızla akan çözücü içine enjekte edilir. Kolon çeşitli büyüklükte gözenekler içeren jel ile doludur. Jel olarak en çok kullanılan maddeler arasında çapraz bağlı polistiren ve gözenekli cam ilk sırayı alır. Burada amaç, polimer moleküllerinin, kolondan aşağı akarken jeldeki mikro gözenekler tarafından tutulmasıdır. Büyük polimer molekülleri bu jelin gözeneklerine giremezler ve bu yüzden fazla zaman kaybetmeden çözücünün akış hızına yakın bir hızla jeller arasından geçerek kolondan çıkarlar. Bu nedenle büyük moleküllerin kolonda alıkonma süreleri kısadır. Küçük polimer molekülleri ise jel gözeneklerine girebildiklerinden gözenekler tarafından tutulurlar ve kolonda alıkonma süreleri daha uzundur (4). Kısaca polimer moleküllerinin kolonda alıkonma süreleri ile molekül büyüklüğü ters orantılıdır. Bu nedenle bir GPC kolonunda polimerlerin molekül ağırlığına göre bir ayrılma olur.

Kolondan çıkan çözelti aynı hızla dedektör hücresi içinden geçer. Bu sırada dedektörde şiddeti, içinde bulunan polimer miktarı ile orantılı bir sinyal meydana gelir. Şekil 42'de şematik olarak gösterilen bir GPC kromotogramı, dedektör çıkış sinyalinin alıkonma hacmine (V_R) karşı kaydedilmesi ile elde edilir [9]. Uygulamada genelde dedektör çıkış sinyali yerine temel çizginin üzerindeki H_i yüksekliği kullanılır. Kromotogramları kaydederken her defasında eşit miktarda örneğin enjeksiyonu mümkün olmadığı için

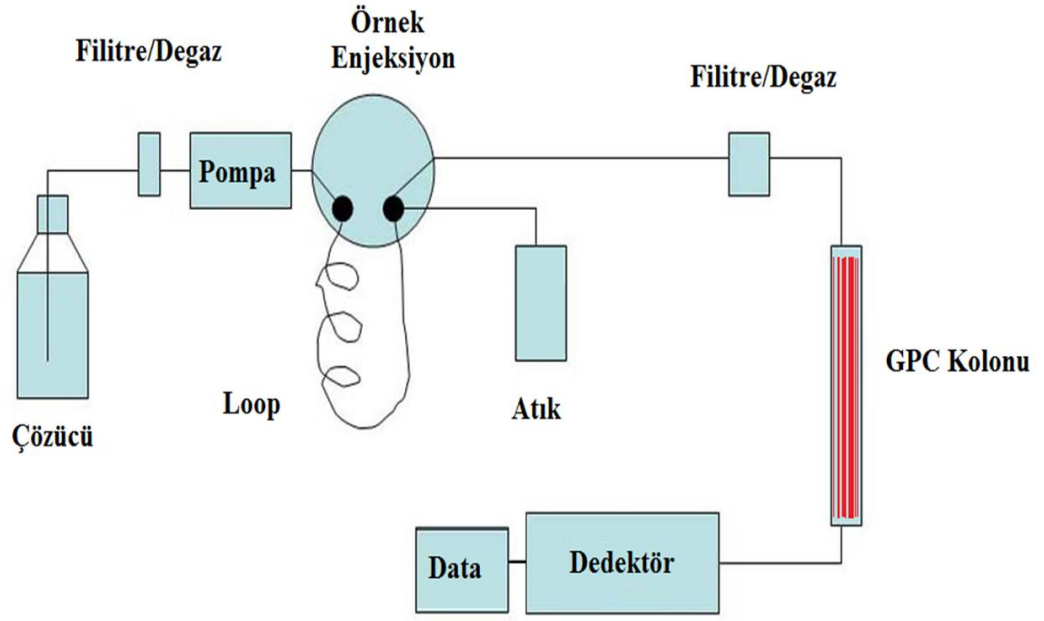
GPC kromatogramlarında kullanılmadan önce mutlaka bir normalleştirme yapılmalı sonra standart kromatogram ile karşılaştırılmalıdır.



Şekil 42. Bir GPC kromatogram örneği

Bu metot, kullanılan jelin tipine göre birçok değişik çözücü ve polimerlere uygulanabilir [10]. Polistiren jel için, tetrahidrofur, toluen veya yüksek sıcaklıklarda o-diklorobenzen gibi çözücülerde apolar polimerler çözülebilir. Gözenekli cam jeli için, sulu çözücüler içeren daha polar sistemler kullanılabilir.

GPC, molekülleri büyüklüklerine göre ayırıp, sonuçları bir büyüklük dağılım eğrisiyle verse de, bu teknik kesin bir molekül ağırlığı değeri veremez. Molekül ağırlığı kesin olarak bilinen bir polimer standardı ile kalibrasyon yapmak gerekir. Bunun için kullanılan çeşitli polimerler vardır. En çok kullanılan standart polimer polistirendir. Molekül ağırlığı $500-15 \times 10^6$ arasında olan ve $\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 1.05$ olan polimer örneği bu iş için oldukça uygundur. Kalibrasyon için kullanılan diğer polimer standartları arasında, polimetil metakrilat, poli (α -metil stiren), cis-poliizopren, polietilen oksit, polietilen glikol ve polietilen sayılabilir. GPC cihazının genel şeması Şekil 43'te gösterildi.



Şekil 43. GPC cihazının şematik gösterimi

2.6. Polimerlerin Termal Davranışları

Yeterince yüksek sıcaklıklarda doğrusal bir polimer amorf, kauçuksu bir eriyik halindeyken düşük sıcaklıklarda sert bir katıdır. Amorf halde, zincirler birbiri içine dolaşan yumak görünümünde olup, bir konformasyondan diğerine rasgele dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Bir polimer soğutulduğunda ise kristallenme ya da camsılaşıma olarak iki şekilde katılaşılabılır. Böylelikle bir polimerin hangi davranışı göstereceğini T_m ve T_g belirler.

Erimiş haldeki sıcak bir polimer soğutulduğunda, T_m sıcaklığının altında kristallenir ve bir kısım amorf madde içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Bazı organik polimerler soğutulduğunda ise, T_m sıcaklığının altında bile kristallenmezler ve aşırı soğumuş amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin bükülme hareketleri sürdüğü için polimer sert değildir. Sıcaklık daha da düşürülürse, moleküllerin hareketleri giderek yavaşlar ve T_g 'nin altında durur. Böylece polimer, sert, kırılğan ve camsı bir katı halini alır.

Tamamıyla amorf olan polimerler sadece T_g , tamamıyla kristal olan polimerler ise sadece T_m geçişi gösterirler. Kısmen amorf ve kristalin bölgeler içeren polimerler ise, hem T_m hem de T_g geçişleri gösterirler.

T_g tanım olarak polimerlerde segmentel hareketlerin başladığı sıcaklıktır. Başka bir tanım; bir polimerde zincirlerin serbest olarak hareket edebileceği hacmin toplam hacme oranının $1 / 40$ olduğu sıcaklıktır. Bu faz geçişi değildir. Sadece polimer zincirlerinin verilen ısıyı absorplayarak hareketlerini artırmaya başladıkları bir geçiştir. Bu geçiş polibütadien, poliisopren, polisiloksan gibi esnek zincirli amorf polimerlerde oda sıcaklığının epey altında gözlenir. Polistiren, polimetil metakrilat gibi polimerlerde ise oda sıcaklığının oldukça üzerinde gözlenir. T_g , amorf yapıya ait olan bir özelliktir ve polimerik maddenin moleküler yapısına ve polimer moleküllerinin birbirleri ile olan ilişkisine bağlıdır. Polimerlerin özelliklerini belirleyen önemli faktörlerden biridir ve polimerlere ait karakteristik bir özelliktir. T_g 'si düşük olan polimerlerin esneme ve uzamaları kolaydır. Polimerler, T_g altındaki sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılındırlar. T_g üzerinde ise esnek, bükülebilir ve zor kırılır bir yapıya geçerler. T_g 'yi yükselten faktörler, zincirler arasındaki çapraz bağlanma, zincir polarlığı, molekül ağırlığı, kristallik ve yan grupların büyüklüğüdür. T_g 'yi düşüren faktörler ise zincir simetrisi, dallanma ve plastikleştiricilerdir.

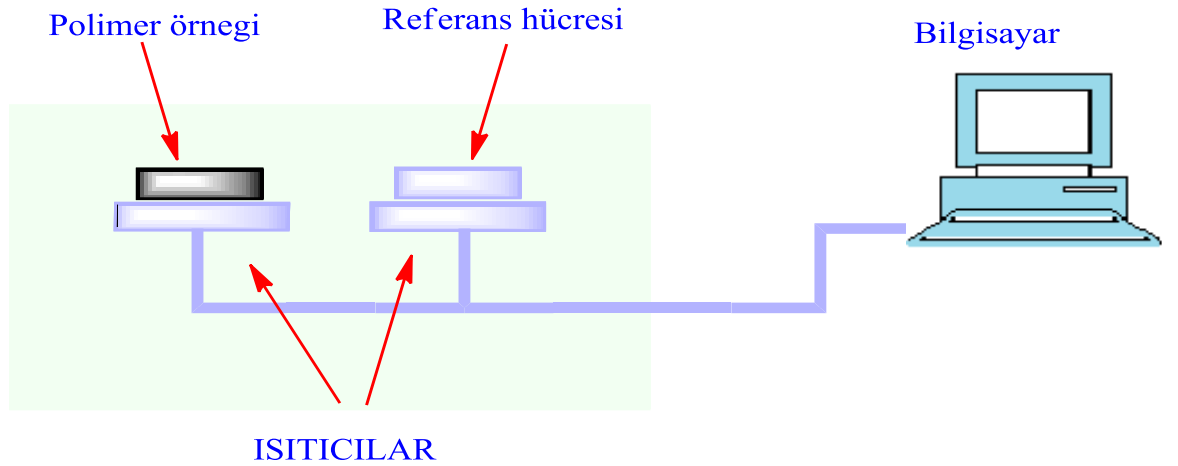
Herhangi bir polimer molekülünde sık istiflenmenin gözlemlendiği sıcaklığa kristallenme sıcaklığı (T_k) denir. Kristal yapı amorf yapıya göre daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Küçük moleküller için T_k , T_m ile aynıdır ve sabit sıcaklıkta görülür. Polimerlerde ise bir sıcaklık aralığında gözlenir ve T_m ile T_g arasındadır.

T_m , kristalin bir yapıya ait endotermik bir faz geçişi ile ilgilidir. Isı absorplaması ile moleküller arasındaki kuvvetler etkisini yitirir ve moleküller birbirinin üzerinden kaymaya başlar. Bu olay küçük molekülü bileşiklerde sabit sıcaklıklarda gözlenirken polimerlerde bir sıcaklık aralığında gözlenir. Bunun nedeni zincirler arasındaki etkileşimler, dolanmalar ve zincirlerin farklı uzunlukta olmasıdır. Bir polimerin zincir yapısına bakarak onun T_m 'si hakkında yaklaşık bir fikir edinmek mümkündür. T_m , esas olarak moleküllerin enerji yoğunluğu ve bu grupların potansiyel dönme enerji bariyeri ile ilgilidir.

Polimerlerde sıcaklık artışı ile termal bozunmalar baş gösterir. Artan sıcaklıkla birlikte polimer zincirleri üzerinde önce en kararsız gruplardan başlamak üzere kopmalar meydana gelir. Kopan grupların oluşma entalpisine bağlı olarak bozunma ekzotermik ya da endotermik olur [49, 50].

2.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC; Differential scanning calorimetry)

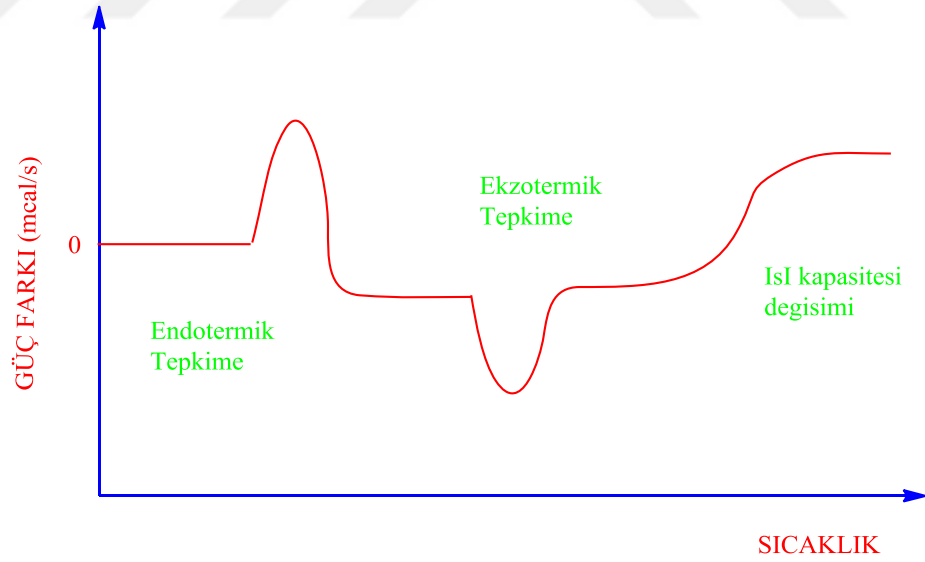
Genel olarak küçük ya da büyük molekül ağırlıklı bütün moleküllerde ısı alış verişi ile bazı fiziksel ve kimyasal değişimler olur. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile termal karakterizasyon, absorplanan ya da açığa çıkan ısının sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülerek tanımlanması temeline dayanır. DSC, bir polimer numunesi ısıtıldığı zaman meydana gelebilecek değişiklikleri ölçmek için kullanılan bir cihazdır. Bu termal değişiklikler erime entalpisini, kristallenme ve camsı geçiş sıcaklığıdır. Şekil 44’de DSC cihazının şematik gösterimi görülmektedir. Cihaz içerisinde iki adet numune bölümü vardır. Polimer numunesi örnek bölümü kısmına yerleştirilir. Diğer bölüm ise boş bırakılır ve bu referans bölümü olarak adlandırılır. Her bölüm bir ısıtıcının üzerine oturtulmuştur. Cihaza bağlı bilgisayar yardımıyla ısıtıcılar açılır ve dakikada yaklaşık 10°C ’lik spesifik bir hızda iki bölüm ısıtılır. Isıtıcılarıyla birlikte iki ayrı bölüm aynı hızda ısınır ve işlem boyunca tam olarak aynı sıcaklıkta kalır. Polimer örneği ve kontrol numunesi ayrı ayrı kaplarda ısıtılarak bir alıcı ile her kabın sıcaklığı kontrol edilir. Eğer örnek aniden ısı absorplarsa, bu değişim alıcı tarafından algılanır ve bu esnada ısıtıcıda büyük bir akım meydana gelir. Böylece örneğin ısı absorplaması daha çok akım geçişine neden olur. Elektrik akımındaki değişim, faz geçişlerini gösterir. Enerji alışverişleri ekzotermik ve endotermik olarak gözlenir.



Şekil 44. DSC cihazının şematik gösterimi

Diferansiyel ısı analiz (DTA) yönteminde örnek ve referans madde arasında sıcaklık farkı izlenirken, DSC yönteminde örnek ve referansın sıcaklıklarının eşit olması sağlanır ve bu sırada örneğe verilen ısı bilgisayar yardımıyla izlenir. Erime gibi bir ısı geçiş noktasına gelindiğinde polimer örneği ısı absorplamaya başlar ve örneğin tamamı eriyinceye kadar da ısı absorpsiyonu sürer. Bu sırada örnek polimerin sıcaklığı sabit kalır, referansın sıcaklığı ise yükselmeye devam eder. Örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan bu sıcaklık farkı, polimerin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilir. Bu yöntemde elektrik akımı gibi hassas ölçülebilecek bir nicelik izlendiğinden daha güvenilir geçiş sıcaklıkları elde edilir.

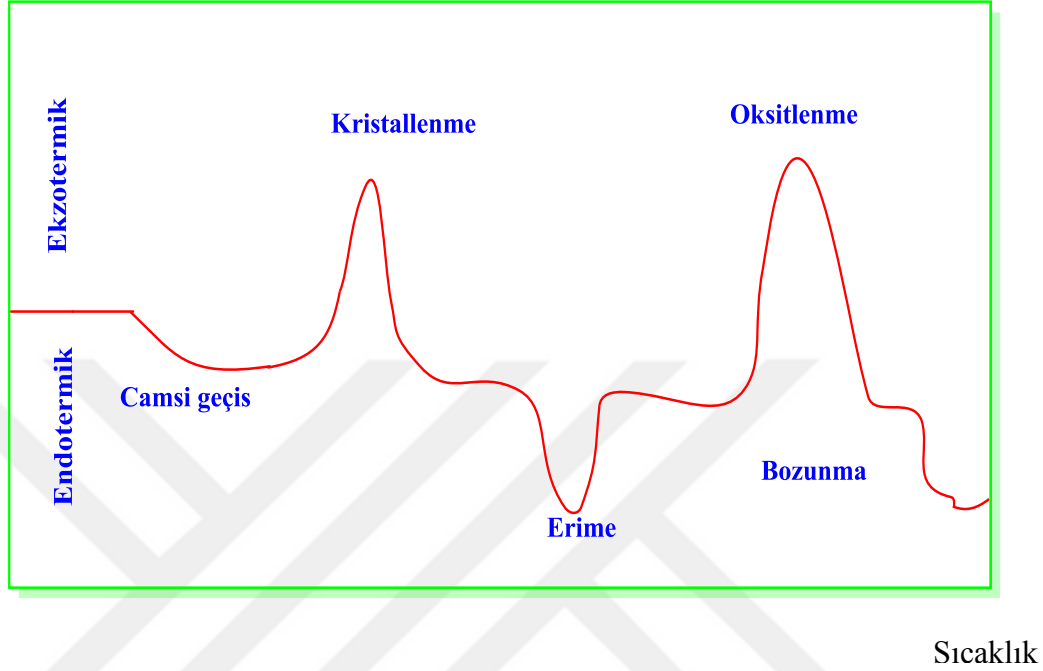
DSC eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilen grafiklerdir (Şekil 45). Pikin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile, pik yükseklikleri ise tepkime hızı ile doğru orantılıdır. ΔH pozitif ise, örnek ısıtıcısına ısı eklenir ve pozitif bir sinyal elde edilir. ΔH negatif ise, karşılaştırma maddesi ısıtıcısının sıcaklığı artırılır ve negatif bir sinyal elde edilir. Bu piklerin integrali örnek maddesinin aldığı veya verdiği ısı miktarına eşittir.



Şekil 45. DSC ile gözlenebilecek üç olaya ait eğriler

Genel olarak termal yöntemlerin uygulanma amaçlarından birisi polimerlerin yapılarının belirlenmesidir. Polimerin ısıtılması sırasında karşılaşılabilecek çeşitli faz geçişleri

gösterilir. Sıcaklık farkındaki (ΔT) ilk değişim, polimerin camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelir. Şekil 46’de polimerik maddeler için karşılaşılabilecek bir diferansiyel termogram örneği görülmektedir:



Şekil 46. Polimerik maddeler için karşılaşılan diferansiyel termogram

Bu geçiş sırasında ısı alışverişi olmaz ($\Delta T = 0$). Fakat camsı yapı ile lastiğe benzer yapının ısı kapasiteleri birbirinden farklı olduğundan ΔT 'de bir azalma gözlenir. Şekil 12’deki birinci pik egzotermik kristallenme olayına, ikinci pik ise endotermik erime geçişine aittir. Isıtma işleminin hava veya oksijen içeren bir ortamda yapılması durumunda, polimerin oksitlenmesine ait bir egzotermik pik de gözlenir. ΔT 'deki son azalma ise, polimerin endotermik olarak bozunarak çeşitli ürünler oluşturmasının sonucudur [49].

2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM; Scanning Elektron Microscopy)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektronların dalga özelliğine dayanır. Bir ışın mikroskobundan daha büyük ve üç boyutlu görüntüler verebilir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği, gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı

elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Bu özelliğiyle taramalı elektron mikroskobu, günümüzde ışın mikroskobundan daha üstün bir yöntem olarak kabul edilir.

Bu yöntemde mercek ve mikroskop lensleri, elektronları bir noktaya odaklamak için bir manyetik alan içinde bulunurlar. Manyetik alan, akım taşıyıcı bir bobin tel tarafından üretilir. 10^5 voltluk voltaj ile hızlandırılmış elektronlar 5 ile 10 nm arasında dalga boyuna sahiptirler ve bu şekilde elde edilen görüntülerde maksimum çözümleme sağlanabilmektedir.

Taramalı elektron mikroskobunda incelenecek numunelerin vakum altında bozulmayan, katı halde ve iletken yüzeyli olması gerekmektedir. Yüzeyi iletken olmayan örnekler, mikroskoba yerleştirilmeden önce görüntüyü engellemeyen çok ince iletken bir tabaka ile kaplanarak incelenir. Bir elektron demeti örneğin karşısına gelir ve örneğe çarpar. Daha sonra çarpan elektronlar bir mercek yardımıyla toplanır ve resim elde edebilmek için bir CRT içine gönderilir [51]. Taramalı elektron mikroskobu üzerinde bulunan fotoğraf ünitesi ile ekranda incelenen görüntünün fotoğrafı alınabilmektedir.

Bu yöntemle, büyük molekül ağırlıklı polimerik maddelerin yüzey morfolojilerini incelemek mümkündür.

2.9. Klık Kimyası

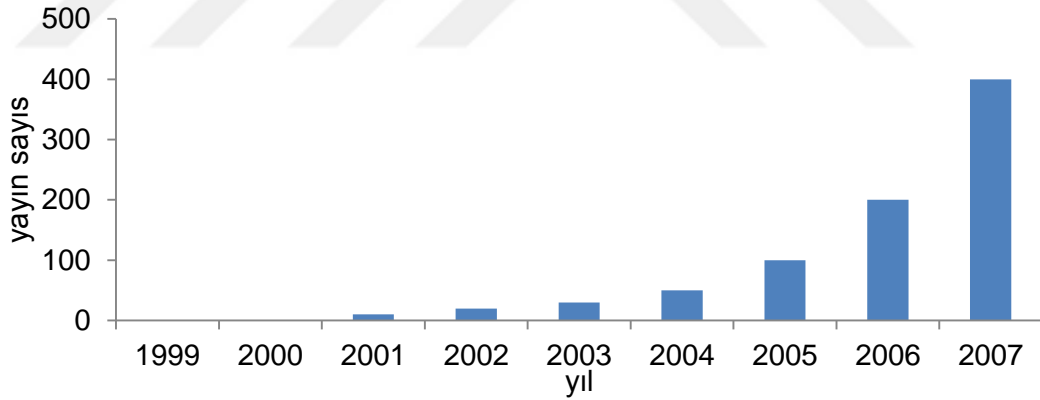
2.9.1. Klık Kimyasının Ortaya Çıkışı

İlk olarak Dr. Barry Sharpless'ın grubu tarafından 1999 yılında 217. American Chemical Society yıllık toplantısında “klık” kimyası (click chemistry) ortaya atıldı. Bu alanda ve benzer yayınların miktarındaki artışla çok önemli bir konu haline geldi [55]. “klık” kimyasının bulunuşundan günümüze kadar kimyasal tepkimelere uygunluğu ve hassaslığından dolayı bu alanda yayınlanan yayın sayısında hızlı bir şekilde artış göstermiştir. Günümüzde klık kimyasıyla bir çok tepkimenin yapılacağı aynı zamanda çok farklı uygulama alanlarında kullanılacağı ve geniş bir şekilde bir makalede bulmak mümkün olacaktır. İnsanlar öznel, kendine özgü yayınlara ve daha detaylı bilgilere yönlendirileceklerdir [56].

Klık kimyası veya klık tepkimeleri adı verilen bu metot 31 Aralık 2007 tarihinde,

SciFinderScholar ile yapılan bir literatür taramasında konu olarak birçok makalede,ön yazılarda, özetlerde, patentler ve tezlerde bulunan toplam 788 yayın bulunmuştur. Şekil 47’ de görüldüğü gibi bu alandaki yayınlar son dönemlerde hızlı bir şekilde arttığını görmekteyiz [55].

Klik kimyasını sağladığı avantajlardan dolayı birçok kimyasal tepkimede kullanılır oldu. Bu avantajlar Dr. Sharpless tarafından 2001 yılında şöyle açıklandı; birimsel, geniş kullanım alanı olan, çok yüksek verimli, kromatografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen zararsız yan ürünler oluşturan ve stereospesifik bir reaksiyon olarak tanımlandı. Bu özelliklere ilaveten basit reaksiyon koşulları (ideal olan, aşamalar, su ve oksijene duyarsız olmalıdır), başlangıç materyal ve reaktantların kolay bulunur olması, hiç çözücü kullanılmaması kullanılsa bile su gibi zararsız olması veya kolay uzaklaştırılabilir olması ve basitçe ürünün izolasyonunu içerir olması bir kimyager için ideal bütün tepkime koşullarını bulundurmaktadır. Klik tepkimesiyle oluşan ürünü saflaştırmakta kolaydır. Bu ya destilasyonla veya kristalizasyon gibi kromatografik olmayan yöntemlerle yapılmalı ve ürün fizyolojik şartlar altında stabil olmalıdır .



Şekil 47. “klik” kimyası içerikli yayınların son dört yıldaki artışı

2.9.2. “Klik” Kimyasının Felsefesi

Klik tepkimeleri incelendiğinde karbon-heteroatom bağlanmasının olduğu görülmektedir. Zaten doğadaki bulunan ve insanlar için olmazsa olmazlardan olan nükleik asitler, proteinler ve polisakkaritler gibi moleküller incelendiğinde karbon-heteroatom bağlanmasının olduğu görülür. Bu yüzden karbon-heteroatom

bağlanmasının karbon-karbon bağlanmasından çok daha fazla tercih edildiği görülmektedir. Nükleik asitler, proteinler ve polisakkaritler karbon-heteroatom bağları ile bağlanmış kondenzasyon polimerleridir. Küçük birimlerin birbirine bu şekilde bağlanarak büyük oligomerlerin oluşturmasındaki bu strateji, dikkate değer farklılıkları ve birimsellikleri ile bütün yapıların oluşumunda doğal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Bütün proteinler dönüşümlü heteroatom bağları ile bir birine bağlanmış 20 aminoasitten oluşmuştur.

Yapılan çalışmalardan iyi sonuçlar alınabilmesi için yapımı kolay olan moleküllerle sınırlandırılmalıdır. Bu amaç doğrultusunda araştırmalarda “klik” kimyası güçlü bir strateji olarak görev alır. “klik” kimyasının özü son derece güçlü reaktantlara dayandığından kimyagerler dönüşümlü karbonil bazlı yapıların mükemmel bir şekilde kontrolünde doğal yetenekten mahrumdurlar.

Klik tepkimeleri kinetik kontrollerle durdurulabilir. Aynı zamanda son derece güvenilir ve seçici reaksiyonlardır. Klik reaksiyonları kullanılarak hızlı, verimli, ve bir çok çözücü gruplarına toleranslı olan bu proses yeni bir moleküler tasarım sahası oluşturmuştur. Klik polimerizasyon tekniği, fonksiyonel polimerlerin hazırlanması için verimli etkin bir proses olarak ve önemini artırarak birçok bilimsel çalışmaya konu olmaktadır. Sharpless tarafından ileri sürülen “klik” kimyası kapsamında bir aşama zorlu da olsa kullanışlı olmalıdır. İdeal olarak “klik” kimyası için kullanılacak reaktantlar ve materyaller kolaylıkla bulunabilir olmalıdır. [56].

2.9.3. Klik Kimyasının İçeriği

Sharpless tarafından keşfedilen ve klik tepkimeleri olarak bilinen, klik reaksiyonları, monomerlere, polimerlere, makromoleküllere ligandların bağlanmasına fırsat vererek farklı şekil ve özellikte ürün modifikasyonlarının oluşmasını olanak sağlar [56].

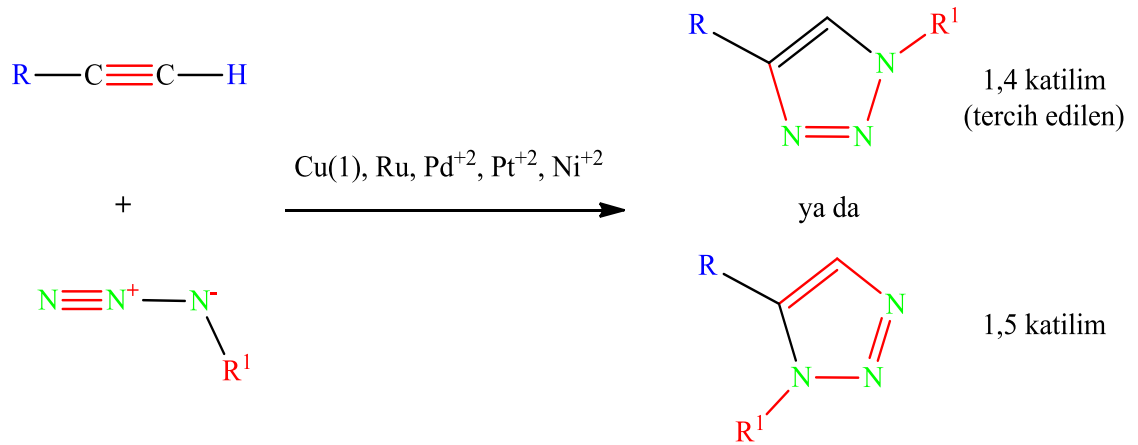
Klik tepkimesi:

- ✚ Makul tepkime koşullarında gerçekleştirilebilmeleri,
- ✚ Yüksek verim alınabilmesi, Yüksek seçicilik ile gerçekleşmeleri,
- ✚ Fonksiyonel grup çeşitliliğine olanak sağlamaları,

- ✚ Kısa reaksiyon sürelerine sahip olmaları,
- ✚ Kullanılan çözücülere karşı hassas olmamalarından dolayı elverişlidir [56-60].

Asetilen ve azid uçlu gruplar arasında metal katalizör varlığında gerçekleşen klik tepkimeleri oda sıcaklığında gerçekleşmektedir [61]. İdeal tepkime koşullarının düşük sıcaklıkta yüksek verim eldesi baz alındığında bu özellikleri tamamıyla kapsayan klik tepkimeleri sentetik açıdan kolay olması yönüyle son zamanlarda büyük ilgi toplamıştır ve polimerlerin modifikasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Çoğu zaman fonksiyonel monomerlerden polimer sentezlenmesinde güçlükler ve imkansızlıklar ortaya çıkmaktadır [62-65]. Bu nedenle, yüksek verimli klik tepkimelerinin polimer modifikasyonunda denenmesi önemlidir.

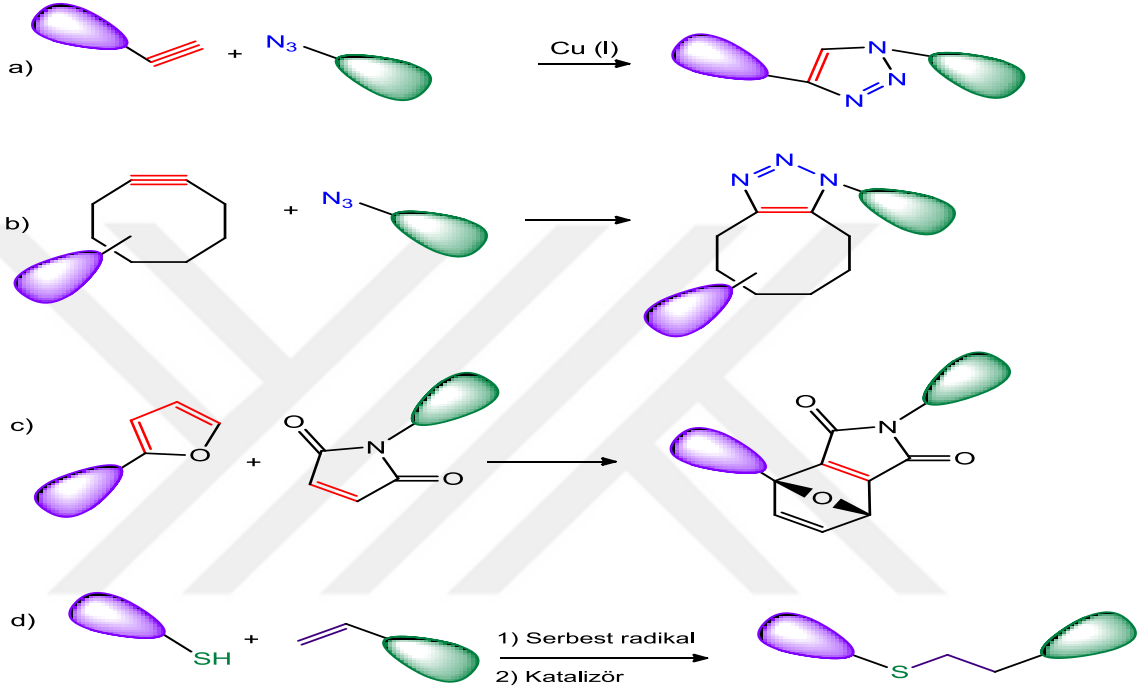
Son zamanlarda klik tepkimelerinin polimer kimyasında olduğu kadar moleküler biyoloji ve nanoelektronik gibi alanlarda da birçok uygulamaları olmuştur [64]. Klik tepkimelerinde en yaygın kullanılan katalizörler bakır ve rutenyumdur. Bakırın katalizör olarak kullanımı sonucu 1,4 katılım oluşurken rutenyumun katalizör olarak kullanımı sonucu 1,5 katılım da oluşmaktadır [66].



Şekil 48. Azid/alkin klik tepkimesi

2.9.4. Klık Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

Klık kimyasını bir cümleyle ifade edersek çok az veya hiç saflaştırma gerektirmeyen, yüksek verimli, gerçekleşmesi basit güçlü bir reaksiyon grubunu kapsayan tepkimeler olarak belirtebiliriz. Ve bu reaksiyonlar çok yönlüdür. Bugüne kadar “klık” reaksiyonunun dört ana sınıfı belirlenmiştir.

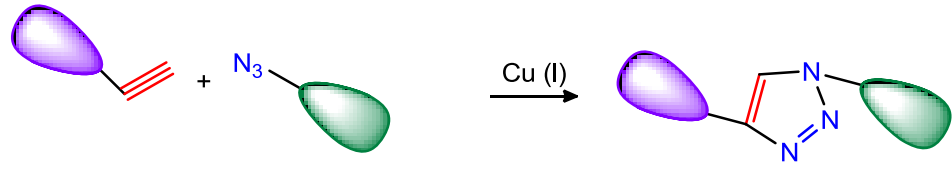


Şekil 49. Klık reaksiyonunun dört ana sınıfı

Şekil 49’da kısa bir şekilde belirttiğimiz klık tepkimelerini ayrı ayrı ve daha detaylı inceleyebiliriz.

2.9.4.1 Halka Katılmaları

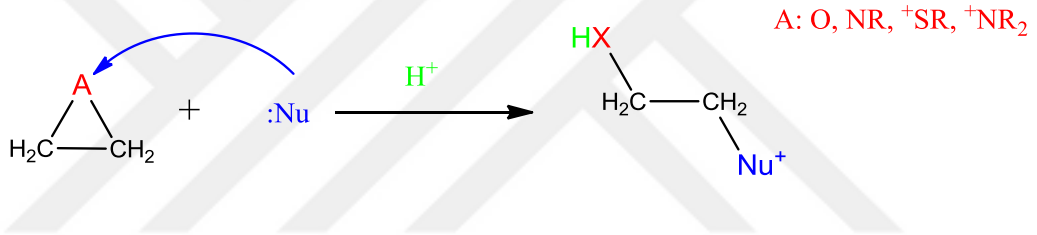
Sharpless tarafından keşif edilen ve „klık“ tepkimeleri olarak bilinen bu tepkimeler öncelikle 1,3-dipolar halka katılması olarak adlandırılırlar. Ve hetero Diels Alder halka katılmasını da içerirler (Şekil 50)



Şekil 50. Uç alkin ve azide ait HDC reaksiyonu

2.9.4.2. Nükleofilik Halka Açılmaları

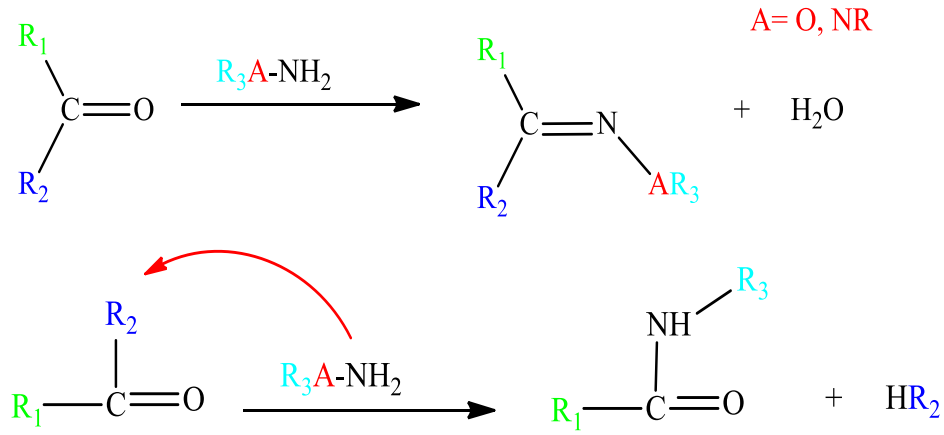
Halkalı yapıdaki moleküllerin gergin olan yapılarının heterosiklik elektrofillerin açılmasıyla oluşan klik tepkimelerini içerirler. Bunlar siklik sülfatlar, epoksitler, aziridinler gibi yapılardır. (Şekil 51).



Şekil 51. Nükleofilik halka açılması

2.9.4.3. Aldol Tipi Olmayan Karbonil Kimyası

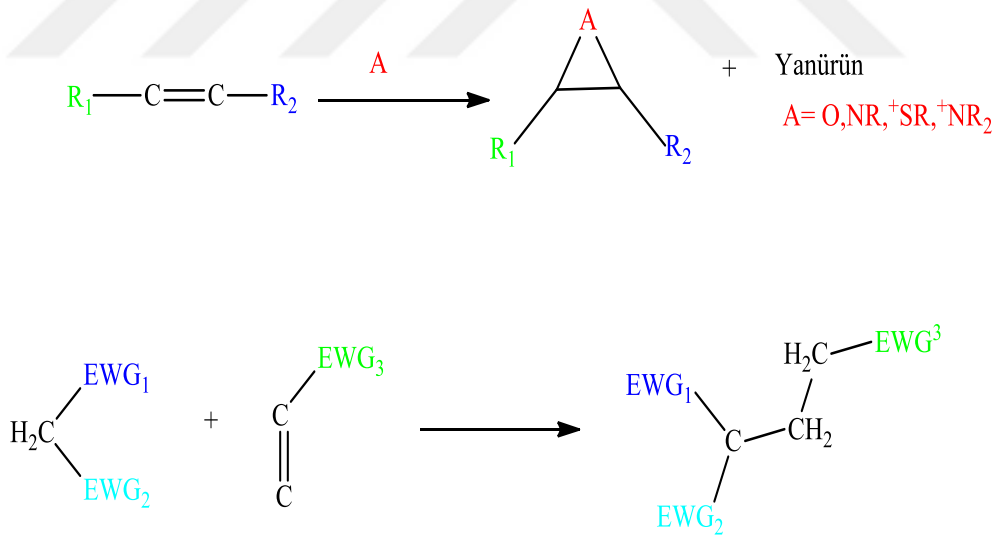
Klik tepkimeleri için çokça kullanılmayan bu reaksiyonlar oksim eterler, aminler, hidrazonlar, tiyoüreler ve ürelerin oluşumlarını içerirler. Klik tepkimelerinin özelliklerinde olan kısa reaksiyon süreleri ve az oranda yan ürün oluşturmaktır. Oysa ki Aldol tipi karbonil reaksiyonları genellikle düşük termodinamik hareket gücüne sahiptir bundan dolayı reaksiyon süreleri daha uzundur ve yan ürünler oluştururlar. Bu yüzden bu reaksiyonlar “klik” reaksiyonları olarak dikkate alınmazlar (Şekil 52).



Şekil 52. Non-aldol karbonil kimyası

2.9.4.4. Karbon-Karbon Çoklu Bağına Katılma

Örnek olarak epoksidasyon, aziridasyon, dehidroksilasyon, sulfonil halojen katılmaları, nitrosil halojen katılmalar, belirli Michael katılmaları içermektedir (Şekil 53).



Şekil 53. Karbon-karbon çoklu bağına katılmalar

Klik tepkimelerinde en çok kullanılan reaksiyon tipi halka katılmaları reaksiyonlarıdır. özellikle Cu(I) katalizli, 1,2,3-triazoller oluşturmak üzere terminal alkinler ve azidlerin Huisgen 1,3-dipolar siklo katılmaları (HDC), en geniş kullanılanıdır. Daha önce adı

geçen literatüre dayalı aramalarda, yayınların hemen hemen % 100 ü birçok farklı araştırma alanında uygulamaları bulunan bu “klik” reaksiyonuna aittir [55].

2.9.5. Cu(I) Katalizörlüğünde Huisgen 1,3-dipolar Halka Katılma Reaksiyonu (HDC) Ve Mekanizması

Yukarıdaki açıklamalarda belirtildiği gibi ve klik tepkimelerinde en çok kullanılan metot olan 1,2,3 triazoller oluşturmak için terminal alkinler ve azidlerin, Cu(I) katalizli, Huisgen 1,3- dipolar halka katılması reaksiyonudur (Şekil 50). Klik kimyasında bu tip reaksiyonların kullanılmasının sebebi kısa reaksiyon süresi, yan ürün oluşumuna gibi “klik” kimyasının tüm şartlarını mükemmel bir şekilde yerine getirir ve bu yüzden ki yararlanması son derece basit ve güvenilirdir. Bu reaksiyonda sadece onu regio seçici yapan 1,4-disüstitüe ürünler oluşur.

