



T.C.

ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN TRANSFER KOPOLİMERİZASYONU İLE
YENİ BİR POLİ(ESTER-AMİT) SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

ÜMİT KELEŞ

YÜKSEK LİSANS

KİMYA ANABİLİM DALI

ORDU 2019

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

**HİDROJEN TRANSFER KOPOLİMERİZASYONU İLE YENİ
BİR POLİ(ESTER-AMİT) SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

ÜMİT KELEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORDU 2019

TEZ ONAY

Ümit KELEŞ tarafından hazırlanan “HİDROJEN TRANSFER KOPOLİMERİZASYONU İLE YENİ BİR POLİ(ESTER-AMİT) SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 15.03.2019 tarihinde yapılmış ve jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman

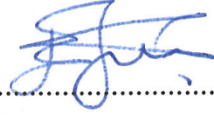
Dr. Öğretim Üyesi Efkân ÇATIKER

Jüri Üyeler

Danışman

Dr. Öğretim Üyesi Efkân ÇATIKER

İmza



Üye

Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Kimya Bölümü

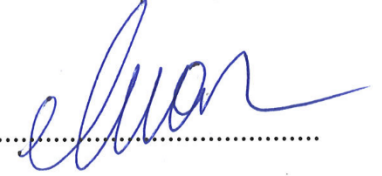


Üye

Doç. Dr. Elvan ÜSTÜN

Ordu Üniversitesi

Kimya Bölümü



20.. / 03 / 2019... tarihinde enstitüye teslim edilen bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 21 / 03 / 2019... tarih ve 2019 / 162... sayılı kararı ile onaylanmıştır.


Enstitü Müdürü

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Sami GÜLER

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdığı yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Ümit KELEŞ

Bu tez, 116Z542 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

HİDROJEN TRANSFER KOPOLİMERİZASYONU İLE YENİ BİR POLİ(ESTER-AMİT) SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÜMİT KELEŞ

ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ, 64 SAYFA

DANIŞMAN: DR. ÖĞRETİM ÜYESİ EFKAN ÇATIKER

Günümüzde mevcut doğal ve sentetik polimerik biyomalzemelerin modifikasyonu ve yeni sentetik polimerik malzemelerin tasarımı çok ilgi çeken konulardır. Spesifik uygulamalar için istenilen mekanik özellikler ve biyolojik aktiviteye sahip polimerlerin gerekliliği ortaya çıkmıştır. Doğal polimerik biyomalzemelerin çeşitliliğindeki sınırlama ve kimyasal modifikasyonunun zorluğu araştırmacıları yeni sentetik polimerik malzemelerin tasarımına zorlamaktadır. Yeni alifatik poliesterler, polifosfoesterler, poliesteramitler, poliesterüretanlar, polianhidritler üzerinde en çok durulan sentetik polimer grupları olarak öne çıkmaktadır.

Baz katalizli hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) ilk kez akrilamit monomerinden bir alifatik poliamit olan naylon-3 (poli- β -alanin) elde edilmesinde ortaya çıkarılmış özel bir anyonik katılma polimerizasyonu türüdür. HTP; akrilamit ve akrilik asit türevleri gibi vinil grubu ve asidik oynak proton içeren bir monomer ve nükleofilik bir başlatıcı varlığında gerçekleşmektedir. HTP ile bazı akrilamit, metakrilamit, akrilik asit ve metakrilik asit türevleri monomer olarak kullanılarak poliamitler, poliesterler ve poli(ester eter)'ler elde edilmiştir. Laktonların anyonik halka açılması polimerizasyonu ile karşılık gelen poliesterlerin sentezi ve biyomedikal uygulamaları literatürde yaygın olarak bilinen çalışmalardır. Biyomedikal uygulamalarda en yaygın kullanılan poliesterler ise poli(ϵ -kaprolakton) (PCL), poli(laktik asit) (PLA), poli(glikolik asit) (PGA) ve poli(3-hidroksi bütirat) (P3HB)'tur.

Tez çalışmasında, HTP ile polimerleşebilirliği en yüksek monomer olarak bilinen akrilamit ve komonomer olarak β -bütirolakton (P3HB'nin monomeri) farklı oranlarda (% mol; 10, 25, 50, 75 ve 90) kullanılarak farklı bileşimlerde yeni poli(ester amit)'ler sentezlenmiştir. İzole edilen kopolimerlerin bileşimi, ortalama mol kütleleri ve termal özellikleri sırasıyla elementel ve spektroskopik analizler (FTIR ve NMR), MALDI ve termal analiz (DSC ve TGA) ile aydınlatılmıştır. Spektroskopik yöntemlerden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde besleme oranlarından farklı ama yakın bileşimlerde ürünlerin elde edildiği belirlenmiştir. Kopolimer bileşimini belirlemek için kullanılan NMR ve elementel analiz sonuçları birbirleriyle tutarlıdır. Elde edilen kopolimerler içerisinde en yüksek 5000-6000 g/mol ortalama mol kütlesi değerine ulaşılmıştır. Kopolimerlerin DSC termogramlarında 0-10 °C arasında gözlenen camsı geçiş sıcaklığı kaymaları ana zincirlerde ester bloklarının varlığını kanıtlamaktadır. TGA termogramları ise yaklaşık 230 °C ve 330 °C merkezli iki basamaklı termal bozunma göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Transfer (Ko)polimerizasyonu, Halka Açılması Polimerizasyonu, Poli(esteramit)'ler.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW POLY(ESTER-AMIDE) VIA HYDROGEN TRANSFER COPOLYMERIZATION

ÜMİT KELEŞ

ORDU UNIVERSITY INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MSC. THESIS, 64 P

SUPERVISOR: ASSIST. PROF. EFKAN ÇATIKER

Nowadays, biologically and synthetically derived biodegradable biopolymers have attracted considerable attention. Diversity and complexity of *in vivo* environments cause the necessity of more specific biopolymers for these application. Similarly, for a specific application, necessity of polymers with desired biological activity and mechanical property have emerged. Limitation of diversity in the natural polymeric materials and difficulties in their chemical modification have forced investigators to begin designing of new synthetic polymeric materials. New aliphatic polyesters, polyphosphoesters, polyesteramides, polyesterurethanes and polyanhydrides have come into prominence as the most elaborated synthetic polymer groups.

Base-catalyzed hydrogen transfer polymerization (HTP) is a specific type of anionic addition polymerization developed to obtain nylon-3, which is an aliphatic polyamide, from acrylamide. HTP undergoes when one uses a monomer containing vinyl group and acidic (loose) proton (such as acrylamide and acrylic acid derivatives) and a nucleophilic initiator (also catalyst). HTP has been applied to some derivatives of acrylamide, methacrylamide, acrylic acid and methacrylic acid and yielded novel polyamides, polyesters and poly(ether ester)s. Synthesis of regarding polyester through anionic ring-opening polymerization of lactones and their biomedical applications are well-known studies in literature. Most common polyester used in biomedical applications are poly(ϵ -caprolactone) (PCL), poly(lactic acid) (PLA), poly(glycolic acid) (PGA) and poly(3-hydroxy butyrate) (P3HB).

In the content of the thesis study, the highest polymerizability through HTP and the most frequently used monomer, acrylamide, and β -butyrolactone (monomer of P3HB) as a comonomer (% mole; 10, 25, 50, 75 ve 90) were used to synthesize a new poly(esteramide). Compositions, average molar masses and thermal properties of the isolated copolymers were elicited using by elemental and spectroscopic analyses (FTIR and NMR), mass spectrometry (MALDI)-MS and thermal analysis (DSC and TGA), respectively. The products (copolymers) were found to have compositions different from feed ratio but close when the results obtained from spectroscopic methods were evaluated of spectroscopic methods. The methods used to determine the copolymer composition were found to be consistent with each other. The highest average mass of 5000-6000 g/mol were reached for the copolymers prepared. Glass transition temperature shifts between 0 and 10 °C in the DSC thermograms of the copolymers proves the existence of ester blocks in the main chains. TGA thermograms exhibit two-step thermal decomposition shifts with centered at about 230 °C and 330°C.

Keywords: Hydrogen Transfer (Co)polymerization, Poly(esteramide), Ring-Opening Polymerization.

TEŞEKKÜR

Bilgi birikimi ve tecrübesi ile tez konumun belirlenmesi, çalışmamın yürütülmesi ve sonuca ulaşabilmesi için desteğini esirgemeyen, yüksek lisans eğitimim boyunca kendisinden çok şey öğrendiğim, her zaman sevgi ve saygı duyacağım değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Efkan ÇATIKER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaların gerçekleşmesi için 116Z542 no'lu proje kapsamında finansal desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen annem, kardeşlerim ve özellikle de eşim Yasemin KELEŞ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Labaratuvar çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını aldığım değerli arkadaşlarım Songül KIRLAK ve Ayçanur BEDİR'e teşekkür ederim.

MALDİ-MS analizleri için Prof. Dr. Bekir SALİH ve Dr. Mehmet ATAKAY'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİL LİSTESİ	VII
ÇİZELGE LİSTESİ	IX
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİGİLER	4
2.1 Polimerler.....	4
2.2 Poliamitler.....	5
2.2.1 Diamin-Dikarboksilik Asit Basamaklı Polimerizasyonu.....	6
2.2.2 Aminoasitlerin Basamaklı Polimerizasyonu.....	7
2.2.3 Diamin-Dikarboksilik Asit Klorür Basamaklı Polimerizasyonu.....	7
2.2.4 Laktamların Halka Açılması Polimerizasyonu.....	8
2.3 Poliesterler.....	8
2.3.1 Basamaklı Polimerizasyon.....	9
2.3.2 Mikrobiyal Yöntemler.....	10
2.3.3 Halka Açılması Polimerizasyonu.....	11
2.3.3.1 Radikalik Halka Açılma Polimerizasyonu (RROP).....	14
2.3.3.2 Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu (CROP).....	14
2.3.3.3 Metatez Halka Açılma Polimerizasyonu (ROMP).....	15
2.3.3.4 Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu (AROP).....	15
2.4 Baz Katalizli Hidrojen Transfer Polimerizasyonu (HTP).....	17
2.5 Kopolimerler ve Kopolimerizasyon.....	20
2.6 Tez Çalışmasında Kullanılan Yöntemler ve Temel Prensipleri.....	22
2.6.1 FTIR Spektroskopisi.....	22
2.6.2 NMR Spektroskopisi.....	24
2.6.3 Elementel Analiz.....	27
2.6.4 MALDI Kütle Spektrometri.....	27
2.6.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	28
2.6.6 Termogravimetrik Analiz.....	30
3. MATERYAL ve YÖNTEM	32
3.1 Materyal.....	32
3.1.1 Kullanılan kimyasal malzemeler.....	32
3.1.2 Kullanılan basit laboratuvar cihazları.....	32
3.2 Yöntem.....	32
3.2.1 Polimerizasyon.....	32
3.2.2 Karakterizasyon.....	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	35
4.1 Poli(akrilamit-ko-β-bütirolakton) Kopolimerlerinin Sentezi.....	35
4.2 Poli(akrilamit-ko-β-bütirolakton) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	36
4.2.1 FTIR Spektroskopisi.....	36
4.2.2 NMR Spektroskopisi.....	40

4.2.3 Elementel Analiz	43
4.2.4 MALDI Kütle Spektrometri.....	44
4.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	51
4.2.6 Termogravimetrik Analiz.....	53
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	57
6. KAYNAKLAR	61
7. ÖZGEÇMİŞ.....	64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Etilen ve Vinil Klorürün Polimerisyanu ve Polieliten Zincir Yapısı	4
Şekil 2.3 Aminoasit Kondenzasyonu ile Poliamit Sentezi Genel Reaksiyonu	7
Şekil 2.4 Diamin ve Diasit Klorür Reaksiyonu ile Naylon-6,10 Sentezi	8
Şekil 2.5 ϵ -Kaproilaktamın Halka Açılması Polimerizasyonu ile Naylon-6 Sentezi ...	8
Şekil 2.6 Etilen Glikol ve Tereftalik Asitten Poli(Etilen Tereftalat) (PET) Sentezi ...	9
Şekil 2.7 Polihidroksialkanoatların Genel Kimyasal Formülü	10
Şekil 2.8 Halka Açılma Polimerleşmesi Büyüme Basamağı Genel Gösterimi	11
Şekil 2.9 CROP'unda Olası İki Büyüme Mekanizması.....	14
Şekil 2.10 Metatez Halka Açılması Polimerizasyonu Basamak ve Mekanizmaları..	15
Şekil 2.11 Anyonik Halka Açılması Polimerizasyonu (AROP) Genel Mekanizması	16
Şekil 2.12 AROP'nda Olası İki Aktif Zincir Ucu Yapısı	17
Şekil 2.13 HTP ile Akrilamitten Poli- β -Alanin Sentezi	18
Şekil 2.14 Doğrusal Polimerlerde Kopolimer Türleri	20
Şekil 2.15 Farklı Moleküler Titreşim Türlerinin Şematik Gösterimi	23
Şekil 2.16 Bazı Fonksiyonel Grupların Absorpsiyon Dalga Boyu Aralığı.....	24
Şekil 4.1 Akrilamitin HTP Başlama ve Büyüme Mekanizması	36
Şekil 4.2 β -Bütiroilaktonun AROP Başlama ve Büyüme Mekanizması	36
Şekil 4.3 %90 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün FTIR Spektrumu	37
Şekil 4.4 %75 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün FTIR Spektrumu	38
Şekil 4.5 %50 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün FTIR Spektrumu	38
Şekil 4.6 %25 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün FTIR Spektrumu	39
Şekil 4.7 %10 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün FTIR Spektrumu	39
Şekil 4.8 %90 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	41
Şekil 4.9 %75 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	41
Şekil 4.10 %50 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	42
Şekil 4.11 %25 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	42
Şekil 4.12 %10 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	43
Şekil 4.13 %90 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün MALDI Spektrumu.....	46
Şekil 4.14 %90 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün Geniş MALDI Spektrumu.....	46
Şekil 4.15 %75 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün MALDI Spektrumu.....	47
Şekil 4.16 %75 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün Geniş MALDI Spektrumu.....	47
Şekil 4.17 %50 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün MALDI Spektrumu.....	48
Şekil 4.18 %50 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün Geniş MALDI Spektrumu.....	48
Şekil 4.19 %25 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün MALDI Spektrumu.....	49
Şekil 4.20 %25 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün Geniş MALDI Spektrumu.....	49
Şekil 4.21 %10 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün MALDI Spektrumu.....	50
Şekil 4.22 %10 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün Geniş MALDI Spektrumu.	50
Şekil 4.23 %90 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün DSC Termogramı.....	51
Şekil 4.24 %75 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün DSC Termogramı.....	52
Şekil 4.25 %50 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün DSC Termogramı.....	52
Şekil 4.26 %25 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün DSC Termogramı.....	53
Şekil 4.27 %90 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün TGA Termogramı	54
Şekil 4.28 %75 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün TGA Termogramı	54
Şekil 4.29 %50 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün TGA Termogramı	55

Şekil 4.30 %25 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün TGA Termogramı	55
Şekil 4.31 %10 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün TGA Termogramı	56

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bazı Halkalı Monomerler ve Polimerizasyon Tipleri.....	13
Çizelge 3.1 Kopolimerizasyon Reaksiyonları İçin Uygulanan Sentez Koşulları	33
Çizelge 4.1 Elementel Analiz Sonuçları ile Belirlenen Kopolimer Bileşimleri	44

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

ACN	: Asetonitril
AROP	: Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu
ATR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Attenuated Total Reflection)
β-BL	: β -Bütürolakton
BF₃	: Borontriflorit
BF₃Ot₂	: Borontriflorit Dietiletarat
CDCl₃	: Dötero Kloroform
CROP	: Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu
CW	: Sürekli Dalga
Da	: Dalton
D₂O	: Döteryumoksit
DMF	: Dimetilformamit
DMA	: Dimetilasetamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DHB	: Dihidroksibenzoik Asit
d-TFA	: Dötero Trifloroasetik Asit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DP	: Polimerizasyon Derecesi
FT	: Fourier Transform
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography)
HTP	: Hidrojen Transfer Polimerizasyonu
IR	: İnfrared
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry)
kDa	: KiloDalton
LiTFA	: Lityum Trifloraasetat
MALDI	: Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
MHz	: Megahertz
Mn	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
Mw	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
n	: Zincirde Bulunan Ortalama Yinelenen Birim Sayısı
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
NaOCH₃	: Sodyum Metoksit
PET	: Poli(etilen tereftalat)
PHA	: Poli(hidroksialkanoat)
PHB	: Poli(3- Hidroksibütirat)
PHC	: Poli(3- Hidroksikaproat)
PHV	: Poli(3-Hidroksivalerat)
ppm	: Parts per million (Milyonda bir)
ROP	: Halka Açılma Polimerizasyonu
RROP	: Radikalik Halka Açılma Polimerizasyonu
ROMP	: Metatez Halka Açılma Polimerizasyonu
SN₁	: 1. Derece Nükleofilik Sübstitüsyon

SN₂	: 2. Derece Nükleofilik Süstitüsyon
TA	: Termal Analiz
TCD	: Termal İletkenlik Dedektörü (Thermal Conductivity Detector)
THF	: Tetrahidrofuran
Te	: Erime Sıcaklığı
Tb	: Buharlaşma Sıcaklığı
t-KOBu	: Potasyum tert-Bütoksit
t-BuOH	: Tert-Bütanol
t-BuONa	: Sodyum tert-Bütoksit
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TEMPO	: 2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloksi
TOF	: Uçuş Süresi (Time-of-Flight)
UV	: Ultraviyole
z	: Yük

1.GİRİŞ

Sentetik ve doğal polimerik biyomalzemeler; tıp, biyoteknoloji ve eczacılıkta doku ve hücre kültürü iskele malzemeleri, cerrahi aletler, implantlar, ilaç salınım sistemlerinde bileşenler, hücre ve enzimleri tutucu ajanlar, biyosensörler, biyoyapıştırıcılar, oküler aletler, ortopedik malzemeler, dişçilik malzemeleri, tanı amaçlı test kitlerinde bileşenler, tek kullanımlık tıbbi malzemeler ve yara bantları (wound healing material) gibi birçok alanda kullanılırlar. Polimerik malzemelerin bu ölçüde geniş kullanım alanı bulabilmesi kimyasal yapı ve bileşim çeşitliliği, topolojik ve mekanik özelliklerinin değiştirilebilmesi, farklı şekillere (lif, membran, film, jel, parçacık, mikroküre ve hatta süngerimsi (gözenekli)) dönüştürülebilmesi sayesinde mümkün olmaktadır. Ayrıca bir polimerik malzeme yukarıda bahsedilenlere ek olarak biyoyumlu olduğunda biyomalzeme olarak anılması söz konusudur.

Yakın zamanda doku mühendisliğinde, tıpta, gen terapisinde ve ilaç salım sistemlerinde kullanılmak üzere fonksiyonel, spesifik ve yeni biyoyumlu polimerlere ihtiyaç duyulmaktadır. Böylece mevcut doğal ve sentetik polimerik biyomalzemelerin modifikasyonu ve yeni sentetik polimerik malzemelerin tasarımı çok ilgi çeken konular olmaya başlamıştır. Canlı doğasının kompleksliği ve çeşitliliği bu uygulamalar için daha spesifik biyopolimerlere ihtiyaç duyulması sonucunu doğurmuştur. Benzer şekilde, spesifik uygulamalar için istenilen mekanik özellikler ve biyolojik aktiviteye sahip polimerlerin gerekliliği de ortaya çıkmıştır. Doğal polimerik biyomalzemelerin çeşitliliğindeki sınırlama ve kimyasal modifikasyonunun zorluğu araştırmacıları yeni sentetik polimerik malzemelerin tasarımına zorlamaya başlamaktadır. Yeni alifatik poliesterler, polifosfoesterler, poliesteramitler, poliesterüretanlar, polianhidritler üzerinde en çok durulan sentetik polimer grupları olarak öne çıkmaktadır.

Baz katalizli hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) yaklaşık yarım asır önce akrilamit monomerinden bir alifatik poliamit olan naylon-3 (poli- β -alanin) elde edilmesinde ortaya çıkarılmış özel bir anyonik katılma polimerizasyonu türüdür. HTP; vinil grubu ve asidik (oynak) proton içeren bir monomer (akrilamit ve akrilik asit türevleri gibi), nükleofilik bir başlatıcı (aynı zamanda katalizör), aprotik bir solvent, polimerizasyon yüksek sıcaklıklarda yürütülecek ise serbest radikalik vinil

polimerizasyonunu önleyecek bir inhibitör varlığında gerçekleşmektedir. HTP ile bazı akrilamit, metakrilamit, akrilik asit ve metakrilik asit türevleri monomer olarak kullanılarak poliamitler, poliesterler ve poli(ester eter)'ler elde edilmiştir.

HTP verme potansiyeli olan iki monomerin aynı anda kullanıldığı bir çalışmada Otsu vd., (1976) akrilamit ve komonomer olarak metakrilamit, krotonamit ve tiglinamit gibi akrilamit türevi kullanılmış ve kopolimerdeki bileşimleri belirlenmiştir. Yakın geçmişte yapılan bir çalışmada Kawasaki vd., (2001) ise akrilamit ve ϵ -kaprolaktonun birlikte hidrojen transfer kopolimerizasyonu çalışılmış ve farklı bileşimlerde yüksek mol kütleli poli(β -alanin-ko- ϵ -kaprolakton) kopolimerleri elde edilmiştir. Aynı çalışmada elde edilen kopolimerlerin farklı ortamlardaki (enzimatik, hidrolitik, aktif çamur) biyobozunurlukları incelenmiştir. Kopolimer bileşimine bağlı olarak biyobozunurluk hızlarının farklı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bu iki çalışma dışında hidrojen transfer (ko)polimerizasyonu ile kopolimer sentezini içeren başka çalışma bulunmamaktadır.

Tez çalışması kapsamında, HTP ile polimerleşebilirliği en yüksek monomer olarak bilinen akrilamit ve komonomer olarak β -bütirolakton kullanılarak yeni bir poli(ester-amit) sentezlenmesi planlanmıştır. Komonomer olarak kullanılan β -bütirolakton iyi bilinen bir poliester olan poli(3-hidroksi bütirat)'ın monomeridir. Yani sentezlenmesi planlanan kopolimerin hem β -alanin gibi bir aminoasit (peptit) birimleri hem de 3-hidroksi bütirat gibi bir biyoyumlu ve biyobozunur ester birimi içermesi tasarlanmıştır. Farklı bileşimlerdeki β -alanin/3-hidroksibütirat kopolimerleri, hidrojen transfer (ko)polimerizasyonu ile monomerlerin başlangıç bağıl derişimleri ve başlatıcı türü değiştirilerek sentezlenmiştir. İzole edilen kopolimerlerin bileşimi, ortalama mol kütleleri ve termal özellikleri sırasıyla elementel ve spektroskopik analizler (NMR), MALDI-MS ve termal analiz (DSC ve TGA) ile aydınlatılmıştır.

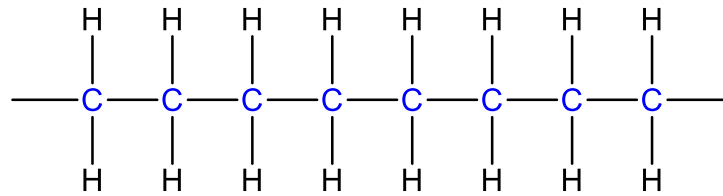
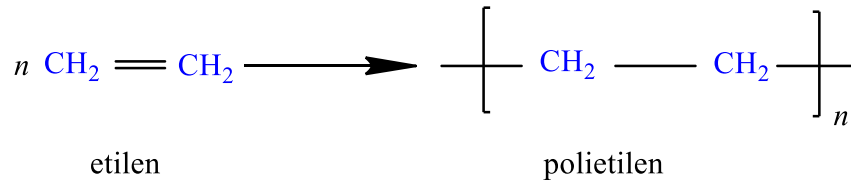
Baz katalizli HTP mekanizması üzerinden yeni bir alifatik poli(ester-amit) sentezi ve yapısının, bileşiminin, mol kütesinin ve termal davranışlarının belirlenmesi tez çalışmasını özgün kılan yönlerdir. Ayrıca farklı monomer besleme oranları ile sentezler yürüterek elde edilecek kopolimerlerdeki amit-ester birimlerinin bağıl bileşimlerini belirlemek, böylece monomer besleme oranları ile kopolimer bileşimi

ilişisini ortaya koymak, bu ilişki sayesinde istenilen bileşimde poli(ester-amit) sentezlenebildiğini gösterebilmek önemli bulgulardır.

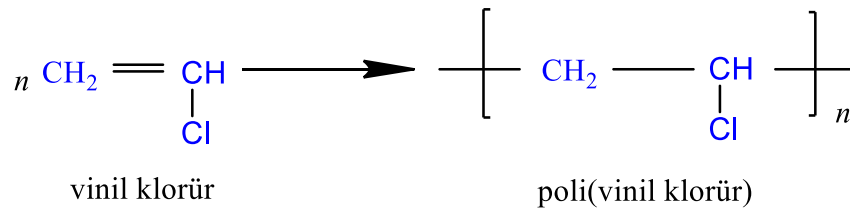
2. GENEL BİGİLER

2.1 Polimerler

Polimerler, monomer adı verilen bazı küçük moleküllerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan dev moleküllerdir. Polimerleri küçük moleküllerden ayıran en önemli özellikler mekanik özellikleri ve termal davranışlarıdır. Bu nedenle polimer kimyası bazı farklı kavram ve uygulamalar içermektedir. Yüzlerce ve hatta binlerce monomer molekülünün polimer moleküllerine dönüşmesi sürecine polimerizasyon denir. Basit yapısı itibariyle en bilinen polimer olan polietilenin ve poli(vinil klorür)'ün kimyasal (zincir) yapısı ve polimerizasyon tepkimesi Şekil 2.1'de verilmiştir. Polietilen ve poli(vinil klorür), kendisini oluşturan ve tekrar eden (yinelenen) kimyasal birimin parantez içerisinde yazılması ile gösterilir. Parantez içerisinde verilen yapıya tekrarlanan birim veya yinelenen birim denir. Parantez dışında sağ altta yer alan n simgesi, zincirde bulunan ortalama yinelenen birim sayısıdır ve polimerizasyon derecesi (DP) olarak adlandırılır.



