



T.C.

**ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ POLİ(ESTERAMİT)'LERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

AYÇANUR HAMZAÇEBİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ORDU 2020

TEZ ONAY

Ayçanur HAMZAÇEBİ tarafından hazırlanan “YENİ POLİ(ESTERAMİT)’LERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 17.01.2020 tarihinde yapılmış ve jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman
Doç. Dr. Efkân ÇATIKER

Jüri Üyeleri
Üye
Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK
Kimya Bölümü, Giresun Üniversitesi
Üye
Doç. Dr. Efkân ÇATIKER
Kimya Bölümü, Ordu Üniversitesi
Üye
Dr. Öğr. Üyesi Melek ÇOL AYVAZ
Kimya Bölümü, Ordu Üniversitesi

İmza


29 / 01 / 2020 tarihinde enstitüye teslim edilen bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 30 / 01 / 2020 tarih ve 2020 / 49. sayılı kararı ile onaylanmıştır.




Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Selahattin MADEN

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan ve kullanılan intihal tespit programının sonuçlarına göre; bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği 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.


Ayçanur HAMZAÇEBİ

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

YENİ POLİ(ESTERAMİT)'LERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

AYÇANUR HAMZAÇEBİ

ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ, 46 SAYFA

(TEZ DANIŞMANI: DOÇENT DR. EFKAN ÇATIKER)

Tez çalışması kapsamında, baz katalizli hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP) ve anyonik halka açılma polimerizasyonu (AROP) yöntemleri kullanılarak farklı ester ve amit içeriğine sahip bir dizi poli(ester-b-amit) blok kopolimerleri sentezlenmiş ve yapısal ve termal karakterizasyonları yapılmıştır. Öncelikle, HTP ile akrilamit polimerleştirilerek poli- β -alanin zincirleri oluşturulmuştur. Anyonik polimerizasyon ile oluşan bu zincirler canlı olduğundan komonomer olarak β -propiyolakton ve δ -valerolakton ilavesi ile halka açılması polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Böylece poli- β -alanin ve ester (β -propiyonat ve δ -valerat) blokları içeren blok kopolimerler elde edilmiştir. İzole edilen poli(ester-b-amit)'lerin bileşimi, ortalama mol kütleleri ve termal özellikleri sırasıyla elementel analiz, spektroskopik analizler (FTIR ve NMR), MALDI kütle spektrometri ve termal analiz (DSC ve TGA) ile aydınlatılmıştır. İzole edilen poli(β -alanin-b- β -propiyolakton) ve poli(β -alanin-b- δ -valerolakton) kopolimer örneklerinin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında β -alanin, β -propiyonat ve δ -valerat birimlerine ait karakteristik bant ve sinyallerin olduğu saptanmıştır. Bu kopolimerlerin her birinin farklı üç bileşimdeki örneklerinin (sırasıyla P01, P02, P03, D01, D02, D03) elementel analizi ile elde edilen azot yüzdesinden stokiometrik hesaplamalarla kopolimerlerdeki β -alanin oranları tayin edilmiştir. MALDI kütle spektrumları alınan örneklerin mol kütlesi dağılımı ve yaklaşık mol kütleleri (4000-5000 Da) belirlenmiştir. Son olarak, DSC ve TGA termogramları kaydedilen örneklerin camsı geçiş sıcaklıkları, kristallenme sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları net olarak gözlenebilmiştir. Tüm analiz sonuçları ortaya konulunca farklı bileşimlerde poli(β -alanin-b- β -propiyolakton) ve poli(β -alanin-b- δ -valerolakton) blok kopolimerlerinin ilk defa mevcut tez çalışması kapsamında sentezlendiği söylenebilir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Transfer Polimerizasyonu, Halka Açılması Polimerizasyonu, Poli(ester-amit)ler, Blok kopolimer.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL POLY(ESTERAMIDE)'S

ORDU UNIVERSITY INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED
SCIENCES

CHEMISTRY

MASTER THESIS, 46 PAGES

SUPERVISOR: ASSOC. PROF. EFKAN ÇATIKER

Within the scope of the thesis, a series of poly(ester-b-amides) having different ester and amide content were synthesized using base catalyzed hydrogen transfer polymerization (HTP) and anionic ring opening polymerization (AROP) methods, and were performed. First, acrylamide was polymerized with HTP to form poly- β -alanine chains. Since these chains formed by anionic polymerization are living, ring opening polymerization was carried out by adding β -propiolactone and δ -valerolactone as comonomer. Thus, block copolymers containing poly- β -alanine and ester (β -propionate and δ -valerat) blocks were obtained. The composition, average molar masses and thermal properties of the isolated poly(ester-b-amides) were determined by elemental analysis, spectroscopic analysis (FTIR and NMR), MALDI mass spectrometry and thermal analysis (DSC and TGA), respectively. Characteristic bands and signals of β -alanine, β -propionate and δ -valerat units were determined in FTIR and $^1\text{H-NMR}$ spectra of isolated poly (β -alanine-b- β -propiolactone) and poly (β -alanine-b- δ -valerolactone) samples. The β -alanine ratios in the copolymers were determined by stoichiometric calculations from the percentage of nitrogen obtained by elemental analysis of each of these copolymer samples in three different compositions (P01, P02, P03, D01, D02 and D03), respectively. The molar mass distribution and approximate molar masses (4000-5000 Da) of the copolymers were determined by MALDI mass spectra. Finally, the glass transition temperatures, crystallization temperatures, melting temperatures and decomposition temperatures of the samples were determined from DSC and TGA thermograms. Since the β -alanine content in the copolymers was low, the glass transition temperatures and melting temperatures of the ester units were clearly observed. Considering the all analysis results, it can be said that poly (β -alanine-b- β -propiolactone) and poly (β -alanine-b- δ -valerolactone) copolymers were synthesized for the first time in the thesis.

Keywords: Hydrogen Transfer Polymerization, Ring Opening Polymerization, Poly(ester-amide)'s, Block Copolymers

TEŞEKKÜR

Lisansüstü hayatım boyunca tez konumun belirlenmesi, çalışmanın yürütülmesi ve yazımı esnasında yolumu aydınlatan, bilgi ve birikimini esirgmeden paylaşan, her zaman yanımda olan ve yanımda çalışmaktan gurur duyduğum değerli hocam Doç. Dr. Efkân ÇATIKER'e katkılarından ve yardımlarından dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

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

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

Aynı zamanda, maddi ve manevi desteklerini her an üzerimde hissettiğim annem Aynur BEDİR ve babam Ali BEDİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

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

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| TEZ BİLDİRİMİ | I |
| ÖZET | II |
| ABSTRACT | III |
| TEŞEKKÜR | IV |
| İÇİNDEKİLER | V |
| ŞEKİL LİSTESİ | VII |
| ÇİZELGE LİSTESİ | VIII |
| SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ | IX |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL BİLGİLER | 3 |
| 2.1 Polimerler..... | 3 |
| 2.2 Poliesterler..... | 4 |
| 2.3 Poliamitler (Naylonlar)..... | 5 |
| 2.3.1 Diamin-Dikarboksilik Asit Polimerizasyonu..... | 6 |
| 2.3.2 Aminoasitlerin Polimerizasyonu..... | 6 |
| 2.3.3 Diamin-Dikarboksilik Asit Klorür Polimerizasyonu..... | 7 |
| 2.3.4 Halkalı Amitlerin (Laktam) Halka Açılma Polimerizasyonu..... | 7 |
| 2.4 Hidrojen Transfer Polimerizasyonu..... | 7 |
| 2.5 Halka Açılma Polimerizasyonu..... | 9 |
| 2.5.1 Radikalik Halka Açılma Polimerizasyonu (RROP)..... | 11 |
| 2.5.2 Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu (CROP)..... | 11 |
| 2.5.3 Metatez Halka Açılma Polimerizasyonu (ROMP)..... | 12 |
| 2.5.4 Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu (AROP)..... | 12 |
| 2.5.4.1 Laktonların Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu..... | 13 |
| 2.6 Blok Kopolimerler..... | 14 |
| 2.6.1 Anyonik Polimerizasyon..... | 15 |
| 2.6.2 Canlı Radikal Polimerizasyon..... | 15 |
| 2.6.3 Diğer Yöntemler..... | 16 |
| 2.7 Canlı Polimerler..... | 16 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 19 |
| 3.1 Materyal..... | 19 |
| 3.2 Yöntem..... | 19 |
| 3.2.1 Polimerizasyon..... | 19 |
| 3.2.2 Kopolimerlerin Karakterizasyonu..... | 20 |
| 3.2.2.1 FTIR Spektroskopisi..... | 20 |
| 3.2.2.2 Elementel Analiz..... | 20 |
| 3.2.2.3 ¹ H-NMR Spektroskopisi..... | 20 |
| 3.2.2.4 MALDI-MS Spektrometri..... | 21 |
| 3.2.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)..... | 21 |
| 3.2.2.6 Termogravimetrik Analiz (TGA)..... | 21 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI | 22 |
| 4.1 Kopolimerlerin Sentezi ve İzolasyonu..... | 22 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2 Kopolimerin Karakterizasyonu | 23 |
| 4.2.1 FTIR Spektroskopisi | 23 |
| 4.2.2 Elementel Analiz | 24 |
| 4.2.3 ¹ H-NMR Spektroskopisi | 25 |
| 4.2.4 MALDI-MS Spektrometri..... | 27 |
| 4.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) | 34 |
| 4.2.6 Termogravimetrik Analiz (TGA)..... | 38 |
| 5. TARTIŞMA | 41 |
| 6. KAYNAKLAR | 43 |
| 7. ÖZGEÇMİŞ | 46 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Şekil 2.1 Polietilen Polimerizasyonu ve Polietilen Zincir Yapısı..... | 3 |
| Şekil 2.2 Etilen Glikol ile Dimetil Teraftalattan Bis (2-hidroksietil) Teraftalat Sentezi | 4 |
| Şekil 2.3 Bis (2-hidroksietil) Teraftalattan Poli (Etilen Teraftalat) (PET) Sentezi..... | 5 |
| Şekil 2.4 Naylon 6-6'nın Basamaklı Polimerizasyon ile Sentezlenmesi..... | 6 |
| Şekil 2.5 Aminoasit Kondenzasyonu ile Poliamit Senteziyle Genel Reaksiyonu | 7 |
| Şekil 2.6 Diamin ve Diasit klorür Reaksiyonu ile Naylon-6,10 Sentezi | 7 |
| Şekil 2.7 Kaprolaktamın Halka Açılma Polimerizasyonu ve Polikaprolaktam Sentezi..... | 7 |
| Şekil 2.8 HTP ile Akrilamitten Poli-β-alanin Sentezi..... | 8 |
| Şekil 2.9 Halkalı Bileşiklerin Genel Gösterimi | 10 |
| Şekil 2.10 Halka Açılma Polimerleşmesi Büyüme Basamağının Genel Gösterimi .. | 10 |
| Şekil 2.11 Halka Açılma Polimerizasyonu ile Polimerleşen Önemli Monomerler ... | 11 |
| Şekil 2.12 Metatez Halka Açılma Polimerizasyonu Basamakları ve Mekanizması .. | 12 |
| Şekil 2.13 Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu Genel Mekanizması (AROP)... | 13 |
| Şekil 2.14 δ-valerolaktonun Polimerleşmesi | 13 |
| Şekil 2.15 Laktonların Hacimli Bazlarla Reaksiyonları | 14 |
| Şekil 2.16 Blok Kopolimer Gösterimi | 14 |
| Şekil 2.17 Stiren-bütadien Blok Kopolimeri (SBR) | 18 |
| Şekil 4.1 Kullanılan Monomerler ve Sentezlenmesi Planlanan Kopolimer Yapıları | 22 |
| Şekil 4.2 P01,P02 ve P03; D01,D02 ve D03 Kopolimerlerinin FTIR Spektrumları . | 24 |
| Şekil 4.3 D01, D02 ve D03 Kopolimerlerinin ¹ H-NMR Spektrumları..... | 26 |
| Şekil 4.4 P01, P02 ve P03 Kopolimerlerinin ¹ H-NMR Spektrumları..... | 27 |
| Şekil 4.5 D01 Kopolimerinin MALDI-MS Spektrumu | 29 |
| Şekil 4.6 D02 Kopolimerinin MALDI-MS Spektrumu | 30 |
| Şekil 4.7 D03 Kopolimerinin MALDI-MS Spektrumu | 31 |
| Şekil 4.8 P01 Kopolimerinin MALDI-MS Spektrumu..... | 32 |
| Şekil 4.9 P02 Kopolimerinin MALDI-MS Spektrumu..... | 33 |
| Şekil 4.10 P03 Kopolimerinin MALDI-MS Spektrumu..... | 34 |
| Şekil 4.11 D01 Kopolimerinin DSC Termogramı | 35 |
| Şekil 4.12 D02 Kopolimerinin DSC Termogramı | 36 |
| Şekil 4.13 D03 Kopolimerinin DSC Termogramı | 36 |
| Şekil 4.14 P01 Kopolimerinin DSC Termogramı..... | 37 |
| Şekil 4.15 P02 Kopolimerinin DSC Termogramı..... | 37 |
| Şekil 4.16 P03 Kopolimerinin DSC Termogramı..... | 38 |
| Şekil 4.17 D01, D02 ve D03 kopolimerlerinin TGA (A) ve DTG (B) Termogramları | 39 |
| Şekil 4.18 P01, P02 ve P03 kopolimerlerinin TGA (A) ve DTG (B) Termogramları | 40 |

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

- Çizelge 3.1** Kopolimer sentezinde uygulanan reaktif derişimleri ve reaksiyon parametreleri. Başlatıcı: tNaBuO, İnhibitör: TEMPO, Sıcaklık: 90 °C (ilk aşama) ve oda sıcaklığı (ikinci aşama) 19
- Çizelge 4.1** Kopolimerizasyon reaksiyonları için uygulanan sentez koşulları. X_{M1} : Akrilamit mol kesri; X_{M2} : β -propiyolakton 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..... 22
- Çizelge 4.2** Elementel analiz sonuçları (% mol β -alanin; elementel analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. %mol akrilamit (teorik); polimerizasyonda kullanılan % mol kesri)..... 25
- Çizelge 4.3** Tüm kopolimerlerin DSC ve TGA termogramlarında gözlenen termal geçiş sıcaklıkları (T_g : camsı geçiş sıcaklığı, T_c : kristallenme sıcaklığı, T_m : erime sıcaklığı, T_d : bozunma sıcaklığı) 35

