

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

POLİ (LAKTİK ASİT- b- ε- KAPROLAKTON) BLOK KOPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

SERHAT ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. AHMET TURAN TEKEŞ

NİSAN – 2012

KARS

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

POLİ (LAKTİK ASİT- b- ε- KAPROLAKTON) BLOK KOPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

SERHAT ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

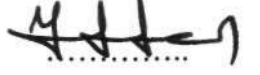


Yrd. Doç. Dr. AHMET TURAN TEKEŞ

NİSAN – 2012

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Serhat ÖZTÜRK'ün Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ' in danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "**Poli (laktik asit-b-s-kaprolakton) Blok Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy..... ile kabul edilmiştir.

...../...../2012

Adı-Soyadı	İmza
Başkan : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK	
Üye : Yrd. Doç.Dr. Ahmet Turan TEKEŞ (Tez Danışman)	
Üye : Doç.Dr. Temel ÖZTÜRK	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../ 2012 gün ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Muzaffer ALKAN

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Poli(laktik asit-b-ε-kaprolakton) Blok Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı çalışma, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır. Bu Çalışmada poli laktik asitin ε-kaprolakton’ un halka açılması polimerizasyonu ile Poli(laktik asit- b- ε-kaprolakton) blok kopolimerlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla laktik asitin kondenzasyon polimerizasyonu ile poli laktik asit (PLA) sentezlendi. Elde edilen poli laktik asit (PLA) kullanılarak Poli(laktik asit-b-ε-kaprolakton) blok kopolimeri çeşitli parametreler (polimer miktarı, monomer miktarı ve polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi. Blok kopolimerler ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, DSC ve GPC teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde kıymetli bilgi birikimini, vaktini ve sabrını esirgemeyen, kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum, değerli tez danışman Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ ’e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen değerli Hocam Sayın Prof.Dr İsmail ÇAKMAK’ a saygı ve şükranlarımı sunarım. Tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Mehmet Nuri ATALAR’ a şükranlarımı bildiriyorum. Her zaman, her koşulda desteğini hiç esirgemeyen, tüm zorluklara rağmen bu günlere ulaşmam için ellerinden geleni yapan, değerli aileme en derin sevgi ve saygılarımı sunuyorum.

Serhat ÖZTÜRK

Kars 2012

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Polimerizasyon Yöntemleri	3
1.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	3
1.2.2. Katılma Polimerizasyonu	9
1.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	10
1.2.2.1.1. Başlama Basamağı	12
1.2.2.1.2. Çoğalma Basamağı	13
1.2.2.1.3. Sonlanma Basamağı	13
1.2.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu	15
1.2.2.3. İyonik Polimerizasyon	15
1.2.2.3.1. Anyonik Polimerizasyon	16
1.2.2.3.2. Katyonik Polimerizasyon	17

1.3. Halka-Açılma Polimerizasyonu	18
1.3.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması	19
1.3.2. Halka-Açılma Polimerizasyonuna Örnekler	20
1.3.3. Katalizörsüz Halka Açılma Polimerizasyonu	34
1.3.4. Serbest Radikalik Halka-Açılma Polimerizasyonu	35
1.4. Blok Kopolimerler	36
1.5. Poli (laktik asit)	40
1.6. Polikaprolakton (PCL) ve Blok Kopolimerleri	44
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	54
2.1. Kullanılan Maddeler	54
2.2. Kullanılan Aletler	54
2.2.1. Yağ Banyosu	54
2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	54
2.2.3. Rotary Evaporator	54
2.2.4. Vakumlu Etüv	55
2.2.5. FT-IR Spektrofotometre	55
2.2.6. NMR Spektrofotometre	55
2.2.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	55
2.2.8. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	55
2.3. Deneylerin Yapılışı	56
2.3.1. Poli (laktik asit) Polimerinin Kondenzasyon Polimerizasyonu ile Sentezi	56

2.3.2. Poli (laktik asit- b- ε-kaprolakton) Blok Kopolimerlerinin Sentezi	58
3. BULGULAR	59
3.1. Laktik Asitin Kondenzasyon Polimerizasyonu	59
3.2. Poli (laktik asit- b- ε-kaprolakton) Blok Kopolimerlerinin Sentezi	60
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	64
5. KAYNAKLAR	66
6. EKLER	73
ÖZGEÇMİŞ	108

ÖZET

Bu çalışmada poli laktik asit kullanılarak DBTDL katalizörlüğünde ϵ -kaprolakton' un halka açılması polimerizasyonu ile Poli (laktik asit- b- ϵ -kaprolakton) sentezi yapılmıştır. Bu amaçla SnCl_2 katalizörlüğünde laktik asitin kondenzasyon polimerizasyonu ile poli laktik asit (PLA) sentezlendi. Elde edilen poli laktik asit (PLA) kullanılarak Poli (laktik asit- b- ϵ -kaprolakton) blok kopolimeri çeşitli parametreler (polimer miktarı, monomer miktarı ve polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi. Blok kopolimerler $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, DSC ve GPC teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

2012, 108 sayfa

Anahtar Kelimeler:Kondenzasyon polimerizasyonu, halka-açılma polimerizasyonu, poli laktik asit, blok kopolimer

ABSTRACT

In this study, poly (lactic acid-b- ϵ -caprolactone) was synthesized with the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone using of the poly lactic acid with the presence of DBTDL catalyst. In order to achieve that, poly lactic acid was synthesized by the condensation from the polymerization of the lactic acid with the SnCl_2 catalyst. Poly (lactic acid-b- ϵ -caprolactone) block co-polymer was synthesized from the poly lactic acid (PLA) by changing some polymerization parameters such as polymer and monomer amounts and polymerization time. Block copolymers were characterized by using $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, DSC and GPC chromatography methods.

2012, 108 pages

Key Words: Condensation polymerization, ring opening polymerization, poly lactic acid, block copolymer

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1: Poliester sentezinin mekanizması	4
Şekil 2: Poliamit sentezinin mekanizması	5
Şekil 3: -OH ve -COOH gruplarını birlikte taşıyan moleküllerin sentez mekanizması	5
Şekil 4: -NH ₂ ve -COOH gruplarını birlikte taşıyan moleküllerin sentez mekanizması	6
Şekil 5: Dikarboksilik asit esterleri ve dioller arasındaki tepkimenin mekanizması	6
Şekil 6: Diaminler ile dikarboksilik asit klorürler arasındaki tepkimenin mekanizması	7
Şekil 7: Halka oluşum tepkimeleri ile laktam ve lakton sentezi	8
Şekil 8: Kondenzasyon polimerizasyonu ile poliester oluşumu	9
Şekil 9: Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları	11
Şekil 10: Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı	12
Şekil 11: Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı	13
Şekil 12: Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma	14
Şekil 13: Serbest radikal polimerizasyonda orantısız sonlanma	14
Şekil 14: Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler	16
Şekil 15: Katyonik polimerizasyon monomerleri	17
Şekil 16: Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi	18
Şekil 17: Mekanizma A	19
Şekil 18: Mekanizma B	20
Şekil 19: Etilen Oksitin polimerleşmesi	20

Şekil 20 :Siklik oksonyum katyonu oluşumu ve bu katyonun açılarak doğrusal katyon vermesi	21
Şekil 21: Etilen oksitin oksijeninin oksonyum katyonundaki CH ₂ ile etkileşmesi	22
Şekil 22: Monomer molekülünü katarak gerçekleşen büyüme	22
Şekil 23: Trioksanın polimerleşmesi	23
Şekil 24: Tetrahidrofuranın polimerleşmesi	24
Şekil 25: δ-valerolaktonun polimerleşmesi	24
Şekil 26: Adipik anhidritin polimerleşmesi	25
Şekil 27: Kaprolaktamın polimerleşmesi	26
Şekil 28: Su ile karbonil grubu arasındaki tepkime	26
Şekil 29: Kararsız diolun oluşumu	27
Şekil 30: Doğrusal amino asidin oluşumu	27
Şekil 31: Kaprolaktamın anyon haline dönüşümü ve karbokatyon oluşturacak şekilde düzenlenmesi	28
Şekil 32: Kararsız amonyum bileşiğinin oluşması	29
Şekil 33: Amonyum azotuna bağlı hidrojenin kaprolaktam azotuna aktarılması ve bu sırada melekül ucundaki halka açılarak doğrusal yapıya geçilmesi	30
Şekil 34: Karbonil grubu oluşumu	30
Şekil 35: Sodyum tuzunun oluşumu	31
Şekil 36: Serbest amit iyonlarının oluşumu	31
Şekil 37: Serbest amit iyonlarının N-asetil kaprolaktamla etkileşmesi ve başlama basamağının tamamlanması	32

Şekil 38: Amit anyonunun kaprolaktam molekülünden bir amit hidrojenini koparması	33
Şekil 39: Yeni bir amit iyonu oluşumu ve zincire bir monomerin katılması	33
Şekil 40: Etilenimin polimerleşmesi	34
Şekil 41: Okzazolin ve Propiyolaktonun katalizörsüz halka açılmasıyla kopolimerleşmesi	35
Şekil 42: 2-Metilen-1,3-dioksapenin polimerleşmesi	36
Şekil 43: Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu	37
Şekil 44: Poliüretanın (spandex) oluşumu	38
Şekil 45: Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi	39
Şekil 46: Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi	39
Şekil 47: Poli (etilen oksit-ko-propilen oksit) (Pluronic)	40
Şekil 48: Laktik asidin polimerleşmesi	41
Şekil 49: Laktik asidin üç farklı formu	41
Şekil 50: ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile PCL sentezi	45
Şekil 51: Farklı molekül ağırlıklarına sahip PCL yapıları	46
Şekil 52: PCL sentez yapısı	47
Şekil 53: Polilaktit ve polilaktit, polikaprolakton blok kopolimerlerinin sentezi	48
Şekil 54: PCL- PEG- PCL sentez mekanizması	49
Şekil 55: Amid etkili CL blok ROP ve kopolimerizasyon mekanizması	51
Şekil 56: (I) Poliazoesteroluşum mekanizması, (II) PCL-b- PEG- b- PS- b- PEG -b-PCL Polimer bloklarının mekanizması	53

Şekil 57: Kondenzasyon Polimerizasyonu için kullanılan geri soğutma ve vakum düzeneği	56
Şekil 58: Laktik asitin polimerleştirilmesi	57
Şekil 59: Poli(laktik asit- b- ε-kaprolakton) Blok Kopolimerlerinin Sentezinin düzeneği	58
Şekil 60: Poli (laktik asit-b-ε-kaprolakton) Blok Kopolimeri	62
Şekil 61: Laktik asitin polimerleşme reaksiyonu	64
Şekil 62: Poli (laktik asit-b-ε-kaprolakton) Blok Kopolimerinin sentez reaksiyonu	64
Ek Şekil 1: Poli laktik asitin (PLA) FT-IR spektrumu	74
Ek Şekil 2: Poli (laktik asit- b- ε-kaprolakton) FT-IR spektrumu	75
Ek Şekil 3: Poli laktik asit' in (PLA) ¹ H-NMR spektrumu	76
Ek Şekil 4: Poli laktik asit' in (PLA) ¹³ C-NMR spektrumu	77
Ek Şekil 5: Poli (laktik asit- b- ε-kaprolakton)' un ¹ H-NMR spektrumu (A ₂)	78
Ek Şekil 6: Poli (laktik asit- b- ε-kaprolakton)' un ¹³ C-NMR spektrumu (A ₂)	79
Ek Şekil 7: Poli laktik asit (PLA)' in DSC diyagramı	80
Ek Şekil 8: Poli (laktik asit- b- ε-kaprolakton)' un DSC diyagramı (B ₄)	81
Ek Şekil 9: Poli laktik asit' in (PLA) GPC diyagramları	82
Ek Şekil 10: A ₁ ait GPC diyagramları	83
Ek Şekil 11: A ₂ ait GPC diyagramları	84
Ek Şekil 12: A ₃ ait GPC diyagramları	85
Ek Şekil 13: B ₁ ait GPC diyagramları	86
Ek Şekil 14: B ₂ ait GPC diyagramları	87

Ek Şekil 15: B ₃ ait GPC diyagramları	88
Ek Şekil 16: B ₄ ait GPC diyagramları	89
Ek Şekil 17: C ₁ ait GPC diyagramları	90
Ek Şekil 18: C ₂ ait GPC diyagramları	91
Ek Şekil 19: C ₃ ait GPC diyagramları	92
Ek Şekil 20: A ₁ ' in ¹ H-NMR spektrumu	93
Ek Şekil 21: A ₃ ' ün ¹ H-NMR spektrumu	94
Ek Şekil 22: B ₂ ' nin ¹ H-NMR spektrumu	95
Ek Şekil 23: B ₃ ' ün ¹ H-NMR spektrumu	96
Ek Şekil 24: B ₄ ' ün ¹ H-NMR spektrumu	97
Ek Şekil 25: C ₁ ' in ¹ H-NMR spektrumu	98
Ek Şekil 26: C ₂ ' nin ¹ H-NMR spektrumu	99
Ek Şekil 27: C ₃ ' ün ¹ H-NMR spektrumu	100
Ek Şekil 28: A ₁ ' in ¹³ C-NMR spektrumu	101
Ek Şekil 29: A ₃ ' ün ¹³ C-NMR spektrumu	102
Ek Şekil 30: B ₂ ' nin ¹³ C-NMR spektrumu	103
Ek Şekil 31: B ₃ ' ün ¹³ C-NMR spektrumu	104
Ek Şekil 32: C ₁ ' in ¹³ C-NMR spektrumu	105
Ek Şekil 33: C ₂ ' nin ¹³ C-NMR spektrumu	106
Ek Şekil 34: C ₃ ' ün ¹³ C-NMR spektrumu	107

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1: Polilaktik asitin sentezi ilişkin reaksiyon şartları ve GPC sonuçları.	59
Tablo 2: Polilaktik asitin ¹ H- NMR , ¹³ C-NMR ve FT-IR verileri	60
Tablo 3: Poli (laktik asit-b-ε-kaprolakton) Blok Kopolimeri sentezine ilişkin reaksiyon şartları ve GPC sonuçları	61
Tablo 4: Poli (laktik asit-b-ε-kaprolakton) Blok Kopolimerinin ¹ H- NMR , ¹³ C-NMR ve FT-IR verileri (B ₄)	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PLA	Poli laktik asit
SnCl ₂	Kalay (II) klorür
ε- CL	ε-kaprolakton
PCL	Poli- ε-kaprolakton
DBTDL	Dibutil kalay dilaurat
FT-IR	Fourier transform infrared Spektroskopisi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
T _d	Erime sıcaklığı
T _{boz}	Bozunma sıcaklığı
M _w	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
M _n	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
b	Blok
R	Alkil grupları
R.	Serbest radikal
I	Başlatıcı
M	Monomer

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Günlük hayatımızda çok çeşitli kullanım alanlarına sahip polimerler artık yaşamımızın vazgeçilmez parçası oldu. Poliüretan yataktan polivinilklorür (PVC) pencere çerçevelerine ve polistiren diş fırçalarına, akrilik ya da polietilen tereftalat (poliester) gömleklerden Kevlar ve Nomex karışımından kurşun geçirmez yeleklere kadar çeşitli örnekler verilebilmekte ve bu örneklerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme veya dokuma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, jüt, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta kullandıkları çoğu malzemeyi ise çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddelerden yapmışlardır. Daha sonraları “ plastik poşet” , “plastik tabak” , “sentetik kumaş” , “suni deri” türü adlandırmaların yapıldığı bazı ürünler kullanılmaya başlanmıştır. Sözü edilen ürünler, sentetik yollarla elde edilen polimerlerden yapılıdır. Yün, pamuk, keten, jüt türü doğal lifler ve doğal kauçuğun temel yapısında polimerdir.

Yunanca’da çok anlamına gelen “poly” sözcüğü ile parça anlamına gelen “meros” sözcüğünü birleştiren İsveçli kimyacı Baron Jacob Berzelius çok parçalı anlamına gelen “polimer” sözcüğünü 1830 yılında ortaya koydu. Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak meydana getirdikleri yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerik maddeler; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılırlar. Makromolekül içerisinde tekrarlayan küçük birimler bir doğru boyunca bağlanmışsa doğrusal polimerler, ana zincir üzerinde dallanma olmuşsa dallanmış polimerler meydana gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Monomer kelimesi, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal parçasına “mer”, polimer zincirindeki tekrarlanan kimyasal birim sayısına da “polimerizasyon derecesi” denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerin eldesine yol açan reaksiyonlara polimerleşme (polimerizasyon) reaksiyonları denir.

Canlılar için büyük öneme sahip olan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, enzim gibi polipeptitler ve deoksiribonükleik asit (DNA) yanında pamuk, yün, doğal kauçuk ve benzeri biyolojik kökenli maddeler doğal makromoleküllerdir. Bunun yanında naylon, polietilen, polistiren, yapay kauçuk ve benzeri adlarla kullanılan polimerler yapay makromoleküllerdir. Polimerlerin endüstriyel uygulamasında ilk olarak doğal kauçuk, selüloz, nişasta gibi polimerik maddelerin kullanımı oldu. Güney ve Orta Amerika yerlilerinin, çok eski tarihlerde, bazı ağaçlardan elde ettikleri lateksi koagüle ederek doğal kauçuğu kullandıkları bilinmektedir.

1770 yılında priestly'in kağıt üzerindeki işaretleri sildiği için silgi (rubber) dediği doğal kauçuk, ancak 1939 yılında İngiltere'de Macintosh, Amerika'da Goodyear firmaları tarafından kükürt ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirebildi. Böylece su geçirmez botlar, yağmurluklar, dayanıklı taşıma aracı lastikleri v.b. üretimi başladı. Polimerlerin büyük bir grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868 yılında Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloiddir. Yeryüzünde önemli bir rezerve sahip olan selülozun bu yeni şekli ilk yıllarda bilardo topu, fotoğraf filmi v.b. yapımında kullanıldı. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Buekeland, 1907'de, tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini gerçekleştirdi. Bakalit adıyla anılan bu polimer ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi birçok ürünün üretiminde kullanıldı. Herman Staudinger'in 1924 yılında Makromolekül Hipotezi'ni ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazandı. 1927 yılında selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928 yılında polimetil metakrilat, 1929 yılında polistiren ilk defa üretildi. Bu yapay polimerler ve sonraki yıllarda, özellikle ikinci Dünya Savaşında önem kazanan SBR sentetik kauçuğu (stiren-butadien kopolimeri) polimer teknolojisinde önemli ürünler oldular. 1931 yılında yine bir sentetik kauçuk olan Neopren (Dupren) üretimi başladı. Günümüzde, geliştirilen polimer malzemeler pek çok metal malzeme yerine kullanılır hale geldi ve geleceğe ilişkin tahminler, bu "yerine kullanılabilirliğin" daha da büyük bir hızla devam edeceğini göstermektedir [1-7].

1.2. Polimerizasyon Yöntemleri

1.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

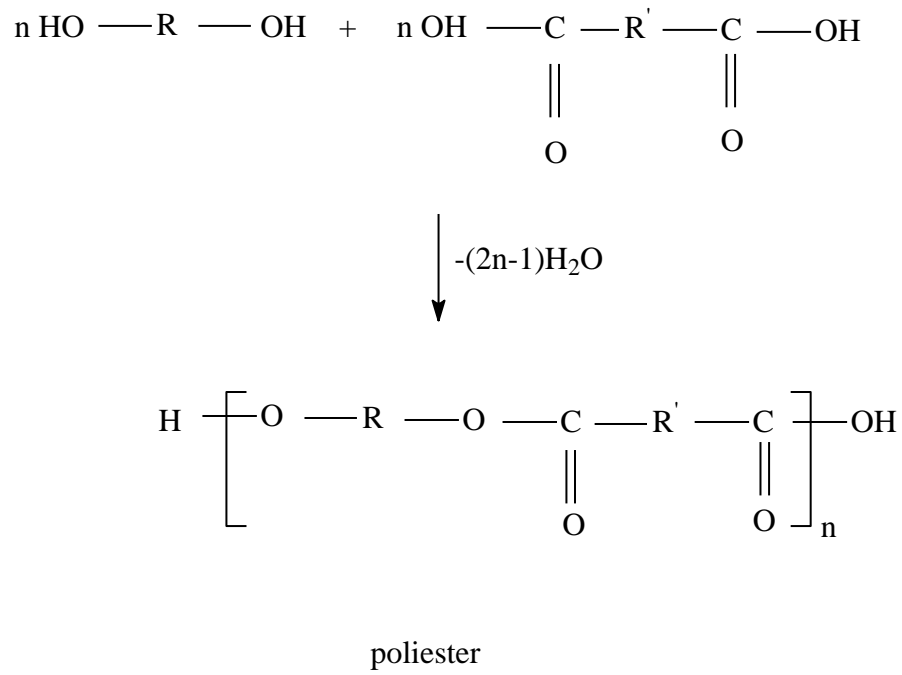
İki ya da daha fazla fonksiyonel grup içeren moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla basit moleküllerin ayrılması sonucu gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu denir. $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$ türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda genellikle H_2O başta olmak üzere HCl , NH_3 , CH_3COOH , $NaBr$, CO_2 gibi küçük moleküller açığa çıkar. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edebilmek için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalarda ard arda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur [8].

Kondenzasyon polimerizasyonunda monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, asit anhidritleri, dikarboksilli asitler ve laktonlar kullanılır [8]. Polifonksiyonlu monomerler bir molekülde ikiden fazla fonksiyonlu grup içerirler ve dallanmış ya da çapraz bağlı (üç boyutlu) polimerler oluştururlar. İki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle birleşerek trimere ya da kendisi gibi bir dimerle birleşerek tetramere dönüşür ve benzer reaksiyonlarla zincirler büyümeye devam eder. Böylece polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da sürekli artar [10]. Tepkime reaktanlardan biri tükeninceye kadar devam eder. İyi bir kondenzasyon polimerizasyonu için, monomerler saf, eşit konsantrasyonda olmalı ve oluşan kondenzasyon ürünleri ortamdan iyice uzaklaştırılmalıdır [2].

Kondenzasyon polimerizasyonlarının diğer bir özelliğide bir denge ve tersinir reaksiyon olmalarıdır. Ürünlerin ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon polimer yönüne kaydırılarak ürünün molekül ağırlığı artırılır. Bu tür polimerizasyonda reaksiyonun daha başlangıç aşamasında yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşmadan önce monomer hemen kaybolur. Oluşan trimer ve tetramer birbirleri ile veya bir başka monomer ya da dimer ile reaksiyona girebilir. Böylece polimerizasyon adım adım ilerlerken, polimerin

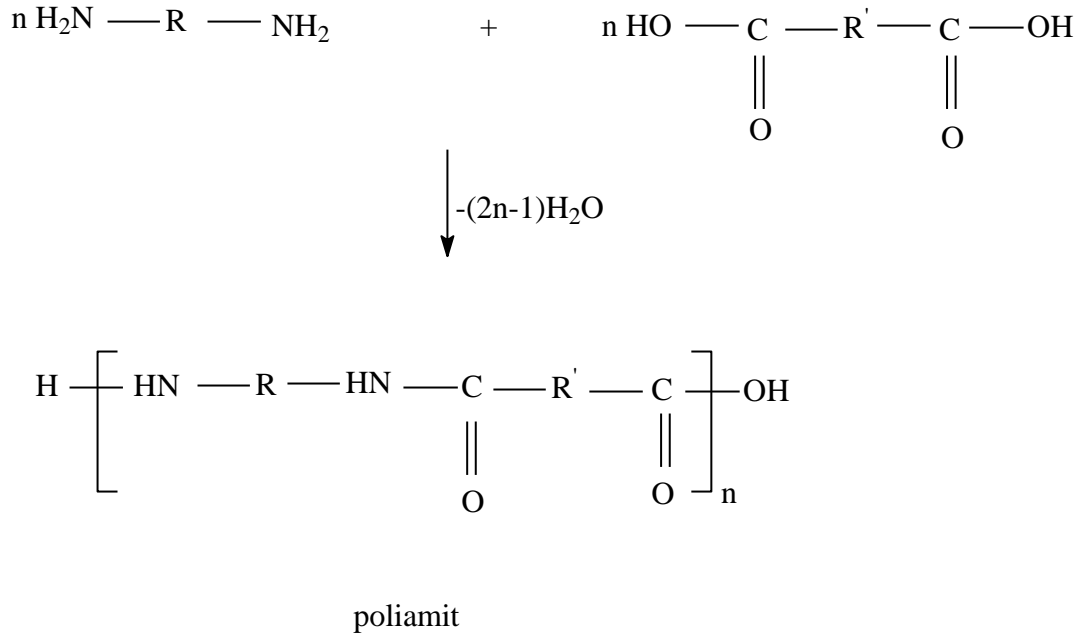
moleköl ağırlığıda sürekli artar. Anlaşıldığı gibi, reaksiyon ortamın da bulunan herhangi bir büyüklükteki her moleköl birbiri ile reaksiyona girebilir, reaksiyon sonrasında polimerin moleköl ağırlığıda sürekli artar ve yüksek moleköl ağırlığına ulaşmak için uzun reaksiyon süresi gereklidir [9]. Kondenzasyon polimerleri kendi içlerinde zincirleri boyunca yinelenen karakteristik kimyasal bağlara göre gruplandırılırlar [7].

Poliesterler, diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondenzasyon tepkimelerinden sentezlenebilirler (Şekil 1) [24].



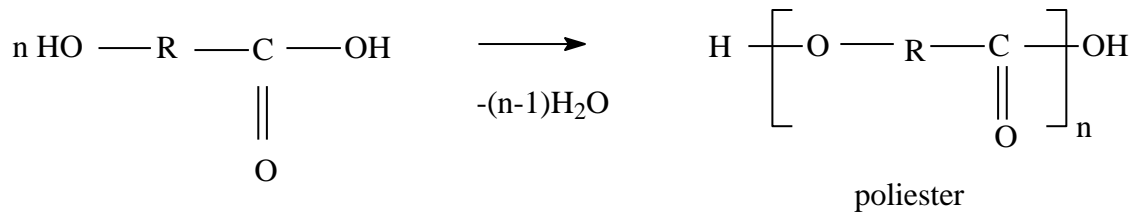
Şekil 1: Poliester sentezinin mekanizması

Poliesterlerle benzer şekilde poliamitler, diamin ve dikarboksilik asitler arasındaki kondenzasyon tepkimelerinden sentezlenebilirler (Şekil 2) [24].



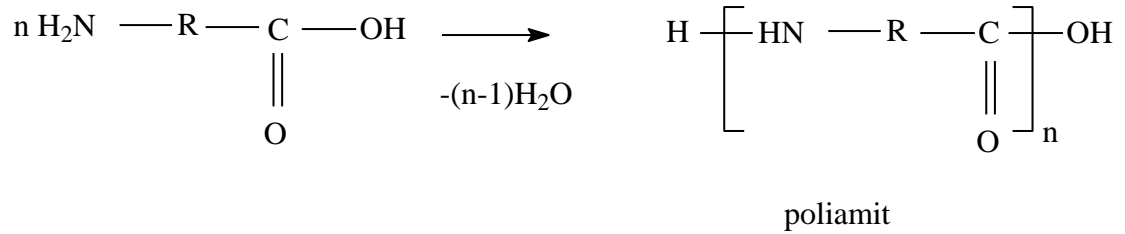
Şekil 2: Poliamit sentezinin mekanizması

-OH ve -COOH gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel moleküller,



Şekil 3: -OH ve -COOH gruplarını birlikte taşıyan moleküllerin sentez mekanizması

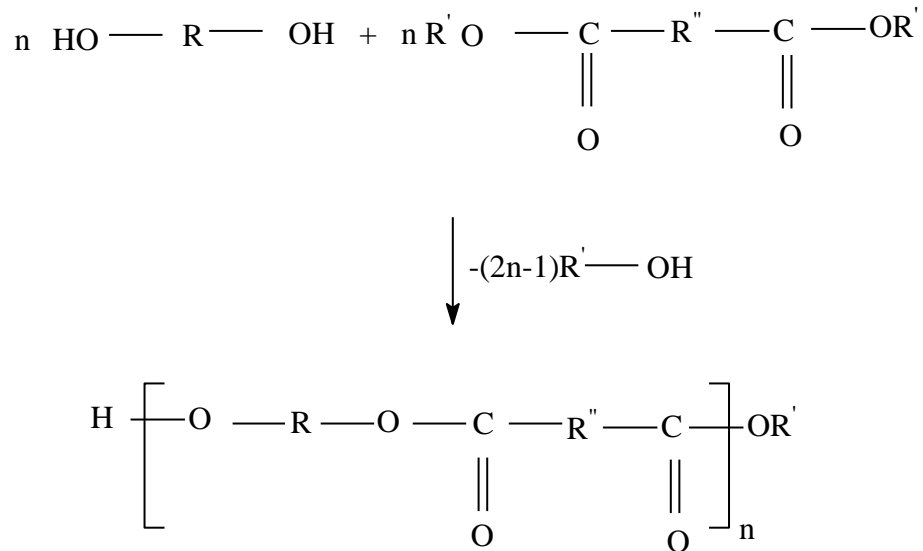
tepkimesinde olduğu gibi (Şekil 3) poliester verecek şekilde veya $-\text{NH}_2$ ve COOH gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel moleküller,



Şekil 4: $-\text{NH}_2$ ve $-\text{COOH}$ gruplarını birlikte taşıyan moleküllerin sentez mekanizması

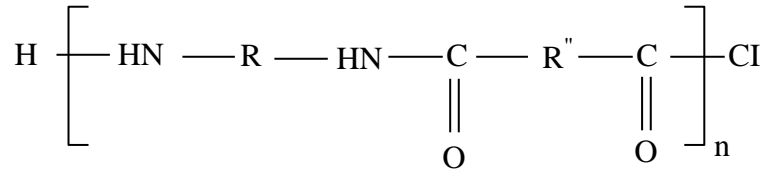
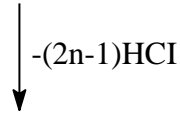
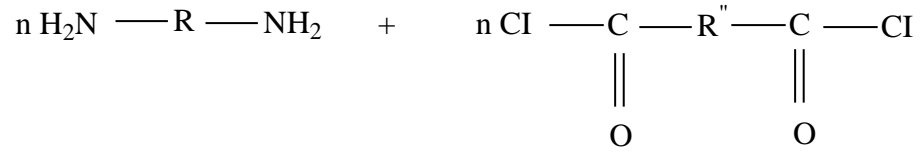
tepkimesiyle (Şekil 4) poliamit oluşturmak üzere kondenzasyon tepkimesine girebilirler [24].

Dikarboksilik asit esterleri ve dioller arasındaki tepkimelerde kondenzasyon üzerinden ilerler, tepkimede ayrılan küçük molekül alkoldür (Şekil 5) [24].



Şekil 5: Dikarboksilik asit esterleri ve dioller arasındaki tepkimenin mekanizması

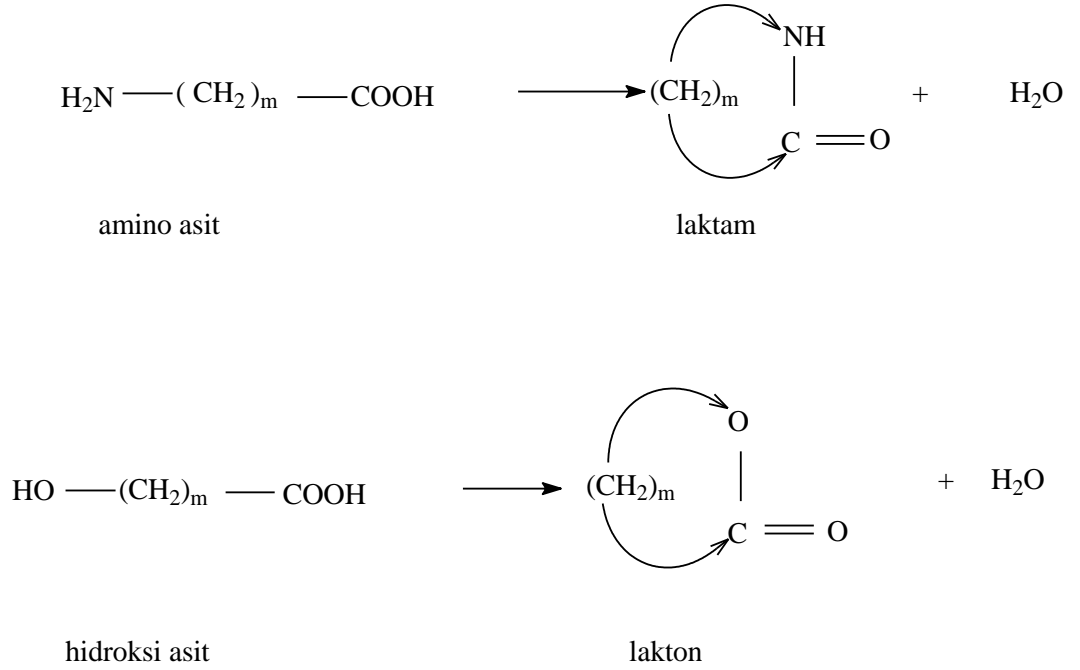
Kondenzasyon tepkimelerine bir başka örnek, diaminler ile dikarboksilik asitklorürler arasında HCl ayrılması şeklinde ilerleyen poliamit sentezidir (Şekil 6) [24].



poliamit

Şekil 6: Diaminler ile dikarboksilik asit klorürler arasındaki tepkimenin mekanizması

Kondenzasyon polimerizasyonunda her zaman doğrusal polimerler elde edilmez. Polimerizasyonun her aşamasında doğrusal polimer yanında halkalaşma tepkimeler sonucu dimer, trimer veya daha yüksek halkalı oligomerlerde oluşabilir. Halka oluşum tepkimeleri ile amino asitler, halkalı amitlere (laktam) , hidroksi asitler ise halkalı esterlere (lakton) dönüşebilirler (Şekil 7) [24].

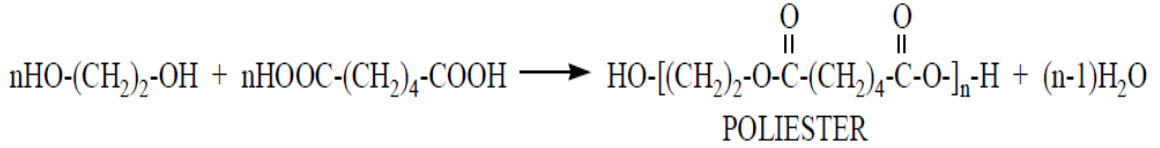


Şekil 7: Halka oluşum tepkimeleri ile laktam ve lakton sentezi

Halka oluşumu $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ ve $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$ türü iki fonksiyonel grubu birlikte taşıyan moleküllerin kondenzasyonundanda beklenir [24].

Herhangi bir yan ürün vermeksizin ilerleyen, poliüretan oluşumu ve kaprolaktam'dan halka açılması reaksiyonu ile naylon-6'nın oluşumu, gerçek anlamda bir kondenzasyon polimerizasyonu olmadıkları halde bu gruba girerler. Etilen glikol (diol) ile adipik asit (diasit) arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile bir poliester oluşumunu inceleyecek olursak, her iki molekülünde iki fonksiyonel grubu vardır ve karboksil-hidroksil gruplarının reaksiyonu ile yüksek molekül ağırlıklı lineer poliester molekülü meydana

gelir (Şekil 8). Poliester oluşumunda diol yerine, gliserin gibi üç, pentaeritritol gibi dört fonksiyonel grup içeren monomerler kullanılırsa üç boyutlu yani dallanmış veya çapraz bağlı polimerler elde edilir [9].

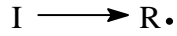


Şekil 8: Kondenzasyon polimerizasyonu ile poliester oluşumu

1.2.2. Katılma Polimerizasyonu

1920’li yıllarda Staudinger, katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgileri verirken, monomerlerin polimere çevrilme işleminin hızla büyüyen radikallerin katıldığı, yaşama sürelerinin az olduğu, durağan olmadıkları ve durağan bir formda ayrılmalarının da mümkün olmadığı düşüncesini ortaya attı [11]. Katılma polimerizasyonu benzer moleküllerin arada kimyasal bir değişiklik oluşmadan tekrarlanarak, aynı kimyasal kompozisyona sahip bir yüksek molekül ağırlıklı makro moleküle dönüşmesidir. Katılma polimerizasyon reaksiyonları, daima çift bağlar içeren doymamış moleküllerle meydana gelir. Bir monomer molekülündeki iki karbon atomu arasındaki çift bağların açılması, monomer molekülünün aktivasyonunu başlatır. Böylece bu molekülün enerjisi bir diğer moleküle transfer edilir. Sonra bu diğer moleküldeki çift bağ açılır ve bu olay devam eder. Böylece bir zincir reaksiyonu başlar. Katılma polimerizasyonda dev boyutta makro moleküller oluşur. Bu tip reaksiyonlarda yan ürün meydana gelmediği gibi bütün monomer üniteleri de aynı molekül ağırlığına sahiptir [12-15].

Katılma polimerizasyonu için kullanılan en uygun monomerler vinil ve dien monomerleridir [16]. 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, kationik ve anyonik polimerleşme olarak dört kısma ayırmak mümkündür [17]. Kullanılan başlatıcıların dissosyasyon enerjileri genellikle 25-40 kcal/mol değerleri arasındadır. Bu değerlerin üstünde ya da altında dissosyasyon enerjisine sahip olan başlatıcılar ya çok ağır ya da çok hızlı ayrışırlar. O-O, S-S, N-O, N-N bağı içeren bileşikler bu aralığa düşen dissosyasyon enerjilerine sahiptirler. Katılma polimerleşmesinde radikal kaynağı olarak çoğunlukla peroksitler kullanılır. Polimerleşme zamanının uzun tutulması ile polimer verimi artar. Polimerizasyon süresince monomer konsantrasyonu giderek azalır ve monomer-polimer dönüşümü artar [18,19].

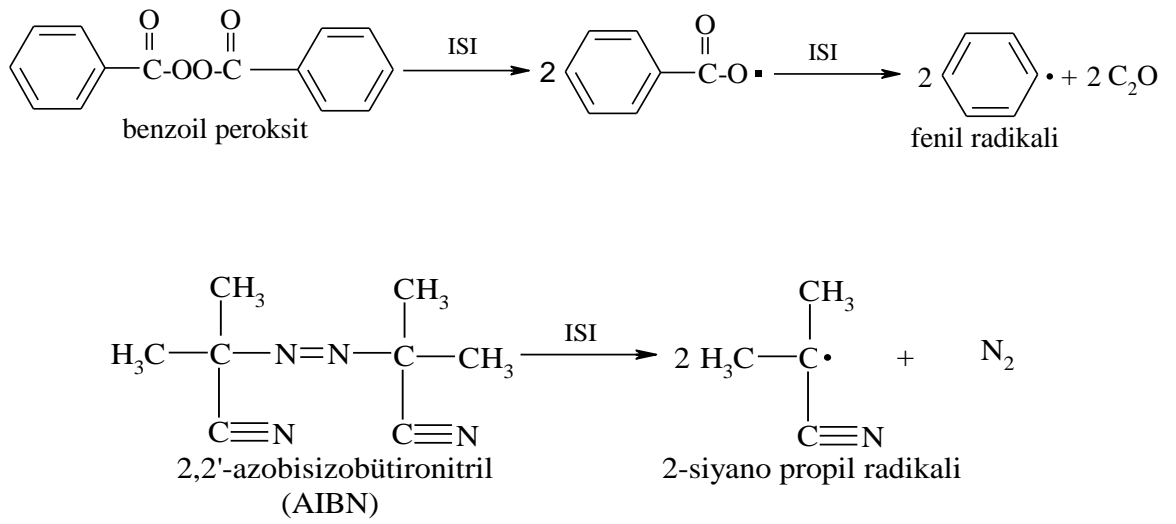
1.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal oluşumu ile başlayan ve zincir tepkimesi niteliği taşıyan katılma polimerizasyonu için zincir polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu adları da kullanılmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer katan aktif merkezler, serbest radikal karakterindedir. Serbest radikaller, kimyasal maddeler veya fiziksel etkenler kullanılarak üretilebilir [11].

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Serbest radikal, bir yada daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom yada atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif yada negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet'den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü ve izole edilemeyen ara ürünlerdir [20]. Bu şekilde çiftleşmemiş elektron içeren bileşenler olan serbest radikaller, aktif merkezlerdir. Aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar ve π elektronu zincir ucuna aktarılır. Polimerleşmenin radikal karakteri, polimerleşme tepkimesinin kolayca serbest radikal oluşturan maddelerin katılımı ile hızlanması ve bu radikalleri söndüren radikal tutucuların (akseptörlerin) katılımı ile

yavaşlamasıyla kanıtlanır. Bu polimerizasyon türünde başlatıcılardan ısıtma, ışınlandırma ve redoks reaksiyonu sonucu elde edilen serbest radikaller kullanılır.