Polietilen Zinciri



Şekil 2.1 Etilen ve Vinil Klorürün Polimerizasyonu ve Polietilen Zincir Yapısı
Polimer moleküllerinden çoğu zaman polimer zincirleri olarak bahsedilir. Polimer zinciri boyunca birbirine bağlanarak zinciri uzatan atomlar dizisine ana zincir adı

verilir. Polietilen, polipropilen ve polistiren gibi polimerlerin ana zincirinde yalnız karbon atomları bulunurken, poli(etilen oksit) ve naylon-6 gibi bazı polimerlerin ana zincirinde karbonla birlikte oksijen ve azot atomları da bulunur. Polimer ana zincirlerindeki atomlara bağlı atom veya atom gruplarına yan grup adı verilir. Polietilende yan gruplar hidrojen atomu iken poli(vinil klorür)'de yan gruplar hidrojen atomları ve klor atomudur. Benzer şekilde, polistirende yan grup hidrojen atomu ve fenil halkasıdır.

Polimer ana zincirinde yalnız yan gruplar (atom ve atom grupları) bağlı ise doğrusal polimer olarak adlandırılır. Bu tür polimerler çözücülerde çözünebilirler ve eritilerek yeniden şekillendirilebilirler. Polimer ana zincirlerine başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmış ve dal görüntüsü oluşturuyorsa bu tür polimerlere dallanmış polimer adı verilir. Dallanmış zincirler, polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler ya da ikincil tepkimeler sonucunda oluşurlar. Benzer şekilde, ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar oluşturacak şekilde bağlı ise bu tür polimerler çapraz bağlı (ağ-yapılı) polimer olarak adlandırılır. Çapraz bağlanma o polimeri çözünmez ve eritilmez (sıvılaşmaz) hale getirir.

Polimerler, reaksiyon mekanizmaları baz alındığında çok genel olarak basamaklı ve katılma polimerizasyonu ile elde edilirler. Basamaklı polimerizasyon ile sentezlenen polimere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimere katılma polimeri denir.

Homopolimer, zincir yapısında tek tip yinelenen birim barındıran polimerdir. Örneğin, polistiren (veya polistiren homopolimeri) denilince akla sadece stiren birimlerinden oluşan polimer (zincirler) gelir. Kopolimer ise zincir yapısında iki farklı kimyasal yapıya sahip yinelenen birimler içeren polimerlerdir.

2.2 Poliamitler

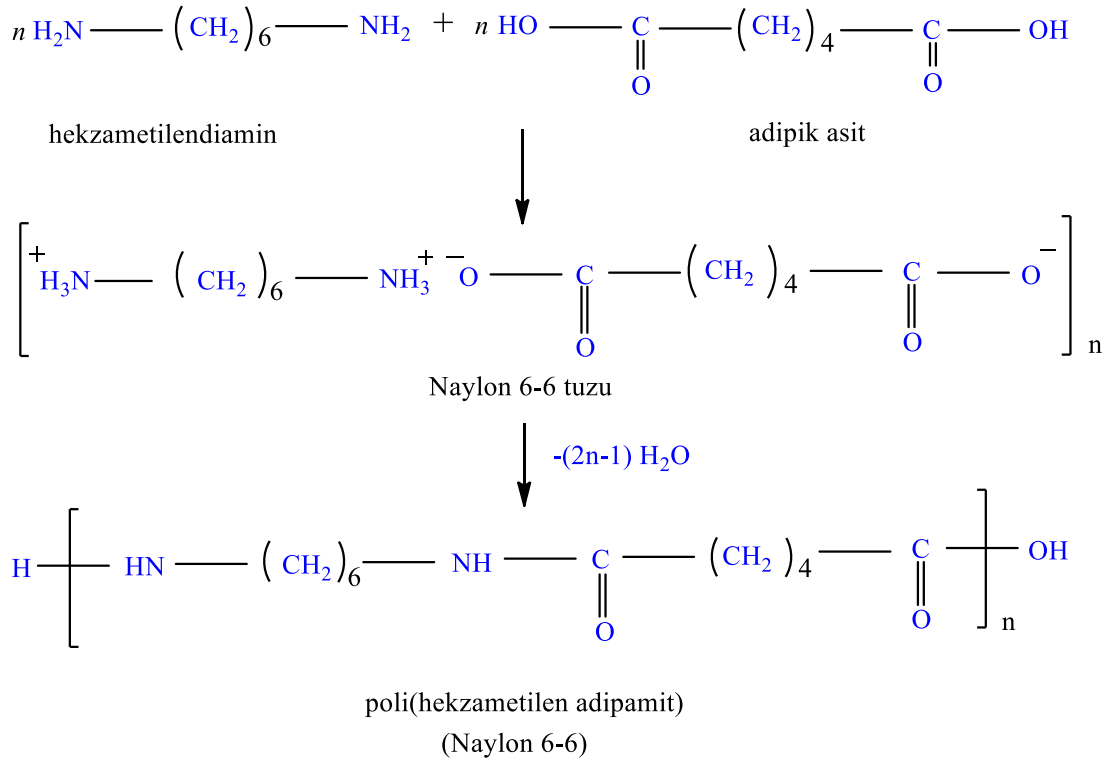
Poliamitler, diğer adıyla naylonlar ana zinciri üzerinde amit grubu (CO-NH) içeren ve $(\text{CONH-R}_A\text{-NHCO-R}_B)_n$ veya $(\text{RCONH})_n$ kapalı formülü ile verilebilen popüler bir polimer ailesidir. Poliamitler, ilk mühendislik plastiği olmakla birlikte hala açık ara bu özelliğini korumaktadırlar. İlk olarak 1938 de Dupont tarafından diş fırçası filamentleri Kohan ve Verlag, (1995) olarak üretilmesine rağmen üstün termal ve mekanik özellikleri nedeniyle son derece spesifik kullanım alanları bulmuş hatta metallerin

yerine kullanım alanları bulmuştur. Kullanılan monomer tipine bağılı olarak çok farklı alanlarda kullanılmasına rağmen en popüler olan naylon-6,6 ve naylon-6 üretim olarak tüm naylonların %90'ını oluşturmaktadır. Naylon-6,6 ve naylon-6 sağlamlık, elastikiyet ve boyanabilme özellikleri nedeniyle ilk olarak fiber olarak kullanılması düşünülmüş olsa da plastik olarak kullanımı da son derece yaygındır. Hatta yapısına aromatik grupların girmesiyle çok spesifik uygulamalar için mühendislik plastikleri olarak kullanılan poliamitler vardır.

Yapısında polar amit gruplarının bulunması kristal derecesinin artmasına dolayısıyla yarı kristal formunun oluşmasına neden olur. Kristal bölgeler malzemenin sağlamlığına, kimyasal ve termal direncine, yırtılma direncine ve elektriksel özelliklerine katkıda bulunurken amorf bölgeler darbe direnci ve esnekliğe katkıda bulunarak geniş kullanım alanı sağlamaktadır. Yüksek erime noktası nedeniyle poliamitler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde bile sertliğini korumaktadır. Katkı maddeleri ve aromatik monomerler kullanılarak çok yüksek sıcaklıklara dayanıklı poliamitler elde edilebilmektedir. Poliamitler, birçok kimyasala karşı son derece dirençlidir. Kuvvetli asitler, bazı zayıf asitler ve fenol türevleri en hassas oldukları kimyasal grubudur. Her polimer gibi ultraviyole ışık maruziyeti ile zamanla parçalanırlar. (Herman ve ark., 2004). Çok genel olarak poliamit eldesinde aşağıda verilen dört yöntem kullanılmaktadır.

2.2.1 Diamin-Dikarboksilik Asit Basamaklı Polimerizasyonu

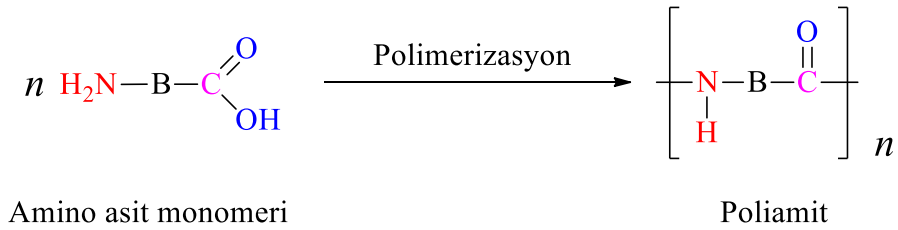
Dikarboksilik asit-diamin reaksiyonu, poliamitlerin sentezinde yararlanılan geleneksel, ticari ve yaygın üretim metodudur. Önce dikarboksilik asit ve diamin tuzu (nylon tuzu) hazırlanır ve sonra nylon tuzu eritilerek eriyik polimerizasyonu ile ürün elde edilir. Önemli bir sentetik lif olan naylon-6,6, hekzametilen diamin ve adipik asit arasındaki tepkime ile Şekil 2.2'de verildiği gibi elde edilir.



Şekil 2.2 Naylon-6,6'nın Basamaklı Polimerizasyon ile Sentezlenmesi

2.2.2 Aminoasitlerin Basamaklı Polimerizasyonu

Poliamit elde etme yöntemlerinden bir başkası amin ve karboksil fonksiyonel gruplarını barındıran monomerler ($\text{H}_2\text{N-R-COOH}$) kullanmaktır. Aminoasitler bu tür monomerlerdir ve kullanılan amino asite bağlı olarak farklı naylonlar sentezlemek mümkündür. Bu yöntemin genel olarak özetlendiği reaksiyon Şekil 2.3'de verilmiştir.

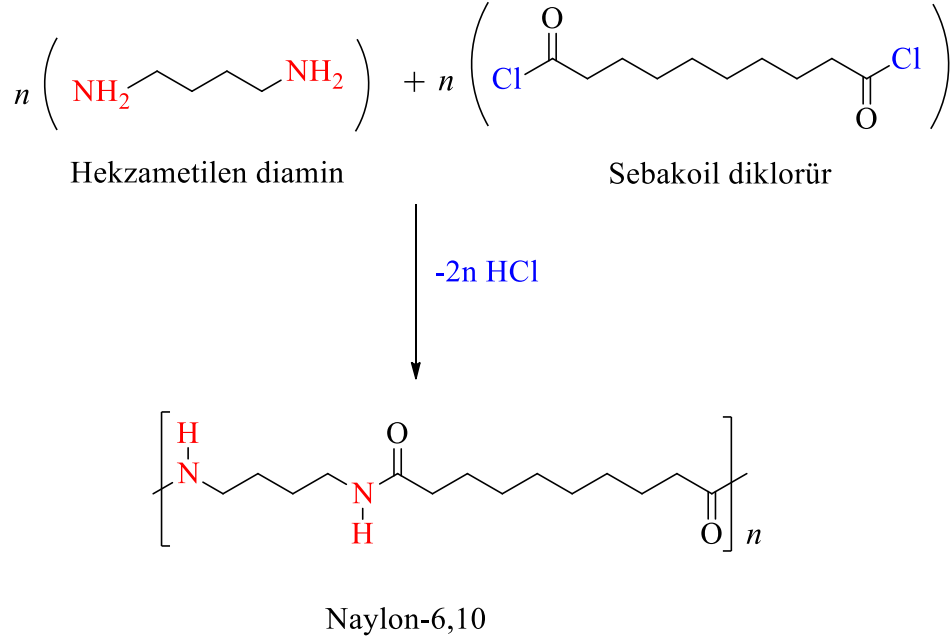


Şekil 2.3 Aminoasit Kondenzasyonu ile Poliamit Sentezi Genel Reaksiyonu

2.2.3 Diamin-Dikarboksilik Asit Klorür Basamaklı Polimerizasyonu

Asit klorürlerin aminlerle verdiği hızlı Schotten-Baumann tepkimeleri poliamit sentezine uygun bir başka tepkimedir. Diklorür ve diaminler oda sıcaklığında ara yüzey polimerizasyonu denilen yöntemle karşılık gelen poliamit ürününü verirler

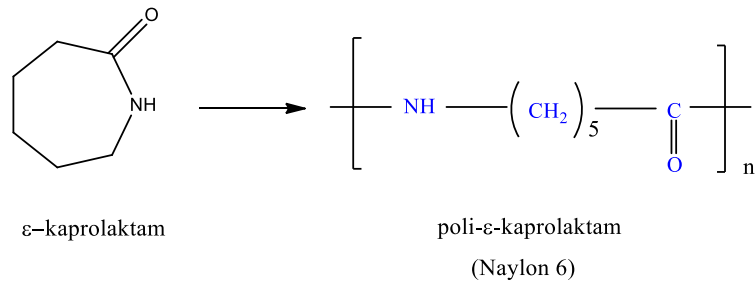
(Şekil 2.4). Asit klorürün reaktivitesinden kaynaklı olarak yüksek mol kütleli basamaklı polimer eldesine uygun bir yöntemdir.



Şekil 2.4 Diamin ve Diasit Klorür Reaksiyonu ile Naylon-6,10 Sentezi

2.2.4 Laktamların Halka Açılması Polimerizasyonu

Laktamlar, yapısında amit grubu (CONH) içeren halkalı bileşiklerdir. Laktamların halka açılması polimerizasyonu ile poliamitler elde edilebilir. Bu yöntem, kondenzasyon tepkimeleri dışında naylonların sentezlendiği önemli bir yoldur. Kaprolaktamın halka açılma polimerizasyonu ile (Şekil 2.5) üretilen naylon-6 iyi bilinen ticari bir polimerdir.



Şekil 2.5 ε-Kaprolaktamın Halka Açılması Polimerizasyonu ile Naylon-6 Sentezi

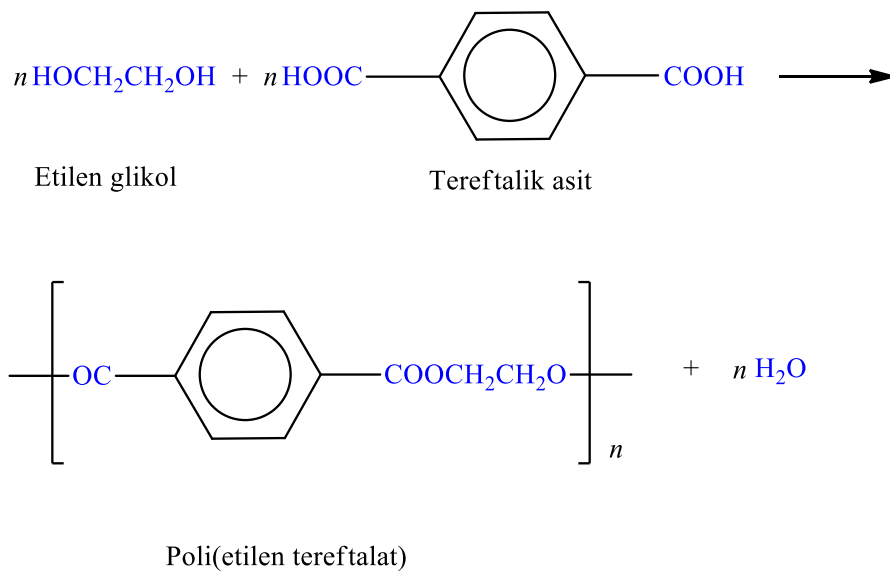
2.3 Poliesterler

Poliesterler, polimer ana zinciri üzerinde ester fonksiyonel grubu (COO) bulunduran polimerlerin genel adıdır. Basamaklı polimerizasyon yöntemi ile elde edilen polimerler arasında poliesterler başı çekmekle beraber poliamitler arkasından

gelmektedir. Poliesterler, eriyik eğirme (melt spinning), enjeksiyon, üfleyerek kalıplama (blow molding) ve ekstrüzyon (extrusion) yöntemleriyle işlenebilmektedirler. Genellikle ambalaj malzemesi olarak kullanılırlar. Poliesterler genellikle iki ana sınıfa ayrılırlar: Termoplastik Poliester ve Doymamış Poliesterler. Termoplastik poliesterler ise altı sınıfta tanımlanabilir; (i) Lineer aromatik poliesterler, (ii) sert ve esnek bloklardan oluşan elastomerik blok kopoliesterler, (iii) sıvı kristal poliesterler, (iv) son derece dayanıklı, sert ve çok kristalin olan mühendislik poliesterleri, (v) halkalı monomer ve dimerlerin halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen alifatik poliesterler ve (vi) mikroorganizmalar tarafından üretilen polihidroksi alkanoatlar. Doymamış poliesterler ise uygun koşullarda çapraz bağlanarak termoset polimerler oluşturan özel bir gruptur. Poliesterler çok genel olarak aşağıda detayları verilen dört yöntemle elde edilirler (Krishnan ve Kulkarni, 2008).

2.3.1 Basamaklı Polimerizasyon

Poliesterler, karboksilik asit veya esterleri ile diollerin basamaklı polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilirler. Yan ürün olarak su veya metanol elde edilir. Antimon, titanyum, germanyum ve alüminyum bileşikleri katalizör olarak kullanılır. Polimerizasyon reaksiyonu bir denge tepkimesi olduğundan reaksiyonu ürünler tarafına yönlendirecek her türlü etki elde edilen polimerin mol kütlelerini artırır. En bilinen basamaklı polimerizasyon türü ise etilen glikol ve tereftalik asitin poli(etilen tereftalat)'a dönüştüğü Şekil 2.6'de verilen reaksiyondur.



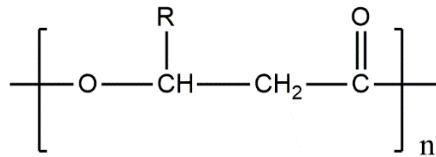
Şekil 2.6 Etilen Glikol ve Tereftalik Asitten Poli(Etilen Tereftalat) (PET) Sentezi

2.3.2 Mikrobiyal Yöntemler

Mikrobiyal polimerler, organizmalarda genellikle stok malzemesi olarak daha sonra enerjiye ihtiyaç olduğunda kullanılmak üzere organizmanın belirli bölgelerinde depolanırlar. Bu polimerler üretildikleri organizma türüne de bağlı olarak içerdikleri bileşenlerin kimyasal yapısına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Bir mikrobiyal polimer ailesi olan polihidroksialkanoatlar (PHA), N, P, S, O veya Mg gibi besi elementlerinin sınırlı olduğu ve aşırı karbon kaynağının mevcut olduğu şartlarda birçok mikrobiyal tür tarafından depolama bileşiği veya enerji kaynağı olarak biriktirilen hidroksialkanoat polimerleridir.

PHA'lar biyolojik olarak parçalanabilme özelliğine sahip olduğundan, mevcut ticari petrol türevi polimerlerin yerine kullanılması yönünde artan bir ilgi bulunmaktadır. Ancak PHA'ların en önemli dezavantajı üretim maliyetinin yüksek oluşudur. Bu maliyetin azaltılması için daha iyi bakteri zincirleri, daha etkili fermantasyon ve elde etme prosesleri geliştirme yönünde büyük çabalar sarf edilmektedir. Bu polimerlerin petrol gibi gittikçe tükenen bir ham madde yerine yenilenebilir kaynaklardan elde edilen kimyasalların kullanılması ile üretilmesi ayrı bir stratejik önem de taşımaktadır.

Aşağıda kimyasal yapısı verilen (Şekil 2.7) PHA'lar ilk defa Lemoigne tarafından *Bacillus megaterium* adlı mikroorganizmanın bünyesinde belirlenmiş ve karakterize edilmiştir (Gilmore ve ark., 1990). Kimyasal formülünde verilen R grubu n-alkil grubudur ve bu grubun türüne göre polimerin ismi belirlenir. Örneğin, R: metil ise, poli(3-hidroksibütirat (PHB)), etil ise poli(3-hidroksivalerat) (PHV), n-propil ise poli(3-hidroksikaproat) (PHC) ismini alır.



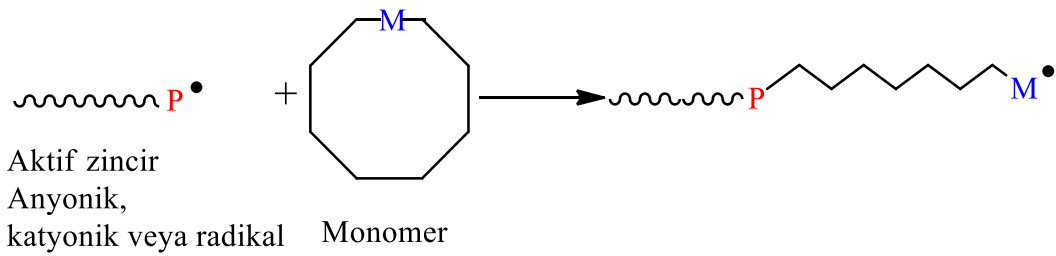
Şekil 2.7 Polihidroksialkanoatların Genel Kimyasal Formülü

PHA'lar içerisinde üzerinde en çok çalışılan dolayısıyla en çok bilgi sahibi olunan üyesi olan PHB, D(-)-3-hidroksibütirik asidin alifatik lineer polimeri olup termoplastik bir polimerdir. Termoplastik özelliği nedeniyle film ya da fiber haline getirilebileceği gibi değişik polimer işleme teknikleri ile de şekillendirilebilir ve dolayısıyla PHB hem sentetik hem de doğal polimerlerin avantajlarını içerir. PHB'nin

en büyük dezavantajı, bugünkü teknoloji ile endüstriyel anlamda üretim maliyetinin sentetik polimerlerinkinden daha yüksek olmasıdır. PHA'ların endüstriyel üretim teknolojilerinin geliştirilmesi ve daha ekonomik yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi amacıyla çok çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Çolak, 2001).

2.3.3 Halka Açılması Polimerizasyonu

IUPAC, halka açılması polimerizasyonunu halkalı monomer kullanılarak halkasız veya daha az halkalı yapı içeren polimer eldesi yöntemi olarak tanımlamıştır. Bazı halka açılma polimerleşmesi katılma polimerizasyonu olarak değerlendirilirken (monomerin büyüyen zincir ucuna eklenmesi), bazıları daha karmaşık mekanizmalarla ilerleyerek bu sınıfın dışında tutulmaktadır. Halka açılması polimerizasyonu, özellikleri kontrol edilebilir ve özgün birçok polimerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Halka açılması polimerizasyonunda kullanılan monomerler genellikle 3-8 üyeli halkalardır. Bu bileşikler halka yapısındayken gergin olup halka açılması ile geriliminin azalmasından kaynaklanan entalpi değişiminin sürükleyici kuvveti ile polimerleşirler. Başka bir deyişle polimerizasyon entalpik olarak yürümektedir. Gerilme sertbestliği olan altı halkalı yapılar bu yöntemle polimerleşmezler. Disülfit, silisyum veya karbonat içeren halkalı yapılarda artan dönme serbestliği doğrusal zincirlerin oluşmasına neden olur. Bu durumda da polimerizasyonda sürükleyici kuvvet entropi artışıdır. Çok genel olarak bir halka açılması polimerizasyonunun büyüme basamağı Şekil 2.8'de verilmiştir.














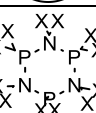

Şekil 2.8 Halka Açılma Polimerleşmesi Büyüme Basamağı Genel Gösterimi

Polinorbornen, polietilen oksit, polisiloksan, naylon-6, polilaktik asit, poliglikolik asit, polietilenimin ve polifosfazen vb. birçok polimer ROP ile endüstriyel olarak hazırlanmaktadır. Son yıllarda farklı sayıda yeni monomerler ve katalizörler kullanılarak kontrollü polimerizasyon ile molekül ağırlığı kontrol edilebilir polimerler elde edilmiştir. Polimerleşmeyi başlatan radikal, anyon veya katyon olabilir. Bazı

halkalı monomerler örneğın; norbornen veya siklooktadien metal katalizörleri kullanarak yüksek moleköl ağırlıklı polimerlere dönüşebilirler. ROP yöntemi biyopolimerlerin hazırlanmasında en fazla kullanılan polimerleşme yöntemidir.

Çizelge 2.1'de polimerizasyonda kullanılan halkalı yapılar ve hangi yöntemle hazırlandıkları verilmektedir (Seçkin, 2015). Halka açılma polimerizasyonu mekanizmaları katyonik (CROP), anyonik (AROP), radikalik (RROP) ve metatez (ROMP) olarak sınıflandırılabilir.

Çizelge 2.1 Bazı Halkalı Monomerler ve Polimerizasyon Tipleri

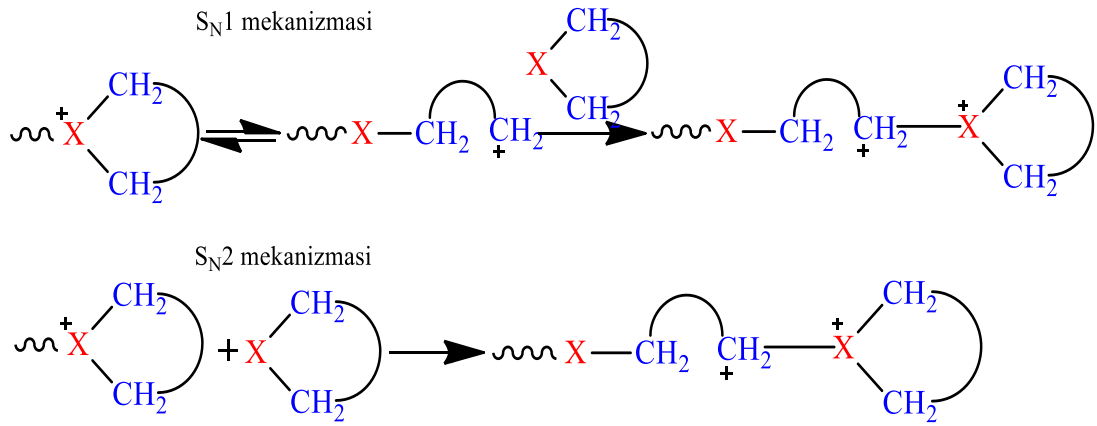
İsim	Yapı	Halka büyüklüğü	Mekanizma
Olefin		4,5,8	Metatez
Eter		3-5,7	Katyonik,Anyonik
Tiyoeter		3,4	Katyonik,Anyonik
Amin		3,4,7	Katyonik
Lakton		4,6-8	Anyonik,Katyonik
Tiyolakton		4-8	Anyonik,Katyonik
Laktam		≥4	Anyonik,Katyonik
Disülfid		≥8	Radikal
Anhidrit		5 ve ≥7	Anyonik
Karbonat		6-8 ve ≥20	Anyonik
Silikon		6,8 ve ≥10	Anyonik,Katyonik
Fosfazen		6	Katyonik
Fosfotit		3,5-7	Anyonik

2.3.3.1 Radikalik Halka Açılma Polimerizasyonu (RROP)

RROP ile monomerlerinden daha düşük yoğunluğa sahip polimerler elde edilebilir. Radikal ROP polimerleşmesi yürütülürken vinil monomerleri de kullanılarak polimerik ana zincir üzerine işlevsel gruplarda eklenebilmektedir. Serbest radikal polimerizasyonunda (vinil polimerizasyonu) kullanılan tüm teknikler radikalik ROP polimerlerinin özelliklerini kontrol etmek için de kullanılmaktadır (Seçkin, 2015).