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|------------------|--|
| AA | : Akrilamit |
| ACN | : Asetonitril |
| AROP | : Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu |
| BPL | : β -propiyolakton |
| CROP | : Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu |
| Da | : Dalton |
| DP | : Polimerizasyon Derecesi |
| DSC | : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri |
| DVL | : δ -valerolakton |
| FTIR | : Fourier Dönüşümlü İnfrared |
| HTP | : Hidrojen Tranfer Polimerizasyonu |
| IUPAC | : Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry) |
| MALDI | : Matrix Assisted Laser Desorption Ionization |
| MALDI-TOF | : Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight |
| n | : Zincirde Bulunan Ortalama Yinelenen Birim Sayısı |
| PBT | : Poli(bütlen teraftalat) |
| PCL | : Poli(ϵ -kaprolakton) |
| PES | : Poli(ester) |
| PET | : Poli(etilen teraftalat) |
| PHB | : Poli(3-hidroksibütirat) |
| PLA | : Poli(laktik asit) |
| ppm | : Parts Per Million (Milyonda Bir) |
| ROMP | : Metatez Halka Açılma Polimerizasyonu |
| SEC | : Size Exclusion Chromotography |
| tBuONa | : Sodyum Tersiyer Bütoksit |
| TEMPO | : 2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidin-oksit |

1. GİRİŞ

Mevcut yüzbinlerce doğal ve sentetik kimyasal madde bilinmesine rağmen tüm dünyada yeni organik ve anorganik maddelerin sentezlenmesi için binlerce çalışma da devam etmektedir. Bu çalışmalar genellikle var olan maddelerin bazı dezavantajlarını ortadan kaldırmak, daha ucuza üretebilmek, alternatif oluşturmak ve üstün özellikli yeni maddeler tasarlamak amacıyla yürütülmektedir. Yeni polimerlerin sentezi çalışmaları da bu kapsamdadır. Günümüzde özellikle yapı-özellik ilişkilerinin daha da anlaşılması, polimer zincir mimarisinin uygulama odaklı olarak modifiye edilebilmesi ve yeni katkı maddelerinin keşfedilmesi gibi faktörler istenilen mekanik, termal, yüzey, fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlayan polimerik sistemlerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Polimer bazlı malzemeler günlük hayatımızda neredeyse her noktada karşımıza çıkmaktadır. Bu malzemeler çoğunlukla polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür), polistiren, poli(etilen tereftalat), poliüretanlar, naylon66, kauçuklar ve reçineler gibi polimer endüstrisinin çok büyük bir dilimini oluşturan polimerlerden oluşmaktadır. Bunların yanı sıra miktar olarak yukarıya sayılanlara oranla daha az üretilmelerine rağmen tıp ve eczacılıkta tanı ve tedavi amaçlı olarak kullanılan çok daha spesifik özelliklere sahip polimerik malzemeler de bulunmaktadır. Polimerik malzemelerin mekanik (dayanıklılık, esneklik vb.) ve kimyasal (biyobozunma hızı, hücre adsorplama eğilimi, hidrofilité vb.) özelliklerinin modifiye edilebilir olması uygulamada avantaj sağlamaktadır. Yeni alifatik poliesterler, polifosfoesterler, poliesteramitler, poliesterüretanlar, polianhidritler üzerinde en çok durulan sentetik polimer grupları olarak öne çıkmaktadır.

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, membrane, film, jel

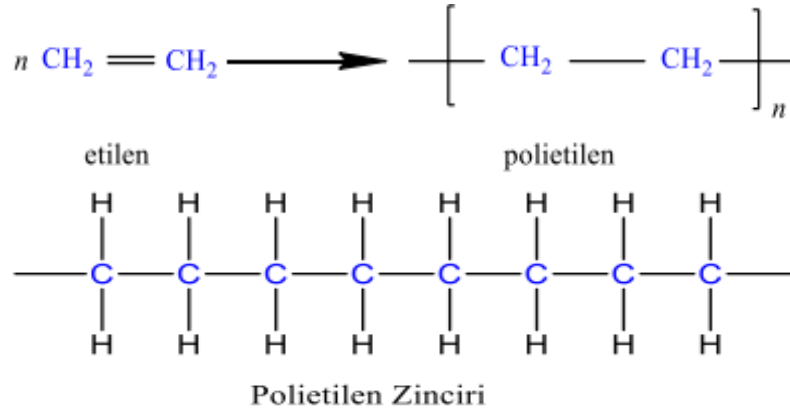
parçacık, mikroküre ve hatta süngerimsi (gözenekli) dönüştürülebilmesi sayesinde mümkün olmaktadır.

Tez çalışması kapsamında, HTP ile polimerleşebilirliği en yüksek monomer olarak bilinen akrilamid ve komonomer olarak β -propiyolakton ve δ -valerolakton kullanılarak yeni poli(ester-b-amit)ler sentezlenmiştir. Komonomer olarak kullanılan laktonların homopolimerlerinin biyomedikal uygulamalarının sıklığı ve bilinen biyouyumlulukları seçilmelerinde başlıca etkenler olmuştur. İzole edilen kopolimerlerin bileşimi, ortalama mol kütleleri ve termal özellikleri sırasıyla elementel ve spektroskopik analizler (FTIR ve NMR), MALDI-MS ve termal analizler (DSC ve TGA) ile aydınlatılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerler

Polimer, monomer adı verilen basit moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli moleküllerdir. Monomerler uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu polimerleri oluştururlar. Polimerleri küçük moleküllerden ayıran en önemli özellikler mekanik özellikleri ve termal davranışlarıdır. Bu nedenle polimer kimyası bazı farklı kavrao ve uygulamalar içermektedir. Polimerlerin üstün özellikleri uzun zincirli makromoleküler yapılarından kaynaklanmaktadır. Gerekli mekanik özellikler belli bir zincir büyüklüğü üzerine çıktığında sergilenmektedir. Polimerler günlük hayatta kozmetik ürünleri, kontakt lensler, doğal ürünler (yengeç kabuğu, kehribar, protein, nişasta, jelatin, sakız, gluten), plastic eşyalar (şişeler, oyuncaklar, vinil kaplamalar, ambalajlar) tekstil ürünleri, kauçuk vb. birçok uygulamada karşımıza çıkmaktadır. Basit yapısıyla en bilinen polimer olan polietilenin polimer zincirlerinin basit gösterimleri ve polimerizasyon tepkimesi Şekil 2.1’de verilmiştir. Bu tür polimerizasyona katılma polimerizasyonu denir ve polimer adı ‘‘poli’’ kelimesine takiben monomer adının yazılmasıyla oluşur. Polietilen yapısı, yinelenen kimyasal biriminin parantez içiçnde yazılmasıyla oluşur. Parantez içiçnde verilen yapıya yinelenen birim ya da tekrarlanan birim denir. Paraztez dışında sağ altta kalan n simgesi, zincirde bulunan ortalama yinelenen birim sayısıdır ve polimerizasyon derecesi (DP) olarak isimlendirilir. Bu gösterim şekillerinden karbon atomlarının düz doğru boyunca olduğu düşünölmemelidir. Karbon atomlarının birbiriyle kovalent bağlarla bağlanmıştır ve sp³ hibritleşmesine bağlı olan tetrahedral geometrisine uyar.

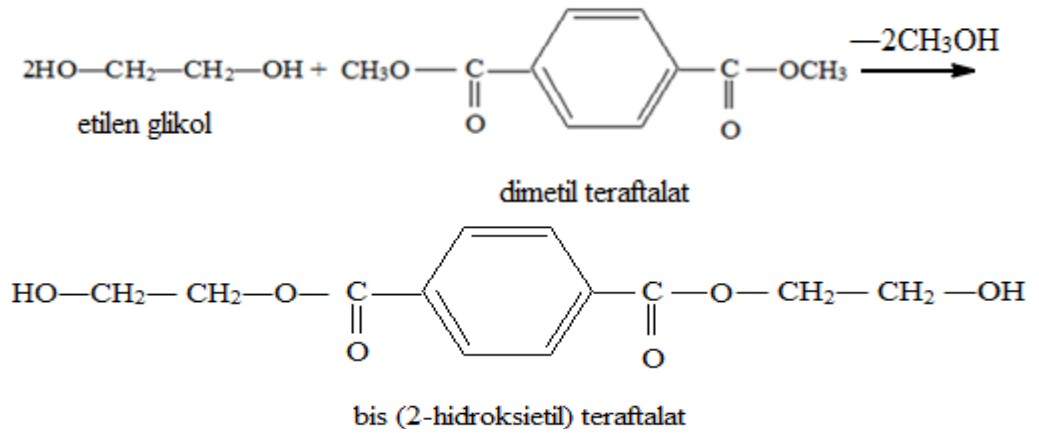


Şekil 2.1 Polietilen Polimerizasyonu ve Polietilen Zincir Yapısı

2.2 Poliesterler

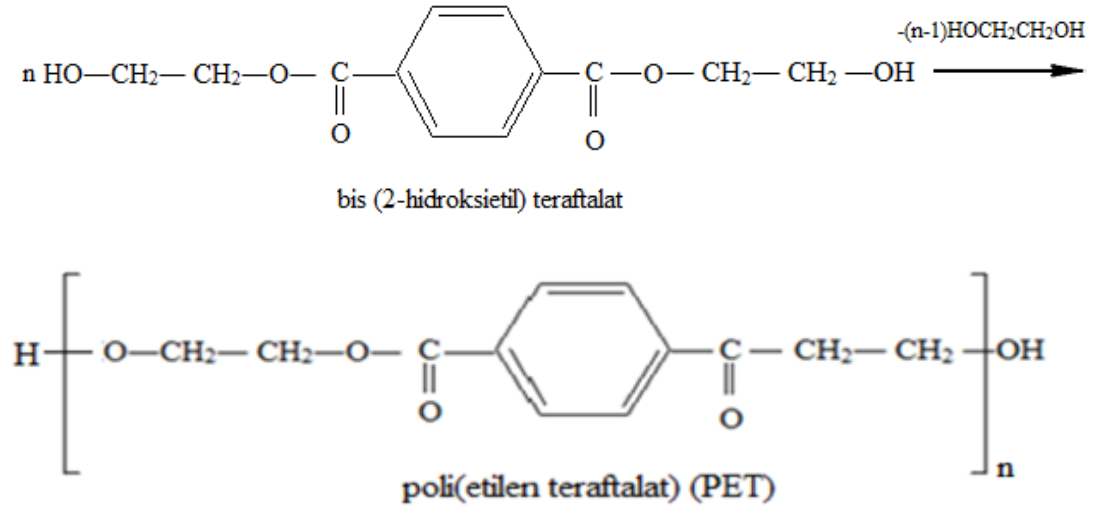
Ana zincirin üzerinde ester fonksiyonel grubu (COO) bulunduran polimerlerin genel ismidir. Sentetik poliesterler, petrol ürünleri ve taş kömürü katranından çıkılarak üretilmektedir. Grubun en çok bilinenleri poli(etilen tereftalat) (PET), poli(bütlen tereftalat) (PBT), poli(ε-kaprolakton) (PCL) ve poli(laktik asit) (PLA)'tir. Poliesterler, eriyik eğirme (melt spinning), enjeksiyon kalıplama (injection molding), üfleyerek kalıplama (blow molding) ve ekstrüzyon (extrusion) yöntemleriyle işlenebilmektedir. Poliesterler; tekstil uygulamaları için lifler, ambalaj uygulamaları için film ve plastik malzeme üretimi için kullanılan kalıba uygun şekillerde üretilir. Poliesterleri doymamış ve doymuş poliesterler olmak üzere iki ana başlıkta inceleyebiliriz. Doymamış poliesterler molekül yapısında aromatik olmayan doymamış bağ içeren poliesterlerdir. Çapraz bağlama reaksiyonunu uygun bir başlatıcı ile başlatarak bir termoset plastik olarak kullanılabilir. Doymuş poliesterlere en güzel örnek Polietilentereftalat (PET) malzemesidir. Plastik özellik gösterir ve ısıtıldığı zaman erir, tekrar şekillendirilir.

Carothers, etilen glikol ile dimetil tereftalat kullanarak iki basamaktan oluşan ester-değişim tepkimesi ile poli(etilen tereftalat) (PET) elde etmiştir. İlk basamağında etilen glikol alınarak antimony trioksit ve kalsiyum asetat gibi katalizör eşliğinde 200 °C civarında gerçekleşen tepkimede bis(2-hidroksietil) tereftalat elde edilir. Tepkime ortamında -OH son grupları olan düşük molekül kütleli poliesterlerde vardır. Yan ürün olan metanol ortamdan devamlı uzaklaştırılır.



Şekil 2.2 Etilen Glikol ile Dimetil Tereftalattan Bis (2-hidroksietil) Tereftalat Sentezi

İkinci basamağında ise 238°C civarına çıkarılarak ester-değişim tepkimesi devam ettirilir. İkinci basamağında yan ürün etilen glikoldür. Tepkime denge üzerinden ilerlediği için yüksel mol ağırlıklı polimer elde edebilmek için yan ürün olan etilen glikol devamlı kontrollü olarak sistemden uzaklaştırmak gerekir (Saçak, 2015).



Şekil 2.3 Bis (2-hidroksietil) Teraftalattan Poli (Etilen Teraftalat) (PET) Sentezi

2.3 Poliamitler (Naylonlar)

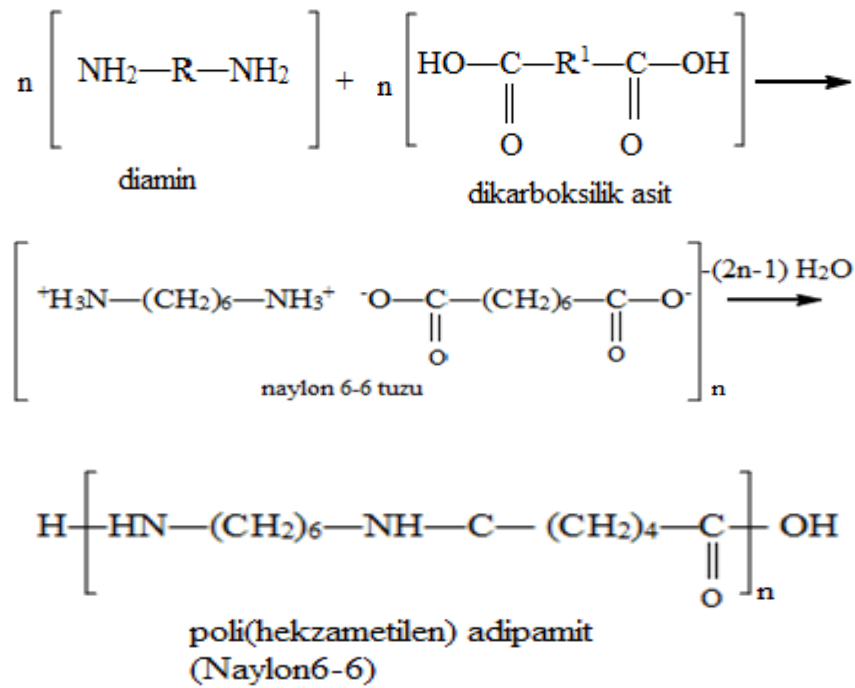
Poliamitler (daha yaygın olarak naylonlar), diaminler ve dikarboksilik asitlerin kondenzasyon polimerizasyonu ile ticari olarak sentezlenirler. Poliamitler, ana zincir üzerinde amit (peptit) grubu (CO-NH) içeren ve kapalı formülü (RCONH)_n olan polimer ailesidir. Poliamit yapısı hem doğal ürünlerde (proteinler, yün, ipek) hem de sentetik ürünlerde (nylon 6,6, nylon6 ve Kevlar) bulunmaktadır.