1,3- dipolar halka katılması reaksiyonları genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleşirler. Klik reaksiyonları geniş bir sıcaklık aralığında (0-160 °C) ve tepkimelerinde çözücü olarak, THF, dietil eter, DMF, DMSO ve halojenli çözücüler kullanılmaktadır. Ayrıca su/alkol, su/toluen sistemleri de iyi sonuçlar vermektedir. Ve geniş pH aralığında (5-12) gerçekleştirilebilir. 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonları katalizörsüz versiyonundan 10^7 kat daha hızlı yürür ve saflaştırma sadece ürünün filtrasyonu gibi basit işlemlerden meydana gelir. Ayrıca 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonları sterik faktörlerden etkilenmez. Farklı olarak, süstitüe primer, sekonder, tersiyer ve aromatik azidler bu dönüşüme kolaylıkla katılırlar. Asetilenin yapısında meydana gelebilecek çeşitliliklere toleransı da mükemmeldir. Bu karakteristiklerin tümü yukarıda belirttiğimiz diğer “klik” reaksiyonları arasında özellikle bu halka katılmasını popüler kılar.

Klik tepkimelerinin standart şartlarda her türlü etkiye son derece dayanıklı olmaları ve sentez şartları oldukça basit olması bu halka katılmasını popüler yapan ek iki sebep olarak ayrıca gösterilebilir. Klik tepkimelerinin iki ana kısmını oluşturan azidler ve terminal alkinlerin her türlü reaksiyon şartlarına tolerans tanımalarından dolayı polimer gibi birçok tepkimede kullanımlarına olanak sağlar. Geniş pH aralığına, çözücü çeşitliliğine, biyolojik moleküllere, adi organik sentez şartlarına, suya, oksijene ve canlı sistemlerin reaksiyon koşullarına tolerans gösterebilirler. Alifatik azidlerin bozulmasına

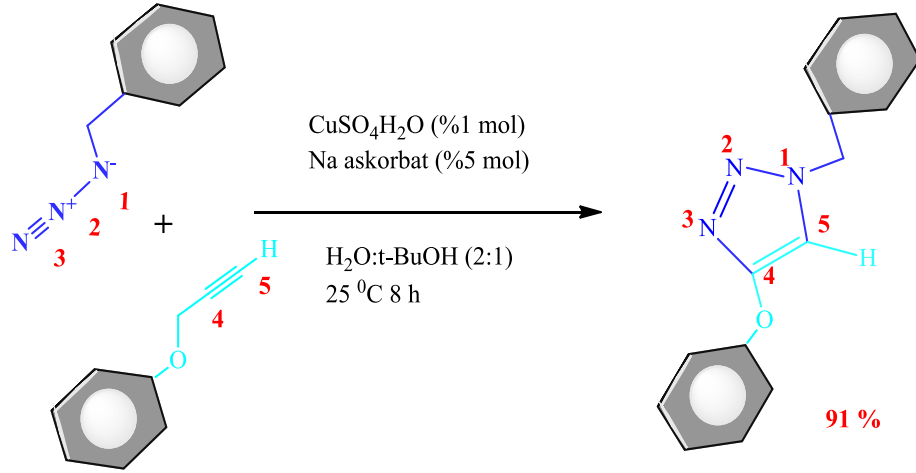
rağmen, yukarıdaki şartlarda onların dayanıklı olmasını sağlayan kinetik bir bariyer vardır ve bu azidler kinetik olarak desteklenir. Bu azidler aslında alkin gibi, bir dipolarofil kantağa geçinceye kadar çözelti içerisinde saklı olarak dururlar [55].

“1,3-dipolar halka katılması reaksiyonları ile gerçekleştirilmiş moleküler yapı ve deneysel kinetik veri yavaş yavaş yürüyen bir reaksiyon gibi görünmektedir. Katalizörle gerçekleşen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonları reaksiyonunun aktivasyon duvarı katalizörsüz gerçekleşen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonları reaksiyonundan daha yüksektir. Dahası yavaş yavaş yürüyen katalizörlü 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonları reaksiyonu planlanmış katalizörlü bir reaksiyondan 11 kcal / mol daha düşük aktivasyon eşğine sahiptir.

Mekanizmada, Cu-asetilid kompleks oluşumuyla başlayıp azid kompleksleşmesiyle devam ederek π bağı içeren azid gruplarla π bağına sahip asetilen uç grupların bakır katalizli reaksiyonu sonucu π bağları düzenlenerek iki yeni σ bağı oluşturarak halkalı yapıya dönüşme reaksiyonu gerçekleşmektedir. Şekil 54’de gösterilen Cu-asetilen kompleksi mümkün olanlardan birisidir. Cu1 in pi kompleksleşmesi baz eklenmeksizin sulu bir çözücü içerisinde protonun ayrılmasını sağlayacak derecede uç alkinin pKa’sını 9.8 pH birimi kadar aşağı çeker. Eğer asetonitril gibi bazık olmayan bir çözücü kullanılırsa N,N’-diizopropilamin (DIPEA) veya 2,6-lutidin gibi bir baz eklenmesi zorunlu hale gelmektedir.

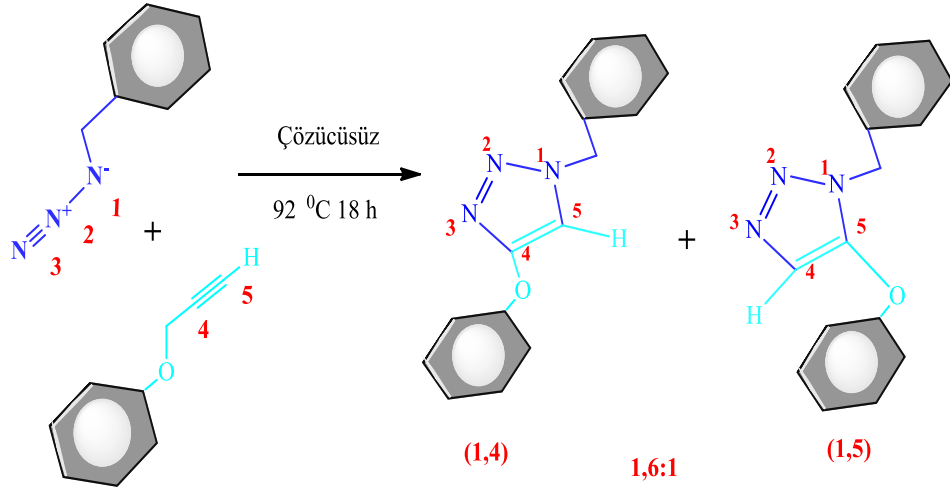
Şekil 54’de devam eden basamakta N(1), Cu-asetilen kompleksinde ikinci Cu a bağı ligandlardan birinin yerine geçer ve elektronik faktörler ve yakınlıktan dolayı N(3), alkin türevindeki C(4)’e kolaylıkla atak yapabilir. Triazolü oluşturmak için N(1) üzerindeki eşleşmemiş elektron çifti C(5)’e atak yaptığında metallohalka daralır ve bakır dimerine bağı triazol halkası oluşur oluşmaz bağı Cu dimeri hemen ikinci bir alkin ile kompleksleşir.

Ancak bu ikinci alkin kompleksi, elverişsiz yapısından dolayı halka katılmasına dahil olamaz ve Şekil 54’deki 4 yapısını yeniden oluşturmak için protonlanma şartıyla ayrışır. Son bir protonlanmayla Cu1 katalizörü, farklı substratlar ile yeni bir katalitik katılmak için 1,2,3-triazolden ayrılır [55].



Şekil 55. Bakır Varlığında Azid Alkil Siklo Katılma Tepkimesi (Klik Reaksiyonu)

Yukarıdaki şekil 55’de belirtilen tepkimede sulu bir çözücü sadece baza olan ihtiyacı ortadan kaldırmaz, grupları koruma ihtiyacını da ortadan kaldırır. OH ve NH fonksiyonel grupları sulu çözeltide görünmez olur ve çevreye dost bir uygulamadır. Bu yöntemin dezavantajı ise, indirgeyici ajan Cu(II) ’yi Cu(0) ’a indirgeyebilir. Bu genellikle, katalizöre yada ilave edilen bakırı stabilize eden ajana (tris-hidroksipropiltriazolil metilamin gibi) uygun oranda indirgeyici ajan kullanılarak önlenir.



Şekil 56. Bakır Yokluğunda Gerçekleştirilen Azid Alkin Siklo Katılma Tepkimesi

Katalizör oluşturmada ikinci yol bizimde sentezlerde sıklıkla kullandığımız yöntem olan Cu(I) tuzunu direkt eklemektir. Son yıllarda bu tarz pek çok bileşik oluşturulmuştur (CuBr, CuI, CuOTf•C₆H₆ (OTf=triflorometansülfanat), [Cu(NCCH₃)₄][PF₆] gibi). Bu metottan avantajı indirgeyici bir ajana ihtiyacı yoktur, dezavantajları ise inert bir ortamda ve organik bir çözücü içerisinde yapılmak zorundadır ve bu metotta kullanılan Cu(I) tuzları, Cu(II) kadar güvenilir değildir. Aynı zamanda aşırı miktardaki 2,6-lutidin ve DIPEA bazlarının kullanımı en az miktarda yan ürün oluşturan en iyi sonuçları vermiştir.

Bir başka metot olan ve pek çok dezavataj gösteren katalizör oluşturmak için bakır metalinin amin tuzuyla oksitlenmesidir. Bu yöntemin dezavantajları uzun reaksiyon zamanı, çok miktarda bakır gerektirmek ve ayrıca daha pahalıdır. Metalin çözünmesi için hafif asidik bir ortam gerektirdiğinden dolayı reaktantlar arasında bulunan ve aside hassas olan fonksiyonel gruplara zarar verebilir.

Bazı çalışmalardada bilim adamları katalizör olarak bakırın yerini alabilecek metal bulmayı denediler. Klık kimyası aslında bir CuI katalizli azid-alkin siklokatalım tepkimesidir ve reaksiyon terminal alkinlerle sınırlıdır, ancak çeşitli katalizlerin seçiminden sonra iç alkinlere de uygulanmaya başlanmıştır. Bunlara ek olarak Ru^{II}, Pd^{II}, Pt^{II} gibi CuI dışında diğer metallerde azid alkin siklo katılmayı katalizlemek için

kullanılmaktadır. Diğer geçiş metallerinin alkinler ile etkileşebileceği bilindiğinden, Golas ve arkadaşları azid uçlu polistiren ile propargil eterin reaksiyonundan polimer yapmak için üç farklı tipte katalizör kullandılar: $NiCl_2$, $PtCl_2$ ve $PdCl_2$. Hiçbirisi $CuBr$ kadar hızlı katalitik aktivite göstermediği gibi hepsi polimerizasyon ürünü oluşumuna neden olmuştur. $PtCl_2$ ile en yüksek moleküler ağırlıklı polimerler elde edilmiş, bunu $PdCl_2$ ve $NiCl_2$ izlemiştir. Sonuç olarak çalışmalar göstermiştir ki, katalizörler siklo katılma prosesinde her zaman istenmez. Elektron sayısı az olan alkinler kullanılarak, reaksiyon ortam koşullarında rahatlıkla ilerleyebilir. Halbuki, elektronca zayıf olan alkinler nükleofillere karşı çok reaktiftir ve yan ürün oluşturabilir. Bu yan ürünler ise reaksiyonu “klik” kimyasından uzaklaştırabilir.

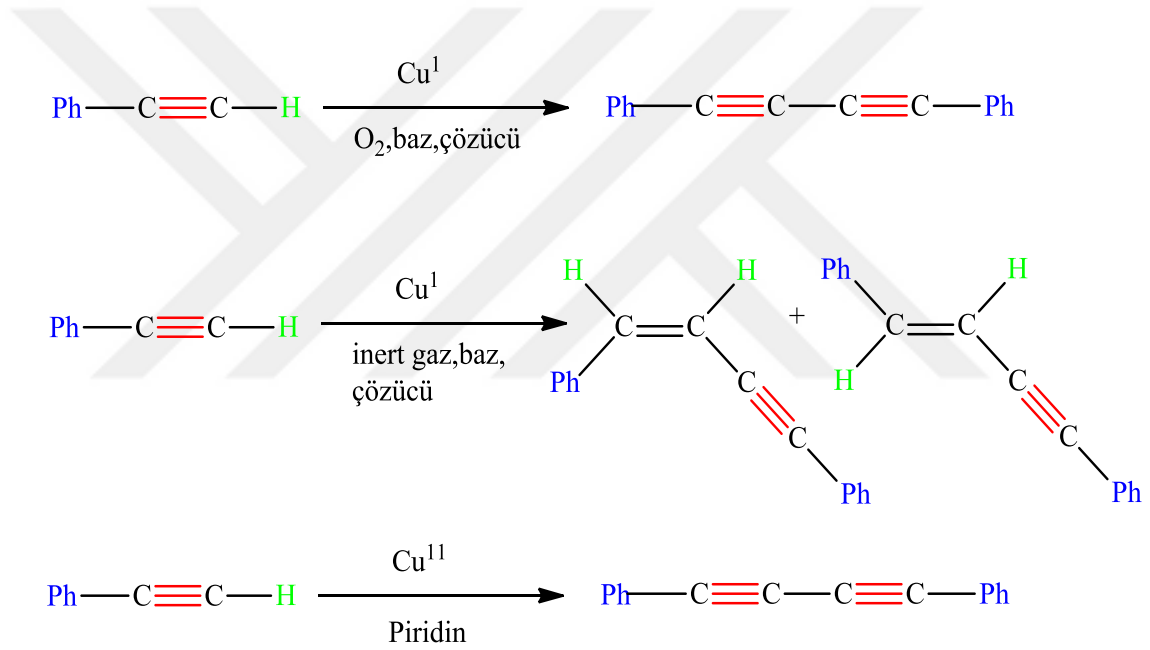
2.9.7. Klik Tepkimelerinde Görülen Zorluklar

Klik reaksiyonları genel olarak aşağıdaki ortak özelliklere sahiptir.

- ✚ Klik reaksiyonlarında kullanılan bileşenlerin çoğu alkenler ve alkinlerden türetilmektedir. Karbon-karbon çoklu bağları klik bağlanmaları için gerekli reaktif yapıları sağlar.
- ✚ Çoğu klik reaksiyonu karbon-hetero atom (N, O ve S) bağlarının oluşumunu içerir. Bu durum karbon-karbon bağ oluşumunu vurgulayan modern organik kimyaya zıttır.
- ✚ Klik reaksiyonları kuvvetli ekzotermiktir.
- ✚ Klik reaksiyonları genellikle füzyon (hiçbir yan ürün bırakmayan) veya yoğunlaşma (yan ürün olarak su oluşan) prosesleridir.
- ✚ Birçok klik reaksiyonu su varlığında da çalışır ve yüksek reaksiyon hızlarına sahip olabilir.

Yukarıda klik tepkimelerinin avantajları belirtilmiş oysa ki 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonlarının bir takım sınırlamaları vardır. İlk olarak, azid uçlu grupta eğer dien'in (azid) elektronu oldukça az ise dien reaksiyona girmeyecektir. Bunun temel durum konfigürasyon enerjisi bir dienofil (uç alkin) ile karşılıklı etkileşmesi için oldukça düşüktür. Aynı şekilde dienofil de elektronca oldukça zengin olmayabilir. Bu şartların ortaya çıkması oldukça düşük ihtimaldir ve bu şartların oluşması için uygulanmış ilaçlarda veya biyolojik sistemlerde yaygın olmayan fonksiyonel gruplar gereklidir.

Daha yaygın bir problem de alkinin homokaplingidir. Bu bir alkinin azid yerine ikinci bir alkinle reaksiyona girmesi ile ortaya çıkar. Şekil 57’ de gösterildiği gibi bir çok alkinin homokapling reaksiyonu vardır ki bunlardan üç tanesi görülmektedir. Bunlar Glaser, Straus Daha yaygın bir problem de alkinin homokaplingidir. Bu bir alkinin azid yerine ikinci bir ve Eglinton kaplingleridir. Bunlardan bazıları (Glaser ve Straus) Cu^I katalizörü gerektirken diğerleri Cu^{II} katalizörü gerektirir (Eglinton). Yine bunlardan bazısı (Glaser) reaksiyona girmek için oksijenin varlığına ihtiyaç duyarken diğerleri (Straus) inert atmosferde yürüyebilir. Bu reaksiyonların çoğu sterik olarak hacimli bir bazın kullanımıyla minimize edilebilir. Küçük bazlar tetrametiletildiamin (TMEDA), piridin ve trietilamin sıklıkla bu tip reaksiyonların oluşmasına yol açar.



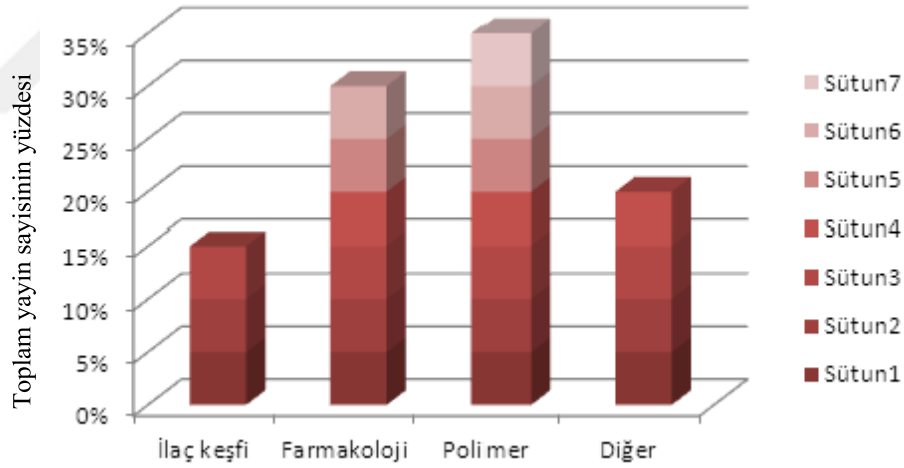
Şekil 57. HDC reaksiyonunun yüzde verimini düşüren alkin homokaplingi türleri; Glaser (üst), Straus (orta), Eglinton (alt).

“klik” kimyasının özellikle farmakolojide de dezavantajları vardır. En belirgin dezavantajlarından bir tanesi “klik” kimyasında bakır katalizörüne ihtiyaç duyulmasıdır. İnsan vücudunun bakıra ihtiyacı olduğu halde vücuda gereğinden fazla bakırın girmesi çok kötü sonuçlar doğurabilir. Bazı belirgin yan etkileri hepatit, nörolojik rahatsızlıklar, böbrek hastalıkları ve alzaymırdır. Bu toksisitenin sebebi bakırın reaksiyon koşullarını değiştirmek için tek elektronları kolaylıkla alabilmesi ve

verebilmesidir, bundan dolayı hidroksilsiz radikaller oluşturmak için hidrojen peroksitin canlı sistemlerde indirgenmesi gibi toksik reaksiyonları katalizler. Bu yüzden “klik” kimyasının canlı sistemlerde uygulanması için bakır katalizörünün tamamen uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu her zaman kolaylıkla olmayabilir fakat birkaç araştırma ekibi bazı başarılı sonuçlar göstermiştir [36].

2.9.8. Klik Kimyasının Uygulanma Alanları

Klik kimyasının yaygın uygulamaları vardır. Bunların bazıları 1-4 substitüe triazollerin organik sentezleri; triazollerle peptid fonksiyonların modifikasyonu, doğal ürünlerin ve ilaçların modifikasyonu, makrosiklikleri Cu (I) katalizli triazol kullanarak birleştirme, DNA'nın modifikasyonu ve nükleotitlerin triazole bağlanması, supramoleküler kimya; kaliksarenler, rotaksanler ve katenanlar, dendrimer dizaynı, polimer, malzeme bilimi ve nanoteknoloji vs [57].



Şekil 58. “klik” kimyasının uygulanma alanları

2.9.9. Polimerde Klik Tepkimeleri

Sharpless klik tepkimeleri, homojen olmayan reaksiyon sistemlerinde bile ligandların yapısı ne olursa olsun (>%99), yüksek verim eldesinden dolayı özellikle bakır katalizli “azid/alkin” klik tepkimeleri son zamanlarda ilgi odağı haline gelmiştir. Kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden; atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), halka

açılma reaksiyonu (ROMP), ve yarı yaşayan katyonik reaksiyonlardan nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP), tersinir ekleme-bölünme zincir transfer polimerizasyon (RAFT), ya da polikondensasyon reaksiyonlarından elde edilen başlangıç polimerlere farklı kimyasal özellikteki oligomer veya polimer yapıların bağlanmasında klik tepkimesi esneklik sağlamaktadır. Dolayısıyla kontrollü polimerizasyon ve klik tepkimeleriyle çeşitli fonksiyonaliteye sahip polimer eldeleri gerçekleştirilmiştir.

Yaşayan anyonik polimerizasyon ve serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarıyla klik tepkimelerin birleştirilmesi birkaç örnekle sınırlıdır. Genel olarak, oluşan sonuç polimerin (ilk fonksiyonlandırma ile ilgili olarak) iyi bir karakterizasyonu için molekül ağırlığı düşük olan ($M_n < 30\ 000\ \text{g/mol}$) polimerlerin kullanıldığı söylenebilir. Klik tepkimelerinin kullanımıyla ana zincirde oluşan triazol birimlerle polimerlerin bir araya gelmesiyle yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilebilir [56].

3. YAPILAN ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Maddeler

1. ε-kaprolakton % 97 (Aldrich)
2. Metil metakrilat (MMA), Merck ürünü olup inhibitöründen temizlemek için % 10'luk NaOH çözeltisi ve saf su ile yıkandıktan sonra CaCl₂ üzerinde bir gece bekletilerek kurutuldu, CaH₂ üzerinden vakumda destillendi
3. Propargil alkol, alkin fonksiyonlu bileşik elde etmek için kullanıldı ve Aldrich firmasından temin edildi.
4. Kalay oktoat Sn(Oct)₂, katalizör olarak kullanıldı.
5. 1 Molar 100 ml'lik nitrik asit çözeltisi,
6. 1 Molar 100 ml'lik seryum amonyum nitrat (Ce(NH₄)₂(NO₃)₆) çözeltisi,
7. N,N,N',N',N'' pentametildietilentriamin (PMDETA): klik tepkimesinde Cu(I) ile birlikte katalizör olarak kullanıldı.
8. Cu(I), klik tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı. Nemden uzaklaştırmak için kullanılmadan önce etüvde 110 °C'de 10 dk bekletildi.
9. Sodyum azit (NaN₃), (Aldrich) alındığı gibi kullanılmıştır.
10. Akriloil klorür,
11. N,N-Dimetilformamid (DMF), 99%, Aldrich ürünü
12. Tetrahidrofuran (THF), Çözücü olarak kullanıldı.
13. 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), Aldrich ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
14. Petrol eteri, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl₂ ile destillenerek kullanıldı.
15. Dietil eter, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl₂ ile destillenerek kullanıldı.
16. Sodyum hidroksit, Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
17. Glisidil metakrilat (GMM), Aldrich ürünü
18. Metanol, Merck ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
19. Epiklorohidrin (ECH), Aldrich ürünü
20. Tetra floro borik asit (HBF₄),
21. Azot -Argon gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup, Erkuloğlu A.Ş.'den alındı.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Isıtıcı Magnetik Karıştırıcı

Heidolph MR 3001 model ısıtıcılı magnetik karıştırıcı sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacı ile kullanılırken Heidolph MR 3002 model ısıtıcılı magnetik karıştırıcı polimerizasyonda sırasında karıştırma ve polimerizasyon sıcaklığını sabit tutmak için kullanıldı.

3.2.2. Vakumlu Etüv

Heraeus Vacutherm VT 6025 model olup, elde edilen başlatıcılar ve polimerler sabit sıcaklık ve basınç altında kurutmak için kullanıldı.

3.2.3. Mantolu Isıtıcı

Medline Scientific Limited MS-ES 305 model ısıtıcılı ve magnetik karıştırıcılı ceket ısıtıcı üzerine destilasyon düzeneği kurularak monomerlerin destilasyonu yapıldı.

3.2.4. Yağ Banyosu

Polimer sentez reaksiyonlarında kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve sıcaklığın homojen dağılımını sağlayan mekanik karıştırıcı sistemi bulunmaktadır. Silikon yağı kullanıldı.

3.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Elde edilen polimerlerin ağırlık ve sayıca ortalama molekül ağırlıklının ölçülmesi amacıyla kullanıldı. Kafkas Üniversitesi Fizikokimya Laboratuar'ında gerçekleştirildi. WatersBreeze marka olup çözücü 1 mL/dk olarak THF kullanıldı. Sistem polistiren standart ile kalibre edildi.

3.2.6. Rotary Evaporator

BUCHI R-200 Model olup, çözücüü çözeltilerden buharlaştırmak için kullanıldı.

3.2.7. NMR Spektrofotometre

İnönü Üniversitesi'nde analizi yapıldı. Cihazlar ¹H-NMR BrukerAvance III HD 600.134 Mhz modeli olup, ¹³C-NMR BrukerAvance III HD 150.918 Mhz modelidir. Organik bileşiklerin vs. yapı aydınlatmalarında kullanıldı.

3.2.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Perkin Elmer Dimaond DSC olup, örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir.

3.2.9. FT-IR Spektrofotometre

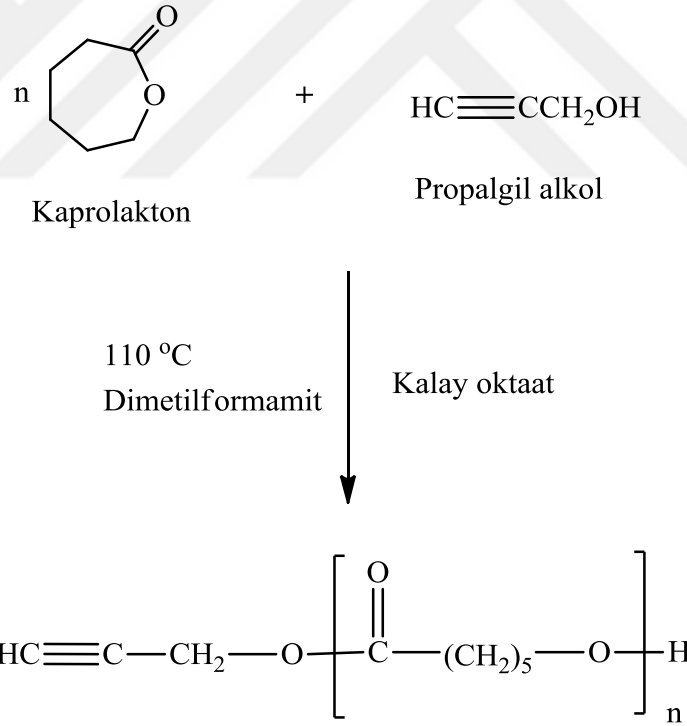
Perkin Elmer Pyris 1 ve Perkin Elmer Spectrum 100 model olup başlangıç maddesinin, sentezlenen makromoleküllerin ve graft kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

3.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.3.1. Halka açılma polimerizasyonu ile ucunda alkin grubu olan polikaprolakton polimer'in eldesi

Bu çalışmada propargil alkol, Sn(Oct)₂ katalizörlüğünde ε-kaprolakton'un halka açılma polimerizasyonu ile alkin grubu ihtiva eden polikaprolakton sentezlenmiştir.

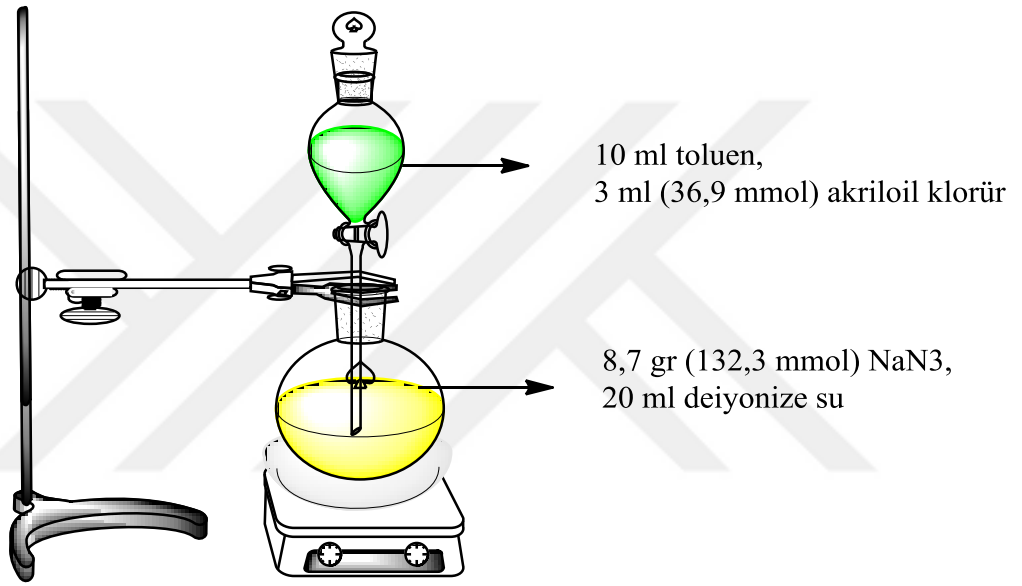
İyice temizlenmiş 25 ml'lik bir balona 10 ml N,N-Dimetilformamid (DMF) çözücüsü konulduktan sonra sırasıyla 0,119 gr (0,294 mmol) kalay oktoat Sn(Oct)₂, 0,1 gr (0,734mmol) propargil alkol ve ε-kaprolakton (ε-CL) 6,707 gr (58,759 mmol) ilave edildi. Argon gazı altında 110 °C de 72 saat karıştırıldı. Karışım soğutulduktan sonra metanol'de çöktürülüp vakum etüvün'de 40 °C'de 24 saat kurutuldu. Verim % 87 dir. Sentez ile ilgili reaksiyon aşamaları Şekil 59'da görülmektedir.



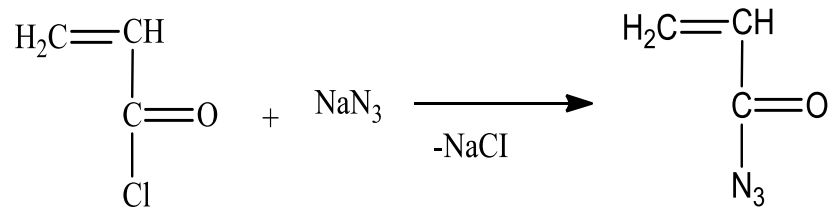
Şekil 59. Alkin grubu olan polikaprolakton polimer'in eldesi

3.3.2. Akriloil azid sentezi

İyice temizlenmiş bir balona 8,7 gr (132,3 mmol) NaN₃, 20 ml deiyonize su içinde karıştırıldı. Başka bir balona 10 ml toluen içine 3 ml (36,9 mmol) akriloil klorür ilave edildikten sonra alttaki balona balon damlatma hunisi yardımıyla damla damla eklendi. Balon buz banyosunda soğutulurak 5 saat karıştırıldı. Organik faz alındı % 30 NaHCO₃ yıkandıktan sonra sodyum sülfat içinde kurutuldu.



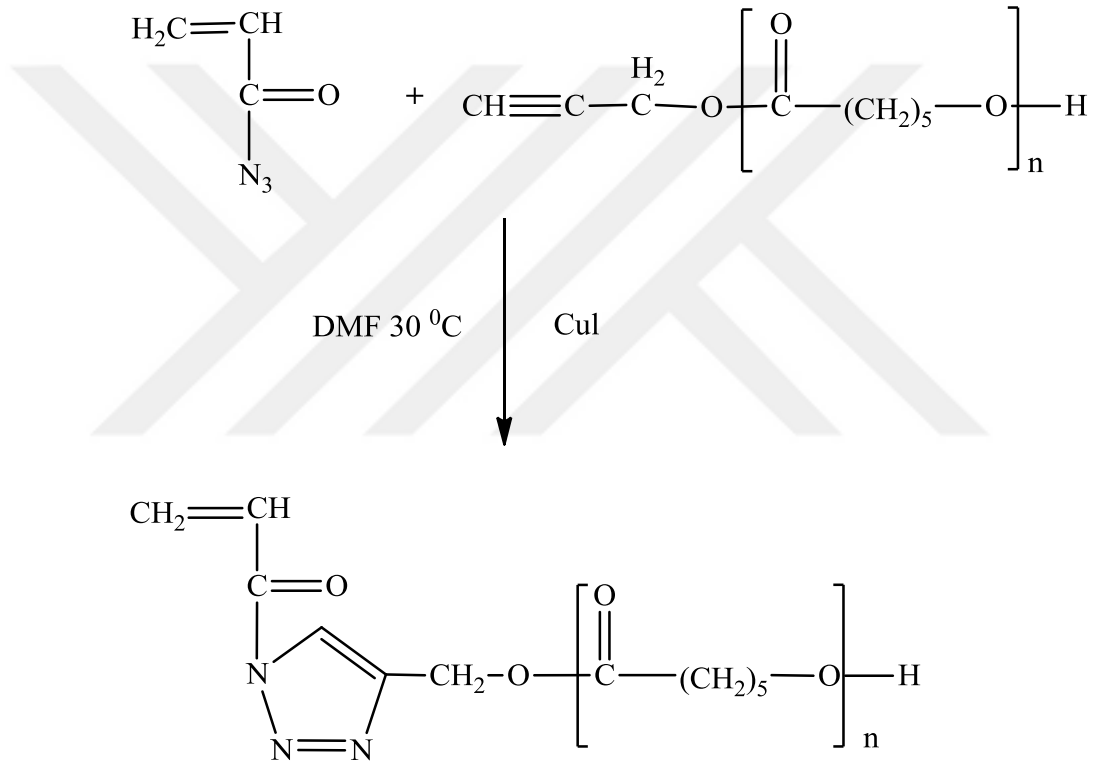
Şekil 60. Akriloil azid sentez düzeneği



Şekil 61. Akriloil azid sentez reaksiyonu

3.3.3. Alkin uçlu polikaprolakton ve açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül sentezi

1,5 ml (0,2 mmol) açıl azid, 0,5 gr (0,2 mmol) alkin grup ihtiva eden polikaprolakton, önceden azot gazından geçirilen 4 ml DMF içerisinde eklendi ve karışımdan 15 dk boyunca azot gazı geçirildi. Daha sonra sırasıyla 3.8 mg (0,02 mmol) CuI ve (0,02 mmol) PMDETA azot gazı altında eklendi ve tepkime 30 °C de 8 saat karıştırıldı. Daha sonra süzülerek metanol de çöktürüldü.



Şekil 62. Alkin uçlu polikaprolakton'un açıl azidle klik tepkimesi



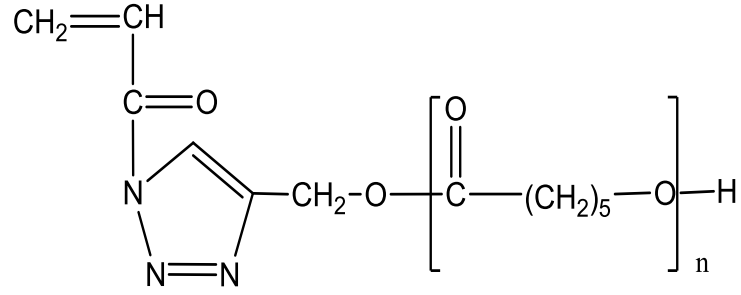
Şekil 63. Alkin uçlu polikaprolakton'un açıl azidle klik tepkimesi ile oluşan ürün'ün resmi

3.3.4. Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin sentezi

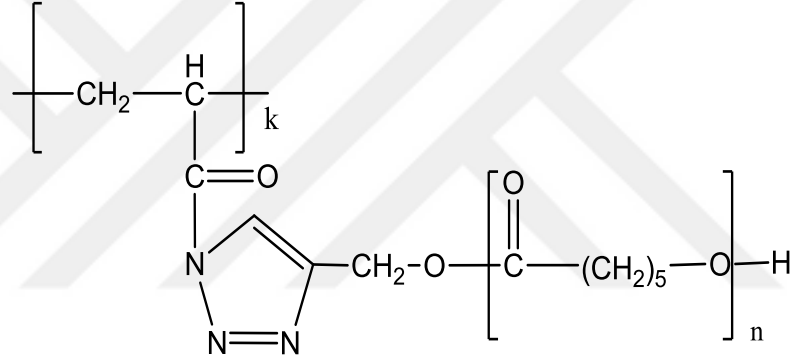
Triazol halkası ihtiva eden makromolekül'den 0,1 gr (0,0025mmol) 1 mg (6 μ mol) AIBN (2,2 Azobisizobütironitril) 2 ml THF (Tetrahidrofur) çözücüsünde 60 °C 2 saat karışıma bırakıldı. Daha sonra metanol'de çöktürülerek vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 64. Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin deney düzeneği fotoğrafı



\downarrow
 AIBN
 60°C



Şekil 65. Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin sentez reaksiyonu

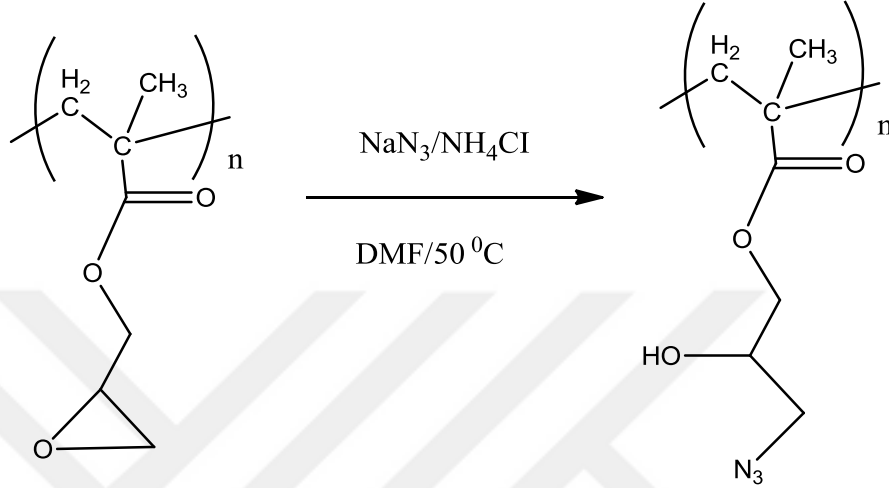
3.3.5. Redoks polimerizasyon tekniği ile alkin gurubu ihtiva eden polimetilmetakrilat sentezi

Bu çalışmada redoks polimerizasyon tekniği ile alkin gurubu ihtiva eden polimetilmetakrilat sentezi amaçlanmıştır.

1,5 gr MMA (14,68 mmol), 0,5 gr propargil alkol (8.91 mmol), 20 ml (1 molar) Nitrik asit çözeltisi, 2ml $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ çözeltisi bir balon etrafı alüminyum folyo ile kapatılarak Sıcaklık 30°C de degaz edilerek bir gün süre ile karışıma bırakıldı. Oluşan ürün metanol çöktürülerek vakum etüvünde kurutuldu. Verim % 82 dir.

3.3.7. Poliglisedil metakrilat'dan azid grup eldesi;

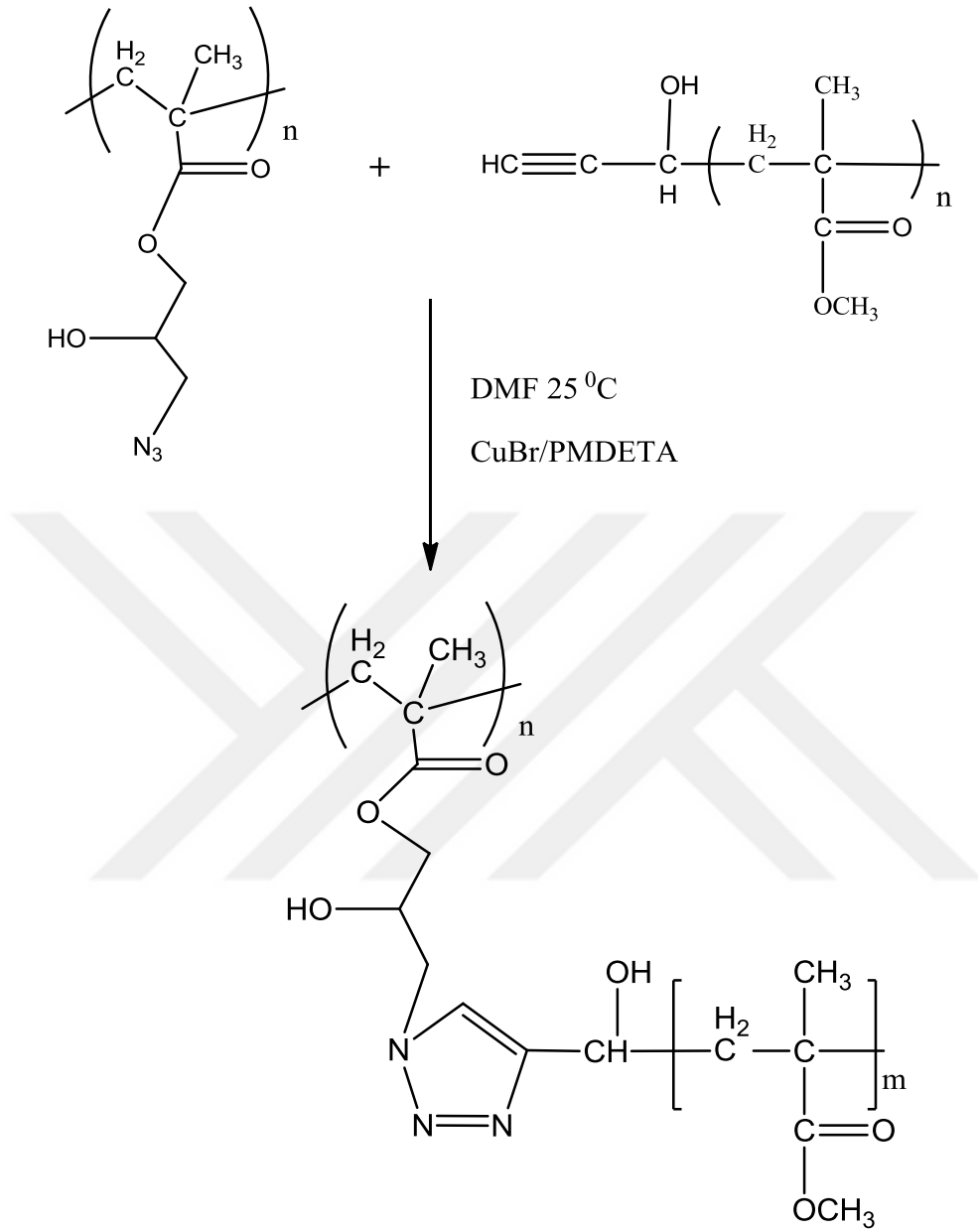
0,7 gr (5 mmol) poliglisedil metakrilat (epoxy grup), 1,3 gr (20 mmol) NaN_3 , 1,07 gr (20 mmol) NH_4Cl 20 ml DMF çözücüsünde 50°C de 48 saat karıştırıldı. Karışım süzülerek metanol de çöktürüldü.