2.3.3.2 Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu (CROP)

CROP, pozitif yüklü ara ürünler üzerinden yürümektedir. Poliasetaller, 1,3,5-triokzan ve oziran kopolimerleri, politetrahirofur vb. polimerler CROP ile elde edilmektedir. CROP yönteminde bilinen iki tür mekanizma bulunmaktadır. Birincisi, büyüyen zincirin uç kısmında aktif katyonik merkezlerin oluşması ve monomerlerin bu merkez üzerinden katılmasıdır. Halkalı yapıda bulunan 'X' grubu oksijen, kükürt veya azot olabilir. Polimerleşme tepkimesi uygun yan gruplarla kontrol edilebilir. Komşu grup ilişkisi kullanılarak farklı yapılarda mikro yapısı daha iyi tanımlanmış polimerler elde edilmektedir (Seçkin, 2015).



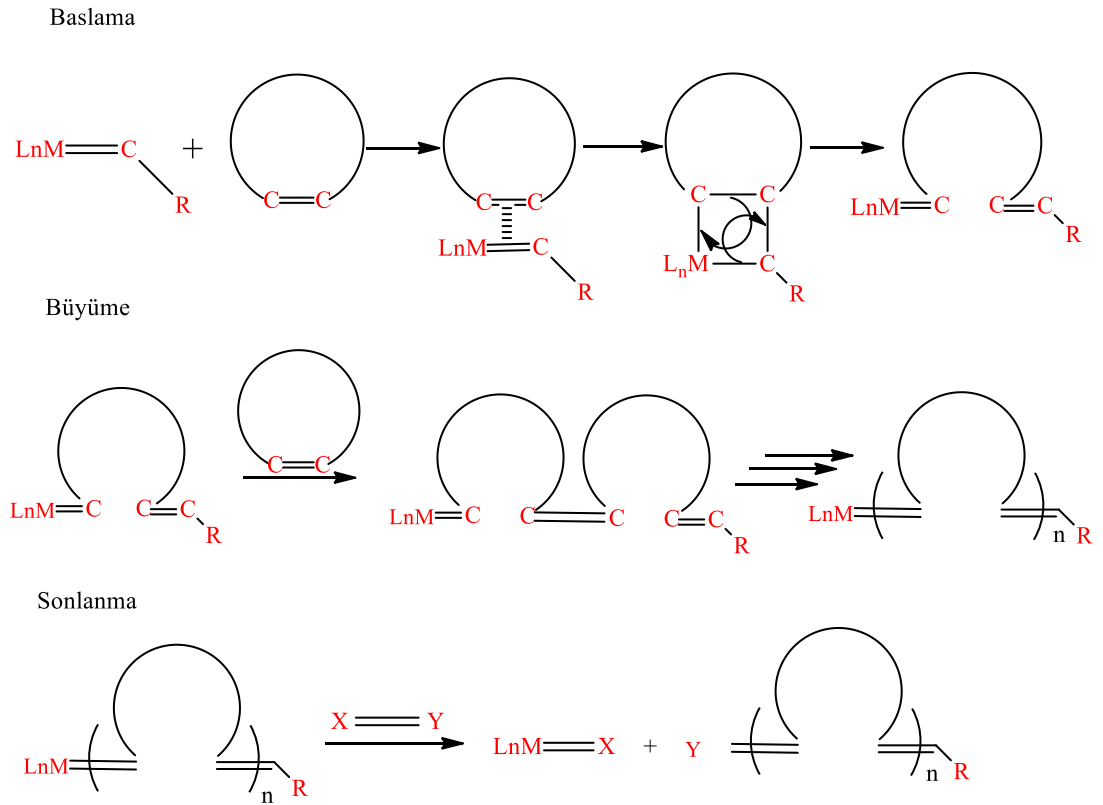
Şekil 2.9 CROP'unda Olası İki Büyüme Mekanizması

CROP tepkimeleri için başlatıcılar Brönsted asitleri (HCl , H_2SO_4 , $HClO_4$ ve $HOSO_2CF_3$), karbenyum iyonları ($R^+ = (C_6H_5)_3C^+$; $(C_6H_5)_2CH^+$ vb.), foto başlatıcılar ve kovalent başlatıcılardır. Başlatıcı olarak Lewis asitleri kullanıldığında heterosiklik monomerin polimerleşmesi için yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duyulmaktadır. Lewis

asidi olarak çoğunlukla BF_3 , BF_3OEt_2 kullanılırken, yardımcı başlatıcı olarak alkil halojenür veya su kullanılır (Seçkin, 2015).

2.3.3.3 Metatez Halka Açılması Polimerizasyonu (ROMP)

Halka açılması metatez polimerizasyonu olefin metatez basamaklı polimerizasyonunun bir türüdür. Reaksiyonun sürükleyici kuvveti, halkalı olefinlerdeki halka gerginliğinin azalmasıdır. Ürünler monodispers ve stereodüzenli polimer ve kopolimerlerdir. Bir çok homojen ve heterojen katalizör sistemi, bu reaksiyon için tasarlanmıştır. Özellikle; W, Mo, Re, Ru ve Ti temelli homojen katalizör sistemleri kullanılmaktadır (Seçkin, 2015). Tipik bir ROMP mekanizması ve basamakları Şekil 2.10'da verilmiştir.

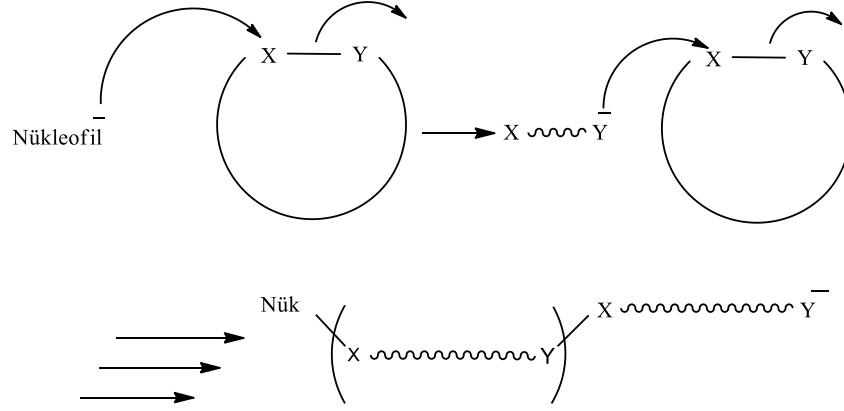


Şekil 2.10 Metatez Halka Açılması Polimerizasyonu Basamak ve Mekanizmaları

2.3.3.4 Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu (AROP)

AROP nükleofilik bir başlatıcıyla meydana gelir. Üç üyeli halka yapılar; epoksit, aziridin ve episülfid anyonik polimerleşme ile kolayca polimerleştirilir. Fonksiyonel gruplar X ve Y ile gösterilmektedir. 'X' grubu çoğunlukla karbon atomudur ve 'Y' grubunun elektron çekici özelliği nedeniyle elektronca fakirleşir ve nükleofilik saldırı

'X' bu atom üzerinden gerçekleşir 'Y' açığa çıkar. Yeni oluşan nükleofil 'X' atomuna tekrar saldırarak polimerleşmeye neden olur (Seçkin, 2015).



Şekil 2.11 Anyonik Halka Açılması Polimerizasyonu (AROP) Genel Mekanizması
 AROP yönteminde kullanılan nükleofilik başlatıcılar; alkil lityum, alkil magnezyum bromür, alkil alüminyum gibi organometalik bileşikler, metal amitler, alkoksitler, fosfinler, aminler, alkoller ve sudur. Polar bağ içeren ester, karbonat, amit, üretan ve fosfatlı gruplar gibi fonksiyonel gruplar içeren halkalı bileşikler AROP ile polimerleştirilebilirler. Böylece, bu yapılarla karşılık gelen poliester, polikarbonat, poliamit, poliüretan ve polifosfat elde edilir.

Poliesterler, halkalı monomer (laktonlar) ve dimerlerin (dilaktitler ve diglikolitler) halka açılması polimerizasyonu ile elde edilebilirler. Genellikle anyonik halka açılması polimerizasyonu (AROP) tercih edilir. AROP organometalik bileşikler, metal amitler, aminler, alkali metaller, alkoksitler, alkoller ve hidrürler gibi nükleofilik bileşikler ile başlatılır. Genellikle 4, 6 ve 7 üyeli laktonlar (β -propiyolakton (4), β -bütirolakton (4), δ -valerolakton (6) ve ϵ -kaprolakton(7)) AROP ile karşılık gelen alifatik poliesterlere dönüştürülürler. Kullanılan başlatıcıya bağlı olarak büyüyen zincir ucu alkoksi veya karboksilat olabilir (Şekil 2.12).



alkoksi uçlu büyüyen zincir



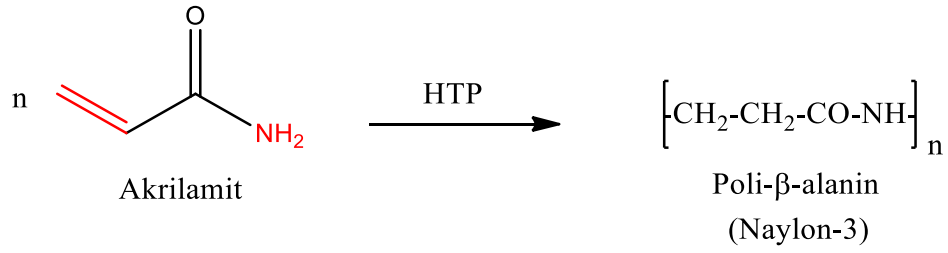
karboksilat uçlu büyüyen zincir

Şekil 2.12 AROP'nda Olası İki Aktif Zincir Ucu Yapısı

Metal oksitlerin başlatıcı olarak kullanıldığı durumlarda moleküliçi ve moleküllerarası transesterleşme reaksiyonları nedeniyle hem verim düşer hem de mol kütlesi dağılımı büyür. Bu dezavantajı önlemek için monomere kovalent olarak bağlanabilecek başlatıcılar kullanılmaktadır. Bunlar p ve d orbitalleri boş magnezyum, kalay, alüminyum, çinko alkoksitleridir. Böylece dar mol kütlesi dağılımı, yüksek verim ve yüksek mol kütlesine sahip poliesterler elde edilebilir (Shen ve ark., 1996a; 1996b; Agarval ve ark., 2000).

2.4 Baz Katalizli Hidrojen Transfer Polimerizasyonu (HTP)

Baz katalizli hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) ilk kez 1957 yılında Breslow vd., (1957) tarafından akrilamitten naylon-3 (poli-β-alanin, poliamit-3) sentezi (Şekil 2.13) için geliştirilmiştir. Breslow vd., (1957) bu çalışmada sadece akrilamit değil, metakrilamit, krotonamit, etilensülfonamit ve metilenbisakrilamit gibi vinil tipi akrilamit türevi monomerlerinde HTP'nu denemişlerdir. t-NaBuO, NaOCH₃ ve NaNH₂ gibi başlatıcılar; hidrokinon, fenil-β-naftilamin ve kinon gibi inhibitörler kullanarak 80-200 °C arasında anyonik katılma polimerizasyonu tepkimelerini yürütmüşlerdir. Akrilamit ve türevlerinden alifatik poliamitler elde edilmesi önemli bir sonuç olup büyüme mekanizması içerisinde karbanyona asidik proton transferi gerçekleşmesi nedeniyle “hidrojen transfer polimerizasyonu” olarak ilk kez literatüre geçmiştir. Çalışmada kullanılan bütün monomerlerin polimerleşme tepkimesi verdiği fakat sadece akrilamitin yüksek mol kütleli polimerini (poli-β-alanin) elde ettiklerini belirtmişlerdir.



Şekil 2.13 HTP ile Akrilamitten Poli-β-Alanin Sentezi

Yokota vd., (1963) N-süstitüye akrilamitlerin (süstitüenler: fenil, benzil, p-tolil, p-anizil, m-klorofenil, p-fenetil ve siklohegzil) HTP'nu çalışmışlardır. N-siklohegzil akrilamit dışındaki monomerlerin hepsinin HTP mekanizması ile karşılık gelen poliamitleri (Poli(N-süstitüye β-alanin)) verdiklerini göstermişlerdir. Iwakura vd., (1967), N-akriloil glisinamit, N-metakriloil glisinamit, N-akriloil alaninamit ve N-metakriloil alaninamit monomerlerinin baz katalizli HTP ile düşük mol kütleli polimerlerin elde edildiğini belirtmişlerdir. Wakui vd., (1967) sinnamitin (β-fenil akrilamit) HTP ile düşük mol kütleli poli(α-fenil-β-alanin) elde edebildiklerini ve gerekçe olarak polimerizasyon esnasında monomere yük transferi olması ve fenil grubunun büyümeye sterik etkisini belirtmişlerdir.

Akrilamit ve türevlerinin HTP'nun mekanizması Trossarelli vd., (1969); Ogata., (1960); Tani vd., (1963) ve kinetiği Nakayama vd., (1968); Rozenberg vd., (2007) detaylıca incelenmiştir. Saegusa vd., (1973) akrilik asitin de HTP ile polimerleşebileceği ve böylece alifatik poliester elde edilebileceğini göstermişlerdir. Saegusa vd., (1975) daha sonra bazı hidroksi alkil akrilatların HTP ile karşılık gelen poli(eter ester)'ler verdiklerini göstermişlerdir. Yamada vd., (1976) akrilik asitin HTP'nu taç eter (18-crown-6) (ko-katalizör) ve potasyum asetat (başlatıcı ve katalizör) varlığında yürüterek polimerinin daha yüksek mol kütleli elde edilebileceğini ortaya çıkardılar. Taç eterlerin reaksiyon ortamındaki başlatıcıdan gelen karşıt iyonu (K⁺) kafesleyerek zincir ucuna katılmanın daha etkin olmasını sağladığını belirttiler.

Iwamura vd., (1999a) N-akriloil-N'-p-tolilüre gibi monomerde iki farklı imit grubu içeren akrilamit türevinin HTP'nu çalışmış ve iki farklı HTP ürününün kopolimerinin elde edilebileceğini göstermişlerdir. Aynı grup başka bir çalışmada (Iwamura vd., 1999b) N-açil akrilamit, N-asetilakrilamit ve N-benzoilakrilamitin HTP ile karşılık gelen polimerleri yaklaşık %40 verimle sentezlemişler ve reaksiyon mekanizmasını

tartışmışlardır. Kobayashi vd., (1992) vinilfosforik asit monoetil esterinin HTP ile karşılık gelen polimerin sentezini sağlamışlar ve polimerizasyon mekanizmasını tartışmışlardır. Kadokawa vd., (2000) trifenilfosfin gibi zayıf bir baz kullanarak iki hidroksil grubu içeren akrilat monomerinin HTP ile aşırı dallanmış poli(eter ester)'ler elde etmişlerdir.

2000'li yıllarla birlikte Rozenberg vd., (2003, 2004a, 2004b ve 2007) hidroksietil akrilat ve hidroksietil metakrilat monomerlerinin HTP'nu geçmişte kullanılan başlatıcılara ek olarak alkali metaller kullanarak da yürütmüş, başlama ve büyüme mekanizmasını detaylı olarak irdeleyen çalışmalar sunmuşlardır. Gur'eva vd., (2007) bir dizi akrilamid türevinin (N, N-dietanolakrilamid, N,N-dietanolmetakrilamid, N-metilolakrilamid ve N-izopropilakrilamid) HTP ile polimerleşebilirliğini, kinetiğini ve mekanizmasını incelemiştir. Ayrıca başlatıcının bağıl miktarı azaldıkça polimerin mol kütlelerinin arttığını sunmuşlardır.

Masamoto, (2000) akrilamidin HTP ile naylon-3 eldesine yeni bir yaklaşım getirerek polimerizasyon ortamına KCl eklenmesinin ve başlatıcının (t-KOBu) ortama daha homojen dağıtılmasının (t-BuOH varlığında) naylon-3'ün daha yüksek mol kütlelerinde sentezlenebileceğini ortaya çıkarmıştır. HTP'nun tarihsel gelişimine bakıldığında önemini hiç yitirmediği hatta yeni gelişmeler ışığında daha da önemli olabileceği ortaya çıkmaktadır.

HTP ile elde edilen polimerlerden en yüksek mol kütlelerine ulaşılması nedeniyle en dikkat çeken naylon-3 olmuştur. Naylon-3 (poli- β -alanin) yüksek amit grubu içeriği nedeniyle kristal derecesi yüksek, alifatik naylonlar içerisinde termal ($T_e = 350$ °C Morgenstein ve Berger, (1992) $T_b = 355$ °C Camino ve Guaita, (1977)) ve mekanik direnci en yüksek (hatta ipek ile yarışabilen Masamoto vd.,(1970) poliamittir. Naylon-3, ısıtıldığında erime tamamlanmadan bozunmaya başlamaktadır. Bu nedenle de eriterek işlenmesi mümkün değildir. Sınırlı sayıda çözücüde (formik asit, trifloroasetik asit, hekzafloroisopropanol, trifloroetanol ve kuvvetli inorganik asitler) çözünmesi çözücüden işlenmesini de sınırlamaktadır.

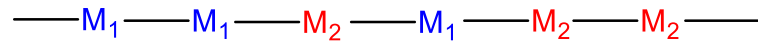
Hidrojen transfer polimerizasyonu verme potansiyeli bulunan iki farklı monomerin aynı anda polimerizasyonunun (kopolimerizasyon) çalışıldığı literatürde tek çalışma vardır (Otsu, 1976). Bu çalışmada, akrilamid referans monomer seçilerek bir dizi

akrilamit türevi (krotonamit, metakrilamit, tiglinamit vb.) komonomer olarak seçilmiş ve kopolimerizasyonları denenmiştir.

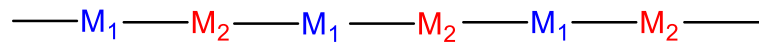
Literatürde “hidrojen transfer kopolimerizasyonu” olarak geçen tek çalışma Kawasaki ve ark., (2001) akrilamit ve ϵ -kaprolaktonun anyonik polimerizasyonudur. Bu çalışmada, poli[akrilamit-ko-(ϵ -kaprolakton)] olarak adlandırılan ürünler farklı akrilamit ve ϵ -kaprolakton oranları ile sentezlenerek önce karakterizasyonu sonra da hidrolitik ve enzimatik bozunurluğu incelenmiştir. Başlatıcı olarak kalsiyum hidrür ve n-bütillityum kullanılmıştır. Kalsiyum hidrürün daha etkin bir başlatıcı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca kopolimerde ester miktarı arttıkça bozunmanın daha hızlı olduğu vurgulanmıştır.

2.5 Kopolimerler ve Kopolimerizasyon

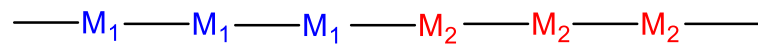
İki farklı monomerin aynı anda polimerleştirilmesi ile elde edilen polimer zincirinde her iki monomerik biriminde bulunması durumunda polimerizasyon yöntemine kopolimerizasyon denir. Kopolimer ise zincirleri kimyasal yapısı farklı iki birimden (M_1 ve M_2) oluşmuştur. Bu iki birimin doğrusal bir polimer zinciri üzerinde diziliş şekillerine göre (rasgele, ardışık veya bloklar halinde) kopolimer farklı mekanik ve termal özellikler sergiler. Bahsi geçen kopolimer tipleri Şekil 2.14’de özetlenmiştir.



Rastgele Kopolimer



Ardışık Kopolimer

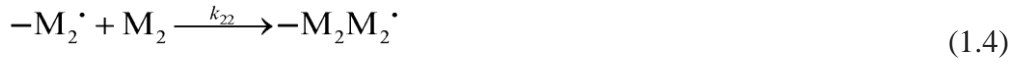


Blok kopolimer

Şekil 2.14 Doğrusal Polimerlerde Kopolimer Türleri

Rastgele kopolimerlerin özellikleri kendini oluşturan birimlerin (M_1 ve M_2) homopolimerlerinin özellikleri arasında olabildiği gibi farklı da olabilir. Ardışık kopolimerin birçok özelliği M_1 ve M_2 homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır. Blok kopolimerler, blokları oluşturan homopolimerlerin özelliklerini yansıtır.

İki farklı monomerin bir arada polimerizasyonu esnasında oluşacak kopolimer türünü ve kopolimerdeki bileşimlerini belirleyen faktör monomerlerin reaktiflik katsayılarıdır. Mayo-Lewis kopolimer eşitliği veya kopolimer eşitliği ile verilirler. Serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimer sentezleniyorsa zincirin büyümesi aşağıda verilen 4 olası reaksiyonla gerçekleşir:



Bu 4 reaksiyondan ilk ikisi ucu M_1 olan zincirlerin sırasıyla M_2 ve M_1 katma reaksiyonlarına aittir. Son ikisi ise ucu M_2 olan zincirlerin sırasıyla M_1 ve M_2 katma reaksiyonlarına aittir. Ayrıca her reaksiyon için hız sabiti ilgili reaksiyonun reaksiyon oku üzerine yazılmıştır.

Monomerlerin tükenme hızları oranı aşağıda verilen eşitlikle ifade edilebilir. Burada verilen r_1 ve r_2 sırasıyla monomer 1 ve monomer 2'nin reaktiflik katsayılarıdır.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad (2.1)$$

Her iki sabit, büyüme hız sabitleri cinsinden aşağıda verilmiştir.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.1a),(2.1b)$$

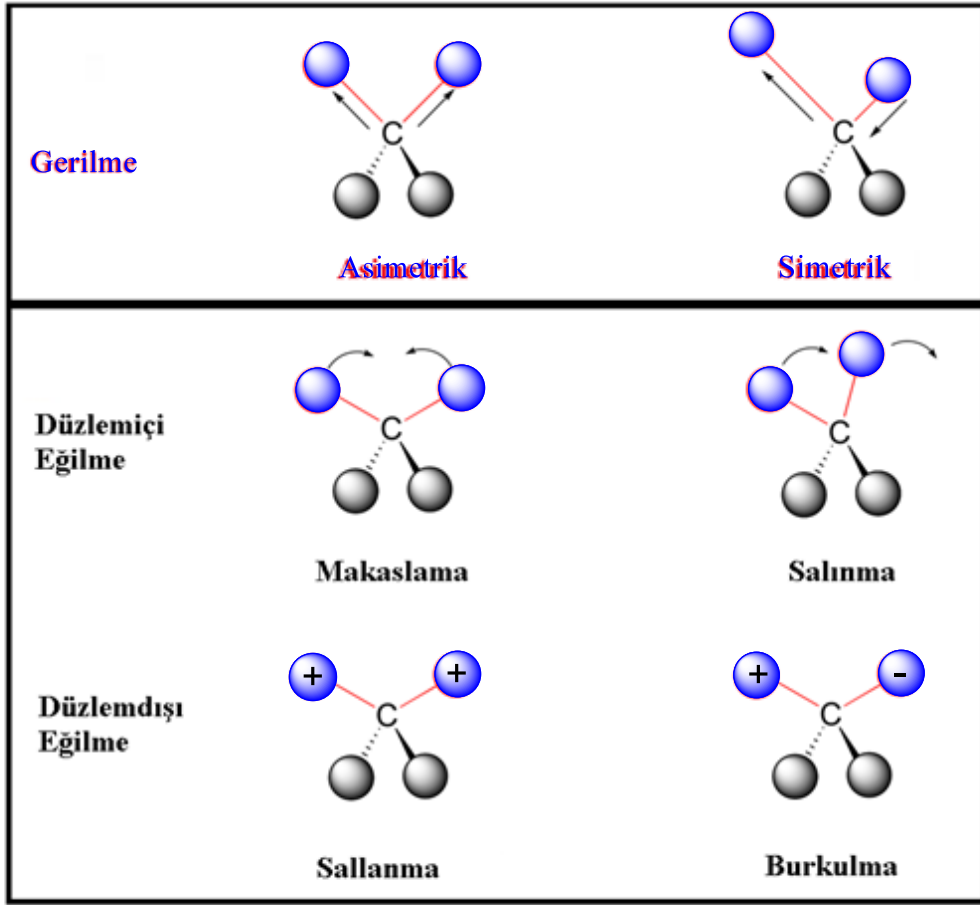
Monomerlerin reaktivite oranları biliniyorsa Mayo–Lewis eşitliği polimerizasyon esnasında kopolimerin her hangi bir andaki bileşimini belirlemekte kullanılabilir. Birçok monomerin reaktivite oranları data el kitaplarında (Data Handbooks) bulunmaktadır (Anonim, 2019).

2.6 Tez Çalışmasında Kullanılan Yöntemler ve Temel Prensipleri

2.6.1 FTIR Spektroskopisi

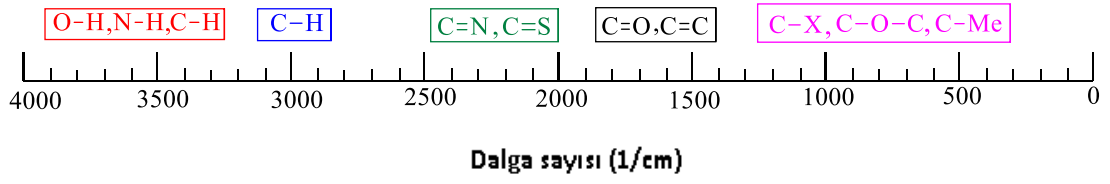
Bileşikleri oluşturan atomlar arasındaki kimyasal bağların uzunluğu ve atomlara göre açıları titreşim hareketleri nedeniyle sürekli değişim halindedir. Bu nedenle bileşiklerdeki atomların birbirine göre konumları tam olarak sabit olmayıp, atomların moleküldeki bağlar etrafında çeşitli titreşim ve dönme hareketleri neticesinde konumları sürekli değişir. Titreşimler gerilme ve eğilme diye tanımlanan iki ana grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ eksenine boyunca atomlar arasındaki uzaklığın sürekli olarak değişmesi söz konusudur ve iki türü vardır; Asimetrik ve simetrik. Eğilme titreşimlerinde ise bağlar arasındaki açının değişmesi ile tanımlanır ve dört türü vardır; Makaslama, sallanma, salınma ve burkulma. Bu altı tür titreşim tipi Şekil 2.15'te şematik olarak verilmiştir.

İkiden fazla atom içeren her molekül şekilde verilen titreşim türlerinin hepsini yapabilir. Ayrıca bu titreşimler bir merkez atomunun bağlarıyla ilgili ise titreşimlerin etkileşimi veya örtüşmesi meydana gelebilir. Etkileşme sonucu mevcut titreşimlerin özelliklerinde de bir değişme meydana gelir (Ersöz, 2010).