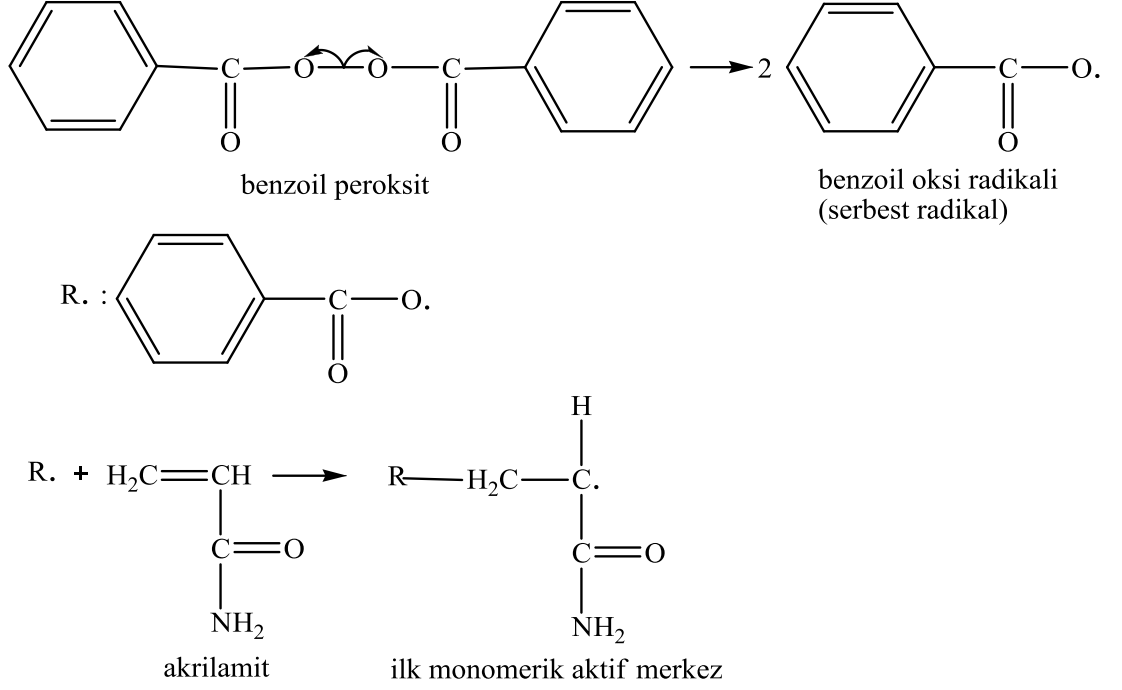
Organik peroksit yada hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşikler normal şartlarda, kendiliğinden, ısı ve ışık etkisiyle parçalanarak radikaller oluşturabilirler. Bu başlatıcıların en önemlileri dibenzoil peroksit ve 2,2'- azobisizobütironitril (Şekil 9) [18]. Serbest radikal polimerizasyonu başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları adımlarından oluşur.



Şekil 9: Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları

1.2.2.1.1. Başlama Basamağı

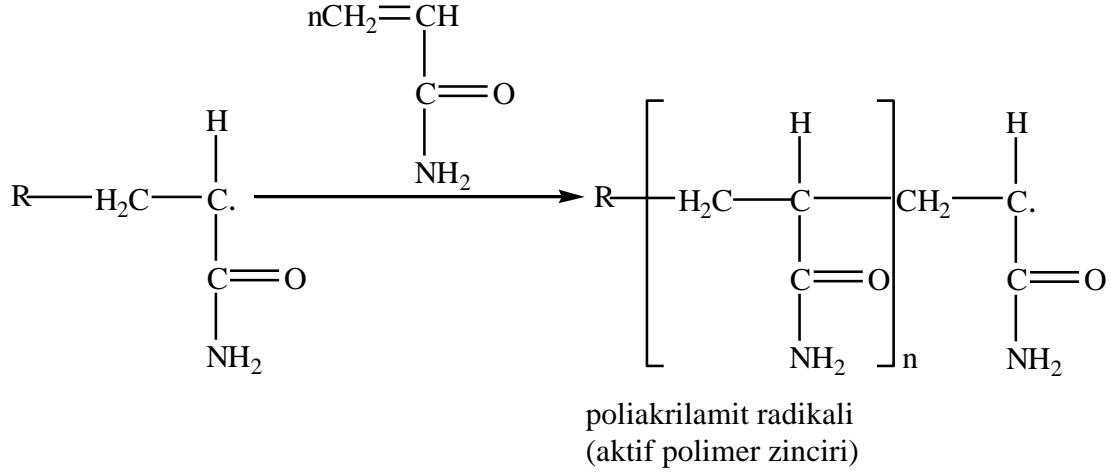
Başlama basamağında, başlatıcının parçalanması ile oluşan serbest radikaller monomer molekülleri ile etkileşir (Şekil 10) [24].



Şekil 10: Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı

1.2.2.1.2. Çoğalma Basamağı

Bu basamakta, aktif radikalik merkezler hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyütürler (Şekil 11) [24].

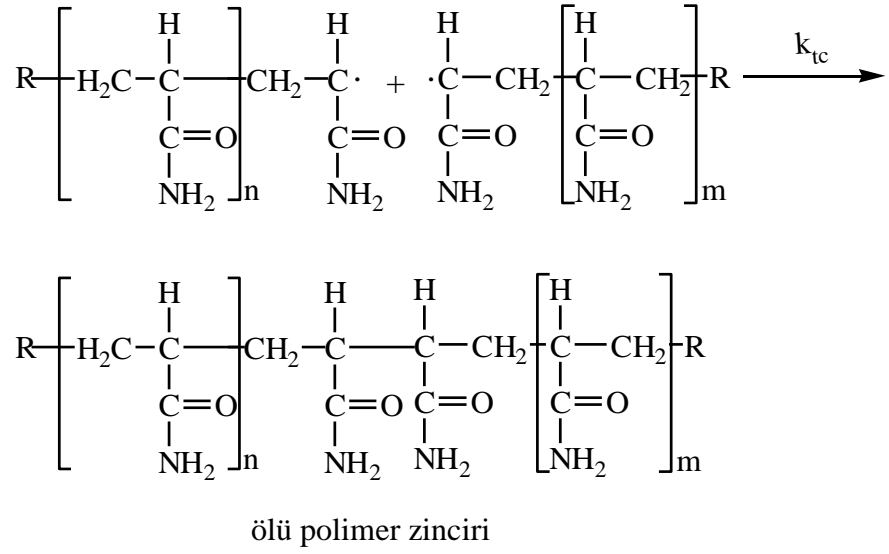


Şekil 11: Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı

1.2.2.1.3. Sonlanma Basamağı

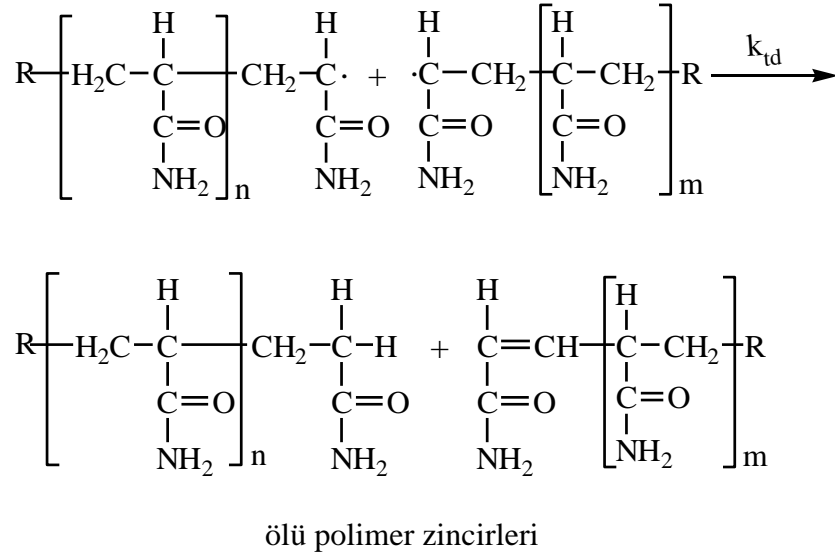
Aktif polimer zincirinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri basamaktır. Birleşerek (Şekil 12) ve orantısız sonlanma (Şekil 13) olarak ikiye ayrılır [24].

i. Birleşerek Sonlanma: Birleşerek sonlanmada farklı büyümüş polimer zincirleri ölü polimer zinciri meydana getirir.



Şekil 12: Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma

ii. Orantısız Sonlanma: Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 13: Serbest radikal polimerizasyonda orantısız sonlanma

Serbest radikal polimerizasyonda aynı anda hem birleşerek sonlanma hemde ayrılarak sonlanma olur [24].

1.2.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu, Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen $TiCl_4$, VCl_4 , VCl_3 , $MnCl_2$, $CrCl_3$, gibi geçiş metali bileşiklerinin ve $Al(C_2H_5)_3$, LiC_4H_9 , $Be(C_2H_5)_2$ gibi organometalik bileşikleri ile propilen, 1-büten gibi α -olefinlerin polimerizasyonudur. Polimer zincirindeki yan grupların zincir üzerindeki diziliş biçimine bağlı olarak; sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik polimerler verir. Polimer, ataktik olduğunda, yan grubun zincir boyunca yerleşmesinde belli bir düzen yoktur. İzotaktik durumunda yan grup polimer zinciri boyunca hep aynı tarafta bulunur. Sindiyotaktik polimerlerde ise yan grup zincirin bir sağında bir solunda olacak şekilde zıt konfigürasyonla sıralanır. Bu düzenlemeler taktisite olarak bilinir ve koordinasyon polimerizasyonu yöntemiyle taktisitesi belli polimerler (taktik polimerler) sentezlenebilir [24].

1.2.2.3. İyonik Polimerizasyon

Bu polimerizasyon tipinde aktif merkezler birer iyondur. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. Bağı 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, diğer basit tepkimelerin gidişini de etkilerler. Tepkime ortamında heterojen inorganik katalizörlerin ve diğer safsızlıkların bulunması, çok hızlı ilerleyen iyonik polimerizasyonun ilerleme koşullarını zorlaştırır.

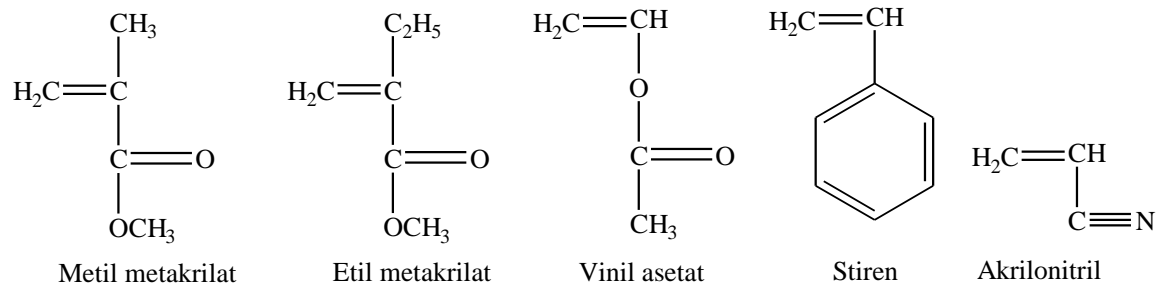
Oluşan aktif merkez yükünün pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak iki tür iyonik polimerizasyon türü vardır. Bunlardan biri, pozitif aktif merkez yani bir katyon tarafından yürütülen katyonik, diğeri ise negatif aktif merkez yani bir anyon tarafından yürütülen anyonik polimerizasyondur. Serbest 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 [10,21,22].

1.2.2.3.1. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon, polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyon olan polimerizasyona verilen addır. Tepkimeyi başlatmak için aktif merkezler olarak ilk 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, alkillerin, arillerin ve siyanürlerin kullanılması halinde mümkün olabilir [23]. Amin ve amid gibi gruplarda bulunan azot atomunda elektron yoğunluğu fazla yani monomere verilecek elektron fazlalığı olduğu için, monomere 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. Bazı anyonik polimerizasyona uğrayan monomerler aşağıda verilmektedir (Şekil 14).

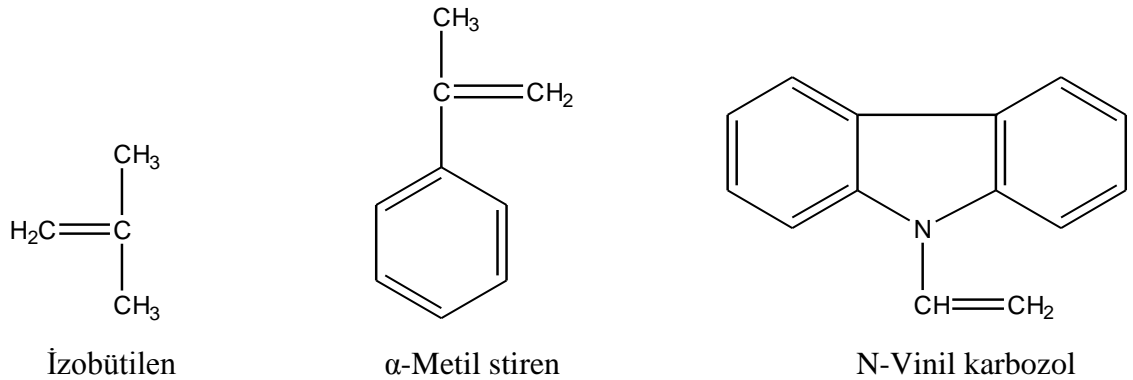


Şekil 14: Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler

Diğer zincir tepkimelerine 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, $\overline{M}_n = \overline{M}_w$). Çünkü başlama reaksiyonu yeterince hızlı ise, bütün aktif merkezler aynı anda çoğalmaya başlayacaklardır [10,22].

1.2.2.3.2. 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. Katyonik polimerizasyona uğrayan bazı monomerler görülmektedir (şekil 15).



Şekil 15: Katyonik polimerizasyon monomerleri

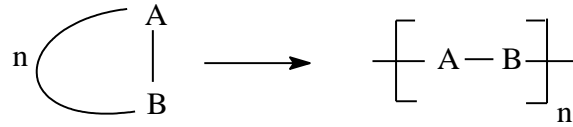
Katyonik polimerizasyonu başlatmak için kullanılan üç çeşit katalizör sistemi vardır [2].

1. Kuvvetli (protonik) asitler: H₂SO₄, HClO₄, Cl₃CCOOH, H₃PO₄ v.b.
2. Lewis asitleri: BF₃, TiCl₄, AlCl₃, SnCl₄, ZnCl₂ v.b.

3. Diğer katalizörler: HI / I₂ çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırıcı ışınlar v.b [23]. 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 içinde geçerlidir [24,5,10].

1.3. Halka-Açılma Polimerizasyonu

Halka-açılma polimerizasyonu, halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve aşağıda verilen genel tepkime üzerinden ilerler (Şekil 16).



Şekil 16: Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar) , halkalı amitler (laktamlar) ve halkalı aminler (iminler) halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli(bütilen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin), polikaprolaktam halka-açılma polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir [24]. Halka açılması polimerizasyonu ile radikal polimerizasyonlarının aynı anda ve tek basamakta yapıldığına dair çalışmalar literatürde mevcuttur [25-27].

Genel gösterimden anlaşılacağı gibi halka-açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir, monomerden büyük iki molekül tepkimeye girmez. Bu özellikleri açısından halka-açılma polimerizasyonu katılma polimerizasyonuna benzemektedir. Ancak, halka-açılma polimerizasyonu aşağıda sıralanan bazı noktalarda katılma polimerizasyonundan ayrılır.

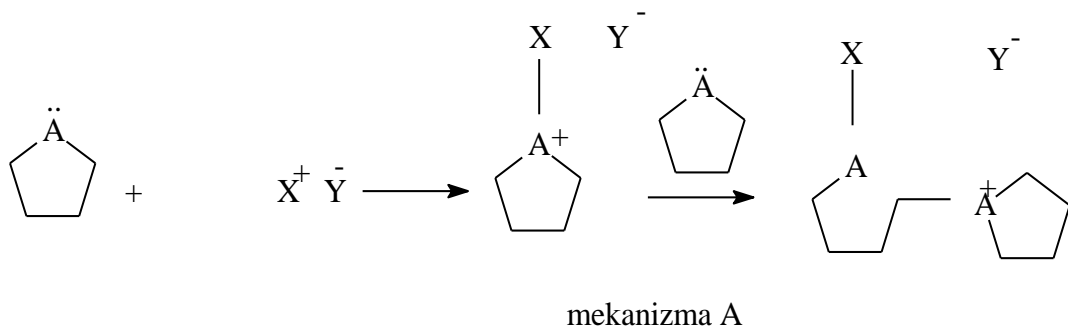
1. Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka-açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur.

2. Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır, bazı halka-açılma polimerizasyonu sistemlerinde basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son aşamalarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir.

3. Katılma polimerizasyonunda herhangi bir denge tepkimesi söz konusu değildir, bazı halka-açılma polimerizasyonu sistemleri basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde gözlenen denge tepkimeleri üzerinden ilerler [24].

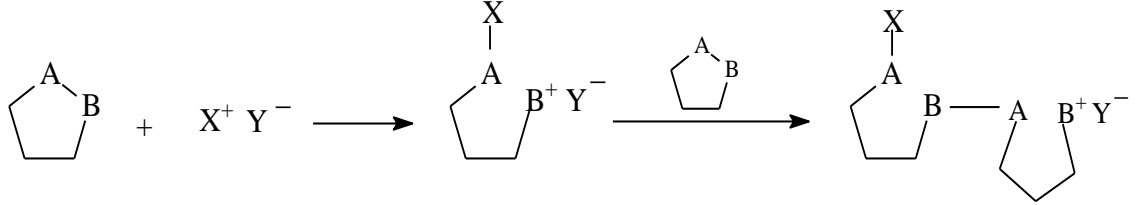
1.3.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

Halkalı bileşiklerin bazıları metatez, katalizörsüz halka-açılma veya radikalik halka-açılma gibi yöntemlerle polimerleşse de, halka-açılma polimerizasyonu genelde anyonik veya katyonik mekanizmayı izler. Polimerizasyonun başlamasına yönelik iki tür mekanizma önerilmiştir. Mekanizmaların birisinde (mekanizma A), halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesiyle daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürününün (genellikle bir oksonyum iyonu) oluştuğu öne sürülür. Katyonik halka-açılma polimerizasyonu göz önüne alınarak bu mekanizma aşağıda gösterilmiştir [24].



Şekil 17: Mekanizma A

Önerilen diğer mekanizmada (mekanizma B), katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılır. Bu etkileşim sonucu oluşan iyonik uç grup, başka bir monomerle tepkimeye girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler. Mekanizma aşağıdaki genel tepkimeyle gösterilir [24].



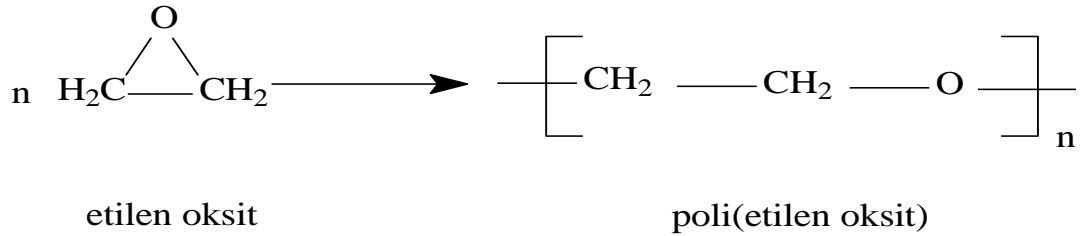
Şekil 18: Mekanizma B

Çoğu halka-açılma polimerizasyonu sisteminde polimerizasyonun hangi mekanizma üzerinden ilerlediği anlaşılamaz. Anyonik polimerizasyonda kullanılan alkali metaller, metal alkoller gibi kimyasallar veya katyonik polimerizasyonda kullanılan kuvvetli protonik asitler, Lewis asitleri gibi kimyasallar halka-açılma polimerizasyonunu başlatabilirler [24].

1.3.2. Halka-Açılma Polimerizasyonuna Örnekler

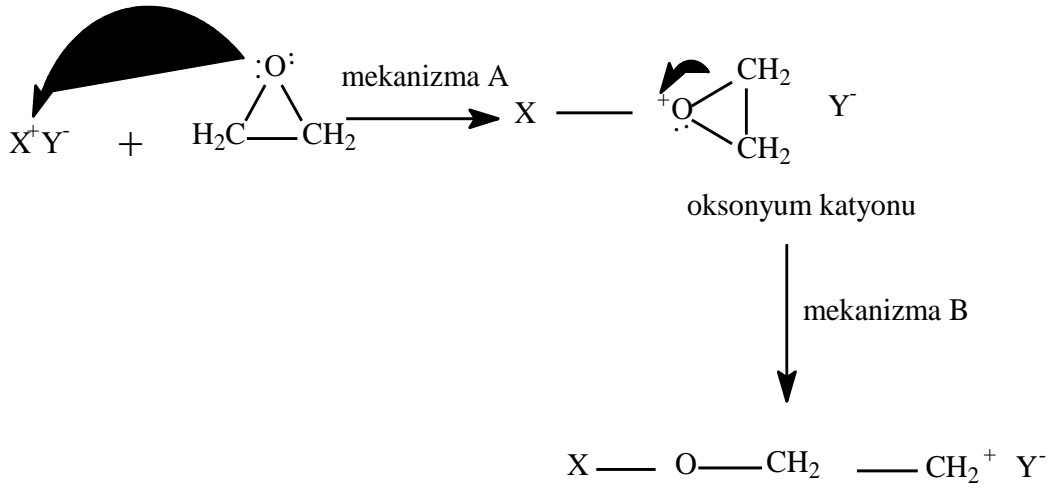
a) Halkalı eterler

Etilen oksit, hem anyonik hem de katyonik katalizörler yanında polimerleşir (Şekil 19) [24].



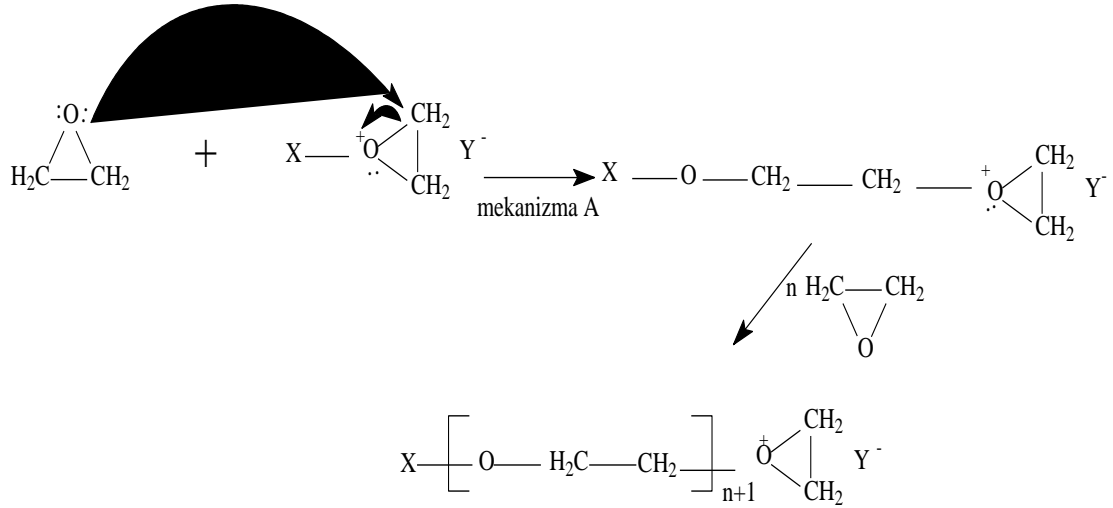
Şekil 19: Etilen Oksitin polimerleşmesi

Polimerizasyonda anyonik katalizörler olarak alkoksit iyonları, hidroksitler, metal oksitler ve bazı organometalik bileşikler; kationik katalizör olarak Lewis asitleri ve protonik asitler kullanılabilir. Etilen oksitin XY gibi bir başlatıcıyla kationik halka açılma polimerizasyonunun başlama basamağında, başlatıcıdan gelen X^+ kationik epoksinin oksijenine katılarak siklik oksonyum kasyonu oluşur (A mekanizması) veya siklik oksonyum kasyonu daha sonra açılarak doğrusal kasyon verir (B mekanizma) (Şekil 20) [24].

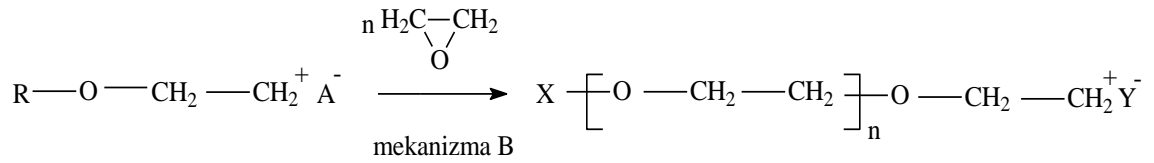


Şekil 20: Siklik oksonyum kasyonu oluşumu ve bu kationun açılarak doğrusal kasyon vermesi

Mekanizma A üzerindeki büyümede yeni bir etilen oksit monomerindeki oksijen, oksanyum katyonundaki sterik açıdan en az engelenen CH₂ karbonuyla etkileşir. B mekanizması üzerindeki büyümede ise, doğrusal katyon başlama adımına benzer şekilde monomer moleküllerini katması şeklinde ilerler (Şekil 21,22) [24].



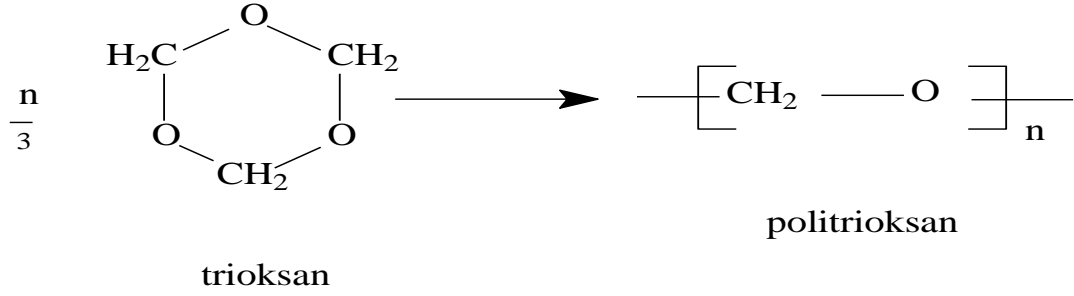
Şekil 21: Etilen oksitin oksijeninin oksanyum katyonundaki CH₂ ile etkileşmesi



Şekil 22: Monomer molekülünü katarak gerçekleşen büyüme

b) Trioksan

Trioksan, polioksümetilen (veya poliformaldehit) yapısında polimer verecek şekilde aşağıdaki genel tepkimeyle katyonik mekanizma üzerinden yürür (Şekil 23) [24].

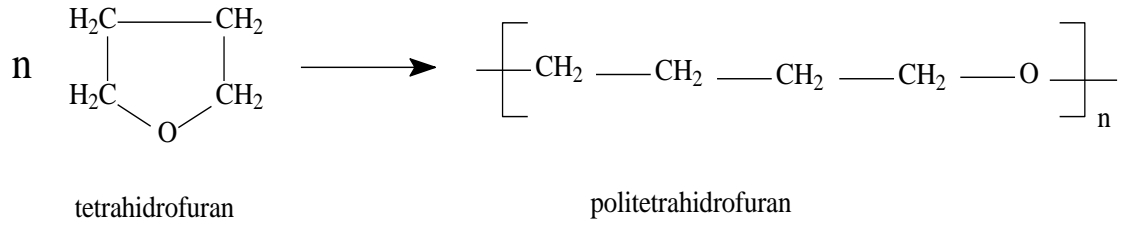


Şekil 23: Trioksanın polimerleşmesi

Polimerizasyon, bortriflorür veya diğer Lewis asit katalizörleri varlığında halkalı trimerin süblümleştirilmesi veya kristal trimerin γ - ışınları etkisinde bırakılmasıyla yapılabilir [24].

c) Tetrahidrofuran

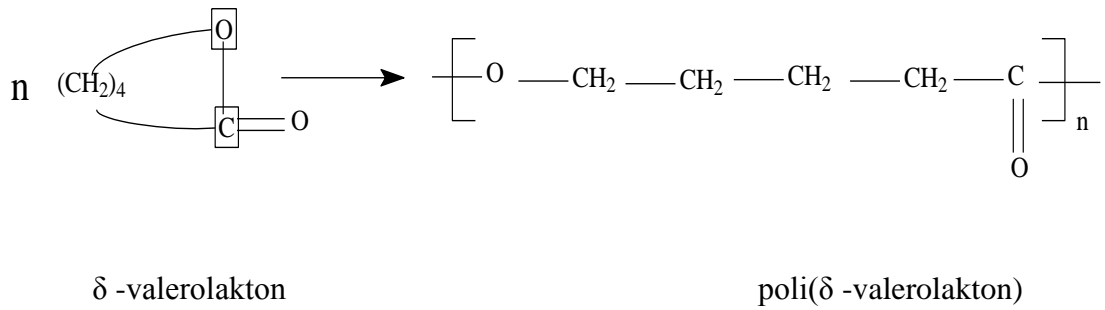
Tetrahidrofuran, fosfor veya antimon pentaflorür türü katalizörlerle katyonik yolla polimerleştirilebilir. Polimerizasyon 30 °C da 6 saat kadar sürdürüldüğünde mol kütlesi yaklaşık 300 000 g /mol dolayında olan politetrahidrofuran elde edilir. Halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin yapısı monomerlerinden farklıdır. Bu nedenle, yaygın olmasada, halka-açılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin adlandırılmaları polimerlerin kimyasal yapısına bakılarak ayrıca yapılabilir. Örneğin, bu yaklaşımla yapılacak adlandırmada tetrahidrofuran polimerinin adı poli(tetrametilen oksit) olacaktır (Şekil 24) [24].



Şekil 24: Tetrahidrofuranın polimerleşmesi

d) Laktonlar

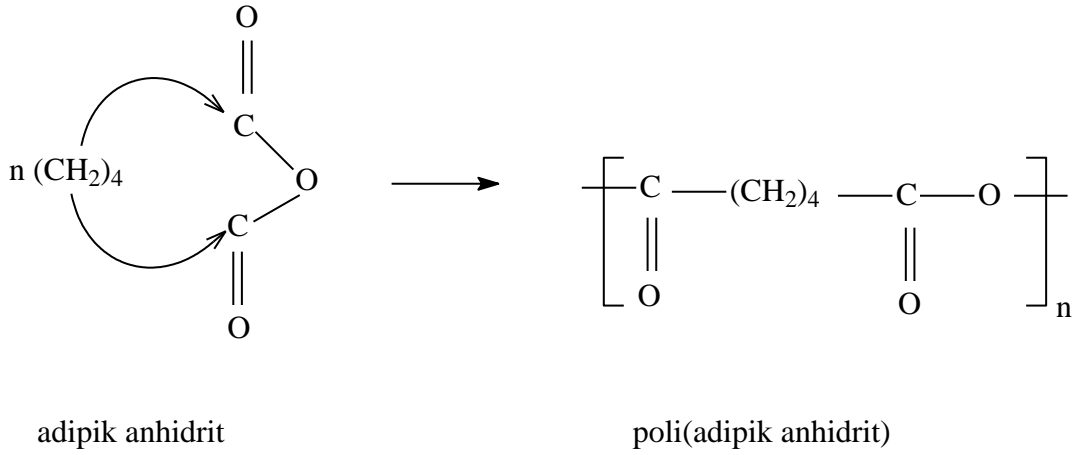
Laktonlar, halkalı esterlerdir. Anyonik ve katyonik katalizörlerle poliesterler verecek şekilde polimerleşirler. Polimerizasyonda alkoller, aminler, organometalik bileşikler ve alkol-titanyum alkoksit karışımları başlatıcı olarak kullanılır. Halkanın büyüklüğü laktonların polimerzasyonunda önemlidir. 6-lı halkaya sahip δ -valerolakton polimerleşirken, 5-li halkalı γ -bütirolakton polimerleşmez (Şekil 25) [24].



Şekil 25: δ -valerolaktonun polimerleşmesi

e) Halkalı anhidritler

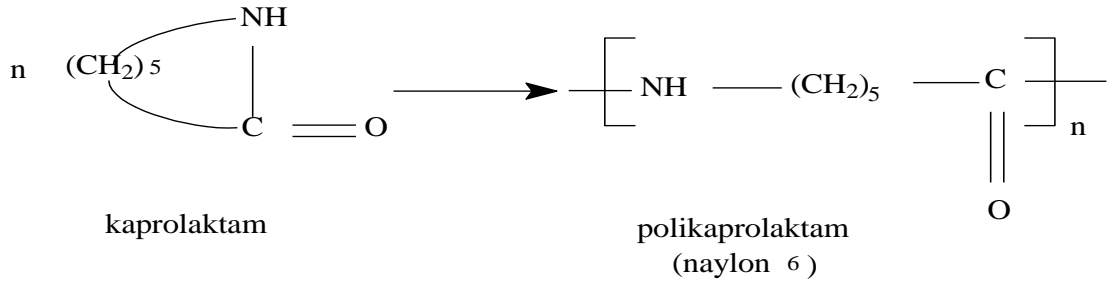
Adipik anhidrit gibi halkalı anhidritler, çözeltilerinde polianhidritler vermek üzere halka-açılma polimerizasyonuna uğrarlar. Sodyum hidrür veya potasyum asetat gibi anyonik başlatıcılar, AlCl_3 veya BF_3 eterat gibi katyonik başlatıcılarla ve kalay 2-etilhekzanat gibi koordinasyon başlatıcılarıyla yüksek mol kütleli polianhidritler elde edilir (Şekil 26) [24].



Şekil 26: Adipik anhidritin polimerleşmesi

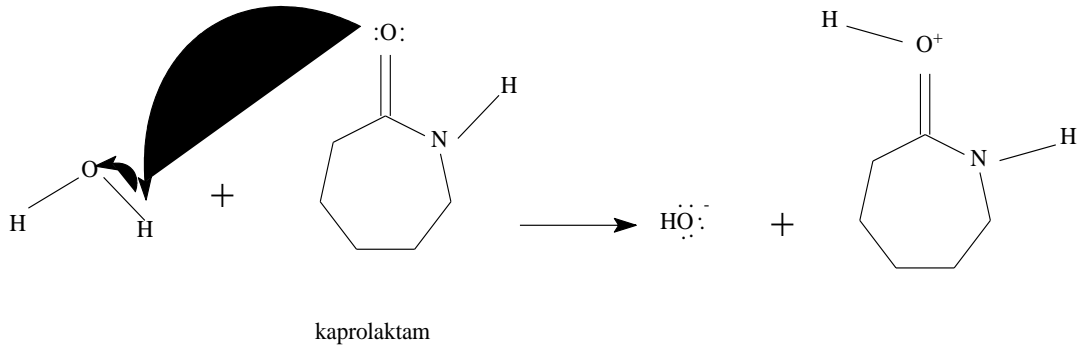
f) Laktamlar

Laktamların halka açılma polimerizasyonu ile naylonlar elde edilir (poliamitler). Bu yöntem, kondenzasyon tepkimeleri dışında naylonların sentezlediği önemli bir yoldur. Kaprolaktamın halka açılma polimerizasyonu ile üretilen naylon-6 iyi bilinen ticari naylonlardan birisidir. Polimerizasyon; güçlü bazlar (metal hidrürler, alkali metaller veya metal amidler), protonik asitler, aromatik aminler veya su ile başlatılabilir. Baz katalizli başlama çoğunlukla N-açillenmiş laktamlara uygulanır (Şekil 27) [24].



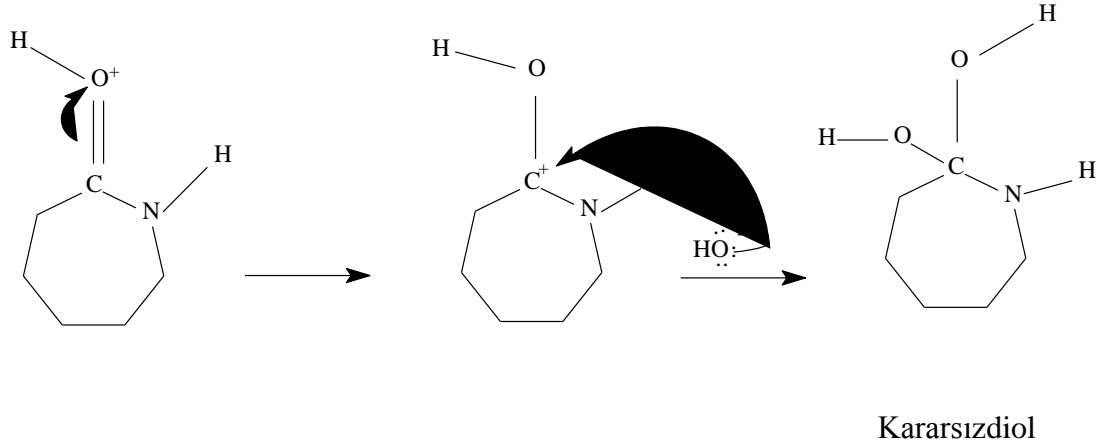
Şekil 27: Kaprolaktamın polimerleşmesi

Kaprolaktamın su varlığında halka açılma polimerizasyonu konu girişinde verilen genel halka açılma polimerizasyonu mekanizmalarından B yi izler ve doğrusal katyon üzerinden büyüme tepkimeleri ilerler. Polimerizasyon %5-10 sulu kaprolaktam 250 °C dolayına ısıtılarak yapılır. Polimerizasyonun ilk tepkimesi su ile karbonil grubu arasındadır. Karbonil oksijeni suya bir çift elektron vererek suyun H atomunu alır ve ortamda protonlanmış karbonil ile hidroksil iyonu oluşur (Şekil 28) [24].



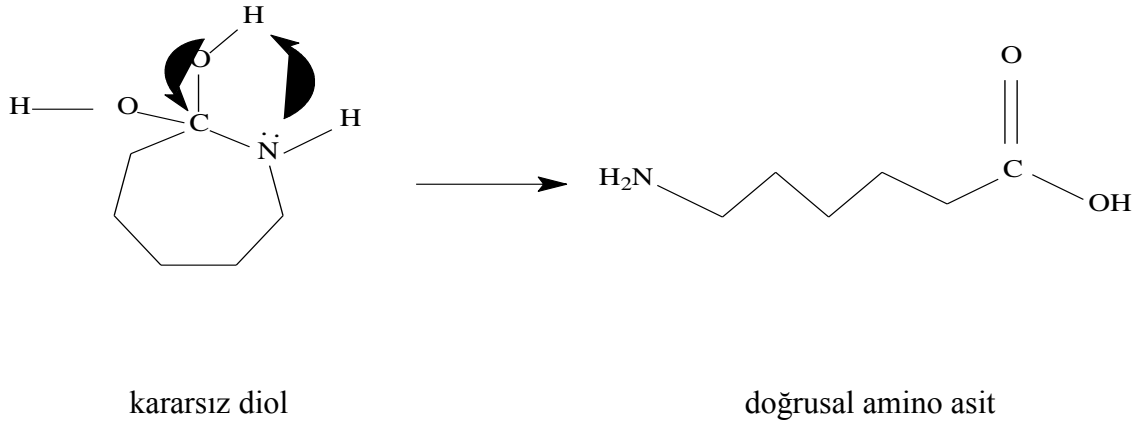
Şekil 28: Su ile karbonil grubu arasındaki tepkime

Daha sonra karbonil oksijeni, karbonil karbonunda pozitif yük bırakacak şekilde (karbokatyon) karbonil çift bağındaki elektronları alır. Karbokatyon ise ortamda bulunan hidroksil iyonlarıyla etkileşerek kararsız diol'e dönüşür (Şekil 29) [24].



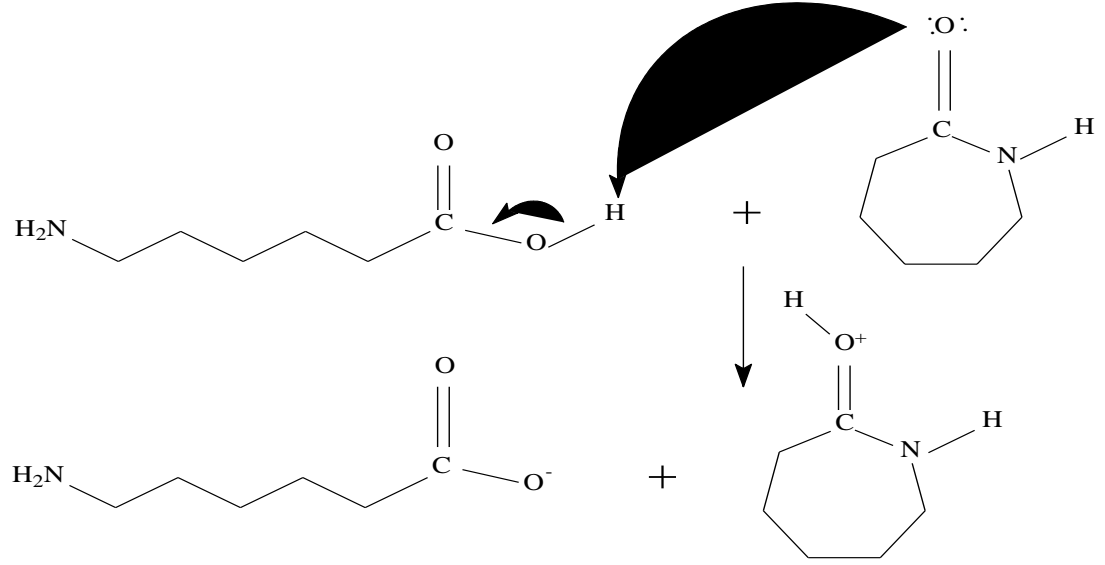
Şekil 29: Kararsız diolün oluşumu

Kararsız dioldeki azot atomu, hidroksil gruplarındaki bir hidrojene çift elektron vererek kendisine bağlar. Bu sırada karbon-oksijen çift bağı oluşarak molekül doğrusal amino grup asit verecek şekilde açılır (Şekil 30) [24].