Şekil 68. Azid uçlu Poliglisedil metakrilat sentez reaksiyonu

3.3.8. Poli (metilmetakrilat-graft-glisedilmetakrilat) graft kopolimerin sentezi;

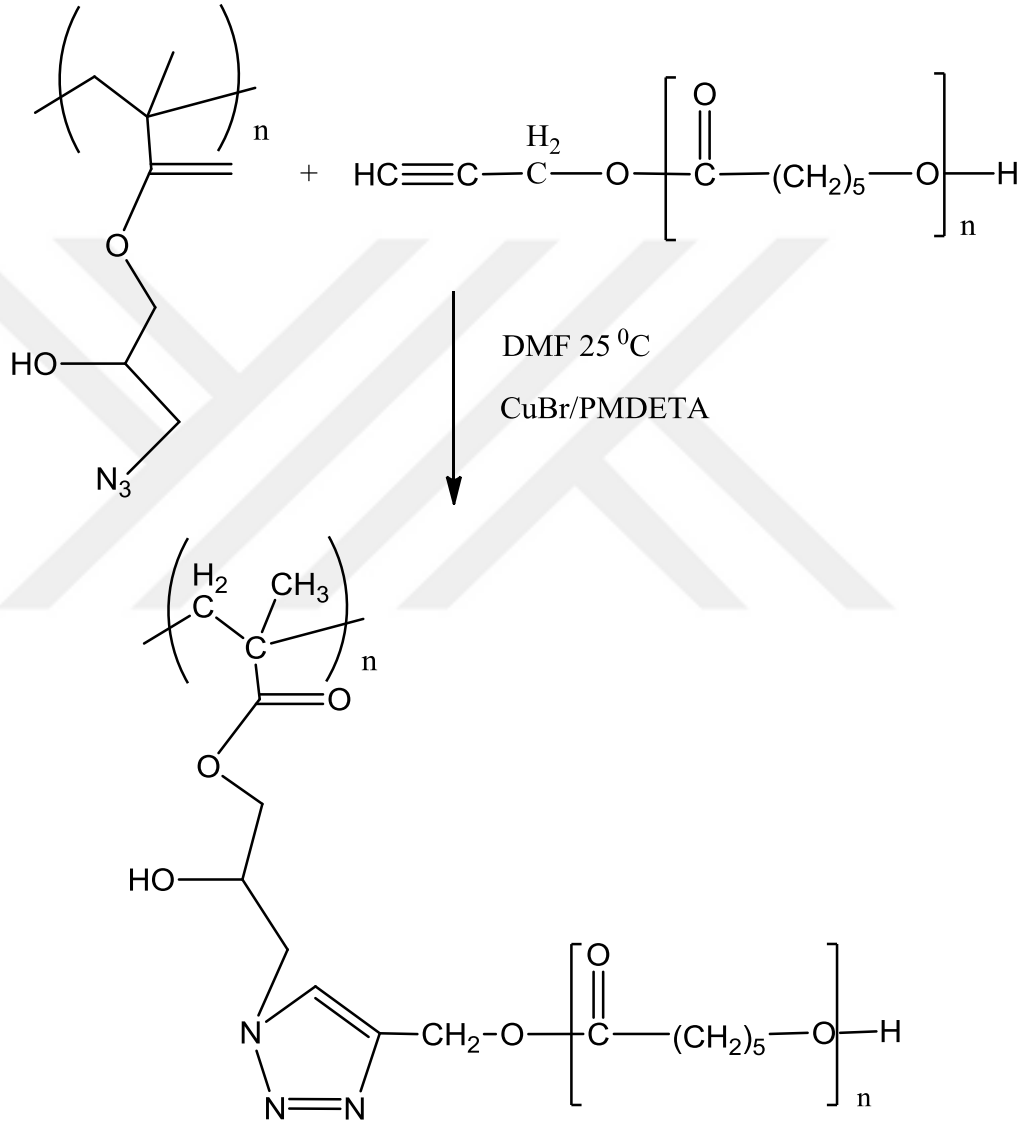
Bir 25 ml balona 1,08 gr ($216\mu\text{mol}$) alkin grup (pMMA), 40 mg ($216\mu\text{mol}$) azid grup (pGA), $45\mu\text{L}$ ($216\mu\text{mol}$) PMDETA, 5 ml DMF içerisine eklendi ve karışımdan 15 dk boyunca azot gazı geçirildi. Daha sonra buz banyosunda yaklaşık olarak yarım saat karıştırıldı. Reaksiyon kabına 31 mg ($216\mu\text{mol}$) CuBr ilave edilerek oda sıcaklığında 48 saat daha karıştırıldı. Karışım soğutulduktan sonra dietileter +petrol eterinde çöktürülüp çeker ocakta kurutulmaya bırakıldı.



Şekil 69. Poli (metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin sentez reaksiyonu

3.3.9. Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin sentezi;

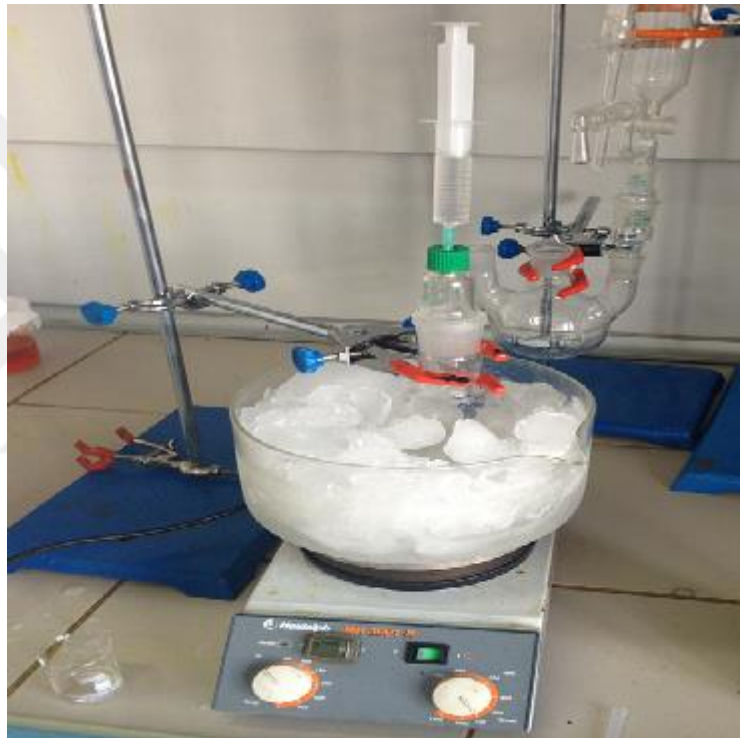
Bir 25 ml balona 340 mg (173 μ mol) alkin grup (pCL), 40 mg (216 μ mol) azid grup (pGA), 36 μ L (173 μ mol) PMDETA, 5 ml DMF bırakılarak buz banyosunda yaklaşık olarak yarım saat karıştırıldı. Daha sonra 24 mg (173 μ mol) CuBr ilave edilerek oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Dietileter +petrol eterinde çöktürüldü.



Şekil 70. Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin sentez reaksiyonu

3.3.10. Katyonik polimerizasyon tekniği ile alkin gurubu ihtiva eden epiklorohidrin'in (ECH) sentezi

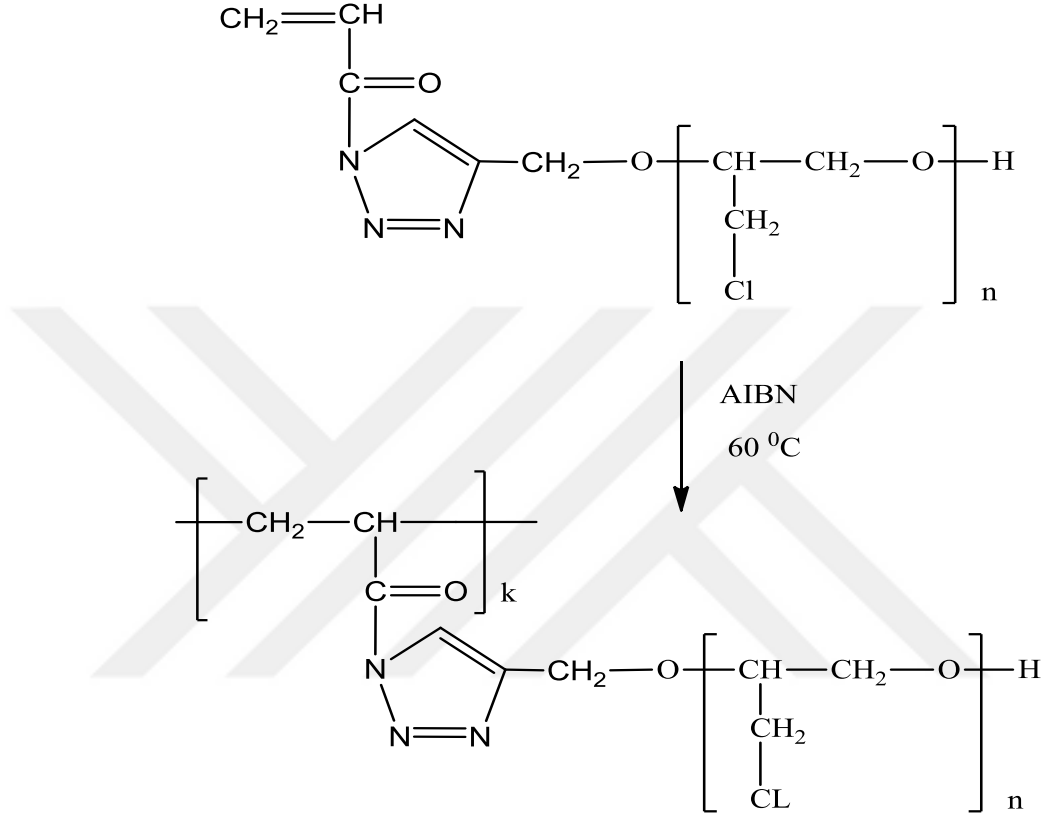
Buz banyosunda bir balona 3 ml (0,05 mmol) propargil alkol, 3 ml HBF_4 , 20 ml diklorometan (DCM) bırakılıp bir müddet karıştıktan sonra 20 ml diklorometan (DCM) 'da çözülmüş 20 ml epiklorohidrin (ECH) yavaş yavaş ilave edildi. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırdıktan sonra çöktürüdü.



Şekil 71. Alkin gurubu ihtiva eden epiklorohidrin'in (ECH) deney düzeneği fotoğrafı

3.3.12. Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin sentezi

Triazol halkası ihtiva eden makromolekül'den 0,1 gr (0,0025mmol) 1 mg (6µmol) AIBN (2,2 Azobisisobütironitril) 2 ml THF (Tetrahidrofuran) çözücüsünde 60 °C 2 saat karışıma bırakıldı. Daha sonra metanolde çöktürüldü.



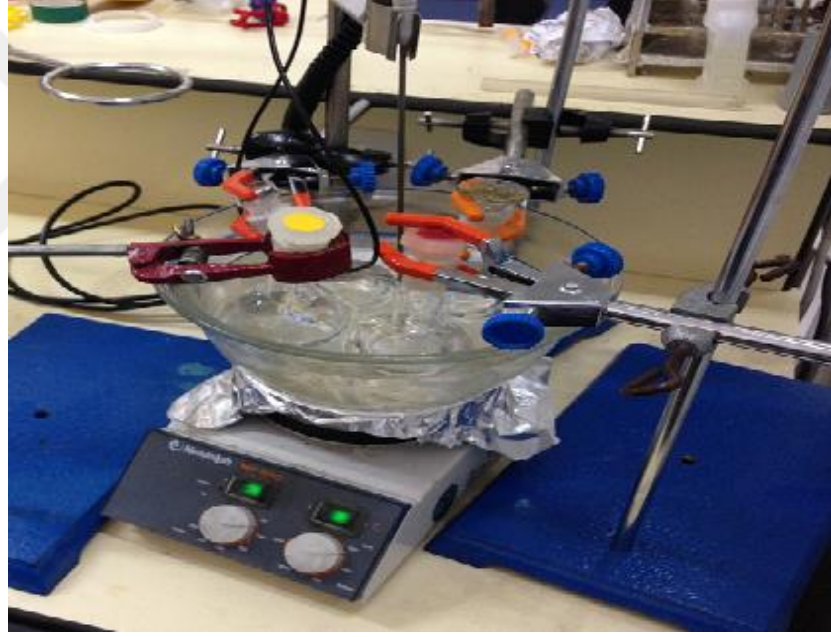
Şekil 74. Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin sentez reaksiyonu

3.3.13. Halka açılma polimerizasyonu ile ucunda alkin grubu olan polimer'in monomer miktarına göre etkisi

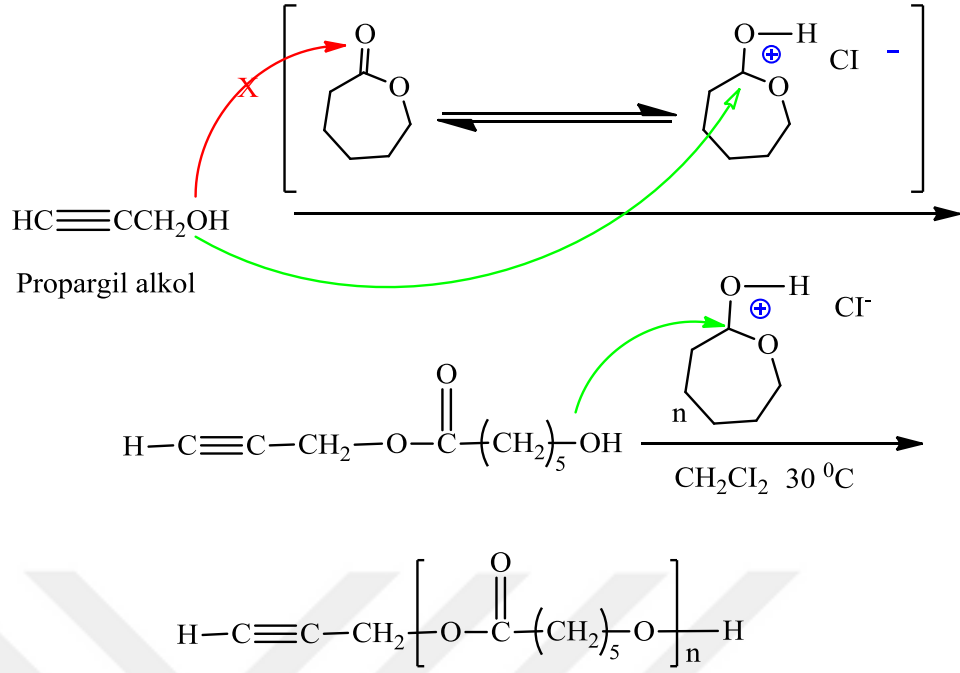
5,7 ml (0,05 mmol) ε-kaprolakton alınarak sırasıyla 50 ml'lik dört adet balona konuldu. Daha sonra bu balonlara 0,36 ml (0,00625 mmol), 0,48 ml (0,008 mmol), 0,72 ml (0,0125 mmol), 1,45 ml (0,025 mmol), propargil alkol ilave edildi. Bunlara ilaveten sırasıyla 2,9 ml, 1,44 ml, 0,96 ml, 0,72 ml Et₂O·HCl kompleks'i konuldu. Çözücü olarak 3,5 ml diklorometan alındı. Argon gazından geçirilip 30 °C yağ banyosunda reaksiyona bırakıldı. 72 saat sonra madde soğuk dietileter + petrol eterinde çöktürüldü. Bir süre bekletildikten sonra dekante edilerek vakum etüvünde kurutuldu.

Balon	Propargil alkol (μmol)	Et ₂ OHCİ ml
BS-1	6,24	0,72
BS-2	8,32	0,96
BS-3	12,48	1,44
BS-4	24,98	2,90

TABLO 3. Farklı oranlarındaki ϵ -kaprolakton'dan sentezlenen alkin grubu olan polimer'in tepkime şartları (ϵ -kaprolakton 0,05 mmol, sıcaklık 30 °C, çözücü 3,5 ml)



Şekil 75. Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin deney düzeneği fotoğrafı



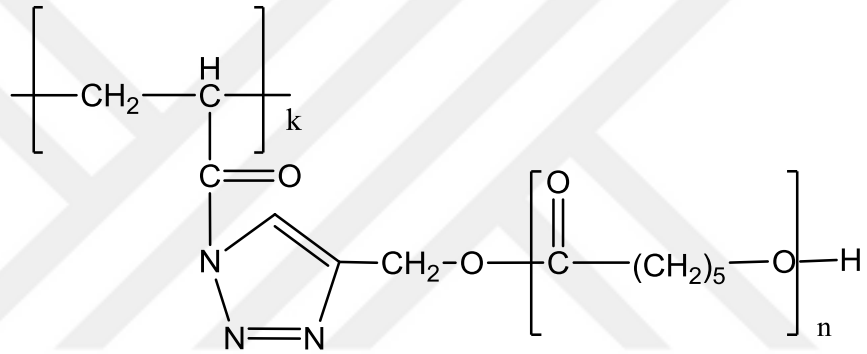
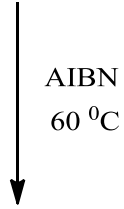
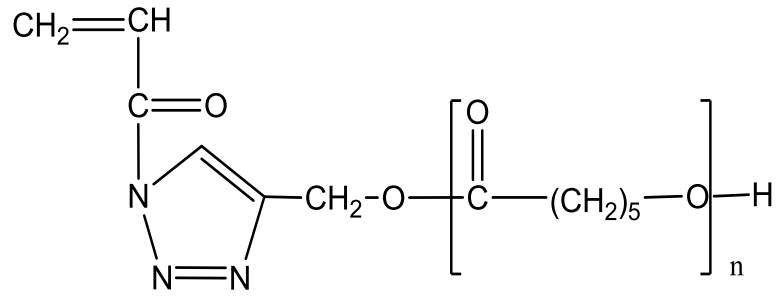
Şekil 76. Alkin grubu olan polikaprolakton polimer'in sentez reaksiyonu

3.3.14. Klık reaksiyonuyla sentezlenen makro monomerden (ES) graft kopolimer sentezi

Beş adet deney tüpüne sırasıyla 0,02 gr (0,008 µmol) , 0,04 gr (0,016 µmol), 0,06 gr (0,024 µmol), 0,08 gr (0,032 µmol), 0,1 gr (0,04 µmol) ES makro molekül, 0,65 µmol AIBN (2,2 Azobisisobütironitril), 2 ml THF (Tetrahidrofuran) çözücüsünde 60 °C 24 saat karışıma bırakıldı. Daha sonra metanolde çöktürüldü.

Kod	Makromolekül(µmol)	Verim gr	% Dönüşüm
ES-1	0,008	0,0140	% 70
ES-2	0,016	0,0322	% 80
ES-3	0,024	0,0490	% 82
ES-4	0,032	0,0663	% 83
ES-5	0,04	0,0850	% 85

TABLO 4. Farklı oranlarındaki makromonomer (ES) kullanılarak klık reaksiyonuyla sentezlenen graft kopolimerlerin tepkime şartları (24 h, THF 2 ml, AIBN 0,65 µmol)



Şekil 77. (ES) graft kopolimer sentez reaksiyonu

4. BULGULAR

4.1. Halka açılma polimerizasyonu ile ucunda alkin grubu olan polikaprolakton polimer'in eldesi

Kaprolakton halka açılması yeni tip blok kopolimer ve grafit kopolimer çeşitlerinin sentezlenmesinde çok kullanılmaktadır. Bu çalışmamızda kaprolakton ve propargil alkolden alınarak $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü varlığında alkin uçlu polikaprolakton sentezlenmiştir. Bu klik reaksiyonu için elde edilen ön basamaktır. Halka açılma polimerizasyon teknikleri arasında katyonik halka açılma polimerizasyonu metoduna uygun olan bir tepkime gerçekleştirilmiştir. Tepkimede ortamın inert olması için argon gazından geçirilmiştir. [67]. Elde edilen alkin uçlu polikaprolakton beyaz katı bir polimer olarak sentezlenmiştir. Halka açılma tepkimesi %87 verimle gerçekleştirildi.

¹H-NMR Spektroskopisi: alkin grubu olan polikaprolakton, Ek şekil 12'de görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm de $-\text{CH}_2$ protonları, 2,3 ppm'de karbonile bağlı $-\text{CH}_2$ protonları 3.6-4, ppm'de görülen $-\text{CH}$ protonları, 4.1 ppm'de oksijene bağlı $-\text{CH}_2$ protonları 4.6 ppm'de alkin uca bağlı yapıya ait $-\text{CH}_2$ protonları görülmektedir.

FT-IR Spektroskopisi: Ek şekil 1'de görülen FT-IR spektroskopisinde (alkin grubu olan polikaprolakton ait infrared spektrumu) $3467,91 \text{ cm}^{-1}$ de görülen pik alkin grubu olan polikaprolakton polimer zincirinin sonundaki alkol pikine aittir. bu pikin şiddetinin düşük olma nedeni halka açılma polimerizasyonu ile oluşan molekül yapısında kıyasla küçük olduğundan yayvan bir pik şiddeti vermiştir. Aynı aynı sebeple 3300 cm^{-1} görülen alkin grubuna ait spekturumlar küçük görülmektedir. Propargil grubunun $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ ve $-\text{C}\equiv\text{C}-$ bandları sırasıyla 3294 cm^{-1} ve 2106 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde $1720,56 \text{ cm}^{-1}$ de karakteristik karbonil pikinin oluştuğunu görmekteyiz. Bu reaksiyonumuzun başarı ile gerçekleştiğinin somut bir örneğidir. $1200-1300 \text{ cm}^{-1}$ görülen C-O ait ve O-H yapılarına aittir.

Ek şekil 23'de verilen GPC analiz sonuçları M_w 23469 ve M_n değeri 21233 gr/ mol olarak bulunmuştur. Halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen alkin uçlu polikaprolakton'un heterojenlik indisi (Hİ) 1,1 değeri bulunmuştur. Polimerizasyon tekniklerinin en önemli amacı düşük heterojenlik indeksine sahip polimer malzemeler üretmektir. Dar moleküler ağırlık dağılımı $M_w/M_n < 1,1$ yani ağırlıkça molekül

ağırlığının (M_w), sayıca molekül ağırlığına (M_n) oranıdır[73]. Literatürde diğer bir ifadesi polidispersitedir (PDI). Yaptığımız çalışmamızda elde ettiğimiz HI değerinin düşük olması alkin uçlu polikaprolaktonun dar moleküler ağırlık dağılımına sahip olduğunun bir kanıtıdır.

4.2. Akriloil azid sentezi

Klik reaksiyonların diğer bir temel kısmını oluşturan açil azid sentezidir. Bu amaçla akriloil klorürden yola çıkılarak sentezi kolay olan akriloil azid sentezlenmiştir. kullanılan NaN_3 yan etkilerinden etkilenmemek için reaksiyonun tamamı çeker ocakta çalışılmıştır.

4.3. Alkin uçlu polikaprolakton'un açil azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül sentezi

Makromoleküler mimaride klik sentez reaksiyonları kullanılarak küçük moleküllerin birleştirilmesi, fonksiyoneldirilmesi ayrıca monomer elde edilmesi yeni tip polimerizasyon tekniklerinin geliştirilmesi için hızla büyüyen bir prosestir. Bu doğrultuda sentezlediğimiz alkin uçlu polikaprolakton ile akriloil klorür kullanılarak sentezlenen azidle klik tepkimesi gerçekleştirildi [67-69].

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi: Triazol halkası ihtiva eden makromoleküle ait Ek şekil 14'de görülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 1-2 ppm de $-\text{CH}_2$ protonları, 2,3 ppm'de karbonile bağlı $-\text{CH}_2$ protonları 3.6-4, ppm'de görülen $-\text{CH}_2$ protonları, 4.1 ppm'de oksijene bağlı $-\text{CH}_2$ protonları 5.1 ppm'de triazol halkasına bağlı $-\text{CH}_2$ 6.5-7 ppm'de alken yapısındaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$, 7.9 ppm'de triazol halkasındaki ve klik reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini gösteren $-\text{CH}$ protonları görülmektedir.

FT-IR Spektroskopisi: Ek şekil 3'de görülen IR spektroskopisinde (triazol halkası ihtiva eden makromoleküle ait infrared spektrumu) $3467,91 \text{ cm}^{-1}$ de Alkin uçlu polikaprolakton'un açil azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün polimer zincirinin sonundaki alkol pikine aittir. Bu pikin şiddetinin düşük olma nedeni halka açılma polimerizasyonu ile oluşan molekül yapısında kıyasla küçük olduğundan yayvan bir pik şiddeti vermiştir. 3000 cm^{-1} civarlarında yer alan karakteristik pik alkanlara ait piki temsil etmektedir. Alkin grubu olan polikaprolakton'a ait infrared spektrumunda uç

alkin gruplarına ait 3280 ve 2120 cm^{-1} civarında görülen bandların kaybolduğu ve aromatik bölgede triazol halkasından kaynaklanan yeni bandın ortaya çıktığı görülmüştür. Azitten kaynaklanan bu pikin 2340 cm^{-1} ortaya çıkması reaksiyonun olduğunu göstermektedir. 1720,56 cm^{-1} de karakteristik karbonil pikini görmekteyiz. 1200-1300 cm^{-1} görülen pik azitten kaynaklanan pike aittir.

Ek şekil 24'de verilen GPC analiz sonuçları M_w değeri 47857 ve M_n değeri 35621 gr/mol olarak bulunmuştur. klik tepkimesiyle oluşan makromolekülün heterojenlik indeksi (HI) 1.34 değeri bulunmuştur.

4.4. Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin sentezi

Sadece yeni tür plastik malzemelerin sentezlenmesi değil, aynı zamanda yeni uygulamaların getirdiği gereklilikleri karşılamak için varolan polimerlerin modifiye edilmesi ayrı bir önem kazanmaktadır. Graft kopolimerizasyon polimer özelliklerini geliştirme metodlarından bir tanesidir. Çeşitli fiziksel ve /veya kimyasal özelliklere sahip iki farklı monomerin değişen oranlarda aynı polimer molekülüne dahil edilmesi bilimsel ve ticari öneme sahip yeni malzemelerin oluşumuna yol açmaktadır [71].

Bu doğrultuda sentezlediğimiz makromonomer kullanılarak serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimer sentezlenmiştir. Serbest radikalik başlatıcılardan AIBN (2,2 Azobisisobütironitril) kullanılmıştır. Elde edilen ürün hafif mavimsi beyaz renkteydi. Saf su ile yıkandıktan sonra ortamda bulunan fazla miktardaki bakır iyonları uzaklaştırıldıktan sonra beyaz katı polimer sentezlendi.

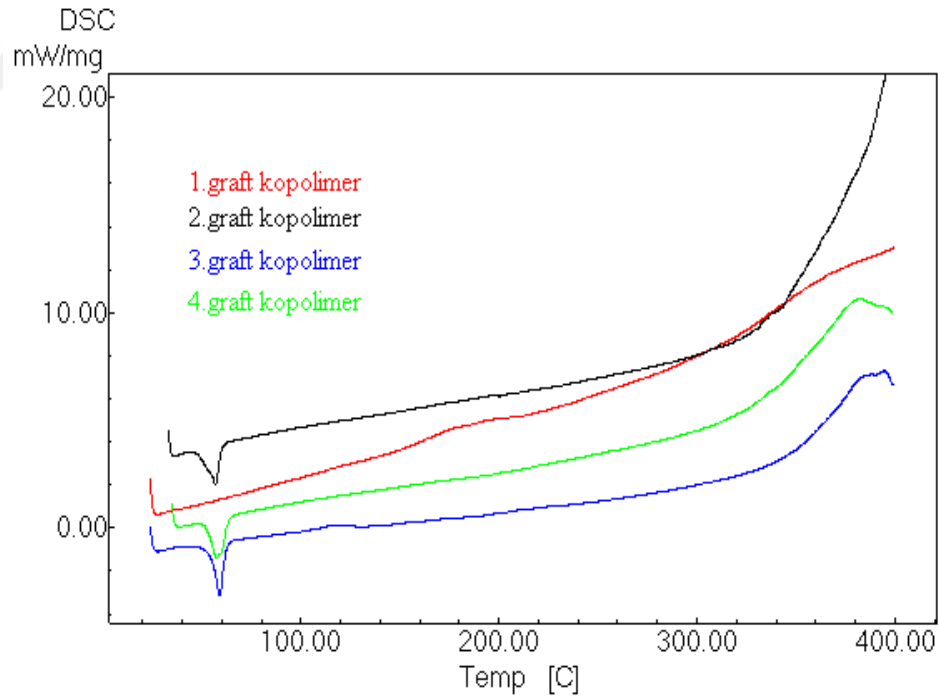
$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi: Triazol halkası ihtiva eden makromoleküle ait Ek şekil 15'de görülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında yaklaşık 1ppm de $-\text{OH}$ protonları, 1-2 ppm de $-\text{CH}_2$ protonları, 2,3 ppm'de karbonile bağlı $-\text{CH}_2$ protonları 3.6 ppm'de görülen polikaprolakton bloğundaki oksijene bağlı $-\text{CH}_2$ protonları, 4.1 ppm'de oksijene bağlı $-\text{CH}_2$ protonları 8,1 ppm'de triazol halkasındaki $-\text{CH}$ protonları görülmektedir. Klik reaksiyonunun gerçekleştiğini bize gösteren triazol halkasındaki $-\text{CH}$ pikinin şiddetinin düşmesinin nedeni molekülün büyümesidir.

FT-IR Spektroskopisi: Ek şekil 4'de görülen FT-IR spektroskopisinde (triazol halkası ihtiva eden makromoleküle ait infrared spektrumu) 3400 cm^{-1} de graft kopolimerin

graft kısmının zincir sonundaki alkol pikine aittir. bu pikin şiddetinin düşük olma nedeni halka açılma polimerizasyonu ile oluşan molekül yapısında kıyasla küçük olduğundan yayvan bir pik şiddeti vermiştir. 3000 cm^{-1} civarlarında yer alan karakteristik pik alkanlara ait piki temsil etmektedir. Triazol halkası üzerinde bulunan –C-N- yapısından dolayı 2165 cm^{-1} 2341 cm^{-1} ortaya çıkması reaksiyonun olduğunu göstermektedir. $1720,56\text{ cm}^{-1}$ de karakteristik karbonil pikini görmekteyiz. $1200-1300\text{ cm}^{-1}$ görülen pik azitten kaynaklanan pike aittir.

Ek şekil 25’de verilen GPC analiz sonuçları Mw değeri 54271 ve Mn değeri 45604 gr/mol olarak bulunmuştur. klik tepkimesiyle oluşan makromolekülün heterojenlik indeksi (Hİ) 1.13 değeri bulunmuştur. Serbest radikalik polimerizasyon sonucu oluşan graft kopolimerin moleküler ağırlığı beklenildiği şekilde artmıştır.

DSC Analizi: Ek şekil 43’de görülen DSC İncelendiğinde faz geçişi görülmektedir. Poli(akrilol klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimer polimerine ait $T_g = 29\text{ }^\circ\text{C}$ değeri şeklinde hesaplanmıştır.



Şekil 78. Graft kopolimerlere ait DSC analizleri

4.5. Redoks polimerizasyon tekniği ile alkin gurubu ihtiva eden polimetilmetakrilat sentezi

Redoks sistemleri geniş ölçüde radikal polimerizasyonunda baslatıcılar gibi kullanılır ve çok kısa sürede sonuç alınır. Diğer metotlarla karşılaştırıldığında çok ılıman sıcaklıklarda işlem yapılması başlıca avantajıdır (Isıl başlama için 30 kcal/mol, aktivasyon enerjisi ise 10-20 kcal/mol gibi düşüktür). Bu da olası yan reaksiyonları minimum hale getirebileceğini gösterir. Bir hidroksil ya da karboksil grup içeren indirgen ile birlesen Ce(IV) ya da permanganat daha sıklıkla kullanılan baslatıcılarıdır [41]. Bu çalışmada redoks polimerizasyon tekniği ile alkin gurubu ihtiva eden polimetilmetakrilat sentezlendi. MMA ve propargil alkol ile $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ katalizörlüğün'de kapalı bir ortamda reaksiyon iyi bir verimle gerçekleştirildi. Polimer Jel-geçirgenlik kromatografisi (GPC), FT-IR ve 1H -NMR spektroskopileri ile aydınlatıldı.

1H -NMR Spektroskopisi: alkin grubu olan polimetilmetakrilat, Ek şekil 13'de görülen 1H -NMR spektrumlarında 0-1 ppm de $-CH_3$ protonları, 1-2 ppm de $-CH_2$ protonları, 2,3 ppm'de alkin uçtaki $-CH$ protonları 3.6-4, ppm'de görülen $-OH$ protonları görülmektedir.

FT-IR Spektroskopisi: Ek şekil 2'de görülen FT-IR spektroskopisinde (alkin gurubu ihtiva eden polimetilmetakrilata ait infrared spektrumu) $3467,91\text{ cm}^{-1}$ de görülen pik alkin grubu olan polimetilmetakrilat polimer zincirindeki alkol pikine aittir. Propargil grubunun $H-C\equiv C$ ve $-C\equiv C-$ bandları sırasıyla 3396 cm^{-1} ve 2233 cm^{-1} ' de gözlemlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde $1720,56\text{ cm}^{-1}$ de karakteristik karbonil pikinin oluştuğunu görmekteyiz. Bu reaksiyonumuzun başarı ile gerçekleştiğinin somut bir örneğidir. $1300-1400\text{ cm}^{-1}$ görülen $-C-H$ ait ve $-O-H$ yapılarına aittir.

Ek şekil 26'da verilen GPC analiz sonuçları M_w 52486 ve M_n değeri 39801 gr/ mol olarak bulunmuştur.

4.6. Poliglisidil metakrilat sentezi

Serbest radikal oluşumu ile başlayan ve zincir tepkimesi niteliği taşıyan katılma polimerizasyonu için zincir polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu adları

da kullanılmaktadır [70]. Bu polimerizasyonda monomer katan aktif merkezler, serbest radikal karakterindedir. Serbest radikaller, kimyasal maddeler veya fiziksel etkenler kullanılarak üretilir. Glisidil metakrilat ve serbest radikal başlatıcı olarak AIBN (2,2 Azobisisobütironitril) kullanıldı ve poliglisisidil metakrilat polimerizasyonu gerçekleştirildi.

¹H-NMR Spektroskopisi: Poliglisisidil metakrilat'ın Ek şekil 16'de görülen CDCl₃ çözücüsünde ¹H-NMR spektrumunda bileşiğinin yapısındaki karakteristik protonların rezonans sinyalleri görülmektedir. 0-1 ppm de -CH₃ protonları, 1-2 ppm de -CH₂ protonları, 2,7 ppm'de halkalı yapıdaki -CH₂ protonları 3,4 ppm'de görülen -CH protonları 3,7-4,3 ppm de - CH₂ protonları görülmektedir.

FT-IR Spektroskopisi: Ek şekil 5'de görülen FT-IR spektroskopisinde (Poliglisisidil metakrilat'a ait infrared spektrumu) 2998,73 cm⁻¹ de görülen pik -C-H dir. IR spektrumu incelendiğinde 1723,00 cm⁻¹ de karakteristik karbonil pikinin oluştuğunu görmekteyiz. 1480,85 cm⁻¹ -CH₂ ve 1144,78 görülen pik halkalı yapıdaki -C-O-C- (ester gerilme) spektrumdur. 991.29 cm⁻¹ görülen -C-H yapılarına aittir.

Ek şekil 27'de verilen GPC analiz sonuçları Mw 52320 ve Mn değeri 40875 gr/ mol olarak bulunmuştur. Kontrollü polimerizasyon tekniklerinin en önemli amacı düşük heterojenlik indeksine sahip polimer malzemeler üretmektir. Dar moleküler ağırlık dağılımı M_w/M_n <1,1 yani ağırlıkça molekül ağırlığının (M_w), sayıca molekül ağırlığına (M_n) oranıdır [73]. Poliglisisidil metakrilat heterojenlik indisi (Hİ) 1.29 değeri bulunmuştur.

4.7. Poliglisisidil metakrilat'dan azid grup eldesi

Klik reaksiyonların diğer bir temel kısmını oluşturan açıl azid sentezidir. Bu amaçla poliglisisidil metakrilat ile NaN₃ ve NH₄Cl katalizörlüğünde azid uçlu poliglisisidil metakrilat sentezlendi.

¹H-NMR Spektroskopisi: Azid uçlu poliglisisidil metakrilat ait Ek şekil 17'de görülen ¹H-NMR spektrumlarında yaklaşık 1ppm de -CH₃ protonları, 2,4 ppm de -CH₂ protonları, 2,8 ppm'de azid uca bağlı -CH₂ protonları 3,5 ppm'de görülen -OH protonları, yaklaşık 3,8 ppm'de -CH protonları 4,1 ppm'de oksijene bağlı -CH₂

protonları görülmektedir. 3.5 ppm'de görülen –OH protonları görülmesi halkalı yapının bozulduğu ve azittin yapıya katıldığına kanıttır.

FT-IR Spektroskopisi: Ek şekil 6'de görülen FT-IR spektroskopisinde (Azid uçlu poliglisidil metakrilat ait infrared spektrumu) 3387,58 cm⁻¹ de azittin bağlanmasıyla halkalı yapının bozulması sonucu oluşan alkol pikine aittir. Poliglisidil metakrilat IR spektroskopisinde bu pikin olmaması ve bu yapıda ortaya çıkması tepkimenin gerçekleştiğinin kanıtıdır. 3000 cm⁻¹ civarlarında yer alan karakteristik pik alkanlara ait piki temsil etmektedir. Yapıda bulunan –C-N- dolayı 2096,65 cm⁻¹ 2034,89 cm⁻¹ ortaya çıkması reaksiyonun olduğunu göstermektedir. 1720,56 cm⁻¹ de karakteristik karbonil pikini görmekteyiz. Yaklaşık olarak 1440 cm⁻¹ görülen pik -CH pikidir. 1200-1300 cm⁻¹ görülen pik azitten kaynaklanan pike aittir.

Ek şekil 28'de verilen GPC analiz sonuçları Mw değeri 55786 ve Mn değeri 46032 gr/mol olarak bulunmuştur. Klik tepkimesiyle oluşan makromolekülün heterojenlik indisi (Hİ) 1,2 değeri bulunmuştur.

4.8 Poli (metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin sentezi

Alkin uç olarak sentezlediğimiz polimetilmetakrilat ve azid uç olarak sentezlediğimiz poliglisidil metakrilat bakır katalizörlüğünde klik tepkimesiyle Poli(metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimer sentezlenmiştir. Bilindiği üzere blok ve graft kopolimerler, birçok bileşenden oluşan yeni polimerik malzeme olarak kullanımları açısından büyük bir önem kazanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Poli(metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimer sentezlenmiştir. Elde ettiğimiz bu malzeme yeşilimsi beyaz ve katı bir maddedir.

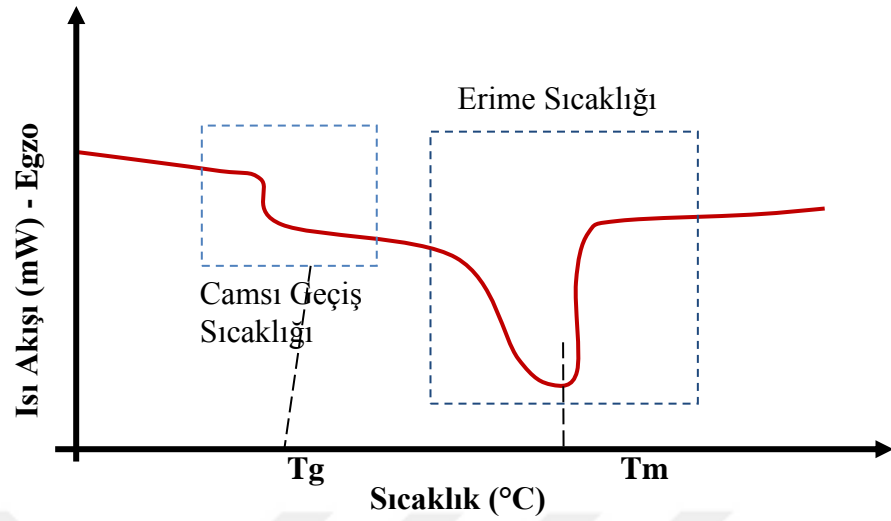
¹H-NMR Spektroskopisi: Triazol halkası ihtiva eden Poli(metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimere ait Ek şekil 18'de görülen ¹H-NMR spektrumlarında yaklaşık 0,8 ppm de polimer zinciri üzerindeki –CH₂ ve –CH₃ protonlarını, 1 ppm de –CH₃ protonlarını, 1,7 ppm de metilmetakrilat kısmındaki –CH₂ protonları, 2-3 ppm de triazol halkasının yakın –OH protonlarını, 3,4 ppm de metilmetakrilat kısmındaki –CH₃ protonları, 3,6-,3,8 ppm'de oksijene bağlı –CH₂ protonları, 5,6 ppm'de görülen triazol halkasındaki –CH protonları görülmektedir. Klik reaksiyonunun gerçekleştiğini bize

gösteren triazol halkasındaki -CH pikinin şiddetinin düşmesinin nedeni molekülün büyümesidir.