Şekil 2.15 Farklı Moleküler Titreşim Türlerinin Şematik Gösterimi

Moleküllerin titreşim enerji seviyelerinin elektromanyetik dalgalar vasıtasıyla uyarılması prensipine dayanan infrared (kızılötesi) spektroskopisi yönteminde 0.75-300 μm arasında dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalar (ışınlar) kullanılır. İnfrared spektroskopisinde yaygın olarak kullanılan bölge 2.5-25 μm ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) dalga boyu arasıdır. Moleküllerin titreşim geçişleri $14000\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığına düşer. Uygulama bölgesi ise genel olarak $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge olup infrared (IR) spektroskopisi ile incelenir (Ersöz, 2010). Şekil 2.16 bazı fonksiyonel gruplara ait absorpsiyon bantlarının dalga boyu aralığını şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.16 Bazı Fonksiyonel Grupların Dalga Boyu Aralığı

Bir molekülün infrared spektroskopisi ile karakterize edilebilmesi için o moleküldeki atomların titreşim veya dönme hareketi yapmaları esnasında molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Titreşim veya dönme hareketi esnasında molekülün dipol momentinde net bir değişim olması durumunda infrared bölge ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir (rezonansa girebilir) ve moleküldeki titreşim hareketlerinden bir tanesinin genliğinde bir değişmeye neden olur. Bu durum sağlandığında gelen ışının absorplandığı (soğurulduğu) ve şiddetinin azaldığı söylenebilir. İnfrared bölgedeki elektromanyetik dalgaların enerjisi atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşim genliklerini artırır. Yani, ışığın soğurulması molekülün titreşim veya dönme enerji düzeylerinde geçişler olmasına neden olur. Yani, molekül infrared spektrumu verir.

İnfrared Spektroskopisi araştırma laboratuvarlarında ve ar-ge laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılan hızlı ve etkin bir karakterizasyon yöntemidir. Kalitatif analiz amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. IR spektrumu pek çok fonksiyonel grup için karakteristik bantlar içermektedir. Böylece spektrumu alınan maddenin hangi fonksiyonel gruplara sahip olduğu ve dolayısıyla yapısı (içeriği) kolaylıkla anlaşılabilir. Molekül yapısında fiziksel veya kimyasal bir değişim gerçekleşirse fonksiyonel grup sayısı, türü ve bunlara bağlı olarak da bantların şiddetinde ve yerlerinde değişiklik meydana gelir. Böylece moleküler yapıdaki değişimde belirlenebilir. Maddelerin içerdiği safsızlıklar genellikle IR spektroskopisi yardımı ile tespit edilebilir. Safsızlık bulunması durumunda alınan spektrum maddenin saf haldeki alınan spektrumu ile karşılaştırılarak safsızlığın varlığı, türü ve miktarı hakkında bilgi sahibi olunabilir. İnfrared spektroskopisi kantitatif analiz için çok hassas bir yöntem değildir.

2.6.2 NMR Spektroskopisi

NMR spektroskopisi organik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında en çok bilgi sağlayan ve en sık kullanılan analitik yöntemdir. Manyetik alanda tutulan ve spini olan

(dönme hareketi yapan) bir atom çekirdeğinin uygun frekanstaki bir radyo dalgası fotonu ile etkileşmesi ilkesine dayanır. Spin kuantum sayısı sıfırdan büyük ($I > 0$) olan çekirdekler NMR aktif çekirdekler olarak nitelendirilir ve NMR spektroskopisinde sinyal verebilir. NMR spektroskopisi, hidrojen (^1H) ve karbon (^{13}C) başta olmak üzere azot (^{15}N), flor (^{19}F) ve fosfor (^{31}P) gibi çekirdek spinine sahip çekirdeklerin bulunduğu moleküllerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılmaktadır.

Kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan) ve elektrik yüküne sahip çekirdekler (^1H , ^{13}C , ^{15}N vb.) kendi manyetik alanını oluşturur. Dönen bu çekirdekler bir dış manyetik alan içine konulduklarında çubuk mıknatıslar gibi davranırlar. Bu çekirdekler kendi manyetik alanları dış alanla aynı doğrultuya ya da dış alana ters doğrultuya yönelirler. Bu durumdayken çekirdeklerden bir kısmı doğru miktarda enerji içeren bir fotonu absorplayarak manyetik alanının doğrultusunu değiştirir. İki hal arasındaki enerji farkı dış manyetik alanın gücüyle (mıknatısın gücü) doğru orantılıdır.

$$\Delta E = h\nu = \gamma h B_0 / 2\pi \quad (3.1)$$

Eşitlikteki γ , jromanyetik orandır ve her atom için farklı değeri olan bir sabittir (H , için $26753 \text{ s}^{-1}\text{gaus}^{-1}$). Örneğin, 14092 gausluk bir alan içinde proton manyetik alanının doğrultusunu tersine çevirmek için 60 MHz frekansa sahip bir fotonun absorblanması gerekir. Bir molekülde bulunan bütün çekirdekler aynı manyetik alan içinde aynı miktarda enerji absorplayarak manyetik alanlarının yönünü değiştirirlerdi (rezonansa girselerdi) NMR spektroskopisi yöntemi ile çok fazla bilgi sağlanamazdı. Çekirdekler, onları dış manyetik alanın etkisinden koruyan elektronlarca sarılmışlardır. Elektronlar, dış manyetik alana zıt yönde bir uyarılmış manyetik alan yaratarak dış alanın etkisini azaltırlar. Yani, kimyasal çevrelerine bağlı olarak moleküllerdeki çekirdekler değişik miktarlarda perdelenirler. Elektronların bu etkisine “perdeleme etkisi” denir. Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine “kimyasal kayma” denir. Örneğin, perdelenmemiş bir çekirdeğe oranla elektronlarla sarılmış (perdelenmiş) bir çekirdeği rezonansa getirmek için (absorblanan fotonun frekansı sabit kalma şartıyla) manyetik alanın şiddetini arttırmak gerekir. Bu nedenle NMR spektroskopisi yöntemi ile bir molekülün spektrumu kaydedilirken fotonun enerjisi sabit tutularak dış manyetik alan taraması yapılarak analizi yapılan çekirdeğin tüm çeşitlerinin rezonansa getirilmesi sağlanır. Böylece numunedeki tüm çekirdekler

hakkında bilgi sahibi olunur. Ya da dış manyetik alan sabit tutulur ve fotonun enerjisi değiştirilerek spektrum kaydedilir. NMR spektrumu incelenirken dört farklı açıdan değerlendirme yapılır: (i) Birbirinden bağımsız sinyallerin sayısı manyetik olarak birbirinden farklı kaç çeşit çekirdek olduğunu gösterir. (ii) Sinyallerin pozisyonu (kimyasal kayma değerleri) çekirdeğin ne miktarda perdelendiğini gösterir. (iii) Her bağımsız sinyalin şiddeti o tip çekirdeğin numunede bulunurluğu hakkında bilgi verir. (iv) Birbirinden bağımsız her sinyalin şekli (tekli, ikili, üçlü, çoklu vs.) komşu atomların neler ve ne kadar oldukları hakkında bilgiler verebilir (Erdik, 2010).

Örneğin, bir proton NMR ($^1\text{H-NMR}$) spekturumu; i) molekülde kaç çeşit proton (hidrojen atomu) olduğu, ii) bu protonların türü (aromatik, alifatik, olefinik vb.), iii) her tür protonun bağlı olduğu atomun komşu gruplarındaki proton sayısı, iv) her proton türünün bağlı miktarları hakkında bilgi verir. NMR analizi ile bir bileşiğin kimyasal yapısı, stereokimyası ve saflığı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bir karışımın bileşimi, bir polimerin bileşimi, düzeni (taktisitesi) ve ortalama mol kütlesi de tayin edilebilir. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak moleküllerde meydana gelen yapısal değişikliklerinde takip edilmesi mümkündür (Erdik, 2010).

CW tekniği (sürekli dalga) ile çalışılan NMR cihazlarında 10-50 mg madde, FT tekniği (Fourier Transform) ile çalışılan cihazlar için ise 1 mg madde analiz için yeterlidir. Numune uygun bir çözücüde tamamen çözünerek hazırlanır ve yaklaşık 0.5 mL çözelti çapı 5 mm uzunluğu 18 cm olan NMR tüplerine koyulur. Genellikle döteryumlanmış çözücüler (D_2O , CDCl_3 , $\text{d}_6\text{-DMSO}$ gibi) tercih edilir.

NMR spektrofotometresi dört ana bölümden oluşur; i) Kutup uçları arasında yüksek derecede homojen manyetik alan içeren mıknatıs, ii) Radyo frekans vericisi, iii) Radyo frekans alıcısı ve iv) Kaydedici

Numune (NMR aktif çekirdek içeren herhangi bir bileşik) homojen manyetik alan içerisine koyulur. Daha homojen bir alan elde etmek için numune döndürülür. Manyetik alanda çekirdeğin dönme enerji düzeylerinde yarıma (Zeeman etkisi) meydana gelir. Radyo frekans vericisi farklı frekanslarda (enerjilerde) radyo dalgasını numune üzerine gönderilir. Radyo frekans vericisinin gönderdiği dalgaın enerjisi rezonans koşulunu sağladığı zaman enerji absorplanır. Böylece kaybolan enerji radyo

frekans alıcısı tarafından ölçülerek kaydedici tarafından sinyal olarak kaydedilir (Erdik, 2010).

2.6.3 Elementel Analiz

Karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen doğada bulunurlukları yüksek olan elementlerdir. Özellikle organik moleküllerde bu elementlerin en az ikisi bulunmaktadır. Katı ve sıvı haldeki bileşik veya karışımlardaki bu elementlerin bağıl miktarları elementel analiz cihazı ile belirlenebilir. Birkaç miligram örnek analiz için yeterlidir ve analiz dakikalar içerisinde tamamlanabilmektedir. Cihaz, temel olarak otomatik örnek alıcı, yakma reaktörü, kromatografik kolon ve TCD (termal iletkenlik dedektörü) dedektörden ibarettir. Analiz sürecinde, kalay kapsüllerindeki analiz örneği 1500 °C'ye kadar ulaşabilen fırınlarda saf oksijen ile yakılır. Oluşan yanma ürünleri (N_2 , NO_x , H_2O , SO_2 , O_2 ve CO_2) yüksek saflıktaki helyum gazı ile taşınır. İndirgenme bölgesinde bulunan bakır katalizör sayesinde artan oksijen tutulur. Ayrıca azot oksitleri azot gazına indirgenir. Buradan geçen gaz karışımı (N_2 , H_2O , SO_2 ve CO_2) kromatografi kolonlarına taşınır. Her bir kolonda farklı türler tutularak termokondüktif dedektör vasıtasıyla miktarları belirlenir. Her bir gazın miktarı ile orantılı elektrik sinyali elde edilir. Bu sinyaller ilgili elementin örnekteki bağıl oranları ile orantılıdır. Elementel analiz ilaç, plastikler, reçineler, lastikler, endüstriyel ürünler, jeoloji, gıda, tarım, biyoteknoloji ve yakıtlar gibi çok farklı alanda uygulama alanı bulmuştur (Thompson, 2008).

2.6.4 MALDI Kütle Spektrometri

MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) kütle spektrometri, lazer kaynağından gelen ışığın polimer moleküllerini parçalamak yerine matrisin uçucu hale getirilmesinde kullanıldığı yumuşak bir iyonizasyon tekniği kullanmaktadır. Kullanılan matris ultraviyole ışığı emici özelliktedir. Matris ve polimer, uygun bir çözücü içinde moleküler seviyede karıştırılır. Numune-matris karışımı, numune bölmesine yerleştirilir ve vakum uygulanır. Çözücü buharlaşır. Pulsu lazer ışını uygun frekansa ayarlandığında, lazer ışınını absorblayan matris polimer moleküllerini yüklü hale de getirerek buhar fazına taşır. TOF (time-of-flight) analizöründe, bir numuneden çıkan bütün moleküller düzgün elektrik alan içerisinde kütleleri ile ters orantılı hızla sürüklenme borusundan aşağı hareket ederler. Daha küçük iyonlar detektöre daha büyük iyonlardan daha kısa sürede ulaşır. Akıntı tüpünün sonunda birbirinden ayrılmış

iyon fraksiyonları, her bir iyon grubunun çarpmasını bir sinyale dönüştüren uygun bir kayıt cihazı tarafından tespit edilir. Üretilen sayısal veri bir TOF kütle spektrumu verecek şekilde kaydedilir. TOF kütle spektrumu, sinyalin zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmesidir. Kütlesi m ve yükü z olan bir molekülün belli bir mesafeyi katetmek için uçuş zamanı $(m/z)^{1/2}$ ile orantılıdır. Bu ilişki iyonların kütlelerini hesaplamak için kullanılır (Jagtap ve Ambre, 2005).

MALDI-MS'in en önemli avantajlarından biri, oligomerlerin kromatografik tekniklerle bağıl moleküler ağırlıklarının elde edilmesinin aksine mutlak moleküler ağırlıklarının tespit edilebilmesidir. Yani, MALDI MS mutlak bir yöntemdir. MALDI-MS, hız ve sağladığı bilgi açısından diğer geleneksel moleküler ağırlık belirleme teknikleriyle elde edilenden çok daha üstündür. MALDI-MS, solvent veya kolon uyuşmazlıkları nedeniyle GPC yöntemleriyle karakterize edilmesi zor olan malzemeleri analiz etmek için kullanılabilir. Dahası, GPC düşük moleküler ağırlıklı bölgelerde (<20 kDa kütlelerinde) iyi performans göstermezken, MALDI MS bu kütle aralığında çok etkili bir şekilde çalışır. MALDI MS ile moleküler ağırlık ortalamaları (M_n ve M_w), polidispersite, tekrar birimlerinin kütlesi ve son grup analizi aynı anda yapılabilir. MALDI, 200000 Da dan daha düşük polimerlerin moleküler ağırlığını belirlemek için kullanılabilir (Jagtap ve Ambre, 2005).

MALDI-MS yöntemi ile polimer analizi yaparken örnek hazırlama, çözücü ve matris seçimi en çok dikkat edilmesi gereken konulardır. Çözücü, polimer zincirlerini tamamen birbirinden ayıracak şekilde (derecede) iyi çözücü olmalıdır. Seçilen matris çözünme ile ayrılan polimer zincirlerinin birleşmelerini önlemelidir. Matris iyonlaşmada kullanılan lazer ışığını absorbe etmeli, gaz fazına geçildiğinde bu enerjiyi polimer zincirine aktarmalı ve iyonlaştırmalıdır. .

MALDI-MS, yeni sentezlenen bir polimerin kimyasal yapısı, ortalama mol kütleleri ve dağılımı, uç-grubunda hangi kimyasal yapılar olduğu, içerdiği safsızlığın ne (neler) olduğu gibi bilgiler sağlar (Jagtap ve Ambre, 2005).

2.6.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), analiz edilen örneğin ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken herhengi bir fiziksel veya kimyasal olay sonucunda aldığı ya da verdiği enerji miktarını belirleyebilen en sık kullanılan

termal analiz yöntemlerinden bir tanesidir. Hem endüstriyel rutin analizlerde hem de araştırma faaliyetlerinde malzeme karakterizasyonunda kullanılmaktadır.

DSC, bir örnek ve bir referansın aynı anda uygulanan bir sıcaklık programı ile belli bir hızda ısıtılmaları, soğutulmaları veya sabit sıcaklıkta tutulmaları esnasında uğradıkları değişimlere eşlik eden ısı alış verişlerini sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçen termoanalitik tekniktir. Analiz boyunca örnek ve referans yaklaşık aynı sıcaklıkta kalmalarına rağmen aldıkları/verdikleri enerji farklılık gösterir. Bu farklılıklar, DSC termogramının oluşmasını sağlar.

Çalışma prensipi göz önüne alındığında iki tip DSC vardır: güç dengeli DSC ve ısı akışlı DSC. Güç dengeli DSC’de, numune ve referans farklı ısıtıcılar ile ısıtılırken örnekte meydana gelen bir termal olay nedeniyle oluşacak sıcaklık farkını ortadan kaldırmak için (sıcaklıklarının eşit kalması için) az veya fazla enerji verilir. Bu az veya fazla enerji (enerji farkı) örnekte gerçekleşen olayın entalpisine eşittir.

Isı akışlı DSC’de, numune ve referans aynı fırın içerisinde bulunur. Her iki hücre birbirini ile bağlantılıdır. Eğer örnekte meydana gelen bir termal olaydan kaynaklı olarak iki hücre arasında bir sıcaklık farkı meydana gelirse bu farkı sıfırlayacak ısı transferi hücreler arasında meydana gelir ve bu fark kaydedilir. Bu fark ilgili termal geçişin entalpisine eşittir.

DSC ile analiz için birkaç mg örnek yeterlidir. Genellikle alüminyumdan yapılan örnek kapları kullanılır ve tek kullanımlıktırlar. Cihazın kalibrasyonu için düşük erime noktasına sahip indiyum metali kullanılır. Genellikle ısıtma hızı olarak 10 °C/dk. seçilir. İnert atmosfer (azot veya argon) içerisinde örneğin ısıtılması sağlanır. Örneğe uygulanacak ısıtma/soğutma programı (ısıtma/soğutma hızı, bekleme süresi vs.) belirlendikten sonra bilgisayar kontrollü olarak analiz başlatılır.

DSC, polimer, ilaç, metaller, sıvı kristaller, besin maddeleri ve hammadde analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Isıtılan bir maddede meydana gelebilecek camsı geçiş sıcaklığı, erime, süblimleşme, faz değişimi, ısı kapasitesi değişimi, korozyon, oksitlenme/indirgenme, termal kararlılık, adsorpsiyon, desorption, termal bozunma, kürlenme gibi birçok fiziksel ve kimyasal değişimler kalitatif ve kantitatif olarak belirlenebilir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, erime ve kristallenme sıcaklığı ve entalpileri, bileşimleri, kristal derecesi, termal bozunma

sıcaklığı, çapraz bağlanma davranışı, içerdiği safsızlıklar ve çözücü kalıntıları incelenebilir. Benzer şekilde, sıvı kristallerde meydana gelen faz geçişleri (katı-sıvı, katı-anizotropik sıvı vb.) çok küçük entalpi değişimlerine eşlik eder ve ancak DSC gibi bir yöntemle belirlenebilir. Saflığın çok önemli olduğu (ilaç veya ilaç hammaddesi gibi) maddelerin DSC analizinde erime pikinin konumu ve şekli saflığı hakkında bilgi verir (Speyer, 1994).

2.6.6 Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Örnek kütesinin veya kütle yüzdesinin, zamana veya sıcaklığa karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

Termogravimetri için kullanılan modern bir cihaz başlıca aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır: (1) Duyarlı bir analitik termo terazi, (2) Fırın, (3) İnert veya reaktif gaz atmosferi temin etme sistemi, (4) Cihaz kontrolü ve veri değerlendirilmesi için mikro bilgisayar/mikro işlemci. Terazi: En fazla tercih edilen termo terazi kütlesi 5-20 mg aralığında çalışandır. Fırın: Termogravimetride kullanılan fırınların çoğunda sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 1500 °C'a kadar uzanır. Fırının ısıtma ve soğutma hızları, sıfırdan biraz daha büyük değerden 200 °C/dk. kadar bir aralık içinde seçilebilir. Azot veya argon gazı ile numunenin yükseltgenmesi (oksitlenmesi) önlenir. Bazı analizlerde deney esnasında gaz değişikliği istenebilir.

Termogravimetrik yöntemler, sıcaklık değişiminin numune kütesinde değişim oluşturması nedeni ile büyük ölçüde bozunma ve yükseltgenme (oksidasyon) reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi işlemlerle sınırlıdır. Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, çeşitli polimer ürünler için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanımlamalarında da kullanılabilir.

TGA analizi yaparken birkaç mg örnek alınması, örneğin örnek kabına ince bir tabaka oluşturacak şekilde yerleştirilmesi, inert atmosferde çalışılması ve ısıtma hızının 5-20 °C/dk olarak seçilmesi önemlidir. Gerektiğinde hava atmosferinde de TGA analizi

yapılabilir.TGA, malzemelerin termal kararlılığı, oksitlenmeye direnci, bileşimi, bozunma kinetiği, nem veya uçucu madde içeriği gibi konularda bilgi sağlar (Brown, 2004).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Akrilamit (Acros, %99+) asetonda tekrar kristallendirildi. Oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu. β -bütirolakton (Sigma-Aldrich, %98) kalsiyum hidrür üzerinde vakumda (2 mmHg) destile edildi. Kalsiyum hidrür (Sigma-Aldrich, %99.99), TEMPO (Acros Organic, %98), sodyum tersiyer bütoksit (Sigma-Aldrich, %97), dietileter (Sigma-Aldrich, %99.7), 15-taç-5-eter (Sigma-Aldrich, %98) ve Aseton (Macron Fine Chemicals, %99.9) ticari olarak elde edildi.

3.1.2 Kullanılan Basit Laboratuvar Cihazları

Paralel reaksiyon istasyonu (Radley Carousel 6 plus), analitik terazi (Kern), fanlı etüv (MMM Medcenter), vakum etüvü (Nüve), rotari evaporator (Heidolph), muhtelif süzme sistemleri, desikatörler, çift yollu manifold sistem, ultrasonik banyo, vortex ve argon tüpü.

3.2 Yöntem

3.2.1 Polimerizasyon

Tez çalışması kapsamında, akrilamit ve β -bütirolakton monomer olarak kullanılarak hidrojen transfer (ko)polimerizasyonu mekanizmasına uygun olarak farklı bileşimlerde kopolimerler sentezlenmiştir. Kuvvetli bir baz olan tBuONa (sodyum tersiyer bütoksit) başlatıcı (aynı zamanda katalizör), 15-taç-5 eter kokatalizör, TEMPO (2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloksi) radikal polimerizasyon inhibitörü olarak kullanılarak argon atmosferinde birkaç gün 90 °C’de sürdürülmüştür.

Paralel sentez sistemi ile 6 farklı reaksiyonu aynı anda aynı koşullarda (sıcaklık, karıştırma hızı, ortak argon akışı, özdeş reaksiyon kapları vs.) yapılabilmektedir. Böylece farklı monomer beslemeleri ile aynı anda çalışıldığında elde edilecek monomer beslemesi-kopolimer bileşimi ilişkisi klasik sentez sistemlerine göre daha güvenilir olmuştur.

Beş farklı monomer bileşimi (örneğin akrilamit oranları mol olarak %10, 25, 50, 75, 90) ile sentez planlanmıştır. Akrilamit ve β -bütirolakton için uygulanan sentez koşulları özetle Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde beş farklı akrilamit/ β -bütirolakton besleme oranlarında başlatıcı olarak tBuONa ve inhibitör

olarak TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy) kullanılmıştır. Kokatalizör olarak sodyum iyonları için etkin olan 15-taç-5 eter kullanılmıştır. tBuONa, HTP ile sentez çalışmalarında en sık kullanılan başlatıcı olması nedeniyle ve 15-taç-5 eter ise polimerizasyon esnasında sodyum iyonlarını kafesleyerek aktif uca etkin katılmayı sağladığından kokatalizör olarak kullanılmıştır. Polimerizasyon sıcaklığı (90 °C), ancak yüksek kaynama noktalı aprotik çözücü (DMF, DMA, DMSO gibi) kullanımı zorunlu kılmaktadır. Bu nedenle sentezlenecek polimerlerin biyolojik ortamlarda kullanılacağı göz önüne alınarak kütle polimerizasyonu (çözücüsüz) çalışılmıştır.

Çizelge 3.1 Kopolimerizasyon Reaksiyonları İçin Uygulanan Sentez Koşulları

Örnek	X_{M1}	X_{M2}	İnhibitör	Verim
%90 β-BL	0.10	0.90	TEMPO	83.1
%75 β-BL	0.25	0.75	TEMPO	73.4
%50 β-BL	0.50	0.50	TEMPO	68.2
%25 β-BL	0.75	0.25	TEMPO	68.7
%10 β-BL	0.90	0.10	TEMPO	88.9

X_{M1} : Akrilamit mol kesri; X_{M2} : β -bütirolakton mol kesri; Başlatıcı ve taç-eter miktarı toplam monomer mol sayısının %1'i; İnhibitör miktarı ise toplam monomer mol sayısının %0.1'i olarak uygulanmıştır.

Birkaç günlük reaksiyon sonunda tamamen katılaştıran veya manyetik karıştırıcı ile karıştırılmayacak kadar viskoz olan karışımlar için reaksiyonun tamamlandığı düşünülerek asetik asit ile asitlendirilmiş dietil eter reaksiyon karışımına eklenerek polimerizasyon sonlandırılmıştır. Oluşturulan karışımlar manyetik karıştırıcıda gece boyunca karıştırıldıktan sonra uygun gözenekli Gooch korzesinden vakum pompası yardımıyla süzülmüştür. Kroze içerisinde kalan kısım vakum etüvünde oda sıcaklığında bir gece kurutularak tartılmış ve verim hesaplanmıştır. Dietil eterde çözünen kısımlar analiz edildiğinde reaksiyona girmeyen monomer, oligomerler ve başlatıcı kalıntıları tesbit edilmiştir.

3.2.2 Karakterizasyon

Polimerik ürünlerin yapısal karakterizasyonu; FTIR, $^1\text{H-NMR}$, TGA, DSC, MALDI-MS ve elemental analiz ile yapılmıştır.

FTIR spektrumu Shimadzu IRAffinity-1 kullanılarak ATR tekniği ile 750-4000 cm⁻¹ aralığında 32 tarama ile kaydedilmiştir. FTIR verileri Shimadzu şirketinden tedarik edilen Shimadzu IRSolution 1.50 kullanılarak işlenmiştir.

NMR analizi için polimerler ozelteleri ozücü olarak CDCl₃, formik asit/ CDCl₃, trifloroasetik asit/ CDCl₃ veya dötoro trifloroasetik asit (d-TFA) kullanılarak hazırlanmıştır. ¹H-NMR spektrumları Bruker AVANCE III 400 MHz NMR Spektrometresi kullanılarak 0-12 ppm aralığında kaydedilmiştir. NMR verileri MestRe Nova 6.0.2-5475 yazılımı kullanılarak işlenmiştir.

Elementel Analizler, Elementar marka Vario Micro Cube model cihaz ile karbon, hidrojen ve azot yüzdelerinin belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir.