Poliamitler mühendislik plastiklerinin en önemli gruplarından birisidir. Genellikle lif halinde üretilen naylon, ilk kez 1930'da Nylon 6,6 ise 1939'da Amerikalı kimyacı Wallace H. Carothers'e bağlı bir araştırma grubu tarafından geliştirildi. Naylon adlandırılmasında kullanılan sayı, yinelenen birim içerisindeki karbon sayısını gösterir. İki çıkış maddesi kullanılarak sentezlenen poliamitlerin adlandırılmasında önce diamin içerisindeki karbon sayısı, daha sonra diasit içerisindeki karbon sayısı verilir. Örneğin; nylon 6,6 (poli(heksametilen adipamit)) altışar karbon atomu içeren heksametilen diamin ve adipik asitin kondensasyonundan elde edilmiştir. Naylonlar yoğunluk, yüksek dayanım, düşük spesifik ve iyi

mukavemet gibi özellikleri vardır. Naylon eldesi için aşağıda verilen dört yöntem kullanılır.

2.3.1 Diamin-Dikarboksilik Asit Polimerizasyonu

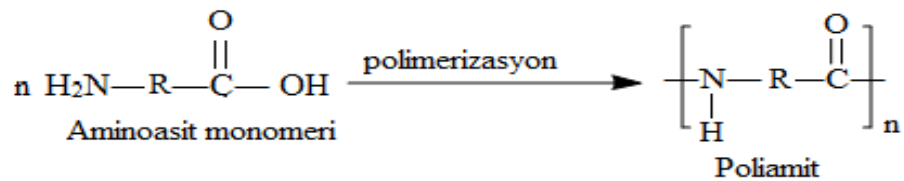
Dikarboksilik asit-diamin tepkimesi, poliamit sentezinde yararlanılan yaygın yöntemdir. İlk önce dikarboksilik asit ve diamin tuzu (naylon tuzu) hazırlanır ve diamin tuzu eritilerek polimerleşme meydana gelir. Hekzametilen diamin ile adipik asit arasında tepkimeyle naylon-6,6 elde edilir. Tepkime Şekil 2.4’de verildiği gibidir.



Şekil 2.4 Naylon 6-6’nın Basamaklı Polimerizasyon ile Sentezlenmesi

2.3.2 Aminoasitlerin Polimerizasyonu

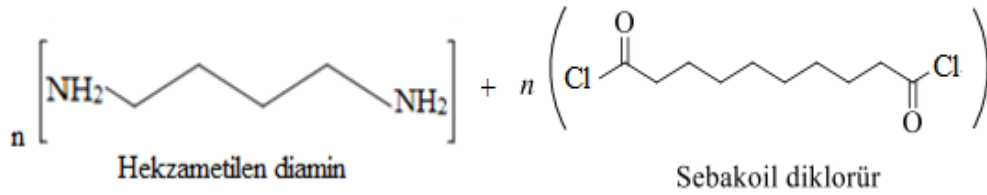
Amin ve karboksil fonksiyonel gruplarını birlikte içeren monomerler (H₂N-R-COOH) kullanılarak kondenzasyon polimerizasyonu ile de naylonlar sentezlenebilir. Kullanılan monomerdeki R grubuna bağlı olarak farklı naylonlar sentezlenebilir. Genel gösterimi Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5 Aminoasit Kondenzasyonu ile Poliamit Senteziyle Genel Reaksiyonu

2.3.3 Diamin-Dikarboksilik Asit Klorür Polimerizasyonu

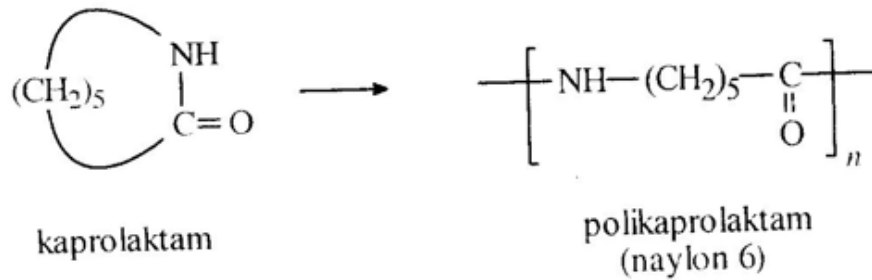
Asit klorürün aminlerle verdiği hızlı Schotten-Baumann tepkimeleri poliamit sentezinde kullanılan başka tepkimedir. Diasit klorür ve diaminler oda sıcaklığında ara yüzey polimerizasyonu denilen yöntemle karşılık gelen poliamit ürününü verirler.



Şekil 2.6 Diamin ve Diasit klorür Reaksiyonu ile Naylon-6,10 Sentezi

2.3.4 Halkalı Amitlerin (Laktam) Halka Açılma Polimerizasyonu

Laktamlar, yapısında amit grubu (CONH) içeren halkalı bileşiklerdir. Laktamların halka-açılma polimerizasyonu ile poliamitler (nylonlar) elde edilir. E-kaprolaktamın halka açılma polimerizasyonu ile Şekil 2.7'de üretilen naylon6 en iyi bilinen ticari naylonlardan birisidir. Polimerizasyon güçlü bazlar (alkali metaller ve metal amitler) protonik asitleri aromatik aminler veya suyla başlatılabilir. Baz katalizli başlama genellikle N-açillenmiş laktamlara uygulanır.

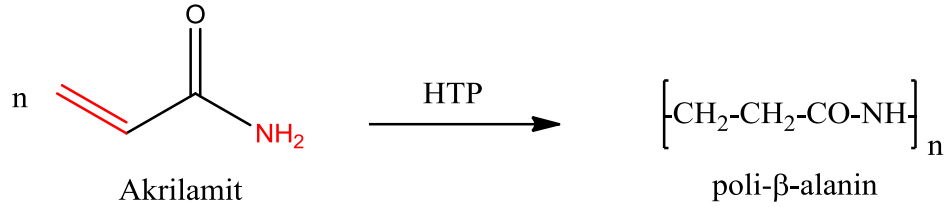


Şekil 2.7 Kaprolaktamın Halka Açılma Polimerizasyonu ve Polikaprolaktam Sentezi

2.4 Hidrojen Transfer Polimerizasyonu

Baz katalizli hidrojen transfer polimerizasyonu (HTP), başlatıcı olarak kuvvetli bazların kullanılarak akrilamitten naylon-3 (poli(β-alanin)) sentezi (Şekil 2.8) için ortaya atılmıştır (Breslow ve ark., 1957). Breslow ve ark., (1957) bu

çalışmada metakrilamit, krotonamit, etilensülfonamit ve metilenbisakrilamit gibi vinil tipi akrilamit türevlerini de monomer olarak denemiştir. t-NaBuO, NaOCH₃ ve NaNH₂ gibi başlatıcılar kullanarak 80-200 °C arasında HTP yürütmüşlerdir. Çalışmada sadece akrilamitten yüksek mol kütleli polimer (poli-β-alanin) elde edebildiklerini rapor etmişlerdir.



Şekil 2.8 HTP ile Akrilamitten Poli-β-alanin Sentezi

Daha sonra, bazı N-süstitüye akrilamitlerin (Yokota ve ark., 1963; Iwakura ve ark., 1967) ve β-fenil akrilamitin (Wakui ve ark., 1967) HTP ile düşük mol kütleli alifatik poliamitler verdiğini bildirmiştir. Ayrıca, HTP'nun mekanizması (Trossarelli ve ark., 1969; Ogata., 1960; Tani ve ark., 1963) ve kinetiği (Nakayama ve ark., 1968; Rozenberg ve ark., 2007) detaylıca incelenmiştir. Akrilik asit (Saegusa ve ark., 1973) HTP ile polimerleşebileceği ve böylece sırasıyla alifatik polyester ve poli(eter ester)ler verdikleri gösterilmiştir.

Iwakura ve ark., (1999) N-açil akrilamit, N-asetilakrilamit ve N-benzoilakrilamitin http ile karşılık gelen oligomerleri yaklaşık %40 verimle sentezlemişler ve reaksiyon mekanizmasını tartışmışlardır. Gur'eva ve ark., 2007; N,N-dietanolakrilamit, N,N-dietanolmetakriamit, N-metiloakrilamit ve N-izopropilakrilamit'in HTP ile polimerleşebilirliğini, kinetiğini ve mekanizmasını incelemişlerdir. Ayrıca, başlatıcı derişimi ile polimer mol kütlesi ilişkisini ortaya koymuşlardır. Rozenberg ve ark., (2003, 2004, 2004 ve 2007) hidroksi etil akrilat ve hidroksi etil metakrilatın HTP'nu alkali metaller kullanarak yürütmüş, başlama ve büyüme mekanizmasına odaklanmışlardır.

Masamoto (2000), akrilamitin HTP ile naylon-3 eldesine yeni bir yaklaşım getirerek doğrusal zincirlerden oluşan ve daha yüksek mol kütleli naylon3 eldesi için polimerizasyonda KCl kullanımı ve başlatıcının ortama daha homojen dağıtılmasının önemini ortaya çıkarmıştır. Yakın zamanda, Ross ve ark., (2016) akrilamitin kütle polimerizasyonu tekniği ile HTP'nu çalışmışlardır. Elde ettikleri naylon3

polimerlerini modern analitik tekniklerle (MALDI TOF, SEC ve NMR) karakterize ederek kontrollü sentez şartlarını, HTP mekanizmasını ve başlatıcı derişiminin önemini net olarak açıklamışlardır. HTP'nun önemini yitirmediği hatta yeni gelişmeler ışığında daha da önemli olabileceği ortaya çıkmaktadır.

HTP çalışmaları çoğunlukla naylon3 üzerine yoğunlaşmıştır. Naylon3 (poli- β -alanin) yoğun amit birimleri içeriği nedeniyle kristalinitesi yüksek, alifatik naylonlar içerisinde termal ve mekanik dayanımı en yüksek (Masamoto ve ark., 1970) poliamittir. Isıtıldığında erime tamamlanmadan 325 °C civarında bozunmaya başladığından (Morgenstein ve Berger 1992; Camino ve Guaita 1977) eritilerek işlenmesi mümkün değildir. Sınırlı sayıda çözücüde (formik asit, trifloro asetik asit, hekzafloroisopropanol, trifloroetanol ve kuvvetli inorganik asitler) çözünmesi de çözücüden işlenmesini sınırlamaktadır.

Naylon-3, yapısındaki amit grubu (CONH) nedeniyle protein moleküllerine benzemesine ve bir poliaminoasit olmasına rağmen literatürde tek başına biyopolimer olarak hiçbir çalışmada kullanılmamıştır. Ancak, yakın geçmişte naylon-3 türevleri ve kopolimerlerinin potansiyel biyomalzeme olduğunu gösteren birçok çalışma ortaya çıkmıştır. Bir dizi naylon-3 kopolimerleri ile yapılan çalışmada (Lee ve ark., 2009), naylon-3 kopolimerlerinin bazılarının hücre yapışmasını desteklediği, polistiren ve kollojen kaplı cam gibi pozitif doku kültürü substratlarına göre benzer hatta bazen daha üstün morfolojiler sergilediklerini vurgulamışlardır. Benzer bir çalışmada (Dohm ve ark., 2010), bazı rastgele naylon-3 kopolimerlerinin akciğer yüzey aktif proteinlerini taklit ettiği ve bu amaçla kullanılan spesifik oligomere göre daha avantajlı olabilecekleri savunulmuştur.

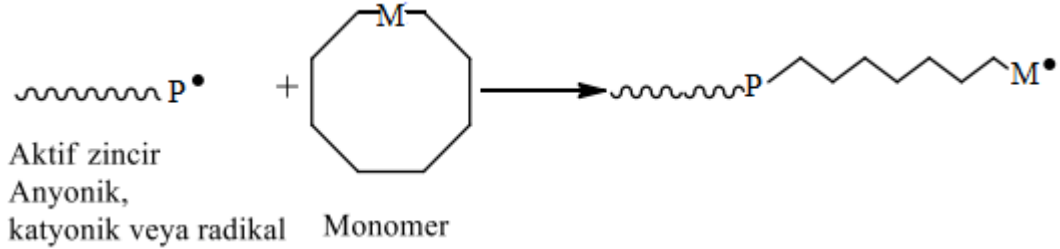
Yukarıda bahsedilen çalışmalarda (Lee ve ark., 2009; Dohm ve ark., 2010; Çatiker ve ark., 2019) vurgulanan naylon-3 türevleri, karışımları ve kopolimerlerinin sergilediği hücre yapışmasını desteklemek ve bazı proteinleri taklit etmek gibi özellikler, naylon-3 (poli- β -alanin) birimleri ve kolay biyobozunur ve biyoyumluluğu bilinen birimler (alifatik ester) içeren kopolimerlerin de biyomalzeme olarak uygulama alanı bulabileceğini ortaya koymaktadır.

2.5 Halka Açılma Polimerizasyonu

Halkalı bileşiklerin monomer olarak kullanıldığı polimerizasyonunu genel adıdır. IUPAC, halka açılması polimerizasyonunu halkalı monomer kullanarak halkasız veya daha az halkalı yapı içeren polimer eldesi yöntemi olarak tanımlamıştır (Seçkin,2015). Halka açılması polimerizasyonu genel tepkimesi (Şekil 2.9) aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.9 Halkalı Bileşiklerin Genel Gösterimi

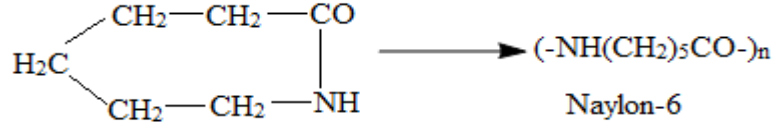


Şekil 2.10 Halka Açılma Polimerleşmesi Büyüme Basamağının Genel Gösterimi

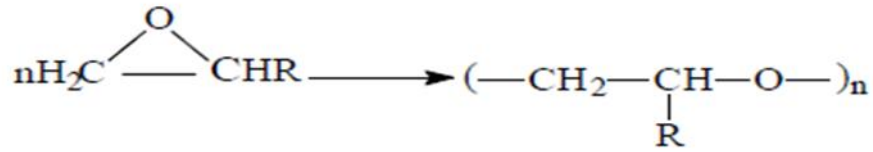
Halkalı amitler (laktamlar), halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı aminler (iminler) halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşirler. Monomer molekülleri aktif zincirlere birer birer katılırlar yani katılma polimerizasyonu mekanizmasına uygun olarak polimerizasyon ilerler. Ortamda sadece aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında reaksiyon gözlenir. Halka açılma polimerizasyonu termodinamik ve kinetik faktörlere bağlı olarak ilerlediği için monomerin polimerleşebilirliği ve ortalama zincir uzunluğu bu faktörler tarafından belirlenir. Termodinamik parametreler daha belirleyicidir. Örneğin, halkalı monomerin lineer polimere dönüşüp dönüşmeyeceğini belirler. Polimer kararlı olur ise polimerizasyon meydana gelir, monomer kararlı olur ise polimerizasyon gerçekleşmez. Bu etken göz önünde bulundurularak, 6 üyeli halkalı monomerler haricinde olan halkalı monomerlerin polimerleşmesi mümkündür. Bunun yanı sıra 3 ve 4 üyeli halkalar 8 üyeli halkalardan, 8 üyeli halkalar 5 ve 7 üyeli halkalardan polimerleşmeye daha yatkındır. Bunun nedeni, halkayı oluşturan atomların birbiriyle yaptığı bağ açıları yani halkanın gerginliğidir. Ancak termodinamik açıdan izinli de olsa zincir uzaması için kinetic

faktörlerin büyüme basamağını desteklemesi gerekir. Halka açılması polimerizasyonu ile polimerleşen önemli monomerler aşağıda verilmiştir.