FT-IR Spektroskopisi: Ek şekil 7’de görülen FT-IR spektroskopisinde (triazol halkası ihtiva eden Poli(metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimere ait infrared spektrumu) 3460 cm^{-1} de graft kopolimerin graft kısmının alkollere ait yayvan piktir. 3000 cm^{-1} civarlarında yer alan karakteristik pik alkanlara ait piki temsil etmektedir. Triazol halkası üzerinde bulunan -C-N- yapısından dolayı 2359 cm^{-1} 2191 cm^{-1} ortaya çıkması reaksiyonun olduğunu göstermektedir. $1720,56\text{ cm}^{-1}$ de karakteristik karbonil pikini görmekteyiz. $1200-1300\text{ cm}^{-1}$ görülen pik azitten kaynaklanan pike aittir.

Ek şekil 29’da verilen GPC analiz sonuçları M_w değeri 65260 ve M_n değeri 59488 gr/mol olarak bulunmuştur. Klik tepkimesiyle oluşan makromolekülün heterojenlik indeksi (HI) 1,1 değeri bulunmuştur. Polimerizasyon tekniklerinin en önemli amacı düşük heterojenlik indeksine sahip polimer malzemeler üretmektir. Dar moleküler ağırlık dağılımı $M_w/M_n < 1,1$ yani ağırlıkça molekül ağırlığının (M_w), sayıca molekül ağırlığına (M_n) oranıdır [73]. Literatürde diğer bir ifadesi polidispersitedir (PDI). Yaptığımız çalışmamızda elde ettiğimiz HI değerinin düşük olması alkin uçlu polikaprolaktonun dar moleküler ağırlık dağılımına sahip olduğunun bir kanıtıdır. Klik tepkimesi sonucu oluşan graft kopolimerin moleküler ağırlığı beklenildiği şekilde artmıştır.

DSC Analizi: Yarı-kristal yapının içindeki kristalleşen zincirler erime noktası (T_m) ile tanımlanırken; amorf termoplastikler, ya da termoplastiklerin amorf kısımları ise camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ismi verilen, camsı (sert) davranıştan kauçuğumsu (yumuşak) davranışa geçiş sıcaklığı ile tanımlanırlar. Erime noktasının üzerine çıkıldığında, polimerde bulunan kristal yapının hepsi erimiş olur ve sadece amorf yapı kalır. Termoplastikler her iki tip yapıyı gösterebilmelerine rağmen, birçok termoplastik polimer kristalleşemez ve sadece amorf yapıya sahiptir.



Şekil 79. DSC analizi genel sıcaklık geçişleri

Ek şekil 44'de görülen DSC İncelendiğinde faz geçişleri görülmektedir. Poli(metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimer polimerine ait $T_g = 19\text{ }^{\circ}\text{C}$ değeri $T_m = 323\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerleri şeklinde hesaplanmıştır.

4.9. Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin sentezi

Alkin uç olarak sentezlediğimiz polikaprolakton ve azid uç olarak sentezlediğimiz poliglisidil metakrilat bakır katalizörlüğünde klik tepkimesiyle Poli(kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimer sentezlenmiştir. Klasik monomerlerin yapısında bulunan özelliklerin 1,2,3 triazol alt birimlerinin kullanılarak fonksiyonellendirilmesi ile elde edilecek polimerlerin çeşitliliği artmakta üstün özelliklere sahip yapılar elde edilmesi mümkün olmaktadır. Klik tepkimesiyle sentezlediğimiz Poli(kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimer bu özellikleri taşımaktadır.

¹H-NMR Spektroskopisi: Triazol halkası ihtiva eden Poli(kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimere ait Ek şekil 19'da görülen ¹H-NMR spektrumlarında yaklaşık 1,2 ppm de graft kısmındaki-CH₂ protonlarını, 1,3 ppm de polimer zinciri üzerindeki -CH₃ protonlarını, 1,7 ppm de polikaprolakton kısmındaki -CH₂ protonları,

3,2 ppm de triazol halkasının bağı - CH₂ protonlarını, 3,3 ppm de triazol halkasının yakın -OH protonlarını, 3,3-4 ppm'de oksijene bağı -CH₂ protonları, 8,1 ppm'de görülen triazol halkasındaki -CH protonları görülmektedir. Graft kopolimerin 1HNMR spektrumunda iki polimer bloğu arasındaki triazol protonları 5.2-5.6 ve 8.1 ppm de gözlemlendi. Klik reaksiyonunun gerçekleştiğini bize gösteren triazol halkasındaki -CH pikinin şiddetinin düşmesinin nedeni molekülün büyümesidir.

FT-IR Spektroskopisi: Ek şekil 9'de görülen FT-IR spektroskopisinde (triazol halkası ihtiva eden Poli(kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimere ait infrared spektrumu) 3394 cm⁻¹ de graft kopolimerin graft kısmının alkollere ait yayvan piktir. Triazol halkası üzerinde bulunan -C-N- yapısından dolayı 2357 cm⁻¹ 2216 cm⁻¹ ortaya çıkması reaksiyonun olduğunu göstermektedir. 1720,56 cm⁻¹ de karakteristik karbonil pikini görmekteyiz. 1200-1300 cm⁻¹ görülen pik azitten kaynaklanan pike aittir.

Ek şekil 30'da verilen GPC analiz sonuçları Mw değeri 67521 ve Mn değeri 62907 gr/mol olarak bulunmuştur. klik tepkimesiyle oluşan makromolekülün heterojenlik indiksi (HI) 1.07 değeri bulunmuştur. Polimerizasyon tekniklerinin en önemli amacı düşük heterojenlik indeksine sahip polimer malzemeler üretmektir. Dar moleküler ağırlık dağılımı Mw/Mn <1,1 yani ağırlıkça molekül ağırlığının (Mw), sayıca molekül ağırlığına (Mn) oranıdır[73]. Literatürde diğer bir ifadesi polidispersitedir (PDI). Yaptığımız çalışmamızda elde ettiğimiz HI değerinin düşük olması alkin uçlu polikaprolaktonun dar moleküler ağırlık dağılımına sahip olduğunun bir kanıtıdır. Klik tepkimesi sonucu oluşan graft kopolimerin moleküler ağırlığı beklenildiği şekilde artmıştır.

Ek şekil 45'de görülen DSC İncelendiğinde faz geçişleri görülmektedir. Poli(metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimer polimerine ait Tg = 14°C değeri Tm= 315 °C değerleri şeklinde hesaplanmıştır.

4.10. Katyonik polimerizasyon tekniği ile alkin gurubu ihtiva eden poliepiklorohidrin'in (PECH) sentezi

Halka açılma polimerizasyonu ile siklik bir monomer olan epiklorohidrin'in (ECH) ile propargil alkol'un polimerleşmesi sağlanmıştır. Burada klik tepkimesinin alkin kısmını elde edilmiştir. Propargil alkol, katyonik bir katalizör olan HBF₄ vasıtasıyla

poliepiklorohidrin (PECH) elde edildi. HBF_4 başlatıcı ve katalizörün doğrudan halkayı açtığı ve oluşan katyonik merkezin başka bir epiklorohidrin'in tepkimeye girerek polimerizasyon reaksiyonunu gerçekleştirdi. Klik tepkimesinin alkin uç kısmını içeren poliepiklorohidrin (PECH) %89 verimle gerçekleştirildi.

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi: Alkin grubu olan poliepiklorohidrin (PECH), Ek şekil 20'de görülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 2-3 ppm'de alkin uçtaki $-\text{CH}$ ve klora bağlı $-\text{CH}$ protonları 3.2 ppm'de görülen $-\text{OH}$ protonları, 3.5 ppm'de klora bağlı $-\text{CH}$ protonları 3,7 ppm'de poliepiklorohidrin (PECH) kısmındaki $-\text{CH}_2$ protonları ve alkin uç kısmındaki $-\text{CH}_2$ protonları görülmektedir. Pik şiddetleri dikkate alındığında poli epiklorohidrin üzerindeki $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$ protonları şiddetli çıkmıştır. Çünkü makromolekül yapısında tekrar eden birim üzerinde sayıca çokluğundan dolayı olduğu düşünülmektedir.

FT-IR Spektroskopisi: Ek şekil 9'da görülen FT-IR spektroskopisinde (alkin grubu olan poliepiklorohidrin (PECH) ait infrared spektrumu) 3490 cm^{-1} de görülen pik alkin grubu olan poliepiklorohidrin (PECH) polimer zincirinin sonundaki alkol pikine aittir. Aynı 3293 cm^{-1} görülen alkin grubuna ait spekturum görülmektedir. Propargil grubunun $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}$ ve $-\text{C}\equiv\text{C}-$ bandları sırasıyla 3295 cm^{-1} ve 2100 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. $1200-1300\text{ cm}^{-1}$ görülen C-H yapılarına aittir. IR spektrumu incelendiğinde 1019 cm^{-1} de C-O eter gerilmeleri oluştuğunu görmekteyiz. poliepiklorohidrin (PECH) yapısında bulunan $-\text{C-Cl}$ piki 747 cm^{-1} de görülmüştür. Bu reaksiyonumuzun başarı ile gerçekleştiğinin desteklemektedir.

Ek şekil 31'de verilen GPC analiz sonuçları M_w 39951 ve M_n değeri 29189 gr/ mol olarak bulunmuştur. Halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen alkin uçlu polikaprolakton'un heterojenlik indikisi (HI) 1,3 değeri bulunmuştur.

4.11. Alkin uçlu poliepiklorohidrin'in (PECH) açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül sentezi

Alkin uç olarak sentezlediğimiz poliepiklorohidrin'in (PECH) ve azid uç olarak sentezlediğimiz akriloil klorür kullanılarak bakır katalizörlüğünde klik tepkimesiyle triazol halkası içeren bir vinil makromonomer sentezi gerçekleştirildi. Klik reaksiyonu ile elde edilecek monomerlerin kullanılması ile farklı mimariye sahip polimer sentezine

imkân vermesinin yanında klik reaksiyonu neticesinde oluşan triazol halkasının üstün özelliklerinden yararlanıldı.

¹H-NMR Spektroskopisi: Triazol halkası ihtiva eden makromonomer'e ait Ek şekil 21'de görülen ¹H-NMR spektrumlarında 3,3 ppm'de poliepioklorohidrin'in (PECH) kısmındaki –CH ve klora bağlı –CH₂ protonları 3.4 ppm'de görülen –OH protonları, 4,2 ppm'de oksijene bağlı CH₂ protonları, 5.3 ppm'de –C-H ve –CH₂ protonları, 8,1 ppm'de triazol halkasındaki ve tepkimenin gerçekleştiğini bize gösteren –CH protonları görülmektedir.

FT-IR Spektroskopisi: Ek şekil 10'da görülen FT-IR spektroskopisinde (Triazol halkası ihtiva eden makromonomer'e ait infrared spektrumu) 3490 cm⁻¹ de görülen pik alkol pikine aittir. Aynı 3293 cm⁻¹ görülen alkin gurubuna ait spekturum görülmektedir. 2100 cm⁻¹ de triazol halkası üzerinde bulunan –C-N- yapısından dolayı gözlemlenmiştir. 1700 cm⁻¹ görülen pik C=C yapılarına aittir. IR spektrumu incelendiğinde 1621 cm⁻¹ de karakteristik karbonil pikini görmekteyiz. 1200-1300 cm⁻¹ görülen pik azitten kaynaklanan pike aittir. poliepioklorohidrin (PECH) yapısında bulunan –C-Cl piki 746 cm⁻¹ de görülmüştür. Bu reaksiyonumuzun başarı ile gerçekleştiğinin desteklemektedir.

Ek şekil 32'de verilen GPC analiz sonuçları Mw değeri 43206 ve Mn değeri 31136 gr/mol olarak bulunmuştur. klik tepkimesiyle oluşan makromolekülün heterojenlik indiksi (HI) 1.3 değeri bulunmuştur.

4.12. Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin sentezi

Triazol halkası ihtiva eden makromolekül ile AIBN katalizörlüğünden Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimer sentezlendi. Graft kopolimer yapısı ¹H NMR, FT-IR, GPC ve DSC analiz yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

¹H-NMR Spektroskopisi: : Triazol halkası ihtiva eden Poli(akriloil klorür-graft-epiklorohidrin) graft kopolimerine ait Ek şekil 22'de görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1,7-2,5 ppm'de graft kopolimerin ana zincirideki –C-H protonları, yaklaşık olarak 3 ppm'de graft kopolimerin graft kısmındaki –C-H protonları, 3,5 ppm'de poliepioklorohidrin'in (PECH) kısmındaki –CH ve klora bağlı –CH₂ protonları, 4

ppm'de görülen –OH protonları, 5,2 ppm'de oksijene bağlı CH₂ protonları, 8 ppm'de triazol halkasındaki ve tepkimenin gerçekleştiğini bize gösteren –CH protonları görülmektedir. Bu pikin şiddetinin düşme nedeni serbest radikalik polimerizasyonuyla oluşan graft kopolimerin moleküler ağırlığının artışı görülmektedir.

FT-IR Spektroskopisi: Ek şekil 11'de görülen FT-IR spektroskopisinde (Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerine ait infrared spektrumu) 3490 cm⁻¹ de görülen pik alkol pikine aittir. Aynı 3293 cm⁻¹ görülen alkin gurubuna ait spektrum görülmektedir. 2300 cm⁻¹ de triazol halkası üzerinde bulunan –C-N- yapısından dolayı gözlemlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde 1714 cm⁻¹ de karakteristik karbonil pikini görmekteyiz. 1200-1300 cm⁻¹ görülen pik azitten kaynaklanan pike aittir. 1084 cm⁻¹ de C-O ester gerilmeleri oluştuğunu görmekteyiz. poliepiklorohidrin (PECH) yapısında bulunan –C-Cl piki 743 cm⁻¹ de görülmüştür. Bu reaksiyonumuzun başarı ile gerçekleştiğinin desteklemektedir.

Ek şekil 33'de verilen GPC analiz sonuçları Mw değeri 60304 ve Mn değeri 42041 gr/mol olarak bulunmuştur. Klik tepkimesiyle oluşan makromolekülün heterojenlik indeksi (Hİ) 1,4 değeri bulunmuştur. Polimerizasyon tekniklerinin en önemli amacı düşük heterojenlik indeksine sahip polimer malzemeler üretmektir. Dar moleküler ağırlık dağılımı Mw/Mn <1,1 yani ağırlıkça molekül ağırlığının (Mw), sayıca molekül ağırlığına (Mn) oranıdır[73]. Literatürde diğer bir ifadesi polidispersitedir (PDI). Yaptığımız çalışmamızda elde ettiğimiz HI değerinin düşük olması alkin uçlu polikaprolaktonun dar moleküler ağırlık dağılımına sahip olduğunun bir kanıtıdır. Klik tepkimesi sonucu oluşan graft kopolimerin moleküler ağırlığı beklenildiği şekilde artmıştır.

Ek şekil 46'da görülen DSC İncelendiğinde faz geçişleri görülmektedir. Poli(metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimer polimerine ait Tg = 16 °C değeri Tm= 325 °C değerleri şeklinde hesaplanmıştır.

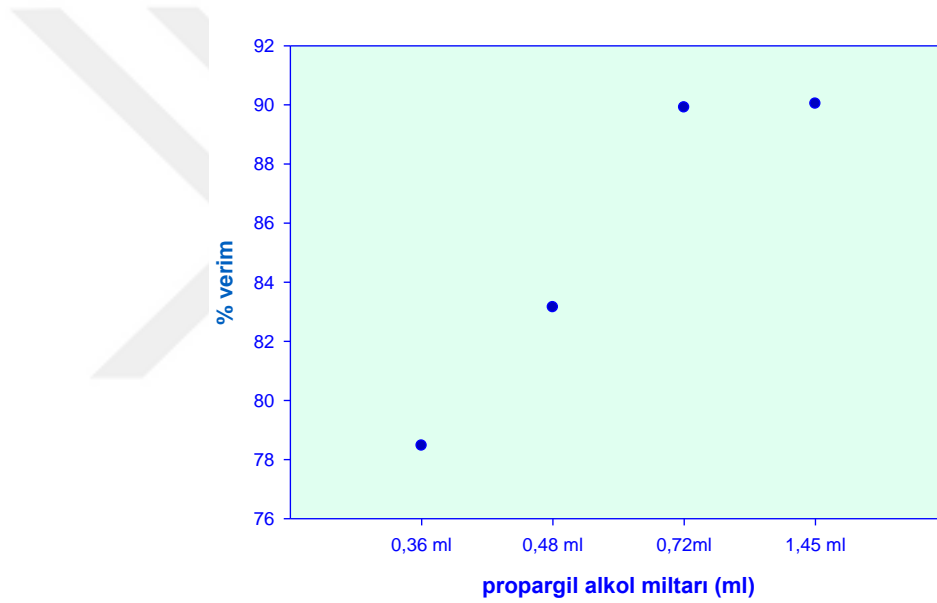
4.13. Halka açılma polimerizasyonu ile ucunda alkin grubu olan polimer'in monomer miktarına göre etkisi

E-kaprolakton, değişen mollerde propargil alkol ve Et₂O/HCl katalizörlüğünde alkin uçlu polikaprolakton sentezlendi. Tablo 4'de anlaşıldığı gibi artan bir yüzde verimle

polimer sentezi gerekleŒmiŒtir. Grafik 1 'de propargil alkolln farklı hacimlerine karŒın sentezlenen polimerin % verimi gösterildi.

	BS-1	BS-2	BS-3	BS-4
GR	5,7129	5,4639	5,6982	5,7395
% VERİM	78,47	83,15	89,91	90,04

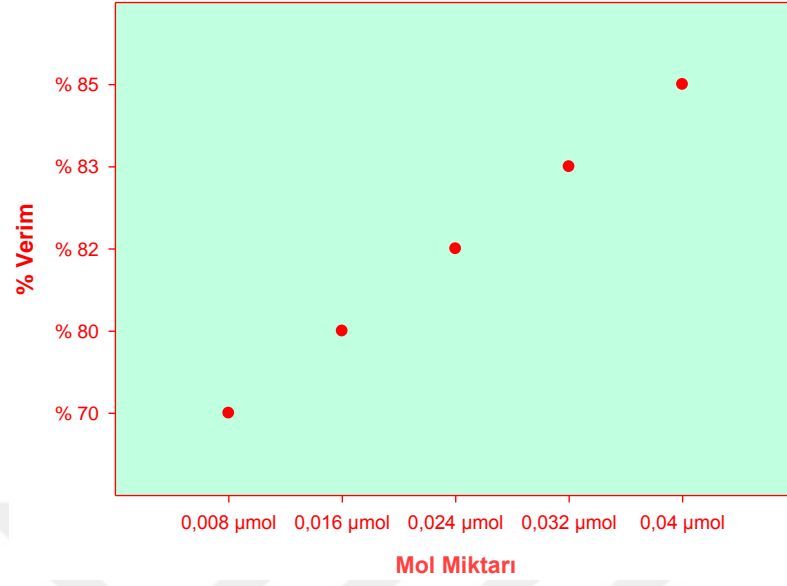
TABLO 5. Farklı oranlarındaki ϵ -kaprolakton'dan sentezlenen alkin grubu olan polimer'in % verimi



Grafik 1. Farklı hacim'deki propargil alkolln % verime karŒın grafiği

4.14. Klık reaksiyonuyla sentezlenen makro makromonomerden (ES) graft kopolimer sentezi

Klık reaksiyonu sentezlenen makromonomerin miktarı deđiŒtirilerek serbest radikalik polimerizasyonla ve AIBN katalizörlüğünde poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin sentezlendi.



Grafik 2. Klık reaksiyonuyla sentezlenen makro makromonomerden (ES) graft kopolimer sentezi

Elde edilen sonuçlar ile tablo ve grafikler çizildi. Grafiklerin ışığı altında moleküler ağırlık kontrolünün gerçekleştiği lineer artıştan anlaşılabilir. GPC analizleri yapıldı.

Graft Kopolimer	Sentezlenen Graft Kopolimerler
ES1	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array}}{\text{C}} \right]_k - \text{CH}_2 - \text{O} - \left[\text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_5 - \text{O} \right]_n - \text{H}$
ES2	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array}}{\text{C}} \right]_k - \text{CH}_2 - \text{O} - \left[\text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_5 - \text{O} \right]_n - \text{H}$
ES3	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array}}{\text{C}} \right]_k - \text{CH}_2 - \text{O} - \left[\text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_5 - \text{O} \right]_n - \text{H}$
ES4	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array}}{\text{C}} \right]_k - \text{CH}_2 - \text{O} - \left[\text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_5 - \text{O} \right]_n - \text{H}$
ES5	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array}}{\text{C}} \right]_k - \text{CH}_2 - \text{O} - \left[\text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_5 - \text{O} \right]_n - \text{H}$

Tablo 6. Sentezlenen Graft Kopolimerler

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında bir çok polimer sentez tekniğinin ve klik reaksiyonlarının kombinasyonu ile graft kopolimer çeşitlerinin sentezi çalışılmıştır. Graft kopolimer sentezi bir çok teknikle yapılır. Bunlardan polimer zinciri elde edilirken zincir üzerinde polimerik dallanmayı sağlayacak fonksiyonel grup oluşturulur. Bu makro mimaride polimer zinciri ve monomer polimerleştirilerek graft kopolimer elde edilir. Bizim çalışmalarımızdaki triazol halkası ihtiva eden poli(metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin dallanma noktalarında klik reaksiyonlarından yararlanılmıştır.

Diğer farklı bir graft polimer eldesinde ise makro monomer sentezidir. Polimerleşmeyi sağlayacak makromonomer sentezlenir ve diğer polimerizasyon tekniklerinden yararlanılarak graft kopolimer elde edilir. Alkin uçlu polikaprolakton'un açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül, polikaprolakton ve poliglisidil metakrilat klik tepkimesiyle oluşan makromolekül ve alkin uçlu poliepiklorohidrin'in (PECH) açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül çalışmalarımızda makromonomer sentezinde klik reaksiyonları kullanılmıştır. Elde edilen makromonomer AIBN türü radikalik başlatıcılarla graft polimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

Makromolekül dizaynı başarılı klik siklo katılma reaksiyonu ile çeşitli gruplarla fonksiyonel hale getirilmiş vinil monomer çeşitleri hazırlanmıştır. Klik reaksiyonu ile elde edilecek monomerlerin kullanılması ile farklı mimariye sahip polimer sentezine imkân vermesinin yanında klik reaksiyonu neticesinde oluşan triazol halkasının üstün özelliklerinde yararlanmaktır.

polikaprolakton ve poliglisidil metakrilat klik tepkimesiyle oluşan makromolekül sentez çalışmamızda makromolekül dizaynında üç proses kullanılmıştır. Birinci basamakta alkin grubu olan polimetilmetakrilat polimerini redoks polimerizasyonu ile birlikte gerçekleştirilmiştir. İkinci basamakta klik reaksiyonu için kullanılacak, her biriminde azid uç olan polimer zinciri elde edilmiştir. Üçüncü basamakta ise elde edilen polimerin gövdesi üzerinde klik reaksiyonu ile dar moleküler ağırlık dağılımına sahip graft

kopolimer elde edilmiştir. Bu yöntemle reaksiyonun kısa sürelerde gerçekleştirilmiş ve % 89- 93 arasındaki yüksek verimler ile gerçekleştirilmiştir.

Klik reaksiyonları sentez kimyası için vazgeçilmez bir tekniktir. Alkin uçlu polikaprolakton'un açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül çalışmamızdaki makromolekül dizaynında üç proses kullanılmıştır. Birinci basamakta alkin uç halka açılma polimerizasyonu (ROP) ile birlikte gerçekleştirilmiştir. İkinci basamakta klik reaksiyonu ile graft kopolimerin dallanmayı oluşturacak makromonomer elde edilmiştir. Üçüncü basamakta ise elde edilen makromonomerin radikal başlatıcı kullanılarak polimerleştirilmesi sonucu dar moleküler ağırlık dağılımına sahip graft kopolimer elde edilmiştir. Bu yöntemle reaksiyonun kısa sürelerde gerçekleştirilmiş ve % 89- 93 arasındaki yüksek verimler ile gerçekleştirilmiştir.

Bir diğer çalışmamız olan alkin uçlu poliepioklorohidrin'in (PECH) açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül sentezinde ise katyonik polimerizasyon tekniğinden yararlanılmıştır. Triazol halkası ihtiva eden makromolekül ile AIBN katalizörlüğünden Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimer sentezlendi. Genel olarak, oluşan sonuç polimerlerin karakterizasyonu için GPC, ¹H-NMR, ve FT-IR spektroskopik yöntemler kullanılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- [1]. Baysal, B., "Polimer Kimyası," İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara. (1994).
- [2]. Savaşkan, S., 1994. Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [3]. Young, R. J. ve Lovell, P. A., 1997. Introduction to Polymers, Second Edition, Chapman & Hall Inc., London.
- [4]. Carraher, C. E., "Polymer Chemistry" 1, Marcel Dekker, Inc., New York. 327s .(1996)
- [5]. Öztürk, T., "Polietilen Glikol İhtiva Eden Makrofotobaşlatıcılar ile Poli (Stiren-Blok-Etilen Glikol-Blok-Stiren) ve Poli (Metil Metakrilat-Blok-Etilen Glikol-Blok-Metil Metakrilat) Triblok Kopolimerlerinin Sentez," Yüksek Lisans Tezi, K.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars (2002).
- [6]. Allcock, H. R., ve Lampe, F. W., "Contemporary Polymer Chemistry," Prentice-Hall Inc. New Jersey (1981).
- [7]. Tsuruta, T., Polimer Kimyası, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul (2001).
- [8]. Kul, D., S. Yılmaz., T. Öztürk., M. Mısır., H. Kantekin., U. Ocak., ve Y. Gök., "Preparation of Sorbent Containing Polystyrene-2,3:8,9:14,15-Tribenzo-4, 13-dithia-6,11-dioxa-1,7,10,16-tetraaza hexadecane Dimethacrylate and Their Sorption Ability for Na⁺, Hg²⁺, Pb²⁺," World Polymer Congress Macro 2004, International of Symposium on Macromolecules, Paris, France, P5.4-27, (2004).
- [9]. Misra, G.S., ve Bajpai. U.D.N., "Redox Polymerization" Prog. Polym. Sci., 8, 61-131. (1982)

- [10]. Hazer, B., “Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi,” Doktora Tezi, KTÜ Tabii Bilimler Fakültesi, Trabzon (1978).
- [11]. Saçak, M., “Polimer Kimyası” Gazi Kitabevi, Ankara (2000).
- [12]. Tan, J., Rao, X., Yang, J., Zeng, Z., Synthesis of Highly Monodisperse Surface-Functional Microspheres by Photoinitiated RAFT Dispersion Polymerization Using Macro-RAFT Agents, *Macromolecules*, 46, 8441–8448, (2013)
- [13]. Junkers, T., Theis, A., Buback, M., Davis, T. P., Stenzel, M. H., Vana, P., Kowollik, C. B., Chain Length Dependent Termination in Butyl Acrylate Free-Radical Polymerization Studied via Stationary and Pulsed Laser Initiated RAFT Polymerization, *Macromolecules*, 38, 9497–9508, 2005
- [14]. Salami-Kalajahi M. Haddadi-Asl V., Ganjeh-Anzabi P., and Najafi M., “Dithioester-mediated RAFT Polymerization: A Kinetic Study by Mathematical Modelling”, *Iranian Polymer Journal* 20 (6), 459-478 (2011)
- [15]. Moad, G., Solomon, D. H., 8 - Azo and Peroxy Initiators *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 3, 97-121, 1989
- [16]. Hermanson K. D., Liu S., Kaler E. W., “Kinetic Modeling of Controlled Living Microemulsion Polymerizations That Use Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 44, 6055–6070 (2006)
- [17]. Chanda, M., *Advanced Polymer Chemistry A Problem Solving Guide*, Marcel Dekker, Inc, ISBN: 0-8247-0257-3, 410-460, 2000
- [18]. Billmeyer, F. W., “Textbook of Polymer Science,” 3. Ed. John Wiley & Sons. Inc., New York (1984).
- [19]. Kumar, A. ve Gupta, R. K., 1998. *Fundamentals of Polymers*, The McGraw-Hill Companies Inc., New York.

- [20]. Odian, G., 1974. Principles of Polymerization, Mc. Graw-Hill Book Co., New York.
- [21]. Kul, D., S.S. Yılmaz., T. Öztürk., A. Usta ve M. Mısır., “Synthesis of Novel Macromonomeric Peroxy Initiators of Styrene with the Cationic Copolymerization and the Quantum Chemically Investigation of the Initiation System Effects,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 348-357 (2006).
- [22]. Misir, M., T. Ozturk., M. Emirik., ve S.S. Yılmaz., "Synthesis of Novel Tetrahydrofuran-Epichlorohydrin [Poly (THF-b-ECH)] Macromonomeric Peroxy Initiators by Cationic Copolymerization and the Quantum Chemically Investigation of Initiation System Effects", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, 2896-2909 (2010).
- [23]. Mısır, M., T. Öztürk., C. Volga., D. Kul., S. Yılmaz ve B. Hazer., “Katyonik Polimerizasyon ile Poli-THF-EPH İçeren Makroperoksi İnimerlerin Sentezi,” *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PK-1073, Kars, (2004).
- [24]. Deng C., Rong G., Tian H., Tang Z., Chen X., Jing X., Synthesis and characterization of poly(ethyleneglycol)-b-poly (L-lactide)-b-poly(L-glutamic acid) triblockcopolymer, *Polymer* 46, 653–659,(2005)
- [25]. Li C., Han J., Ryu C. Y. and Benicewicz B. C., “A Versatile Method To Prepare RAFT Agent Anchored Substrates and the Preparation of PMMA Grafted Nanoparticles”, *Macromolecules*, 39, 3175-3183 2006
- [26]. Theis A., Feldermann A., Charton N., Davis T. P., Stenzel M. H., Barner-Kowollik C., “Living free radical polymerization (RAFT) of dodecyl acrylate: Chain length dependent termination, mid-chain radicals and monomer reaction order”, *Polymer* 46, 6797–6809 (2005)
- [27]. Chaduc, I., Lansalot, M., D’Agosto, F., Charleux, B., RAFT Polymerization of Methacrylic Acid in Water, *Macromolecules*, 45, 1241–1247, 2012

- [28]. Báez J. E., Fernández A. M., Aguilar R. L., Richa A. M., A novel route to ω , ω -telechelic poly(3-caprolactone) diols, precursors of biodegradable polyurethanes, using catalysis by decamolybdate anion, *Polymer*, 47, 8420-8429, (2006)
- [29]. Glaied, O., Delaite, C., Riess, G., Synthesis of PCL-b-PVAc block copolymers by combination of click chemistry, ROP, and RAFT polymerizations, *Polymer Bulletin*, 68, 607-621, 2012
- [30]. Fröhlich M. G., Nardai M. M., Förster N., Vana P., Zifferer G., “Shielding effects in polymerepolymer reactions, 3. Z-RAFT star polymerization under various solvent conditions”, *Polymer* 51, 5122-5134 (2010)
- [31]. Zhou Y. n, Guan C.-m., Luo Z.-h., “Kinetic modeling of two-step RAFT process for the production of novel fluorosilicone triblock copolymers”, *European Polymer Journal* 46, 2164–2173 (2010)
- [32]. Báez J. E., Richa A. M., Synthesis and characterization of poly(ϵ -caprolactone) and copolyesters by catalysis with molybdenum compounds: polymers with acid-functional a symmetric telechelic architecture *Polymer*, 46, 12118–12129, (2005)
- [33]. Moad G., Chong Y.K., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H. “Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups”, *Polymer* 46 8458–8468 (2005)
- [34]. Wang W., Ling Q.D. Lin M.J., Chen Q.H., “A study of a block copolymer synthesized by RAFT polymerization containing carbazole groups and a europium complex, *Materials Science-Poland*”, Vol. 28, No. 4, 2010
- [35]. Jaramillo-Soto G., Garcí'a-Mora'n P. R., Enrí'quez-Medrano F. J., Maldonado-Textle H., Albores-Velasco M. E., Guerrero-Santos R., Vivaldo-Lima E., “Effect of stabilizer concentration and controller structure and composition on polymerization rate and molecular weight development in RAFT polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide”, *Polymer* 50 5024–5030 (2009)

- [36]. Grande C. D., Tria M. C., Jiang G., Ponnampati R., Park Y., Zuluaga F., Advincula R., “Grafting of polymers from electrodeposited macro-RAFT initiators on conducting surfaces”, *Reactive & Functional Polymers* 71, 938–942 (2011)
- [37]. Keddie, D. J., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., RAFT Agent Design and Synthesis, *Macromolecules*, 45, 5321–5342, 2012
- [38]. Sarac, a.s. Redox Polymerization, *Progress in Polymer Science* 24: 1149- 1204. 1999
- [39]. Herman F.M., Norman G.G., And Norbert, M.B.,. *Encyclopedia Of Polymer Science And Technology Vol I*, 110-111, 177-189. (1969)
- [40]. Cin, C Seryum(IV)-Poliaminokarboksilli Asit Redoks Baslatıcılı Akrilamid Polimerizasyonu. *istanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, (1991).
- [41]. Erbil, C Blok Copolymerization and Chain Extension by Using PAAm Prepolymer Initiated with Ce(IV)- malonic acid, *European Polymer Journal* 35: 1747-1754. (1999).
- [42]. Wiberg, K.B. *Oxidation in Organic Chemistry, Part A*, Akadamic Press, New York. ,(1965).
- [43]. Smith, G.F. *Gerate Oxiditmetry*, G. Frederic Smith, Chemical Co., Columbus, Ohio. (1942).
- [44]. Yagcı, C., and Yıldız, U., Redox polymerization of methyl methacrylate with allyl alcohol 1,2-butoxylate-block-ethoxylate initiated by Ce(IV)/HNO₃ redox system. *European Polymer Journal*, 41(1): 177-184.(2005).
- [45]. Mino, G., Kaizerman, S., And Rasmussen, E., The Polymerization of Acrylamide Initiated by Ceric Nitrate-3-Chloro-1-propanol Redox Systems. *J. Polym. Sci.*, 38: 393. (1959).

- [46]. Tunca, U., Serhatlı, I.E., And Yagcı, Y., Polymerization of acrylamide initiated by the redox system Ce(IV)-4,4'-azobis(4-cyano pentanol). *Polymer Bulletin*, 22: 483-488. (1989).
- [47]. Chowdhury, P., And Pal, C.M., Graft copolymerization of methyl acrylate onto polyvinyl alcohol using Ce(IV) initiator. *European Polymer Journal*, 35: 2207-2213. (1999).
- [48]. Degirmenci, M., Cıanga, I., Hızal, G., And Yagcı, Y., Synthesis, Characterization and Application of Polymeric Photoinitiators Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization and Ring-opening Polymerization. *Polym. Prep.*, 43(2): 22-23. (2002).
- [49]. Hatakeyama, T. ve Quinn, F. X., *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Second Edition, John Wiley & Sons, England. 2000.
- [50]. Fried, J. R., *Polymer Science and Technology*, Prentice-Hall Inc, New Jersey. 1995.
- [51]. Giancoli, D. C., 1985. *Physics Principles with Applications*, Second Edition, Prentice-Hall Inc., London.
- [52]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., "One-Step Synthesis of Multiphase Block Copolymers via Simultaneous Free Radical and Ring Opening Polymerization Using Poly(Ethylene Oxide) Possessing Azo Group," *J. Macromol. Sci. Part A*, 45, 572-577 (2008).
- [53]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., "One-Step Synthesis of Star Block Copolymers via Simultaneous Free Radical Polymerization of Styrene and Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolacton Using Tetrafunctional Iniferter," *J. Appl. Polym. Sci*, 117, 3277 – 3281 (2010).

- [54]. Such, G. K., Johnston, A. P.R., Liang, K., Caruso, F., Synthesis and functionalization of nanoengineered materials using click chemistry *Progress in Polymer Science*, 37 985– 1003 (2012).
- [55]. Christopher, D. H., Xin-Ming, L., ve Dong, W., “Click Chemistry, A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences ”, *Pharmaceutical Research*, Vol. 25, No. 10 (2008).
- [56]. Moses, E. J. ve Moorhouse, A. D., “The Growing Application of Click Chemistry” , *Chem. Soc. Rev.*, 36: 1249-1262. (2007).
- [57]. Kolb C.H., Finn M.G. and Sharpless K.B., *Angew. Chem. Int.*, Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. *Angewandte Chemie-International Edition* 40, 2004,(2001).
- [58]. Binder W.H. and Sachsenhofer R., Click’ chemistry in polymer and materials science. *Macromolecular Rapid Communications.*, 28, 15, 2007.
- [59]. Himo F., Lovell T., Hilgraf R., Rostovtsev V., Noodleman L., Sharpless K.B. and Fokin V.V, Copper(I)-catalyzed synthesis of azoles. Dft study predicts unprecedented reactivity and intermediates. *Journal of the American Chemical Society* 127, (1), 210-216.(2004).
- [60]. Kolb H.C. and Sharpless K.B., The Growing Impact Of Click Chemistry On Drug Discovery *Today*, 8, 1128, 2003.
- [61]. Malkoch M., Thibault R.J., Drockenmuller E., Messerschmidt M., Voit B., Russell T.P., and Craig J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 14942, 2005.
- [62]. Demko Z. P. and Sharpless K. B., A click chemistry approach to tetrazoles by Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition: Synthesis of 5- sulfonyl tetrazoles from azides and sulfonyl cyanides., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2113, 2002.

[63]. Pachon L.D, Maarseven J.H. and Rothenberg G., , Click chemistry: Copper clusters catalyse the cycloaddition of azides with terminal alkynes. *Advanced Synthesis & Catalysis* 347, (6), 347, 811, 2005.

[64]. Molteni G., Bianchi C.L, Marinoni G., Santo N. and Ponti A., *New. J. Chem.*, 30, 1137, 2006.

[65]. Rodionov V.O., Presolski S.I., Di'az D., Fokin V. V., Finn M.G., *J. Am. Ligand-accelerated cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition: a mechanistic report. Journal of the American Chemical Society* 129 (42), (2007).

[66]. Sharpless, K. B., Finn, G .M. ve Kolb, C. H., "Click Chemistry: Diverse Chemical Function From a Few Good Reactions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40: 2004-2021. (2001).

[67]. Binder, W. H., Kluger, C, Combining Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) with Sharpless-Type "Click" Reactions: An Easy Method for the Preparation of Side Chain Functionalized Poly(oxynorbornenes), *Macromolecules* 37, 9321–9330. (2004).

[68]. Miura, Y.; Sakai, Y.; Yamaoka, K., 2005. Synthesis of ab(2) 3- and ab(4) 5- miktoarm star copolymers initiated from dendritic tri- and pentafunctional initiators by combination of ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone and nitroxide-mediated radical polymerization of styrene. *Macromolecular Chemistry and Physics* 206, (4), 504-512. Tez 3

[69]. Bock, V. D.; Hiemstra, H.; van Maarseveen, J. H., Cu-(I)-catalyzed alkyne-azide "Click" Cycloadditions from a mechanistic and synthetic perspective. *European Journal of Organic Chemistry*, (1), 51-68. (2006).

[70]. Whittaker, M. R.; Urbani, C. N.; Monteiro, M. J., 2006. Synthesis of 3- miktoarm stars and 1st generation mikto dendritic copolymers by "living" radical polymerization

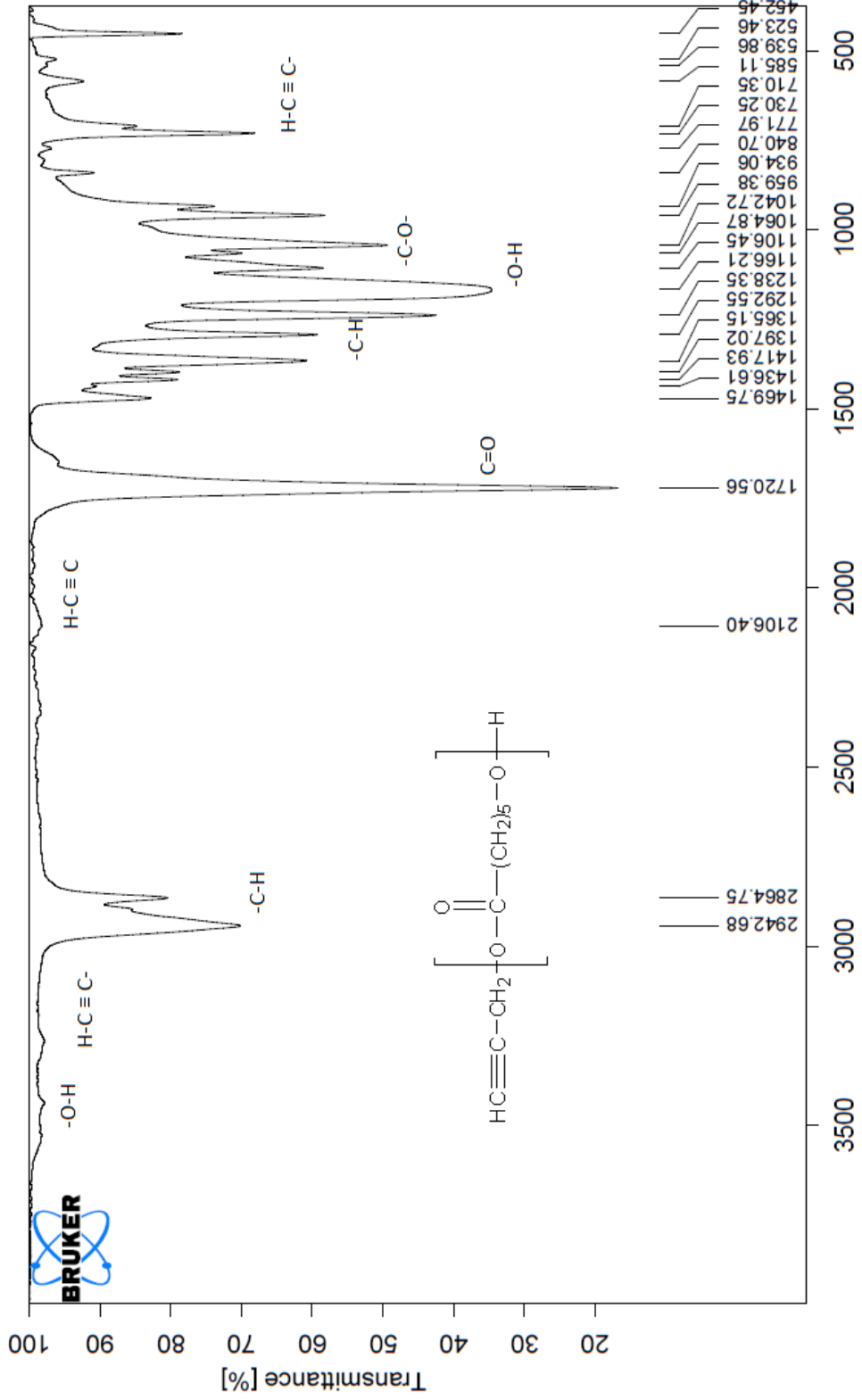
and "click" chemistry. *Journal of the American Chemical Society* 128, (35), 11360-11361.