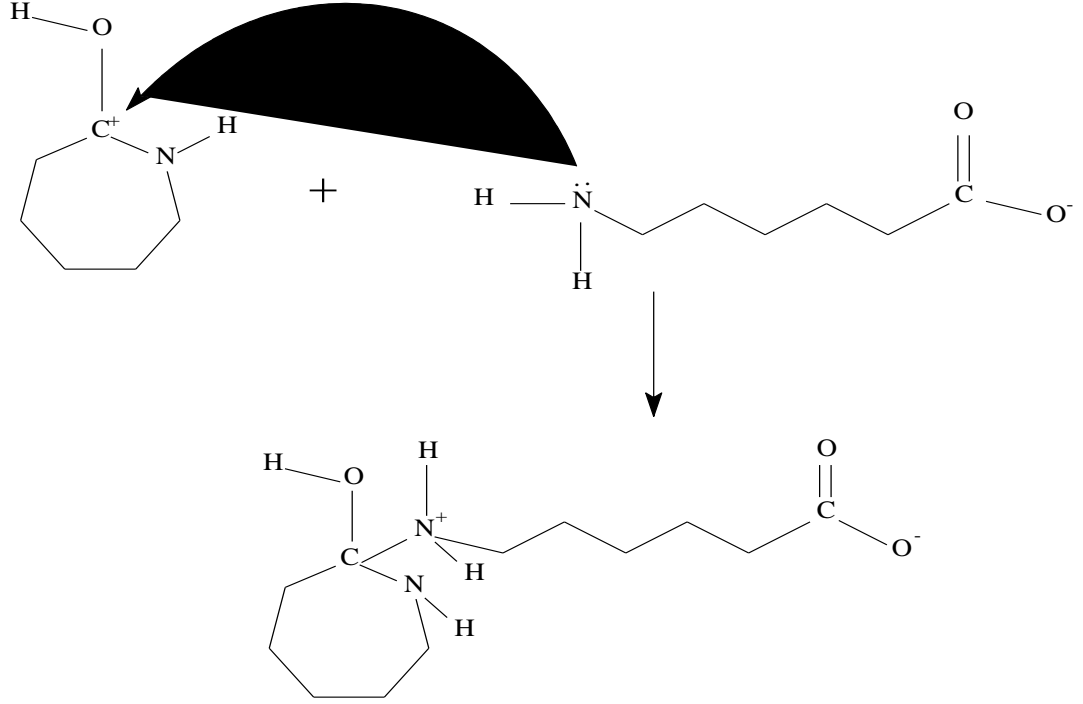
Şekil 30: Doğrusal amino asidin oluşumu

Ortamda bulunan kaprolaktam, amino asitten bir hidrojen atomu alarak onu anyon haline dönüştürür, kendisinde daha önce verilen tepkime ile karbokatyon oluşturacak şekilde düzenlenir (Şekil 31) [24].



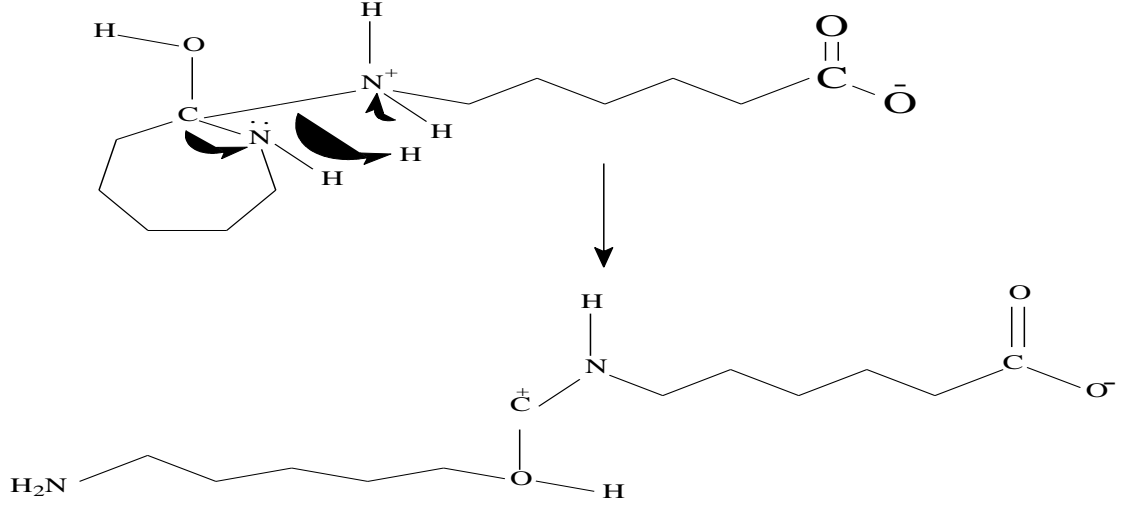
Şekil 31: Kaprolaktamın anyon haline dönüşümü ve karbokatyon oluşturacak şekilde düzenlenmesi

Nükleofilik etkiye açık olan karbokatyon, doğrusal aminoasit anyonuyla tepkimeye girerek kararsız bir amonyum bileşiğine dönüşür (Şekil 32) [24].



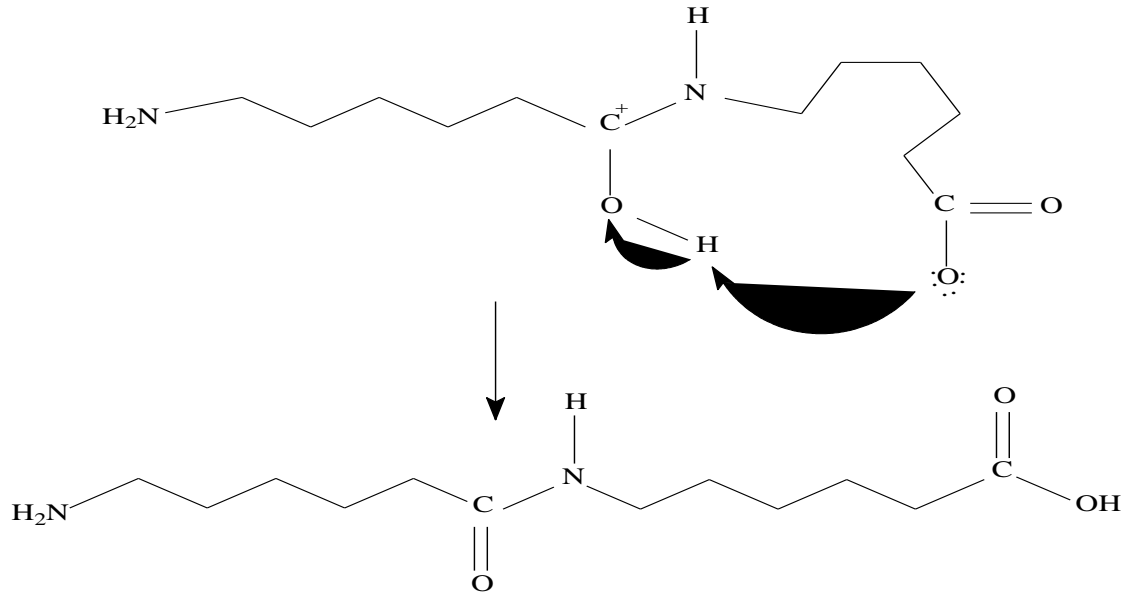
Şekil 32: Kararsız amonyum bileşiğinin oluşması

Amonyum azotuna bağlı hidrojen kaprolaktam azotuna aktarılır ve bu sırada molekül ucundaki halka açılarak doğrusal yapıya geğilir (Şekil 33) [24].



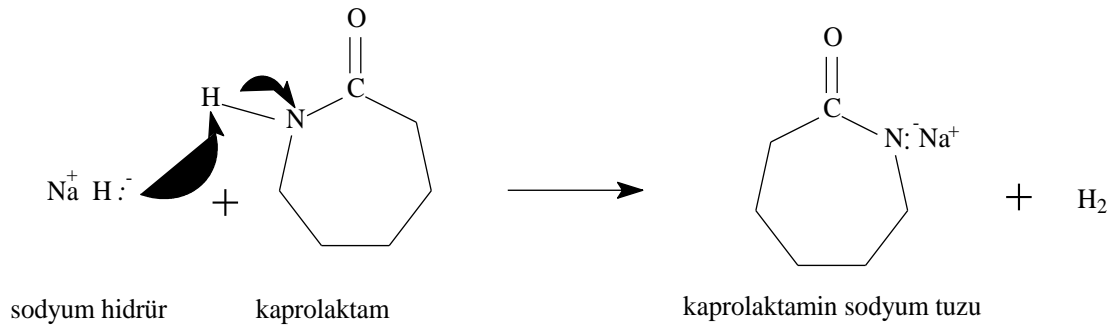
Şekil 33: Amonyum azotuna bağlı hidrojenin kaprolaktam azotuna aktarılması ve bu sırada molekül ucundaki halka açılarak doğrusal yapıya geçilmesi

Karboksilat grubundaki oksijen, molekülün ortasında bulunan hidroksil hidrojenini alır ve geride bir karbonil grubu oluşur (Şekil 34) [24].



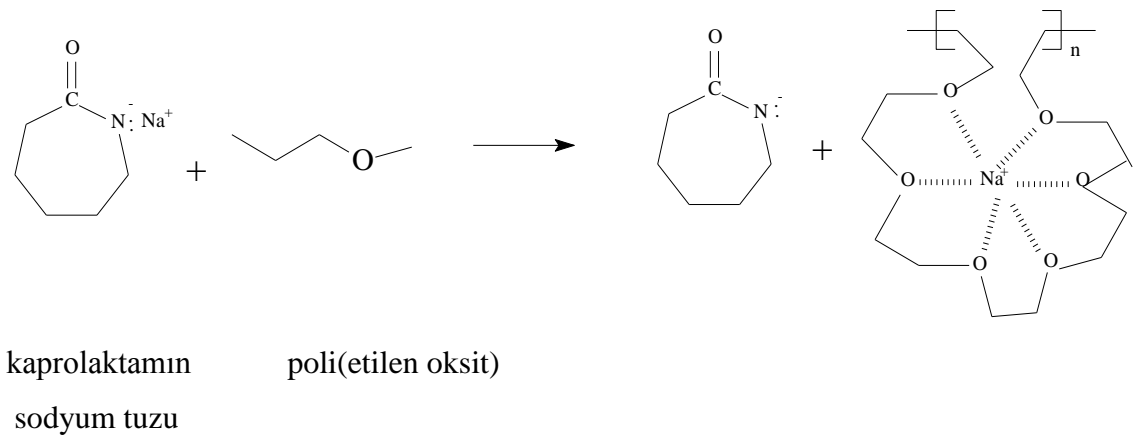
Şekil 34: Karbonil grubu oluşumu

Tepkimede elde edilen asid yeniden daha önce verilmiş olan kaprolaktam-karboksilik asit grubu arasındaki tepkimeyi izleyerek yeni bir kaprolaktam molekülünü zincire katar ve benzer adımların yenilenmesi ile polikaprolaktam elde edilir. Kaprolaktamın halka-açılma polimerizasyonu, konu girişinde verilen genel halka-açılma polimerizasyonu mekanizmalarından A üzerinden de yapılabilir. Polimerizasyon ortamında kaprolaktam yanında sodyum hidrür, poli(etilen oksit) ve N-asetil kaprolaktam bulunur. Sodyum hidrür (NaH) başlatıcı görevi yapar ve kaprolaktamdan bir amit hidrojeni kopararak, amitten daha nükleofil olan sodyum tuzu oluşur (Şekil 35) [24].



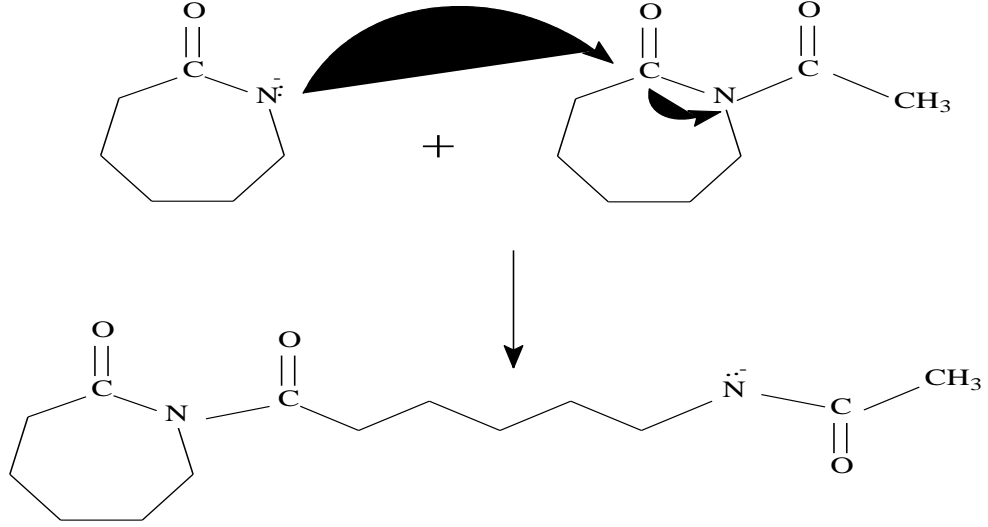
Şekil 35: Sodyum tuzunun oluşumu

Kaprolaktamın sodyum tuzunun sodyum iyonlarından ayrılmış amit iyon yapısı, tuzundan daha aktiftir. Polimerizasyon girdilerinden olan poli(etilen oksit) sodyum iyonlarıyla kompleks yaparak serbest amit iyonlarının oluşumunu sağlar (Şekil 36) [24].



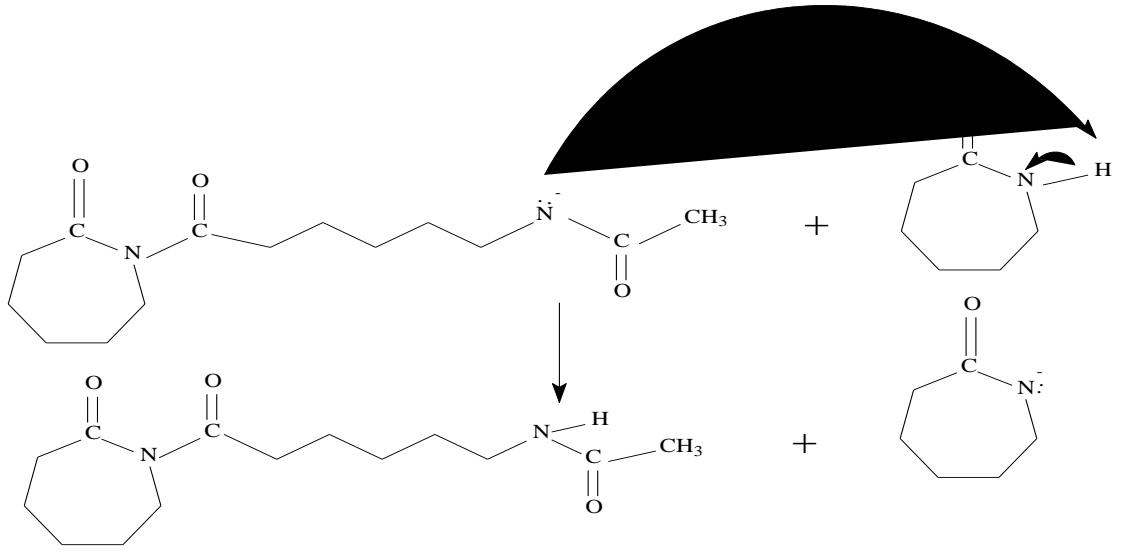
Şekil 36: Serbest amit iyonlarının oluşumu

Serbest amit iyonları N-asetil kaprolaktamla etkileşir ve başlama basamağı tamamlanır (Şekil 37) [24].



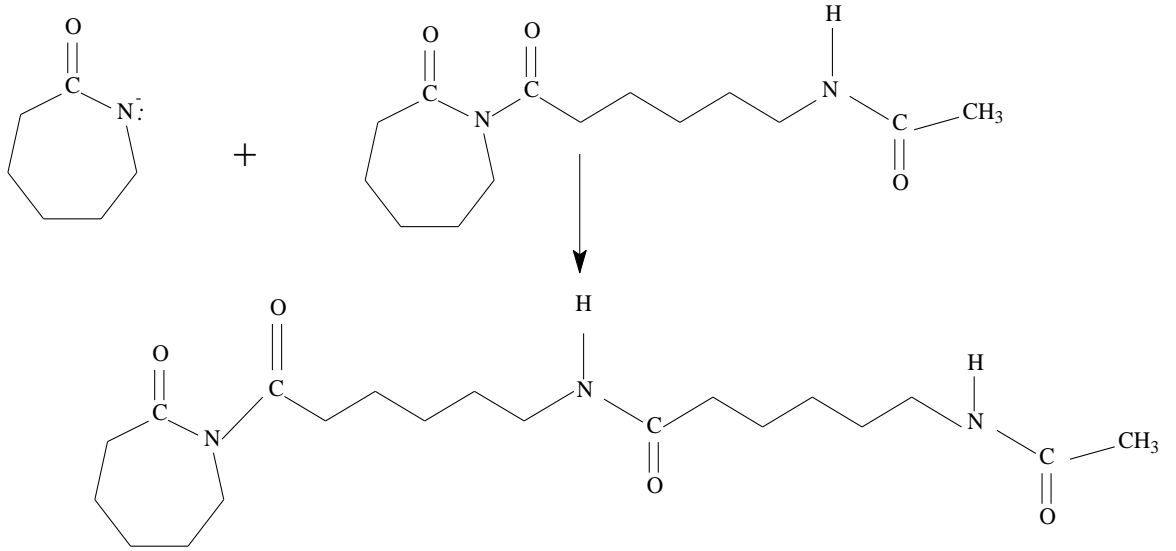
Şekil 37: Serbest amit iyonlarının N-asetil kaprolaktamla etkileşmesi ve başlama basamağının tamamlanması

N-asetil kaprolaktam bir imit olduğu için yukarıdaki tepkimeye amit yapısındaki kaprolaktamdan daha iyi katılır. Ayrıca, kaprolaktamdan oluşacak amin iyonları, N-asetil kaprolaktamdan oluşan amit iyonlarından daha kararsızdır. Büyüme basamağında, başlama basamağında oluşan amit anyonu NaH ün yaptığı gibi kaprolaktam molekülünden bir amit hidrojeni koparır (Şekil 38) [24].



Şekil 38: Amit anyonunun kaprolaktam molekülünden bir amit hidrojenini koparması

Tepkime esnasında yeni bir amit iyonu oluşur ve bu amit iyonu tepkimesi ile zincire bir monomerin daha katılmasını sağlar (Şekil 39) [24].

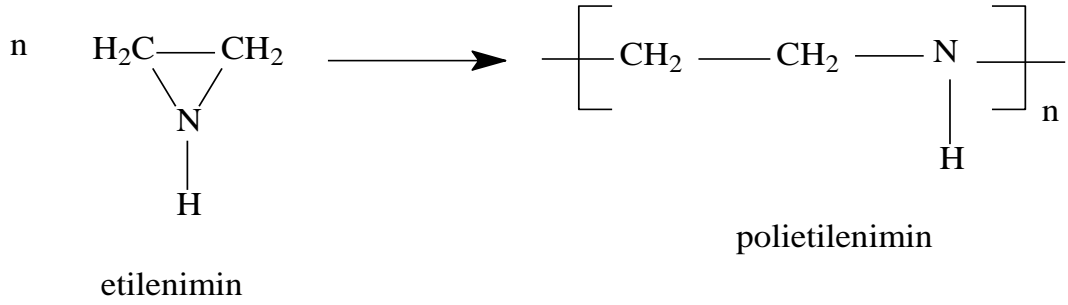


Şekil 39: Yeni bir amit iyonu oluşumu ve zincire bir monomerin katılması

Son bileşik yukarıdaki basamaklar üzerinden yeni bir kaprolaktam molekülüyle etkileşir ve benzer katılmalarla zincir büyür [24].

g) Etilenimin

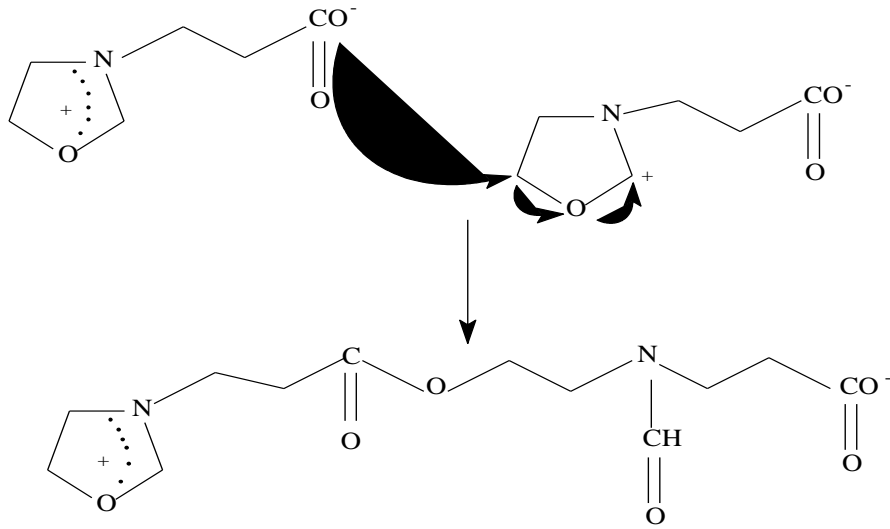
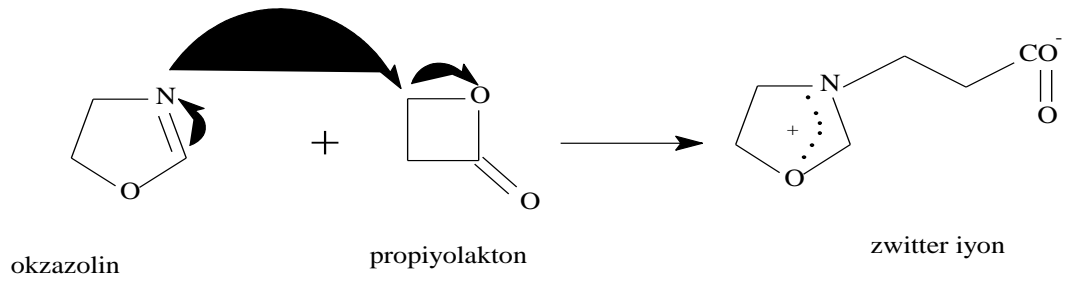
Etilenimin, kationik başlatıcılarla çok hızlı polimerleşir. Monomerin kanserojen olması polimerinin kullanım yerlerini sınırlar (Şekil 40) [24].



Şekil 40: Etilenimin polimerleşmesi

1.3.3. Katalizörsüz Halka Açılma Polimerizasyonu

Nükleofilik ve elektrofilik iki halkalı monomer etkileştirildiğinde, biri diğerinin Halka-açılma polimerizasyonunu başlatabilir ve bir kopolimer elde edilir. Başlatıcı kullanılmasını gerektirmeyen bu tip polimerizasyon zwitter iyon ara ürünleri üzerinden ilerler. Birbirleri ile kopolimerizasyon tepkimeleri vermeye yatkın yeterince nükleofilik ve elektrofilik olan monomerlerin sayısı az değildir. Örneğin; okzazolin ve propiyolakton katalizör kullanılmadan oda sıcaklığında halka-açılmasıyla kopolimerleşir (Şekil 41) [24].

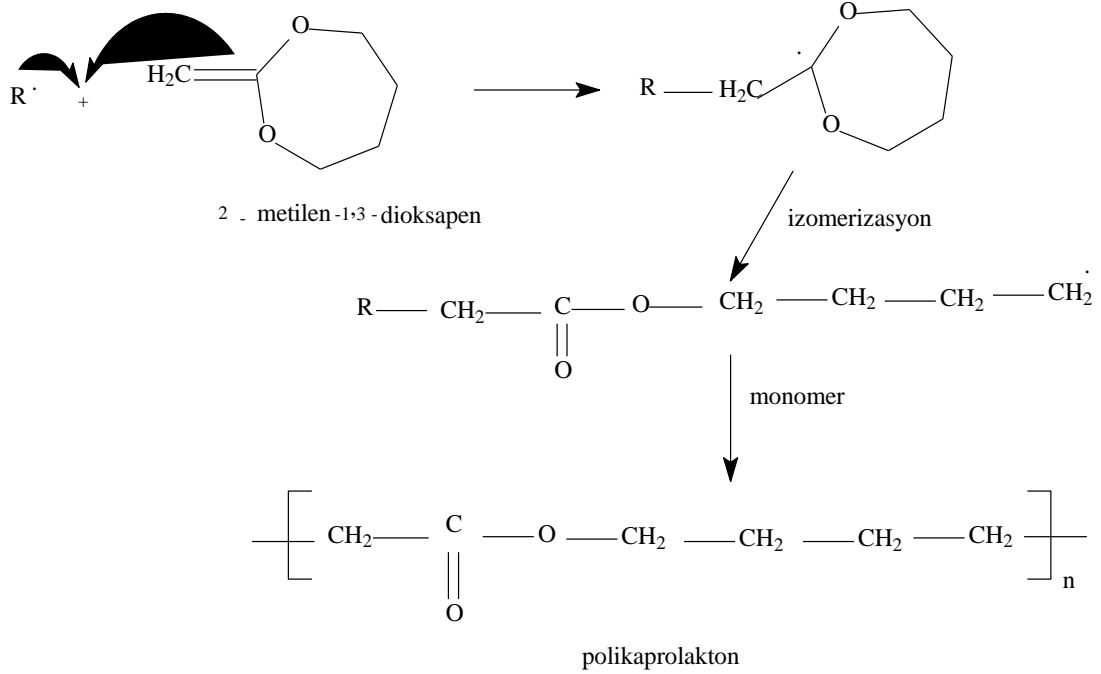


Şekil 41 : Okkazolin ve Propiyolaktonun katalizörsüz halka-açılmasıyla kopolimerleşmesi

1.3.4.Serbest Radikalik Halka-Açılma polimerizasyonu

Halka-açılma polimerizasyonu genelde iyonik mekanizma üzerinden gerçekleşir. Radikalik mekanizma ile polimerleşebilen bazı halkalı monomerlerde vardır. Uzun yıllar yalnız vinilsiklopropan veya bisiklobütan türevleri gibi gergin halkalı bileşiklerin radikalik halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleştiği bilinmekteydi. Son yıllarda gergin halkalar bulunmayan 1,3-dioksapenler tipi halkalı bileşiklerin de radikalik yolla polimerleşebildiği anlaşılmıştır. 2-Metilen-1,3-dioksapenin aşağıda verilen polimerizasyon tepkimesinde olduğu gibi monomere radikal katıldıktan sonra oluşan halkalı radikal doğrusal bir halkalı radikal verecek şekilde açılır (izomerizasyon).

Monomer molekülleri radikalik aktif uca ard arda katılarak zinciri büyütür (Şekil 42) [24].

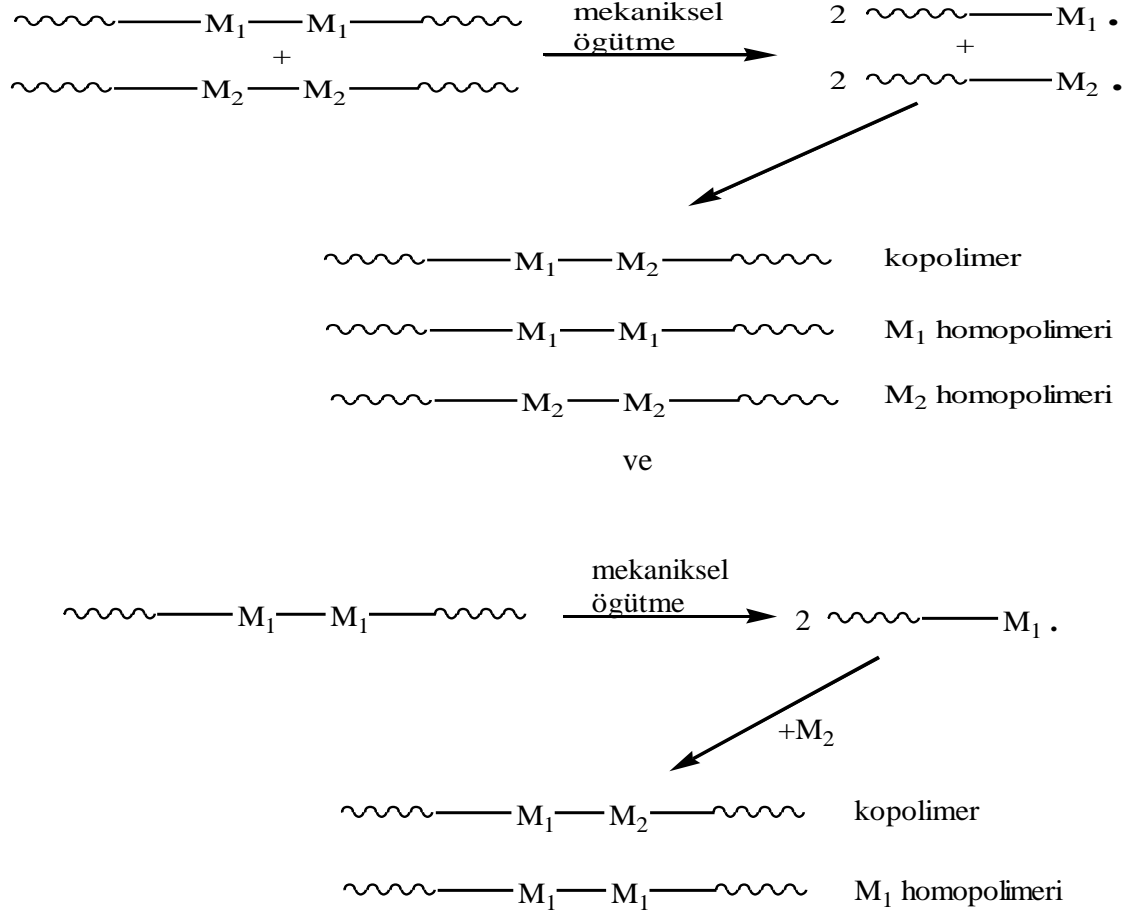


Şekil 42: 2-Metilen-1,3-dioksapenin polimerleşmesi

1.4. Blok Kopolimerler

Blok kopolimerler, kimyasal olarak farklı monomerlerden elde edilen ve genellikle birbirini ile uyuşmayan farklı bloklardan oluşan makromoleküllerdir [28]. Blok kopolimer, iki veya daha fazla polimer zincirlerinin uç uca kimyasal olarak bağlanmış şeklidir [29]. Çoğu durumda, iki homopolimerik blok, lineer diblok kopolimer oluşturmak üzere bağlanmış olabilir. Üçüncü bir bloğun eklenmesi ile de triblok kopolimer oluşur. Bu kavramın daha da genişletilmesi ile multiblok kopolimerler elde edilir. Her bloğun, homopolimerin fiziksel karakteristiklerinden çoğunu sergilediği farklı bloklar, birbiri ile bağlanarak birleştirilmiş özelliklere sahip yeni bir materyali oluştururlar [30]. Blok kopolimerler çeşitli yöntemlerle hazırlanabilir. Yapılan çalışmalar sonucunda çok sayıda blok kopolimer sentezi yapılmıştır [24,31-35].

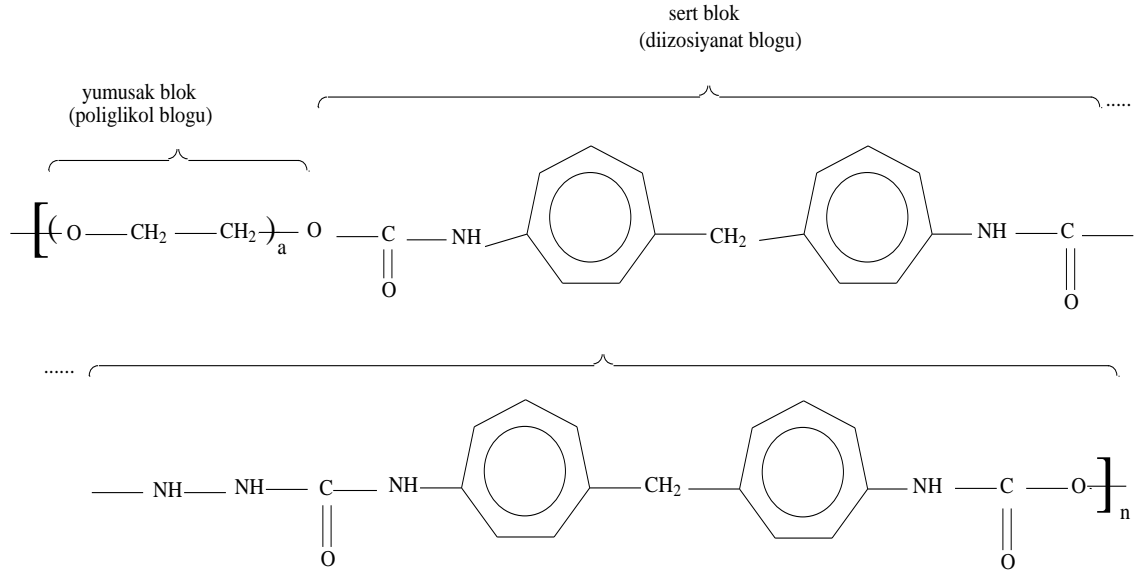
İki farklı homopolimerin birlikte öğütülmesi sırasında zincir kırılması sonucu oluşan iki farklı aktif polimer zinciri yeniden birleşerek blok kopolimer verebilir. Bir polimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel kuvvet etkisinde bırakılması da blok kopolimer oluşumuna yol açar (Şekil 43) [24].



Şekil 43: Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu

Kimyasal yapıları farklı iki homopolimerin iyonlaştırıcı ışınlar ya da UV ışınları ile etkileştirilmesiyle de blok kopolimerler sentezlenebilir. Yöntemin etkin olabilmesi için kullanılan polimerlerin sözü edilen ışınların etkisi ile zincir kırılması şeklinde bozunmaya uğramaları gerekir [24].

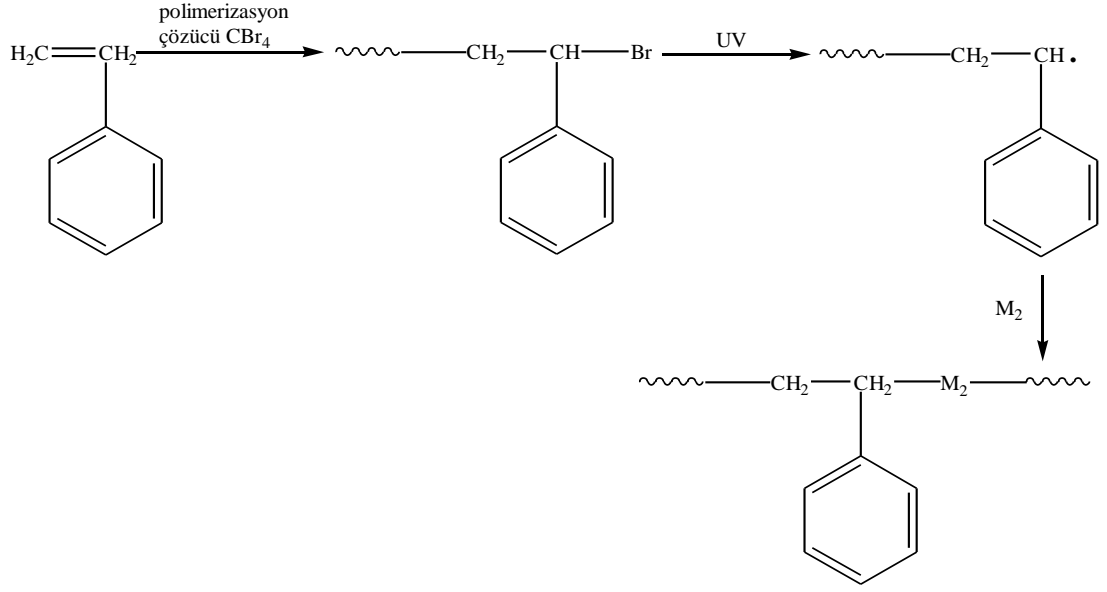
Blok kopolimerler hazırlamada basamaklı polimerizasyon yöntemi kullanılabilir. Spandex adı ile bilinen poliüretan, bir diol önpolimeri ile diizosiyanattan elde edilir. Kopolimer, en az %85 poliüratan içerir ve diol bloğu kopolimere esneklik kazandırır (Şekil 44) [24].



Spandex (poliüretan)

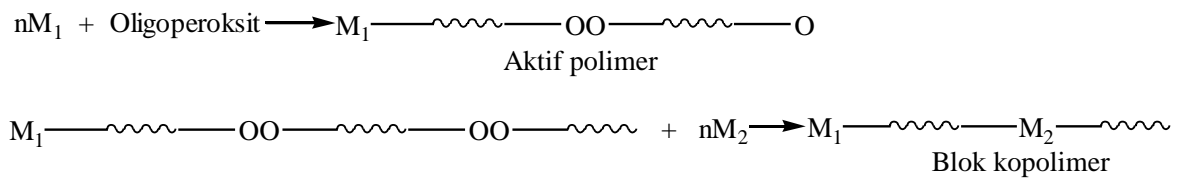
Şekil 44: Poliüretanın (spandex) oluşumu

Zincir uçlarında kolay kırılabilen kimyasal bağların bulunduğu polimerlerden yararlanılarak blok kopolimerler sentezlenebilir. Stiren, karbon tetra bromür gibi bir çözücü içerisinde radikalik yolla polimerleştirildiğinde, çözücüye transfer tepkimeleri sonucu polistiren zincirlerinin sonlarında brom atomları yer alır. Karbon-brom bir başka tür monomer varlığında ultraviyole ışınları gibi bir etki altında homolitik kırılması sonucu blok kopolimer sentezlenir (Şekil 45) [24].



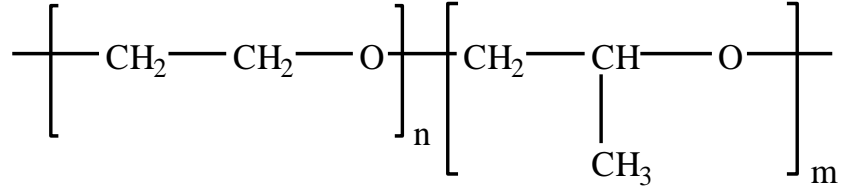
Şekil 45: Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi

Oligoperoksitler ile blok kopolimer sentezi yapmak mümkündür. Birden fazla peroksijen grubu içeren bileşiklerle iki adımda blok kopolimer elde edilebilir. Birinci adımda, vinil monomerleri ile oligoperoksit polimerleştirilir ve ayrılmamış peroksijen grubuna sahip aktif polimerler elde edilir. İkinci adımda ise, başka bir monomer bu aktif polimer ile polimerleştirilip blok kopolimer elde edilir (Şekil 46) [36]. Bu şekilde blok kopolimer sentezi serbest radikal yolu ile blok kopolimer sentezine örnek verilebilir.



Şekil 46: Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi

Canlı polimer sistemleri, blok kopolimer senetinde kullanılacak bir başka yöntemdir. İlk ticari blok kopolimer olan propilen oksit - etilen oksit kopolimerleri (Pluronic) etilen oksit polikarbonyonların bulunduğu anyonik polimerizasyon ortamına propilen oksit katılarak sentezlendi (Şekil 47) [24].