Ortalama mol kütle ve dağılımı MALDI-MS TOF tekniği ile belirlenmiştir. MALDI kütle spektrumları, 337 nm de çalışan bir azot UV-lazeri bağlanmış Voyager-DE™ PRO MALDI-TOF (Applied Biosystems, USA) ile kaydedilmiştir. Spektrumlar doğrusal ve pozitif iyon modu ile ortalama 500 atım yapılarak elde edilmiştir. MALDI matrisi olarak 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) kullanılmıştır. Matris, THF:ACN karışımında (1:1, v/v) 20 mg/mL derşiminde hazırlanmıştır. Katyonaştırma ajanını (LiTFA, 10mg/mL THF) matris ozeltisine toplam ozeltinin 1.0 % (v/v) olacak şekilde eklendi. 1.0 µL örnek MALDI hedefine damlatılmıştır. Hava ile kurutulan örneğin analizi gerçekleştirilmiştir.

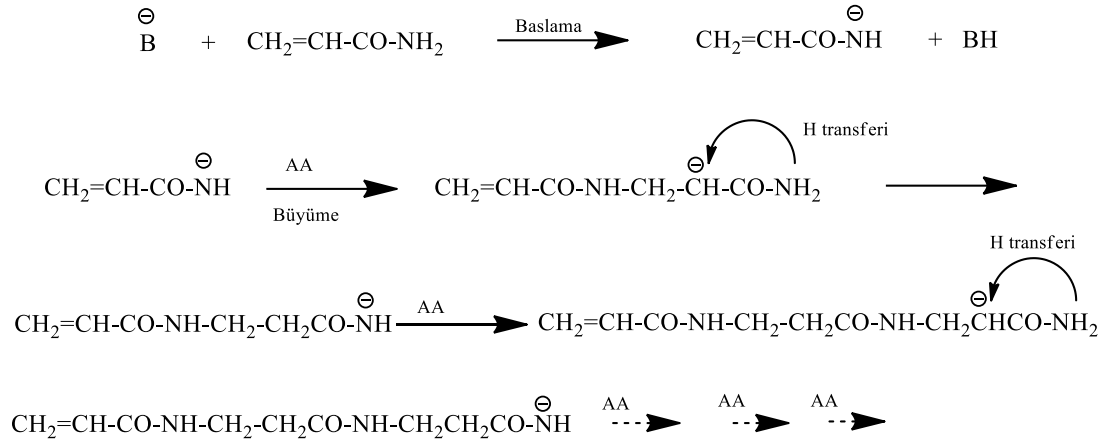
Termal analizler, TA Instruments Q2000 ve Q600 kullanılarak azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. İlk önce örneklerin TGA analizi yapılarak bozunma sıcaklığı belirlenmiştir. Daha sonra ise diferansiyel taramalı kalorimetre ile analiz yapılırken öncelikle 110 °C'ye çıkılarak uçucu maddeler uzaklaştırılmıştır. Ani soğutma ile (quenching) -80 °C'ye inilmiştir. İkinci tarama -80 °C'den başlatılarak polimer bozunma sıcaklığına kadar sürdürülmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Poli(akrilamit-ko- β -bütürolakton) Kopolimerlerinin Sentezi

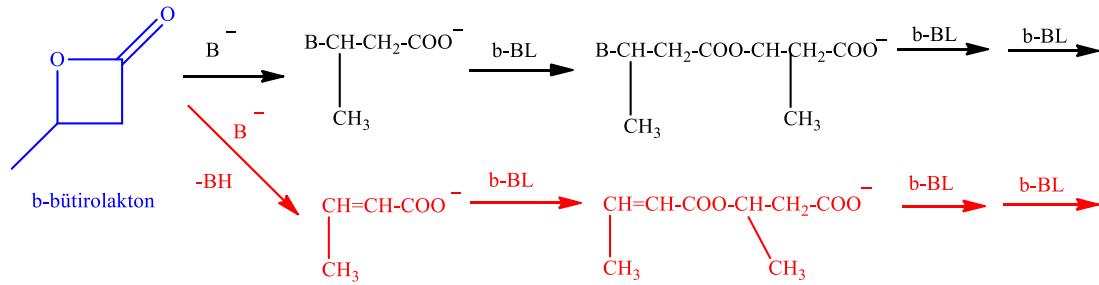
Beş farklı besleme oranında akrilamit ve β -bütürolakton içeren (%90 β -BL, %75 β -BL, %50 β -BL, %25 β -BL ve %10 β -BL mol olarak) karışımların sodyum tersiyer bütoksit (tBuONa) başlatıcısı ile kütle polimerizasyonu yürütülmüştür. Polimerizasyon tepkimeleri 90 °C sabit sıcaklıkta ve paralel olarak yürütülerek karışımın tamamen katı veya manyetik balığın dönmesini engelleyecek kadar viskoz olması beklendikten sonra sonlandırılmıştır. Sonlandırma için reaksiyon karışımına asetik asit ile asitlendirilmiş dietil eter eklenmiştir. İlk önce vorteks ile çalkalanan karışım daha sonra manyetik karıştırıcı ile gece boyu karıştırılmıştır. Açık sarı hal alan ve ether fazında tamamen dağılan ürün süzülerek vakumda kurulmuştur. Tartılarak herbir kopolimer sentezinin verimleri hesaplanmış ve Çizelge 3.1'de verilmiştir. Genel olarak %70-90 arasında verimle ürünlerin elde edildiği söylenebilir. Reaksiyonda kullanılan toplam monomer kütlesi baz alınarak hesaplanan verimlerden de anlaşılacağı gibi bir miktar monomer ya hiç polimerleşmemiş ya da oluşan çok küçük zincirler eter ile yıkama esnasında çözünerek uzaklaştırılmıştır. Eterde çözünmeyen kısımların hedeflenen kopolimerler oldukları düşünülerek yapısal ve termal analizleri yapılmıştır.

Alkali metal alkoksitleri, grignard bileşikleri, alkali bazlar ve benzeri nükleofilik başlatıcılar varlığında inert atmosferde akrilamit'in hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) mekanizması ile poli(β -alanin) (nylon-3) verdiği bilinmektedir (Breslow, 1957). Polimerizasyonun başlama ve büyüme basamağı aşağıda Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Akrilamit'in HTP Başlama ve Büyüme Mekanizması

Benzer şekilde β -bütirolakton nükleofilik bileşikler varlığında anyonik halka açılması polimerizasyonu (AROP) mekanizması ile karşılık gelen poli(β -bütirolakton) vermektedir. Polimerizasyon başlama ve büyüme basamağı Şekil 4.2'de verilmiştir. Başlatıcının bazlık ve nükleofilik gücüne bağlı olarak iki farklı mekanizma önerilmiştir (Kurcok, 1991). Çalışmamızda nükleofilik gücü düşük ve kuvvetli bir baz olan tBuONa başlatıcı olarak kullanıldığı için başlama basamağında β -karbonundan hidrojen koparılması ve çift bağ oluşumu ile ilerleyen mekanizmanın gerçekleştiği öngörülmektedir.



Şekil 4.2 β -Bütirolakton'un AROP Başlama ve Büyüme Mekanizması

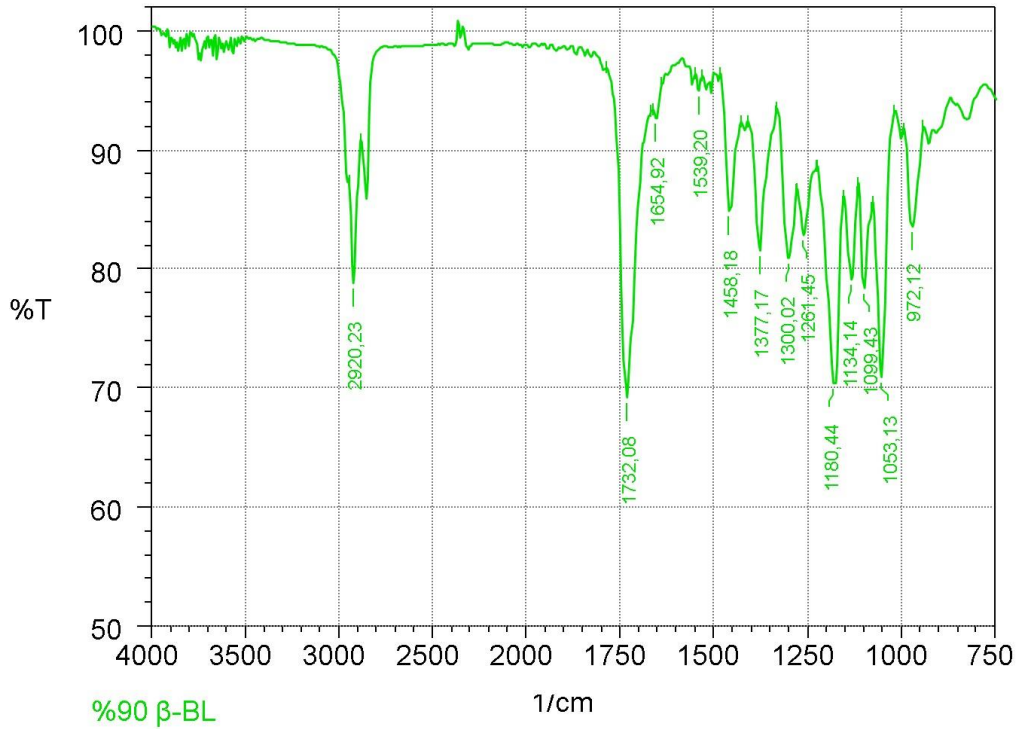
4.2. Poli(akrilamit-ko- β -bütirolakton) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

Dietil eter içerisinde çözünmeyen reaksiyon ürünlerinin karakterizasyonu sırasıyla FTIR, $^1\text{H-NMR}$, elementel analiz, MALDI-MS, DSC ve TGA analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

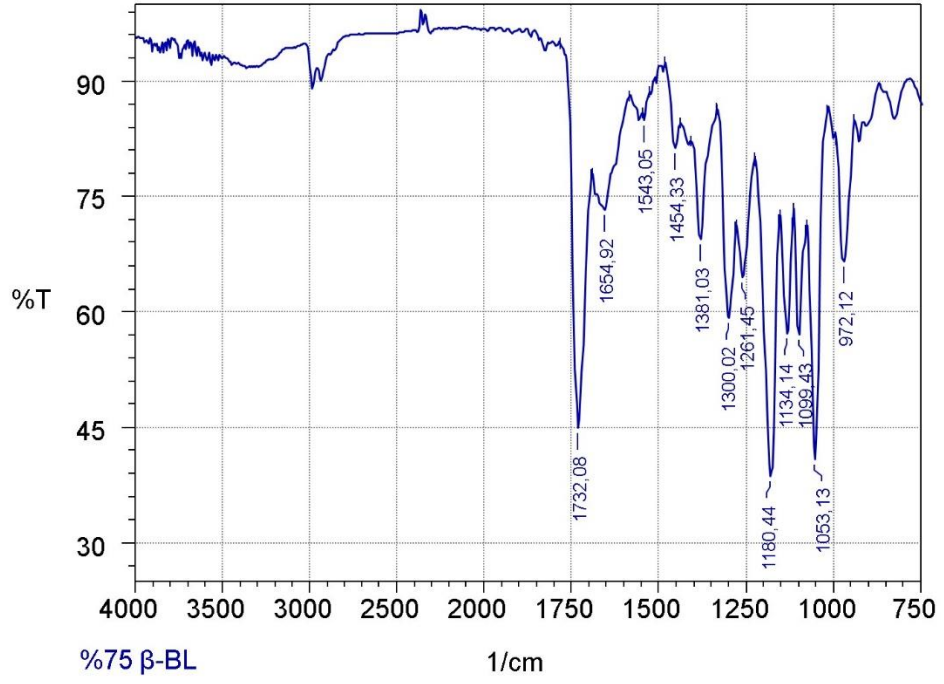
4.2.1 FTIR Spektroskopisi

FTIR spektroskopisi organik bileşiklerin kalitatif analizinde en hızlı, ucuz ve kolay yöntem olması nedeniyle en sık kullanılan yöntemdir. Çalışmamızda farklı monomer

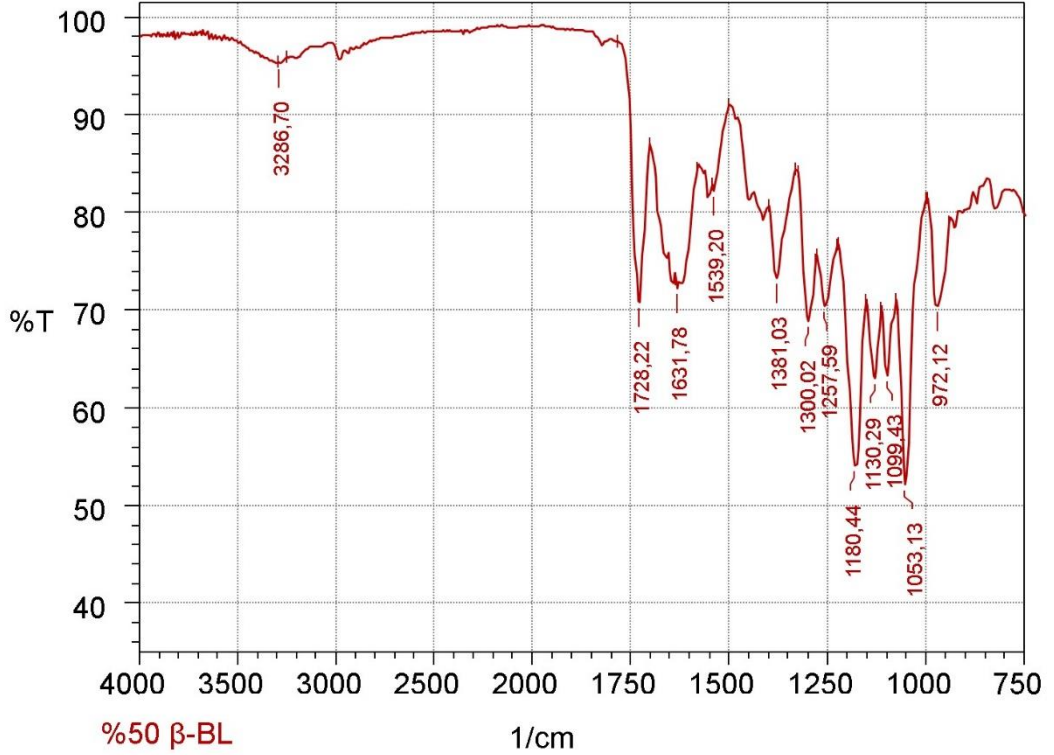
besleme oranları (%90, 75, 50, 25 ve 10 β -BL) kullanılarak sentezi ve izolasyonu gerçekleştirilen ürünlerin amit (β -alanin) ve ester (bütirolakton) birimleri içerip içermediği öncelikle FTIR spektrumlarının kaydedilmesi ile belirlenmiştir. Şekil 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7 sırasıyla %90, 75, 50, 25 ve 10 β -BL beslemesi ile sentezlenen kopolimerlere ait FTIR spektrumlarını göstermektedirler. Şekil 4.3’de verilen (mol olarak) %90 β -BL beslemesi ile elde edilen ürünün FTIR spektrumu incelendiğinde yaklaşık 1732 cm^{-1} ’de ester karbonili gerilmesine yorulan keskin bir bant dikkat çekmektedir. Ayrıca bu banda omuz olarak gözlenen yaklaşık 1655 cm^{-1} ’deki zayıf bant amit karbonili gerilme titreşimine aittir. Benzer şekilde örnekte β -alanin birimlerinin varlığı 1539 cm^{-1} civarında gözlenen ikincil amidlere ait N-H eğilme bandıdır. Şekil 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilen diğer FTIR spektrumları incelendiğinde $1730\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$ arasında ester karbonili gerilme bantları bulunmakta ve monomer beslemesindeki lakton içeriği azaldıkça şiddetleri azalmaktadır. Benzer şekilde amit karbonili gerilme ($1612\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$) ve N-H eğilme ($1535\text{-}1554\text{ cm}^{-1}$) bantlarının şiddeti artmaktadır. Bu sonuçlar elde edilen ürünlerin besleme oranları ile orantılı olarak ester ve amit birimleri içeren kopolimerlerin elde edildiğini göstermektedir.



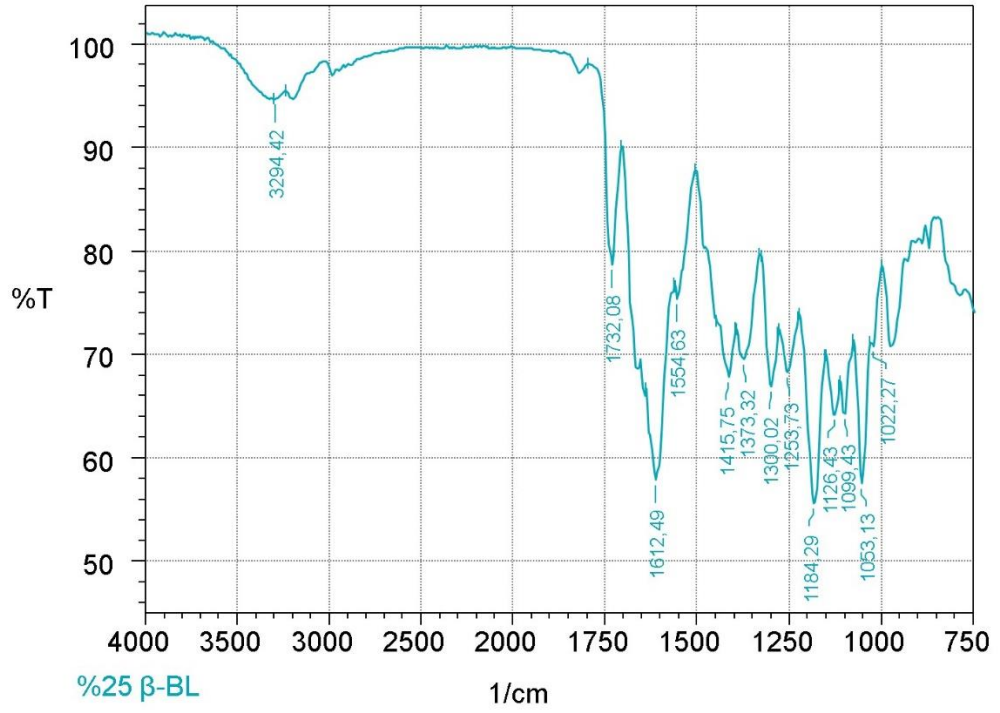
Şekil 4.3 %90 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün FTIR Spektrumu



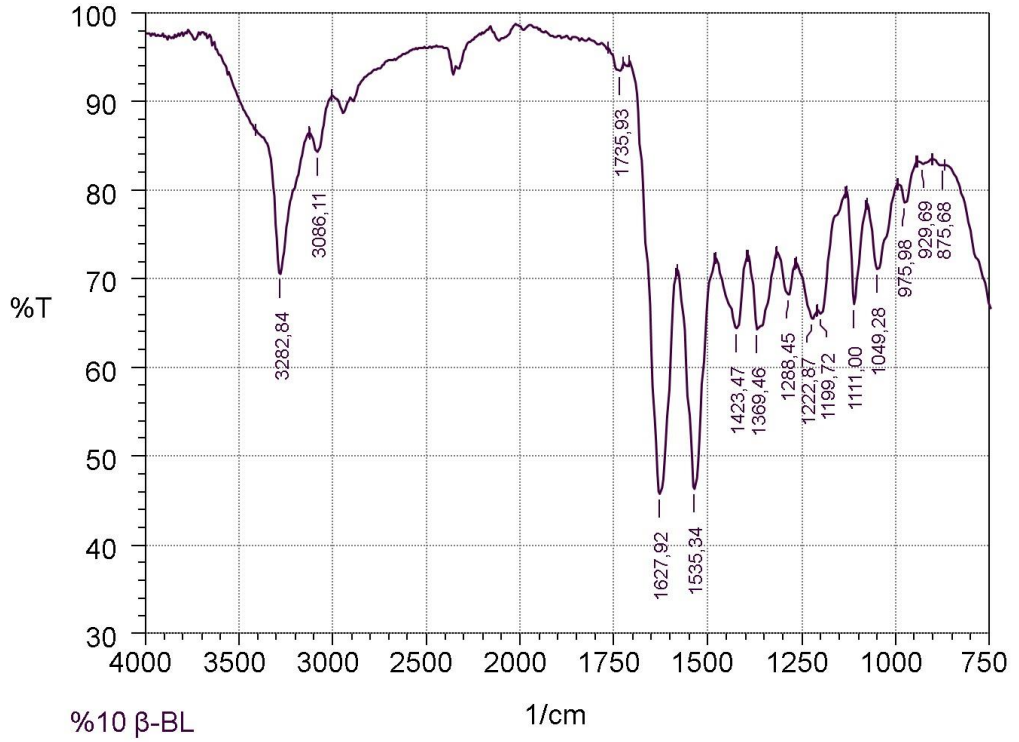
Şekil 4. 4 %75 β -BL Beslemeli Sentez Ürünü'nün FTIR Spektrumu



Şekil 4.5 %50 β -BL Beslemeli Sentez Ürünü'nün FTIR Spektrumu



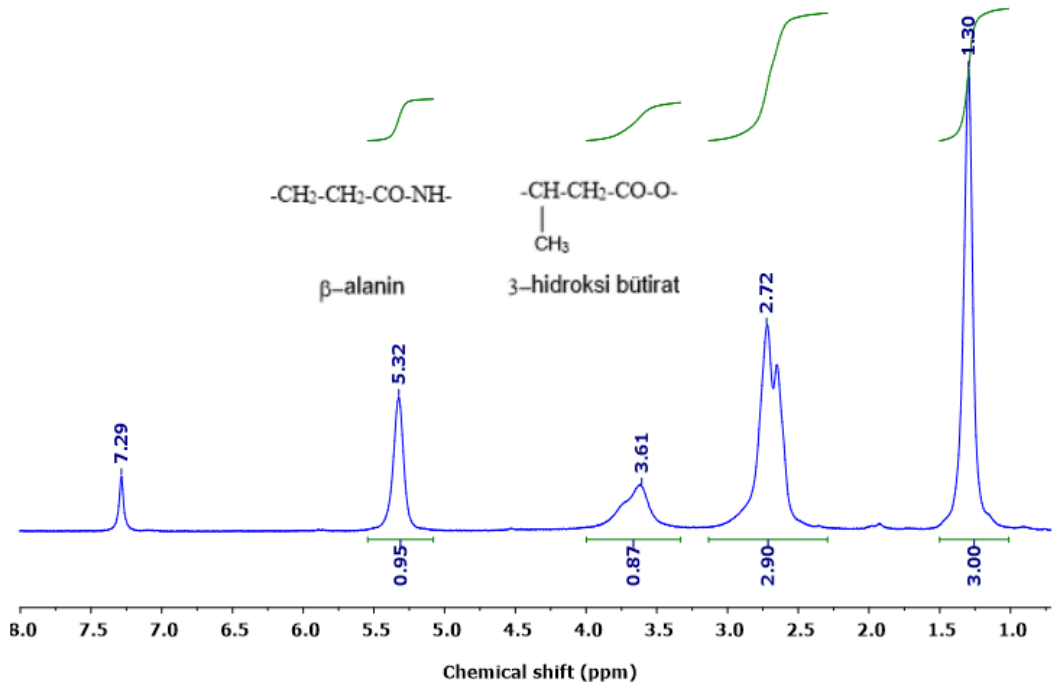
Şekil 4.6 %25 β -BL Beslemeli Sentez Ürünü'nün FTIR Spektrumu



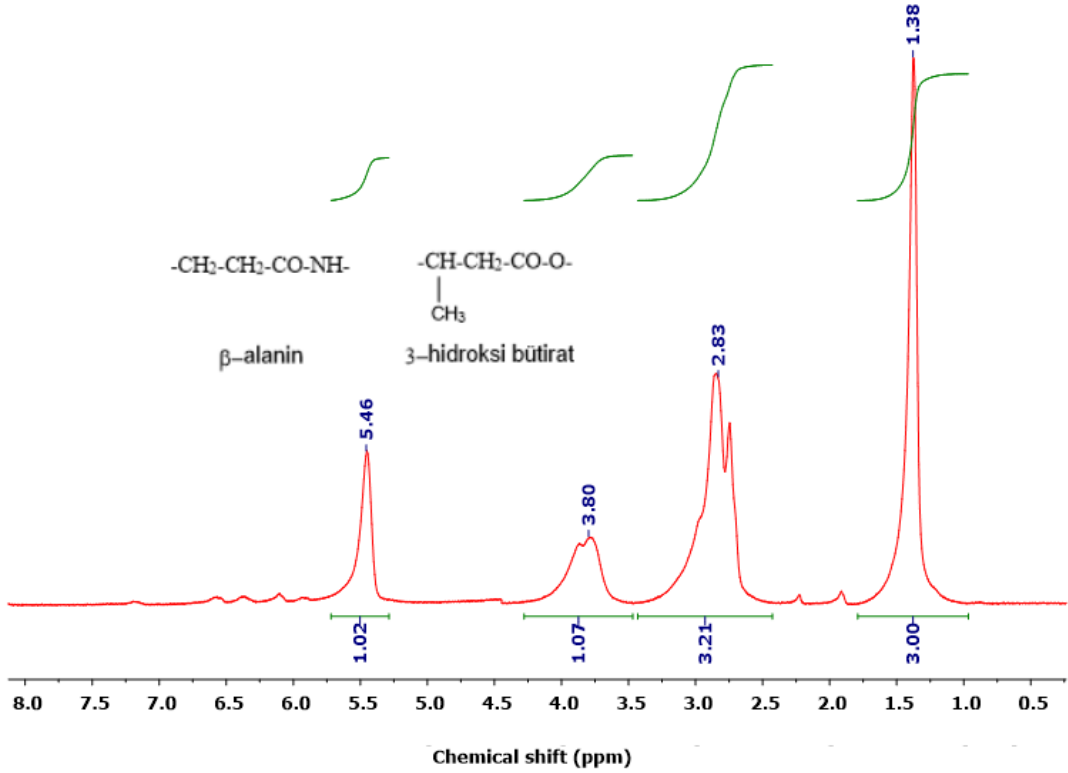
Şekil 4.7 %10 β -BL Beslemeli Sentez Ürünü'nün FTIR Spektrumu