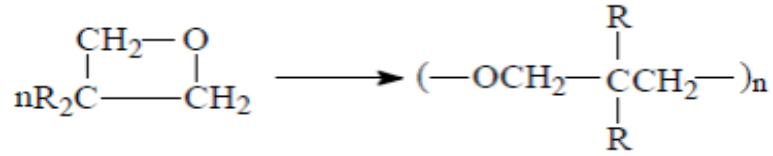
ϵ - kaprolaktan



Etilen oksit (R= -H), Propilen oksit (R= -CH₃),



Oksasiklobütanlar,



Şekil 2.11 Halka Açılma Polimerizasyonu ile Polimerleşen Önemli Monomerler

Halka açılma polimerizasyonu mekanizmaları radikalik (RROP), katyonik (CROP), anyonik (AROP) ve metatez (ROMP) olarak sınıflandırılmıştır.

2.5.1 Radikalik Halka Açılma Polimerizasyonu (RROP)

Radikalik halka açılma polimerleşmesiyle monomerinden daha düşük yoğunluklu olan polimer elde edilebilir. Radikal ROP polimerleşmesiyle polimerik ana zincir üzerine işlevsel gruplar da eklenebilir. Serbest radikalik polimerleşme teknikleri radikalik ROP polimerlerini kontrol etmek için kullanılmaktadır.

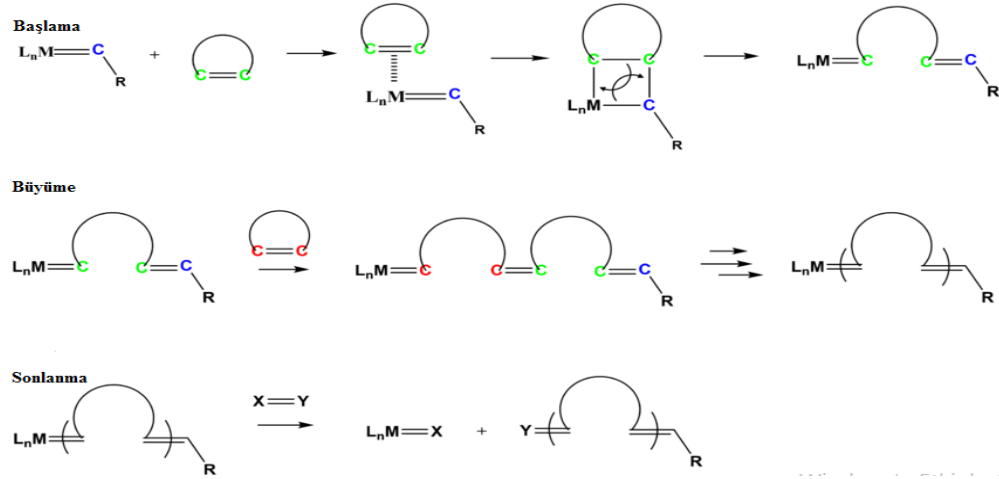
2.5.2 Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu (CROP)

CROP, başlatıcının monomere saldırması sonucunda oluşan pozitif yüklü ara ürünler üzerinden yürür. Monomerin reaksiyona grime olasılığını arttırmak için katalizör kullanılır. Halkalı esterlerden olan 4,-6,- ya da 7- üyeli halkalı esterler katyonik katalizörlerle polimerleştirilebilir. Katyonik halka açılma polimerizasyonu

bir monomere saldırması sonucunda oluşan pozitif yüklü türler üzerinden ilerlemektedir (Kaya, 2019).

2.5.3 Metatez Halka Açılma Polimerizasyonu (ROMP)

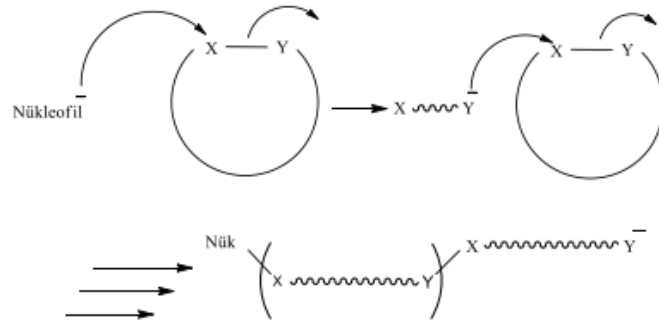
Halka açılması metatez polimerizasyonu olefin metatez basamaklı polimerizasyonun türüdür. Reaksiyon sürükleyici kuvveti, halkalı olefinlerdeki halka gerginliğinin azalmasıdır. Bir çok homojen ve heterojen katalizör sistemi, bu reaksiyon için tasarlanmıştır. Chauvin (1971)'de halka açılma metatez polimerizasyonu için genel mekanizmayı açıklamıştır (Bielawski ve Grubbs,2007).



Şekil 2.12 Metatez Halka Açılma Polimerizasyonu Basamakları ve Mekanizması

2.5.4 Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu (AROP)

Anyonik halka açılma polimerleşmesi nükleofilik başlatıcı ile meydana gelmektedir. Üç üyeli halka yapılar; epoksit, aziridin ve episülfid anyonik polimerleşme ile polimerleşirler. Fonksiyonel gruplar A ve B ile gösterilmektedir. 'X' grubu çoğunlukla karbon atomu olup, 'Y' grubunun elektron çekici özelliğinden dolayı elektronca fakirleşir ve nükleofilik saldırı 'X' atom üzerinden gerçekleşir. 'Y' açığa çıkar. Yeni oluşan nükleofil 'X' atomuna tekrar saldırarak polimerleşmeye neden olur(Seçkin, 2015).

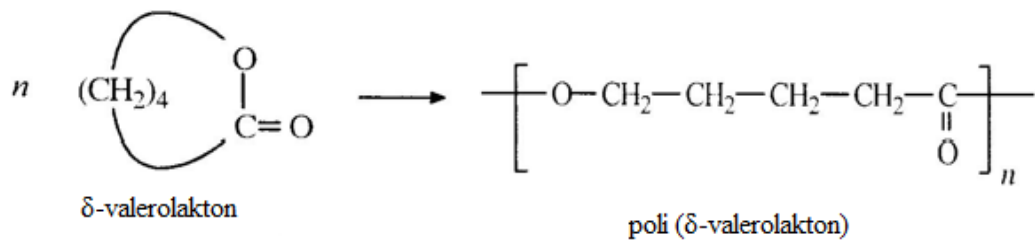


Şekil 2.13 Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu Genel Mekanizması(AROP)

Anyonik halka açılma polimerizasyonunda kullanılan nükleofilik başlatıcılar; alkil lityum, alkil alüminyum, alkil magnezyum bromür gibi organometalik bileşikler, alkoksitler, metal amitler, aminler, fosfinler, alkoller ve sudur. Polar bağ içeren amit, üretan, karbonat, ester, fosfatlı gruplar AROP yöntemiyle polimerleştirilirler. Bu yapılardan polikarbonat, poliüretan, poliamit, polifosfat ve poliester elde edilir. 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 ya da karboksilat olabilir (Keleş, 2019).

2.5.4.1 Laktonların Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu

Laktonlar, halkalı esterler olarak adlandırılır. Halkanın büyük olması laktonların polimerizasyonunda önemlidir. 6-lı halkaya sahip δ -valerolakton polimerleşirken, γ -bütirolakton polimerleşmez.

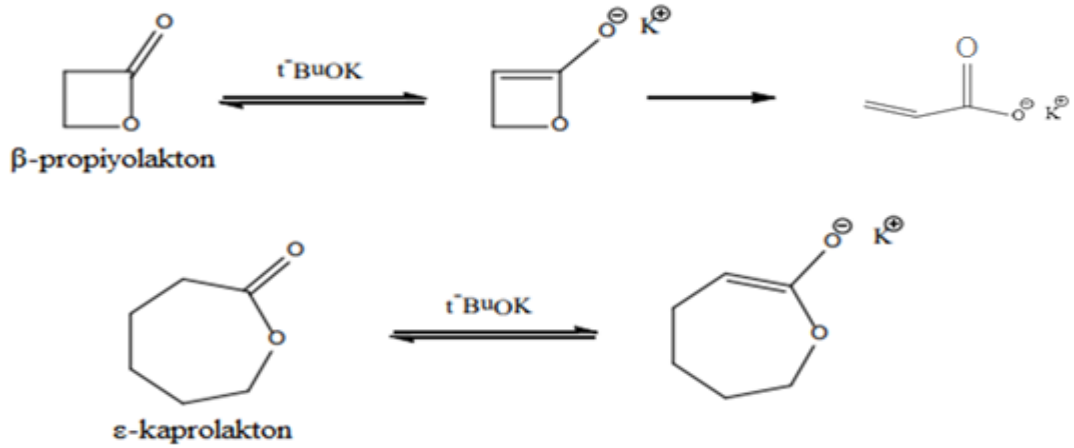


Şekil 2.14 δ -valerolaktonun Polimerleşmesi

Laktonlar (halkalı esterler) anyonik ve kationik polimerleşmeye uğrayarak poliesterleri verirler. Farklı laktonların reaktifliği 5-üyeli lakton olan γ -bütirolaktonun düşük mol kütleli oligomerler ve ϵ -kaprolakton ile bazı kopolimerleri elde edilmiş olmasına rağmen, polimerleşmesi ve 6-üyeli lakton olan δ -

valerolaktonun polimerleşmesi hariç genellikle diğer halkalı monomerlerin özelliklerine benzer. (Basan, 2013)

Laktonların anyonik halka açılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak metal oksitler, alkali metal naftalinitler, alkali metaller ve alkoksitler tercih edilir. Monomerin ve başlatıcının türü ile reaksiyonun şartlarına bağlı olarak canlı ya da canlı olmayan mekanizma üzerinden yürüyebilir. Polimerizasyon nükleofilik metal alkoksitler tarafından başlatılabilir. Hacimli alkoksitlerin yeterince nükleofilik olmadığını ve baz olarak tepki verdiklerini belirtmek gerekir. Örneğin, potasyum tert-butoksit, β -propiyolakton ve ϵ -kaprolaktonu ile etkileşerek proton koparır ve oluşan anyonik türler polimerizasyonun başlamasını sağlar (Şekil. 2.15). Karboksilik asit tuzları, karşılık gelen alkoksitlerden daha az nükleofiliktir ve genel olarak laktonların polimerizasyonu için etkili başlatıcılar değildir. Bununla birlikte, β -laktonlar istisnadır çünkü polimerizasyonları karboksilik tuzlarla da başlatılabilir (Penczek ve ark., 2007).



Şekil 2.15 Laktonların Hacimli Bazlarla Reaksiyonları

2.6 Blok Kopolimerler

İki veya daha fazla monomerin polimerleşme esnasında bloklar oluşturarak polimerleşmesiyle blok kopolimerler oluşur. Blok kopolimerler homopolimerlerinin özelliklerini gösterirler.



Şekil 2.16 Blok Kopolimer Gösterimi

Bir blok kopolimer molekülü, uç uca eklenmiş iki veya daha fazla polimer zinciri içerir. Doğrusal blok kopolimerleri sırayla iki veya daha fazla farklı kimyasal bileşime sahip polimer zinciri içerirken, yıldız bloklu bir kopolimer ortak bir dallanma noktasına bağlı ikiden fazla doğrusal blok kopolimeri içerir. Ortak bir dallanma noktasında olan en az üç homopolimer içeren polimerler karışık dal blok kopolimerleri olarak adlandırılmıştır, ancak bunlar aynı zamanda çoklu-aş kopolimerler olarak da görülebilir.

Blok kopolimerlerin sentezlenmesi için ana teknikler; anyonik polimerizasyon, canlı polimerizasyon, katyonik polimerizasyon ve radikalik polimerizasyon yöntemleridir. Anyonik polimerizasyon tekniği blok kopolimerlerin endüstriyel üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Katyonik polimerizasyon anyonik olarak polimerleşmeyen monomerleri polimerleştirmek için kullanılabilir, ancak sınırlı sayıda monomer için kullanılır (Mark, 1964).

2.6.1 Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon, blok kopolimerlerin sentezi için tercih edilen bir yöntemdir. Blok kopolimerlerin ilk anyonik polimerleştirmeleri 1956 yılında gerçekleştirilmiştir. İyi tanımlanmış polimerler hazırlamak için teknik, başlangıç reaktiflerin yüksek saflıkta olmasını ve yüksek vakum prosedürlerinin kullanılmasını gerekmektedir.

Yöntem aynı zamanda endüstriyel olarak birkaç önemli blok kopolimer olan SBS tipi termoplastik elastomerler dahil blok kopolimerleri (S = polistiren, B = polibütadien) ve polioksietilen-b-polioksipropilen-b-polioksietilen hazırlamak için kullanılır. Yakın zamanda yapılan çalışmalar karışık kol yıldızları, H şekilli kopolimerler ve halka şeklinde blok kopolimerler gibi egzotik mimarileriye sahip kopolimerlerin sentezine yöneliktir (Mark, 1964).