[71]. Riva, R.; Schmeits, S.; Jerome, C.; Jerome, R.; Lecomte, P., Combination of ring-opening polymerization and "Click chemistry": Toward functionalization and grafting of poly(epsilon-caprolactone). *Macromolecules* 40, (4), 796-803. (2007).

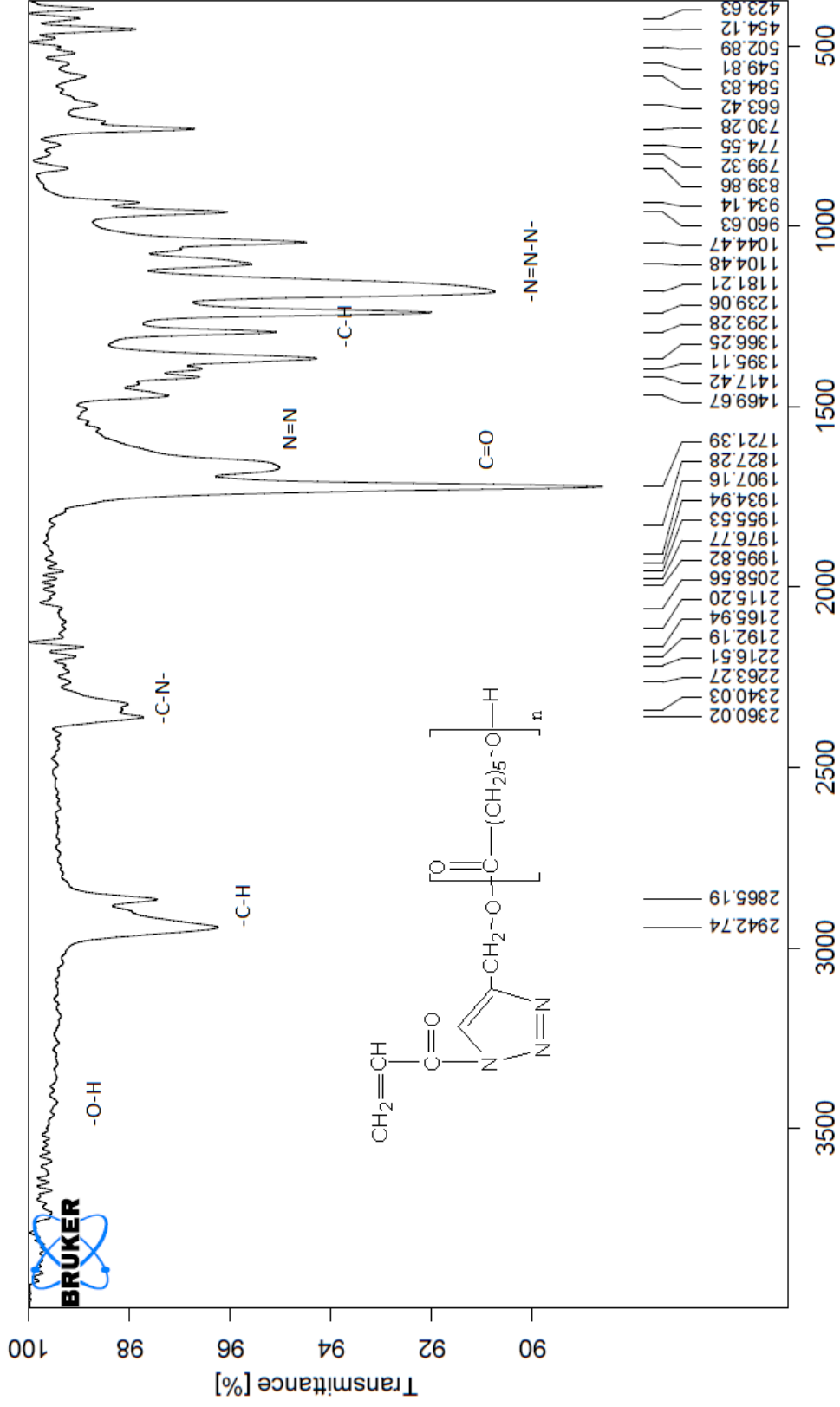
[72]. Luo, X.; Wang, G.; Pang, X.; Huang, J., Synthesis of a novel kind of amphiphilic graft copolymer with miktoarm star-shaped side chains. *Macromolecules* 41, (7), 2315-2317 (2008).

[73]. Jeon, H. J., Go, D. H., Choi, S., Kim, K. M., Lee, J. Y., Choo, D. J., Yoo, H., Kim, J. M., Kim, J., Synthesis of poly(ethylene oxide)-based thermoresponsive block copolymers by RAFT radical polymerization and their uses for preparation of gold nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317, 496–503 (2008).

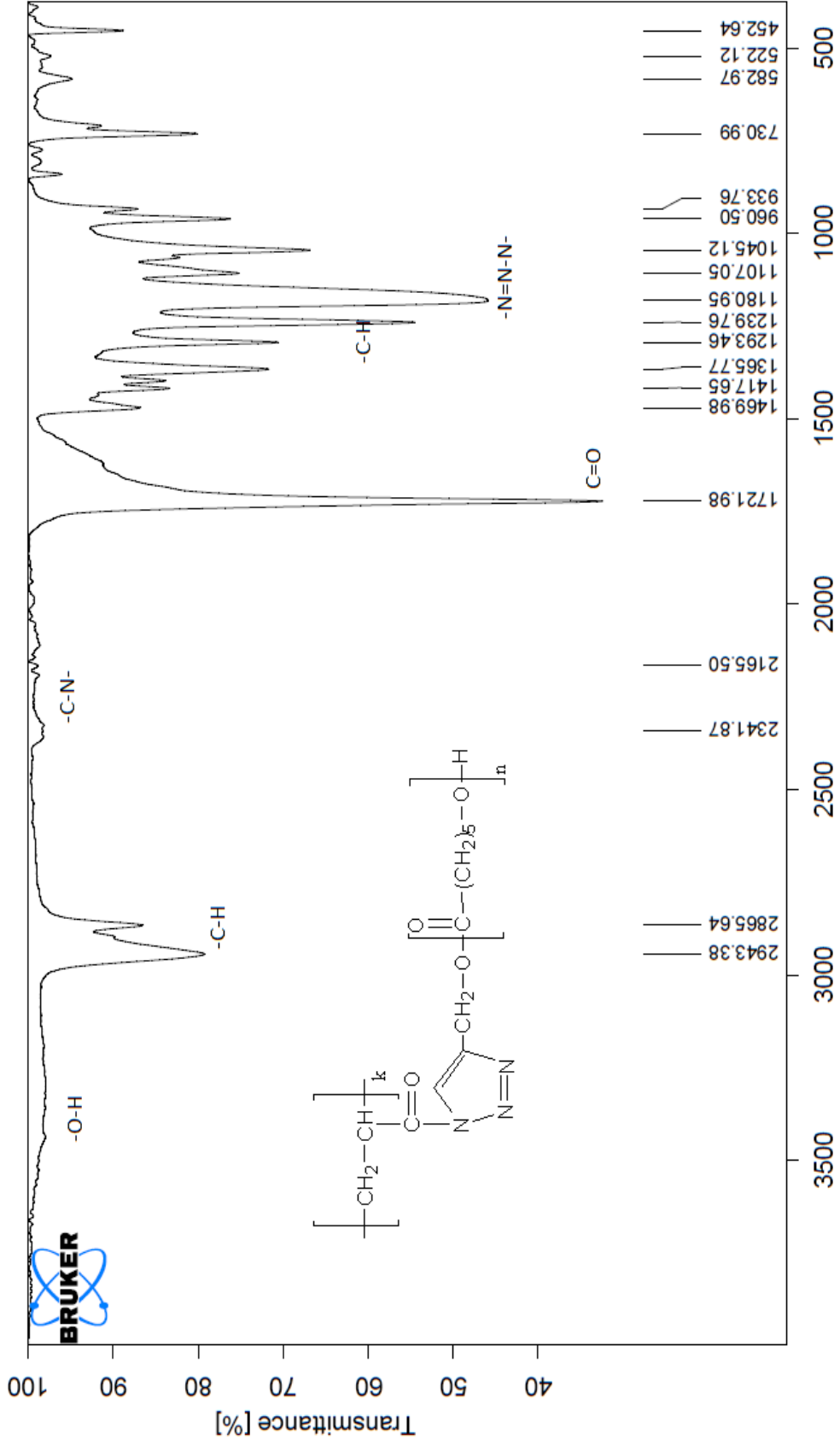
7. EK ŞEKİLLER



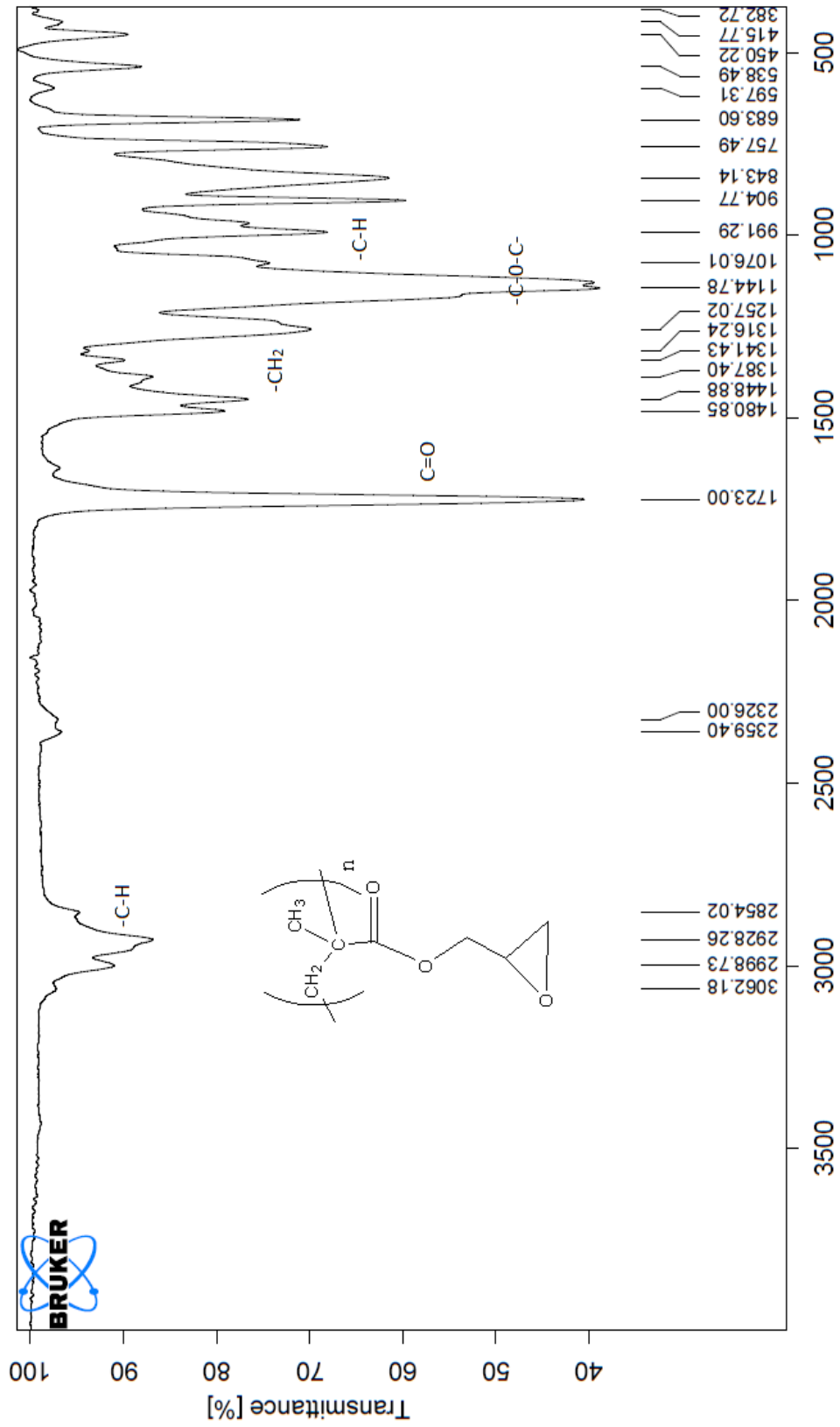
Ek Şekil 1. Alkin uçlu polikaprolakton'un IR Spektrumu



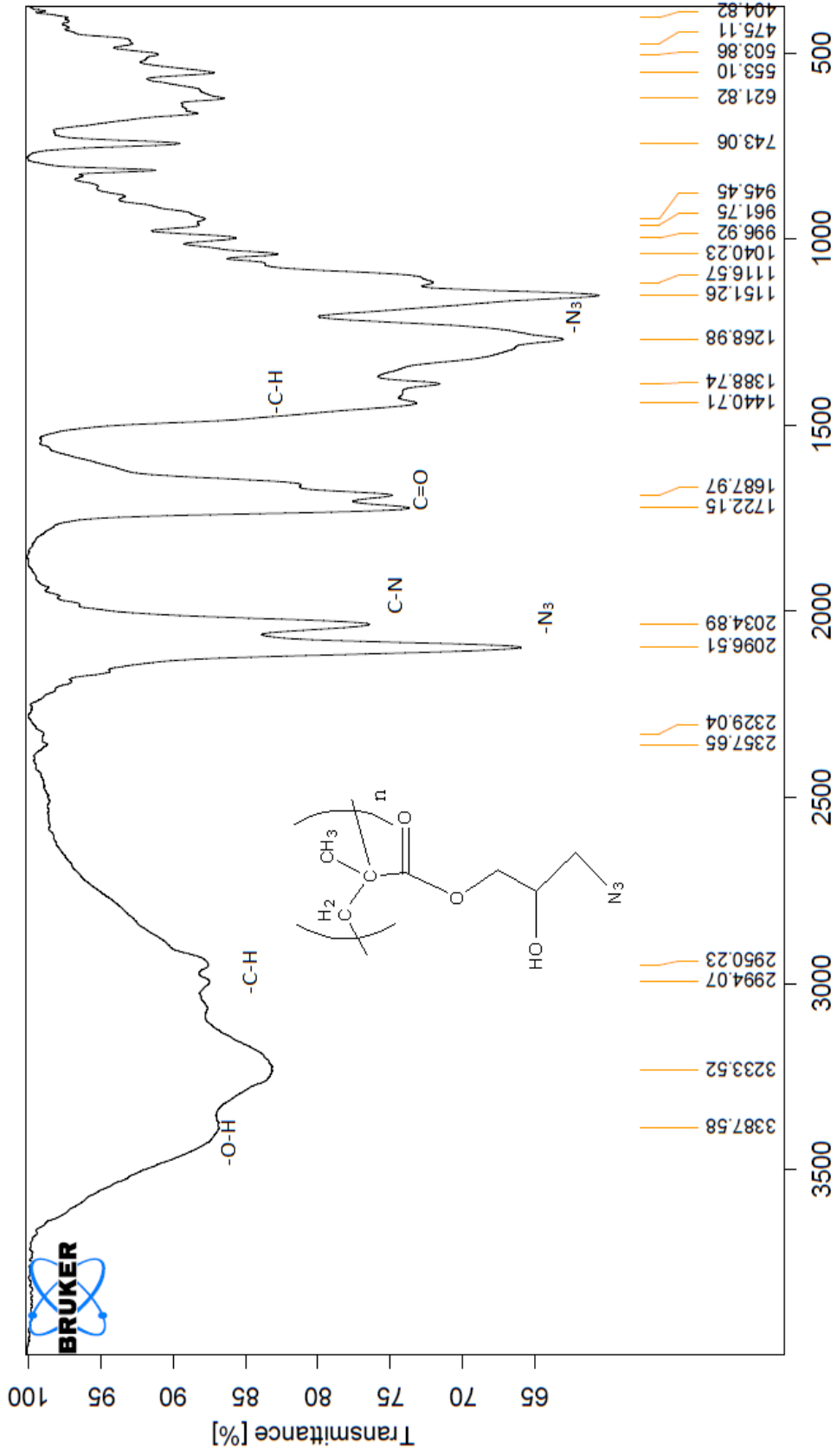
Ek Şekil 3. Alkin uçlu polikaprolakton'un açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün IR Spektrumu



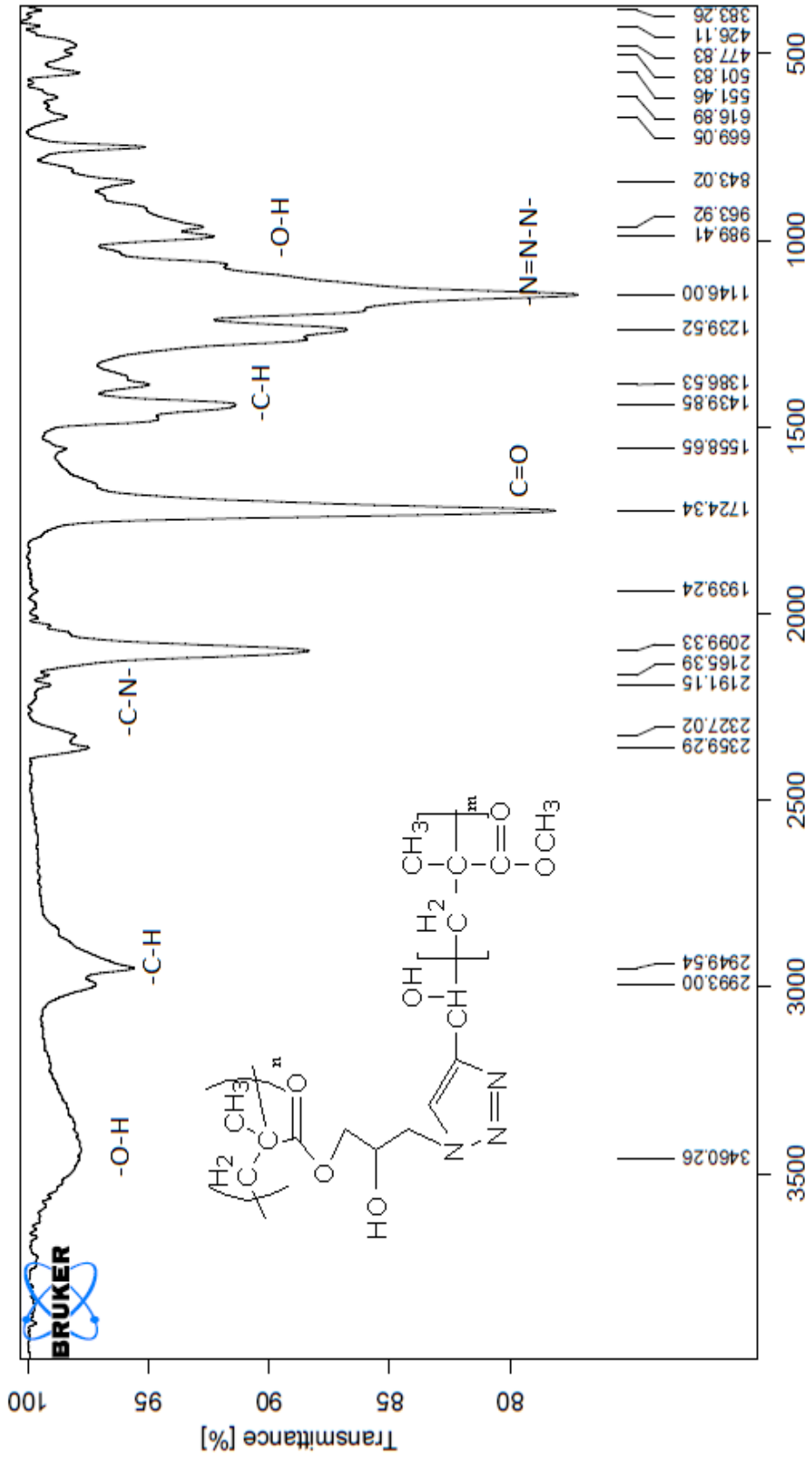
Ek Şekil 4. Poli(akrilolil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin IR Spektrumu



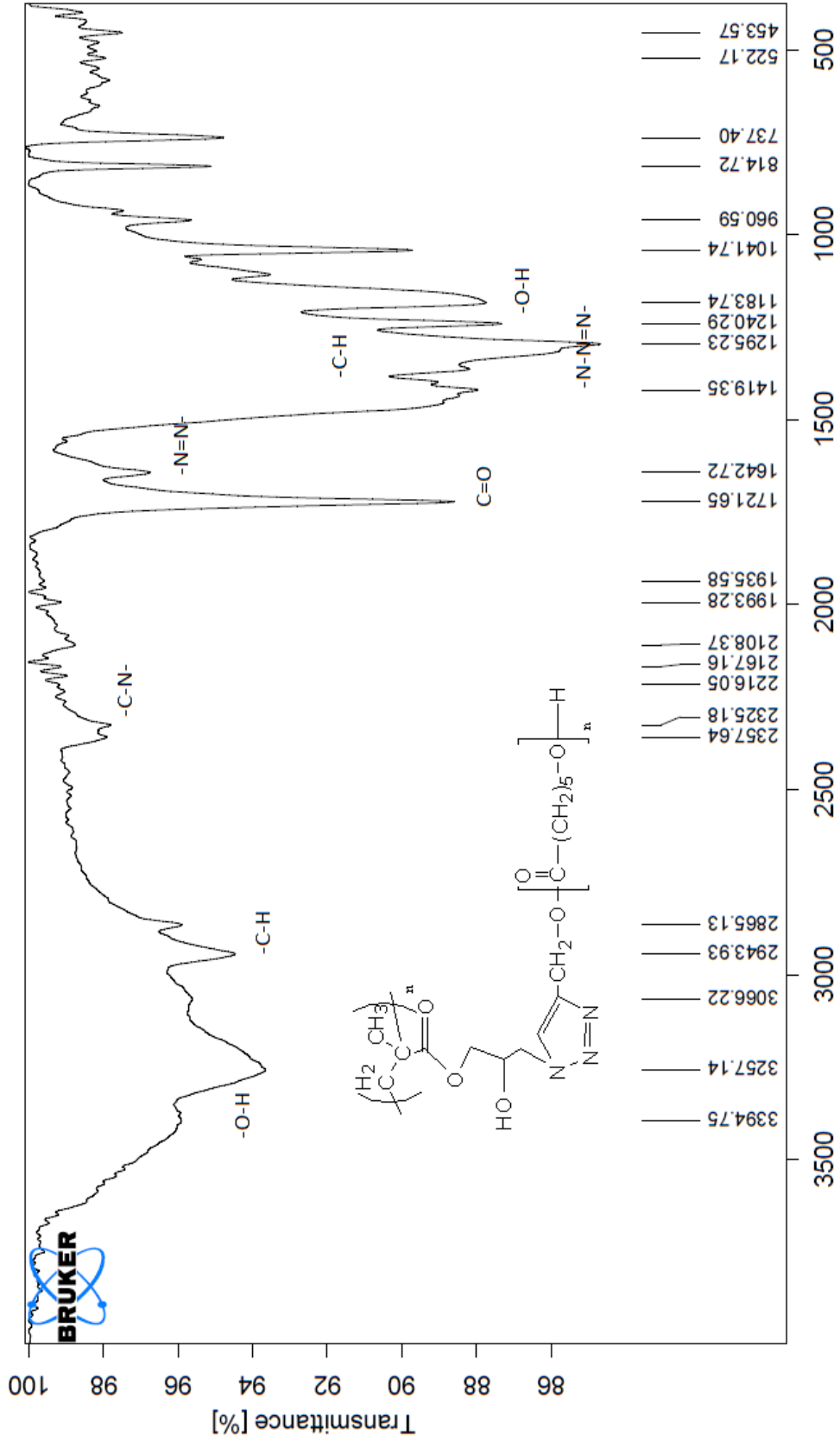
Ek Şekil 5. Poliglisidil metakrilat'ın IR Spektrumu



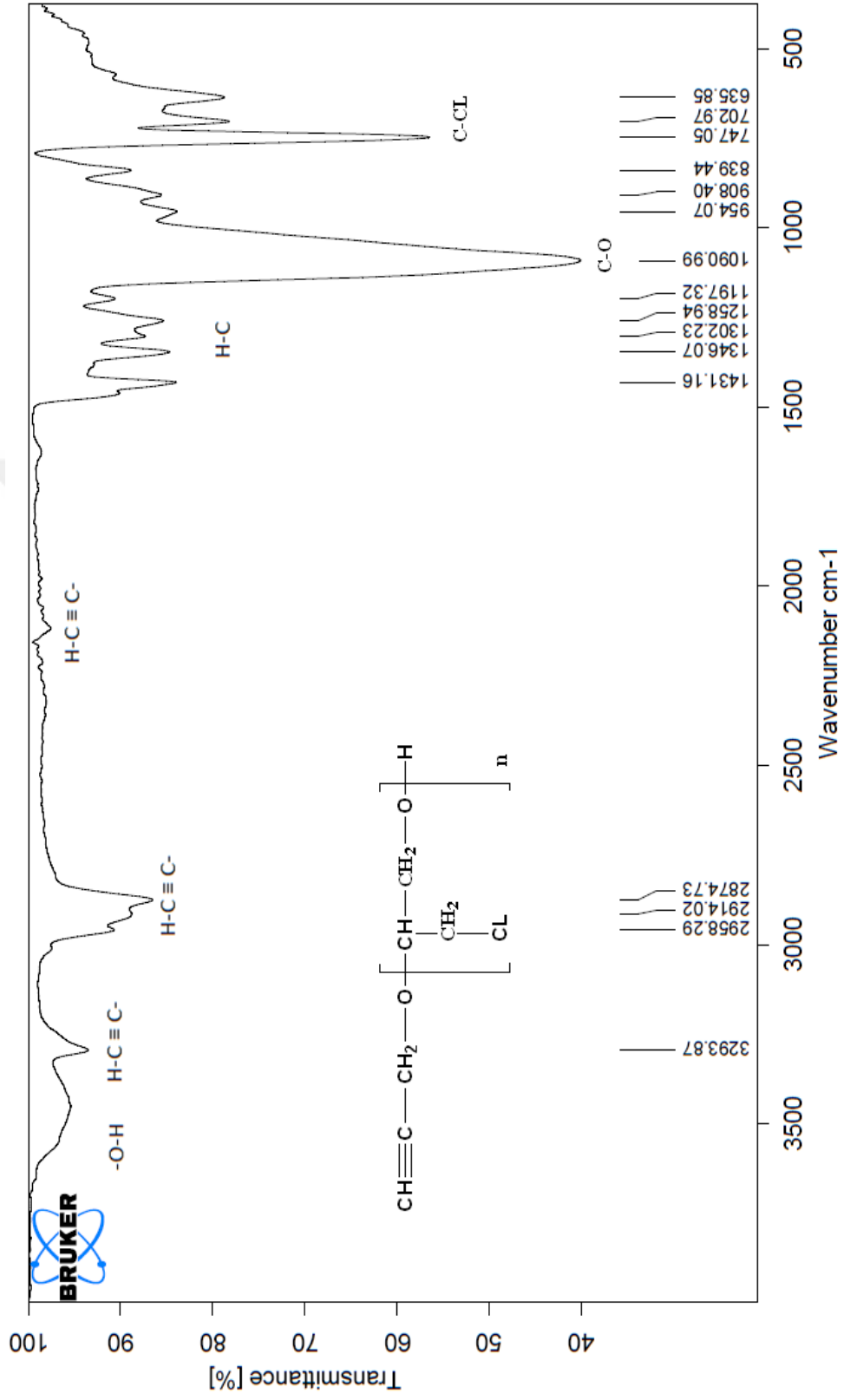
Ek Şekil 6. Azid uçlu Poliglisidil metakrilat'ın IR Spektrumu



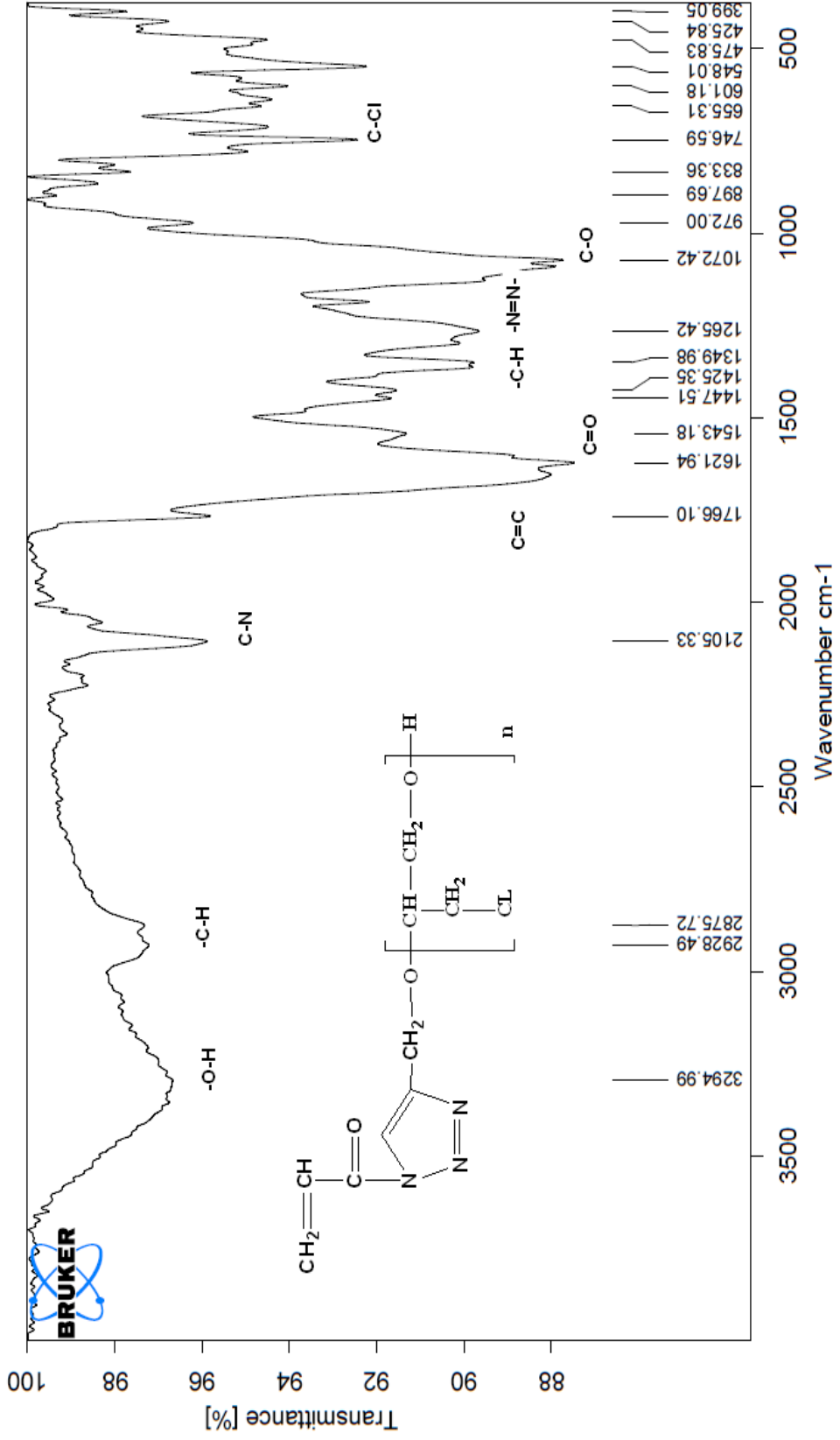
Ek Şekil 7. Poli (metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin IR Spektrumu



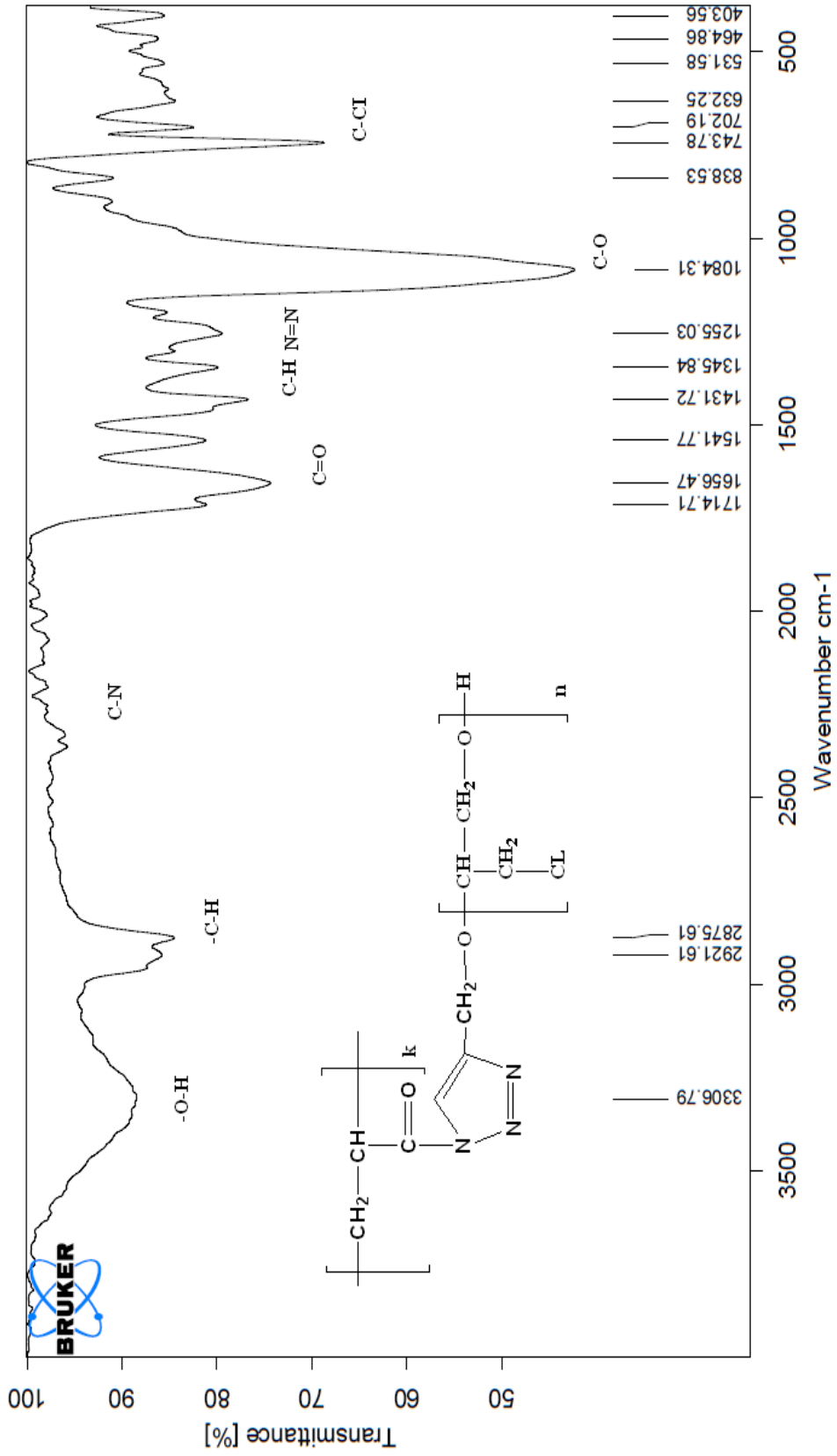
Ek Şekil 8. Poli (kaprolakton-graft-glisidimetakrilat) graft kopolymerin IR Spektrumu



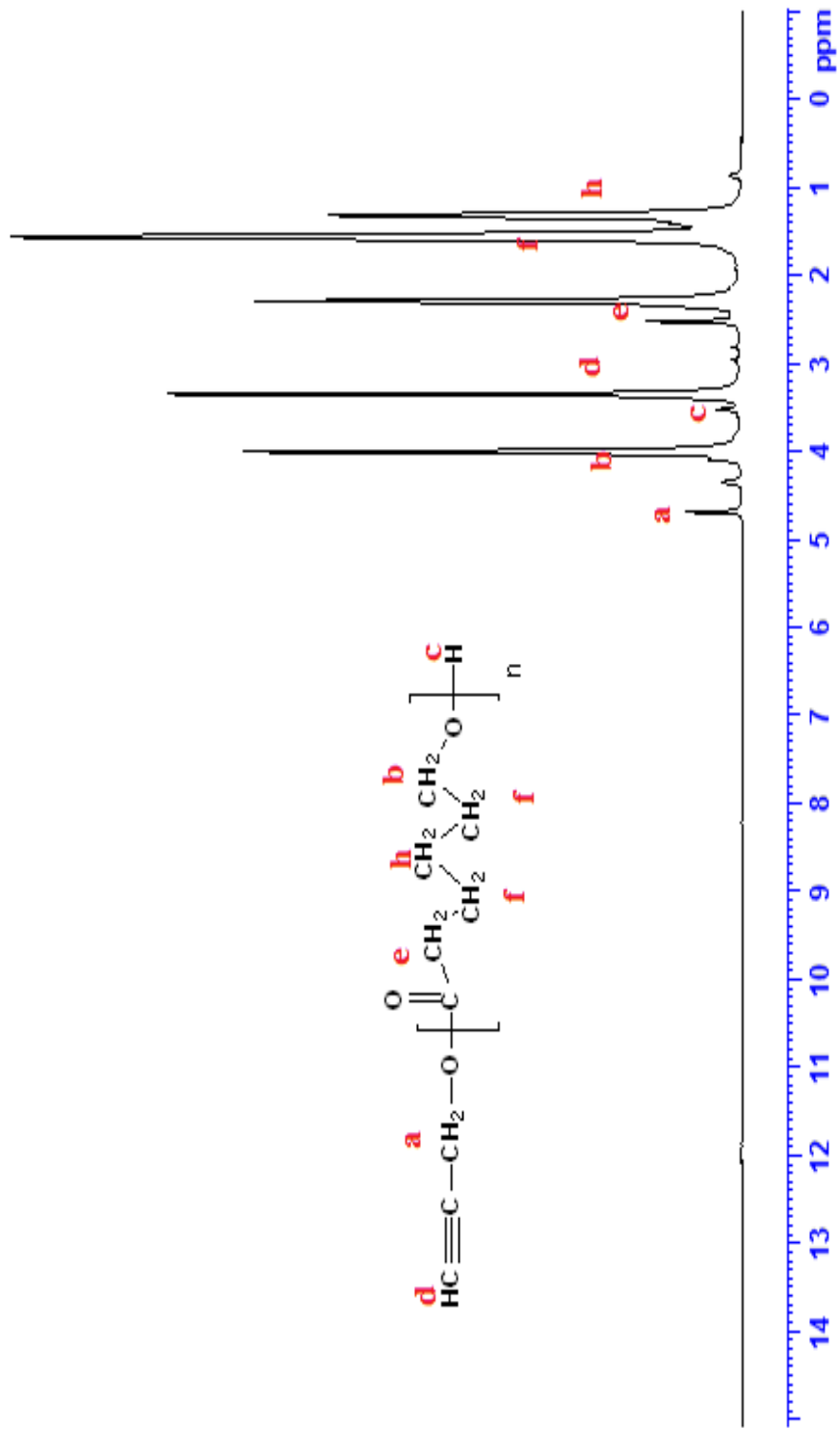
Ek Şekil 9. alkin gurubu ihtiva eden poliepihlorohidrin'in (PECH) IR Spektrumu