4.2.2 NMR Spektroskopisi

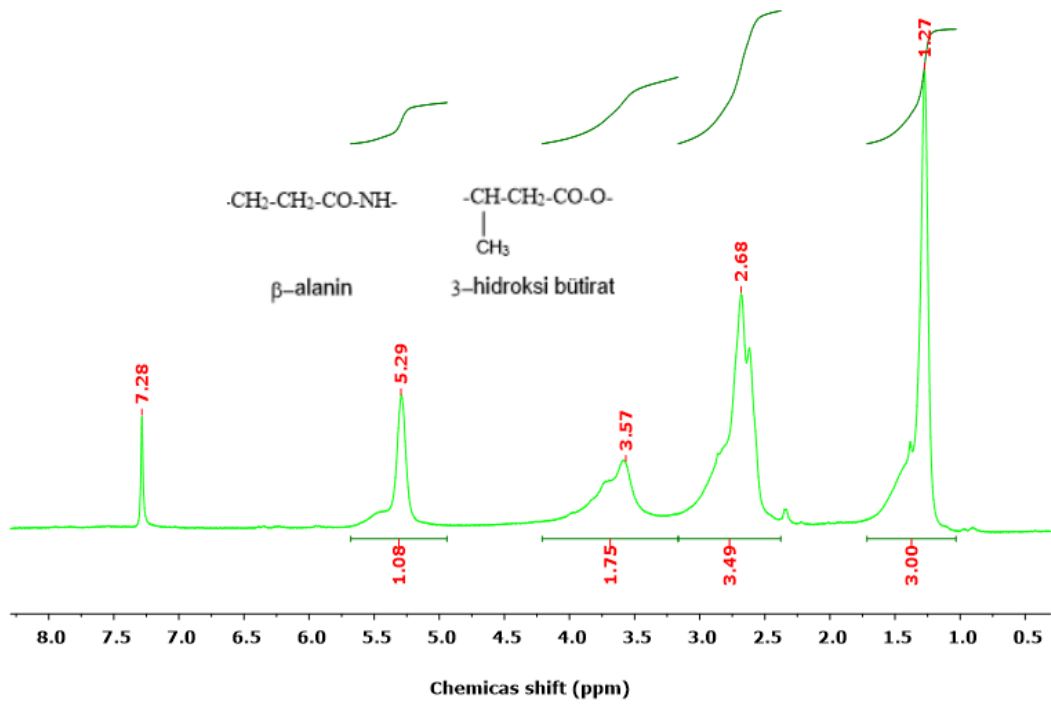
Organik bileşiklerin detaylı yapı analizlerinde en yaygın kullanılan ve en fazla bilgiyi sağlayan yöntem NMR spektroskopisidir. Farklı oranlarda amit (β -alanin) ve ester (bütirolakton) birimleri içerdiği FTIR spektroskopisi ile belirlenen ürünlerin hem daha detaylı analizi hem de olası safsızlıkların belirlenmesi için $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kaydedilmiştir. Çözücü olarak trifloroasetik asit/ CDCl_3 karışımı kullanılmıştır. Trifloroasetik asitin sahip olduğu tek proton çok yüksek kimyasal kayma bölgesinde (yaklaşık 12 ppm civarlarında) olduğundan gösterilmemiştir. CDCl_3 sinyali ise yaklaşık 7.3 ppm'de gözlenmektedir ve polimerde bulunan proton sinyalleri ile çakışmamaktadır. Farklı monomer besleme oranları (%90, 75, 50, 25 ve 10 β -BL) kullanılarak elde edilen kopolimer örneklerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları sırasıyla Şekil 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.8'de verilen %90 β -BL beslemesi ile üretilen kopolimerin spektrumu incelendiğinde ester birimlerine ait 1.30 (CH_3), 2.72 (CH_2) ve 5.32 (CH) ppm'de şiddetleri 3.00 (CH_3), 2.90 (CH_2) ve 0.95 (CH) olan üç sinyal gözlenmektedir. Ancak 2.72 ppm'deki sinyalin β -alanin yapısındaki karbonile komşu CH_2 protonuna ait başka sinyal ile örtüştüğü ve o yüzden şiddetinin beklenenden yüksek olduğu açıktır. Yani, şiddetinin 2.00 civarında olması gerekirken 2.90 olarak belirlenmiştir. Aradaki farkın (0.90) β -alanin birimine ait CH_2 protonuna ait olduğu söylenebilir. 3.61 ppm'de gözlenen sinyal β -alanin birimindeki amit grubuna komşu CH_2 protonlarına ait olup 0.87 şiddetindedir. 7.29 ppm'deki tekli sinyalin CDCl_3 'e ait olduğu bilinmektedir. Ester ve amit birimlerine ait yukarıda bahsi geçen toplam beş farklı sinyal ve verilen kimyasal kayma değerlerine çok yakın kimyasal kayma değerleri diğer dört kopolimerin NMR spektrumlarında (Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12) da gözlenmiştir. Ancak bu dört spektrum incelendiğinde farklı olan şey ester ve amit birimlerinden kaynaklı protonların bağıl oranlarıdır. Yani, tek fark ester ve amit birimlerinin kopolimerdeki oranlarıdır. Bu dört şekildeki spektrumlar incelendiğinde β -alanin birimlerine ait CH_2 sinyallerinin bağıl oranlarının Şekil 4.9'dan Şekil 4.12'ye doğru gidildikçe arttığı net olarak görülmektedir. Bu sonucun, yani monomer beslemesinde akrilamid oranının artması ile ilgili olması beklenen bir sonuçtur.



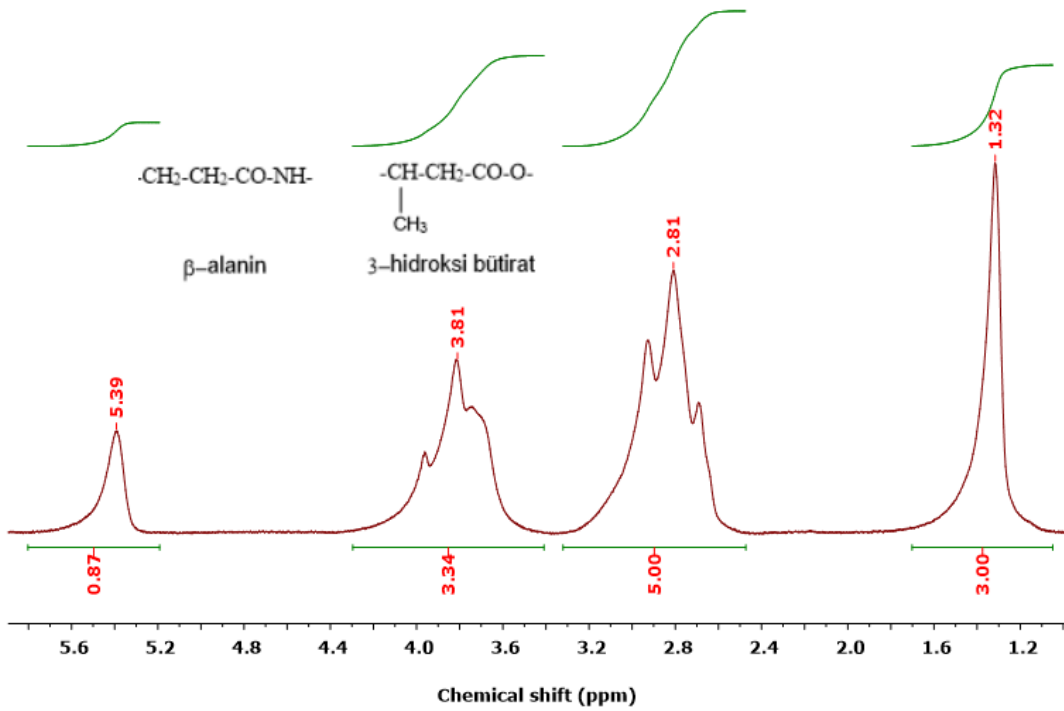
Şekil 4.8 %90 β -BL Beslemeli Sentez Ürünü'nün ^1H -NMR Spektrumu



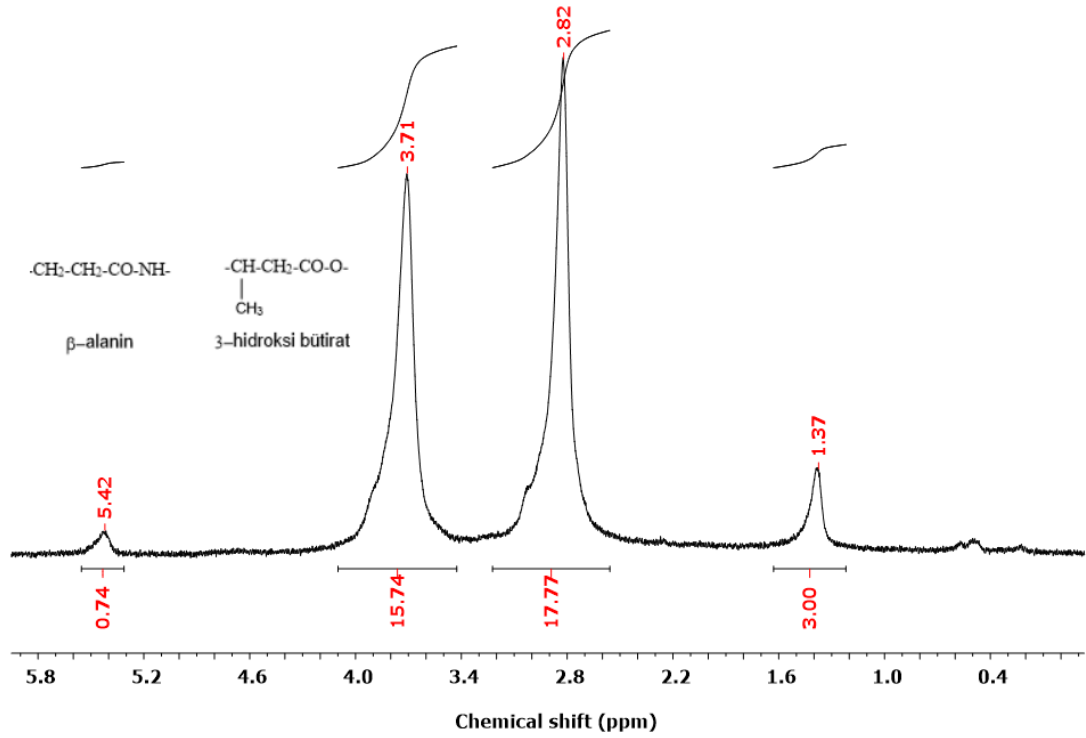
Şekil 4.9 %75 β -BL Beslemeli Sentez Ürünü'nün ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.10 %50 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.11 %25 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.12 % 10 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

4.2.3 Elementel Analiz

Farklı monomer besleme oranları kullanılarak sentezlenen kopolimerlerin içerdikleri ester ve amit oranlarının belirlenmesi için elementel analiz çalışması yürütülmüştür. Elementel analiz sonuçları ve bu sonuçlar kullanılarak hesaplanan kopolimer bileşimi Çizelge 4.1’de özetlenmiştir. Elementel analiz ile kopolimer yapısındaki karbon, hidrojen ve azot içeriği belirlenmiştir. Karbon ve hidrojen oranları hem ester hem de amit birimlerinde birbirlerine çok yakın olmasından dolayı kopolimer bileşimi hakkında çok sağlıklı sonuç vermezler. Ancak azot sadece amit (β -alanin) birimlerinden kaynaklandığı için kopolimer bileşimi hakkında net sonuçlar verebilir. Bu nedenle aşağıda verilen eşitlikler yardımı ile farklı monomer beslemeleri ile elde edilen kopolimer örneklerindeki ester birimlerinin mol yüzdeleri hesaplanmış ve Çizelge 4.1’de verilmiştir.

100 g örnekteki β -alanin kütlesi (m_{BA}) aşağıdaki formülle bulunabilir. Burada, %N örnekteki deneysel olarak bulunan azot yüzdesi ve 19.71 ise saf poli- β -alanin deki azot yüzdesidir.

$$m_{BA} = \frac{\%N}{19.71} * 100 \quad (4.1)$$

Örnek 100 g kabul edilerek örnekte bulunan β -alanin mol sayısı (n_{BA}) aşağıdaki formül ile hesaplanabilir. Burada, 71.08 β -alanin biriminin mol kütesidir.

$$(n_{BA}) = \frac{\left(\frac{\%N}{19.71}\right) * 100}{71.08} \quad (4.2)$$

Örnekteki β -alaninin mol yüzdesi aşağıdaki formül ile bulunabilir. Burada, 86.06 ester biriminin (bütirolakton) mol kütesidir.

$$\% \beta - \text{alanin (mol)} = \frac{n_{BA}}{n_{BA} + \frac{(100 - m_{BA})}{86.06}} * 100 \quad (4.3)$$

Tabloda verilen % β -BL (mol) değeri ise aşağıdaki formül yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% \beta - \text{BL (mol)} = 100 - \% \beta - \text{alanin (mol)} \quad (4.4)$$

Çizelge 4.1 Elementel Analiz Sonuçları ile Belirlenen Kopolimer Bileşimleri

β -BL besleme (% , mol)	% karbon	% hidrojen	% azot	Kopolimer β -BL (% , mol)
%90 β -BL	54.52	7.03	4.54	73.4
%75 β -BL	54.11	7.17	6.03	65.2
%50 β -BL	53.18	7.21	9.61	46.5
%25 β -BL	52.08	7.26	13.91	25.6
%10 β -BL	50.97	7.29	18.22	6.3

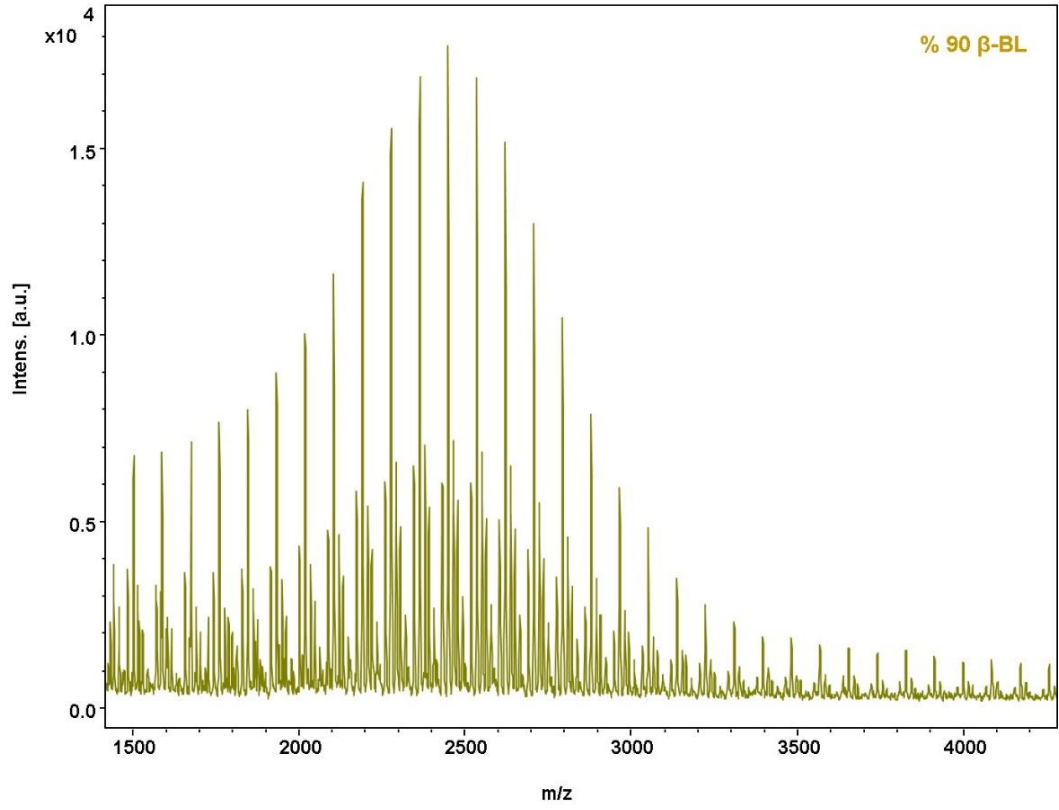
İlk ve son sütundaki değerler (β -BL besleme oranları ile kopolimerde bulunma oranları) karşılaştırıldığında paralellik göstermesine rağmen tamamen örtüşmemektedirler. Bu durum daha önce de ifade edilen izolasyon aşamasında eter fazına geçen reaksiyona girmemiş monomer ve oluşan oligomerik yapılardan kaynaklanmaktadır.

4.2.4 MALDI Kütle Spektrometri

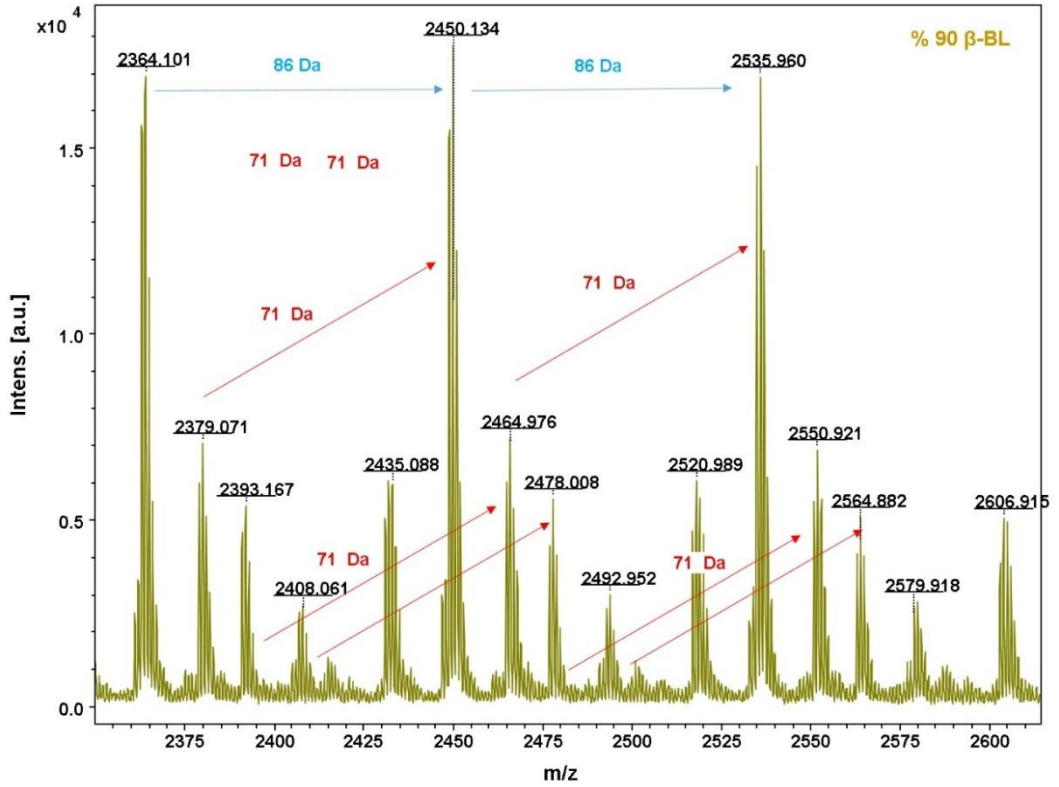
MALDI kütle analizleri elde edilen kopolimerlerin mol kütle dağılımlarını ve kopolimer oluşumunu ortaya koymak için yürütülmüştür. Elde edilen beş farklı bileşimdeki kopolimerlere ait MALDI kütle spektrumları Şekil 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22’de verilmiştir. Aynı kopolimer örneğine ait ilk şekil mol kütle dağılımını ortaya koymak için bütün spektrum olarak verilirken daha sonra spektrumun bir bölümü genişletilerek daha detaylı bilgiler aktarılmış ve tartışılmıştır.

Şekil 4.13’de %90 β -BL beslemesi ile elde edilen kopolimerin MALDI kütle spektrumu kabaca incelendiğinde ortalama mol kütlelerinin 2500-3000 g/mol aralığında olduğu birden fazla pik gruplarının olduğu göze çarpmaktadır. Bu spektrumun genişletilmiş hali Şekil 4.14’de verilmiştir. Sinyaller arasındaki yaklaşık 86 Da’luk farklar ardışık zincirler arasındaki ester (bütirolakton) birimleri farkını göstermektedir. Benzer şekilde yaklaşık 71 Da’luk farklar ise amit (β -alanin) birimlerini ifade etmektedir. Örneğin, 2364.101 Da’luk sinyal x tane β -BL ve y tane β -alanin içeriyorsa 2450.134 Da’luk sinyal x+1 tane β -BL ve y tane β -alanin içeriyor demektir. Benzer şekilde 2379.071 Da’luk sinyal x+1 tane β -BL ve y-1 tane β -alanin birimi içeriyor demektir. Yaklaşık olarak 86 ve 71 Da değerlerine karşılık gelen pikler arasındaki farklar kopolimerizasyonu net olarak ortaya koymaktadır. Bu durum bileşimleri farklı diğer kopolimer örneklerinin MALDI spektrumlarında da belirlenmiş ve Şekil 4.16, 4.18, 4.20 ve 4.22’de gösterilmiştir.

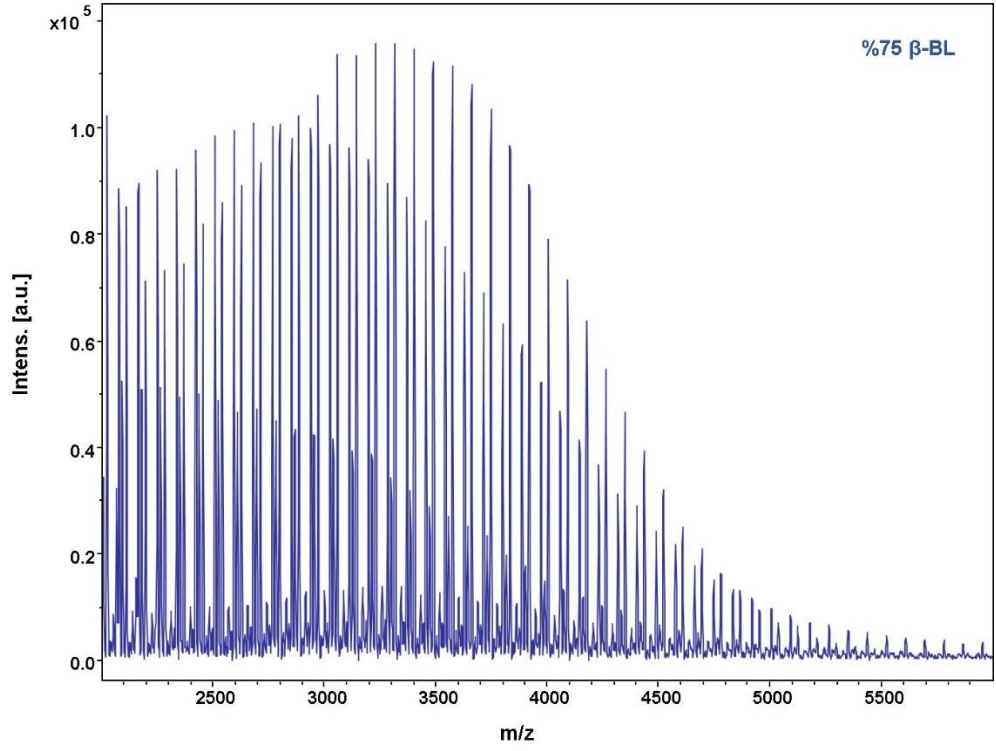
Şekil 4.13, 4.15, 4.17, 4.19 ve 4.21 beş farklı kopolimer örneğinin MALDI kütle spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlarda verilen m/z değerleri ve dağılımları dikkate alındığında sırasıyla 2500-3000, 3500-4000, 5000-6000, 2000-3000 ve 1500-2000 Da arasında ortalama mol kütleleri öngörülebilir. Yani, en yüksek ortalama mol kütleleri %50 β -BL örneği için ölçülmüş ve 5000-6000 Da arasında değere sahiptir.