2.6.2 Canlı Radikal Polimerizasyon

Kuşkusuz son on yılda blok kopolimer sentezindeki en önemli gelişme canlı radikal polimerizasyon tekniklerinin (bazen kontrollü radikal polimerizasyon olarak adlandırılır) geliştirilmesi olmuştur. Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinin prensibi, büyüyen serbest radikallerin küçük bir kısmı ile hareketsiz türlerin büyük bir çoğunluğu arasında dinamik bir denge oluşturmasıdır. Üretilen serbest radikaller,

radikal polimerizasyonda olduğu gibi büyür ve sonlanır, ancak radikallerin sadece küçük bir kısmının varlığı erken sonlandırmayı önler. Canlı polimerizasyon yöntemleri arasında, blok kopolimerleri sentezlemek için atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) en yaygın olarak kullanılmıştır. Burada radikaller, hareketsiz türlerden bir halojen atomunun soyutlanmasıyla bir elektron oksidasyonuna uğrayan bir geçiş metali kompleksi tarafından katalize edilen geri dönüşümlü bir redoks işlemi ile üretilir. ATRP yönteminin blok kopolimerlerin sentezine uygulanması son zamanlarda yaygınlaşmıştır. ATRP AB diblok, ABA triblok ve en son ABC triblok kopolimerlerini hazırlamak için kullanılmıştır. Bu teknik bugüne kadar polistiren ve çeşitli poliakrilatlara dayanan blok kopolimerler oluşturmak için kullanılmıştır. Bununla birlikte, bir makro başlatıcıyı diğer polimerizasyon mekanizmaları (anyonik, katyonik, vb.) ile sentezlemek ve bunu vinil monomerlerin ATRP'sinde kullanmak mümkündür (Mark, 1964).

2.6.3 Diğer Yöntemler

Canlı katyonik polimerizasyon öncelikle bir vinil eter bloğu veya poliizobutilen içeren blok kopolimerleri hazırlamak için kullanılır. Aynı zamanda diğer tekniklerle de birleştirilebilir. Bununla birlikte, bu yöntemle polimerize edilebilecek monomerler nispeten sınırlıdır ve canlı katyonik polimerizasyon sadece belirli durumlarda kullanılır. Halka açılma metatez polimerizasyonu siklik olefinlerden (özellikle polinorbornen) bloklar oluşturmak için kullanılmaktadır. Son zamanlarda fonksiyonel grup toleranslı metatez katalizörlerinin keşfedilmesi ile blok kopolimer sentezi için halka açılma metatez polimerizasyonunu kolaylaştırılmıştır (Mark, 1964).

2.7 Canlı Polimerler

Safsızlıklardan arındırılmış bir ortamda yürütülen anyonik polimerizasyonda başlama, ilerleme ve sonlanma sırasıyla yürütüldüğü halde sonlanma aşaması meydana gelmez. Yani polimerizasyon tüm monomer molekülleri tükenene kadar devam eder. Tekrar monomer eklendiğinde polimerizasyon devam eder. Polimer zincirleri hala anyonik aktif merkezlerinde olur. Bu tür polimerlere 'canlı polimer' denir. Canlı polimerler de tepkimenin devamında farklı monomer eklenmesiyle dallanmış, blok kopolimer ve fonksiyonel sentezleri de yapılabilir. En önemli iki özelliği başlangıç basamağının hızlı olması ve aktif olan molekül ya da atomlardaki

hızlı değişimdir. Bu özelliklerden dolayı polimerizasyon derecesi önceden belli olur. Polimer kimyasında canlı polimerler büyük önem verilir. Canlı polimerlerin bazı özellikleri aşağıdaki gibidir.

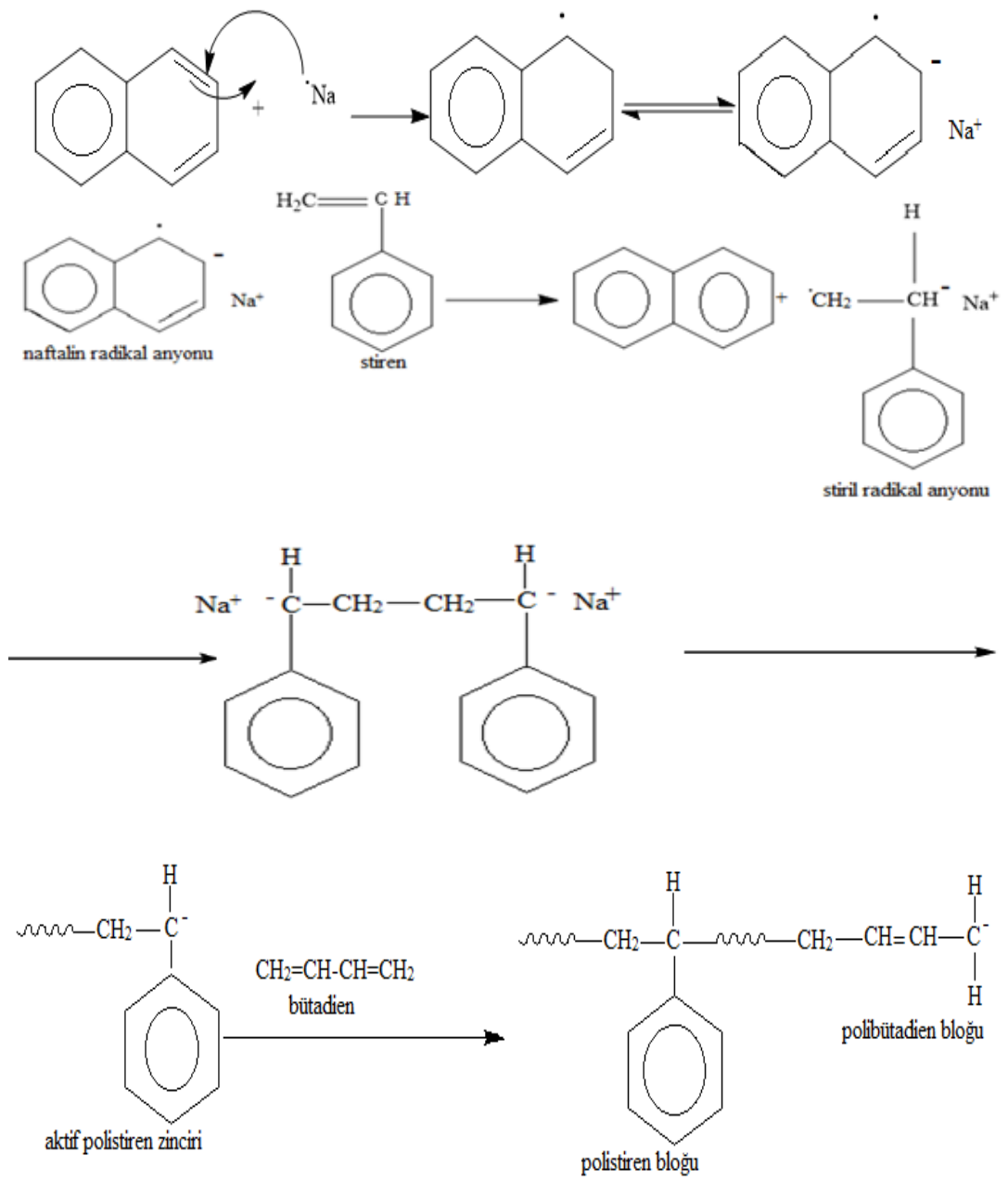
- Polimerlerin moleköl ağırlığı kontrol edilir,
- İkinci monomer eklenmesiyle blok kopolimer elde edilebilir,
- Monomer tükense bile polimer zincirleri aktif uçlar içerdiğinden, monomer ilavesiyle polimerleşme yeniden başlar,
- Küçük moleköl ağırlığına sahip polimerler elde edilebilir.

Polimer kimyasında, canlı polimerizasyonu, büyüyen bir polimer zincirinin sonlandırma yeteneğinin ortadan kalktığı bir zincir büyüme polimerizasyonu biçimidir. Bu, çeşitli şekillerde gerçekleştirilebilir. Zincir sonlandırma ve zincir transfer reaksiyonları yoktur ve zincir başlatma hızı, zincir ilerleme hızından da daha büyüktür. Sonuç, polimer zincirlerinin geleneksel zincir polimerizasyonunda görülenden daha sabit bir oranda büyümesi ve uzunluklarının çok benzer kalmasıdır (yani, çok düşük bir polidispersite indeksine sahiptir). Canlı polimerizasyon, blok kopolimerlerin sentezlenmesi için popüler bir yöntemdir, çünkü polimer her aşamada farklı bir monomer içeren aşamalar halinde sentezlenebilir. Ek avantajları, önceden belirlenmiş molar kütle ve son gruplar üzerindeki kontrolüdür.

Canlı polimerizasyon makromoleküler sentezde hassasiyet ve kontrol edilebilir olduğundan tercih edilir. Bu, polimerlerin faydalı özelliklerinin birçoğunun, mikro yapı ve moleküler ağırlıklarından kaynaklanmasından dolayı önemlidir. Moleküler ağırlık ve dağılma canlı olmayan polimerizasyonlarda daha az kontrol edildiğinden, bu yöntem malzeme tasarımı için daha çok istenir. Canlı polimerleşmeler, sonlandırmanın veya zincir transferinin ortadan kaldırıldığı polimerizasyon reaksiyonları olarak tanımlanır.

Saf ortamlarda gerçekleştirilen anyonik polimerizasyon sistemlerinde, polimer zincirlerinde olan anyonik merkezlerin, aktifliklerini uzun süre koruması mümkündür.

Canlı polimerizasyon ortamına monomer eklenmesiyle zincir büyümesi yeniden başlar.



Şekil 2.17 Stiren-bütadien Blok Kopolimeri (SBR)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Akrilamit (Acros, %99+) asetonda tekrar kristallendirildi. Oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu. β -propiyolakton (Acros Organics, %98), δ -valerolakton (Acros Organics, %99) ve 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.

3.2 Yöntem

3.2.1 Polimerizasyon

Sentez çalışmalarında monomer olarak kullanılacak akrilamit (AA), β -propiyolakton (BPL) ve δ -valerolakton (DVL) ticari olarak elde edilmiştir. Başlatıcı olarak tBuONa (sodyum tersiyer bütoksit) ve radikal polimerizasyon inhibitörü olarak TEMPO (2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloksi) kullanılarak argon atmosferinde polimerizasyon yürütülmüştür. Kullanılan monomerlerin, başlatıcının ve inhibitörün derişimleri Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1 Kopolimer sentezinde uygulanan reaktif derişimleri ve reaksiyon parametreleri. Başlatıcı: tNaBuO, İnhibitör: TEMPO, Sıcaklık: 90 °C (ilk aşama) ve oda sıcaklığı (ikinci aşama)

| Kopolimer Kısaltması | Hedeflenen kopolimer bileşimi | Akrilamit (mmol) | Lakton (mmol) | Başlatıcı (mmol) | İnhibitör (mg) | Verim (%) |
|----------------------|-------------------------------|------------------|---------------|------------------|----------------|-----------|
| D01 | %5 AA-%95 DVL | 1.50 | 28.5 | 0.20 | 1-2 | 72.8 |
| D02 | %10 AA-%90 DVL | 3.00 | 27.0 | 0.20 | 1-2 | 76.3 |
| D03 | %20 AA-%80 DVL | 6.00 | 24.0 | 0.20 | 1-2 | 79.1 |
| P01 | %5 AA-%95 BPL | 1.50 | 28.5 | 0.20 | 1-2 | 59.8 |
| P02 | %10 AA-%90 BPL | 3.00 | 27.0 | 0.20 | 1-2 | 64.2 |
| P03 | %20 AA-%80 BPL | 6.00 | 24.0 | 0.20 | 1-2 | 73.1 |

3.2.2 Kopolimerlerin Karakterizasyonu

3.2.2.1 FTIR Spektroskopisi

FTIR spektrumları Shimadzu IRaffinity 1 spektrometre ile 600-4000 cm⁻¹ aralığında 32 tarama ile ATR tekniği kullanılarak kaydedilmiştir.

3.2.2.2 Elementel Analiz

İzole edilen her kopolimer örneği Elementar marka Vario Micro Cube model elementel analiz cihazı ile incelenerek % C, H, N oranı belirlenmiştir. β-alanin ve ester birimlerinin kimyasal bileşimlerinin farklı olması nedeniyle (azot atomunun sadece β-alanin kaynaklı olması nedeniyle) aşağıda verilen stokiyometrik hesaplamalar ile kopolimerdeki β-alanin mol yüzdeleri yani kopolimer bileşimi belirlenmiştir.

100 gram kopolimer üzerinden hesaplama yapalım;

100 gram kopolimerdeki β-alanin mol sayısı : n_{BA}

$$n_{BA} = \frac{\% N}{14.01 \text{ g/mol}} \text{ olacaktır.}$$

%N : Deneysel olarak bulunan azot yüzdesi

14.01 g/mol : Azotun mol kütlesi

100 gram kopolimerdeki lakton mol sayısı: n_L

$$n_L = \frac{\text{Kopolimer kütlesi} - (\beta\text{-alanin kütlesi})}{\text{Laktonun mol kütlesi}}$$

$$n_L = \frac{100\text{g} - \left(\frac{\%N}{14.01 \text{ g/mol}} \times 71 \text{ g/mol}\right)}{\text{Laktonun mol kütlesi}}$$

Eşitlikte:

100g : Kopolimer kütlesi

71g/mol : β-alanin mol kütlesi

Laktonun mol kütlesi : 72 g/mol BPL, 100g/mol DVL

$$\text{Kopolimerdeki \% mol } \beta\text{-alanin} = \frac{\text{mol } \beta\text{-alanin}}{\text{mol } \beta\text{-alanin} + \text{mol lakton}} \times 100$$

$$\% \text{ mol } \beta\text{-alanin} = \frac{n_{BA}}{n_L + n_{BA}} \times 100$$

3.2.2.3 ¹H-NMR Spektroskopisi

Elde edilen kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumları Bruker AVANCE III 400 MHz NMR Spektrometresi ile 0-10 ppm aralığında NMR çözücüsü olarak CDCl₃/formik asit, CDCl₃/TFA (trifloroasetik asit) ve trifloroasetik asit (dötoro) kullanılarak elde edilmiştir.

3.2.2.4 MALDI-MS Spektrometri

MALDI-MS analizleri Bruker Rapidflex MALDI-ToF/ToF kütle spektrometresi (Bruker Daltonics, Bremen, Almanya) ile gerçekleştirildi. Veriler pozitif iyon moduyla her örneğe ortalama 10000 lazer bombardımanı ile elde edilmiştir. Hacimce % 1 formik asit içeren 2,5-dihidroksi benzoik asit (DHB) çözeltisi (20 mg/mL, 1:1, ACN:THF) matris olarak kullanılmıştır. Alternatif olarak DCTB (trans-2-[3-(4-terciyer-Bütilfenil)-2-metil-2-ropeniliden]malononitril) matris olarak kullanılmıştır. Örnekler (1.0 mg/mL) %10 formik asit içeren THF içerisinde çözüldü. Matris çözeltisi MALDI örnek levhasına damlatıldı ve kurutuldu. Üzerine örnek çözeltisi damlatıldı ve kurutuldu, Sonra üzerine tekrar matris çözeltisi damlatıldı ve kurutuldu (Sandwich tipi örnek). Hava ortamında ve sıcaklığında tamamen kuruma sağlandıktan sonra örnek levhası cihaza yerleştirilerek analiz yürütüldü.