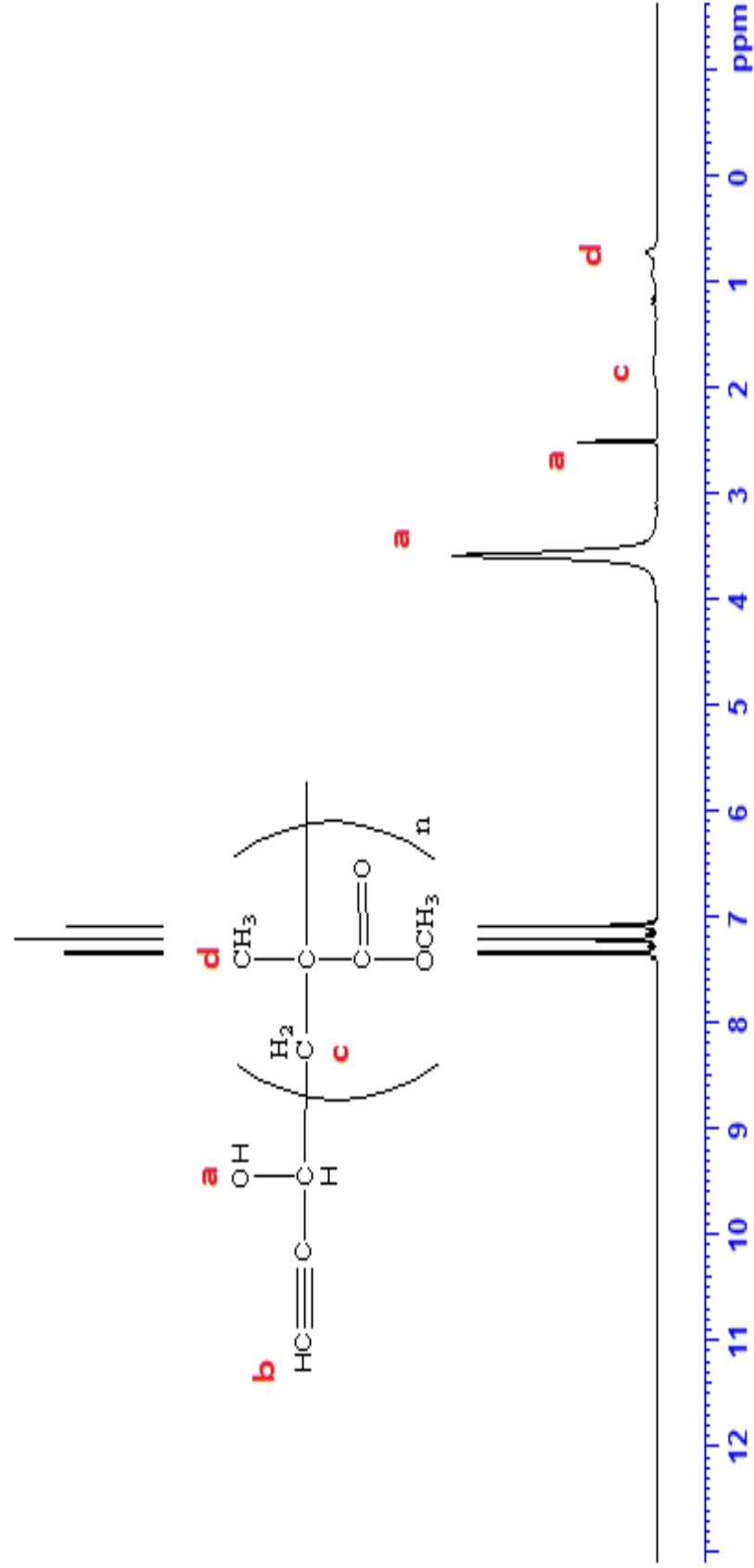
Ek Şekil 10. Alkin uçlu poliepieklorohidrin'in (PECH) açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün IR Spektrumu



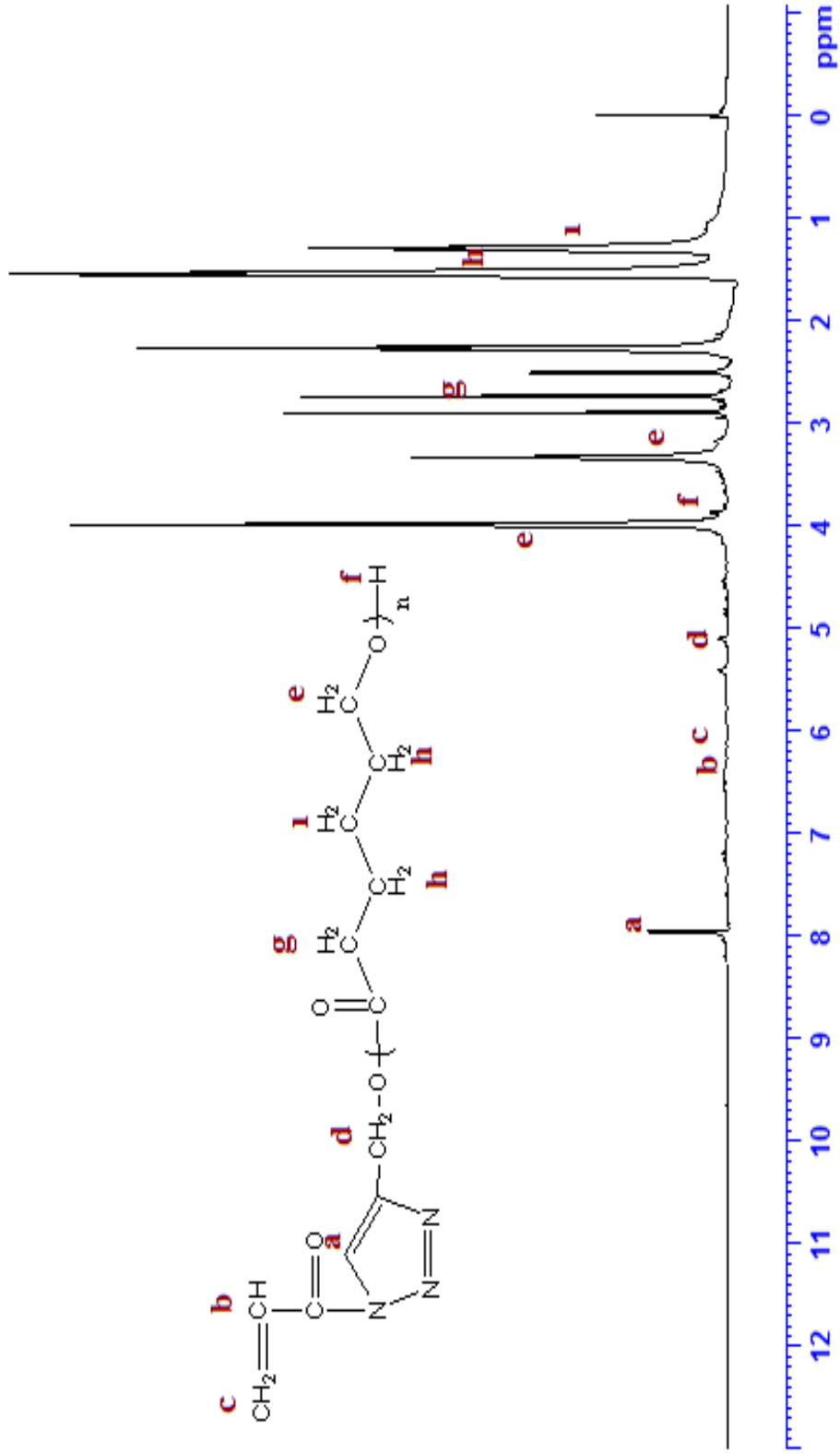
Ek Şekil 11. Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerinin IR Spektrumu



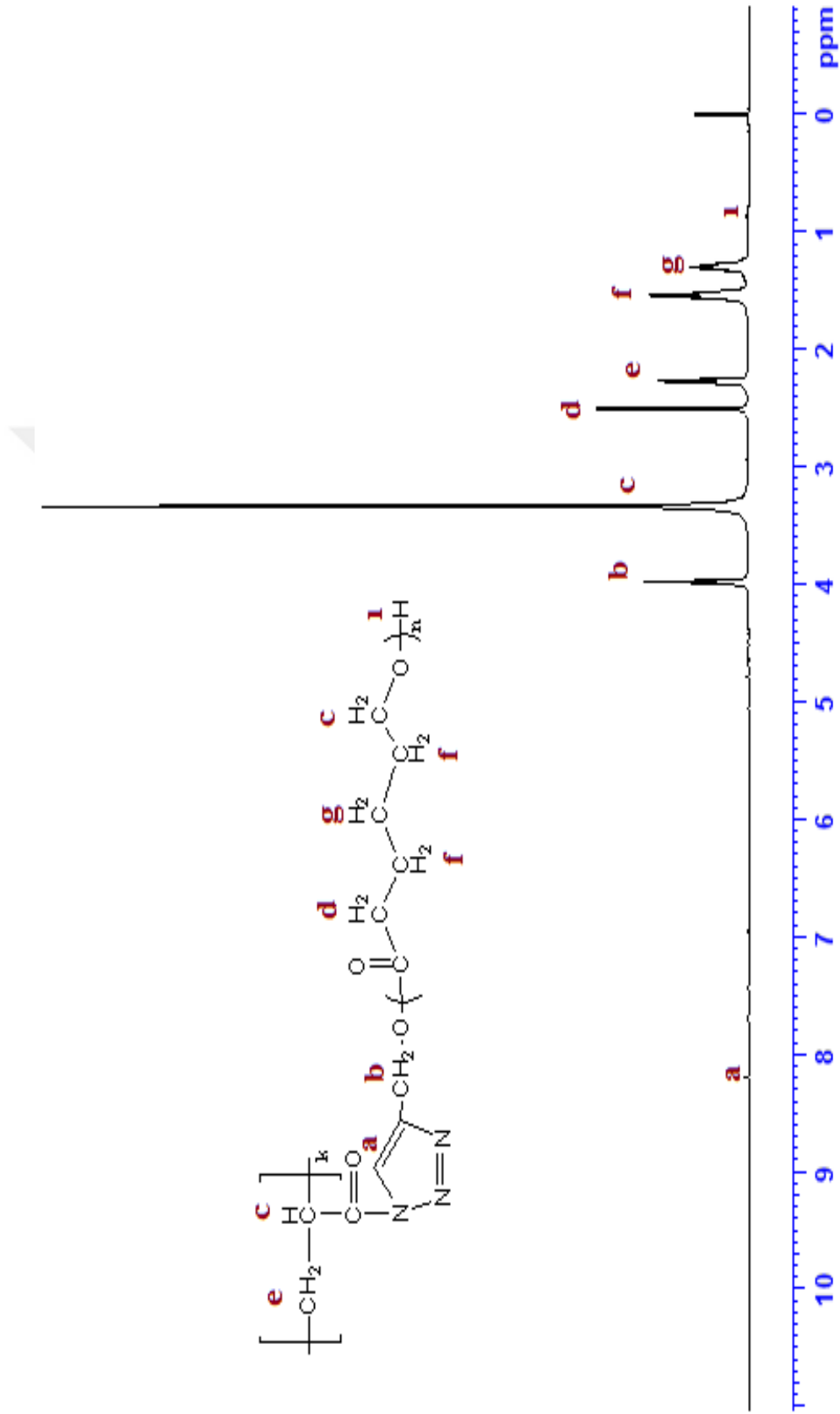
Ek Şekil 12. Alkin uçlu polikaprolakton'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



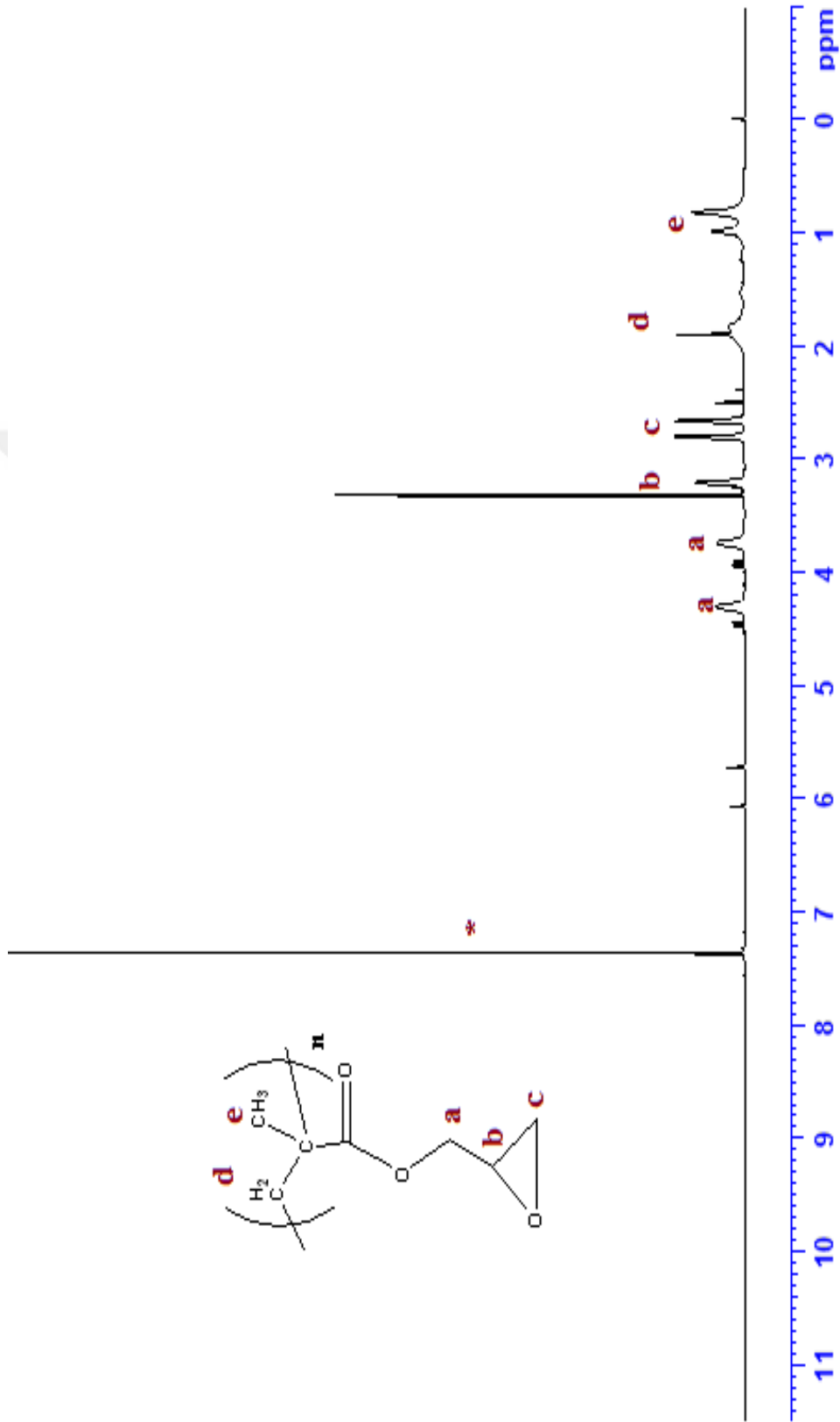
Ek Şekil 13. Alkin gurubu ihtiva eden polimetil metakrilat'ın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



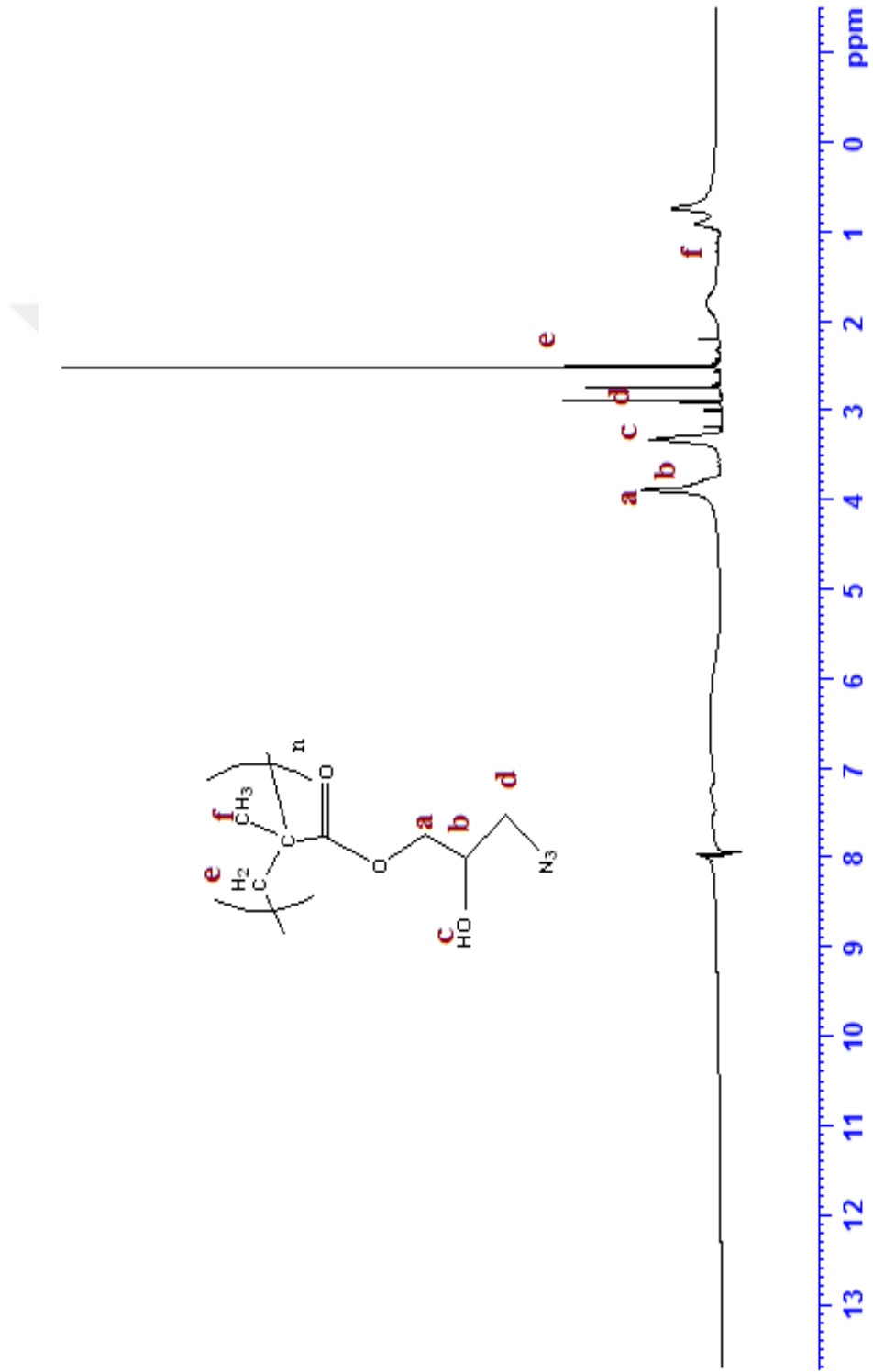
Ek Şekil 14. Alkin uçlu polikaprolakton'un açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün ¹H-NMR



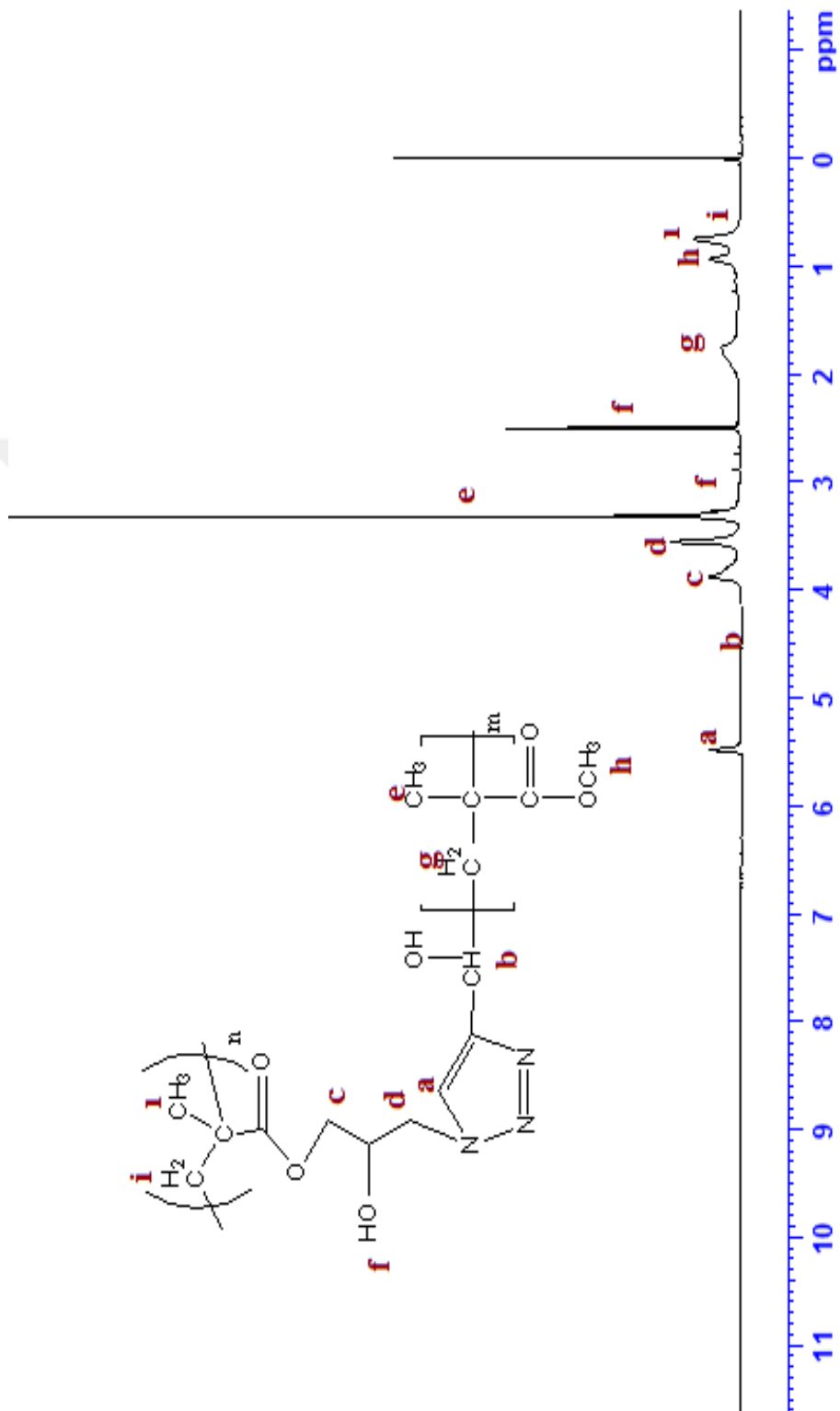
Ek Şekil 15. Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



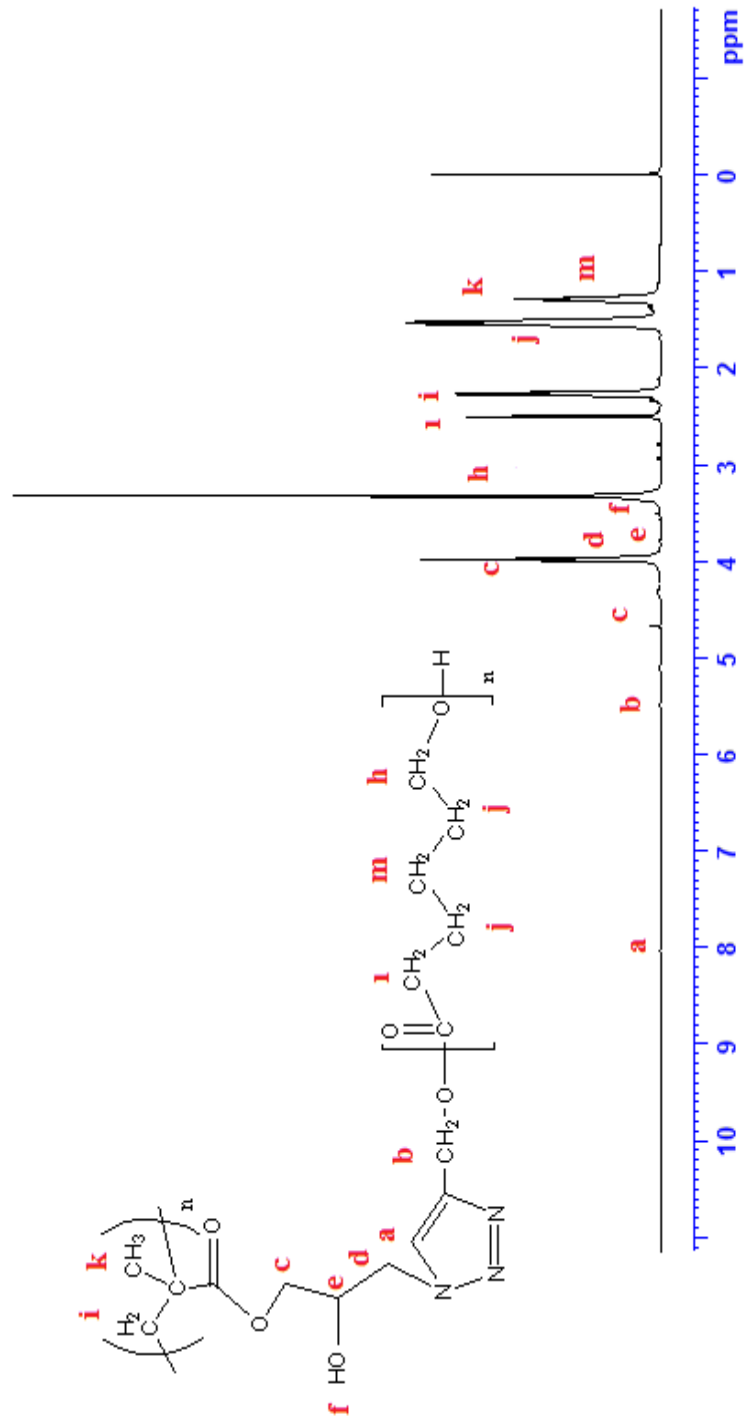
Ek Şekil 16. Poliglisidil metakrilat'ın ¹H-NMR Spektrumu



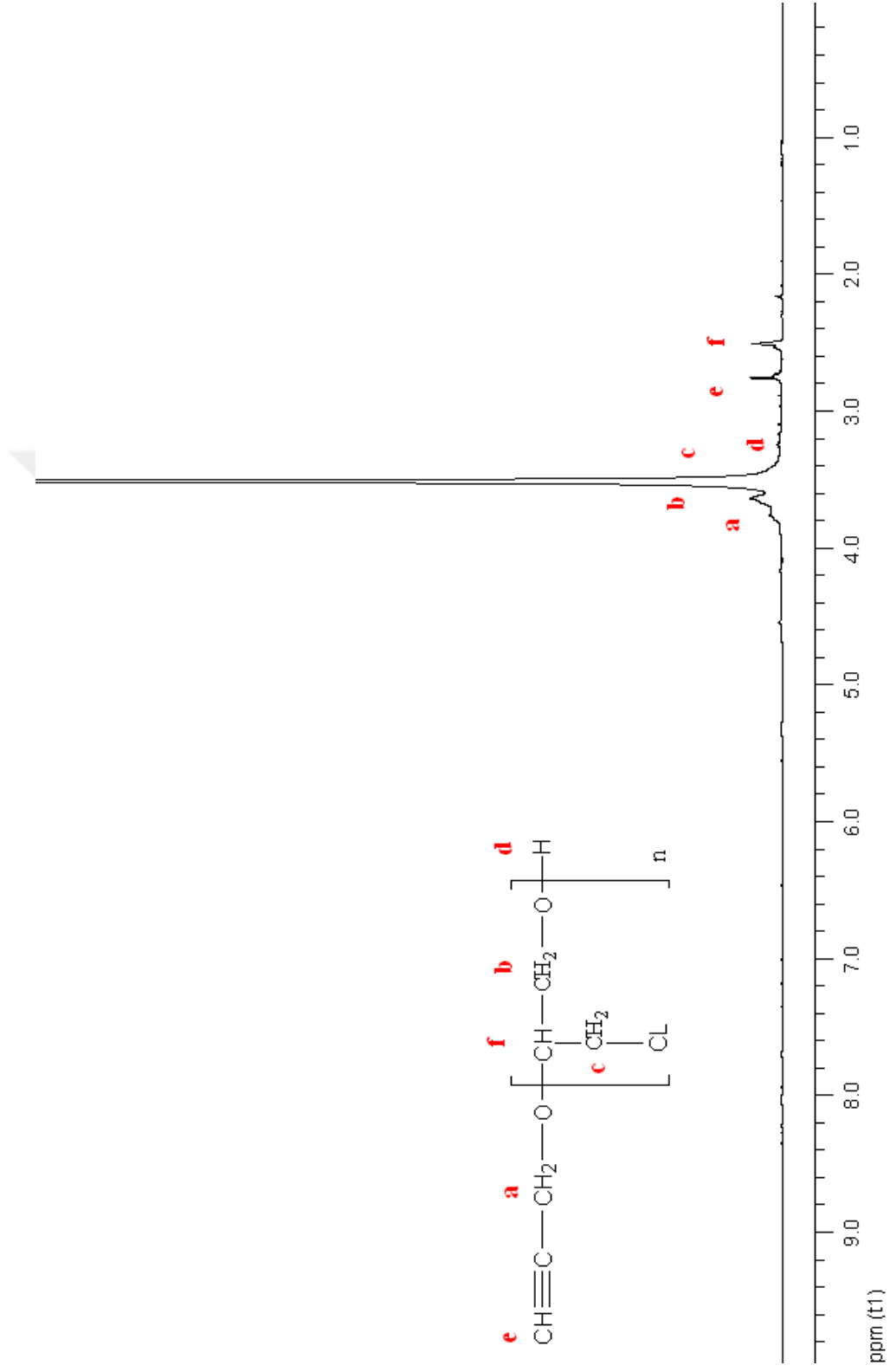
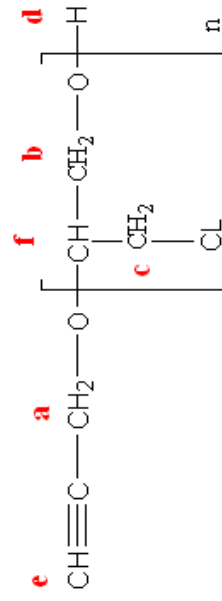
Ek Şekil 17. Azid uçlu Poliglisidil metakrilat'ın ¹H-NMR Spektrumu



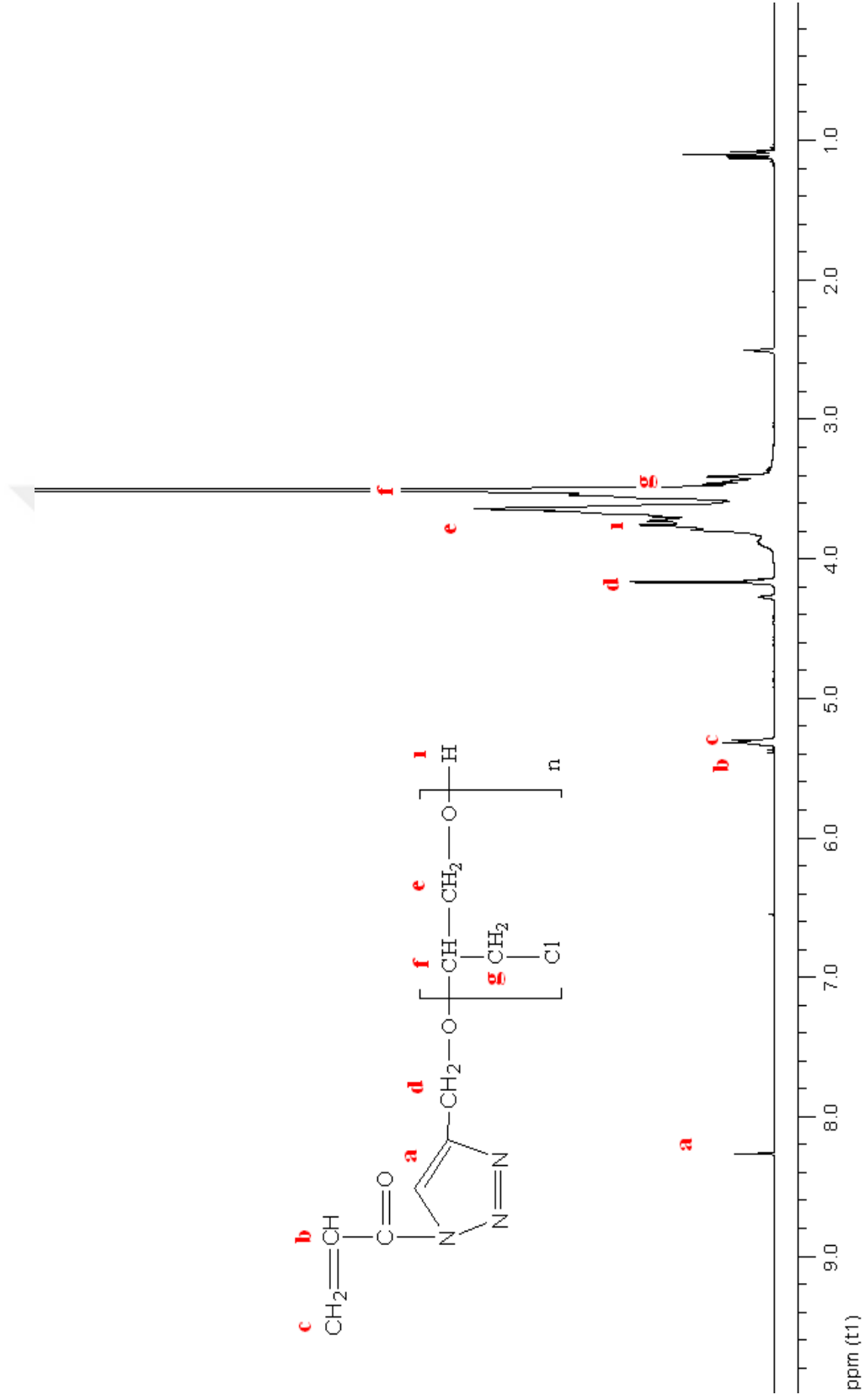
Ek Şekil 18. Poli (metilmetakrilat-graft-glisidimetakrilat) graft kopolimerin ¹H-NMR Spektrumu



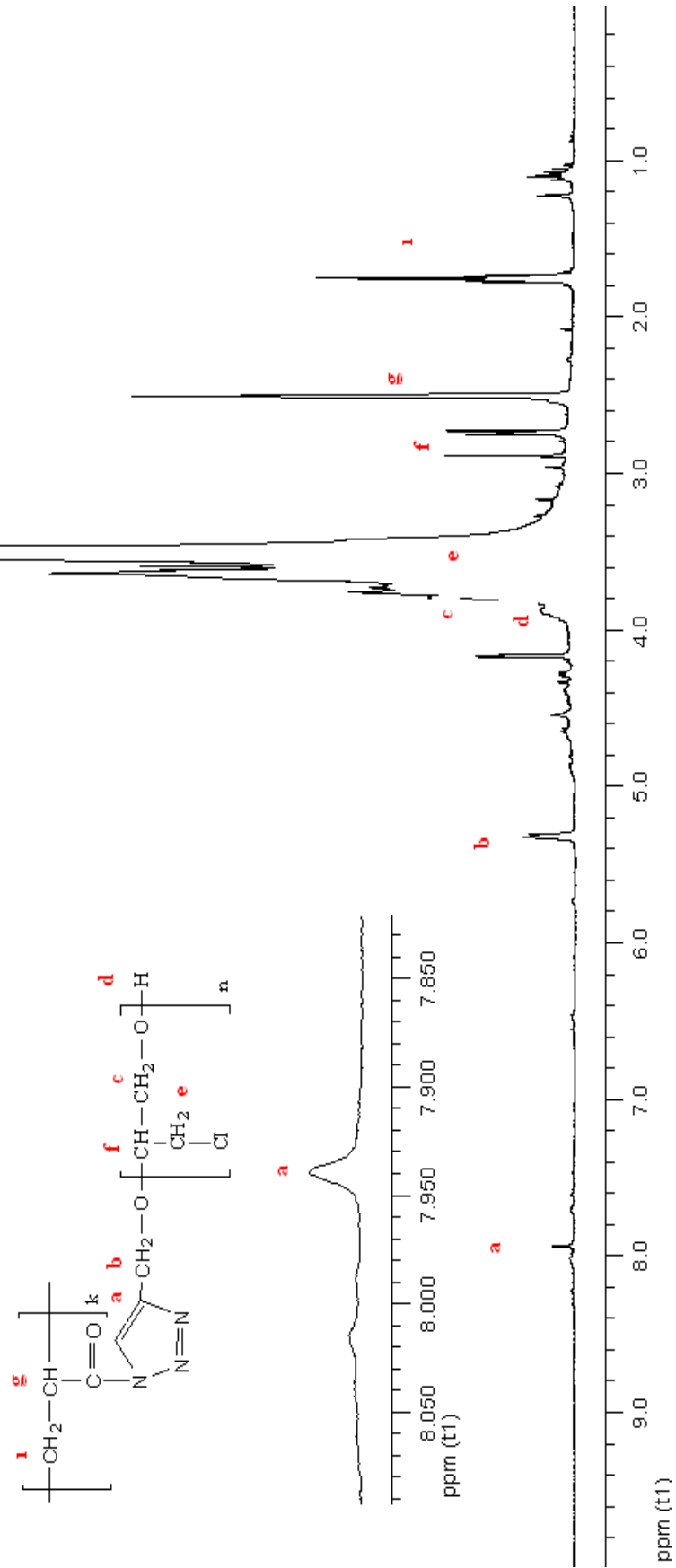
Ek Şekil 19. Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin ¹H-NMR Spektrumu



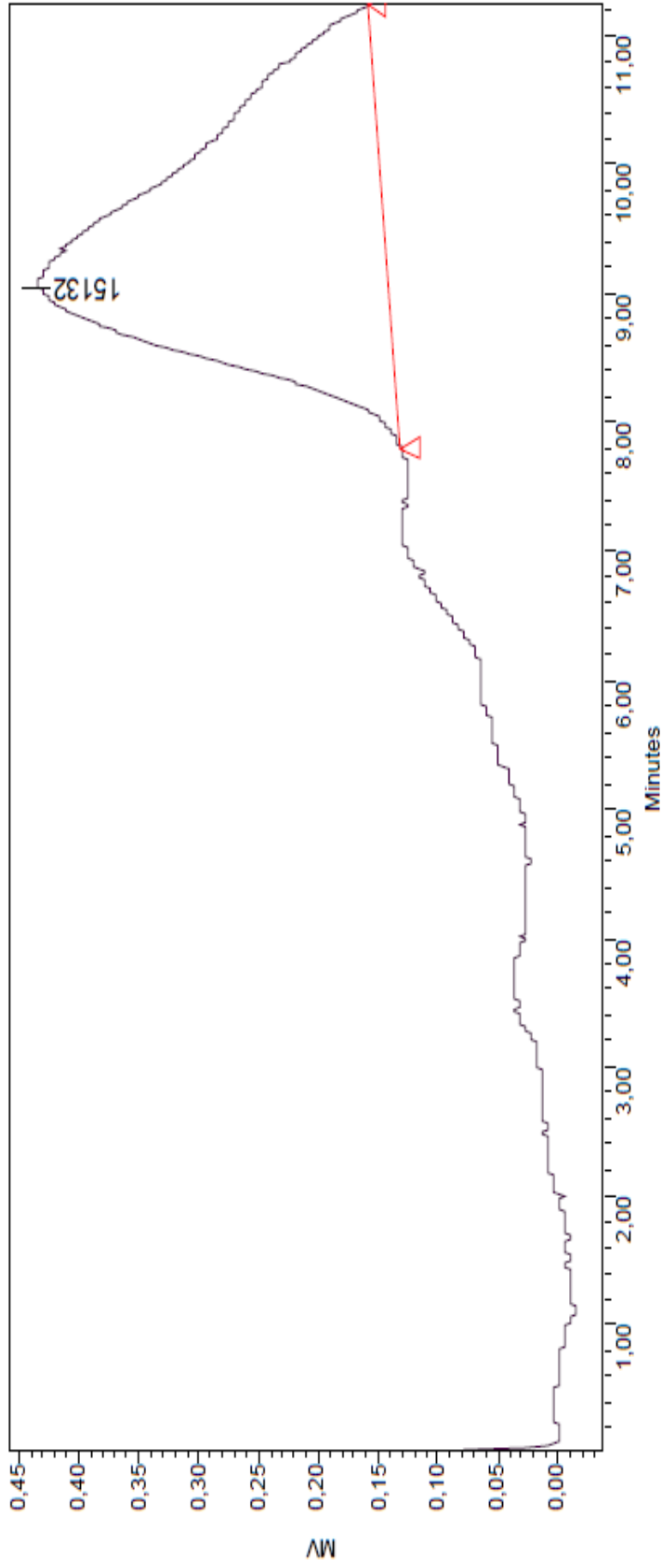
Ek Şekil 20. Alkin gurubu ihtiva eden poliepioklorohidrin'in (PECH) ¹H-NMR Spektrogramu



Ek Şekil 21. Alkin uçlu poliepioklorohidrin'in (PECH) açil azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün ¹H-NMR



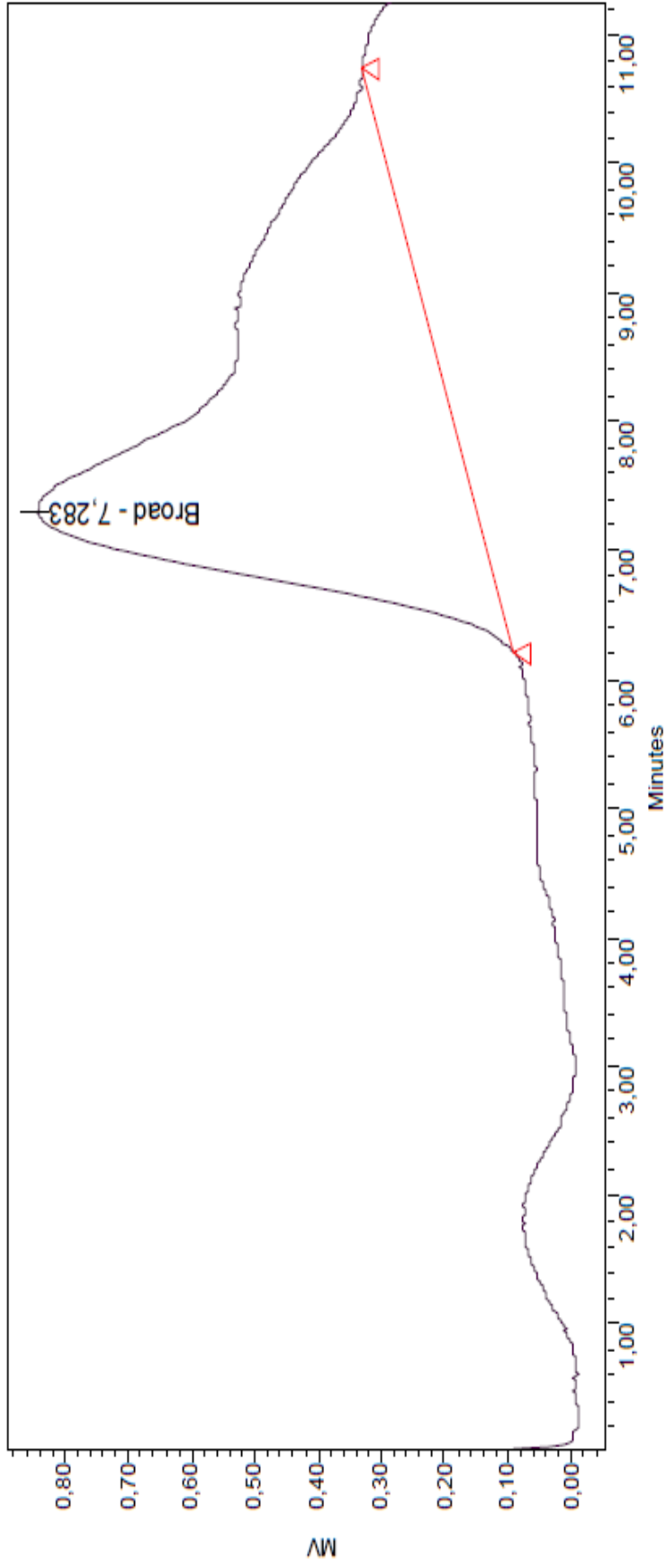
Ek Şekil 22. Poli(akrilöil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin ¹H-NMR Spektrogramu