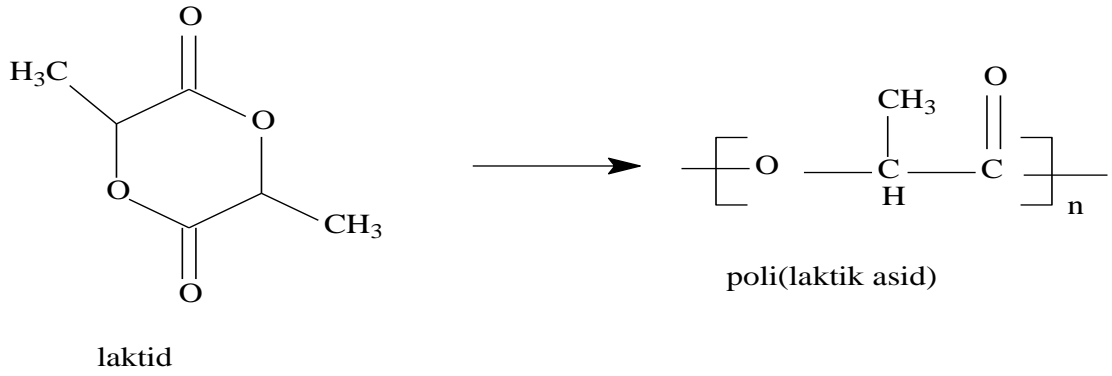


Şekil 47: Poli (etilen oksit-ko-propilen oksit)
(Pluronic)

Kimyasal bileşenleri ve molekül yapılarına bağlı olarak blok kopolimerler, birçok uygulama alanı bulmasına sebep olan ilginç fizikokimyasal özellikler ortaya koymaktadır. Bunlar, stabilizörler, emülsiyon yapıcılar, dipersiyon yapıcı ajanlar, elastomerik materyaller ve surfaktanlar olarak kullanıldığı gibi, ilaç salımında, kozmetikte ve birçok diğer endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir [30].

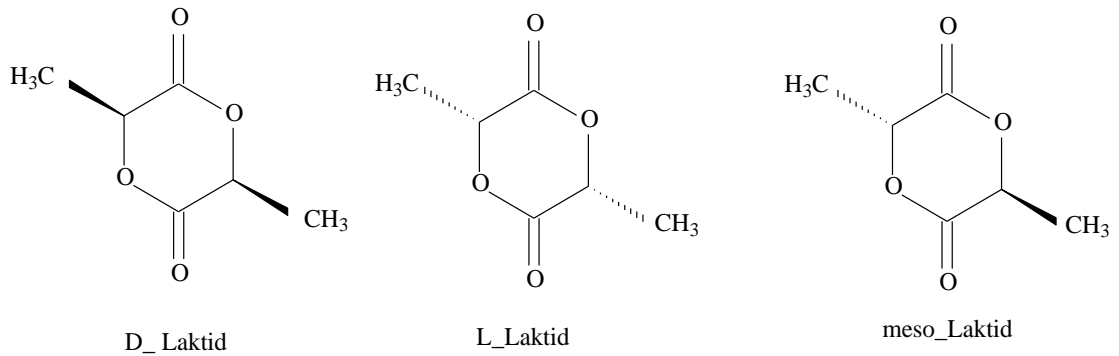
1.5. Poli(laktik asit)

Yinelenen birimleri laktik asit'ten oluşan poli(laktik asit) (PLA), alifatik poliesterler grubuna giren bir polimerdir. En önemli özelliklerinden biri, mısır, şeker kamışı ve buğday gibi nişasta zengini bitkisel kaynaklardan üretilen biyo-çözünür ve gübrelenebilir (compostable) bir termoplastik polimer olmasıdır. Biyolojik olarak emilebilen bir polimer olduğu için kullanımı uzun süre sadece biyo-medikal alanıyla kısıtlı kalmıştır. Ancak, son 10 yıl içinde insanların çevreye karşı duyarlılığının artmasıyla ve PLA'nın yeni özelliklerinin bulunmasıyla, PLA üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmış ve yüksek molekül ağırlıklı PLA üretimi için daha ekonomik sentez yollarının bulunmasını sağlamıştır. Böylece, poli(laktik asit)'in kullanım alanları genişlemeye başlamış, paketleme endüstrisinden genel tüketici ürünlerine kadar geniş bir alana yayılmaya başlamıştır. Laktik asidin polimerleşerek poli(laktikasit) oluşumu aşağıda verilmiştir (Şekil 48).



Şekil 48: Laktik asidin polimerleşmesi

Polilaktik asidin yenilenen birimi olan laktik asit, kiral yapısı sayesinde üç farklı formda olabilir: D-enantiyomer, L-enantiyomer ve mezo-izomeri (Şekil 49). Ancak ticari PLA'nın omurgasında mezo-izomeri genellikle bulunur çünkü bu izomer PLA'nın proses edilmesini kolaylaştırır. Polimer zincirinin omurgasındaki D- ve L-enantiyomerlerinin oranı, PLA polimerine farklı özellikler veren önemli bir etmendir. Bu özelliği sayesinde PLA'yı farklı fiziksel özelliklerde üretmek ve istenilen performans değerinde elde etmek mümkündür.



Şekil 49: Laktik asidin üç farklı formu

Polilaktik asidi oluşturan laktid monomer, karbonhidrat fermentasyonu ya da kimyasal sentez yollarıyla üretilebilir. PLA polimeri ise azeotropik dehidratif kondenzasyon, doğrudan kondenzasyon ya da laktid polimerizasyonu gibi yöntemlerde sentezlenebilir. Ancak endüstride sıklıkla kullanılan sentez halka açılma polimerizasyonu mekanizmasıyla gerçekleşir. Bu yöntem ile yüksek molekül ağırlığına sahip PLA elde edilir. Son yıllarda yeni sentez mekanizmaları da ticari hayatta yerini bulmuştur.

PLA'nın içinde bulunan L- ve D-enantiyomerlerinin oranına göre polimer 3 farklı yapıda kristalleşebilir: α -yapısı, β -yapısı, ve γ -yapısı. α -yapısı'nda bulunan PLA kristalleri daha kararlıdır ve erime noktası 185°C civarındadır. β -yapısında bulunan PLA kristallerinin erime noktası ise 175°C'dir. Stereokimyasal olarak saf olan PLA'nın, yani sadece L- ya da D-izomerinden, eklenecek D-izomerinin de oranına bağlı olarak, erime noktasını 50°C kadar aşağıya çekebilir. PLA'nın erime noktasının mezo-izomerinin oranına bağlı olarak değişimi polimerin ticari üretiminde çok önemlidir. Çünkü, daha önce de kısaca belirttiğimiz gibi, erime noktası düşen PLA'nın üretim sıcaklığı da azalacağı için, proses penceresi genişleyecek, sıcaklığa bağlı bozunması ve hidrolitik bozunması da azalacaktır. L-enantiyomerinden oluşan PLLA polimeri %37 civarında kristal yapıya sahiptir ve daha çok β -yapısında bulunan zincirler 173-178°C arasında erime sıcaklığı gösterirler. Ayrıca, PLLA'nın camsı geçiş sıcaklığı, (T_g) ise 50 ile 80°C arasındadır. PLA zincirindeki L-izomerinin oranı azaldıkça T_g değeri de azalma eğilimi gösterir.

Bütün termoplastik polimerlerde olduğu gibi PLA'nın fiziksel özellikleri de katı hal morfolojisine ve kristalliğine bağlıdır. Polimere uygulanan ısıl işlemlere, polimerin stereo-kimyasına ve polimerin molekül ağırlığına göre PLA tamam amorf olabileceği gibi, kristal bir yapıya da sahip olabilir. PLA'nın içinde bulunan D-izomerinin oranı %8'den fazla olursa polimer amorf durumda kalmayı tercih ederken; bu oran %1.5 seviyelerine indiğinde PLA kristalleşme eğilimi gösterir. Enantiyomerlerin polimer zincirindeki oranı sadece kristalliği değil, kristalleşme süresini de etkiler. Hal değişimleri etkileyen bu faktörler ticari üretimde önemlidir, çünkü PLA kullanılarak tasarlanan ürünün proses edilme süresini ve üretim hattı verimliliğini etkiler. PLA'nın kristal halde üretimi her uygulama için tercih edilmeyebilir. Mesela, şişe üretiminde şeffaflık tercih edilirken, ısıl dayanımın yüksek olması istenen parçalarda ise kristal yapıya ihtiyaç duyulur. Camsı geçiş sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta tavlanan (anneal) PLA kristalleşmeye başlayabilir. Bunun haricinde katkı maddeleri kullanarak ve mekanik uzama uygulayarak da kristal yapı elde edilebilir.

PLA polimerini mekanik olarak incelediğimiz zaman, zincir yapısı yönlendirilmemiş (unoriented) PLA oldukça kırılğan olur ancak iyi mukavemete ve sertliğe sahiptir. Zincir yapısı yönlendirilmiş (oriented) PLA ise yönlendirilmiş polistirenden daha

yüksek performans sergilerken, PET'e yakın değerlere ulaşır. PLA'nın çekme ve bükülme modülüsü yüksek yoğunluklu polietilenden, polipropilenden ve polisitirenden daha büyüktür. Fakat, Izod darbe dayanımı ve uzama kopma değerleri petrol bazlı bu polimerlerden düşüktür. Bu da polilaktik asidin düşük tokluğa ve haliyle düşük darbe dayanımına sahip olmasına sebep olur.

Günümüzde, polilaktik asitten ürün imalatının temeli eriyik halde yapılan prosese dayanır. Enjeksiyon kalıplama yöntemiyle hazırlanan ürünlere örnek olarak, tek kullanımlık çatal-bıçaklar, bardaklar, tabaklar, şişeler, filmler ve tekstil ürünleri için hazırlanan eriyik halden çekilen elyaflar verilebilir. PLA bazlı ürünler enjeksiyon kalıplama, thermoform, baskı kalıplama, ekstrüzyon ve hava üflemleri döküm (blow mold) gibi birçok teknikle üretilebilir. Kullanılan teknik genellikle üretilen parçanın kullanım alanına bağlı olduğu için, prosesteki PLA'nın D- ve L-izomerlerinin oranı ciddi önem taşır. PLA kullanılarak üretilen tüketici ürünlerine örnek olarak; giyim eşyalarını, çatal,bıçak,tabak,tepsi ve bardak gibi mutfak eşyalarını ve yiyecek paketleme malzemelerini sayabiliriz. Medikal malzeme olarak da kullanılan PLA'yı bebek bezi, bayan hijyen ürünleri, medikal dikiş ipliği, stent ve ilaçların seçici taşınması (drug delivery) gibi uygulamalarda görebiliriz.

PLA'nın diğer termoplastiklere ek olarak sunduğu en önemli özelliği yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi ve biyo-çözünür olmasıdır. PLA günümüzde çok ciddi boyutlara ulaşan katı atık sorununa katkıda bulunabilecek ve petrol bazlı polimerlere olan ihtiyacı azaltabilecek malzemelerin başında sayılıyor. Özellikle paketleme endüstrisindeki kullanımının yaygınlaşması ile çevreye pozitif etkilerinin olacağı düşünülüyor [37]. Farklı konsantrasyonlara sahip PLA mikro dalga ışınlamalarından yararlanılarak sentezlendi [38].

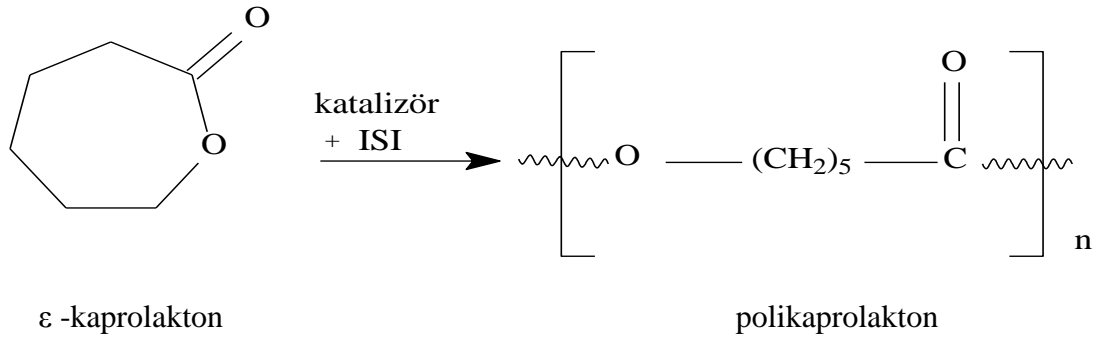
En umut verici polimerlerden olan PLA son on yılda literatüre sıkça konu olmuştur. PLA birçok yöntemle geliştirilebilir ve ticari (büyük ölçekli üretim) sınıflarında geniş bir yelpazede kullanılabilir. Son derece ucuz olması ve bazı önemli özelliklerinden dolayı birçok yerde kullanılır. Biyobozunurluk özelliğinden dolayı kısa vadeli paket ve bio-medikal uygulamaları için yararlanılmıştır (dikiş, ilaç vb) [39].

PLA'nın üretiminin maliyetinin düşürülmesi için PLA katalizör, çözücü ve başlatıcı olmadan vakum altında direk polikondenzasyon ile üretilmiştir. Deneyle polimerizasyon sıcaklığı olan 150-250 °C arasında yapılmıştır. Elde edilen maksimum ağırlıklı PLA ya 200 °C de 89 saat vakum uygulamıştır. 200 °C üzerinde PLA termal olarak ayrılır [40].

1.6. Polikaprolakton (PCL) ve Blok Kopolimerleri

Alifatik bir poliester olan PCL, kemik doku mühendisliği çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılan ve araştırılan sentetik bir polimerdir. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn) 10000 ve 80000 arasında değişen PCL'un erime noktası, T_d, kristalin yapısına bağlı olarak, 59-64 °C aralığında değişmektedir [41]. Camsı geçiş sıcaklığı, T_g, -60 °C civarında olan bu yarı kristalin polimer, oldukça düşük camsı geçiş sıcaklığı nedeniyle oda sıcaklığında kauçuğumsu bir yapıya sahiptir. Diğer yaygın alifatik poliesterlerle karşılaştırıldığında, PCL'un bu özelliği alışılmışın dışında olmakla beraber, PCL'un birçok terapötik ilaca karşı olan yüksek geçirgenliğine katkıda bulunmaktadır. PCL'un bir diğer sıradışı özelliği ise yüksek termal kararlılığıdır. Diğer alifatik poliesterlerin bozunma sıcaklıkları (T_{boz}) 235 ve 255 °C arasında değişirken, PCL'a ait T_{boz}, 350 °C civarındadır [42].

PCL, ε-kaprolaktonun, 170 °C'de, azot atmosferinde, dibutil kalay oksit (Bu₂SnO) katalizörünün varlığında gerçekleşen, halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmektedir (Şekil 50) [43]. ε-kaprolakton, çok sayıda farklı monomerle de (etilen oksit, stiren, metil metakrilat, vinil asetat vb.) kopolimerleştirilebilmektedir. Ayrıca, PCL birçok farklı polimerle uyumlu karışım oluşturma eğilimindedir. Bu özellikleri sayesinde PCL, doku mühendisliği çalışmalarında hem tek başına, hem de diğer polimerlerle birlikte görev alabilmektedir [44].



Şekil 50: ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile PCL sentezi

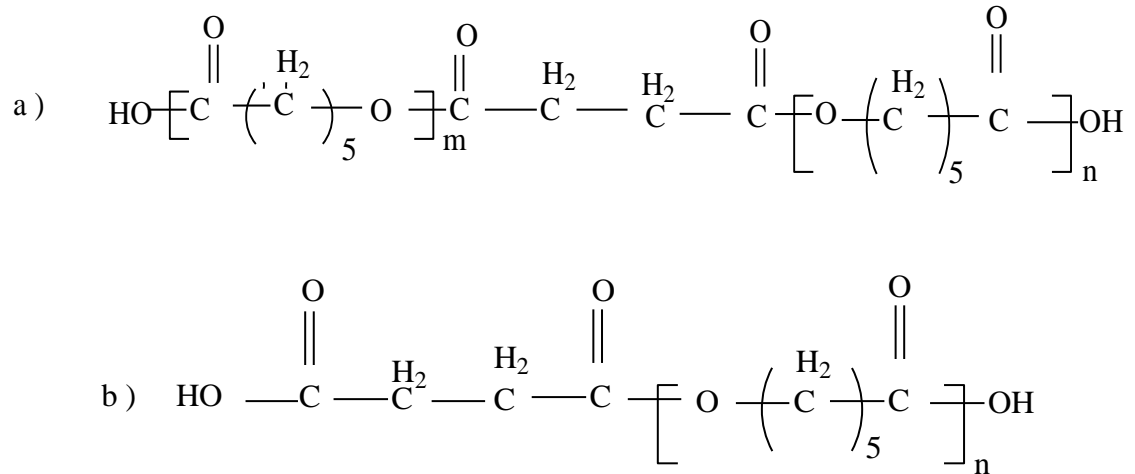
PCL, tetrahidrofur (THF), kloroform, toluen, diklorometan ve benzen gibi birçok çözücü içinde çözünebilmektedir. Aseton, asetonitril, dimetilformamid ve etil asetat gibi çözücüler içinde oldukça düşük çözünürlüğe sahip olan bu polimer alkol, petrol eteri ve dietil eter içinde çözünmemektedir [41]. Biyobozunur bir polimer olan PCL'un bu özelliği ilk defa 1973'te keşfedilmiştir [45]. Fizyolojik koşullar altında (insan vücudu gibi) yapısındaki ester bağlarının hidrolizi ile bozulan PCL, hidrofobik yapısına ve yüksek kristalinitesine bağlı olarak, diğer polimerlere göre daha yavaş bozunmaya uğradığı, dolayısıyla fiziksel özelliklerini daha uzun süre koruyabildiği için özellikle implantların yapımında ve en az 6 aylık, uzun süreli ilaç salım sistemlerinde sıkça tercih edilmektedir [46,47]. PCL'un yığın bozunması 2 fazda incelenebilmektedir: (1) zincir kopmasına bağlı olarak M_n 'da 5000'e varan azalma, (2) ağırlık kaybının başlaması. PCL'un su içeren ortamlardaki bozunması otokatalitiktir; çünkü bozunma sırasında serbest kalan karboksilik asit uç grupları, hidrolizi katalizleyerek yeni ester gruplarının yıkımını sağlamaktadır. Bozunmada ilk basamakta ağırlık kaybı gözlemlenmemekte, ikinci basamakta ise yığın polimerik yapıdan difüzyon ile uzaklaşabilecek kadar küçük zincirler kopmaya başlamaktadır [48]. Bozunma polimerin amorf bölgelerinden gerçekleştiği için, artan kristalinite ile bozunma hızı ters orantılıdır [41]. PCL'un vücut içindeki bozunması sonrasında açığa çıkan bozunma ürünleri ise trikarboksilik asit çevrimi veya renal sekresyon ile metabolize edilmektedir [47].

Kapsamlı bir şekilde yürütülmüş olan *in vitro* ve *in vivo* çalışmalar sonucunda, PCL birçok medikal ve ilaç salım cihazı için FDA tarafından onaylanmıştır. PCL; yumuşak ve sert doku uyumluluğundan dolayı dikiş ipliği, adezyon bariyeri, ilaç salım cihazı,

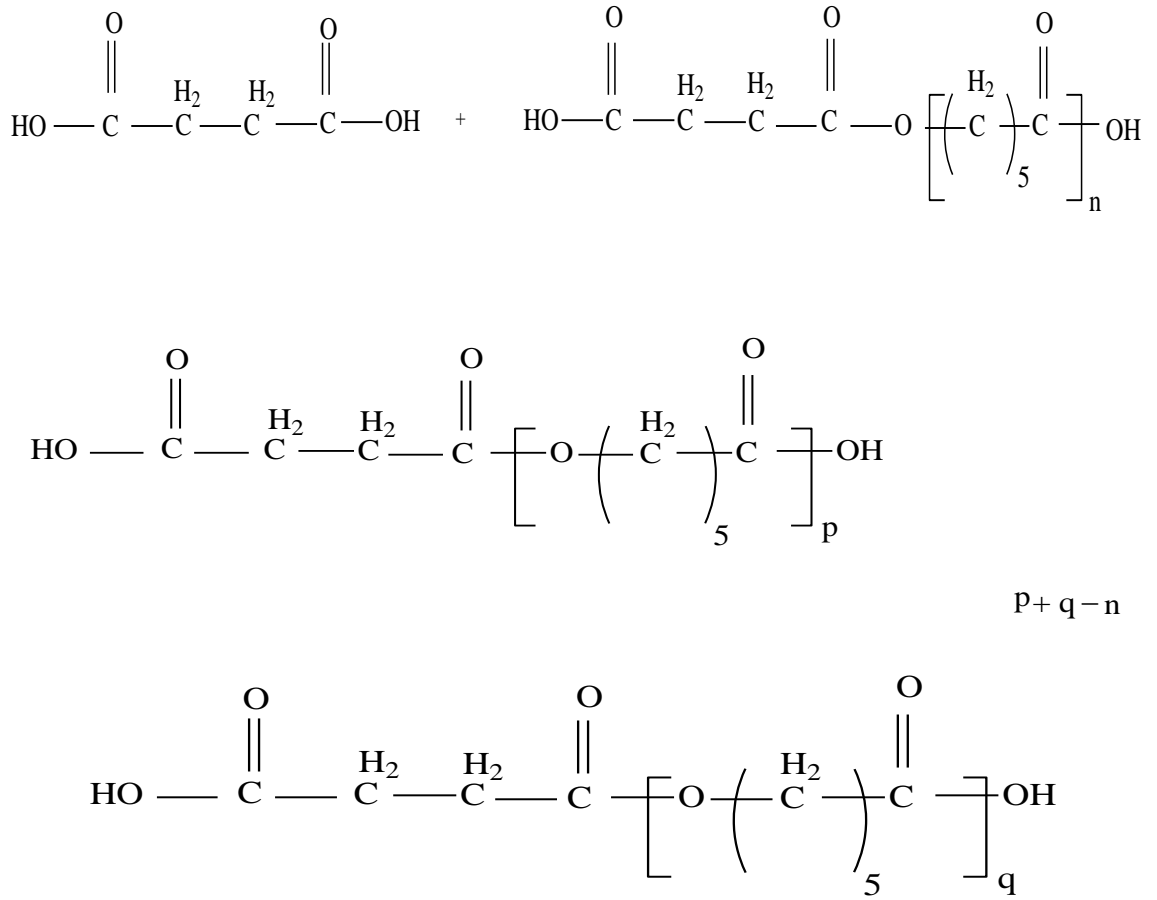
kemik ve deri yaması olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doku rejenerasyonunun amaçlandığı çalışmalarda, yaygın bir şekilde doku iskelesi olarak kullanımı araştırılmaktadır [49].

Hydrophobised silylated nişasta habercisi kullanılarak halka-açılma polimerizasyonu ile poli (ε)-kaprolakton sentezlenmiştir. Poli (ε)-kaprolakton yan zincirleri 40-45 tane monomer biriminden oluşurlar ve reaktif alımının bir fonksiyonudur [50]. Kalay oktoat ortamında (ε)-kaprolakton halka-açılma polimerizasyonu ile poli (ε)-kaprolakton kopolimeri sentezlendi [51].

Polikaprolakton suksinik asitte azot atmosferinde 225 °C de sentezlenmiştir. Polimerin karakterizasyonu IR, ¹H-NMR ve son grup titrasyonu ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar iki karboksil son grubu ile polikaprolaktonun başarıyla oluştuğunu göstermektedir. Aynı polimerizasyon şartlarında kesin ve belirli bir oranda reaksiyon karışımının asit içeriği azaldıkça polimerin moleküler ağırlığının arttığı gözlemlenmiştir. Polimerin maksimum moleküler ağırlığa sahip olabilmesi için optimum reaksiyon zamanı 3 saat olarak belirlenmiştir [52].

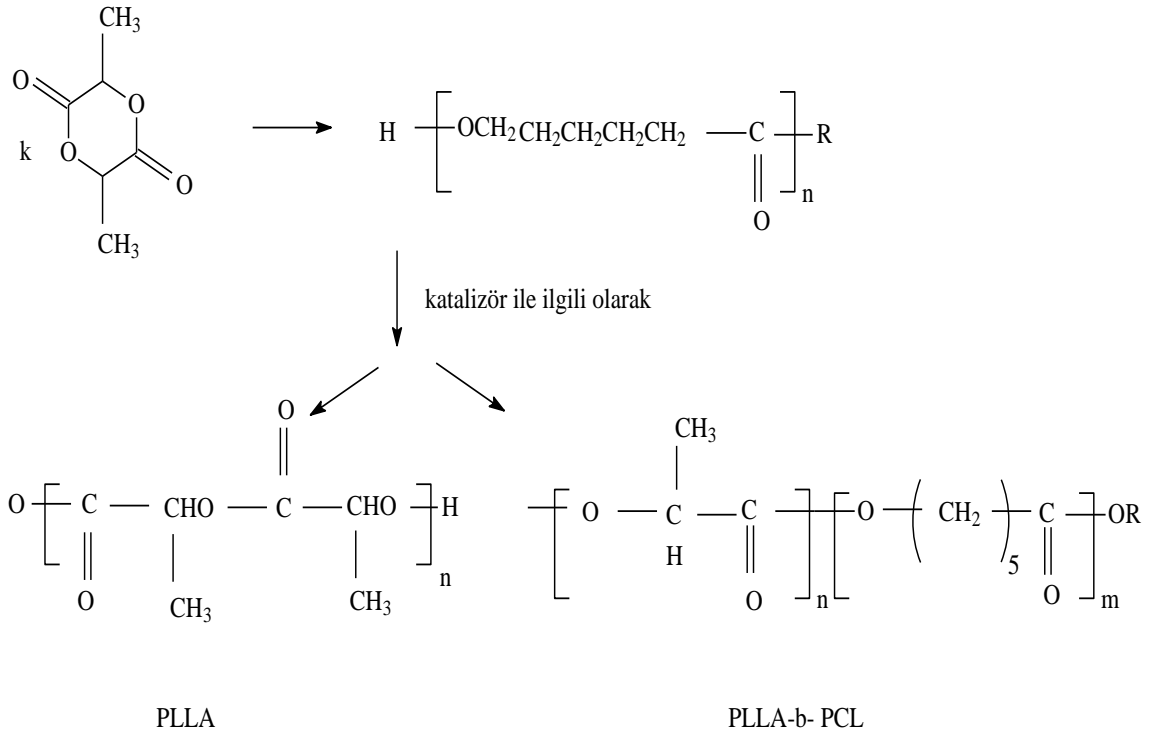


Şekil 51: Farklı molekül ağırlıklarına sahip PCL yapıları



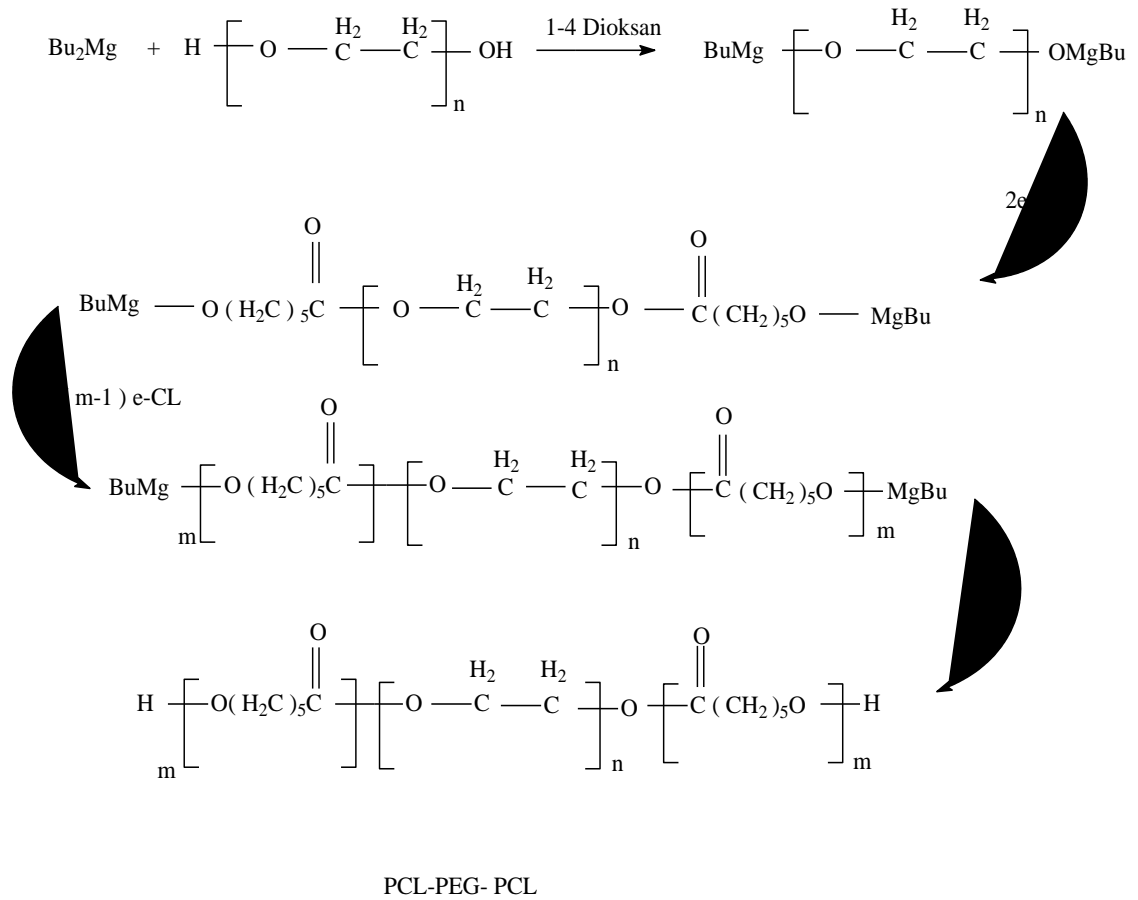
Şekil 52: PCL sentez yapısı

Bu makale ile poli(L-laktit) (PLLA) ve poly(3-kaprolakton) (PCL)'nin uyumluluğunu geliştiren yeni bir tepkisel parçalama yaklaşımı tanımlanmıştır. Bu amaçla L-laktit (LLA) ' nin halka açılması polimerizasyonu (ROP) PCL-OH 'un bulunduğu ortamda sentezlenmiştir. P(CL- b- LLA) blok kopolimerinin polimerizasyonunda kararsız bir yapıda olduğu ve neticede PLLA/P(CL-b- LLA) karışımları elde edildiğini göstermektedirler. GPC ve ¹H NMR gibi analiz yöntemleri ve araçlarıyla PLLA/P(CL- b- LLA) karışımlarının sentezini doğrulanmıştır. Buna ek olarak, ¹³C NMR analizinin gösterdiği, LLA polimerizasyon sürecinin önemli bir kısmında hiçbir karşılıklı esterleşme reaksiyonu olmamıştır. Kararsız haldeki P(CL- b- LLA) PLLA matrisdeki fazlara ayrılmış bir yapıda PCL alanlarını kompatibilize eder. PCL alanlarının ortalama boyutları mikrondan daha alt seviyede kontrol edilebileceği gösterilmiştir [53].



Şekil 53: Polilaktit ve polilaktit, polikaprolakton blok kopolimerlerinin sentezi

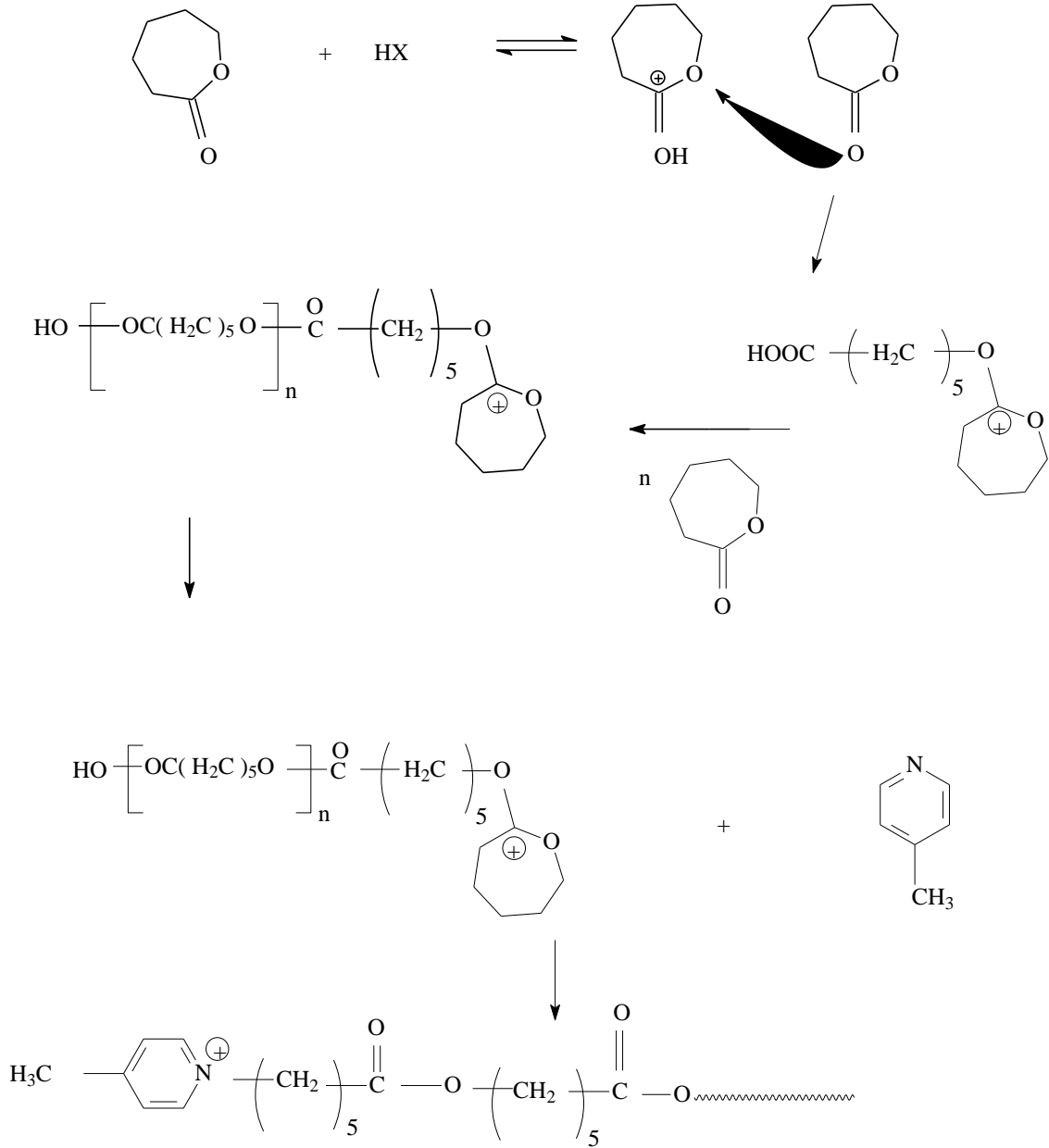
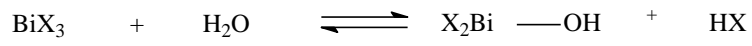
Poli(ϵ -kaprolakton)-b-poli(etilenglikol)-b-poli(ϵ -kaprolakton)tri blok kopolimerlerinden iki seri ϵ -kaprolaktonun' nun halka açılma polimerizasyonu sonrasında PEG (poli etilen glikol) ile bloklanması ve katalizör olarak dibutilmagnezyum, çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılarak 70 ⁰ C de sentezlenmiştir. Tri blok kopolimerin yapısı ve molekül ağırlığı ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR ve GPC ile doğrulandı. Kristalizasyon ve kopolimerlerin termal özellikleri X-ray difraksiyonu (WAXD) ve DSC ile araştırıldı [54].



Şekil 54: PCL- PEG- PCL sentez mekanizması

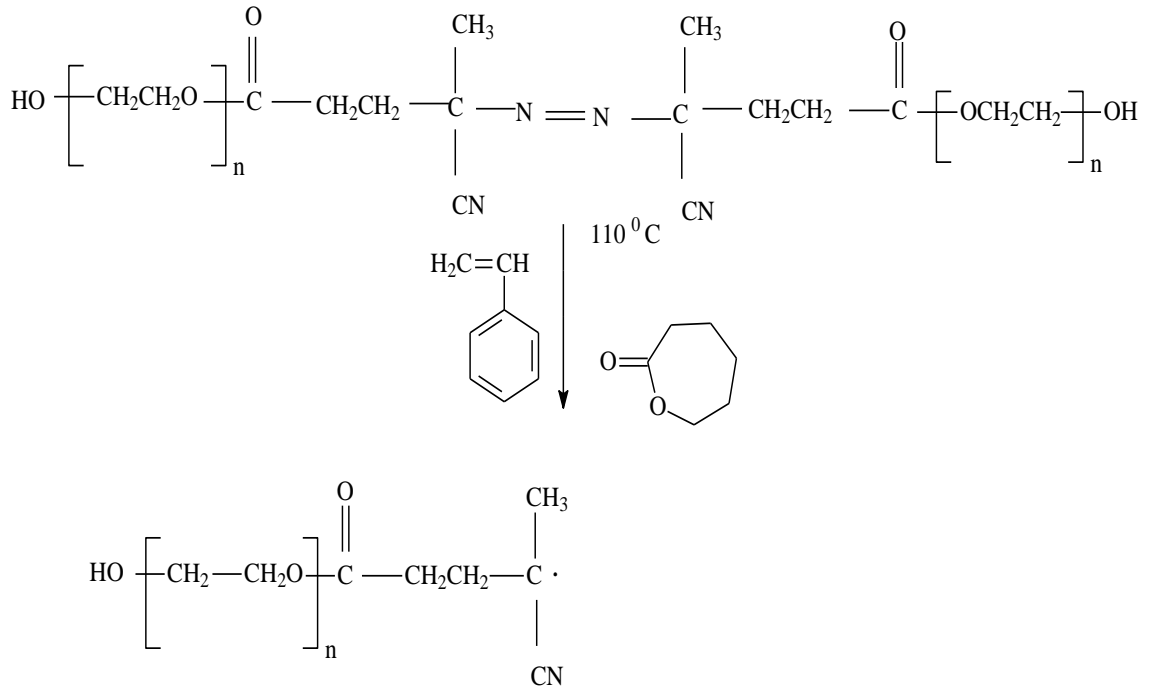
Yapılan çalışmada mikro makine tekniklerinin geliştirilmesinde ilk kez kullanılan bir biyobozunur olan PCL rapor edilmektedir. Bu çalışmada biyobozunur mikro yapı ve cihazların mikro fabrikasyon sürecine odaklanılmıştır. Bu süreçte üç benzersiz kullanım (1- sliikon kalıplara PCL dökülmesi ile üç boyutlu mikro yapıların oluşumu mikro kalıplama, 2- metal numunelerinin PCL tabakalarına transferi, 3- ince metal bir film ile içinde hem sıvı olan hemde kuru PCL' un sızdırmazlık) tekniği oluşmuştur. Son olarak mikro makinelerde yaygın olarak kullanılan kimyasallarla PCL' un uyumluluğu araştırılmıştır [55].

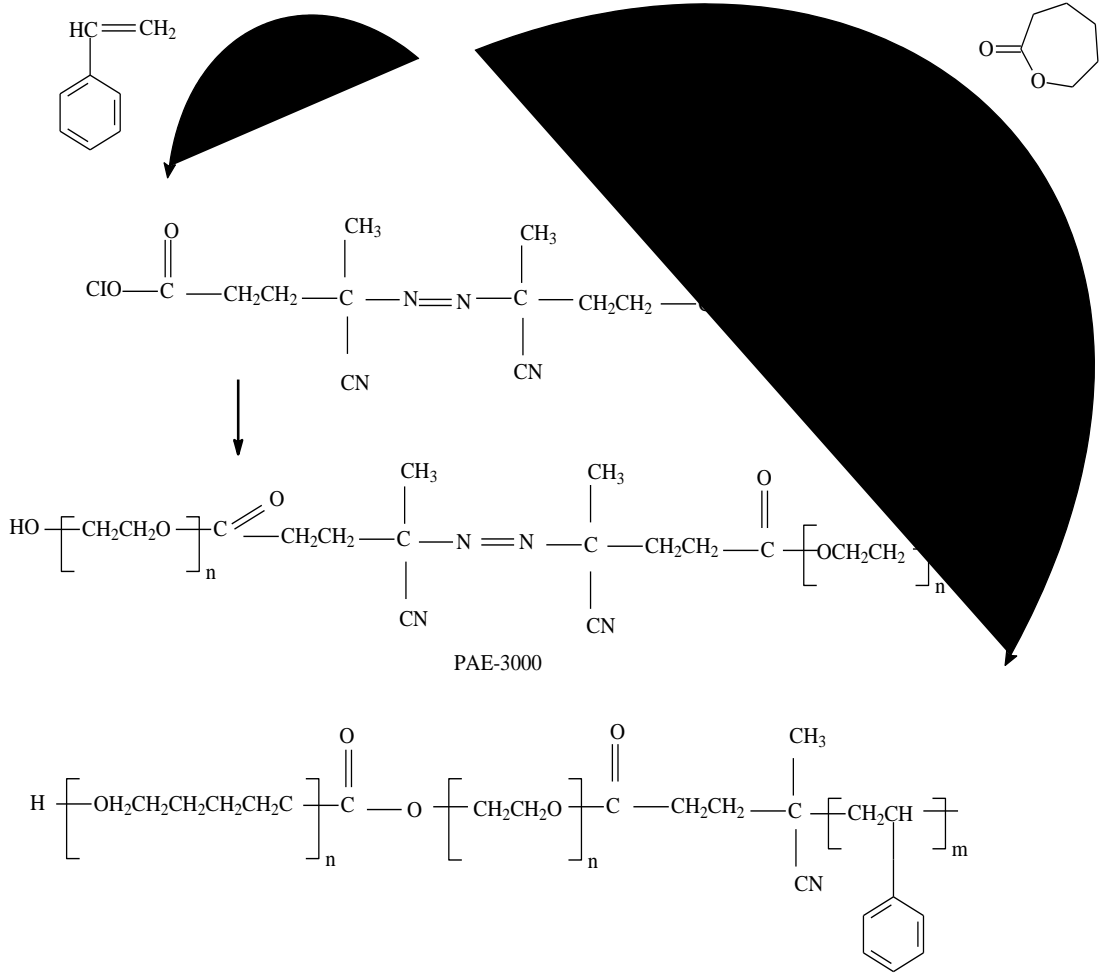
Bu çalışmada BiF_3 ' ün aksine diğer üç Bi-halojenürlerin, ϵ -kaprolakton' un halka açılma polimerizasyonunu daha aktif olarak katalizlediği gösterilmiştir. 140°C sıcaklığın polimerizasyonu hızlandırdığı ve uygun değerde moleküler ağırlıkları için avantajlı olduğu tespit edilmiştir. 140°C de katalizörlerin reaksiyona girme kabiliyetleri artar. Monomer- Katalizör oranının varyasyonu moleküler ağırlıklar ortalama sayısı (M_nS) 80, 000 Da' a kadar verim alınmıştır, fakat M_nS ' in düzenli kontrolünde başarılı olunamamıştır. CH_2AOH son gruplara ek olarak, CH_2Cl , CH_2Br ve CH_2I son grupları bulunmuştur ama katyonik polimerizasyon mekanizmasına dair bir kanıt bulunamamıştır [56].