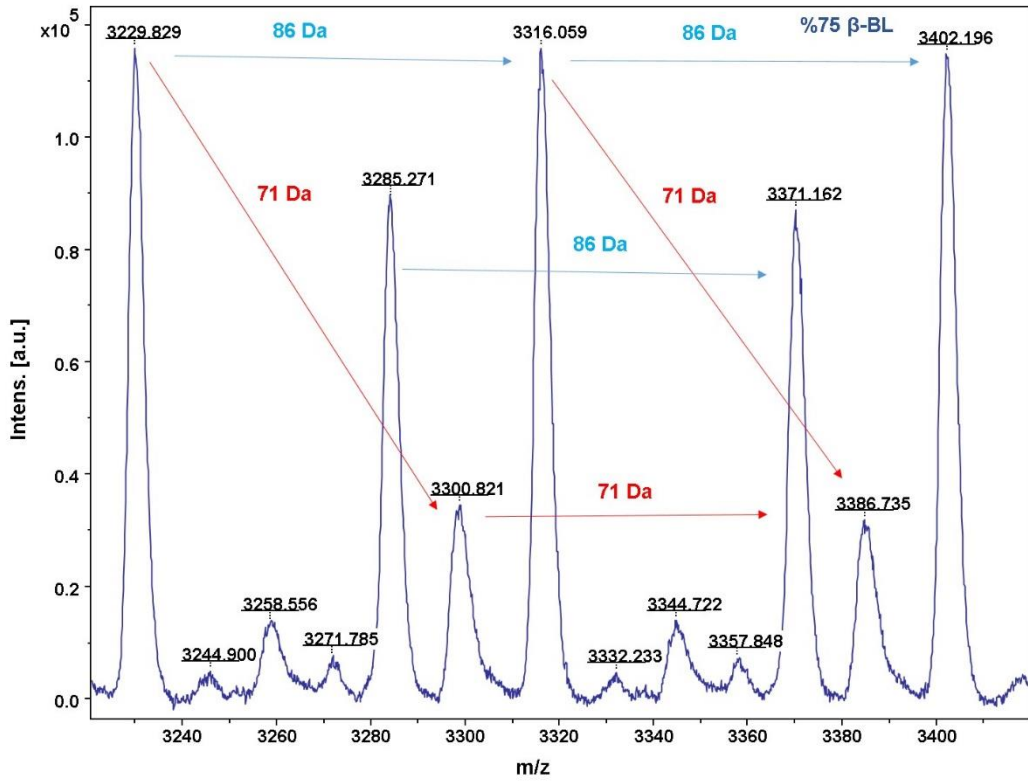
Şekil 4.13 %90 β -BL Beslemeli Sentez Ürünü'nün MALDI Spektrumu



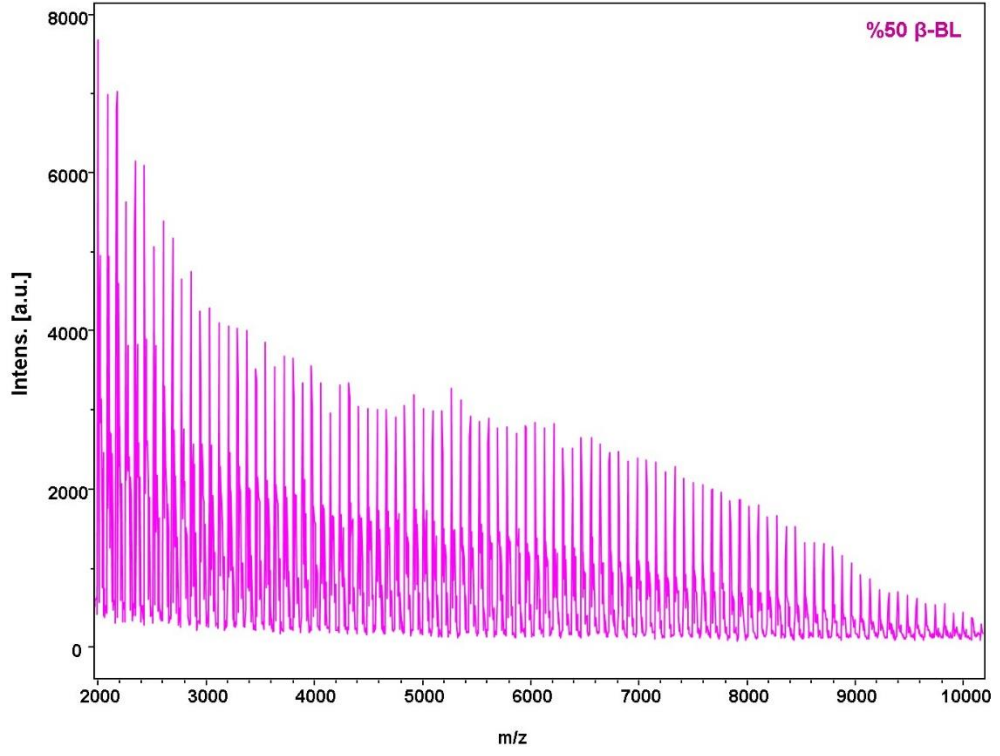
Şekil 4.14 %90 β -BL Beslemeli Sentez Ürünü'nün Geniş MALDI Spektrumu



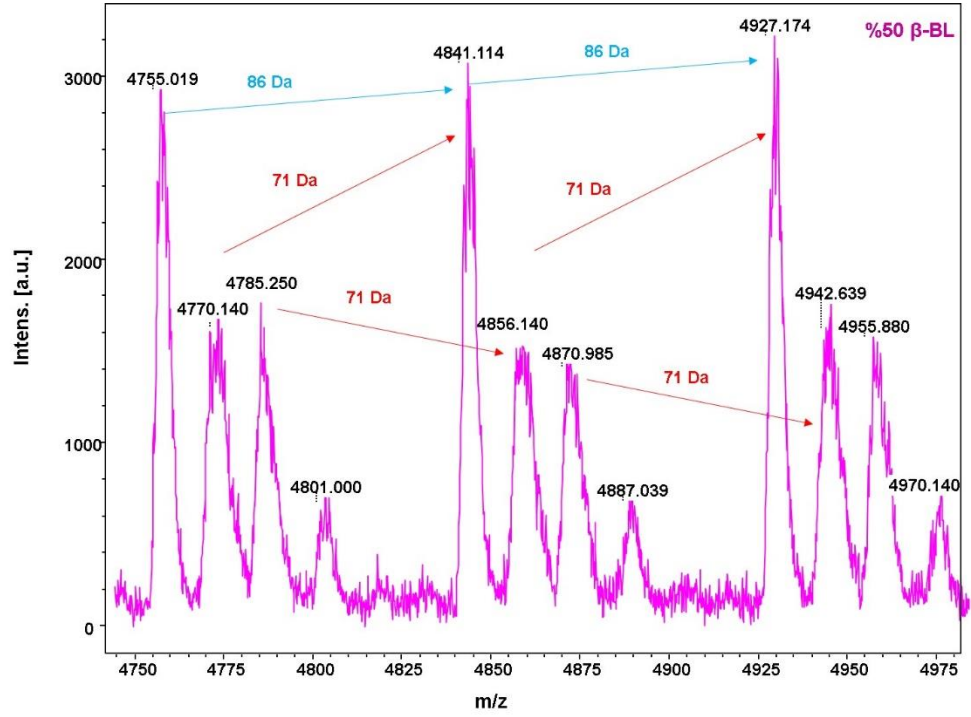
Şekil 4.15 %75 β-BL Beslemeli Sentez Ürünü'nün MALDI Spektrumu



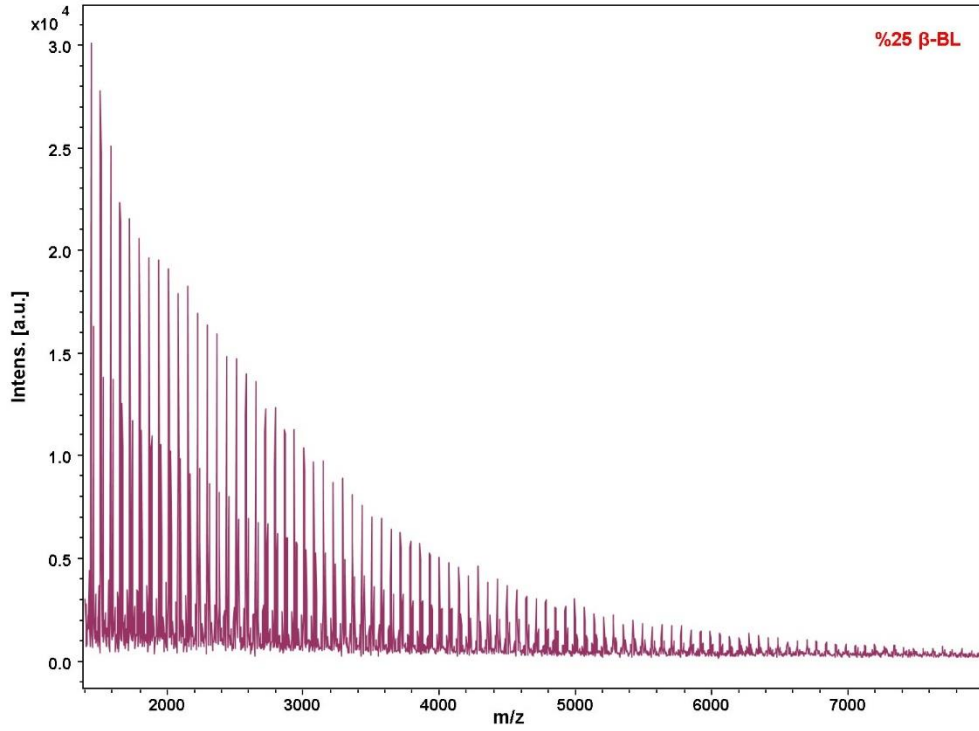
Şekil 4.16 %75 β-BL Beslemeli Sentez Ürünü'nün Geniş MALDI Spektrumu



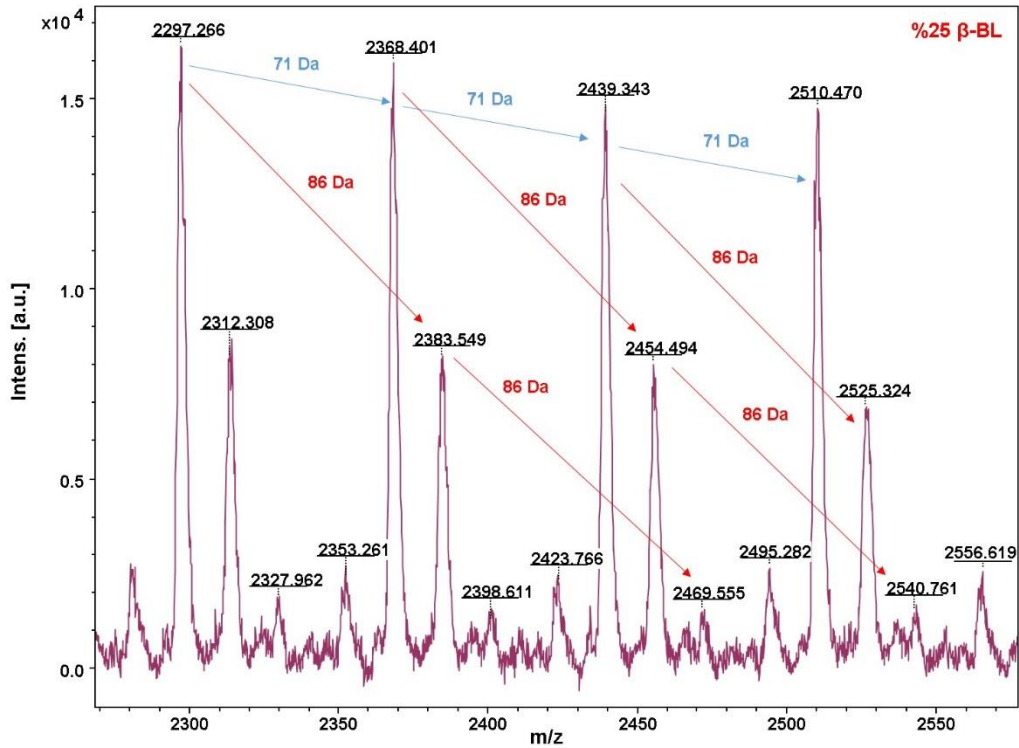
Şekil 4.17 %50 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün MALDI Spektrumu



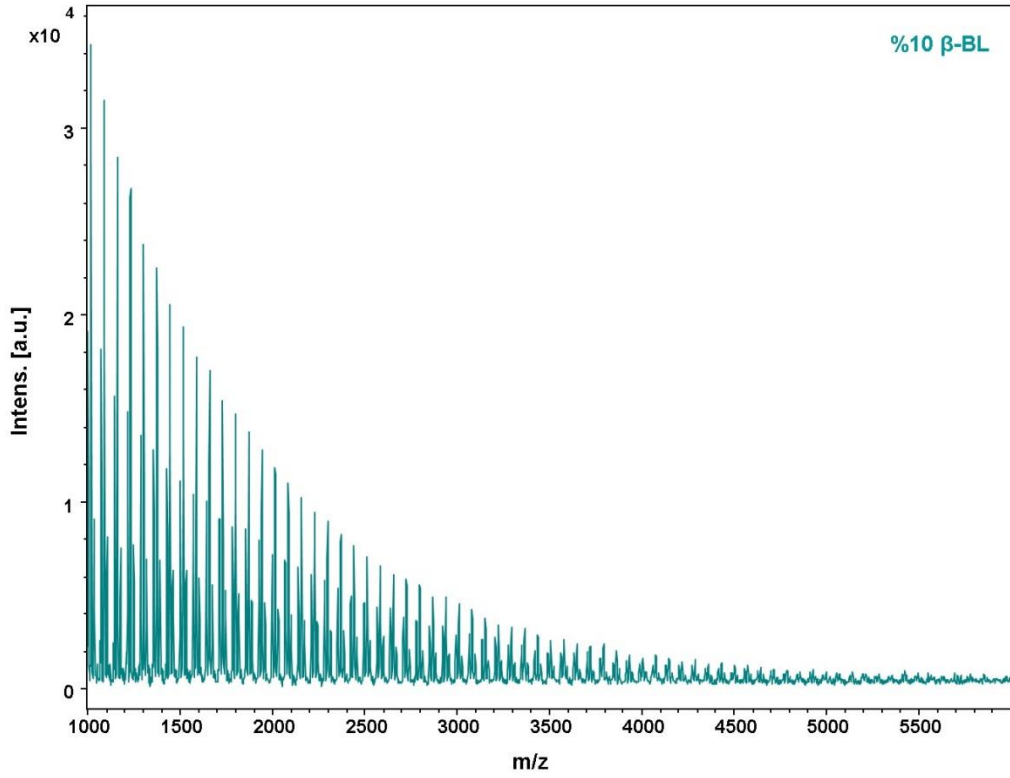
Şekil 4.18 %50 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün Geniş MALDI Spektrumu



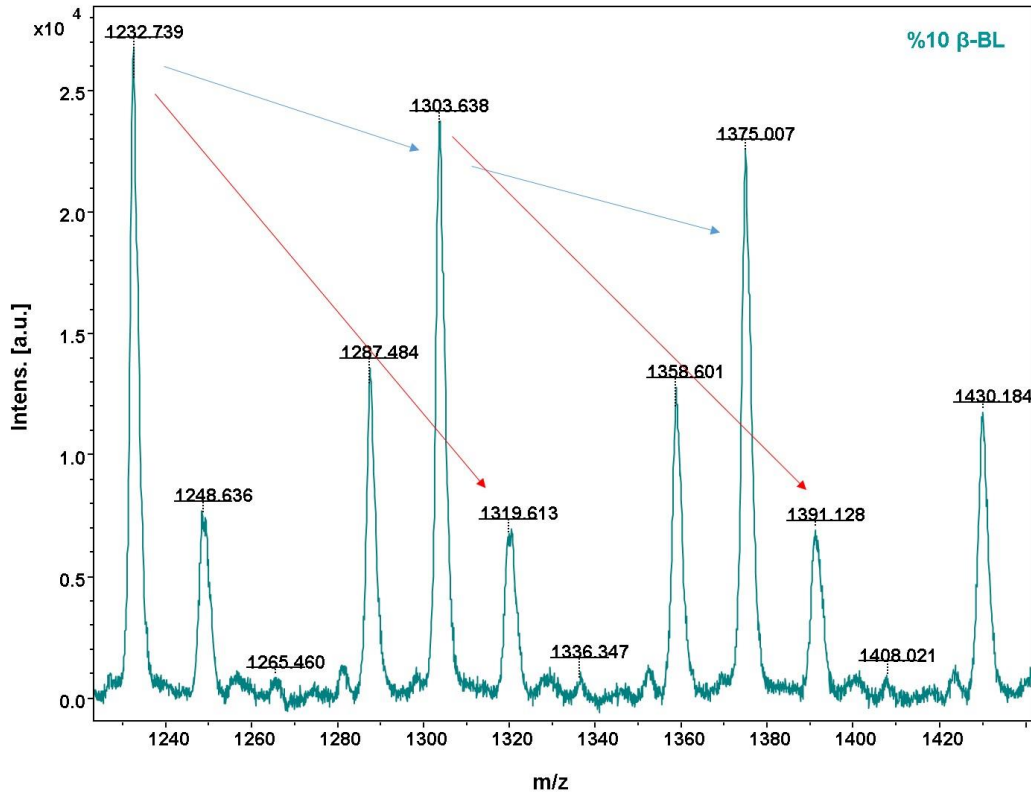
Şekil 4.19 %25 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün MALDI Spektrumu



Şekil 4.20 %25 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün Geniş MALDI Spektrumu



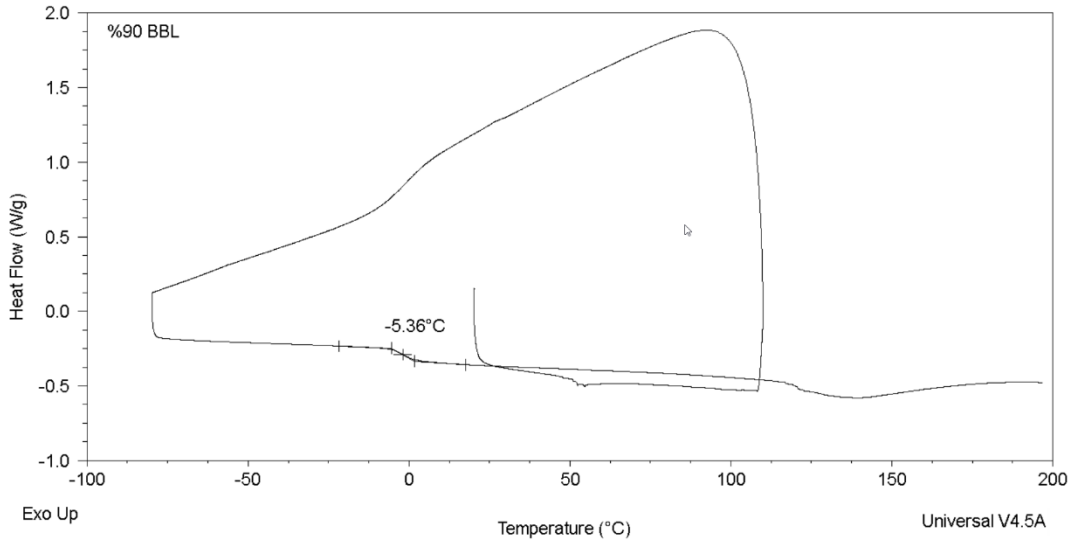
Şekil 4.21 %10 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün MALDI Spektrumu



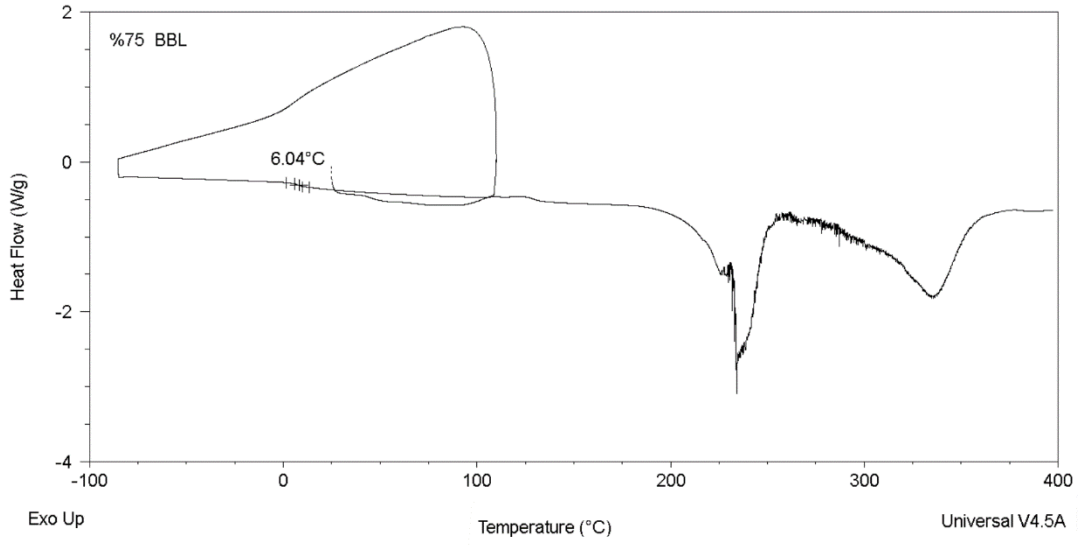
Şekil 4.22 %10 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün Geniş MALDI Spektrumu

4.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

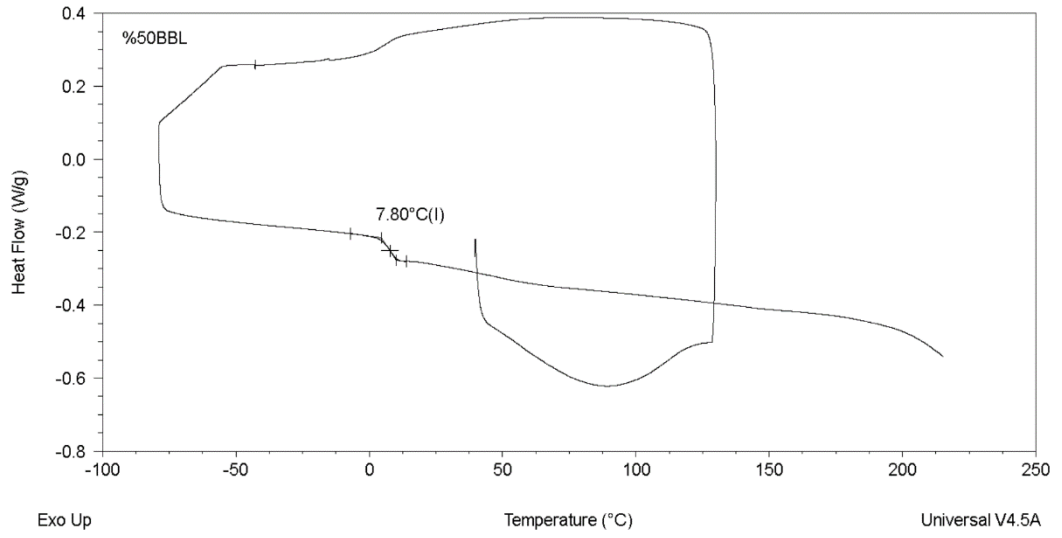
Elde edilen kopolimerlerin DSC analizleri yapılarak camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve bozunma bantları (sadece %75 β -BL örneği için) belirlenmiştir. Analizde oda sıcaklığından 10 °C/dk. ısıtma hızı ile 110 °C'ye ısıtılan örnekler orada 3 dk. bekletilerek olası nem ve çözücü uzaklaştırılmıştır. Daha sonra aniden -80 °C'ye soğutulan örnekler yine 10 °C/dk. hızla ısıtılarak 200 °C'de analiz sonlandırılmıştır. Sadece %75 β -BL örneği 400 °C'ye kadar ısıtılarak bozunma bantları belirlenmiştir. En çarpıcı sonuç kopolimerlerdeki β -alanin oranı artması ile T_g değerlerindeki artıştır. %90, %75 ve %50 β -BL örnekleri için sırasıyla -5.36, 6.04 ve 7.80 °C olarak tek camsı geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. %25 ve %10 β -BL (%25 β -BL ile aynı termogramı verdiği için verilmemiştir.) örnekleri için camsı geçiş sıcaklığı gözlenmemiştir. %75 örneğinin yaklaşık 200-260 °C arasında ve yaklaşık 300-370 °C arasında iki bozunma bandı verdiği belirlenmiştir. TGA analizlerinde bu durum detaylı olarak tartışılacaktır.



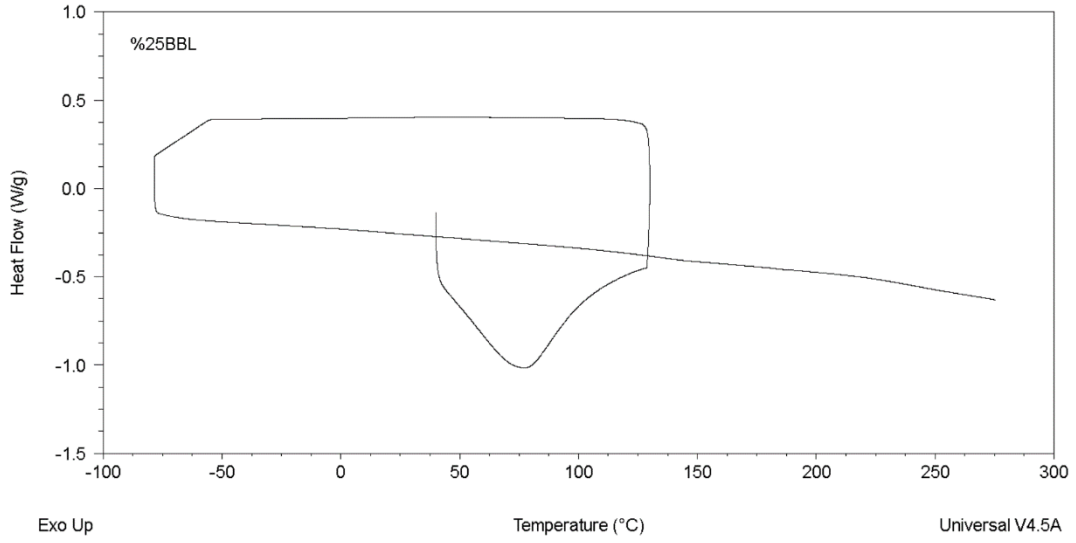
Şekil 4.23 %90 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün DSC Termogramı



Şekil 4.24 % 75 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün DSC Termogramı



Şekil 4.25 % 50 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün DSC Termogramı



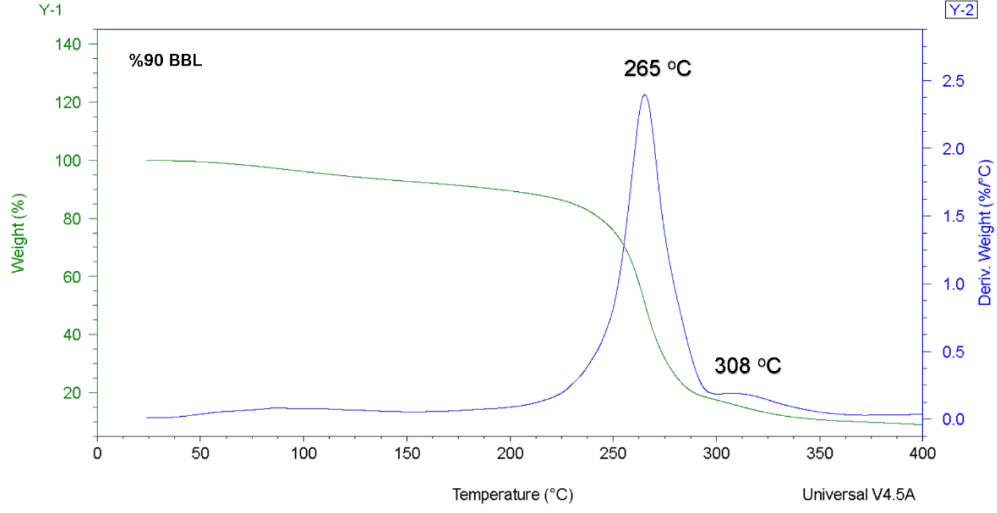
Şekil 4.26 % 25 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün DSC Termogramı

4.2.6 Termogravimetrik Analiz

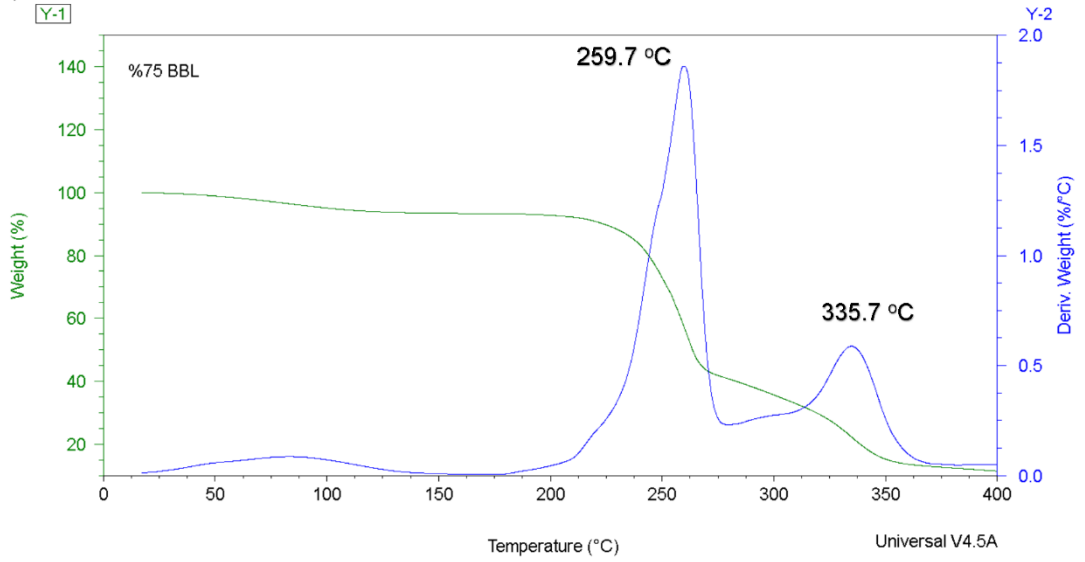
Polimerik malzemelerin ısısal kararlılığını ortaya koymak için termogravimetrik analiz yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bu analiz ile ayrıca malzemede bulunan katkı maddelerinin oranları, kopolimer bileşimi, bozunma kinetiği ve bozunma mekanizması belirlenebilir. Çalışmamızda hem termal kararlılık hem de kopolimer bileşimi hakkında bilgi almak için termogravimetrik analiz yürütülmüştür. Azot atmosferinde 10 °C/dk. ısıtma hızı ile çalışılmıştır. Elde edilen TGA eğrilerinin sıcaklığa göre türevi alınarak diferansiyel termogravimetri (DTG) eğrileride elde edilmiştir.