3.2.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

TA Instruments marka DSCQ2000 model diferansiyel taramalı kalorimetre ile -80 ile 200 °C (bazı örneklerde bozunma sıcaklıkları gözleyebilmek için 400 °C) aralığında azot atmosferinde 10°C/dak. tarama hızı ile analiz edilerek her kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı, ve bozunma sıcaklığı hakkında bilgi edinildi. Analiz yapılırken öncelikle 100 °C üzerine çıkılarak 5 dakika beklendi. Ani soğutma ile (quenching) -80 °C ye inilmiştir. İkinci tarama -80 °C den başlatılarak 10°C/dak. tarama hızı ile kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı belirlenmiştir.

3.2.2.6 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA ölçümleri TA Instruments marka SDTQ600 model cihaz ile 10 °C/dak. hızında 25 °C ile 600 °C arasında azot atmosferinde yürütülmüştür. Termogramlar, % kütle kaybı/sıcaklık olarak kaydedilmiştir. Bozunma davranışının daha iyi anlaşılabilmesi için bozunma eğrisinin türevi alınarak diferansiyel termogravimetri (DTG) eğrileri de incelenmiştir.

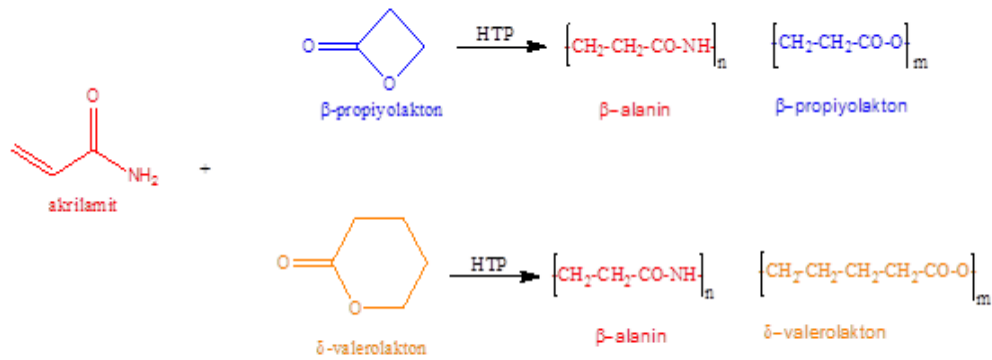
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Kopolimerlerin Sentezi ve İzolasyonu

Tez önerisinde verilen kopolimer sentezi için Çizelge 4.1’ de verilen sentez koşulları sağlanarak Şekil 4.1’de verilen bir dizi poli(esteramit) kopolimerin sentezlenmesi çalışılmıştır. İki laktonun (β -propiyolakton ve δ -valerolakton) akrilamit ile ayrı ayrı ve farklı besleme oranlarındaki kopolimerizasyonu farklı bileşimlerde ancak düşük mol kütleli poli(ester-ko-amit)ler vermiştir.

Çizelge 4.1 Kopolimerizasyon reaksiyonları için uygulanan sentez koşulları. X_{M1} : Akrilamit mol kesri; X_{M2} : β -propiyolakton 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.

| X_{M1} | X_{M2} | Başlatıcı | Taç Eter | İnhibitör | Sıcaklık (°C) |
|----------|----------|------------------|---------------|-----------|---------------|
| 0.10 | 0.90 | CaH ₂ | - | TEMPO | 120 |
| 0.25 | 0.75 | CaH ₂ | - | TEMPO | 120 |
| 0.50 | 0.50 | CaH ₂ | - | TEMPO | 120 |
| 0.75 | 0.25 | CaH ₂ | - | TEMPO | 120 |
| 0.90 | 0.10 | CaH ₂ | - | TEMPO | 120 |
| 0.10 | 0.90 | tBuONa | 15-taç-5 eter | TEMPO | 120 |
| 0.25 | 0.75 | tBuONa | 15-taç-5 eter | TEMPO | 120 |
| 0.50 | 0.50 | tBuONa | 15-taç-5 eter | TEMPO | 120 |
| 0.75 | 0.25 | tBuONa | 15-taç-5 eter | TEMPO | 120 |
| 0.90 | 0.10 | tBuONa | 15-taç-5 eter | TEMPO | 120 |



Şekil 4.1 Kullanılan Monomerler ve Sentezlenmesi Planlanan Kopolimer Yapıları

Akrilamit ve komonomer olarak iki laktonun (β -propiyolakton, δ -valerolakton) kullanımı ile farklı bileşimlerde kopolimerin oluşumu, verimleri,

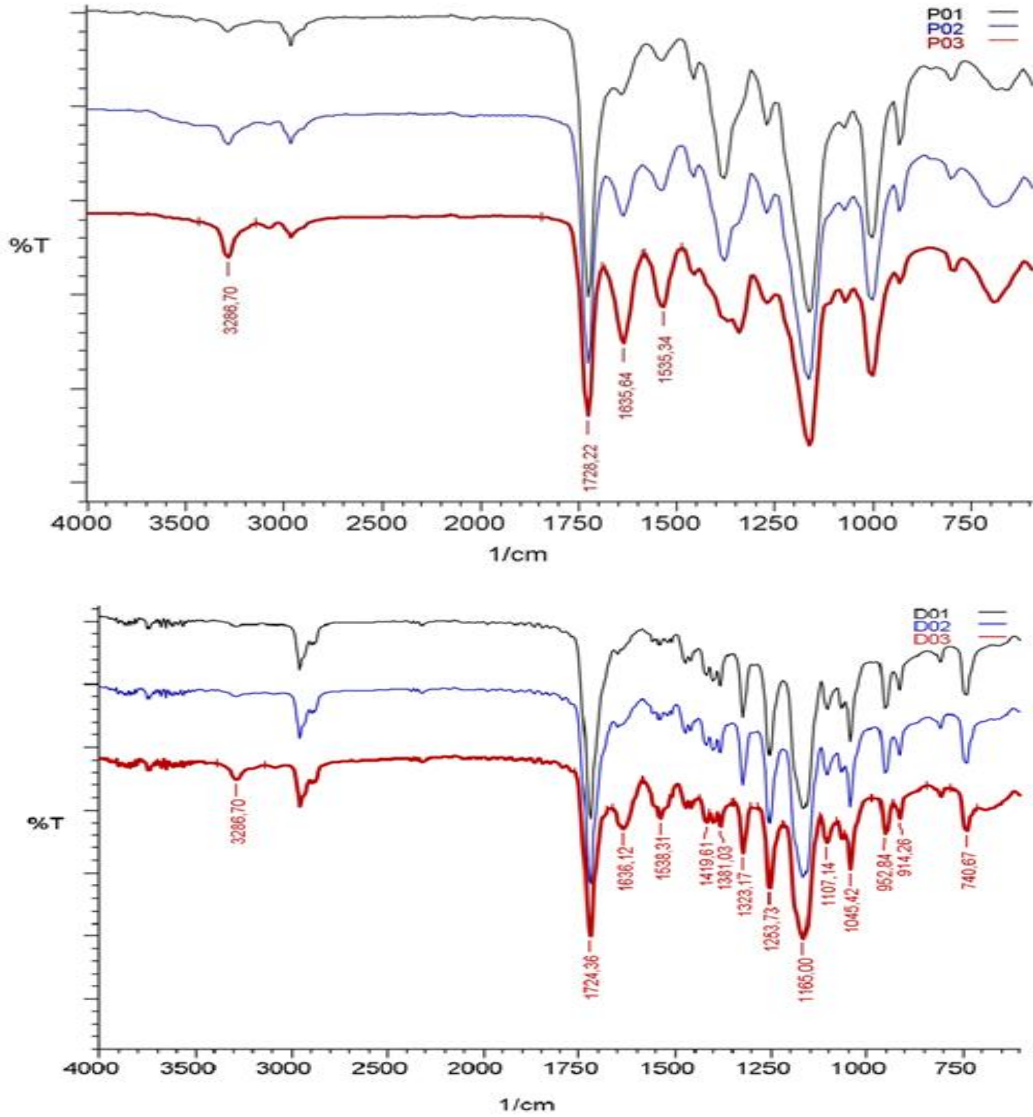
spektroskopik ve termal karakterizasyonları FTIR, ¹H-NMR, MALDI-MS, DSC, TGA ve elementel analiz yöntemleri ile ortaya konulmuştur. Sentez çalışmasının defalarca yinelenmesine rağmen ürünlerin mol kütlelerinin 1500-2000 Da civarında olduğu belirlenmiştir.

Yeni bir strateji ile kopolimer sentezi denenmiştir. Bu strateji ile, akrilamit ve komonomer olarak iki farklı lakton (β -propiyolakton, δ -valerolakton) kullanılarak %5, %10 ve %20 (mol yüzdesi) β -alanin içeren poli(amit-b-ester)'lerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. İlk aşamada, β -alanin % mol içeriği %5, %10 ve %20 olacak şekilde hesaplanan miktarlarda akrilamitin tNaBuO başlatıcısı ile 90 °C de HTP ile polimerleştirilmesi (Roos ve ark., 2016) sağlanmıştır. Başka bir deyişle, β -alanin blokları oluşturulmuştur. Bu haliyle akrilamit neredeyse tamamen tükenmesine rağmen zincir uçları aktiftir (canlıdır) yani monomer eklenmesi ile zincir uzaması devam edebilecektir. Bu nedenle, oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon kabı içerisine belirlenen oranlarda laktonların eklenmesi ile aktif uçlardan ester blokları oluşumu oda sıcaklığında sağlanmıştır. β -alanin oranı farklı ve daha yüksek mol kütleli kopolimerlerin sentezinin sağlandığı aşağıdaki kısımlarda detaylı olarak anlatılacaktır.

4.2 Kopolimerin Karakterizasyonu

4.2.1 FTIR Spektroskopisi

İzole edilen her kopolimer örneğinin FTIR spektrumları yapıda ester ve amit varlığının saptanması amacıyla kaydedilmiştir. Sentezi planlandığı gibi gerçekleştirilen 2 kopolimer türüne β -ala/DVL (**D**) ve β -ala/BPL (**P**) ait FTIR spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde 1720-1732 cm⁻¹ aralığında gözlenen ester karbonili asimetric gerilme bantları göze çarpmaktadır. Benzer şekilde, 1635-1647 cm⁻¹'de sekonder amit karboniline ait asimetric gerilme bandı (amit I bandı) bütün spektrumlarda göze çarpmaktadır. 3285-3290 cm⁻¹ arasında gözlenen ortak band ise sekonder amit N-H gerilme bandıdır. Ester ve amit karboniline ait bantların şiddetlerindeki farklar da gözönüne alındığında, farklı bileşimlerde poli(ester-b-amit)ler elde edildiği söylenebilir.



Şekil 4.2 P01,P02 ve P03; D01,D02 ve D03 Kopolimerlerinin FTIR Spektrumları

4.2.2 Elementel Analiz

Kopolimerlerin bileşiminin (β -alanin içeriğinin) saptanması amacıyla bütün örneklerin elementel analizleri yapılmıştır. Çizelge 4.2, analiz sonucunda kopolimerdeki belirlenen kütlece % karbon, %azot ve %oksijen oranlarını göstermektedir. Kopolimerlerdeki tek azot kaynağı β -alanin birimleri olduğundan stokiyometrik hesaplarla her bir kopolimer örneğindeki % mol β -alanin hesaplanmış ve çizelgede verilmiştir. Bu değerler ve teorik (reaksiyonda kullanılan) oranlar karşılaştırıldığında bütün örneklerde deneysel β -alanin oranları daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuç, nihai ürünün aseton ile yıkanması esnasında homopolimer olarak uzaklaştırılan poliesterlerden kaynaklanmakta ve verimin de düşmesinin ana

nedenidir. Poliester homopolimerinin oluşumu ise ancak monomere zincir transferinin (ve muhtemelen transesterleşme) (Albertson ve Varma, 2003) reaksiyonlarının sonucudur. Bu istenmeyen yan reaksiyonlar, hedeflenen mol kütlelerinde kopolimer sentezlenememesinin en önemli nedeni olarak da nitelendirilebilir.

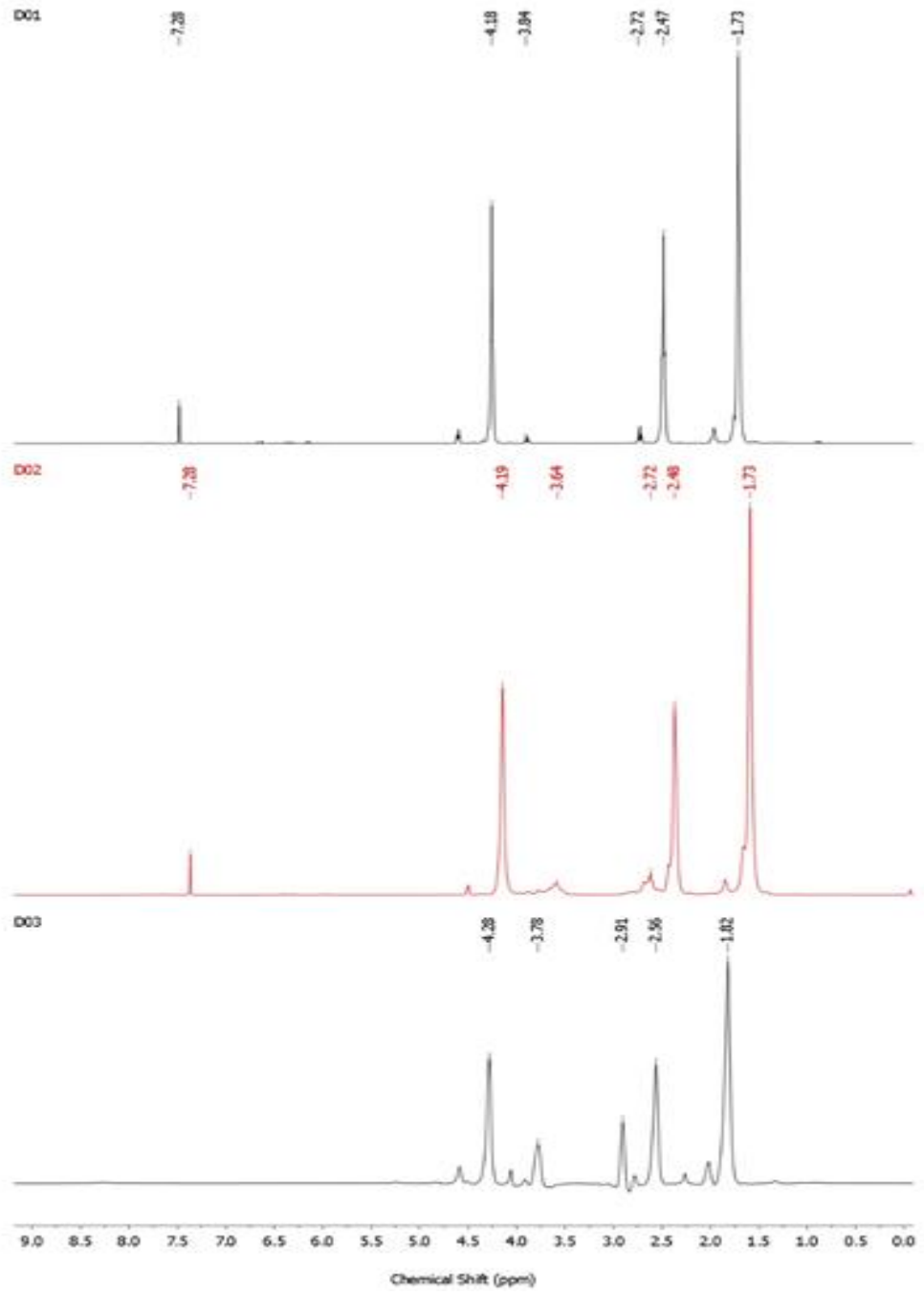
Çizelge 4.2 Elementel analiz sonuçları (% mol β -alanin; elementel analiz sonuçlarından hesaplanmıştır. %mol akrilamid (teorik); polimerizasyonda kullanılan % mol kesri)

| Kod Adı | %N | %C | %H | % mol β -alanin | % mol akrilamid (teorik) |
|---------|------|-------|------|-----------------------|--------------------------|
| D01 | 0,98 | 59,54 | 7,95 | 6,86 | 5 |
| D02 | 1,82 | 59,14 | 7,91 | 12,53 | 10 |
| D03 | 3,50 | 58,35 | 7,83 | 23,31 | 20 |
| P01 | 2,33 | 50,08 | 5,73 | 11,98 | 5 |
| P02 | 5,25 | 50,19 | 5,95 | 26,91 | 10 |
| P03 | 7,20 | 50,26 | 6,10 | 36,82 | 20 |