Şekil 55: Amid etkili CL blok ROP ve kopolimerizasyon mekanizması

Bu makalede poli(1-kaprolakton- b- etilen glikol- b- stiren- b- etilen glikol- b- 1-kaprolakton) yapısındaki çok basamaklı blok kopolimerleri, 1-CL' nin halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve stiren' in serbest radikal polimerizasyonu (FRP) ile birleşmesiyle oluşan ana zincirdeki poli (etilen oksit) azo grubunun etkisi ile bir aşamada sentezlenmiştir. Elde edilen blok kopolimerleri ¹H-NMR, FT-IR ve GPC analizleri yapılmıştır. Bu analizlere göre çok basamaklı blok kopolimerleri FRP ve ROP' un bir aşamada birleşmesi ile kolayca oluşmaktadır [57].





Şekil 56: (I) Poliazoester oluşum mekanizması, (II) PCL-b- PEG- b- PS- b- PEG- b- PCL polimer bloklarının mekanizması

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Maddeler

1. Laktik asit: Sigma-Aldrich ürünü olup % 80 oranında kullanıldı.
2. Kalay (II) klorür (SnCl_2) : Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
3. P-toluen sulfonik asit: Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
4. Kloroform: EMBOY ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
5. Dietil eter: Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
6. Silikon yağı: Sigma-Aldrich ürünü olup beher içinde ısıtıcı ile belli sıcaklığa kadar ısıtılıp madde çözmede kullanıldı.
7. Metanol : Teknik ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
8. ϵ -kaprolakton: Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
9. Toluen: Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
10. Dibutil kalay dilaurat: Merck ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

2.2. Kullanılan Aletler

2.2.1. Yağ Banyosu

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

2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı

Heidolph MR 3001 K model ısıtıcıli magnetik karıştırıcı sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacıyla kullanıldı.

2.2.3. Rotary Evaporator

BUCHİ R-200 model olup, çözücüü çözeltilerden buharlaştırmak için kullanıldı.

2.2.4. Vakumlu Etüv

Heraeus vacutherm olup, elde edilen başlatıcıları ve polimerleri kurutmak için kullanıldı.

2.2.5. FT-IR Spektrofotometre

Perkin Elmer Spektrum One marka ve model cihaz ile IR spektrumları Erzurum Atatürk Üniversitesinde alındı.

2.2.6. NMR Spektrofotometre

NMR spektrumları Bruker marka 400' lük NMR cihazında Diyarbakır Dicle Üniversitesinde alındı.

2.2.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Shimadzu DSC-50 model olup, polimer örneklerimizin camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için kullanıldı.

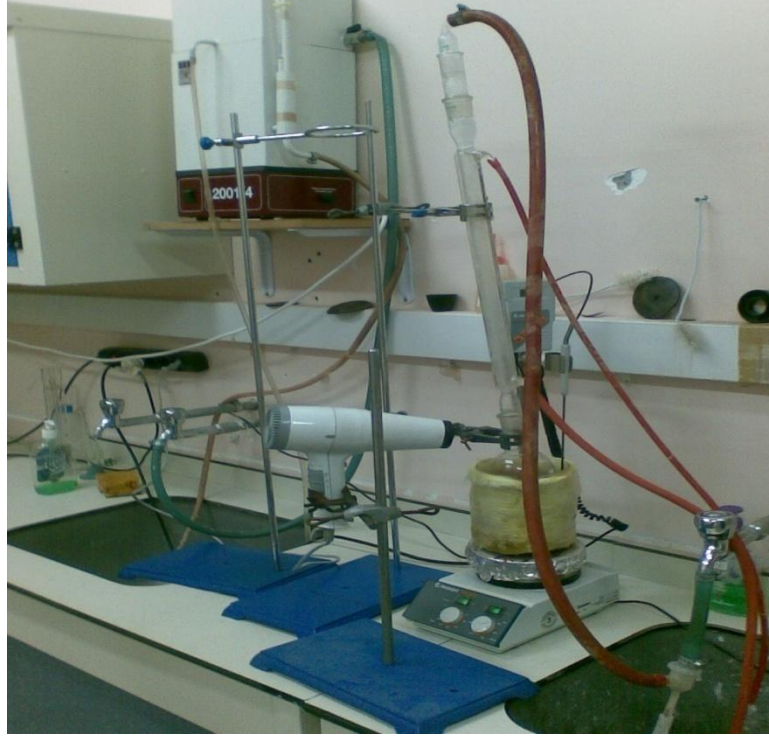
2.2.8. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Agilent 1100 Refraktör İndeks Dedektör olup, elde edilen başlatıcıların ve polimerlerin molekül ağırlıklarını tayin etmekte kullanıldı. Ölçümler Malatya İnönü Üniversitesinde yaptırıldı.

2.3. Deneylerin Yapılışı

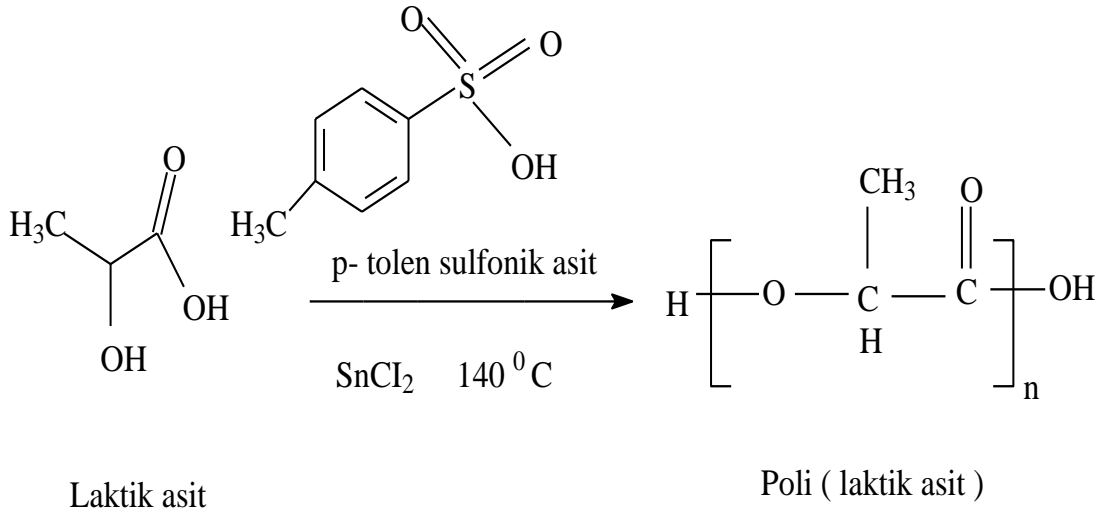
2.3.1. Poli (laktik asit) Polimerinin Kondenzasyon Polimerizasyonu ile Sentezi

Yapılan çalışmada 50 gr %80 lik Laktik asit, 1.2 gr SnCl₂ ve 1 gr p-toluen sulfonik asit tartıldı ve bir cam balona konuldu. Sıvı yağ dolu bir beherin sıcaklığı ısıtıcılı magnetik karıştırıcı ile 140 °C' nin üstünde bir sıcaklığa eriştiği anda balona konulan bu kimyasallar geri sogutma ve vakum düzeneği ile polimerizasyona tabi tutuldu (Şekil 57).



Şekil 57: Kondenzasyon Polimerizasyonu için kullanılan geri sogutma ve vakum düzeneği

Yaklaşık 24 saat 140°C ' de silikon yağ banyosunda tutuldu (yağ dolu beherin etrafı sıcaklık kaybını engellemek için izocam ile sarıldı) . Balondaki polimer düzenden çıkarıldı, içerisine kloroform eklendi ve magnet yardımı ile 2 saat karıştırıldı. Balondaki çözücünün bir kısmı rotary evaporatorde uçuruldu ve dietil eter ile çöktürüldü. Polimer vakum etüvünde 30°C de 1 hafta bekletildi. % 49.3 verimde 25,73 gr poli(laktik asit) elde edildi (Şekil 58).



Şekil 58: Laktik asitin polimerleştirilmesi

2.3.2. Poli (laktik asit- b- ε-kaprolakton) Blok Kopolimerlerinin Sentezi

Bir deney tüpü içerisinde belli miktarlarda poli(laktik asit) polimeri, ε-kaprolakton monomeri, toluen ve DBTDL (Dibutil kalay dilaurat) (halka açılmasını sağlamak için gerekli katalizör) konuldu ve tüpün ağzı kapatıldı. Beherin içinde bulunan silikon yağının sıcaklığı ısıtıcı magnetik karıştırıcı ile 95 °C ye ayarlandı ve deney tüpü içerisine konulup polimerizasyonun yapılması sağlandı (Şekil 59).



Şekil 59: Poli (laktik asit-b- ε-kaprolakton) Blok Kopolimerlerinin Sentezinin düzeni

Polimerleşme tamamlandıktan sonra polimer metanolde çöktürüldü ve polimer dibe çöktükten sonra metanol pipet yardımı ile çekildi. Metanolü iyice uzaklaştırmak için polimerin vakum etüvünde 30 °C' de iyice kurutulması sağlandı. Deney şartları (polimer miktarı, monomer miktarı ve saat) değiştirilerek reaksiyon tekrarlandı. Deney şartları Tablo 1' de verilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Laktik Asitin Kondenzasyon Polimerizasyonu

Polilaktik asitin sentezi, bölüm 2.3.1' de anlatıldığı gibi silikon yağ banyosunda 140 °C' de gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve GPC sonuçları Tablo 1' de, ¹H- NMR , ¹³C-NMR ve FT-IR sonuçları Tablo 2' de verilmiştir. Poli(laktik asit) ' in DSC spektrumunda Ek Şekil 7' de 76.21 °C' de Tg (camsı geçiş sıcaklığı) ve 115.65 °C' de Td (erime sıcaklığı) görülmüştür.

Tablo 1: Polilaktik asitin sentezi ilişkin reaksiyon şartları ve GPC sonuçları.

%80'lik Laktik asit (g)	SnCl ₂ (g)	p-toluen sulfonik asit (g)	Verim (%)	\bar{M}_n (g/mol)	Mw/ \bar{M}_n
50	1.2	1	49.3	1448.8	2.27

Tablo 2: Polilaktik asitin ^1H -NMR , ^{13}C -NMR ve FT-IR verileri

FT-IR (KBr) Ek Şekil 1	3647.05-3511.33 cm^{-1} OH gerilme titreşim 2998.79-2879.55 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşim 1760.99 cm^{-1} C=O gerilme titreşim 1292.30-1212.58 cm^{-1} COO gerilme titreşim pikleri görülmektedir.
^1H-NMR (CDCl_3) Ek Şekil 3	1.5 ppm' de $-\text{CH}_3$ grubunun protonları 4.3-4.4 ppm' de $-\text{OH}$ grublarının protonları 5.1-5.3 ppm' de $-\text{CH}$ grubunun protonu görülmektedir.
^{13}C-NMR (CDCl_3) Ek Şekil 4	16.62-16.66 ppm' de $-\text{CH}_3$ grubunun karbon atomunun 69.01 ppm' de $-\text{CH}$ grubunun karbon atomunun 169.60 ppm' de $-\text{C}=\text{O}$ grubunun karbon atomunun pikleri görülmektedir.

3.2. Poli (laktik asit- b- ϵ -kaprolakton) Blok Kopolimerlerinin Sentezi

Bir deney tüpü içerisine poli (laktik asit), ϵ -kaprolakton, toluen ve DBTDL konuldu. Beherin içinde bulunan silikon yağının sıcaklığı ısıtıcılı magnetik karıştırıcı ile 95°C ye ayarlandı, deney tüpü içerisine konuldu ve halka-açılma polimerizasyonu ile poli (laktik asit-b- ϵ -kaprolakton) blok kopolimeri sentezlendi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve GPC sonuçları Tablo 3' de, ^1H -NMR , ^{13}C -NMR ve FT-IR sonuçları Tablo 4' de verilmiştir. Poli (laktik asit-b- ϵ -kaprolakton)' un DSC spektrumunda

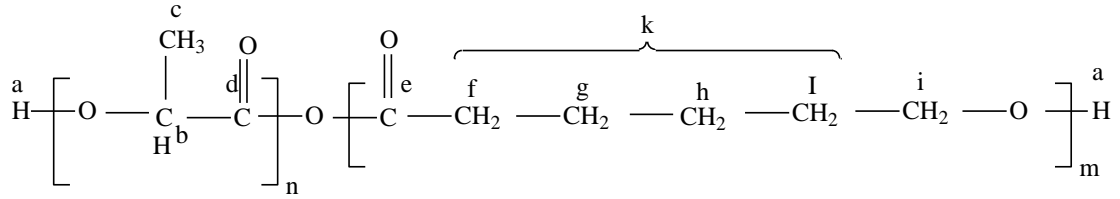
Ek Şekil 8' de 29.04 °C' de Tg (camsı geçiş sıcaklığı) ve 52.16 °C' de Td (erime sıcaklığı) görülmüştür .

Tablo 3: Poli (laktik asit-b-ε-kaprolakton) Blok Kopolimeri sentezine ilişkin reaksiyon şartları ve GPC sonuçları

KOD	PLA (g)	E-CL (g)	ZAMAN (saat)	VERİM (%)	\bar{M}_n (g/mol)	Mw/ \bar{M}_n
A ₁	0.3038	1.0150	44	52	1815.7	1.67
A ₂	0.5006	1.2000	44	56	1774.6	1.94
A ₃	0.6023	1.0000	44	59	1823.9	3.42
B ₁	0.5018	1.0066	52	54	7471.0	2.38
B ₂	0.5025	1.2875	52	61	1840.3	1.88
B ₃	0.5014	1.5300	52	70	1802.0	1.92
B ₄	0.5021	2.7686	52	45	1753.1	1.55
C ₁	0.2540	1.0235	24	67	1798.4	1.99
C ₂	0.2505	1.0326	30	73	1774.6	1.72
C ₃	0.2502	1.0841	36	76	1728.9	1.70

Sıcaklık = 95 °C ; Toluen = 2 ml ; DBTDL ; 1 damla ; * çöktürücü (metanol, ml)

Tablo 4: Poli (laktik asit-b-ε-kaprolakton) Blok Kopolimerinin ¹H- NMR , ¹³C-NMR ve FT-IR verileri (A₂)



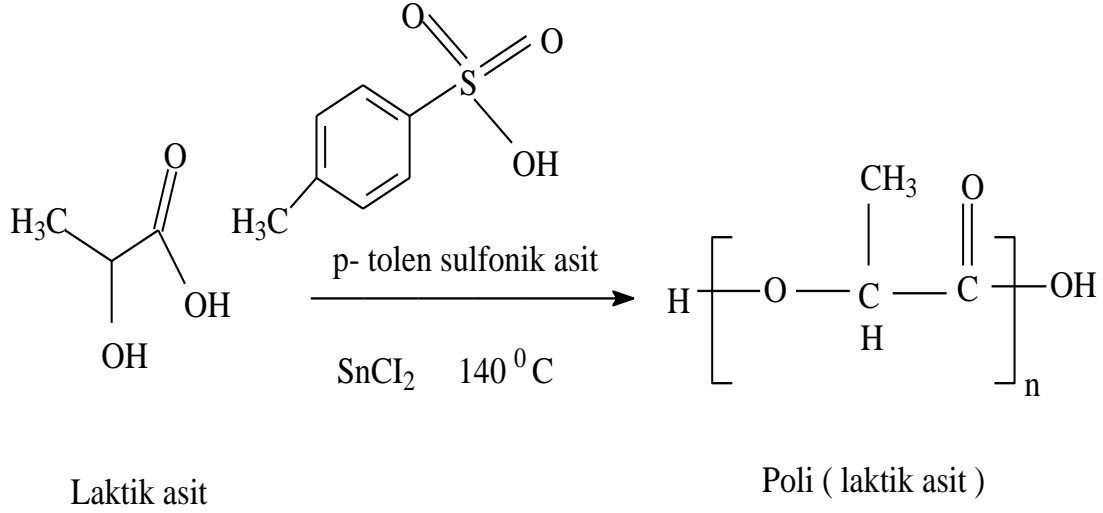
Şekil 60: Poli (laktik asit-b-ε-kaprolakton) Blok Kopolimeri

<p>FT-IR (KBr) Ek Şekil 2</p>	<p>3630.25-3551.82 cm⁻¹ OH gerilme titreşim 2946.97-2867.02 cm⁻¹ Alifatik C-H gerilme titreşim 1725.52 cm⁻¹ C=O gerilme titreşim 1243.62-1295.77 cm⁻¹ COO gerilme titreşim pikleri görülmektedir. 3439.03 cm⁻¹ C=O overton bandı (2x1725.52) görülmektedir.</p>
<p>¹H-NMR (CDCl₃) Ek Şekil 5</p>	<p>5.1446-5.1619 ppm' de (a)' nin protonları 4.0357-4.0655 ppm' de (b)' nin protonları 2.2774-2.3139 ppm' de (i)' nin protonları 1.5588-1.6323 ppm' de (k)' nin protonları 1.3590-1.4090 ppm' de (c)' nin protonları görülmektedir.</p>
<p>¹³C-NMR (CDCl₃) Ek Şekil 6</p>	<p>173.52 ppm' de (e)' nin karbonu 169.56 ppm' de (d)' nin karbonu 68.98 ppm' de (b)' nin karbonu 64.11 ppm' de (i)' nin karbonu 34.09 ppm' de (f)' nin karbonu 28.32 ppm' de (g)' nin karbonu 25.50 ppm' de (I)' nin karbonu</p>

¹³ C-NMR (CDCl ₃) Ek Şekil 6	24.55 ppm' de (h)' nin karbonu 16.61 ppm' de (c)' nin karbonu gör÷lmektedir.
---------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

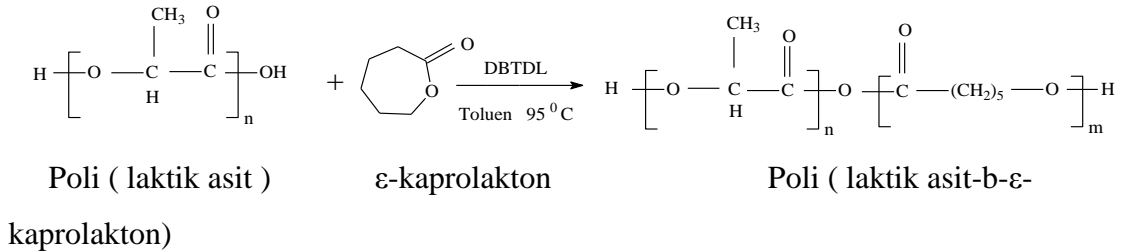
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu Çalışmada poli laktik asitin ε-kaprolakton' un halka açılması polimerizasyonu ile poli(laktik asit- b- ε-kaprolakton) blok kopolimerlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla laktik asitin kondenzasyon polimerizasyonu ile poli laktik asit (PLA) sentezlendi (Şekil 60).



Şekil 61: Laktik asitin polimerleşme reaksiyonu

Elde edilen poli laktik asit (PLA) kullanılarak Poli(laktik asit-b-ε-kaprolakton) blok kopolimeri çeşitli parametreler (polimer miktarı, monomer miktarı ve polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi (Şekil 62). Blok kopolimerler ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, DSC ve GPC teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Bu metodlar yapı oluşumlarını doğrulamaktadır.



Şekil 62: Poli (laktik asit-b-ε-kaprolakton) Blok Kopolimerinin sentez reaksiyonu

PLA ve ϵ -CL miktarları sabit alınıp polimerizasyon süresi değiştirildiğinde yüzde verimin polimerizasyon süresi ile artışı gözlemlendi. Polimer (PLA) miktarı artırılıp monomer (ϵ -CL) miktarının sabit tutulduğunda, polimer (PLA) miktarının sabit tutulup monomer (ϵ -CL) miktarının artırıldığı veya polimer (PLA) miktarı ve monomer (ϵ -CL) miktarının sabit tutulduğunda verimin artışı tespit edildi. Elde edilen blok kopolimerlerin heterojenlik indisleri 1.55-3.42 değerleri arasında bulundu. Sentezlenen PLA' nın ki ise 2.27 olarak tespit edildi. PLA' nın molekül ağırlığı 1448.9 g/mol, blok kopolimerinin ki ise 1728.9-7471.0 g/mol olarak bulundu. Elde edilen blok kopolimerlerin molekül ağırlığının başlatıcı olarak kullanılan PLA' dan büyük olması blok kopolimerler sentezinin varlığını göstermektedir.

Elde edilen polimerlerin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve erime sıcaklığı (Td) tespit edilmiştir. Poli(laktik asit)' e ϵ -CL ilavesi oluşan poli(laktik asit)' in blok kopolimerinin Tg ve Td değerlerini düşürdü. Elde edilen blok kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve erime sıcaklığı (Td)' nın poli(laktik asit) ve ϵ -CL' nun camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve erime sıcaklığı (Td)' nın arasında bir değerde bulunması blok kopolimer sentezini doğrulamaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1]. Öztürk, T., “Yeni bir Başlatıcı sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfe Radikal Polimerizasyonu”. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi (2006).
- [2]. Baysal, B., “Polimer Kimyası” İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara (1994).
- [3]. Young, R. J., ve Lovell, P. A., “Introduction to Polymers” Second Edition, Chapman & Hall Inc., London (1997).
- [4]. Göktaş, M., “RAFT polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu ile aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen üç kollu blok kopolimerlerin sentezi” Kafkas Üniversitesi, Yüksek lisans tezi (2010).
- [5]. Carraher, C. E., “Polymer Chemistry” 1, Marcel Dekker, Inc., New York. 327s (1996).
- [6]. Savaşkan, S., “Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi” Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (1994).
- [7]. Prof.Dr. Mehmet SAÇAK, “ Polimer Teknolojisi” Gazi Kitabevi , Ankara (2005).
- [8]. 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 Sentezi,” Yüksek Lisans Tezi, K.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars (2002).
- [9]. Baysal, B., (1981), “Polimer Kimyası”, ODTU, Ankara.
- [10]. Allcock, H. R., ve Lampe, F. W., “Contemporary Polymer Chemistry,” Prentice Hall Inc. New Jersey (1981).

- [11]. Tsuruta, T., Polimer Kimyası, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul (2001).
- [12]. McCabe JF. Applied Dental Materials, 7th Edition, Mass Publishing Co, London 1994: 1-38
- [13]. Craig EG, Peyton FA: Restorative Dental Materials. 5th ed, The CV Mosby Comp, St. Louis, 1975.
- [14]. Zaimoglu A, Can G, Ersoy AE, Aksu L. Dis hekimliginde maddeler bilgisi. AÜ Basımevi. Ankara,1993.
- [15]. Donavan TE, Hurst RG, Campagni WV. Physical Properties of Acrylic Resin Polymerized by Four Different Tecniques. J Prosthet Dent 1985;54: 522-4
- [16]. 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).
- [17]. Billmeyer, F. W., “Textbook of Polymer Science,” 3. Ed. John Wiley & Sons. Inc., New York (1984).
- [18]. Misra, G.S., ve Bajpai. U.D.N., “Redox Polymerization” Prog. Polym. Sci., 8, 61-131. (1982).
- [19]. Hazer, B., “Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi,” Doktora Tezi, KTÜ Tabii Bilimler Fakültesi, Trabzon (1978).
- [20]. Fessenden and Fessenden, 2001 “ Organik Kimya ” Çev. Tahsin Uyar, Güneş kitapevi, 1. Basım, 1226s, Ankara

- [21]. Billmeyer, F. W., "Textbook of Polymer Science," 3. Ed. John Wiley & Sons. Inc., New York (1984).
- [22]. Kumar, A., ve Gupta, R. K., "Fundamentals of Polymers," The McGraw-Hill Companies Inc., New York (1998).
- [23]. Odian, G., "Principles of Polymerization," Mc. Graw-Hill Book Co., New York (1974).
- [24]. Prof.Dr. Mehmet SAÇAK, " polimer kimyası" , Gazi kitapevi, Ankara (2004).
- [25]. 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).
- [26]. 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.*, (2009), (Baskıda).
- [27]. Chih-Feng Huang, Shiao-Wei Kuo, Hsin-Fang Lee, Feng-Chih Chang., " A new strategy for the one-step synthesis of block copolymers through simultaneous free radical and ring opening polymerizations using a dual-functional initiator, "*Polymer, Volume 46, Issue 5, 14 February 2005, Pages 1561-1565*
- [28]. Fadime Fulya TAKTAK " Yeni tip yüzey aktif Triblok Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, çözelti davranışlarının incelenmesi ve Hidrojel Eldesinde kullanılmaları " Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Doktora Tezi (2009).
- [29]. Hazer, B., "Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi," Doktora Tezi, KTÜ Tabii Bilimler Fakültesi, Trabzon (1978).

[30]. Justynska j., 2005 Towards a library functional block copolymers syntheis and colloidal properties, Mathematisch- Naturwissenschaftlichen Fakultat der Universität Postdam 113 p.

[31]. Allport, D. C. ve Janes, W. H., "Block Copolymers," Applied Science Publishers Ltd., London (1973).

[32]. Cakmak, I., ve T. Ozturk., "Synthesis of Triblock Copolymers via Photopolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Using Macrophotoinitiators Possessing Poly(Ethylene Glycol) Units," *J. Polym. Res.*, 12, 121-126 (2005).

[33]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., "Synthesis of Block Copolymers via Redox Polymerization Process: A Critical Review," *Iranian Polym. J.*, 16, 561-581 (2007).

[34]. Öztürk, T., ve I. Çakmak., "Poliepiklorhidrin Makroiniferterleri ile Çok Bloklü Kopolimerlerin Sentezi," *XV. Ulusal Kimya Kongresi*, PK-P44, İstanbul, (2001).

[35]. Öztürk, T., I. Çakmak ve B. Set., "Polietilengikol Fenil Metilen Benzamid Klorür Makrofotobaşlatıcıları ile Blok Kopolimer Sentezi," *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, PEKP94,913, Konya, (2002).

[36]. Volga, C., Hazer, B. ve Torul, O., "Kinetic of Vinyl Polymerization with a New Oligo Azo Peroxidic Initiators," *J. Eur. Polym.*, A28, 907-912 (1997).

[37]. Polimer nedir. com (Nisan 2011).

[38]. Anurag Pandey, Girish C. Pandey, Pranesh B. Aswath "Synthesis of polylactic acid blends using microwave radiation "*Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Volume 1, Issue 3, July 2008, Pages 227-233*

- [39]. L.Avérous “Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications “ *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, 2008, Pages 433-450*
- [40]. Feerzet Achmad, Kenji Yamane, Shi Quan, Takao Kokugan “ Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators” *Chemical Engineering Journal, Volume 151, Issues 1-3, 15 August 2009, Pages 342-350*
- [41]. Sinha, V.R., Bansal, K., Kaushik, R., Kumria, R., Trehan, A., 2004, Poly ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview, *International Journal of Pharmaceutics, 278, 1-23.*
- [42]. Pachence, J.M., Kohn, J. 2000, Biodegradable polymers. Principles of Tissue Engineering. 2nd edition. Lanza, R.P., Langer, R., Vacanti, J. (eds.), Academic Press, California. pp. 251-262.
- [43]. Iroh, J.O. 1999, Poly- ϵ -caprolactone. *Polymer Data Handbook*. Mark, J.E. (ed.), Oxford University Press, USA. pp. 361-362.
- [44]. Guarino, V., Causa, F., Taddei, P., Foggia, M., Ciapetti, G., Martini, D., Fagnano, C., Baldini, N., Ambrosio, L., 2008, Polylactic acid fibre-reinforced polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials, 29, 3662–3670.*
- [45]. Gross, R.A., Kalra, B., 2002, Biodegradable polymers for the environment, *Science, 297, 803-807.*
- [46]. Agrawal, C.M., Ray, R.B., 2001, Biodegradable polymeric scaffolds for musculoskeletal tissue engineering, *J Biomed Mater Res, 55, 141–150*
- [47]. Kweon, H.Y., Yoo, M.K., Park, I.K., Kim, T.H., Lee, H.C., Lee, H.S., Oh, J.S., Akaike, T., Cho, C.S., 2003, A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering, *Biomaterials, 24, 801–808.*

[48]. Pitt, C.G., Chasalow, F.I., Hibionada, Y.M., Klimas, D.M., Schindler, A., 1981, Aliphatic polyesters I: the degradation of poly(ϵ -caprolactone) in vivo, NIDA Research Monograph, 28, 232–253.

[49]. Işıl Gerçek Beşkardeş “Biyoseramik ve biyosinyal moleküllerle desteklenmiş poli(kaprolakton) doku iskeleleri : sentez, karakterizasyon ve kemik doku mühendisliği uygulamaları “ Hacettepe Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi (2008).

[50]. Asaf K. Sugih, Francesco Picchioni, Leon P.B.M. Janssen, Hero J. Heeres “Synthesis of poly-(ϵ)-caprolactone grafted starch co-polymers by ring-opening polymerisation using silylated starch precursors “Carbohydrate Polymers, Volume 77, Issue 2, 10 June 2009, Pages 267-275

[51]. G. Seretoudi, D. Bikiaris, C. Panayiotou “ Synthesis, characterization and biodegradability of poly(ethylene succinate)/poly(ϵ -caprolactone) block copolymers “Polymer, Volume 43, Issue 20, 1 September 2002, Pages 5405-5415

[52]. G. Vandermeulen, L. Rouxhet, A. Arien, M. E. Brewster, V. Pr’ eat, “ Encapsulation of amphotericin B in poly(ethylene glycol) – block- poly(ϵ - caprolactone- cotrimethylenecarbonate) polymeric micelles. “ ,International journal of Pharmaceutics 309, 234-240, 2006.

[53]. Jiang G., Jones I.A., Rudd C.D., Walker G.S., “ Mechanistic Study of Sn(Oct) 2- Catalyzed ϵ -caprolactone Polymerization Using Sn(Oct) 2/BF₃ Dual Catalyst “ Journal of Applied Polymer Science, 114, 658-662, 2009.

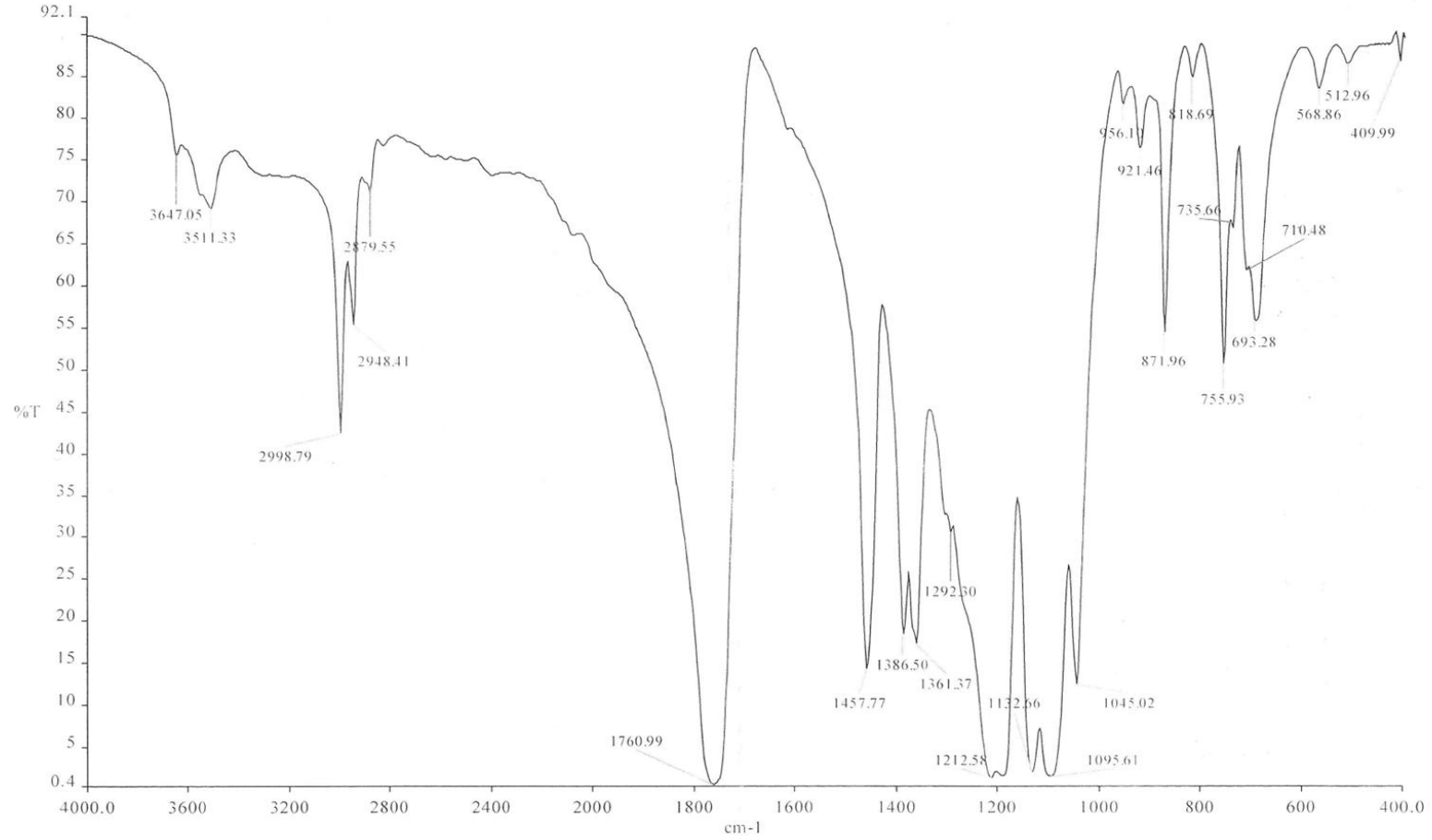
[54]. Low S W, Ng Y J , Yeo T T, Chou N, “ Use of Osteoplug TM polycaprolactone, implants as novel burr-hole covers “ Singapore Med J. 50(8) : 777, 2009.

[55]. Ungaa, j., Matsson B., P., Mahlin, D., “ Understanding polymer-lipid solid dispersions-The properties of incorporated lipids govern the crystallisation behaviour of PEG “ , International Journal of Pharmaceutics, 386,61-70, 2010.

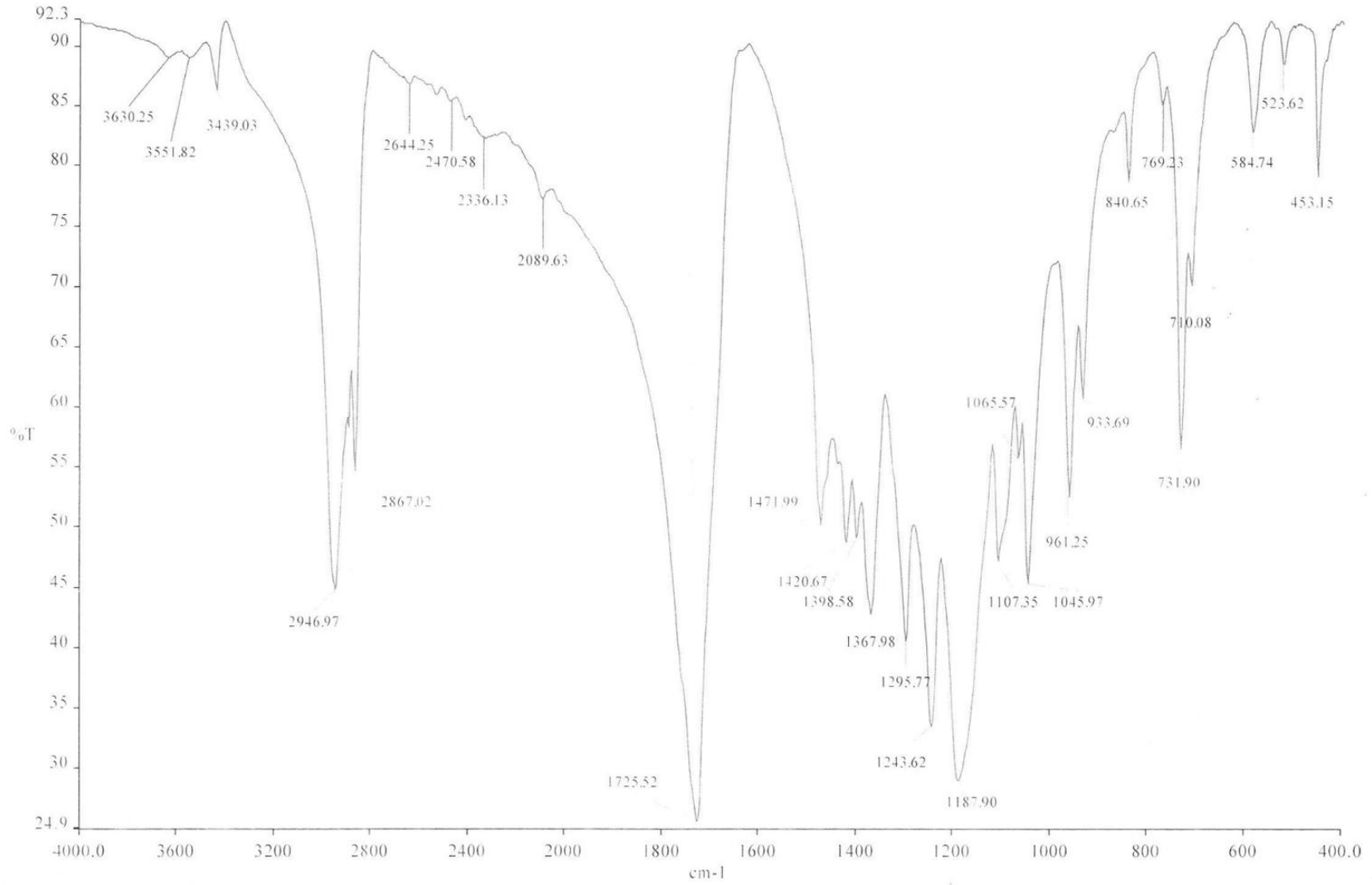
[56]. Nijenhuis A. J., Grijpma D. W., Pennings A. J., “ Lewis Acid Catalyzed Polymerization of L-Lactide. Kinetics and Mechanism of the Bulk Polymerization, *Macromolecules*, 25, 6414- 6424, 1992.

[57]. Takanari M., Kazuya Y., Takao A., “ Degradation of cross-linked aliphatic polyester composed of poly (3- caprolactone-co- D, L- lactide) depending on the thermal properties “ , *Polymer Degradation and Stability*, 94, 285- 290, 2009.