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	9,033	9,033	9,033	21233	23469	15132	26419	30039	1,125691

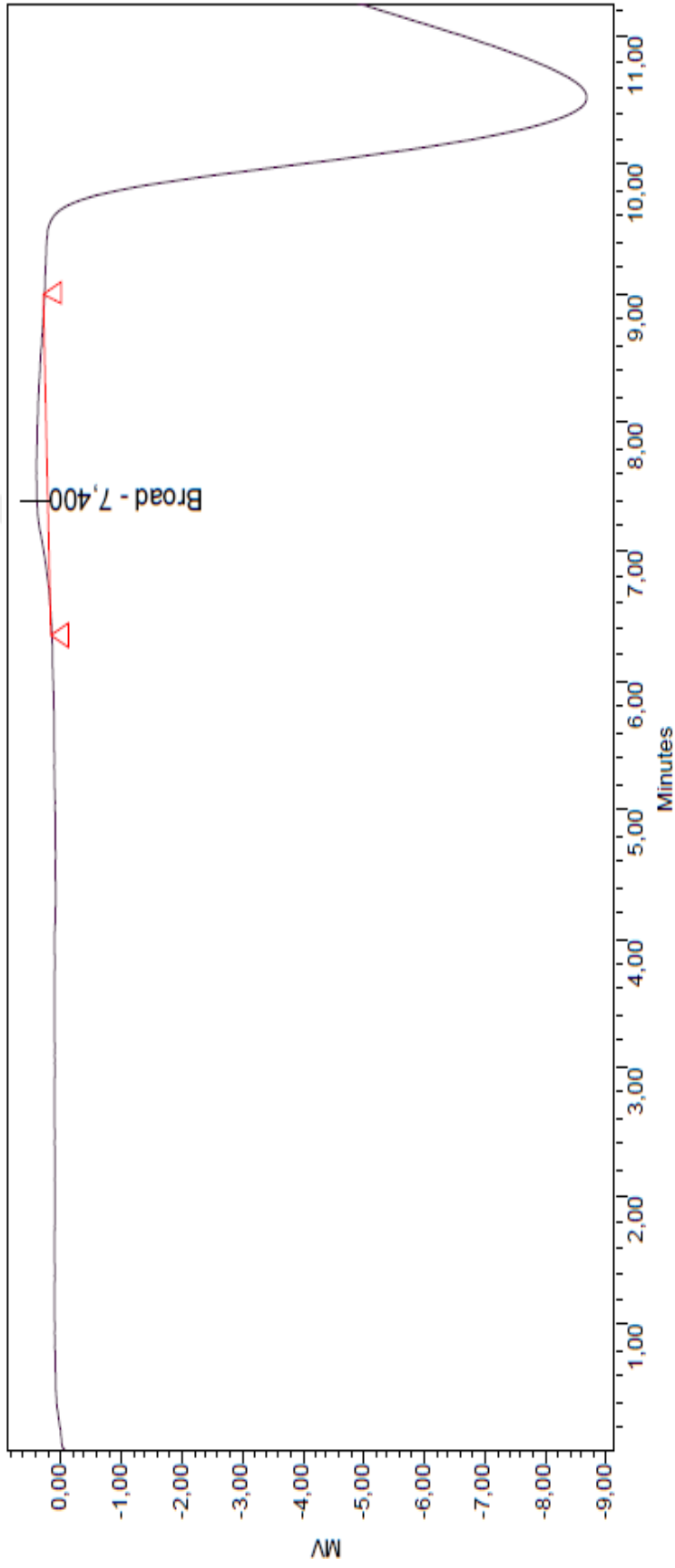
Ek Şekil 23. Alkin grubu olan polikaprolakton polimer'in GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,283	7,283	7,283	35621	47857		59480	67838	1,242882

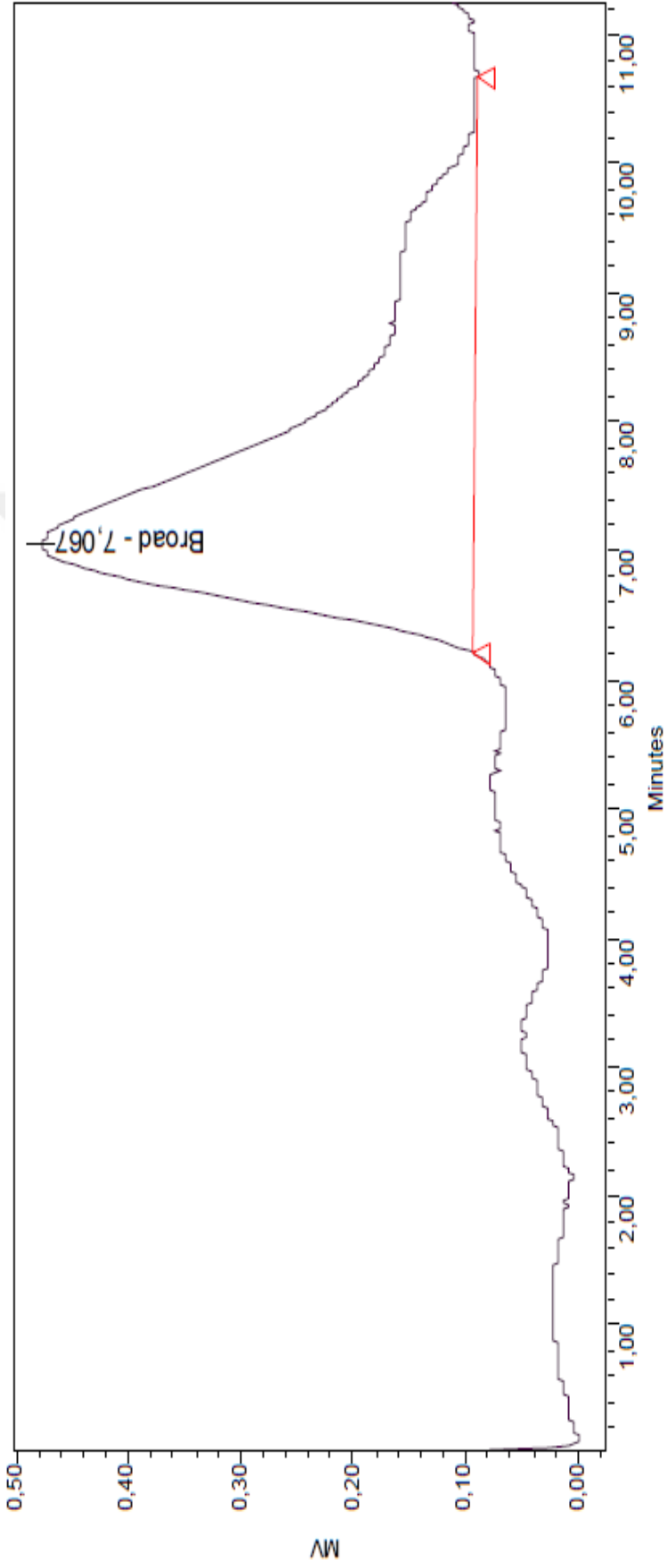
Ek Şekil 24. Alkin uçlu polikaprolakton'un açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	MZ	Mz+1	Mz/Mw
1	7,400	7,400	7,400	45608	54271		62082	68255	1,143914

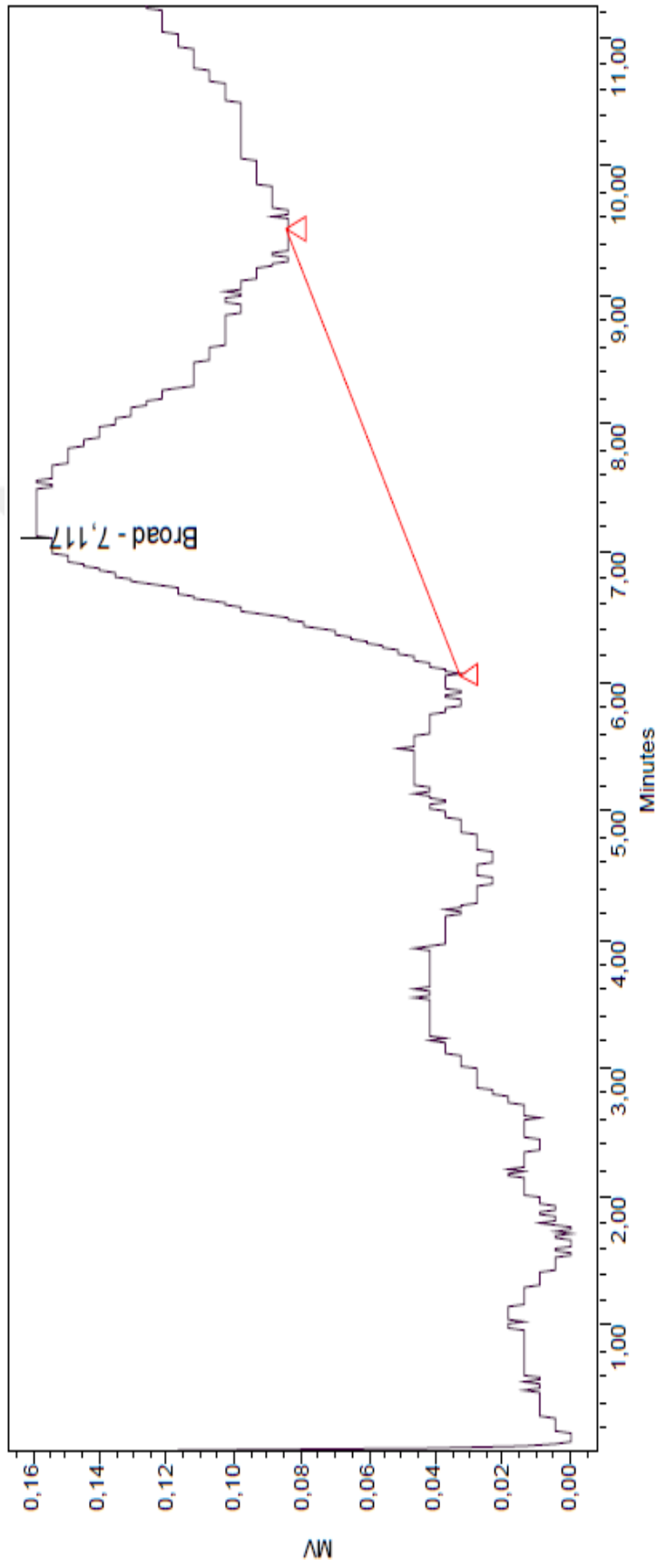
Ek Şekil 25. Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,067	7,067	7,067	39801	52486		63053	70150	1,201316

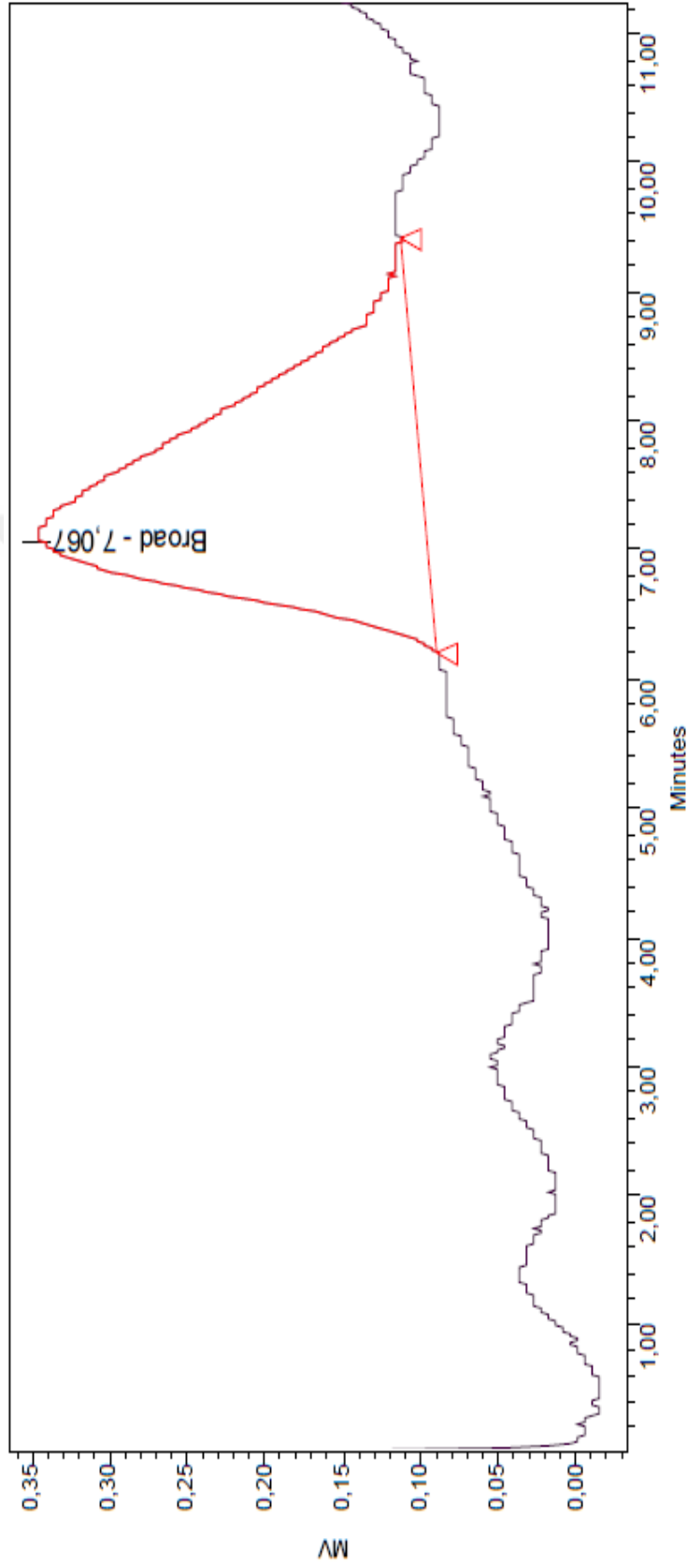
Ek Şekil 26. Alkin gurubu ihtiva eden polimetilmetakrilat GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,117	7,117	7,117	40875	52320		61962	68802	1,184291

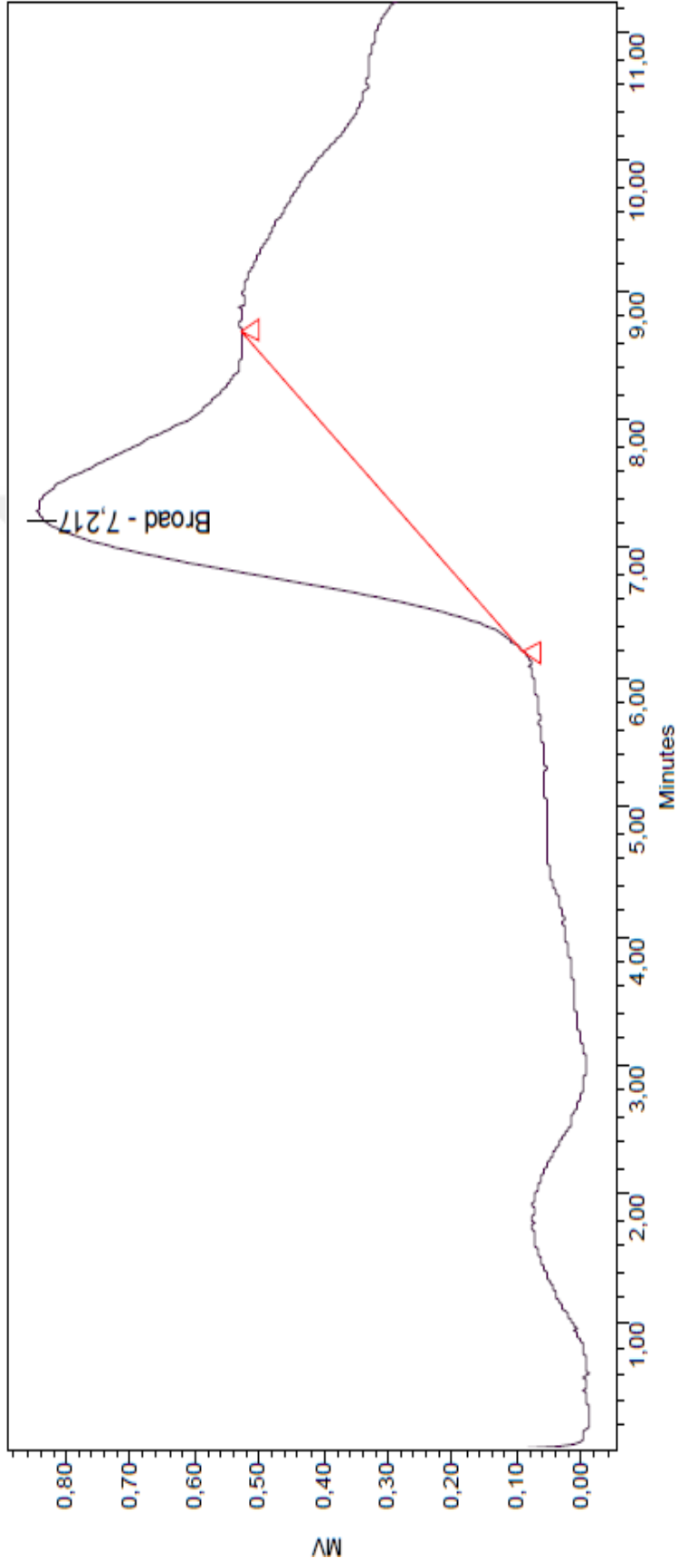
Ek Şekil 27. Poliglisidil metakrilat polimerin GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Min	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,067	7,067	7,067	46032	55786		63860	69830	1,144744

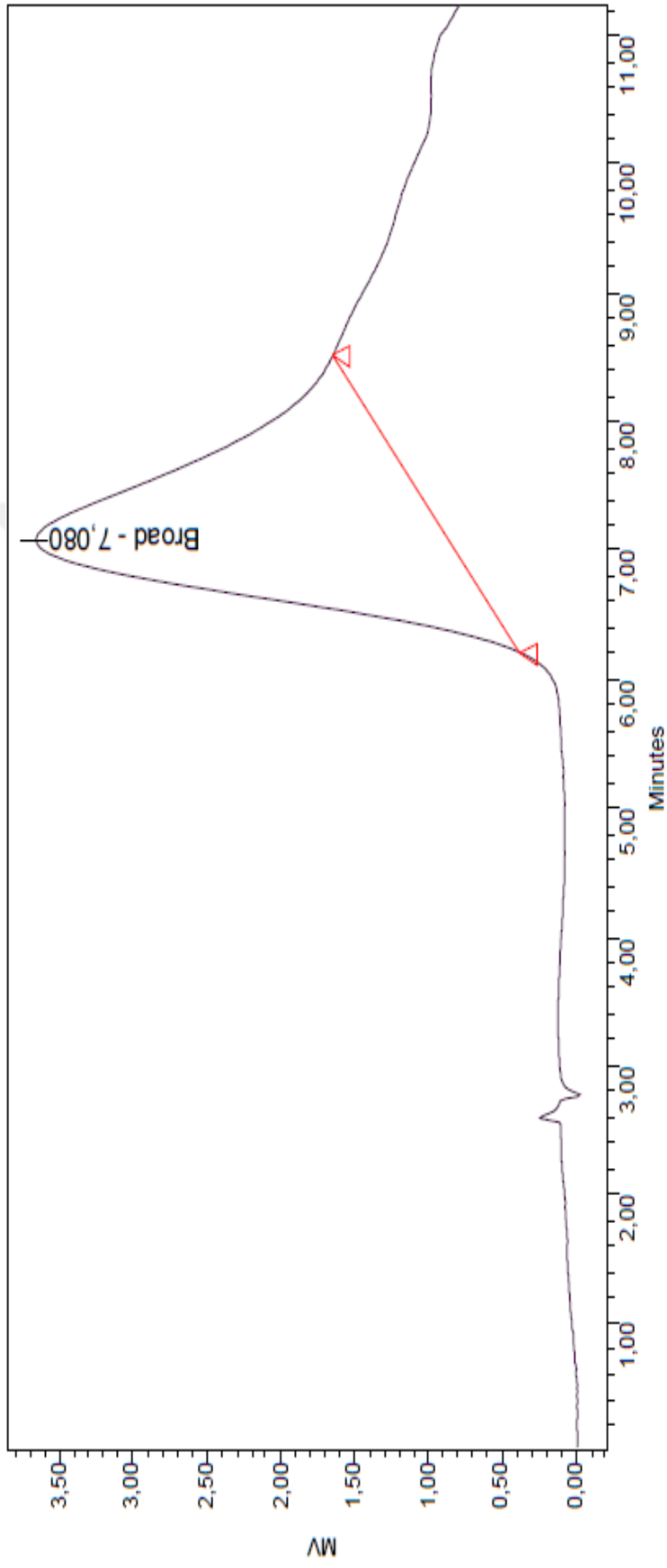
Ek Şekil 28. Azid uçlu poliglisidil metakrilat polimerin GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,217	7,217	7,217	59488	65260		70037	73793	1,073202

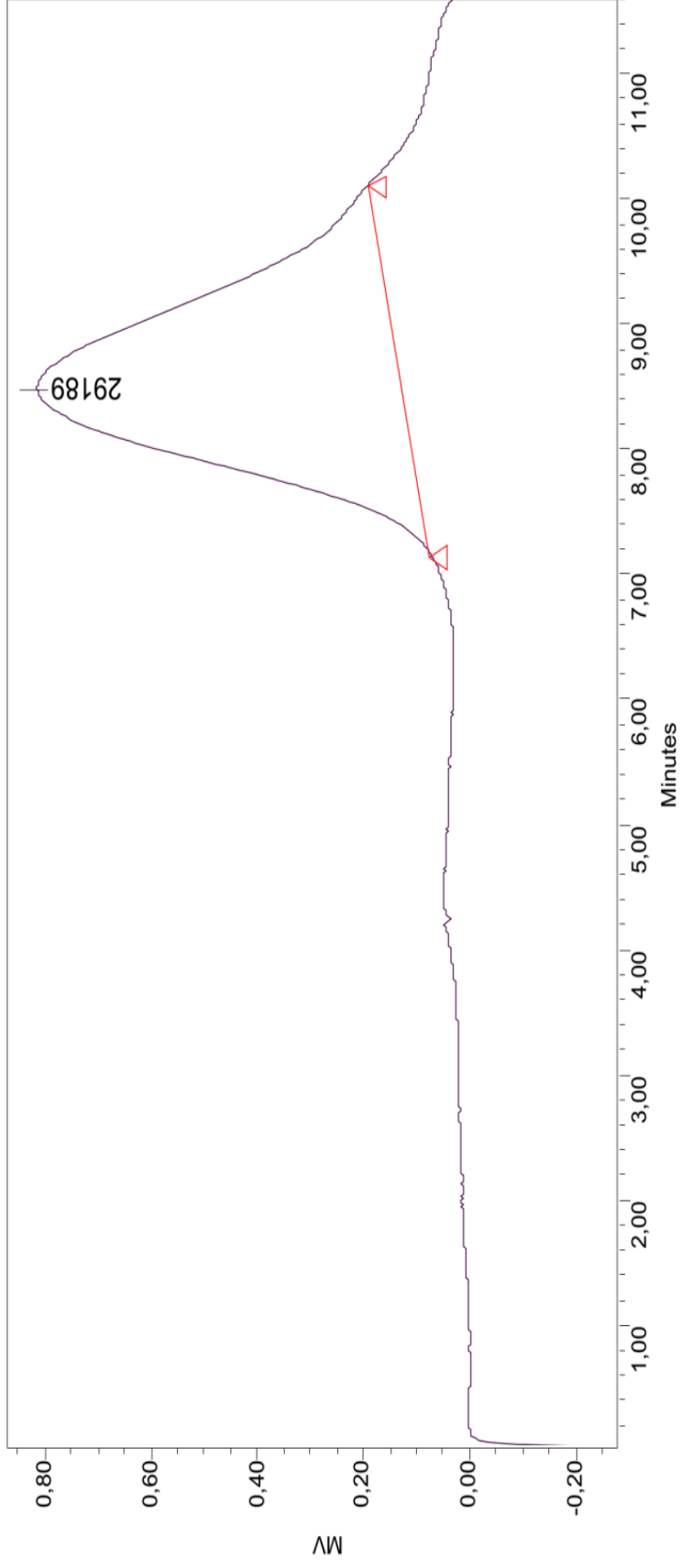
Ek Şekil 29. Poli (metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,080	7,080	7,080	62907	67521		71478	74719	1,058617

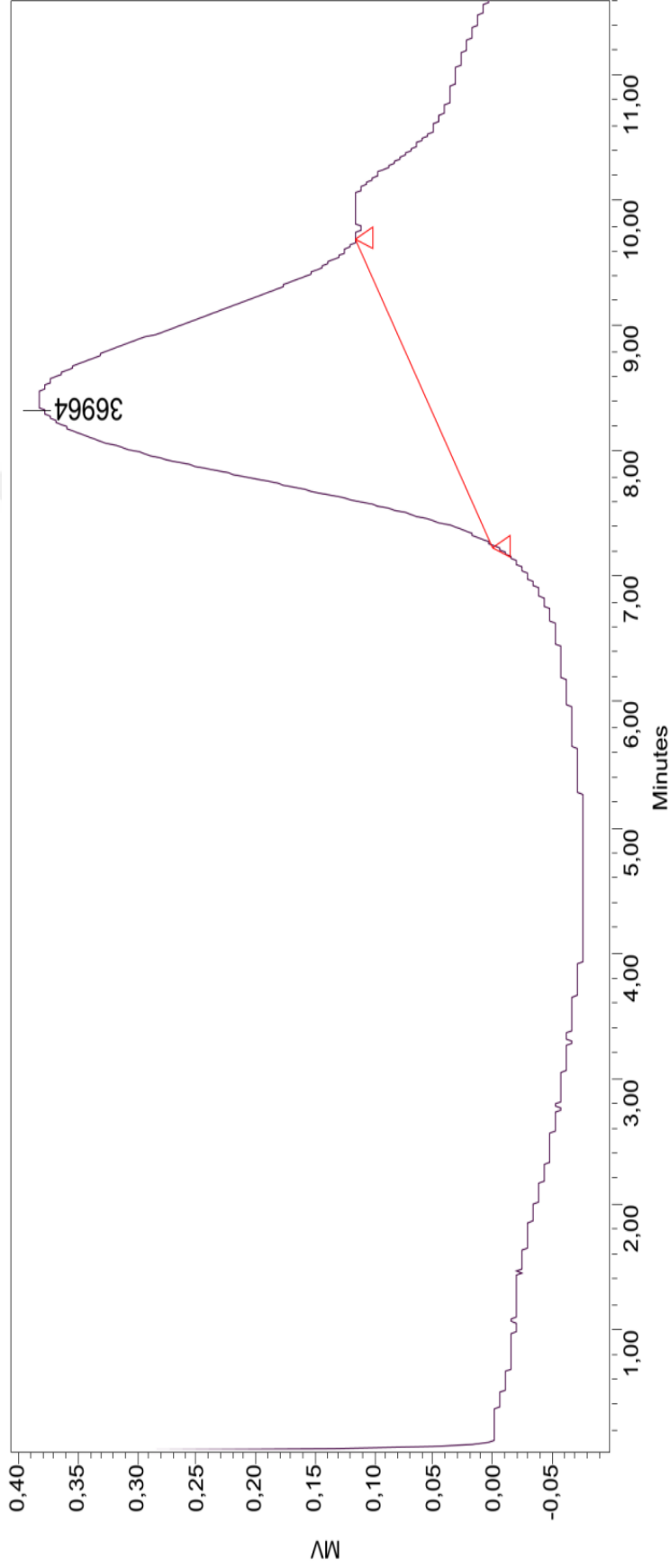
Ek Şekil 30. Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,471	8,471	8,471	29046	39951	29189	56004	72785	1,401834

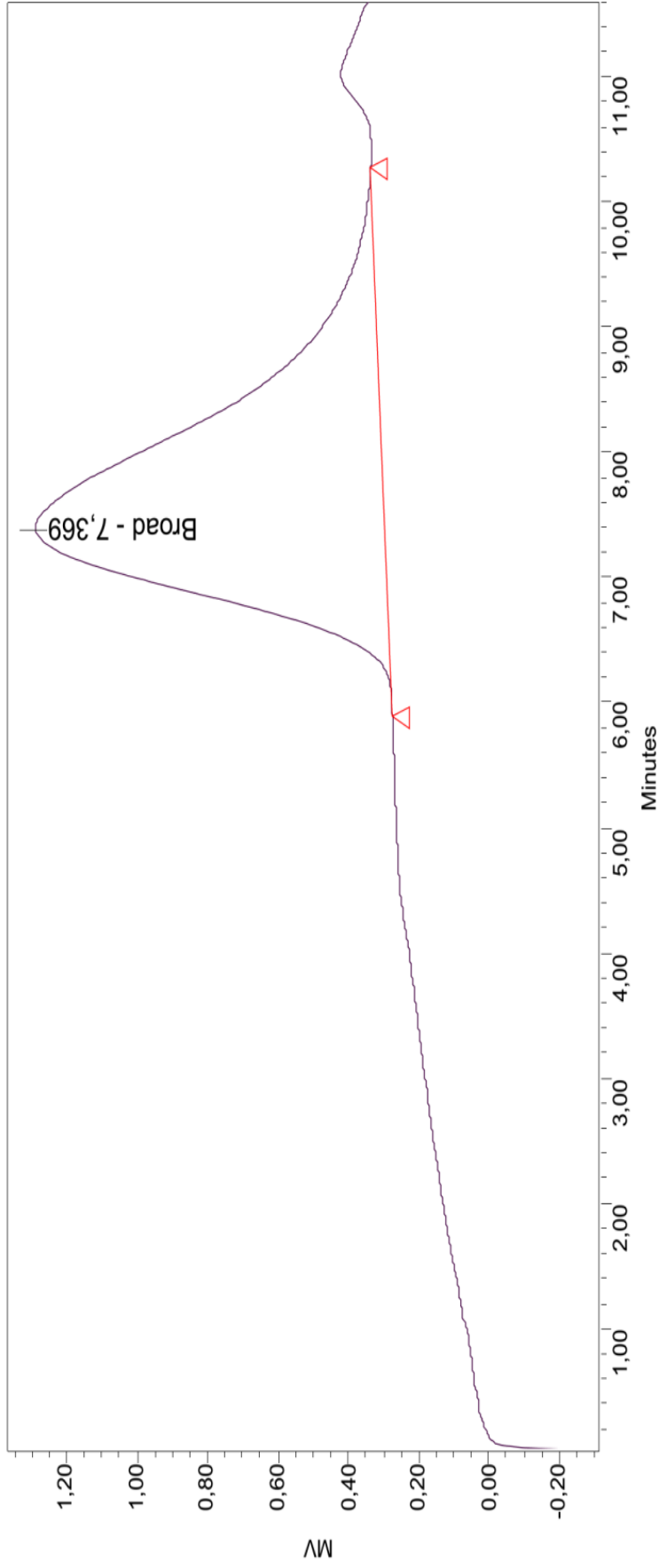
Ek Şekil 31. Alkin gurubu ihtiva eden poliepihlorohidrin'in (ECH) GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,333	8,333	8,333	31136	43206	36964	59764	75942	1,383234

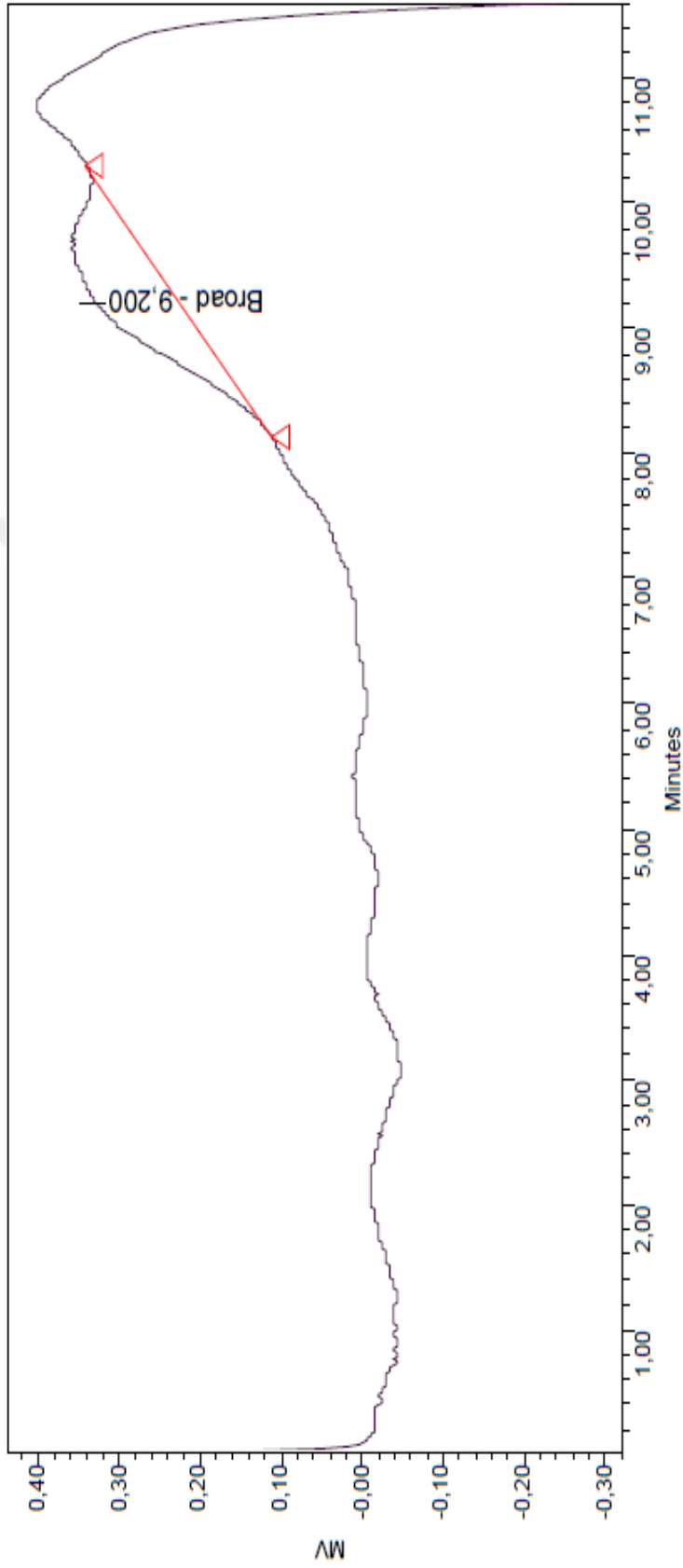
Ek Şekil 32. Alkin uçlu poliepioklorohidrin'in (PECH) açıl azidle triazol halkası ihtiva eden makromolekül'ün GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,369	7,369	7,369	42041	60304		77938	90701	1,292428

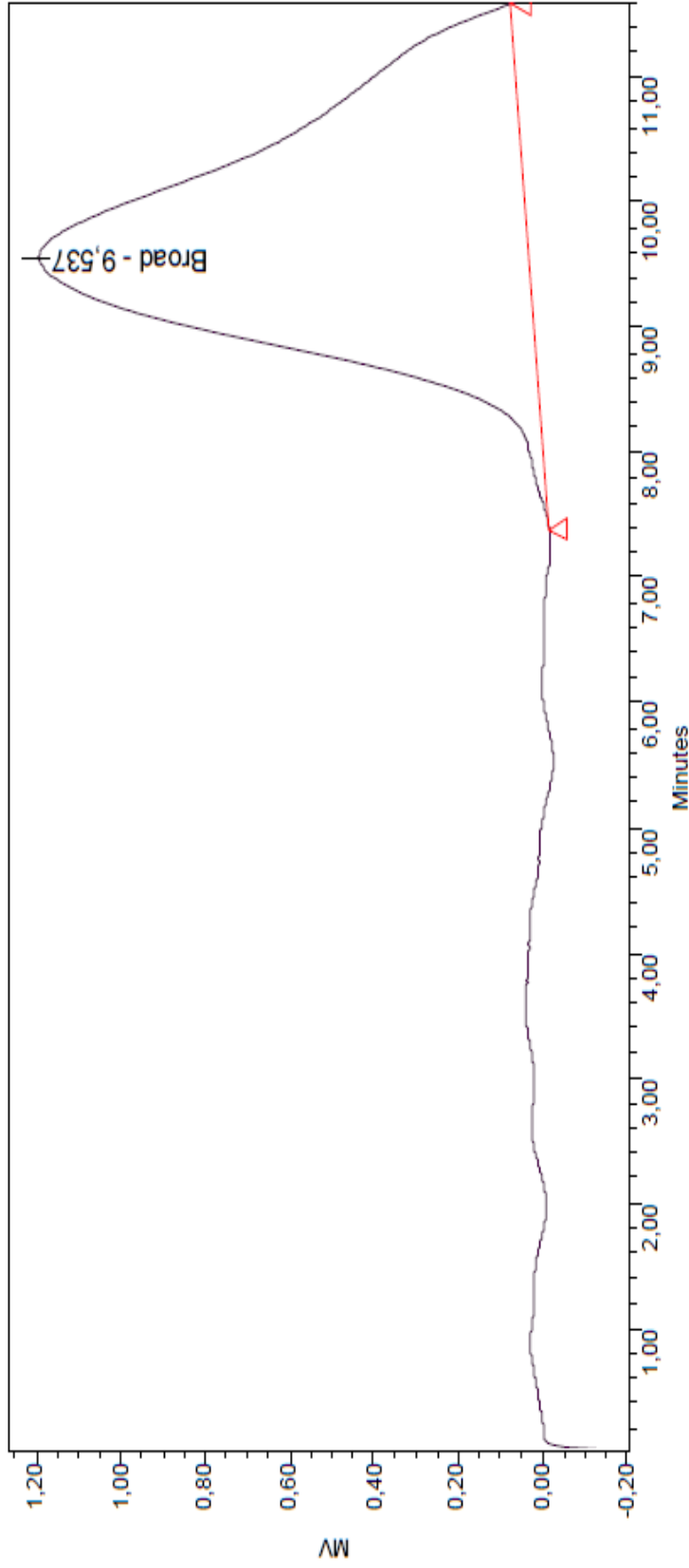
Ek Şekil 33. Poli(akriloil klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	9,200	9,200	9,200	19149	20308		21754	23479	1,071201

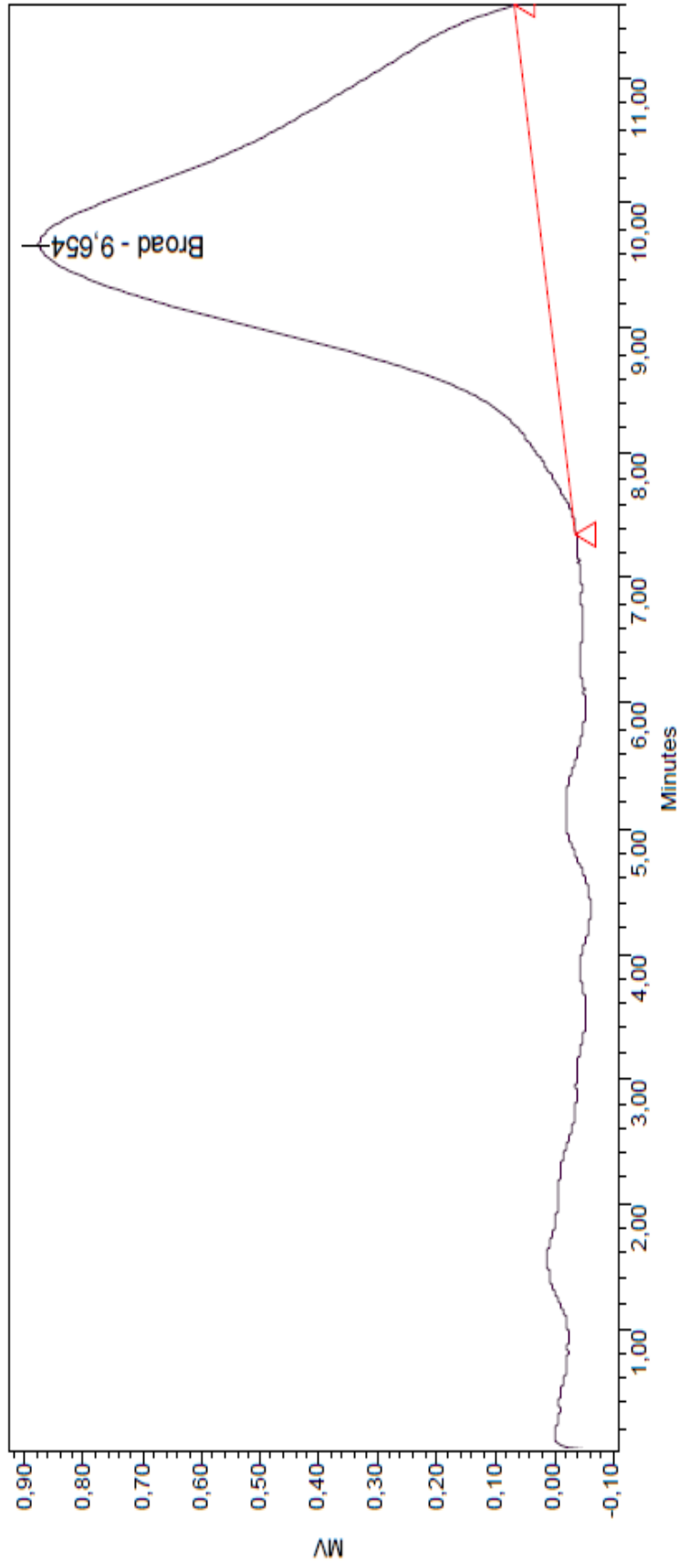
Ek Şekil 34. BS-1 polimerinin GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	9,537	9,537	9,537	19758	22276		27163	35985	1,219403