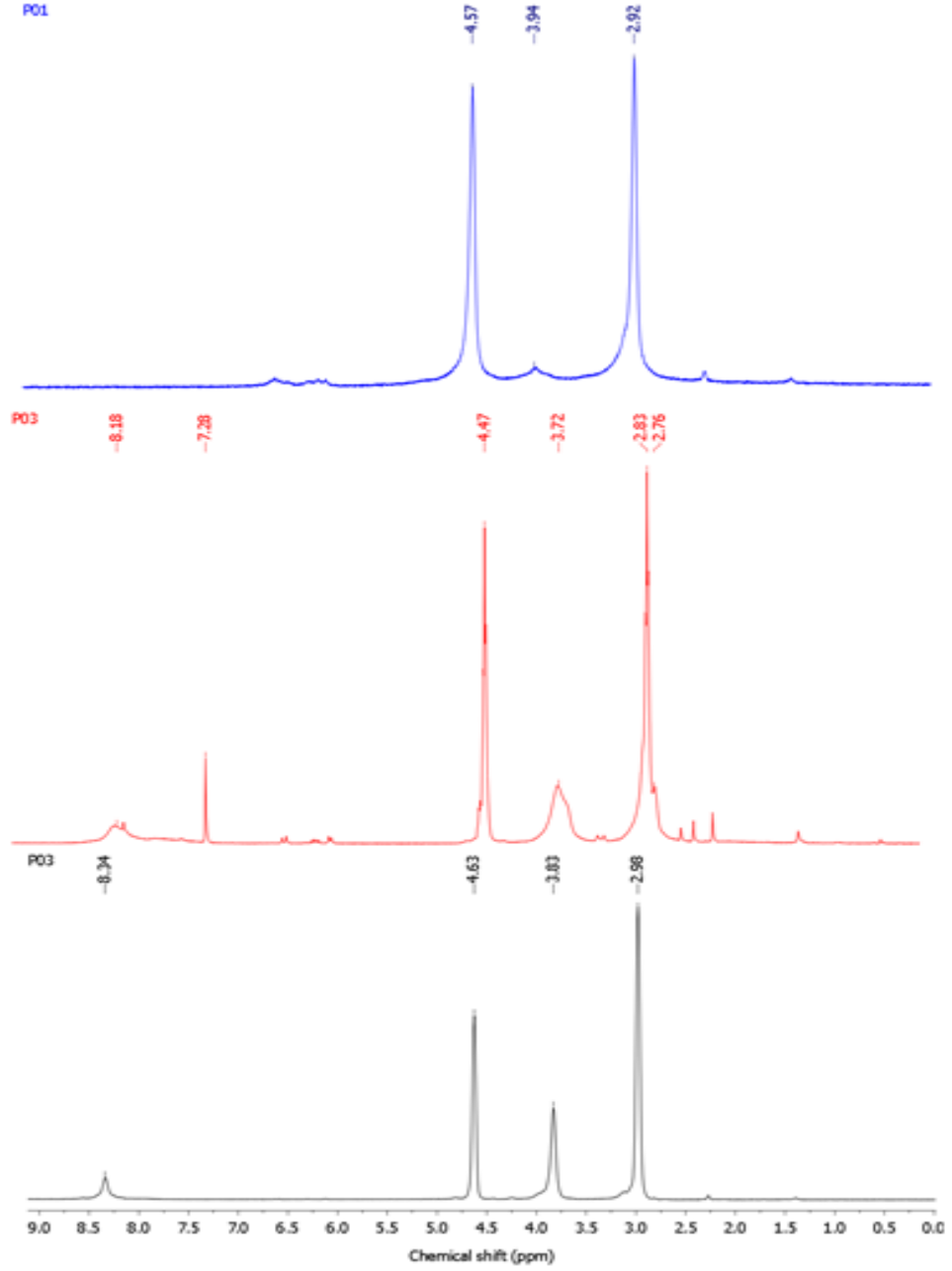
4.2.3 $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi

İzole edilen ürünlerin $^1\text{H-NMR}$ analizi için dötero trifloroasetik asit (TFA-d), formik asit/ CDCl_3 veya TFA/ CDCl_3 çözücü olarak kullanılmıştır. Her iki kopolimer türüne ait spektrumlar Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de verilmiştir.

Şekil 4.2, D01, D02 ve D03 kopolimelerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarını içermektedir. 1.73, 2.47 ve 4.18 ppm de gözlenen 2:1:1 şiddetindeki pikler DVL dan gelen 4 farklı metilen CH_2 protonlarına aittir. 1.73 ppm de gözlenen pikin diğerlerinin iki katı şiddetinde olması beta ve gamma metilenleri, 2.47 ve 4.18 ppm de gözlenen pikler ise sırasıyla alfa ve delta pozisyonundaki metilen protonlarıdır. 2.72 ve 3.84 de yaklaşık eşit şiddette gözlenen pikler ise β -alanin birimlerindeki sırasıyla CO-CH_2 ve NH-CH_2 protonlarıdır. D01, D02 ve D03 kopolimerlerindeki bağıl β -alanin oranı bu sıra ile artmaktadır.



Şekil 4.3 D01, D02 ve D03 Kopolimerlerinin ¹H-NMR Spektrumları



Şekil 4.4 P01, P02 ve P03 Kopolimerlerinin ¹H-NMR Spektrumları

4.2.4 MALDI-MS Spektrometri

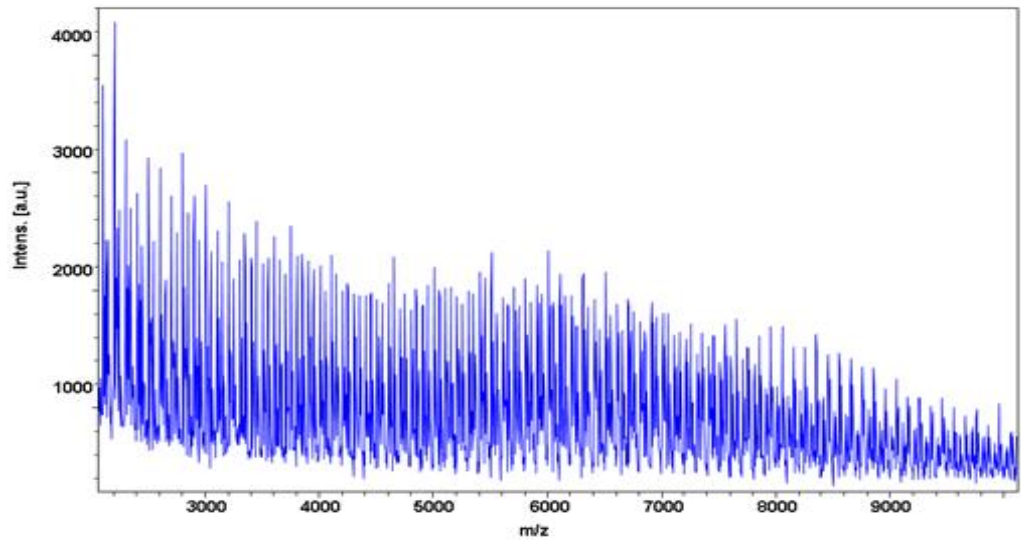
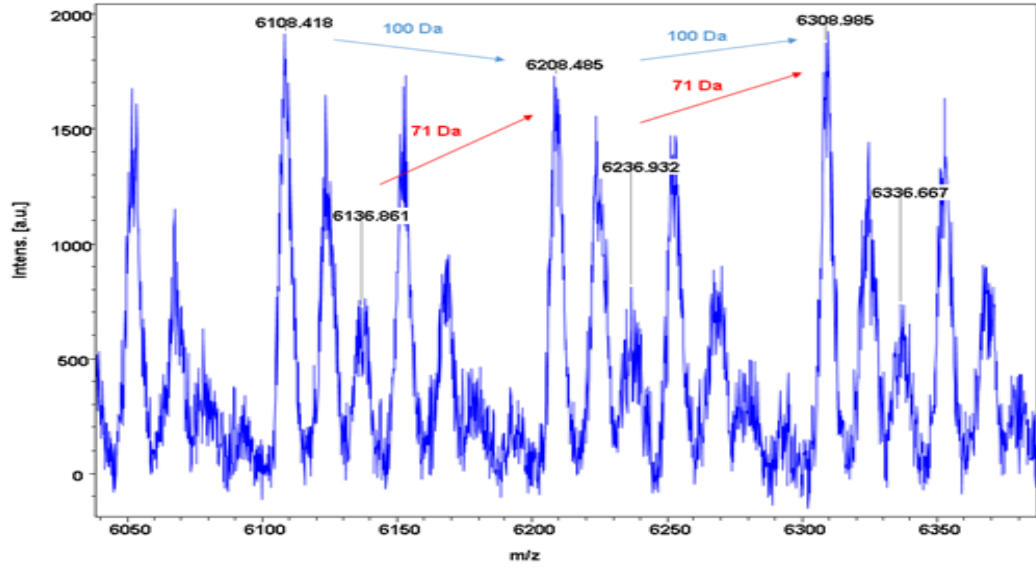
Her ne kadar FTIR, ¹H-NMR, elementel analiz, DSC ve TGA yöntemleri sentezlenen ürünlerin alifatik ester ve β -alanin birimleri içerdiğini ortaya koysa da bu birimlerin aynı zincirlerde (kovalent bağlarla bağlı) bulunduğu ortaya net olarak konulabilmesi için tüm kopolimer türleri için MALDI-MS çalışması yürütülmüştür. MALDI-MS spektrometri ile aynı zamanda kopolimerlerin mol kütleleri hakkında da bilgi sahibi olunmuştur. Aşağıda verilen şekiller (Şekil 4.5'den Şekil 4.10'a) sırasıyla

D01, D02, D03, P01, P02 ve P03 kopolimerlerine aittir. Her şekil altta verilen geniş spektrum ile bu spektrumun belli bir bölgesinin genişletilmiş halini içermektedir. Tüm kopolimer türlerinin geniş spektrumları incelendiğinde ortalama mol kütlelerinin 4000-8000 Da arasında dağıldığı söylenebilir. Mol kütlesi dağılımlarının oldukça geniş olması polimerizasyon ortamının heterojen olmasına yorulmuştur.

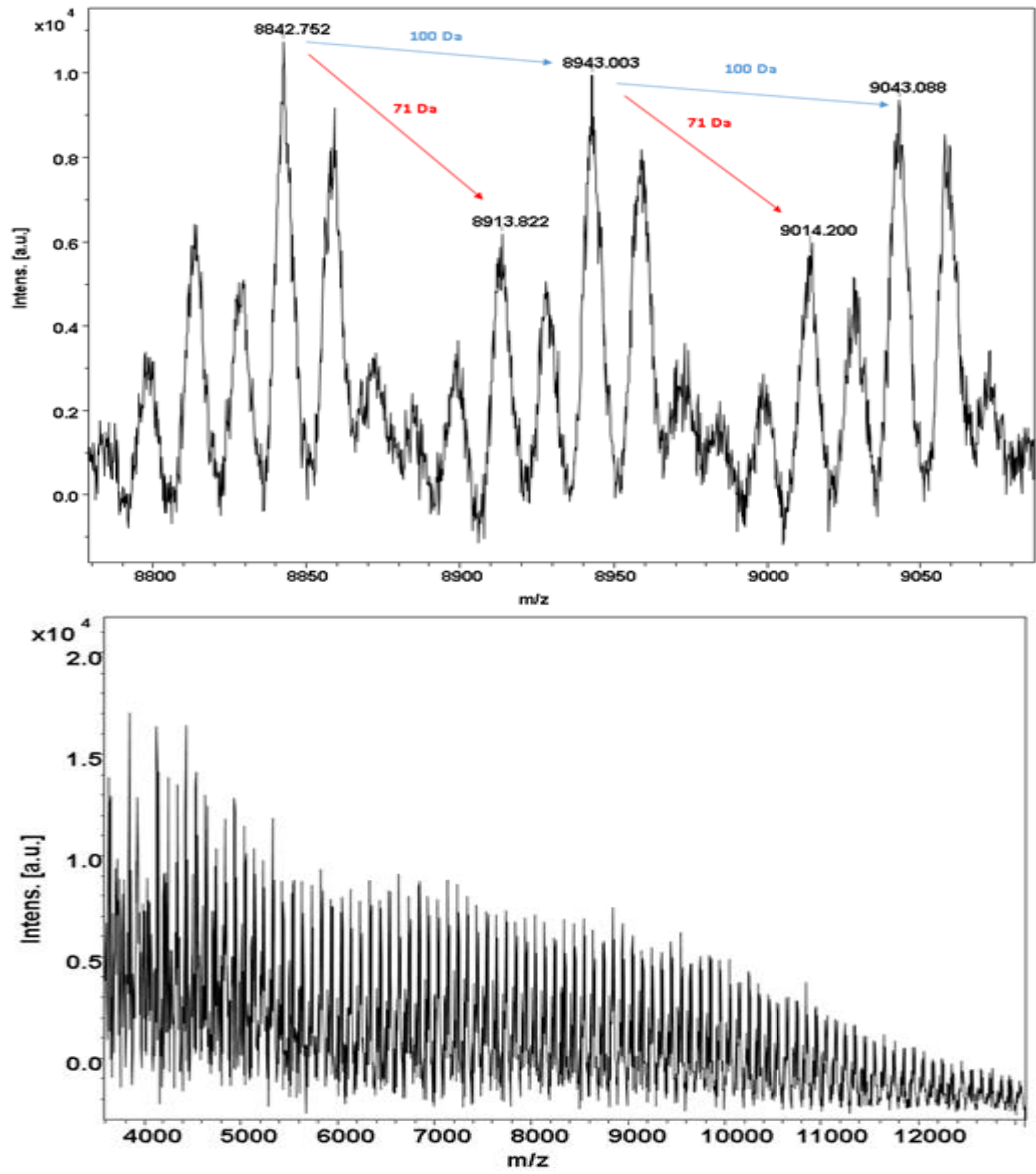
D kopolimerinin tekrarlayan birimleri (δ -valerat/ β -alanin) 100/71 kütlesine sahiptir. Bu kopolimere ait spektrumlar incelendiğinde sinyaller arasında hem ester hem de β -alanin kütlelerine karşılık gelen kütle farkları gözlenmiştir.