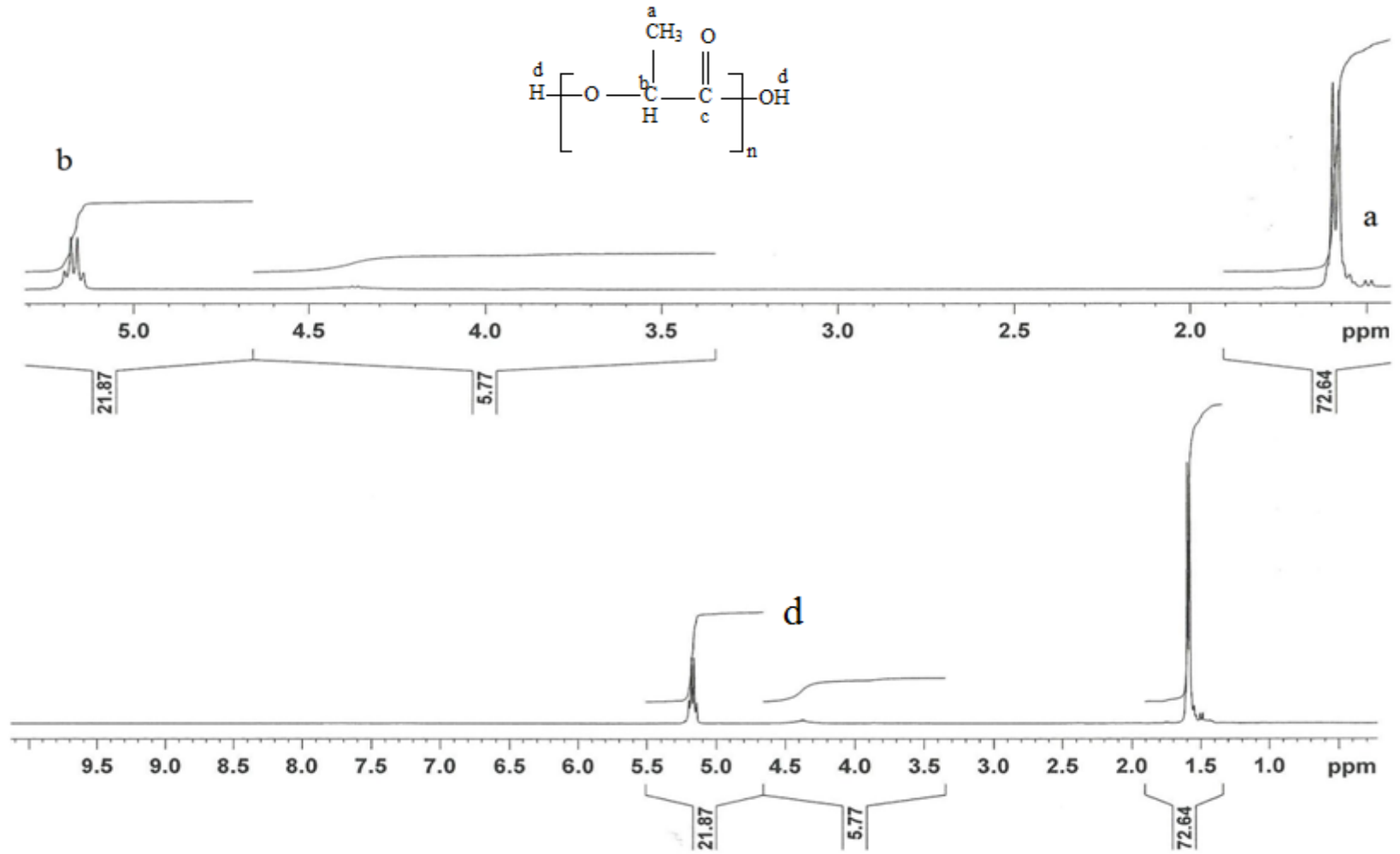
6. EKLER



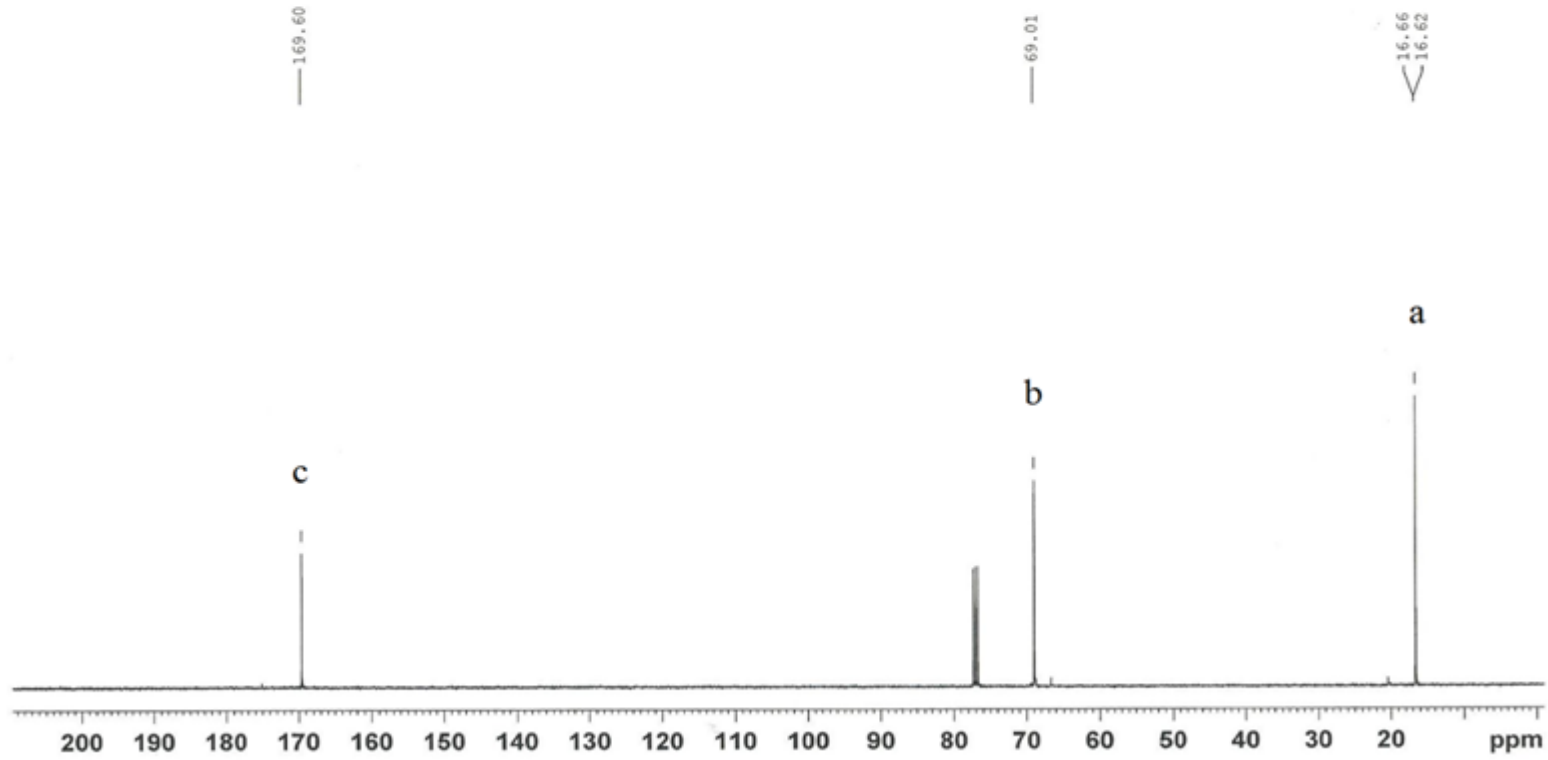
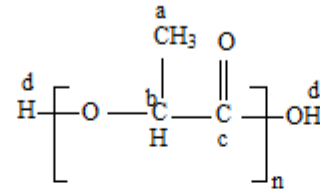
Ek Şekil 1: Poli laktik asitin (PLA) FT-IR spektrumu



Ek Şekil 2: Poli (laktik asit- b- ε-kaprolakton) blok kopolimerinin (B₄) FT-IR spektrumu

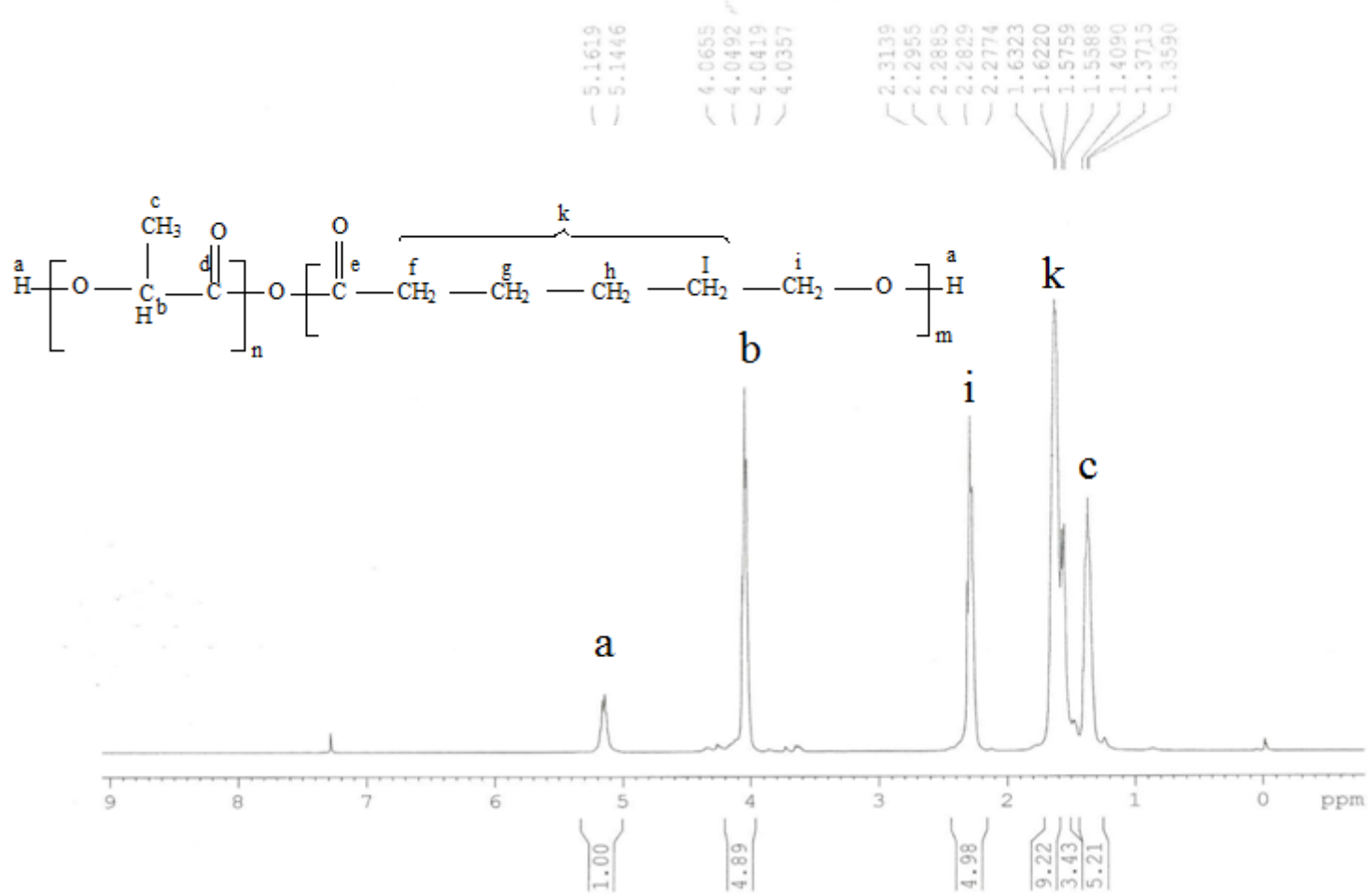


Ek Şekil 3: Poli laktik asit' in (PLA) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

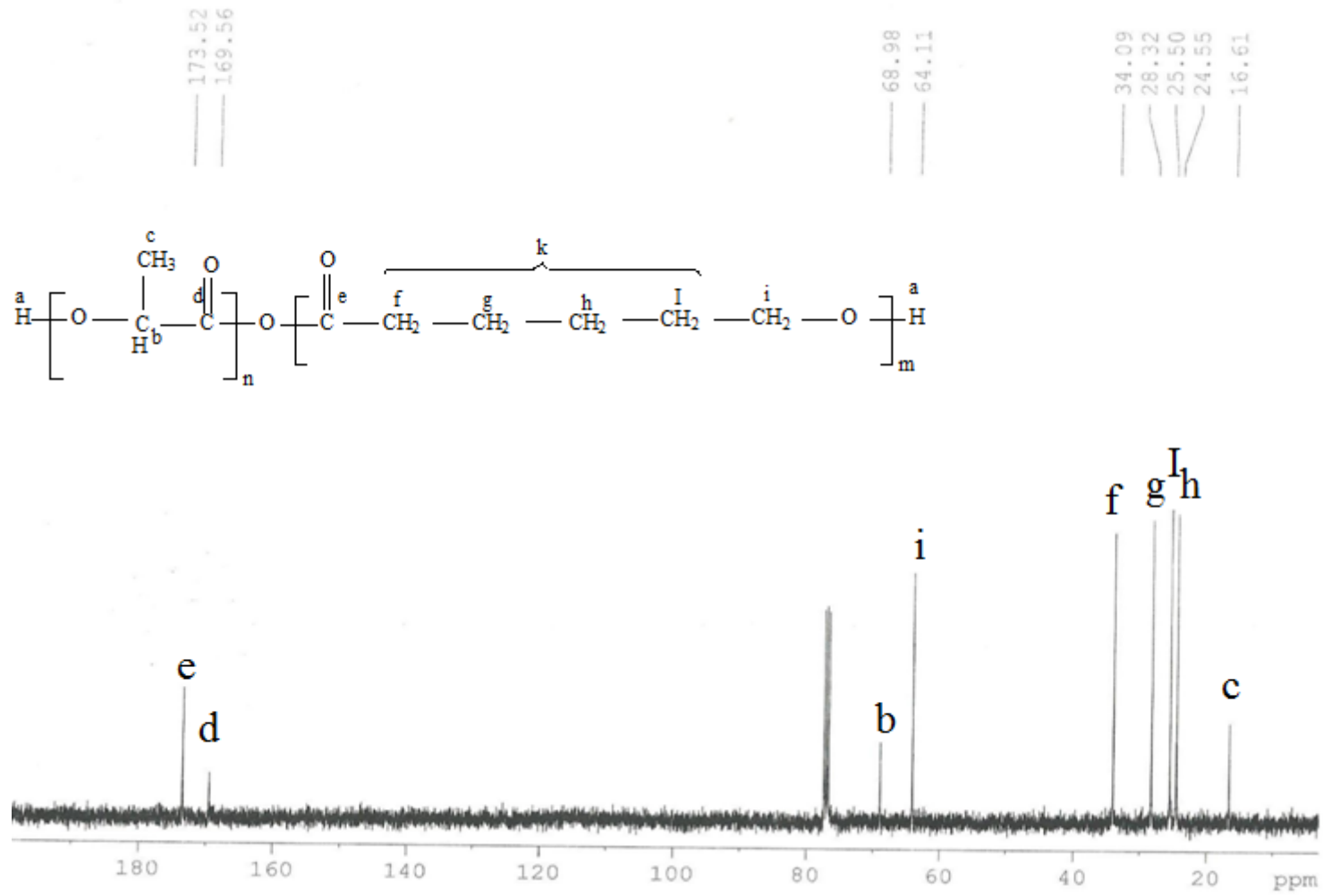


77

Ek Şekil 4: Poli laktik asit' in (PLA) ¹³C-NMR spektrumu

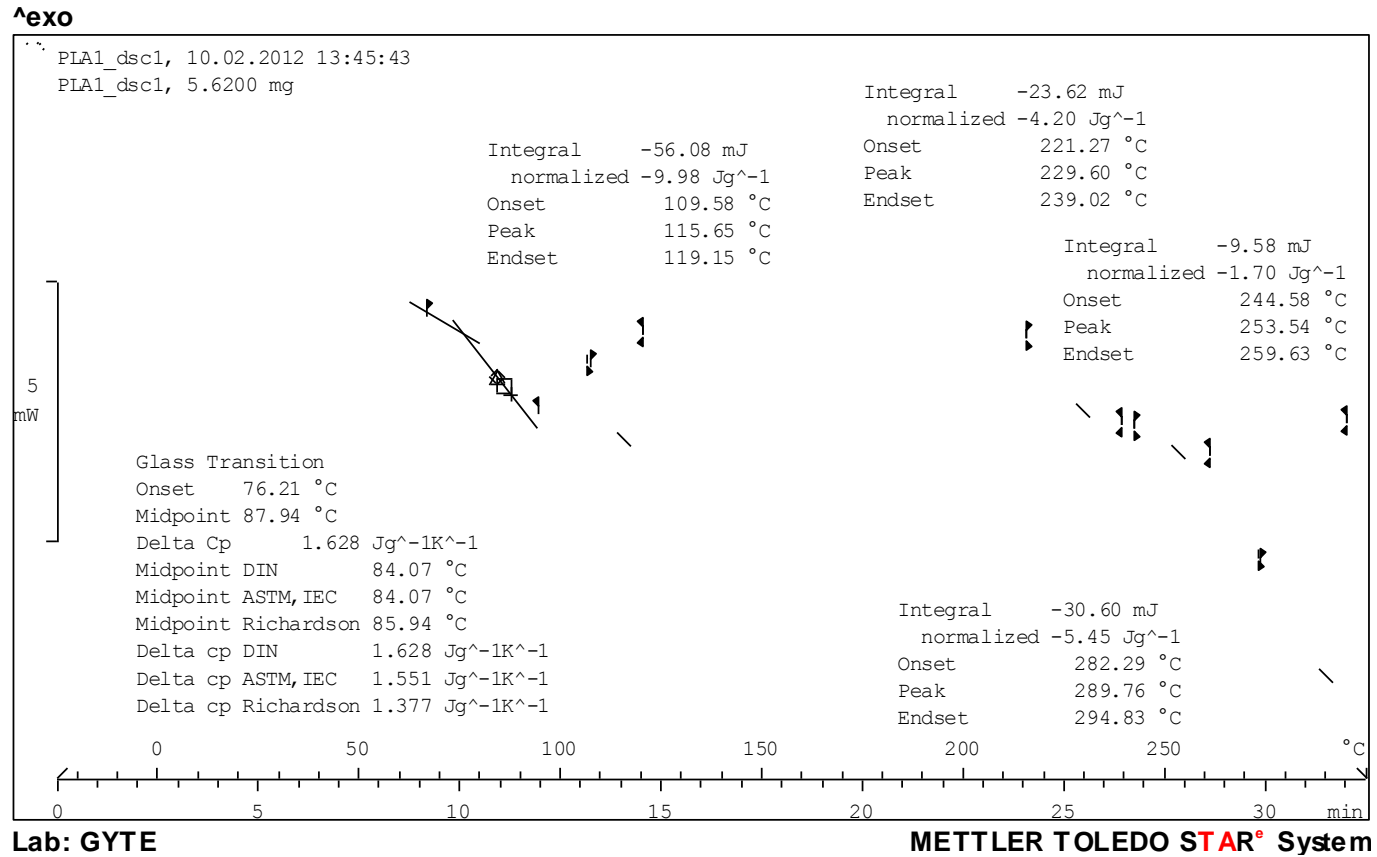


Ek Şekil 5: Poli (laktik asit- *b*- ε-kapolakton) blok kopolimerinin (A₂) ¹H-NMR spektrumu

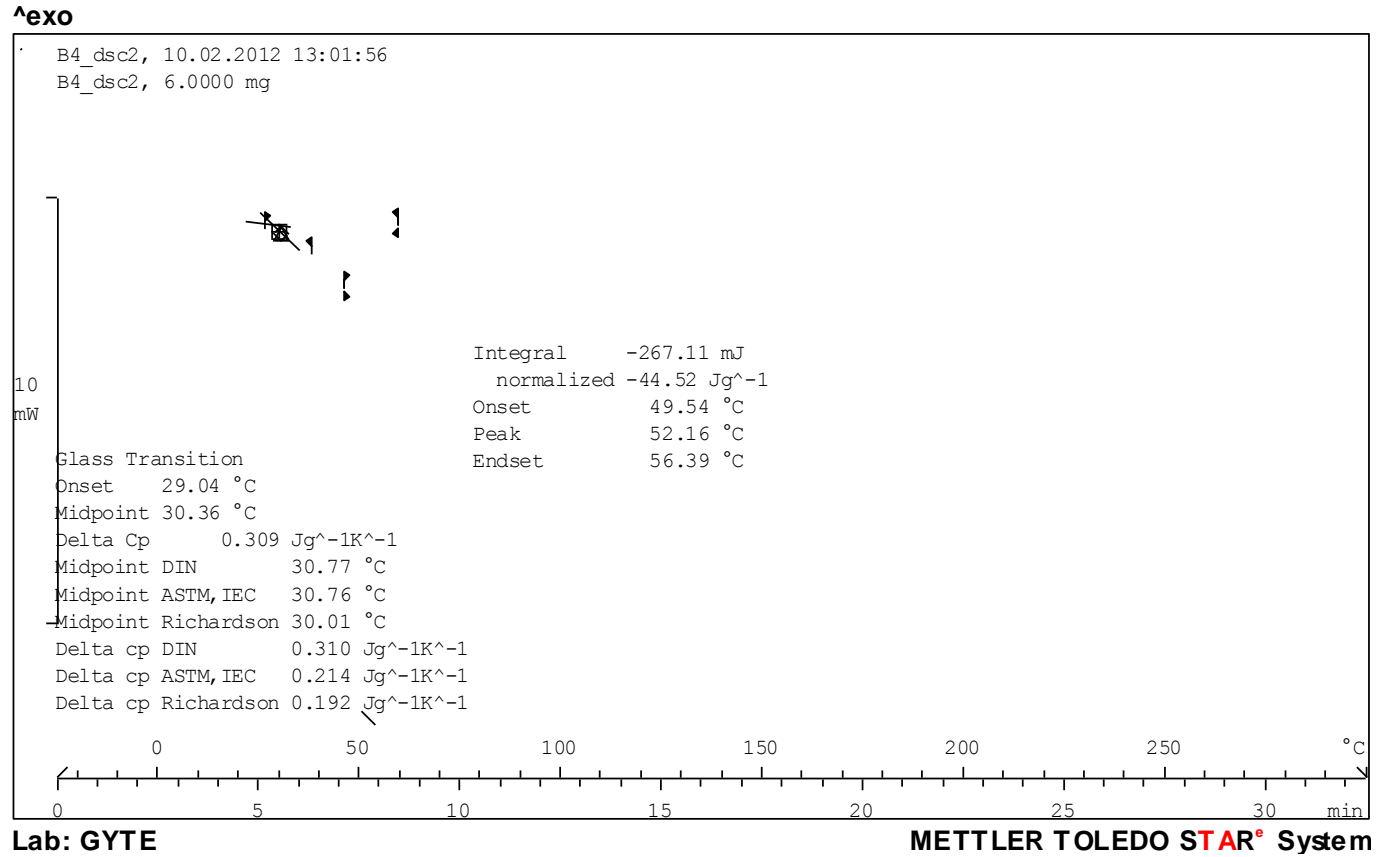


79

Ek Şekil 6: Poli (laktik asit- b- ε-kaprolakton) blok kopolimerinin (A₂) ¹³C-NMR spektrumu

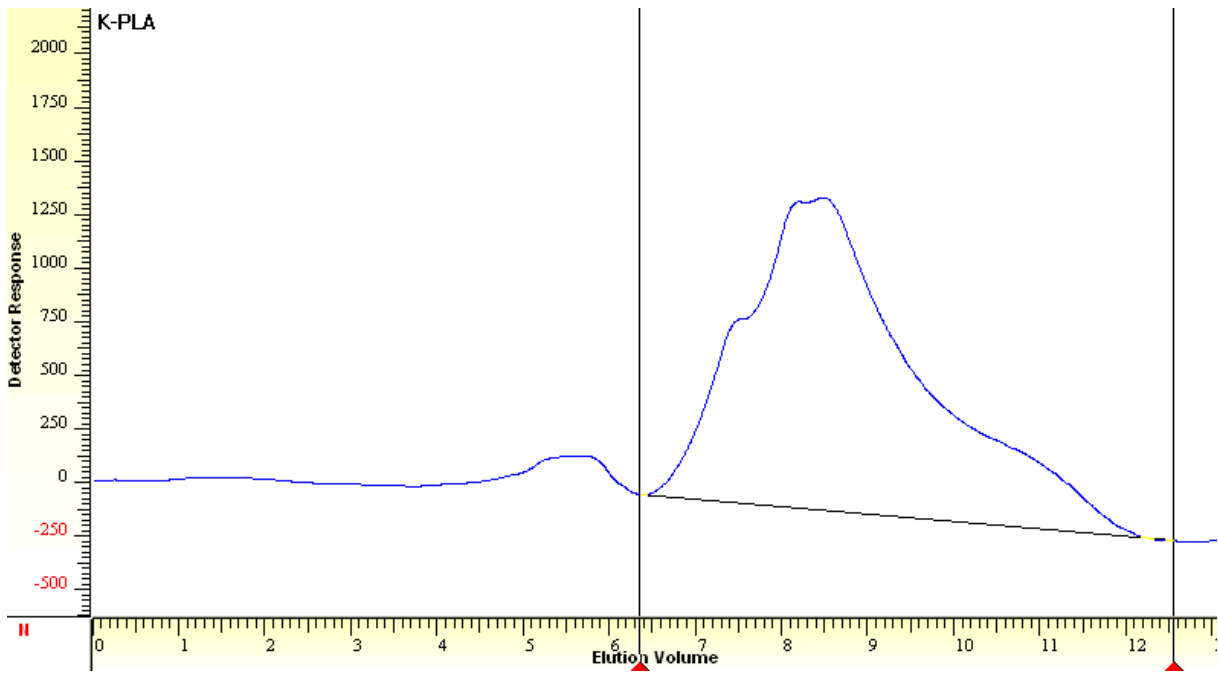
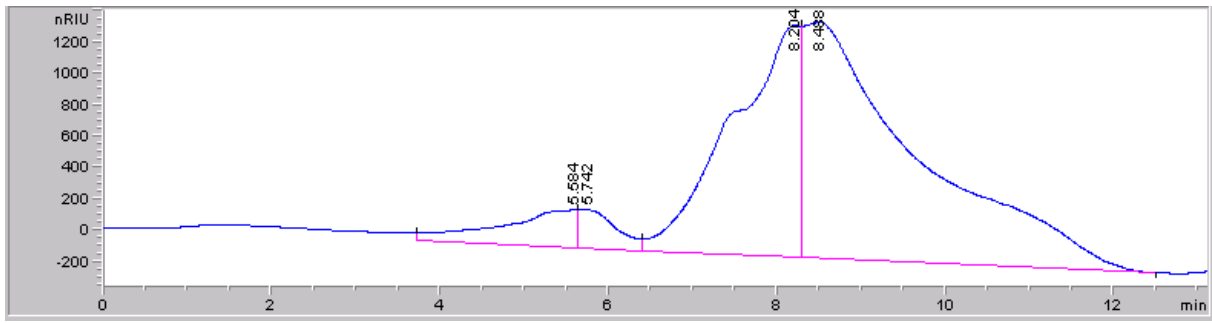


Ek Şekil 7: Poli laktik asitin (PLA) DSC diyagramı



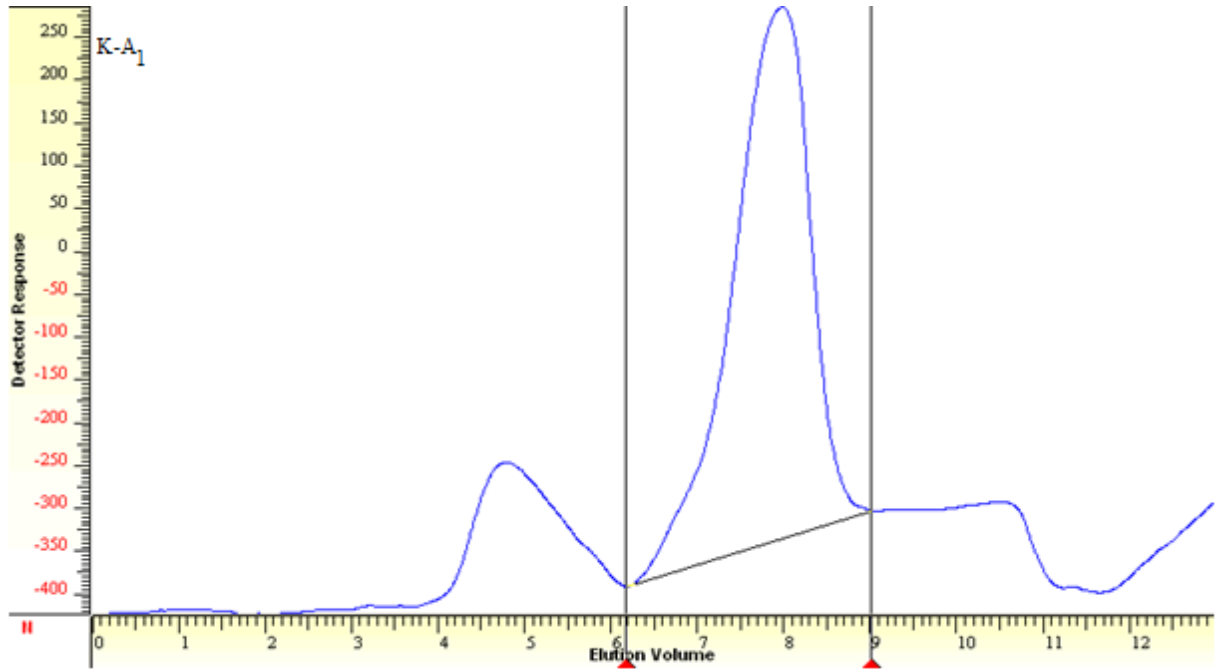
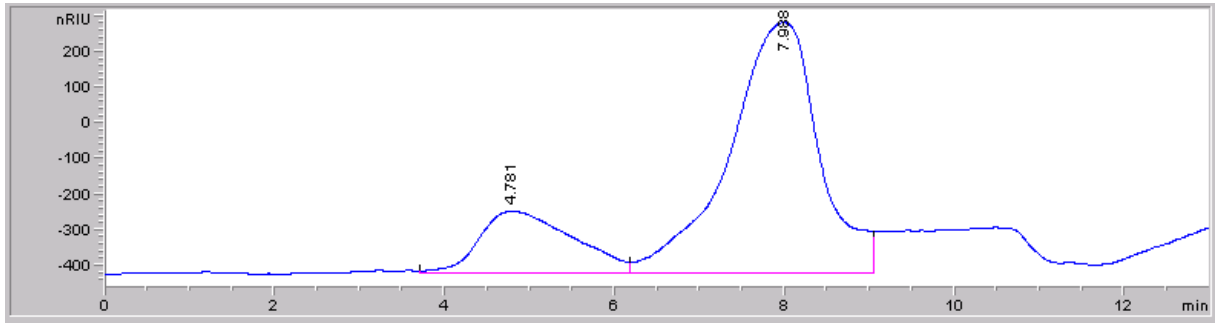
Ek Şekil 8: Poli (laktik asit- b- ε-kaprolakton) blok kopolimerinin (B₄) DSC diyagramı (2. Çekim)

PLA



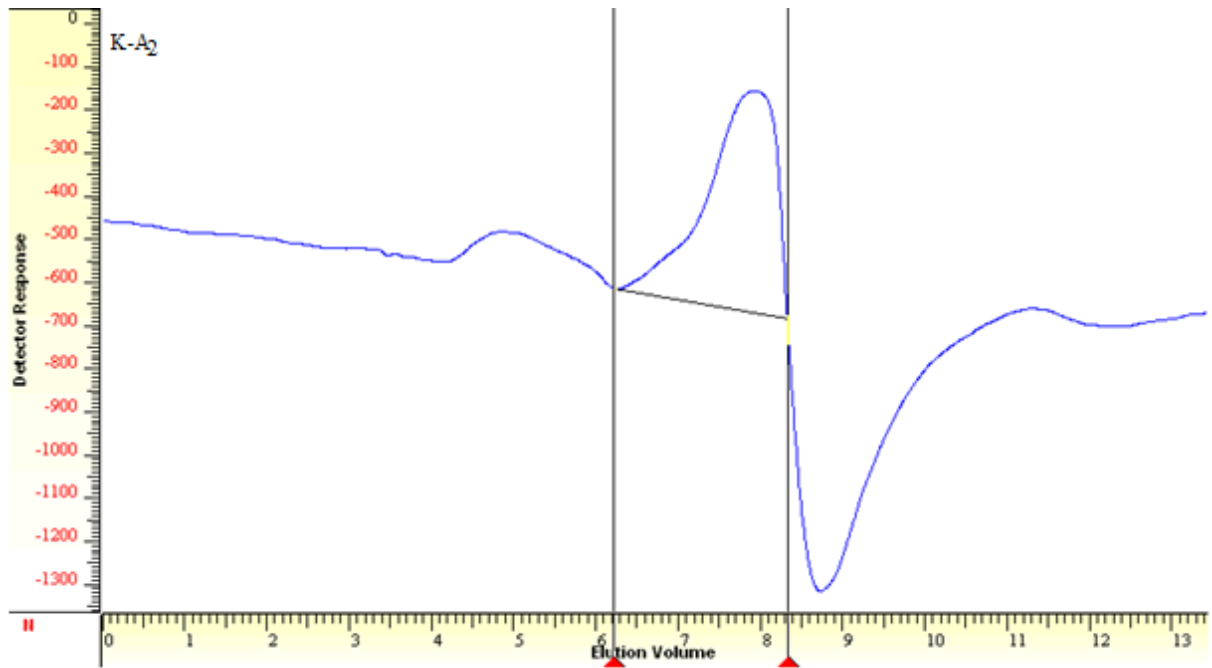
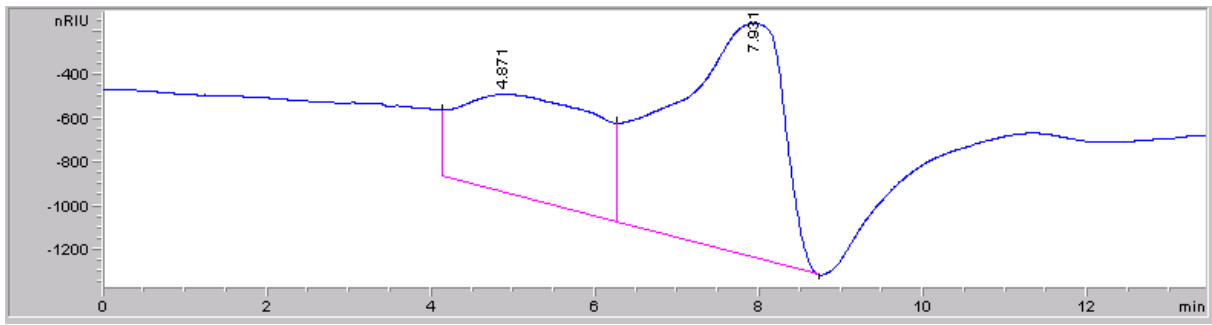
Ek Şekil 9: Poli laktik asit' in (PLA) GPC diyagramları

A₁



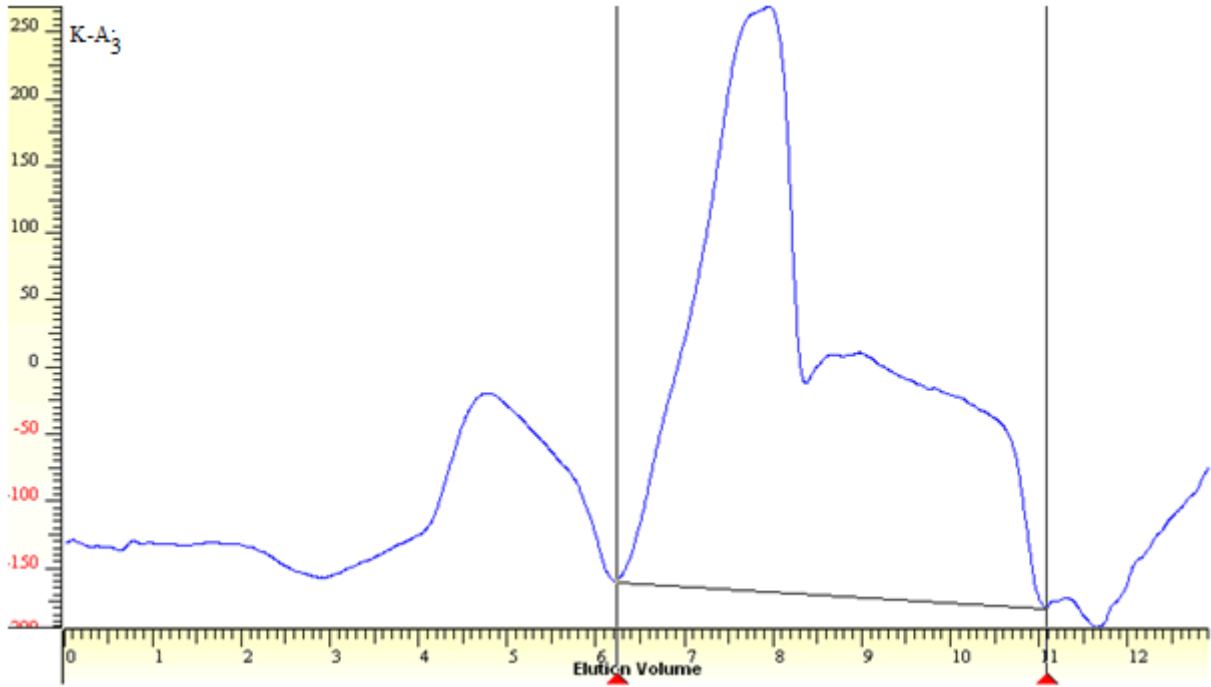
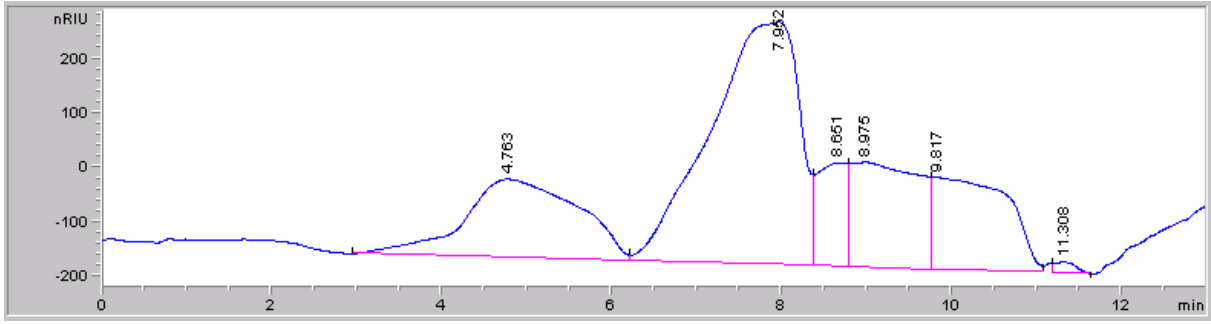
Ek Şekil 10: A₁ ait GPC diyagramları

A₂



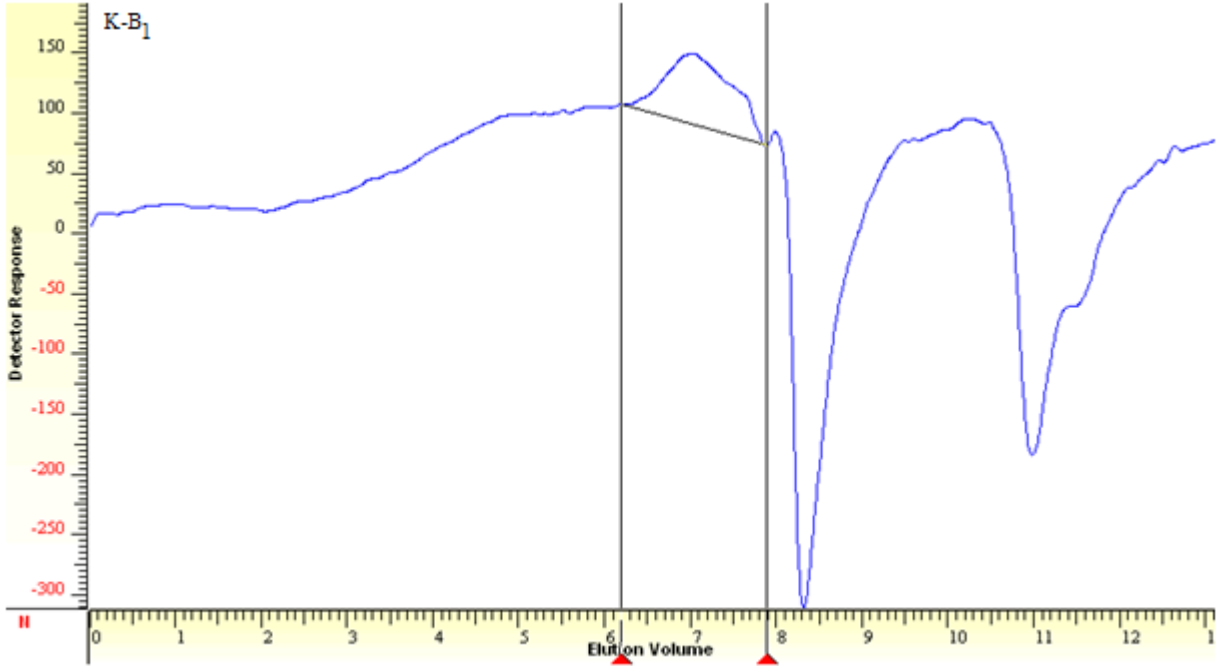
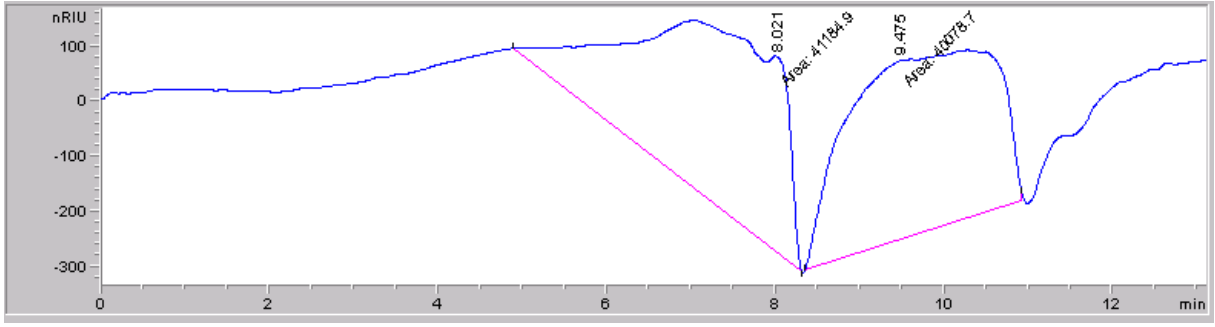
Ek Şekil 11: A₂ ait GPC diyagramları