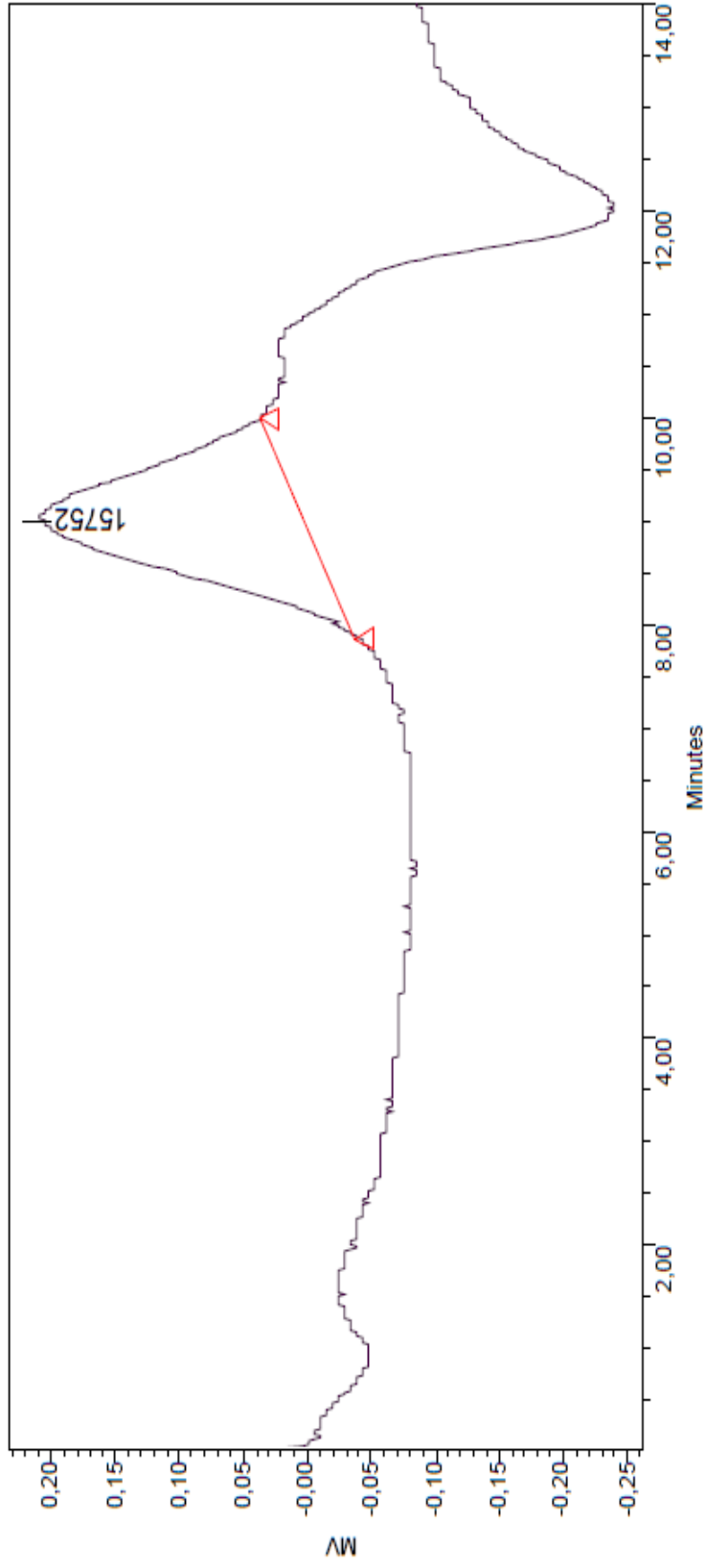
Ek Şekil 35. BS-2 polimerinin GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	9,654	9,654	9,654	21011	24670		31046	40383	1,258459

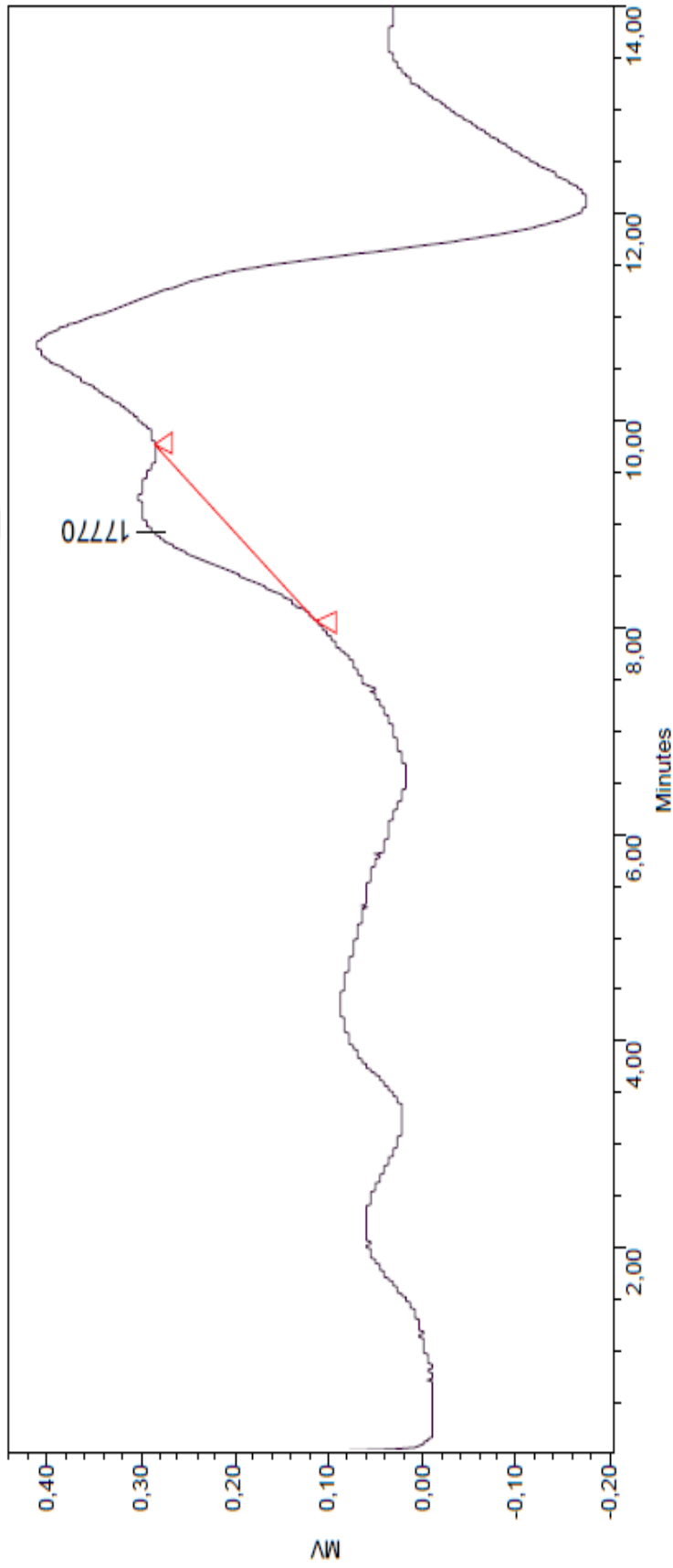
Ek Şekil 36. BS-3 polimerinin GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Min	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	9,000	9,000	9,000	21550	23873	15752	26850	30342	1,124676

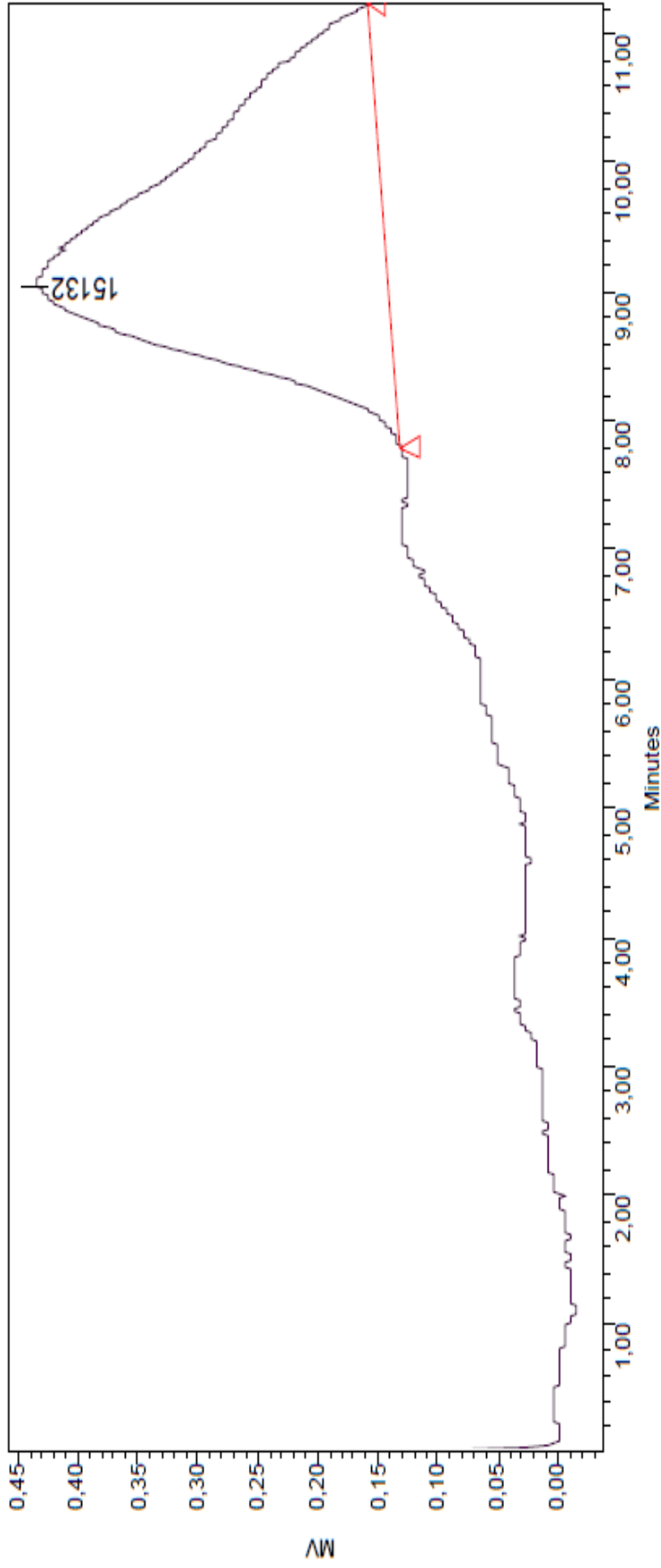
Ek Şekil 37. BS-4 polimerinin GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,900	8,900	8,900	20433	21960	17770	23836	26022	1,085427

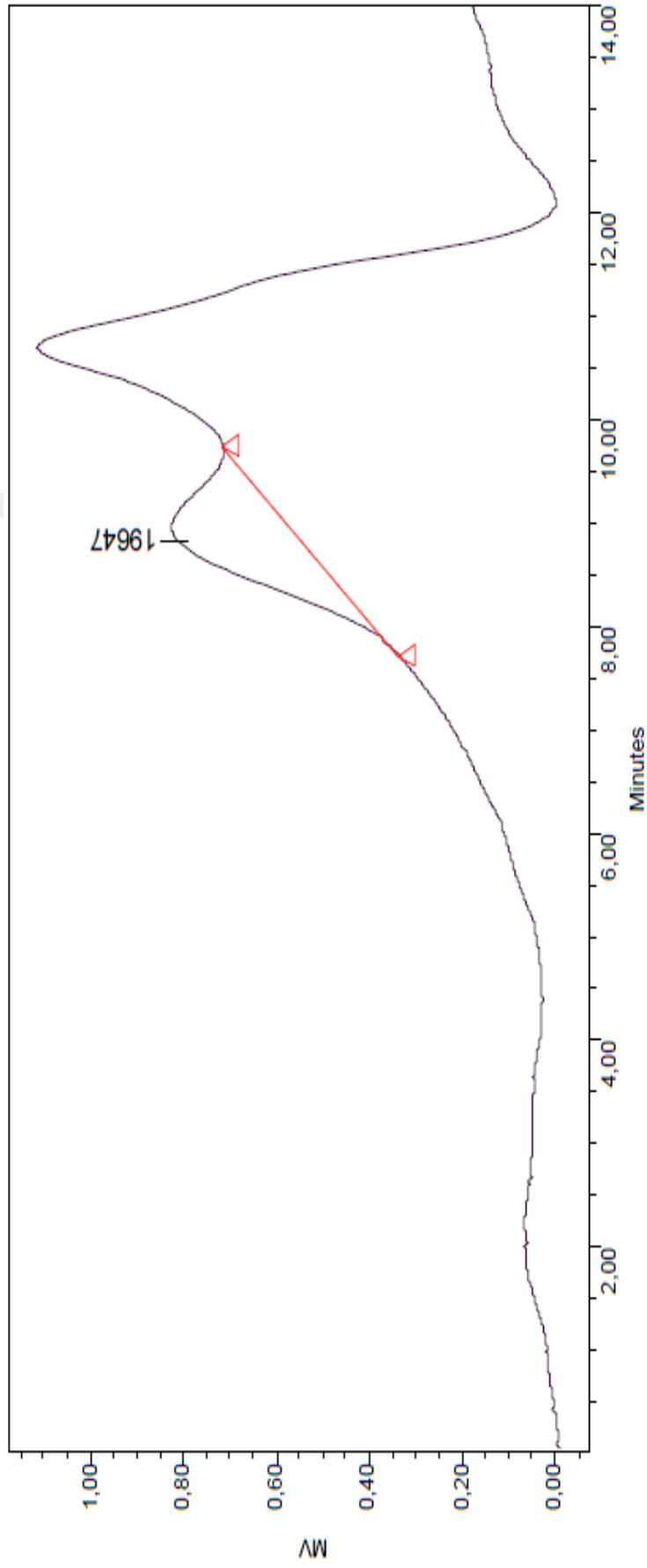
Ek Şekil 38. ES-1 polimerinin GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	9,033	9,033	9,033	21233	23469	15132	26419	30039	1,125691

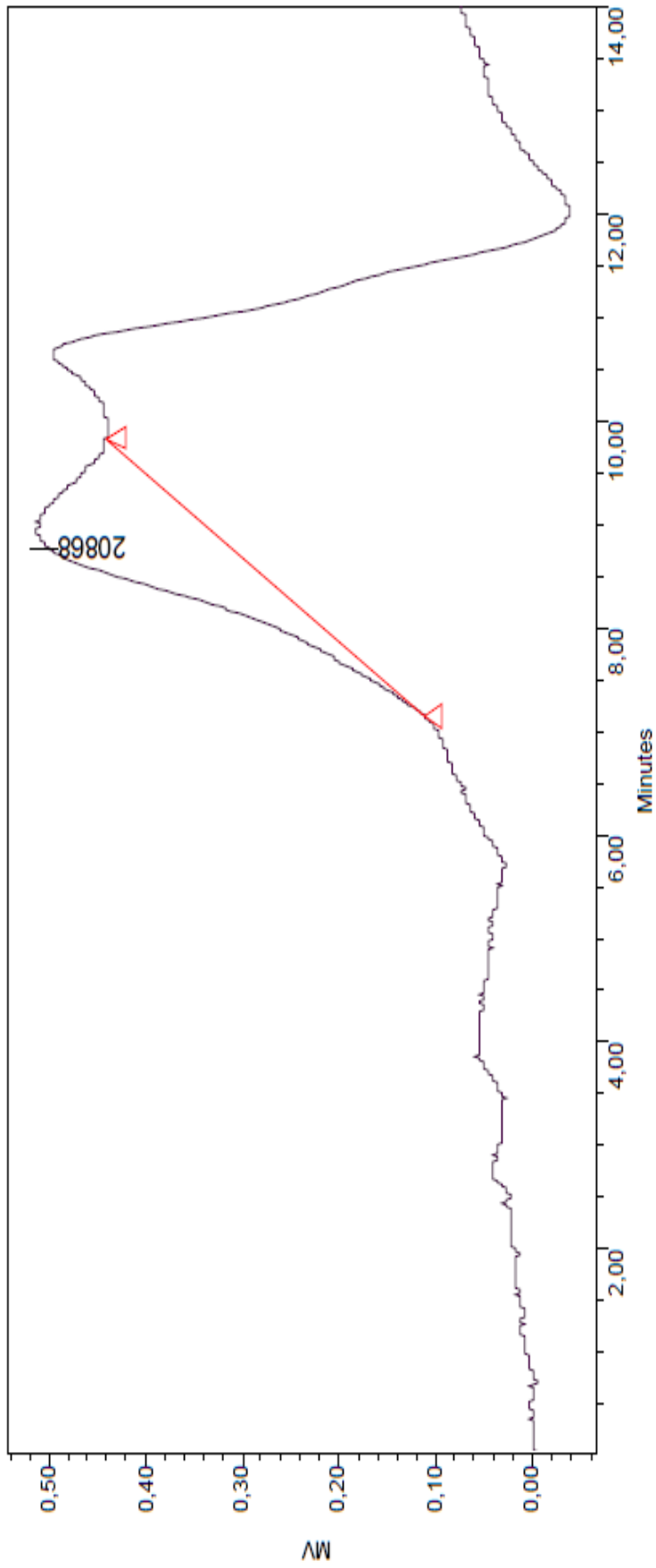
Ek Şekil 39. ES-2 polimerinin GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,817	8,817	8,817	22868	25695	19647	29320	33590	1,141064

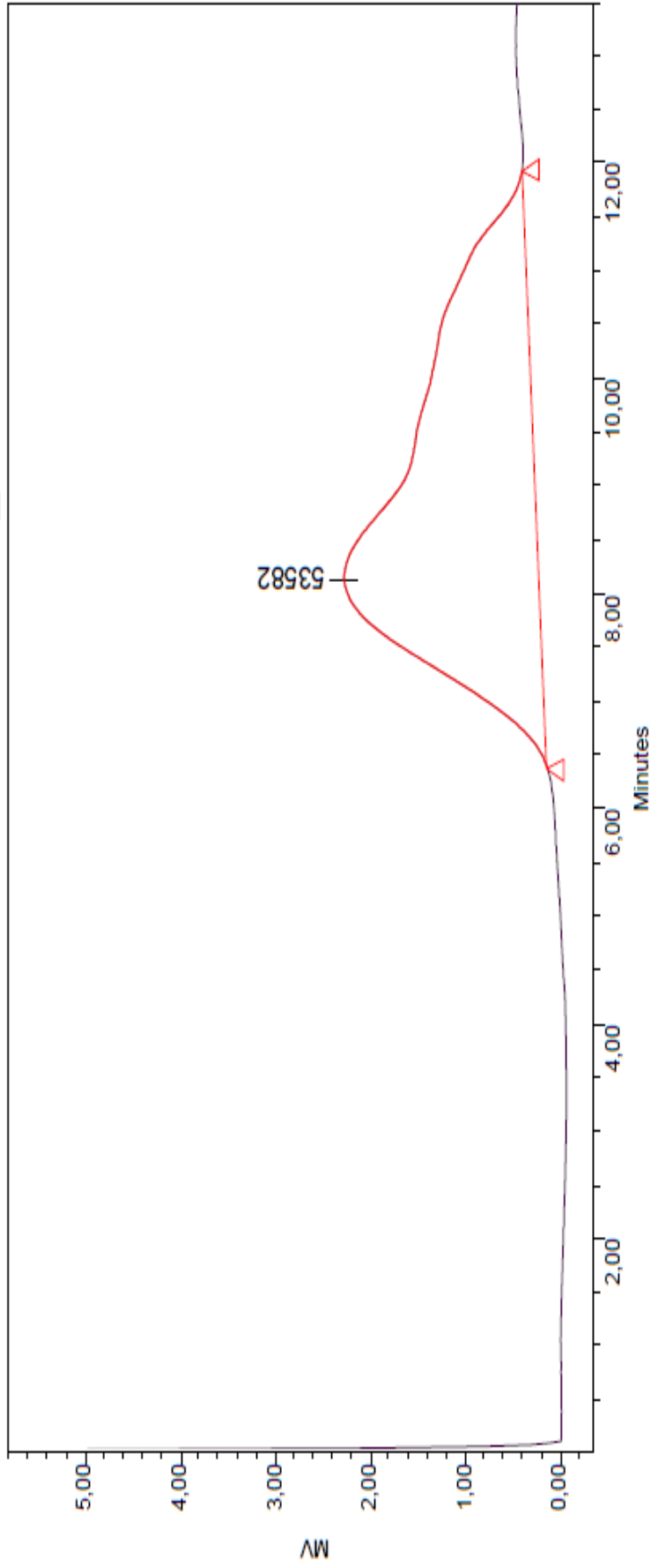
Ek Şekil 40. ES-3 polimerinin GPC kromatogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	MZ	Mz+1	Mz/Mw
1	8,767	8,767	8,767	24711	29848	20868	37625	47452	1,260553

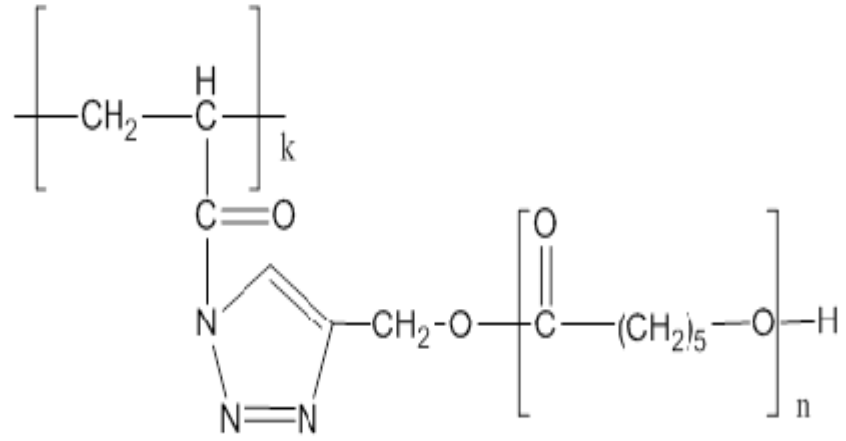
Ek Şekil 41. ES-4 polimerinin GPC kromatoğramı



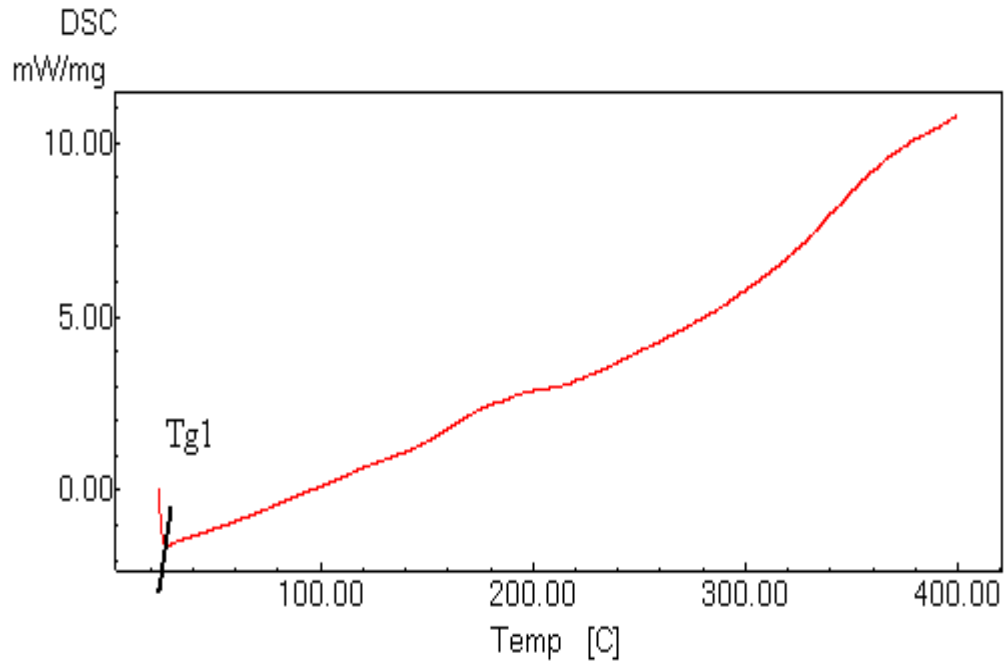
GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,133	8,133	8,133	32086	47019	53582	66277	82819	1,409562

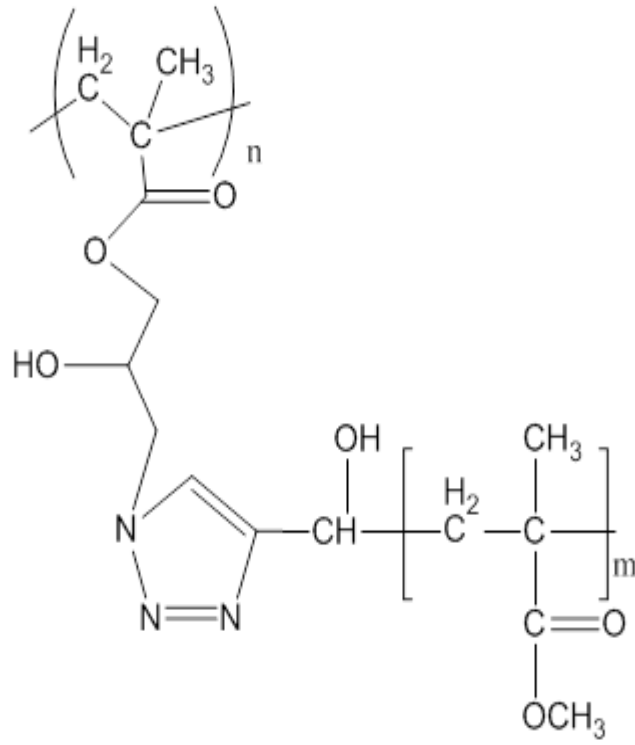
Ek Şekil 42. ES-5 polimerinin GPC kromatogramı



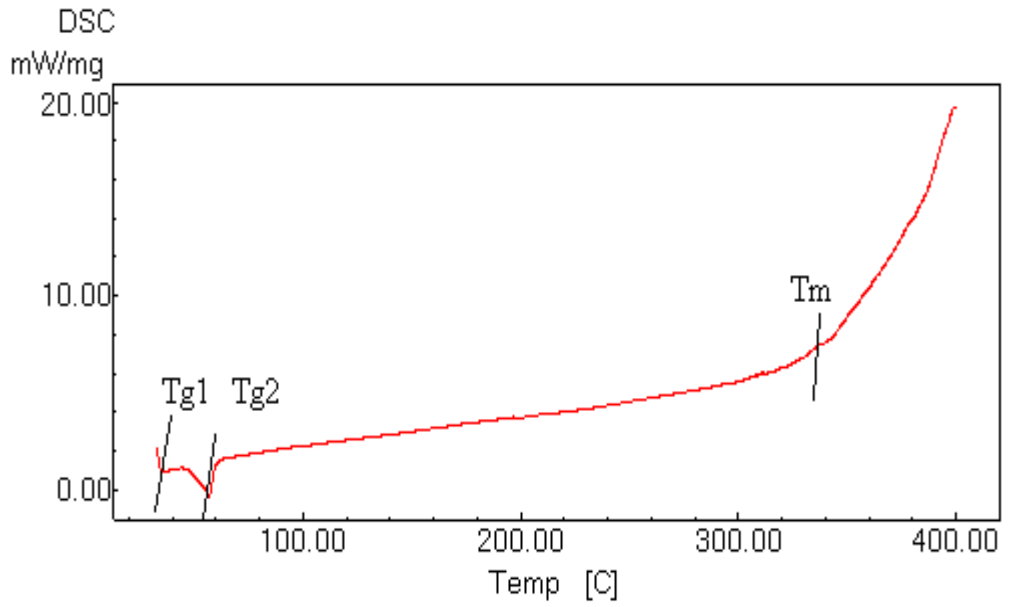
Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimer



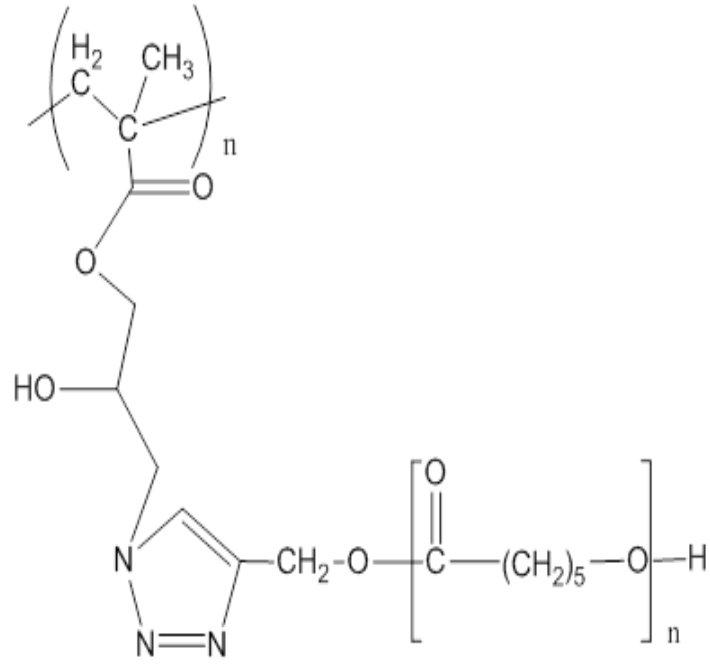
Ek Şekil 43. Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) graft kopolimerin DSC Analizi



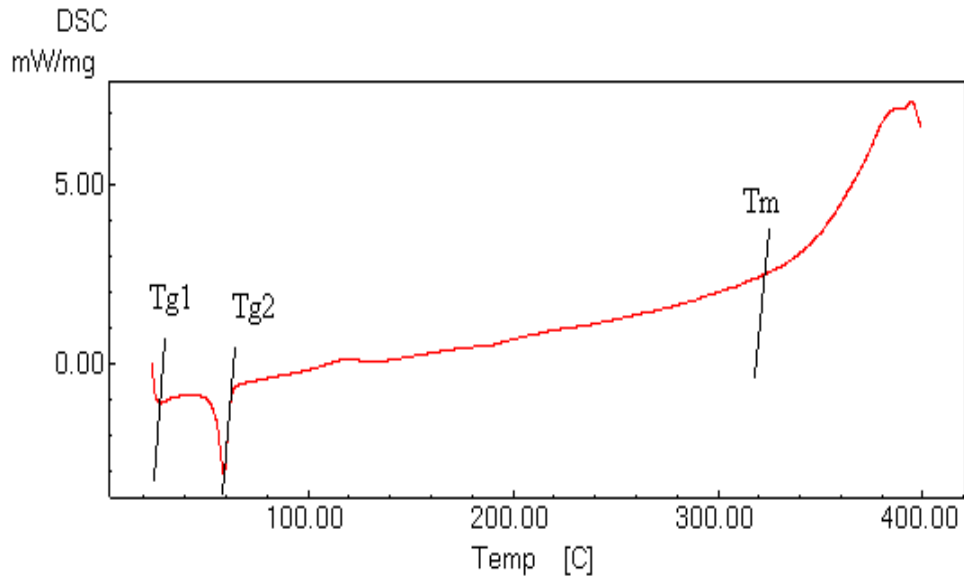
Poli (metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin



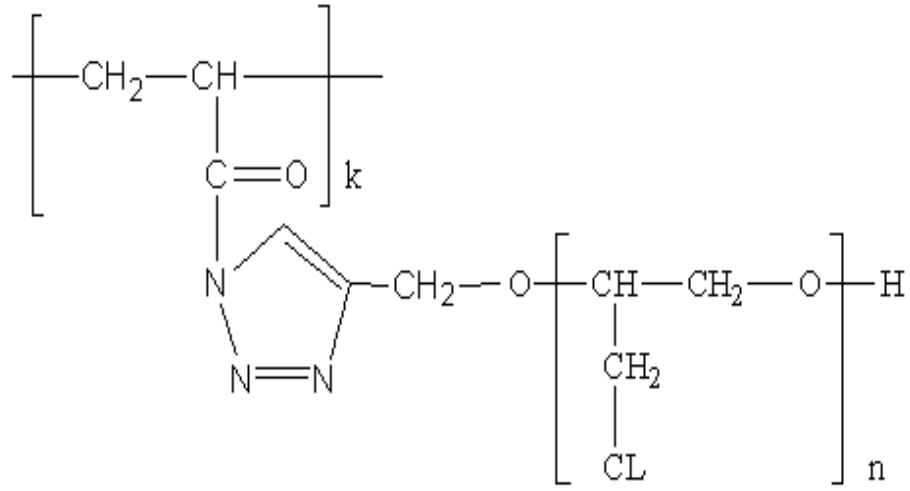
Ek Şekil 44. Poli (metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin DSC Analizi



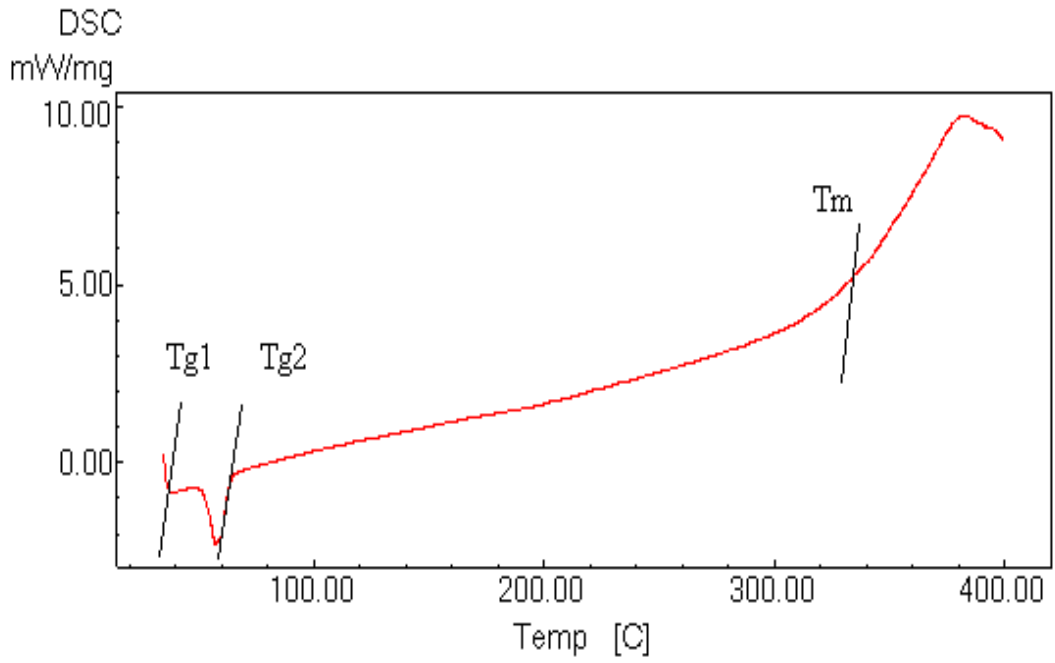
Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin



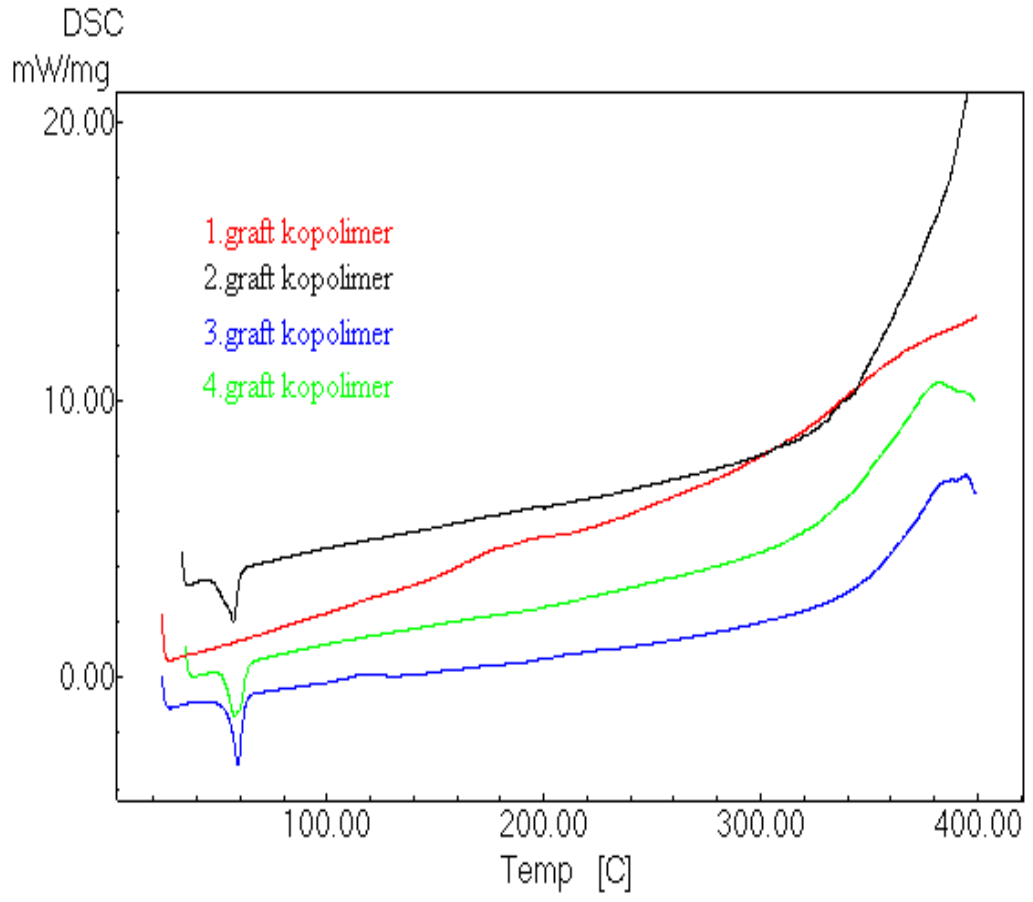
Ek Şekil 45. Poli (kaprolakton-graft-glisidilmetakrilat) graft kopolimerin DSC Analizi



. Poli(akrilol klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin



Ek Şekil 46. Poli(akrilol klorür-graft- epiklorohidrin) graft kopolimerin DSC Analizi



Ek Şekil 47. Graft kopolimerlere ait DSC analizleri

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Bedrettin SAVAŞ
Doğum Yeri : Kars
Doğum Tarihi : 01.02.1987
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kars Cumhuriyet Lisesi 2000-2003
Lisans : Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü 2003-2007
Yüksek Lisans: Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Anabilim Dalı, Anorganik Kimya 2007-2009
Doktora: Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Anabilim Dalı, Fizikokimya 2012 –

Yayınları (SCI ve diğer):

1. Characterization and Synthesis of Phthalocyanines Prepared from 4-(5-methyl-2(2-phenylpropan-2-yl) cyclohexyloxy) phtalonitrile, journal of The Institute Of Natural & Applied Sciences Vol.16, No.1, 2011, 1300-5413

M. Salih AĞIRTAŞ, Bedrettin SAVAŞ

2. Synthesis and characterization of poly(vinyl chloride-graft-2-vinylpyridine) graft copolymers using a novel macroinitiator by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, DOI 10.1515/epoly-2013-0011 e-Polymers 2014; 14(1): 27–34

**Temel Öztürk*, Melahat Göktaş, Bedrettin Savaş, Mustafa Işıklar,
Mehmet Nuri Atalar and Baki Hazer**

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler :

1. Synthesis of The Block Copolymers Using A Novel Macromitiator By Reversible Addition-Fragmentation Cham Transfer Polymeriztion, Advanced Materials World Congressı, 16 september 2013 Çeşme İZMİR

Bedrettin Savaş, Ali Kılıçoğlu, Temel Öztürk, Baki Hazer

2. Synthesis of poly (caprolaktone-B-ethylene glycol) triarm block copolymers by click chemistry, Advanced Materials World Congressı, 16 september 2013 Çeşme İZMİR

Ali Kılıçoğlu, Bedrettin Savaş, Temel Öztürk, Baki Hazer

3. Poli(metilmetakrilat-graft-glisidilmetakrilat) Graft Kopolimerin Sentezi, V. Fiziksel Kimya Kongresi, KTO Karatay Üniversitesi, Konya 2015, s 200.

Bedrettin SAVAŞ, Soner ÖZTÜRK, Ümit YILDIKO ve İsmail ÇAKMAK

4. Poli(akriloil klorür-graft-kaprolakton) Graft Kopolimerin Sentez Fiziksel Kimya Kongresi, KTO Karatay Üniversitesi, Konya 2015, s 201.

Bedrettin SAVAŞ, Soner ÖZTÜRK, Ümit YILDIKO ve İsmail ÇAKMAK