Şekil 4.27, %90 β -BL örneğinin TGA (yeşil) ve DTG (mavi) eğrilerini vermektedir. TGA eğrisinde tek basamak gibi görünen termal bozunma DTG eğrisinde iki basamak olarak ortaya çıkmaktadır. DTG eğrisinde 265 °C merkezli büyük bant ester birimlerinin bozunmasına 308 °C merkezli küçük bant ise amit birimlerinin bozunmasına karşılık gelmektedir. Bantların altında kalan alanlar bozunan türlerin kütleleri ile orantılı olduğundan bu sonuçlar NMR ve elementel analiz sonuçları ile tutarlı görünmektedir. Benzer şekilde; %75 β -BL örneği için 259.7 ve 335.7 °C belirlenmiştir. Bu değerlerin DSC eğrisinde verilen değerlere yakın olduğu görülmektedir. %50, %25 ve %10 β -BL örnekleri için ester ve amit birimlerinin termal bozunmalarının maksimum olduğu sıcaklıklar sırasıyla 240.9/336.3 °C, 225.7/353.5 °C ve 249.4/363.3 °C olarak belirlenmiştir. Bu örnekler için de, bantların altında kalan alanların bağıl değerleri NMR ve elementel analizle elde edilen kopolimer bileşimi

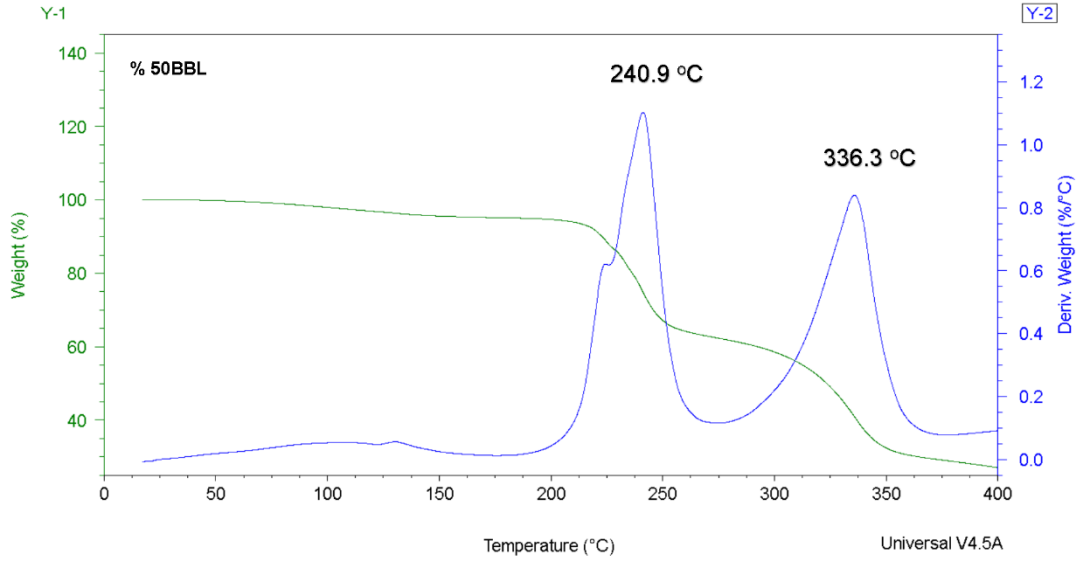
değerleri ile tutarlı bulunmuştur. Dikkat çeken bir başka sonuç ise kopolimerdeki ester oranı arttıkça ester birimlerinin bozunma sıcaklığının artması (%10 β -BL hariç) ve amit birimlerinin termal bozunma sıcaklığının düşmesidir.



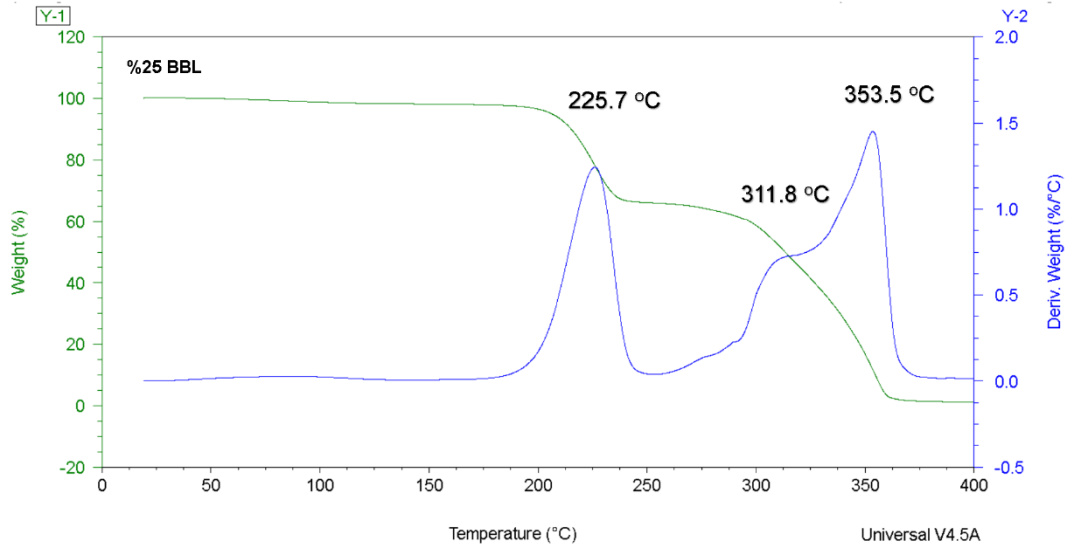
Şekil 4.27 % 90 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün TGA Termogramı



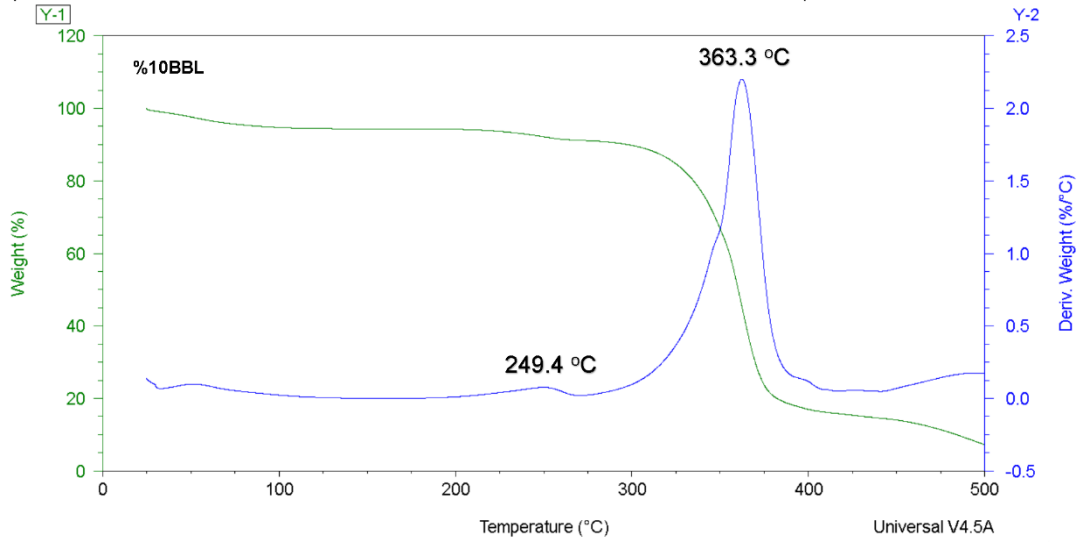
Şekil 4.28 % 75 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün TGA Termogramı



Şekil 4.29 % 50 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün TGA Termogramı



Şekil 4.30 % 25 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün TGA Termogramı



Şekil 4.31 % 10 β -BL Beslemeli Sentez Ürününün TGA Termogramı

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Günümüzde doğal polimerik malzemelerin çeşitliliğindeki sınırlama ve kimyasal modifikasyonunun zorluğu araştırmacıları yeni sentetik polimerik malzemelerin tasarımına zorlamaktadır. Yeni alifatik poliesterler, polifosfoesterler, poliesteramitler, poliesterüretanlar, polianhidritler üzerinde en çok durulan sentetik polimer grupları olarak öne çıkmaktadır. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, daha önce sentezi ortaya konmamış yeni bir alifatik ester-amit kopolimerinin sentezi ve tam anlamıyla karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır.

Sentezlenmesi planlanan kopolimerin biyomalzeme olarak kullanılabilme hedefi doğrultusunda biyoyumlu, biyobozunur, zıt karakterli (yumuşak ve sert segmentler) ve sinerji oluşturabilecek özelliklerde bileşenlerden oluşturulması tasarlanmıştır. Bu doğrultuda sert segment olarak β -alanin ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH}$) gibi bir amino asit birimi ve 3-hidroksibütirat [$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CO-O}$] gibi bir yumuşak ve kolay biyobozunur bir ester birimi tercih edilmiştir. β -alanin homopolimeri (nylon-3) camsı geçiş sıcaklığı 100-130 °C (Morgenstein ve Berger, 1992) arasında olan kristalin, termal kararlılığı yüksek ve muhtemel biyoyumlu bir alifatik poliamittir. Bilinen en kolay ve ucuz sentez yöntemi akrilamitin baz-katalizli (anyonik) hidrojen transfer polimerizasyonudur. 3-hidroksibütirat homopolimeri [poli(3-hidroksibütirat)] ise zaten biyomalzeme olarak kullanılan kolay biyobozunur, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip bir alifatik poliesterdir. Kimyasal olarak β -bütirolaktonun anyonik halka açılması polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Bu bilgiler ışığında, akrilamit ve β -bütirolakton monomerlerinin farklı oranlardaki karışımları (% mol β -BL; 90, 75, 50, 25 ve 10) nükleofilik bir başlatıcı olan tBuONa kullanılarak kütle polimerizasyonu tekniği ile yürütülerek farklı bileşimlerde poli(ester-amit)'lerin sentezi çalışılmıştır. Paralel yürütülen sentez çalışmasının ürünlerinin eter ile yıkanması, süzülmesi, kurutulması ve tartılması ile kullanılan toplam monomer kütlesi baz alınarak polimerizasyon veriminin (Çizelge 3.1) %70-90 arasında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, reaksiyona girmeyen monomer ve eter fazında çözünerek uzaklaşan oligomerik yapıların olduğunu göstermektedir.

İzole edilen kopolimerlerin bileşimi, ortalama mol kütleleri ve termal özellikleri sırasıyla elementel ve spektroskopik analizler (FTIR ve NMR), MALDI ve termal

analiz (DSC ve TGA) ile aydınlatılmıştır. Polimerizasyon ürünlerin karakterizasyonu için öncelikle FTIR spektrumları incelenmiştir. FTIR spektrumları, hem β -alanin/3-hidroksibütirat birimlerine ait karakteristik bantların gözlenebilmesi hem de bu birimlerin kompozisyonunun yarı kantitatif olarak belirlenmesi açısından önemli bilgiler sağlamaktadır. Beş farklı sentez ürününün FTIR spektrumları 1730 cm^{-1} civarlarında ester karbonili gerilme bantları ve 1640 cm^{-1} civarlarında sekonder amit karbonili gerilme bantları sergileyerek hidrojen transfer polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonunun eş zamanlı olarak yürütülebildiğini göstermiştir. Bu bantların bağıl şiddetleri ise istenildiği gibi monomer besleme oranları ile paralellik göstermektedir.

Kopolimer yapısı, bileşimi ve saflığı hakkında daha detaylı bilgi $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının incelenmesi ile elde edilmiştir. Beş farklı kopolimer örneği için elde edilen spektrumlarda da ester birimlerine ait şiddetleri yaklaşık 3:2:1 olan 1.30, 2.72 ve 5.32 ppm'de sinyaller ve amit birimlerine ait şiddetleri neredeyse eşit olan 2.60 ve 3.61 ppm'de sinyaller belirlenmiştir. FTIR spektrumlarında olduğu gibi ester ve amit gruplarına ait sinyallerin bağıl oranları monomer besleme oranları ile paralellik göstermektedir.

Farklı monomer besleme oranları kullanılarak sentezlenen kopolimerlerin içerdikleri ester ve amit oranlarının belirlenmesi için elementel analiz çalışması yürütülmüştür. Elementel analiz sonuçları ve bu sonuçlar kullanılarak hesaplanan kopolimer bileşimi Çizelge 4.1'de özetlenmiştir. Kopolimerdeki azotun tek kaynağının amit (β -alanin) birimleri olması nedeniyle bir dizi stokiometrik hesaplama yardımı ile kopolimerlerdeki ester ve amit oranları hesaplanmıştır. Çizelge 4.1'de ilk ve son sütündeki değerler (β -BL besleme oranları ile kopolimerde bulunma oranları) karşılaştırıldığında paralellik gözlenmesine rağmen tamamen örtüşmemektedirler. Bu durum daha önce de ifade edilen izolasyon aşamasında eter fazına geçen reaksiyona girmemiş monomer ve oluşan oligomerik yapılardan kaynaklanmaktadır.

MALDI kütle analizleri, elde edilen ürünlerin kopolimer olduğunu moleküler düzeyde kanıtlamak ve kopolimerlerin mol kütlesi dağılımlarını göstermek için yürütülmüştür. Genişletilmiş MALDI spektrumlarında sinyaller arasında 86 Da ve 71 Da'luk farklar aynı zincirde her iki biriminde varlığını ispatlamaktadır. MALDI kütle spektrumları

yardımıyla tam olarak hesaplanmamasına rağmen %90, 75, 50, 25 ve 10 β -BL beslemesi ile elde edilen kopolimerlerin sayıca ortalama mol kütleleri sırasıyla 2500-3000, 3500-4000, 5000-6000, 2000-3000 ve 1500-2000 Da aralığında görünmektedir. Yani, en yüksek ortalama mol kütlesi %50 β -BL örneği için 5000-6000 Da arasında değere sahiptir.

Elde edilen kopolimerlerin DSC analizleri ile camsı geçiş sıcaklıkları ve varsa erime sıcaklıklarının belirlenmesi amaçlanmıştır. %90, %75 ve %50 β -BL örnekleri için sırasıyla -5.36, 6.04 ve 7.80 °C olarak tek camsı geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. DSC termogramından elde edilen verilerin karşılaştırılmasıyla β -alanin oranı artması ile Tg değerlerindeki artış göze çarpmaktadır. %25 ve %10 β -BL örnekleri için camsı geçiş sıcaklığı gözlenmemiştir. %75 örneğinin DSC termogramında yaklaşık 200-260 °C arasında ve yaklaşık 300-370 °C arasında iki bozunma bandı verdiği belirlenmiştir. Benzer sıcaklık aralıkları TGA analizlerinde de bulunmuştur. Beş farklı bileşimde oldukları daha önceki analizlerle kanıtlanan kopolimer örneklerinin TGA analizleri, hem bileşenlerin termal kararlılığa etkisini görebilmek hem de kopolimer bileşimini teyit edebilmek için yürütülmüştür. Elde edilen TGA eğrilerinin sıcaklığa göre türevi alınarak diferansiyel termogravimetri (DTG) eğrileride elde edilmiştir. DTG eğrisinde bantların altında kalan alanlar bozunan türlerin kütleleri ile orantılıdır. DTG eğrileri incelendiğinde NMR ve elementel analiz sonuçları ile tutarlılık görünmektedir. Dikkat çeken bir başka sonuç ise kopolimerdeki ester oranı arttıkça ester birimlerinin bozunma sıcaklığının artması (%10 β -BL hariç) ve amit birimlerinin termal bozunma sıcaklığının düşmesidir.

Kullanılan tüm yöntemlerden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde besleme oranlarından farklı ama yakın bileşimlerde ürünlerin elde edildiği belirlenmiştir. Bu sonuç, istenilen bileşimde poli(akrilamid-ko- β -bütirolakton) veya diğer adıyla poli(β -alanin-ko-3-hidroksibütirat) sentezlenebileceğini göstermektedir. Ayrıca farklı bileşimlerdeki kopolimerlerin termal kararlılıklarının ve camsı geçiş sıcaklıklarının farklı olması istenilen mekanik/fiziksel özelliklerde kopolimer sentezinin mümkün olabileceğini göstermektedir.

Her ne kadar düşük mol kütleli polimerlerin de uygulama alanı olsa da elde edilen kopolimerler içerisinde en yüksek 5000 -6000 g/mol ortalama mol kütlesi değerine

ulaşılması polimerizasyon yönteminin modifiye edilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır. Daha yüksek mol kütlesine ulaşmak için başlatıcı türü (organometalik bileşikler gibi), polimerizasyon sıcaklığı, çözeltili polimerizasyonu ve çözücü türü gibi parametreler gözönünde tutulabilir. Bunun yanı sıra anyonik polimerizasyonun nem ve oksijene duyarlılığının çok üst düzeyde olması nedeniyle monomer, başlatıcı, ko-katalizör ve inhibitör olarak kullanılan maddelerin son derece saf olmaları ve reaksiyon sisteminin tamamen hermetik olması gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Agarwal, S., Mast, C., Dehnicke, K., & Greiner, A. (2000). Rare earth metal initiated ring-opening polymerization of lactones macromol. *Rapid Communication*, 21, 195-212.
- Anonim, (2019). <https://en.wikipedia.org/wiki/Copolymer> (Erişim tarihi: 02.02.2019)
- Breslow, D. S., Hulse, G. E., & Matlack, A. S. (1957). Synthesis of poly-b-alanine from acrylamide. A Novel synthesis of b-Alanine. *Journal of American Chemical Society*, 79 (14), 3760-3763.
- Brown, M. E. (2004). Introduction to thermal analysis, chapter 3: thermogravimetry, Kluwer Academic Publishers, New York, USA, sayfa 19-52.
- Camino, G. & Guaita, M. (1977). A DTA study of crystallization on heating of branched poly(imino(1-oxotrimethylene)), Nylon 3. *European Polymer Journal*, 13, 903-905.
- Çolak, A. (2001). Pseudomonas izolatlarının çeşitli polihidroksialkanoatları biyoparçalama yeteneklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya/Biyokimya Anabilim Dalı, Trabzon.
- Erdik, E. (2010). Organik kimyada spektroskopik yöntemler. Gazi Kitabevi, Ankara, 530.
- Ersöz, A. (2010). Aletli analiz kitabı. <http://kitap.okur-yazar.net/e-kitap/aof/KIM201U-aletli-analiz.pdf> (Erişim tarihi: 18.12.2018)
- Gilmore, D., Fuller, R. C., & Lenz, R. (1990). Degradable materials: perspectives, issues and opportunities: biodegradation of poly(beta-hydroxyalkanoates), Editörler: Barenberg, S. A., Brash, J. L., Narayan, R., & Redpath, A. E., CRC Press, Boca Raton, FL., (481-515).
- Gur'eva, L. L., Tkachuk, A. I., Dzhavadyan, E. A., Estrina, G. A., Surkov, N. F., Sulimenkov, I. V., & Rozenberg, B. A. (2007). Kinetics and mechanism of the anionic polymerization of acrylamide monomers. *Polymer Science Series A*, 49(9), 987-999.
- Herman F. M. (2004). Encyclopedia of polymer science and technology. Volume.3., John Wiley & Sons, Inc., Pensilvanya, USA, sayfa 618-643.
- Iwakura, Y., Toda, F., Tori, Y., & Seki, R. (1967). Base-catalyzed polymerization of acryloyl- and methacryloyl-a-amino acid amides. *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 5, 1585-1597.
- Iwamura, T., Tomita, I., Suzuki, M., & Endo, T. (1999). Hydrogen-transfer polymerization of vinyl monomers derived from p-tolylisocyanate and acrylamide derivatives. *Reactive & Functional Polymers*, 40, 115-122.
- Iwamura, T., Tomita, I., Suzuki, M., & Endo, T. (1999). Hydrogen-transfer polymerization behavior of n-acylacrylamide. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 430-435.

- Jagta R. N., & Ambre A. H. (2005). Overview literature on matrix assisted laser desorption ionization mass spectroscopy (MALDI MS): basics and its applications in characterizing polymeric materials. *Bulletine of Material Science*, 28 (6), 515–528.
- Kawasaki, N., Nakayama, A., Higashi, T., Maeda, Y., Yamamoto, N., & Aiba, S., (2001). Studies on poly[acrylamide-co-(ϵ -caprolactone)]: synthesis, characterization and biodegradability. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202, 2231-2238.
- Kobayashi, S., Kadokawa, J., Yen, I. F., Uyama, H., & Shoda, S. (1992). Hydrogen-transfer polymerization of vinyl phosphonic acid monoethyl ester. *Macromolecules*, 25, 6690-6692.
- Kohan, M. I., & Verlag C. H. (1995). Nylon plastics handbook. Munich, Germany.
- Krishnan P.S.G., & Kulkarni S.T. (2008). Polyesters and polyamides, Editörler: Deopura B. L., Alagirusamy R., Joshi M. & Gupta B., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, sayfa 1-35.
- Kurcok P., Kowalczyk M., Hennek K., & Jedlidski Z. (1992). Anionic polymerization of β -Lactones initiated with alkali-metal alkoxides: Reinvestigation of the Polymerization Mechanism. *Macromolecules*, 25, 2017-2020.
- Masamoto, J. (2000). Nylon3. *Reports on Progressing in Polymer Physics in Japan*, 43, 867-873.
- Masamoto, J., Sasguri, K., Ohizumi, C., Yamaguchi, K., & Kobayashi, H. (1970). A new synthetic fiber made of Nylon 3, *Journal of Applied Polymer Science*, 14, 667-680.
- Morgenstein, U., & Berger, W. (1992). Studies on polyamide 3-synthesis, characterization and properties. *Makromolekular Chemistry*, 193, 2561-2569.
- Nakayama, H., Higashimura, T., & Okamura, S. (1968). Base-catalyzed polymerization vinyl acetamide and allyl cyanide. *Journal of Macromolecular Science*, A2, 53-68.
- Ogata, N. (1960). The Transition polymerization of acrylamide in the presence of grignard reagents. *Journal of Polymer Science*, 46, 271-272.
- Otsu, T., Yamada, B., Itahashi, M., & Mori, T., (1976). Hydrogen-transfer polymerization of methyl-substituted Acrylamides. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 14, 1347-1361.
- Rozenberg, B. A. (2003). Vinyl monomers containing active hydrogen atoms are a new type of monomer for poly condensation. *Macromolecular Symposia*, 199, 443-453.
- Rozenberg, B. A., Estrin, Y. I., & Estrina, G. A. (2004). Reactions of functional end group redistribution over macromolecules and their characterization by liquid chromatography under critical conditions. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 9, 197-212.
- Rozenberg, B. A. (2004). Proton-transfer anionic polymerization of vinyl monomers. *Designed Monomers and Polymers*, 7 (1), 135-150.

- Rozenberg, B. A. (2007). Unusual case of network polymer formation in anionic polymerization of monofunctional vinyl monomer. *Polymer Bulletin*, 58, 127-138.
- Saegusa, T., Kobayashi, S., & Kimura, Y. (1973). Hydrogen-transfer polymerization of acrylic acid to poly (β -propiolactone). *Macromolecules*, 7(2), 256-258.
- Saegusa, T., Kobayashi, S., & Kimura, Y. (1975). Hydrogen-transfer polymerization of hydroxyalkyl acrylates. *Macromolecules*, 8(6), 950-952.
- Seçkin, T. (2015). Polimer kimyası. Seçkin Yayıncılık, Ankara, 688.
- Shen, Y., Shen, Z., & Shen, J. (1996). Characteristics and mechanism of ϵ -caprolactone polymerization with rare earth halide systems. *Macromolecules*, 29, 3441-3446.
- Shen, Y., Shen, Z., Zhang, Y., & Yao, K. (1996). Novel rare earth catalysts for the living polymerization and block copolymerization of ϵ -Caprolactone. *Macromolecules*, 29, 8289-8295.
- Speyer R.F., (1994). Thermal analysis of materials. Marcel Dekker Inc., New York, USA,. Chapter 3. Sayfa 35-85
- Tani, H., Oguni, N., & Araki, T. (1964). Initiation reaction in the strong base catalyzed polymerization of acrylamide. *Makromolekular Chemistry*, 76, 82-88.
- Thompson, M. (2008). AMC technical briefs, Chapter:29 CHNS Elemental Analysers, The Royal Society of Chemistry. http://www.rsc.org/images/CHNS-elemental-analysers-technical-brief-29_tcm18-214833.pdf
- Trossarelli, L., Guaita, M., & Camino, G. (1969). Research on the mechanism of base-catalyzed hydrogen-transfer polymerization. *Journal of Polymer Science: Part C*, 22, 721-727.
- Yamada, B., Yasuda, Y., Matsushita, T., & Otsu, T. (1976). Preparation of polyester from acrylic acid in the presence of crown ether. *Polymer Letters Edition*, 14, 277-281.
- Yokota, K., Shimizu, M., Yamashita, Y., & Ishii, Y. (1964). Hydrogen migration polymerization of N-substituted acrylamides. *Macromolekular Chemistry and Physics*, 77 (1), 1-6.
- Wakui, Y., Nakabayashi, N., Sagara, K., & Ichikura, Y. (1967). Hydrogen- Transfer polymerization of Cinnamide. *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 5, 675-676.

7. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Ümit KELEŞ
Doğum Yeri	Ağaçören
Doğum Tarihi	01.06.1984
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	5453351145
E-Posta Adresi	kkklsss@hotmail.com
Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Kafkas Üniversitesi
Fakülte	Fen Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	13.07.2007
Yüksek Lisans	
Üniversite	Ordu Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Program Adı	
Mezuniyet Tarihi	