A₃



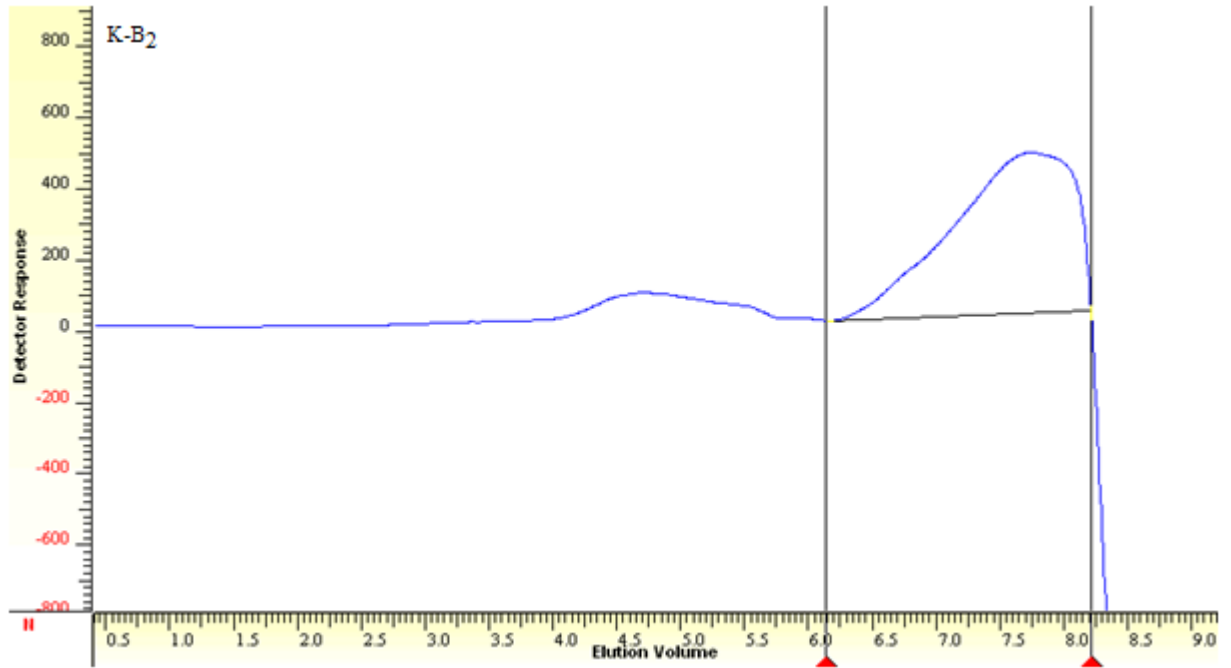
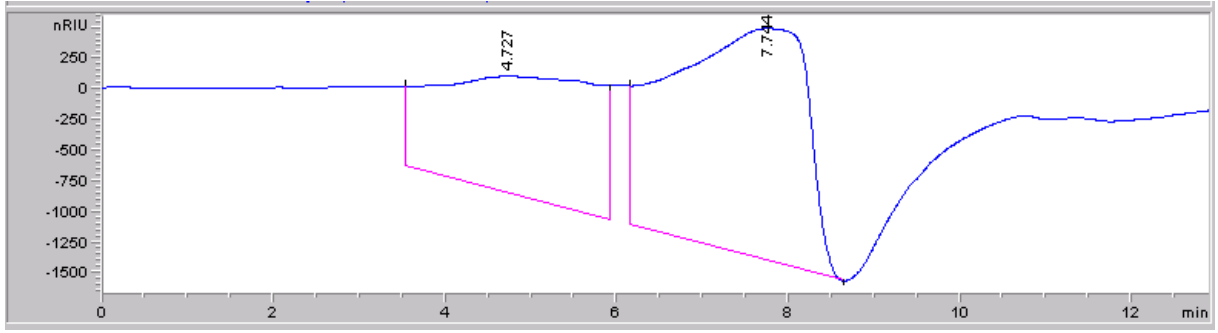
Ek Şekil 12: A₃ ait GPC diyagramları

B₁



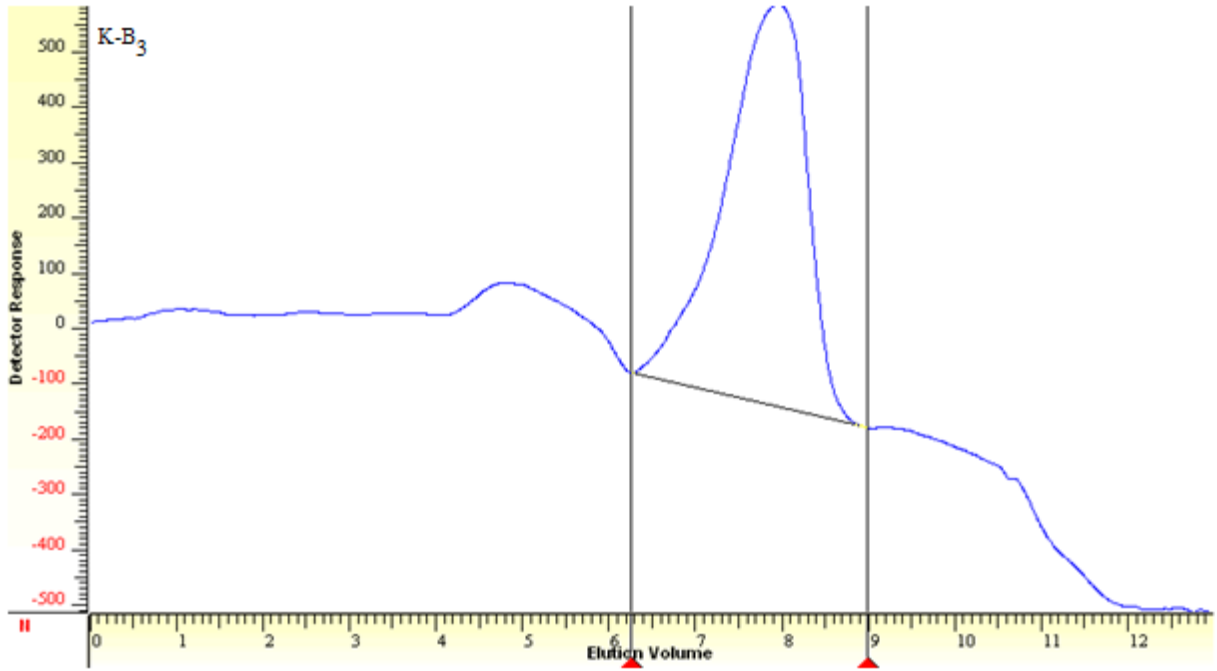
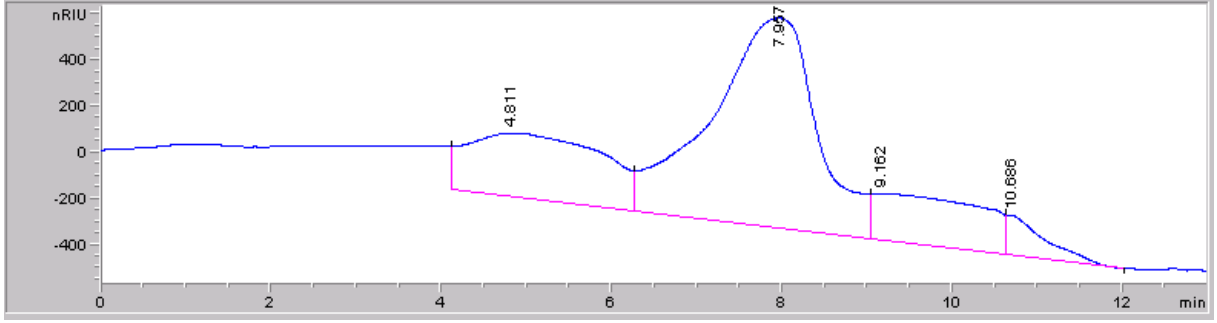
Ek Şekil 13: B₁ ait GPC diyagramları

B₂



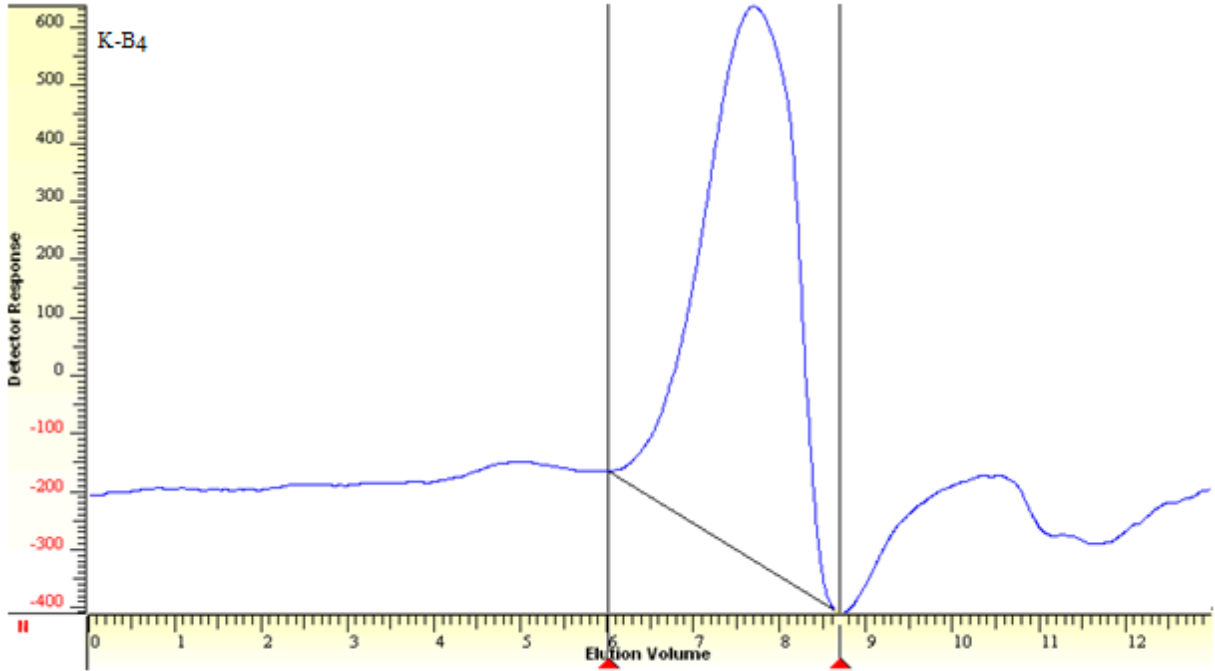
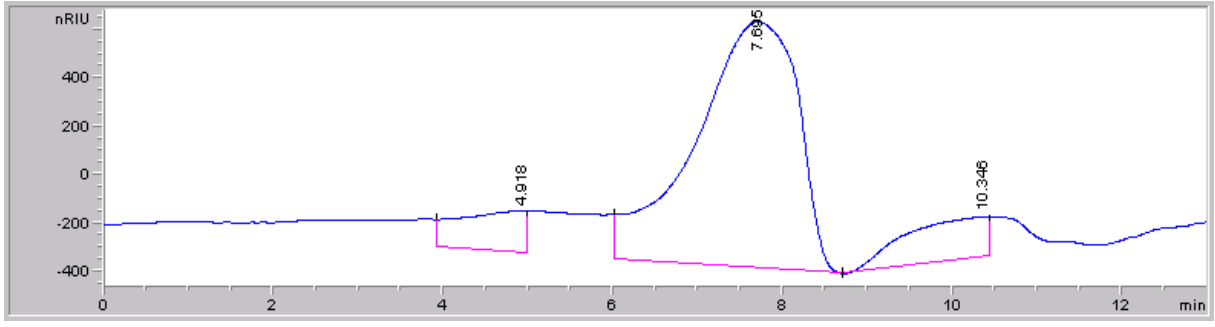
Ek Şekil 14: B₂ ait GPC diyagramları

B₃



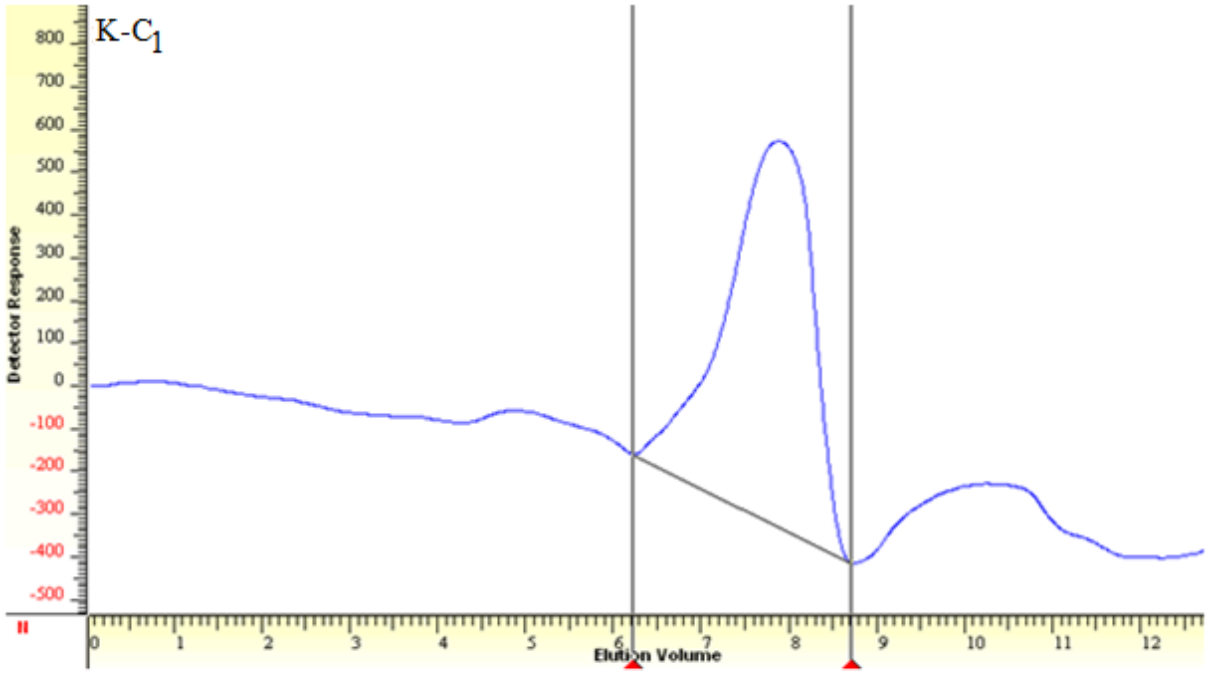
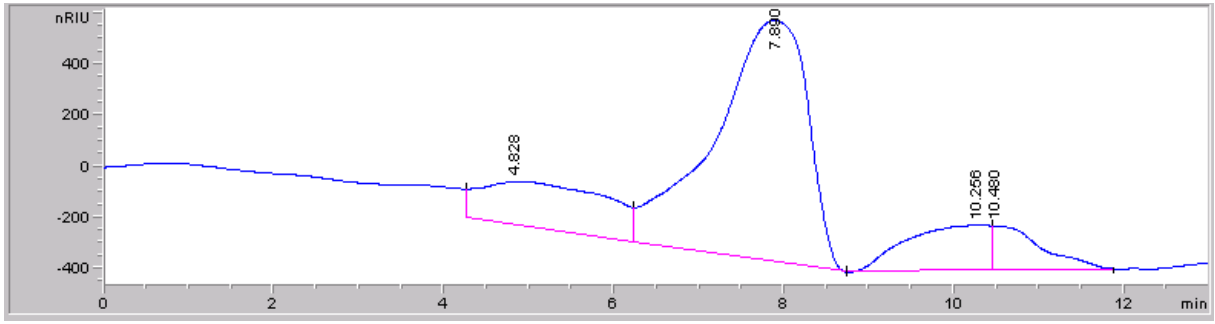
Ek Şekil 15: B₃ ait GPC diyagramları

B₄



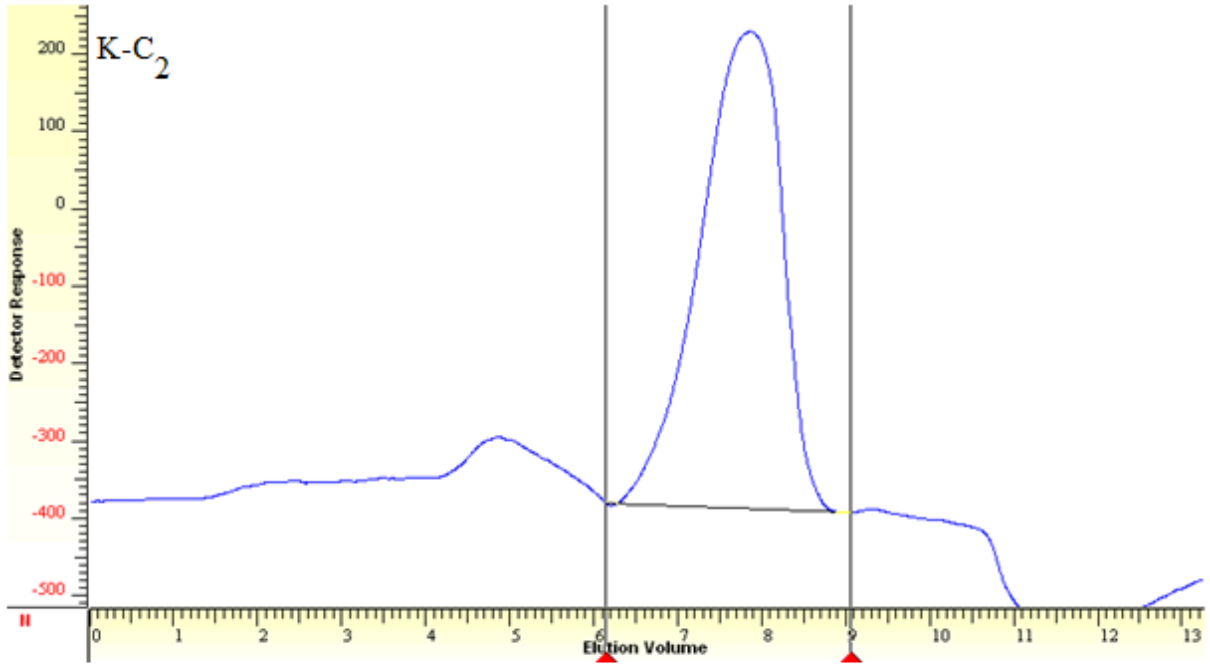
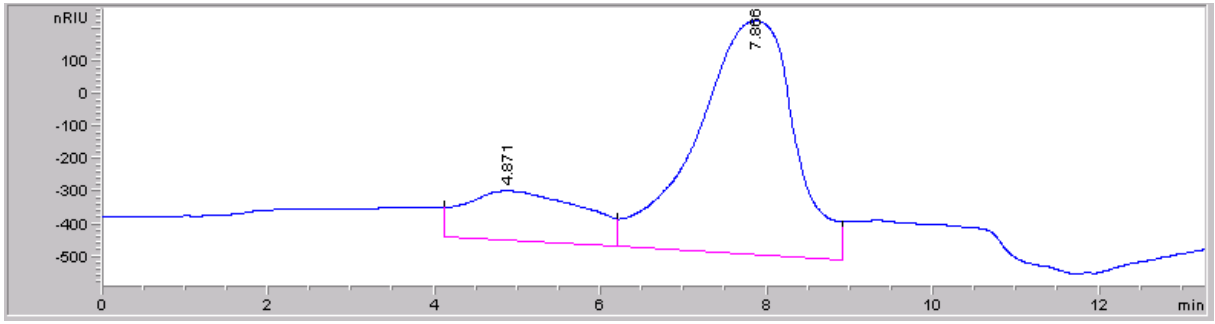
Ek Şekil 16: B₄ ait GPC diyagramları

C₁



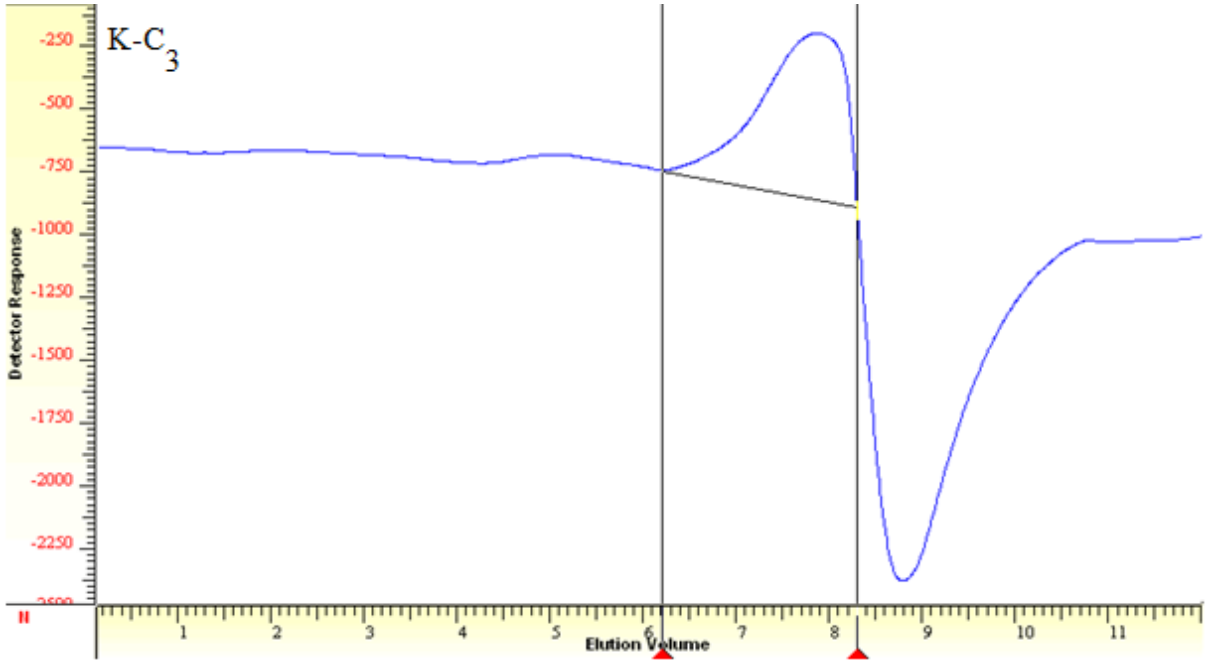
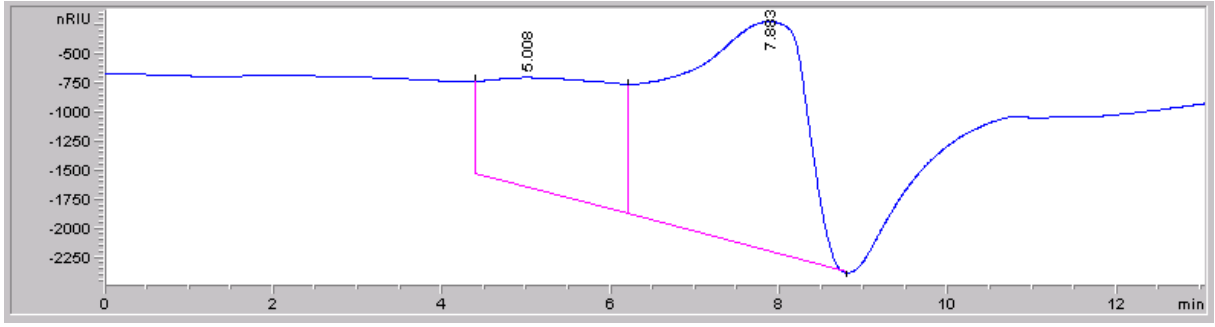
Ek Şekil 17: C₁ ait GPC diyagramları

C₂

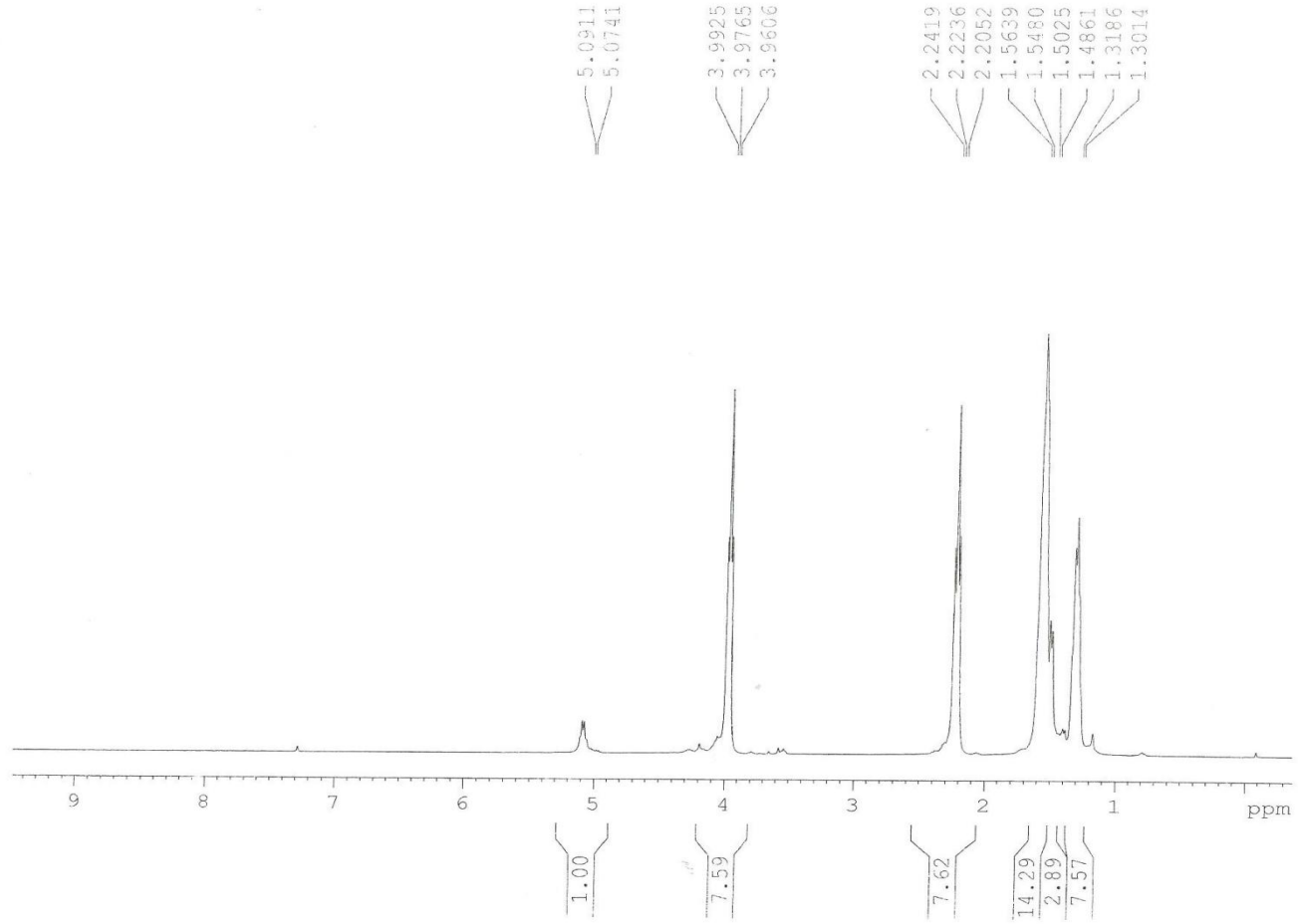


Ek Şekil 18: C₂ ait GPC diyagramları

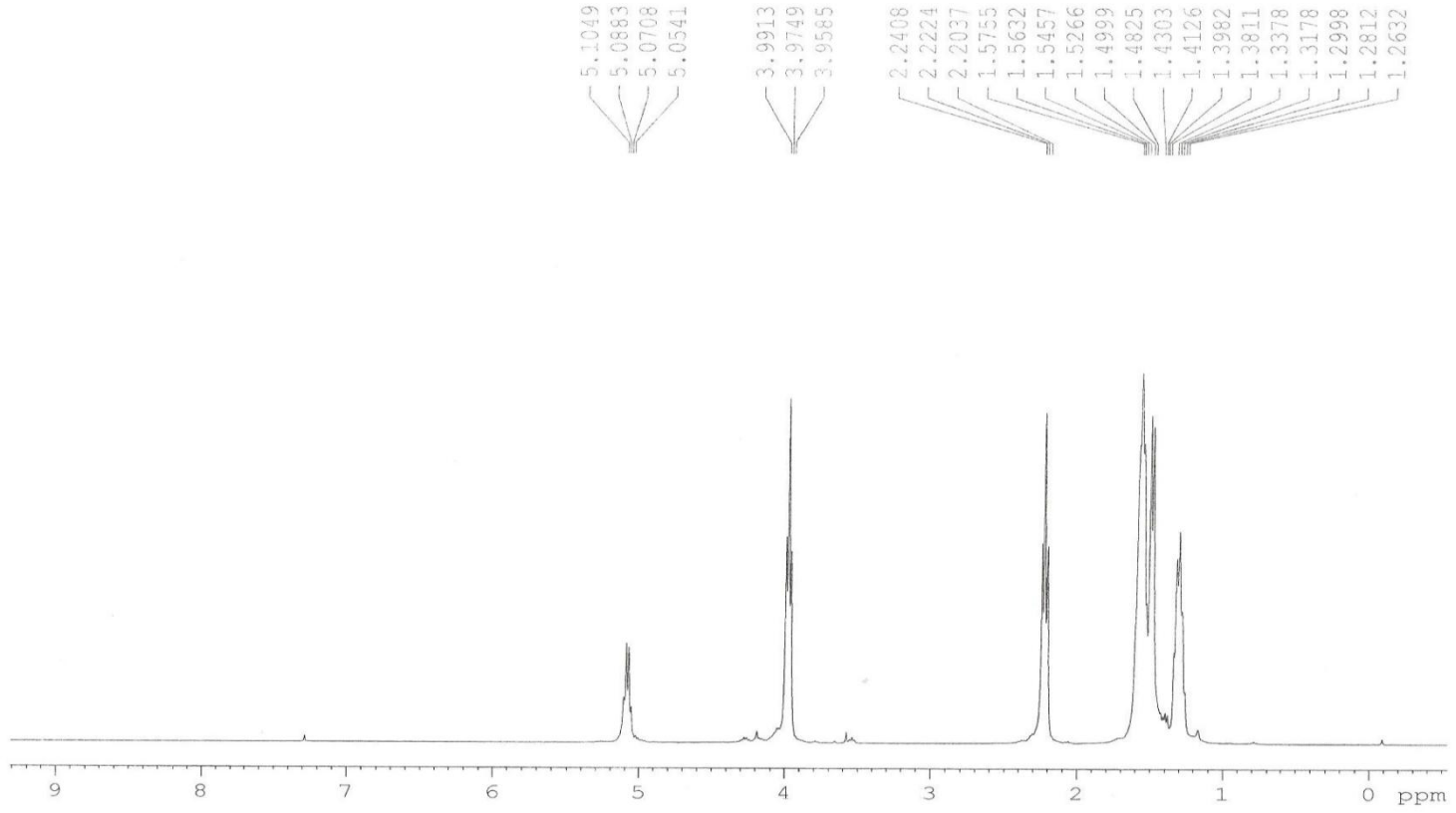
C₃



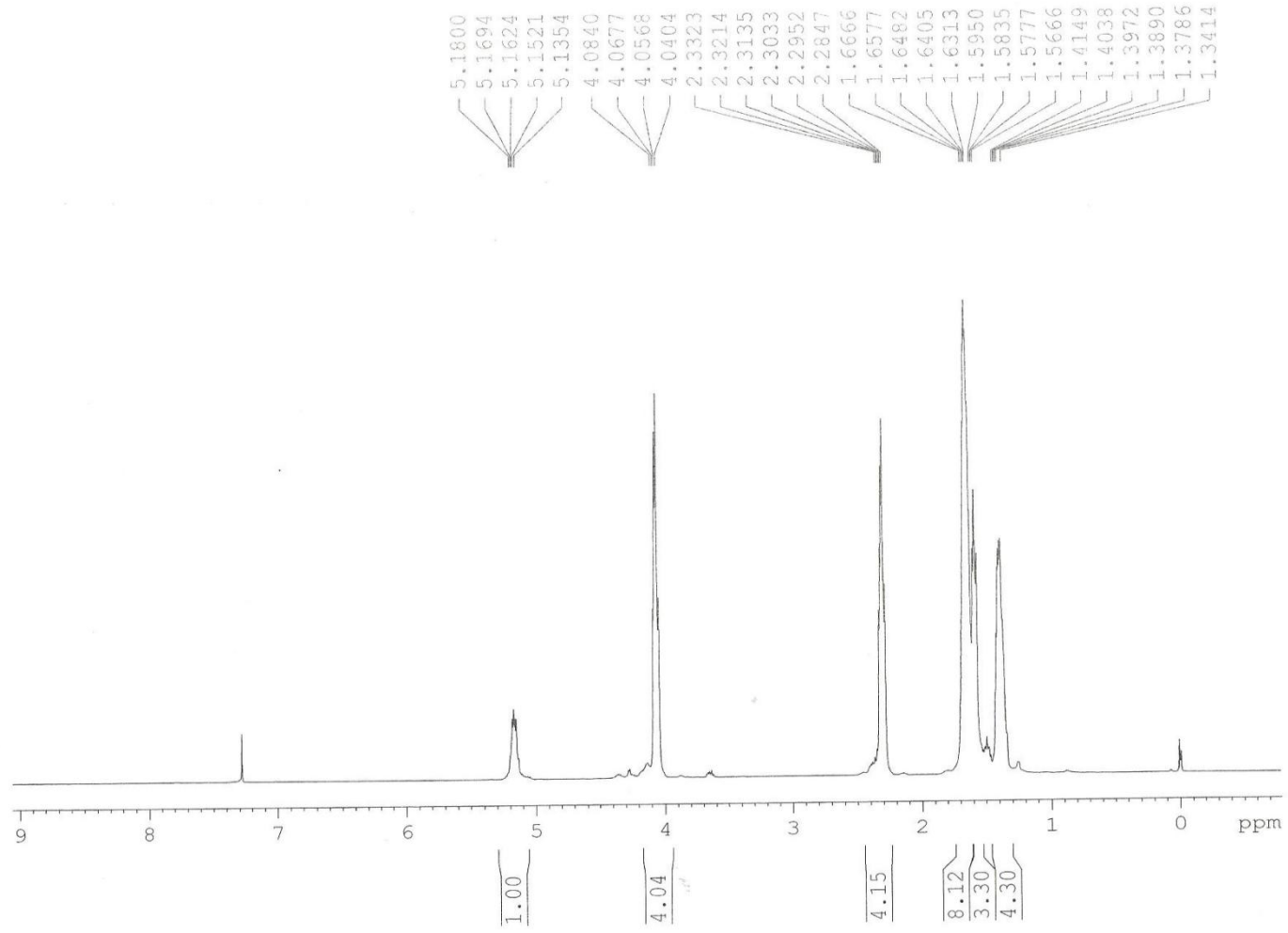
Ek Şekil 19: C₃ ait GPC diyagramları



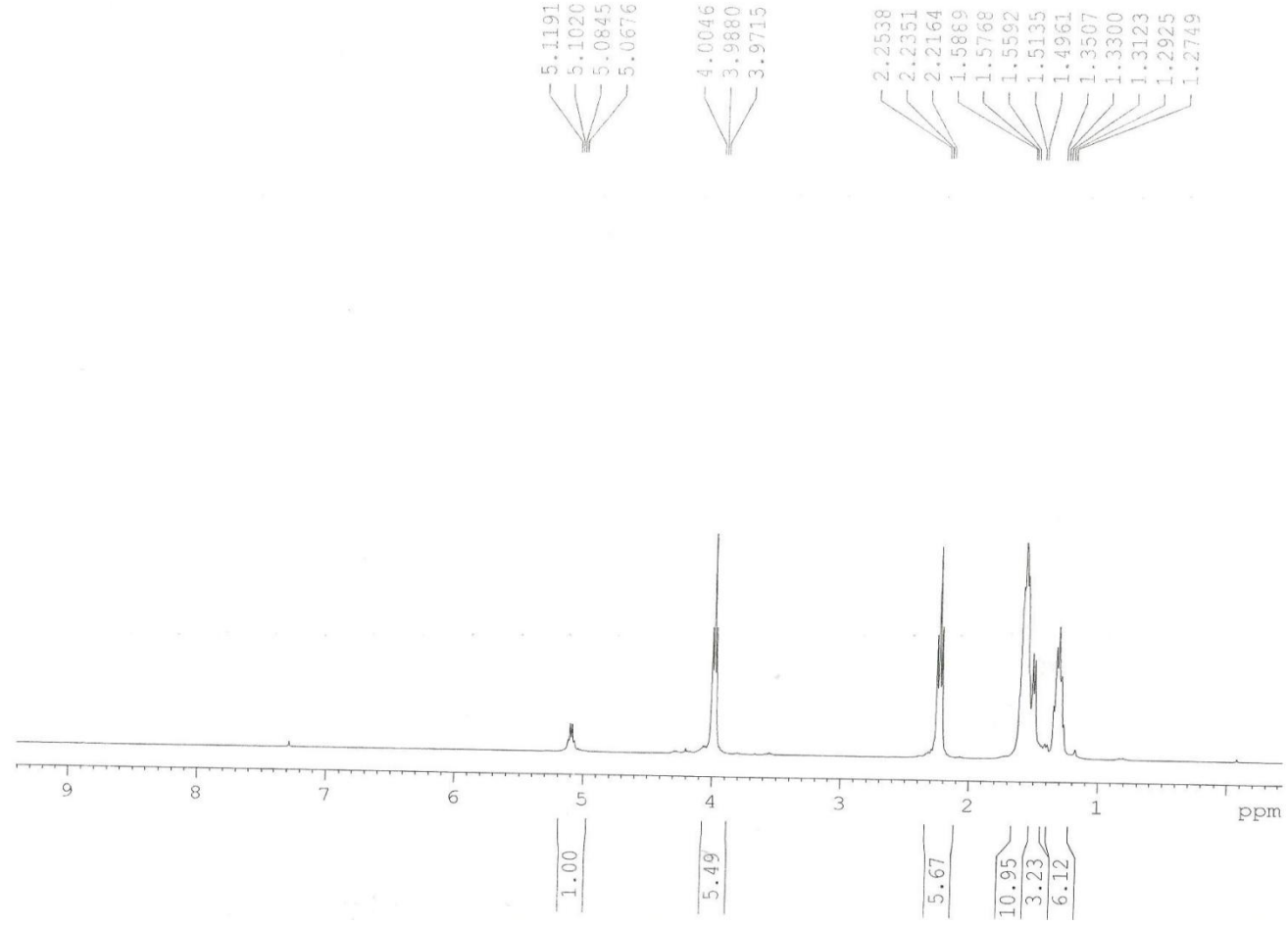
Ek Şekil 20: A_1' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



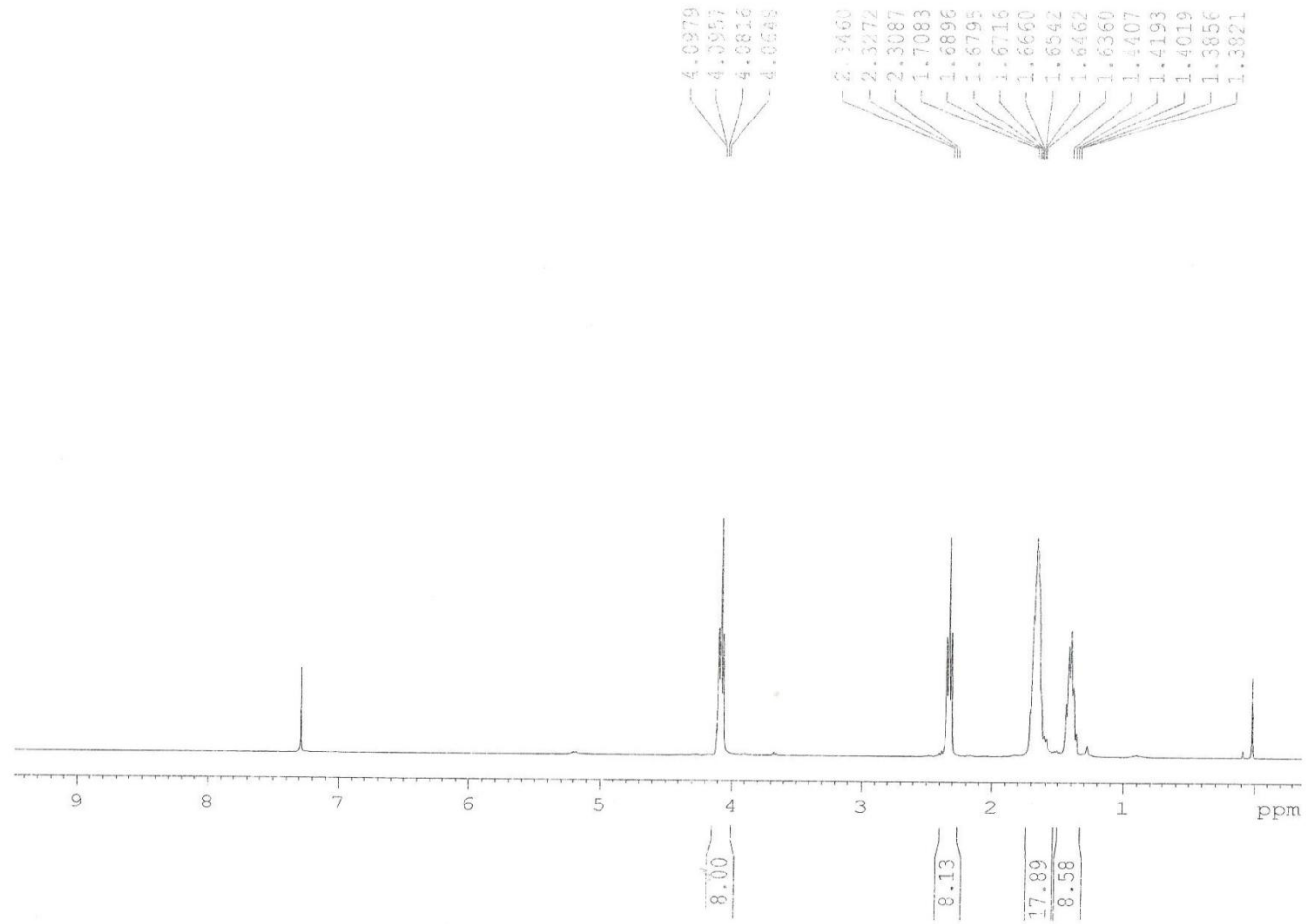
Ek Şekil 21: A_3' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



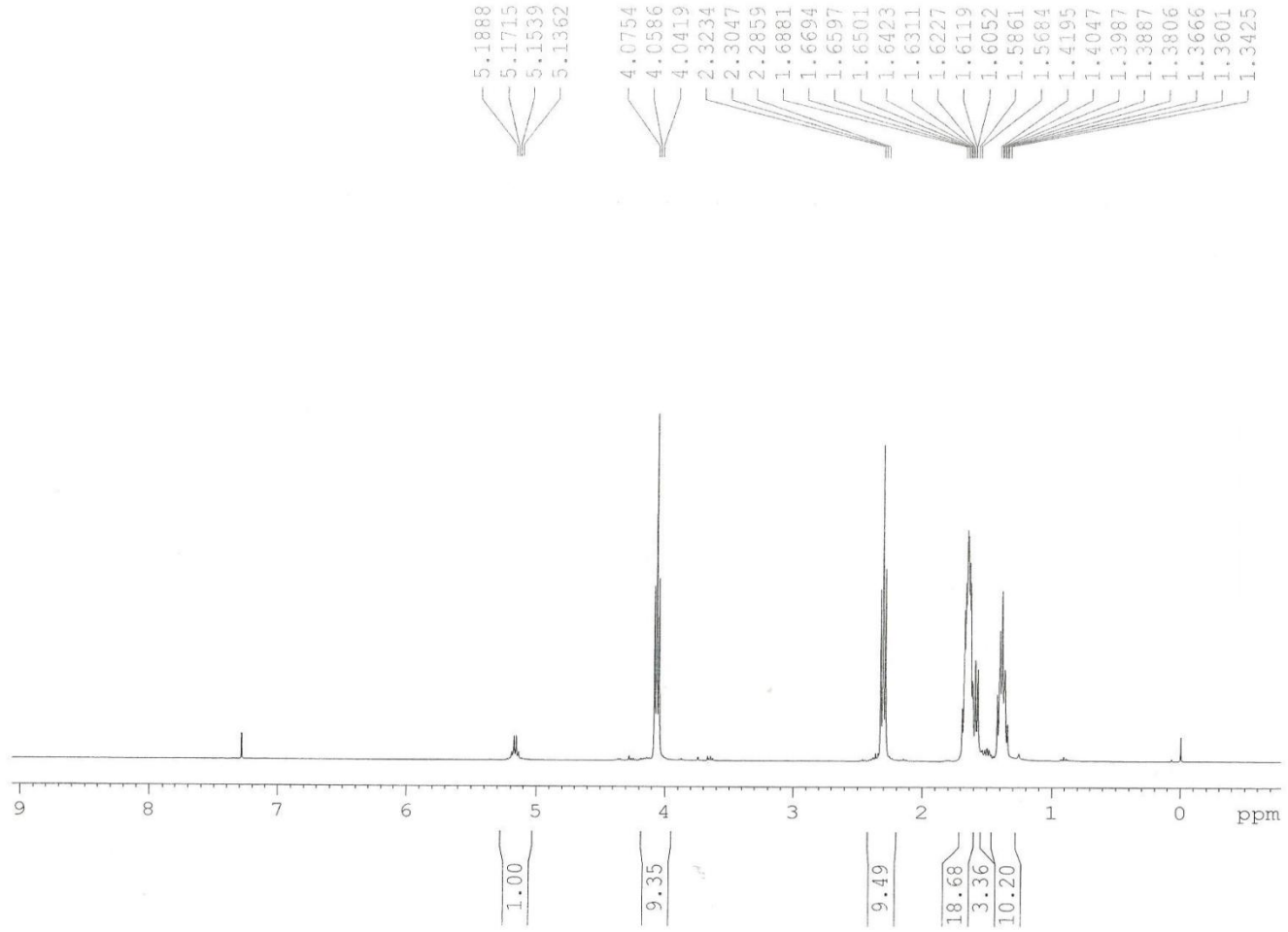
Ek Şekil 22: B_2' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



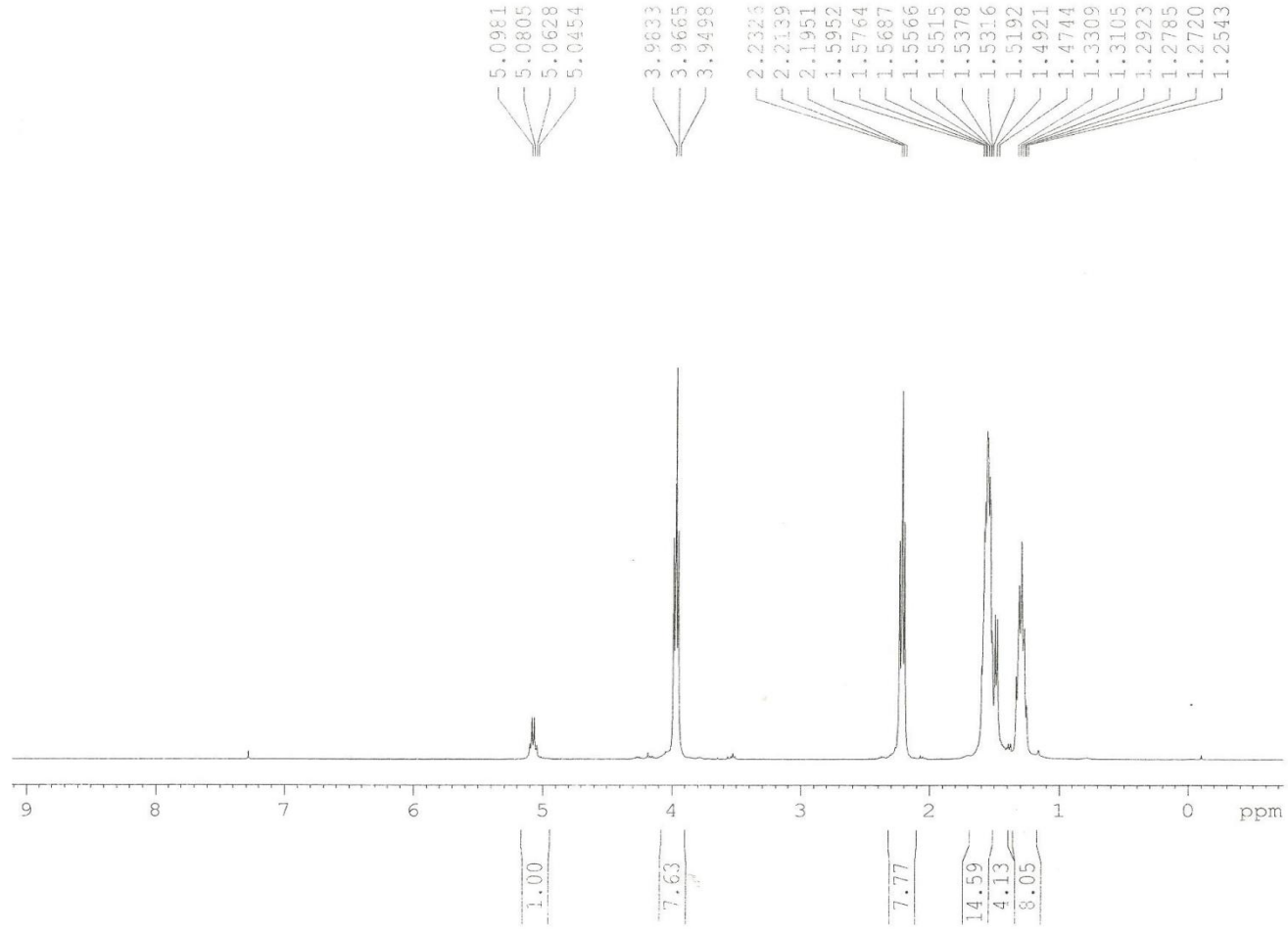
Ek Şekil 23: B₃' ün ¹H-NMR spektrumu



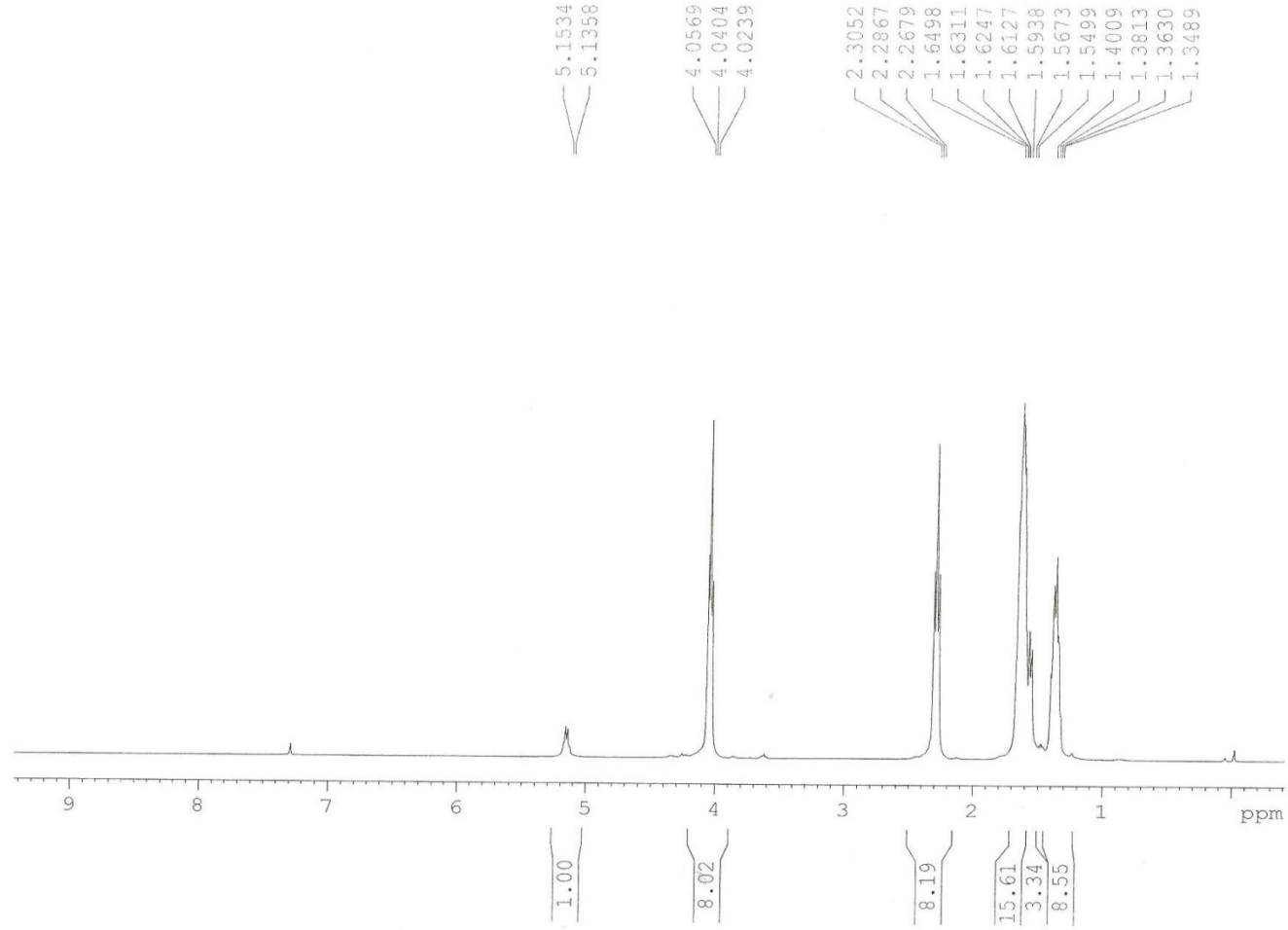
Ek Şekil 24: B_4' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



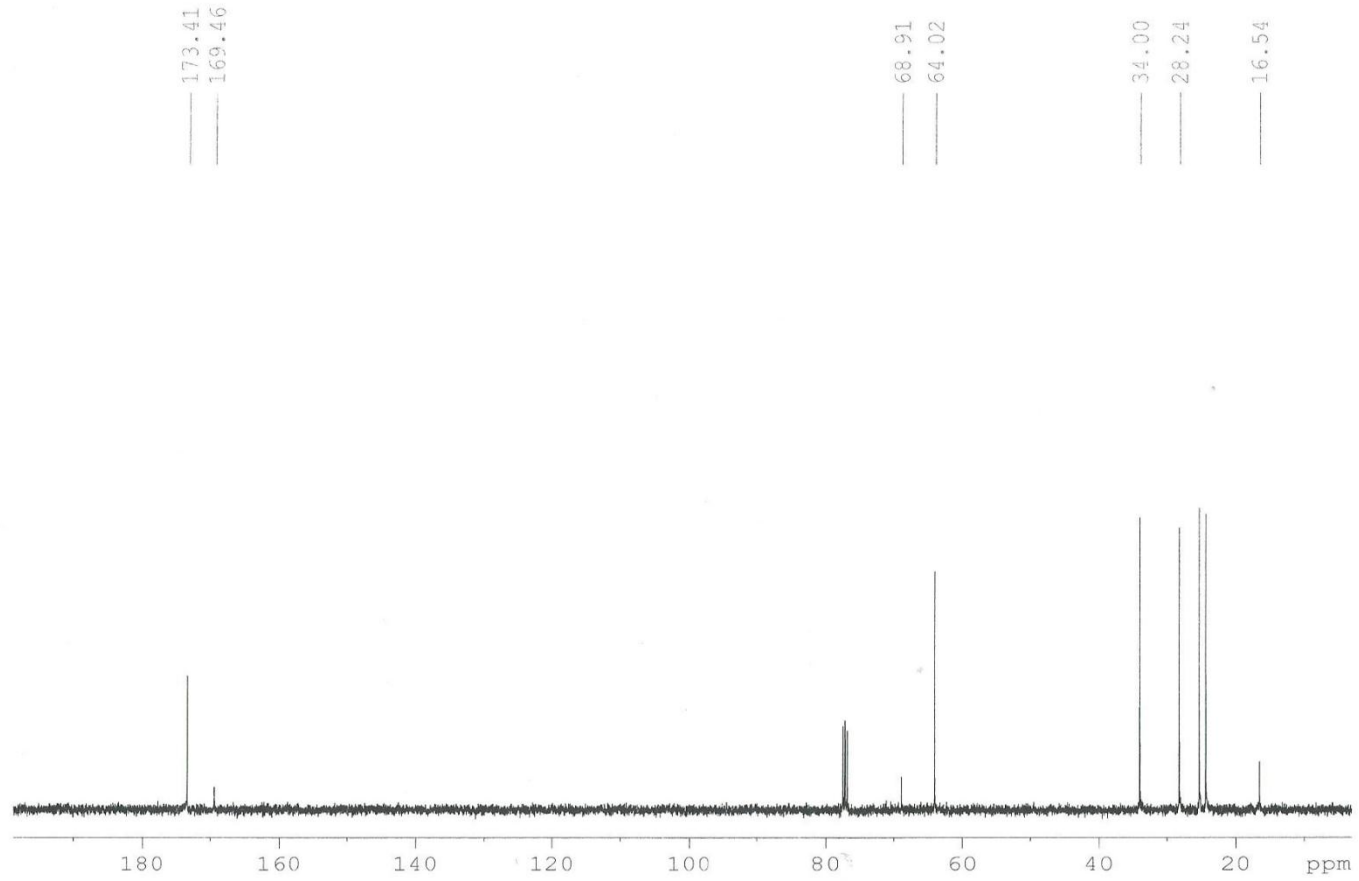
Ek Şekil 25: C_1' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



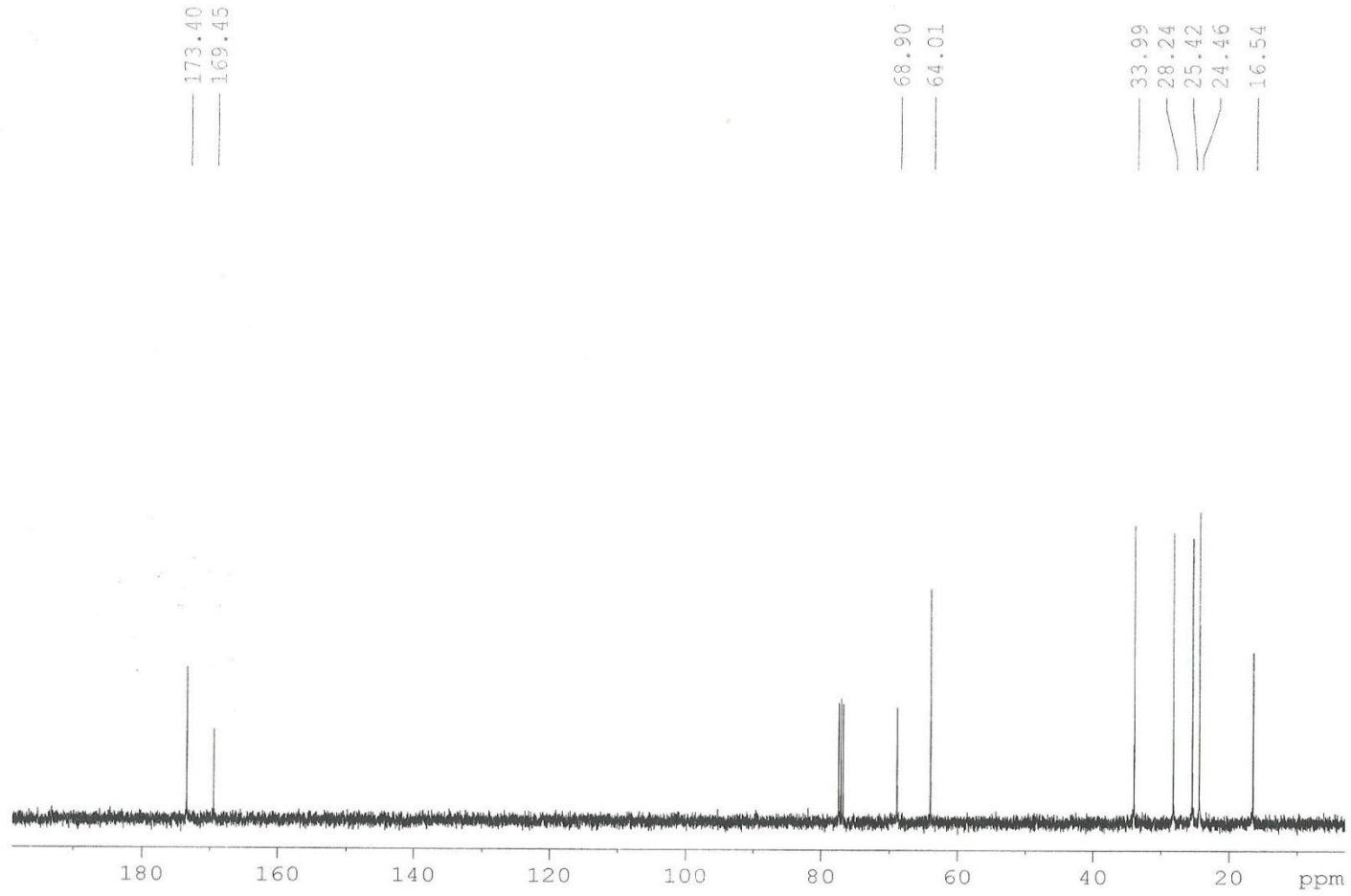
Ek Şekil 26: C_2' ' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



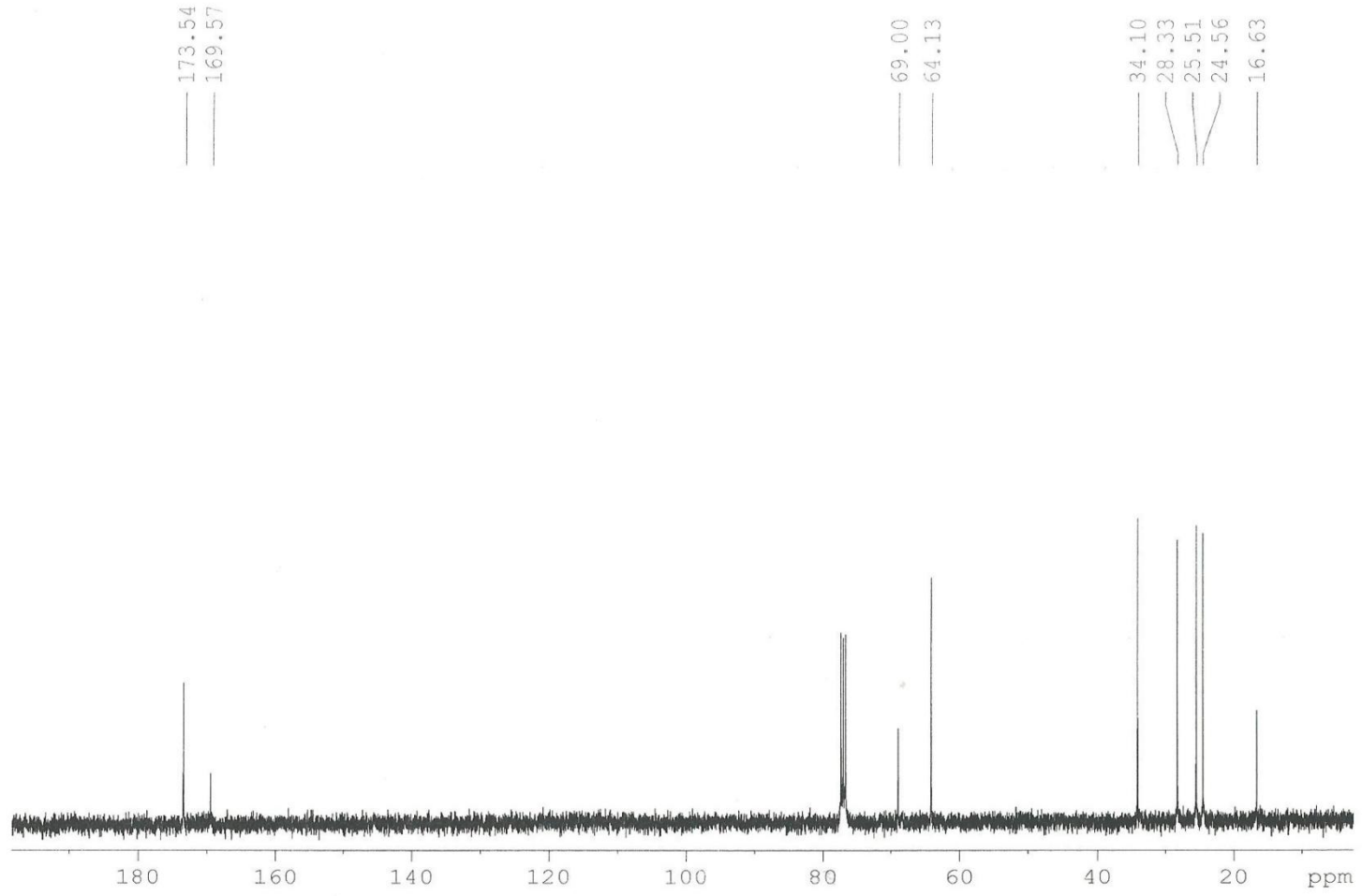
Ek Şekil 27: C_3' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



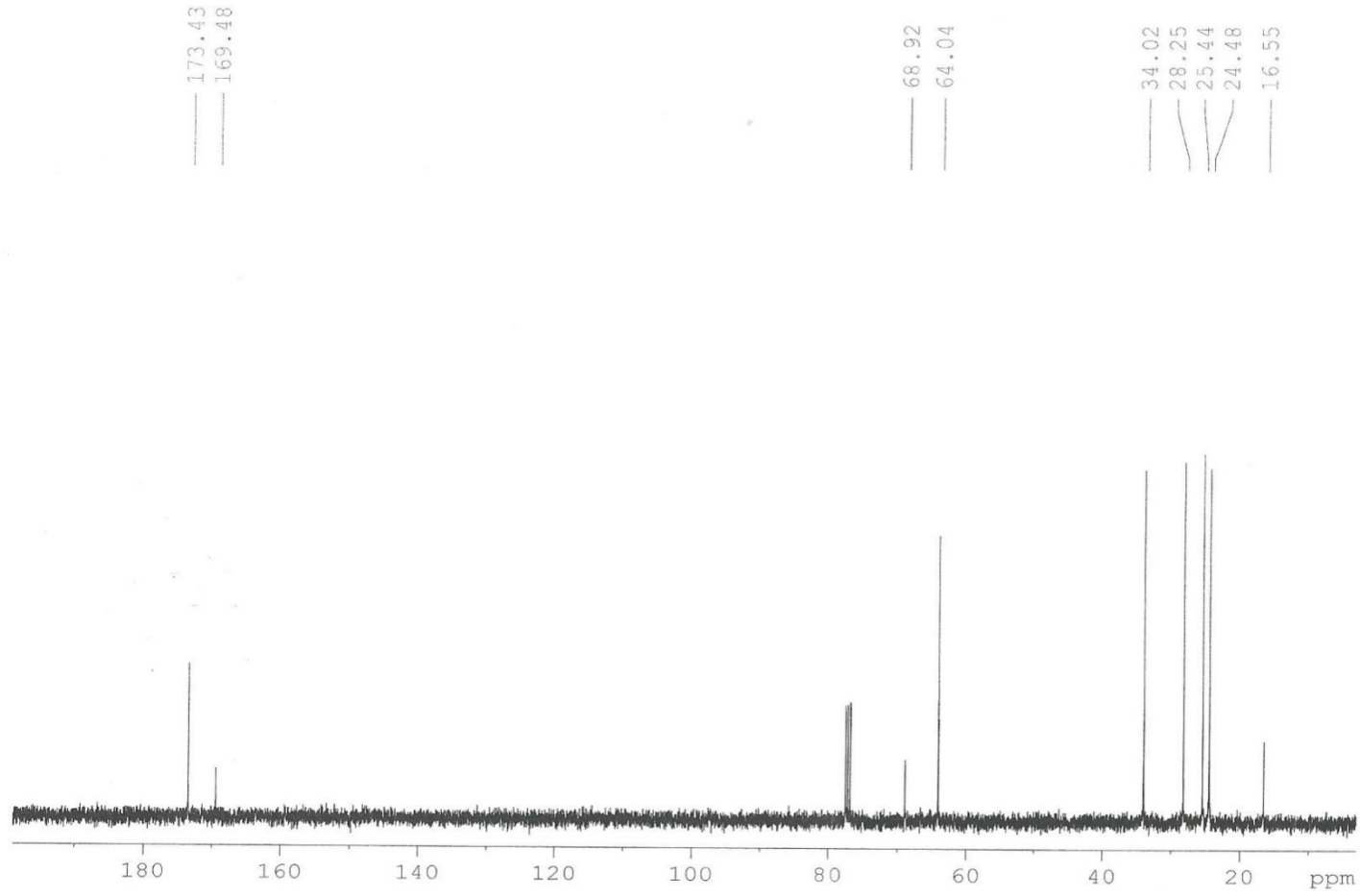
Ek Şekil 28: A₁' in ^{13}C -NMR spektrumu



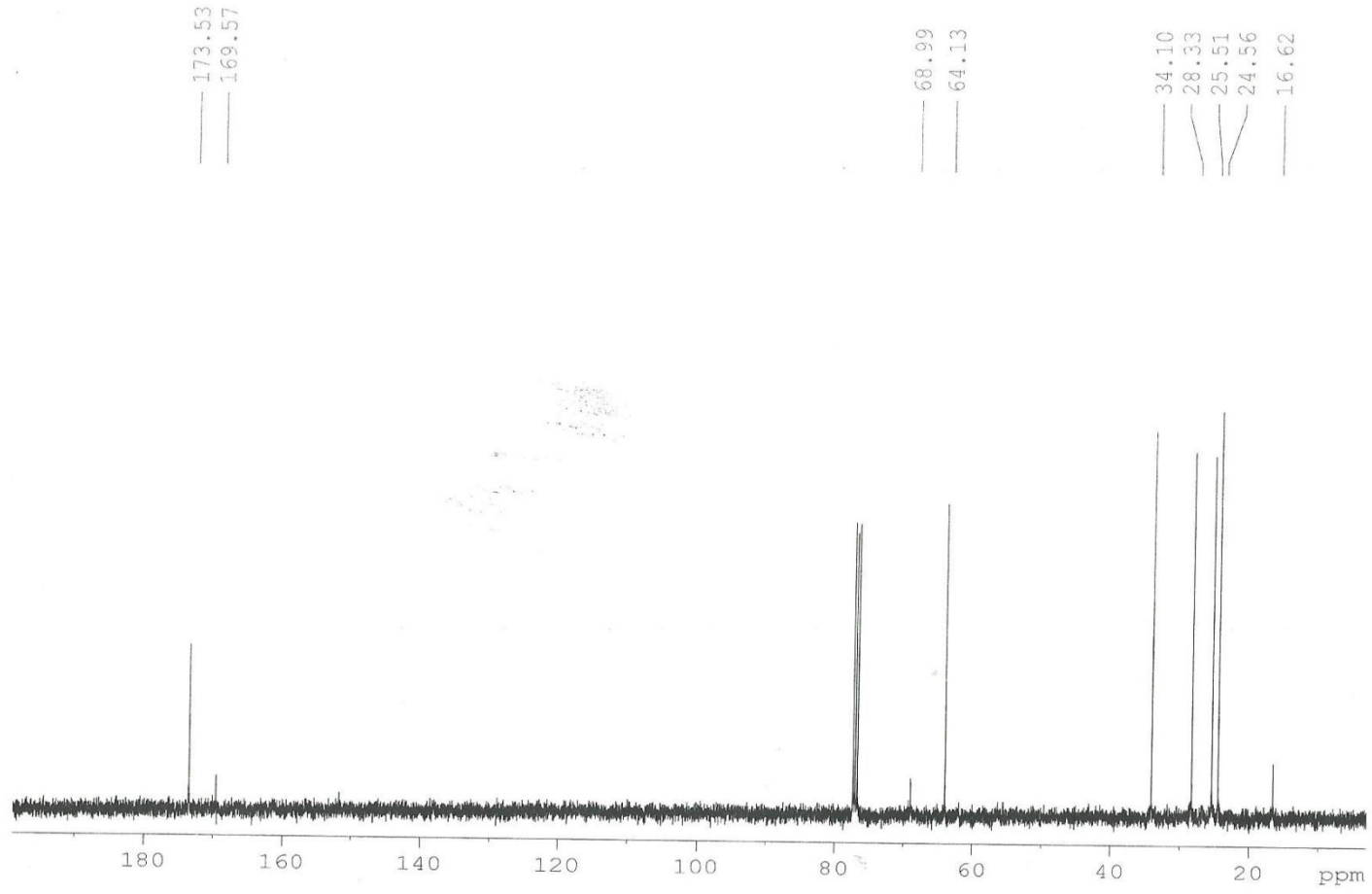
Ek Şekil 29: A₃' ün ^{13}C -NMR spektrumu



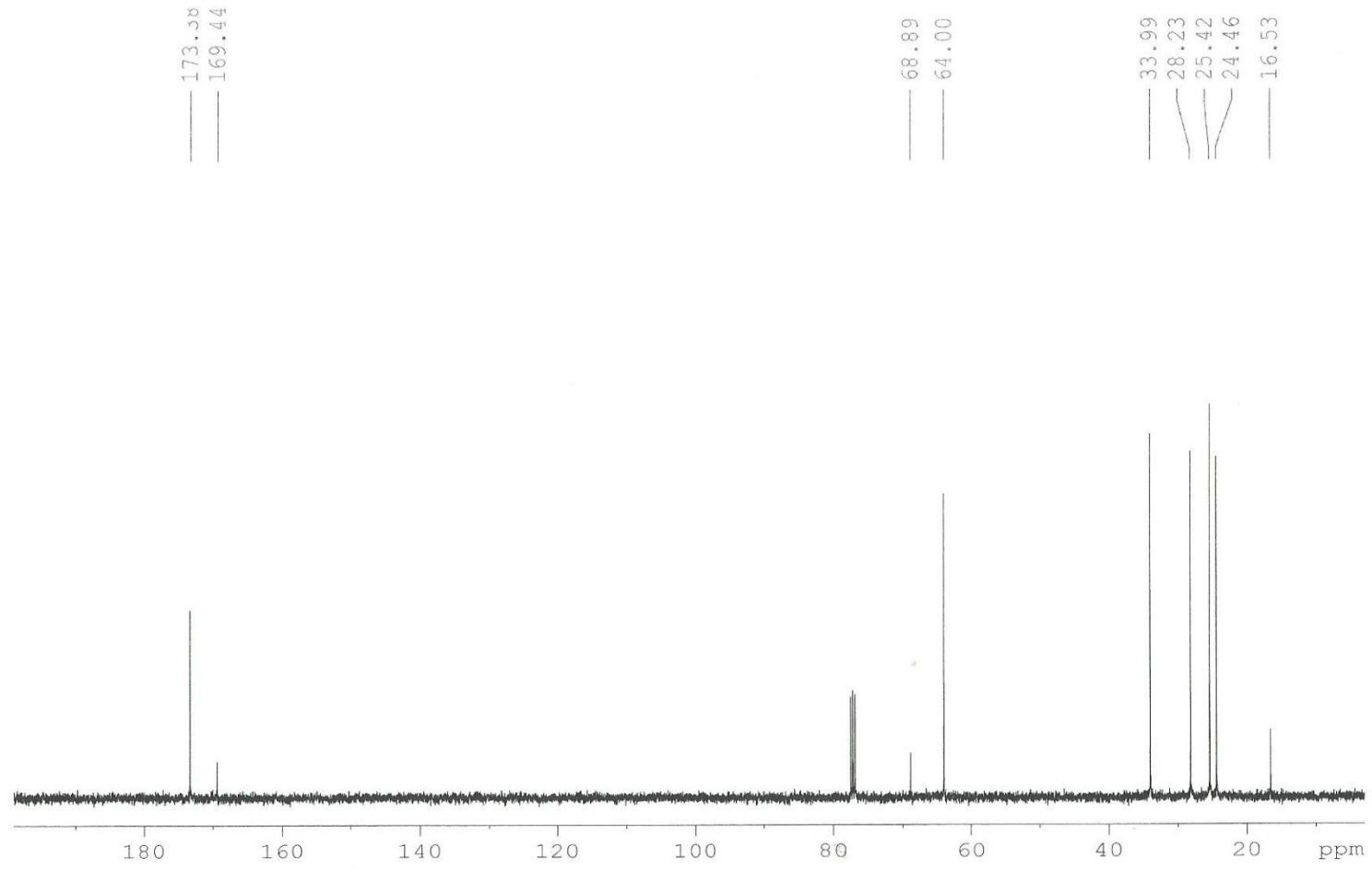
Ek Şekil 30: B_2' ' nin ^{13}C -NMR spektrumu



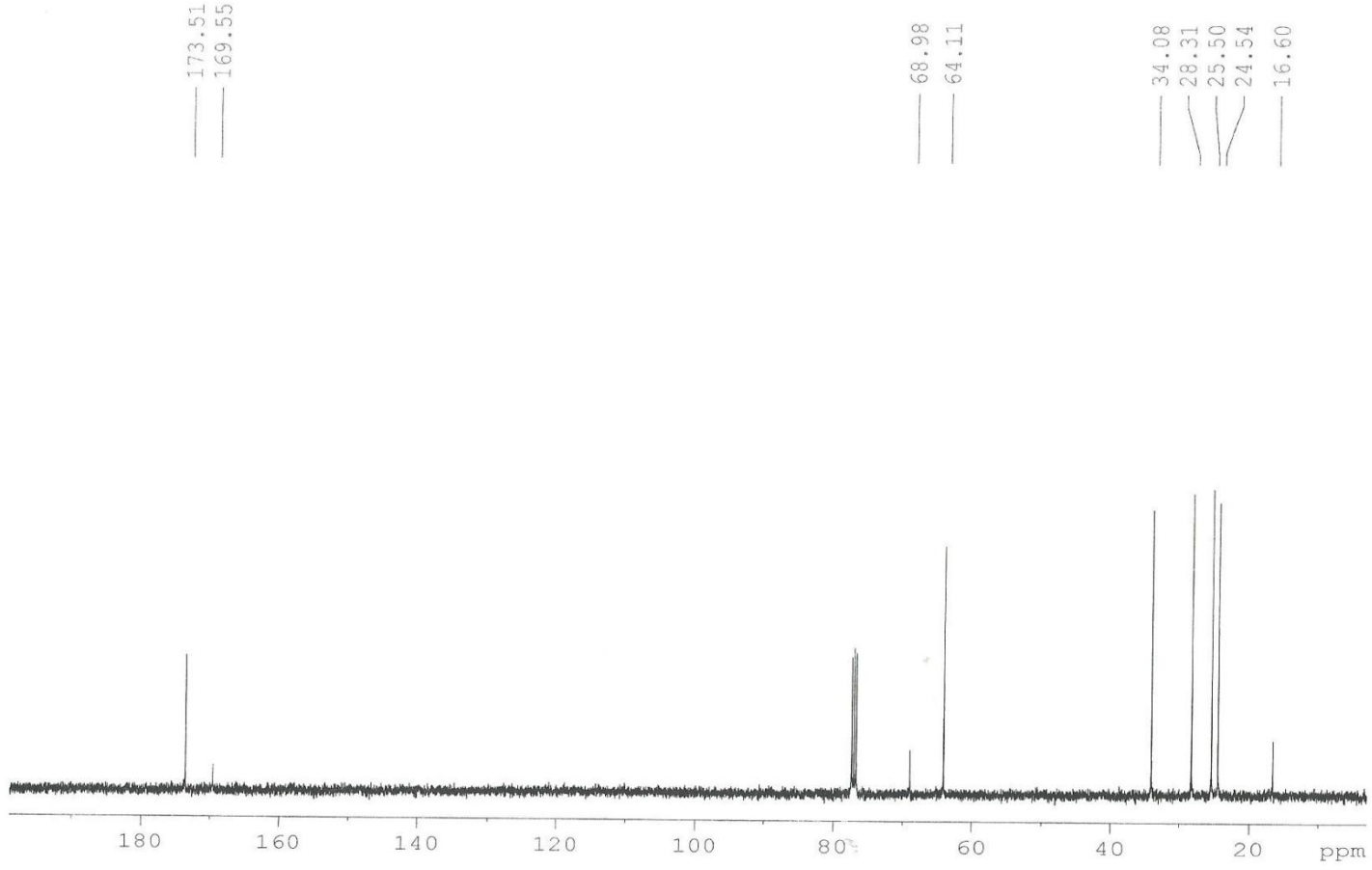
Ek Şekil 31: B_3' ün ^{13}C -NMR spektrumu



Ek Şekil 32: C_1' in ^{13}C -NMR spektrumu



Ek Şekil 33: C_2' ' nin ^{13}C -NMR spektrumu



Ek Şekil 34: C_3' ün ^{13}C -NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serhat ÖZTÜRK

Doğum Yeri : KARS

Doğum Tarihi : 24.08.1988

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu :

Lise : Mehmet Rauf Lisesi (Üsküdar/ İSTANBUL)

Lisans : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü

Fizikokimya-polimer Anabilim Dalı