P kopolimerinin üç bileşeni için Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10'da verilen spektrumlarda ise tekrarlayan birimler (β -propiyonat/ β -alanin) sırasıyla 72/71 Da'dur. İki birimin kütleleri arasındaki 1 Da'luk fark ve izotopik dağılım göz önüne alındığında yukarıdaki yaklaşımın işe yaramayacağı sinyaller arasında yaklaşık 72 Da fark olacağı ve sinyallerin genişlemesi (yayvanlaşması) beklenen sonuçtur.

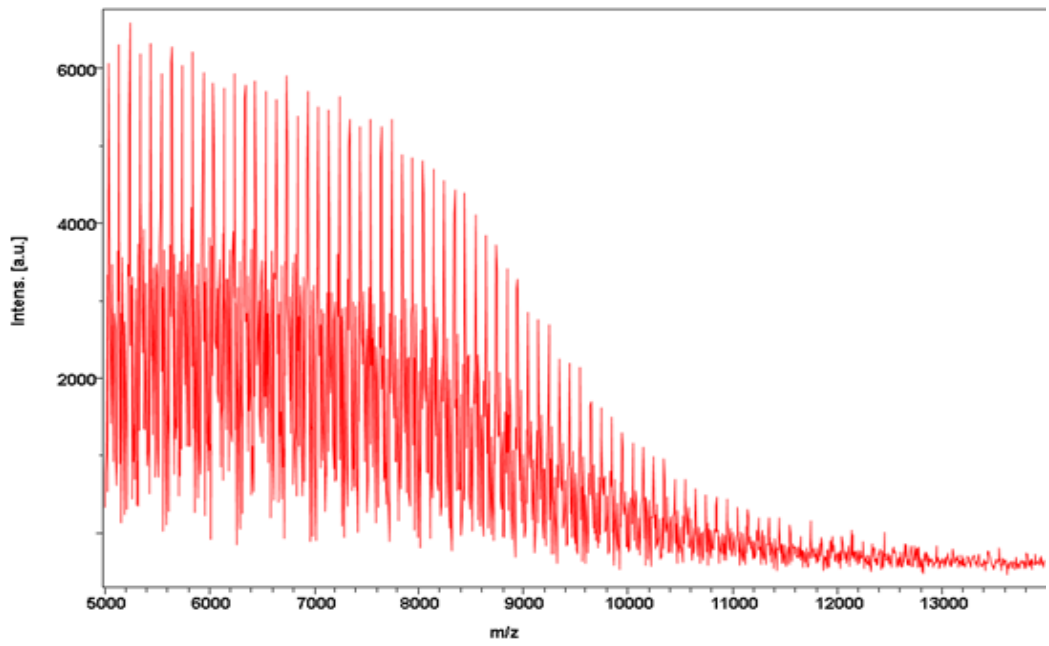
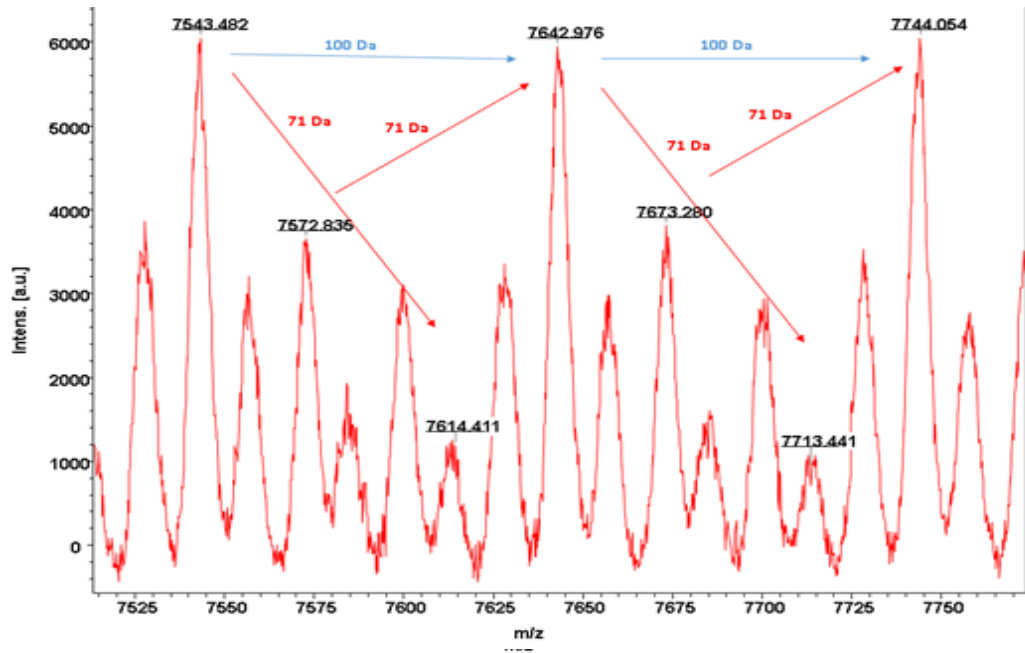
Tüm spektrumlarda üzerinde durulan sinyallere (en şiddetli olanlar ve kütle değerleri gösterilenler) ek olarak nispeten düşük şiddetli başka sinyaller de gözlenmiştir. Bu sinyaller arasında da ilgili ester türüne göre 72 ve 100 Da'luk farklar bulunmaktadır. Bu sinyallerin gözlenmesinin başlıca iki nedeni vardır: Birincisi, polimerizasyonun başlama basamağındaki tepkimeye bağlı olarak polimer zincir uçlarının (OH, tBuO ve H) farklı olması. Diğeri, ortamda bulunan katyonlaştırıcı ajanlardan (H^+ ve Na^+) kaynaklanan farklar. Bu etkiler spektrumun karmaşıklaşmasına neden olmakla birlikte kopolimer oluşumunun ortaya konulmasına engel olmamaktadırlar.



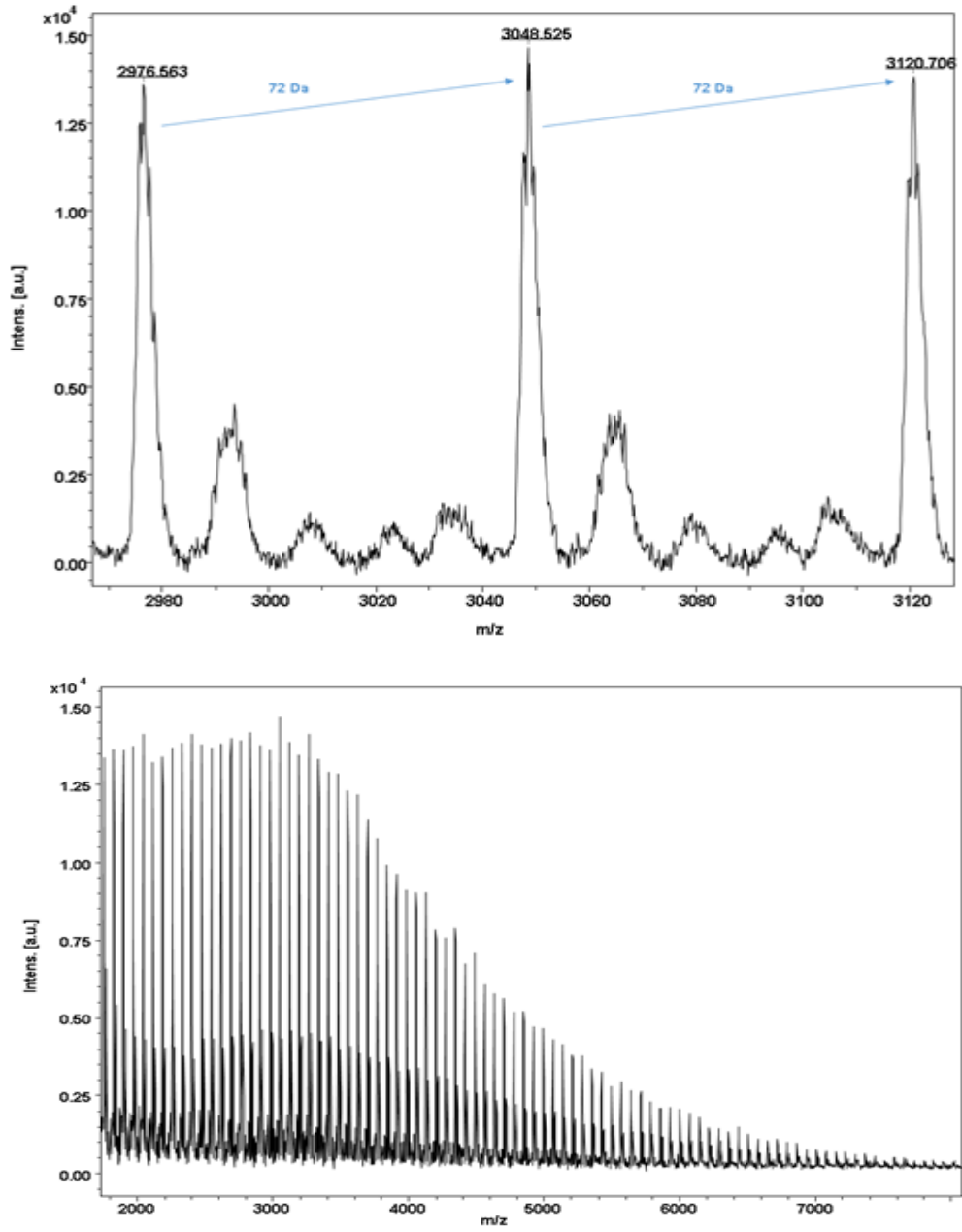
Şekil 4.5 D01 Kopolimerinin MALDI-MS Spektrumu



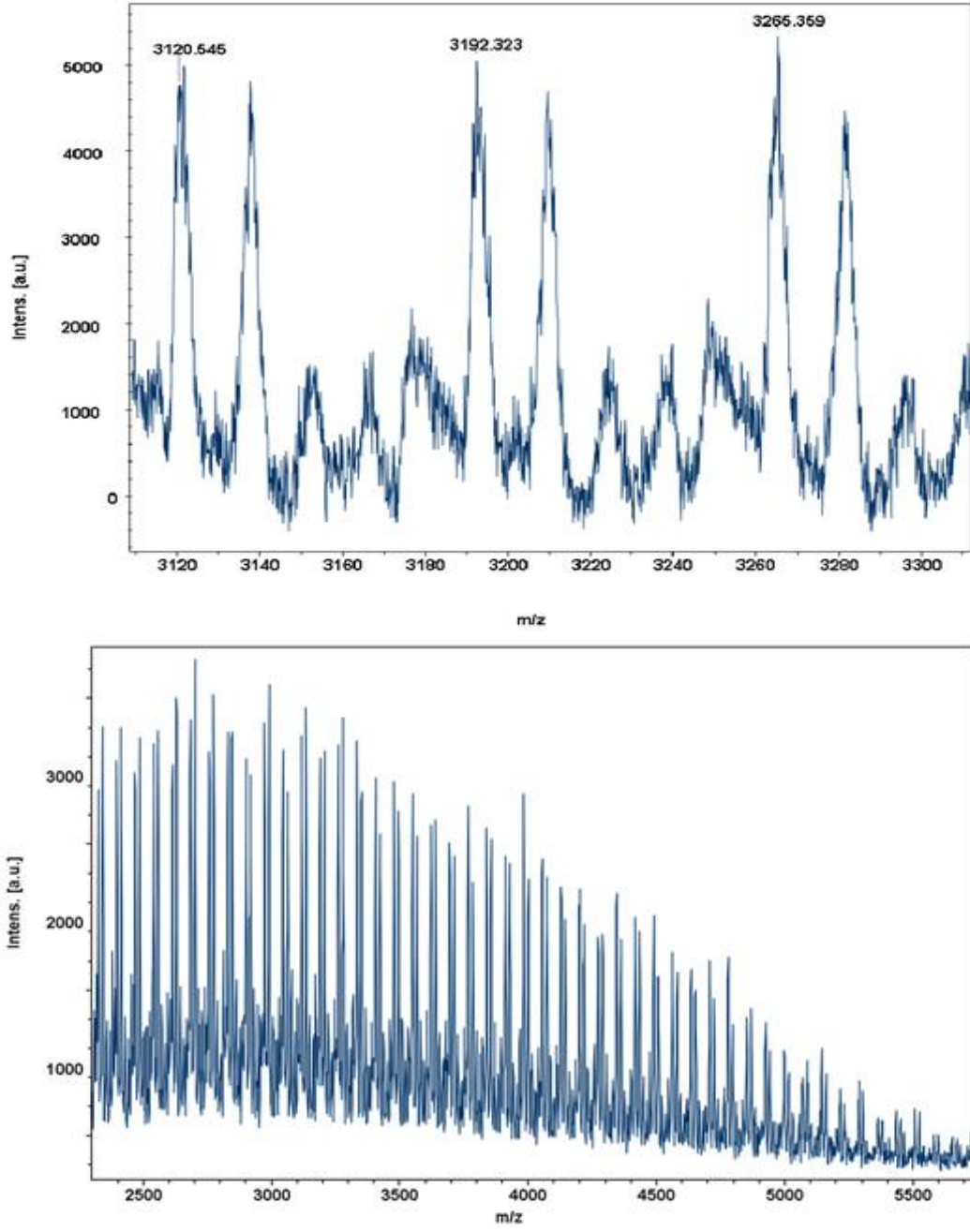
Şekil 4.6 D02 Kopolimerinin MALDI-MS Spektrumu



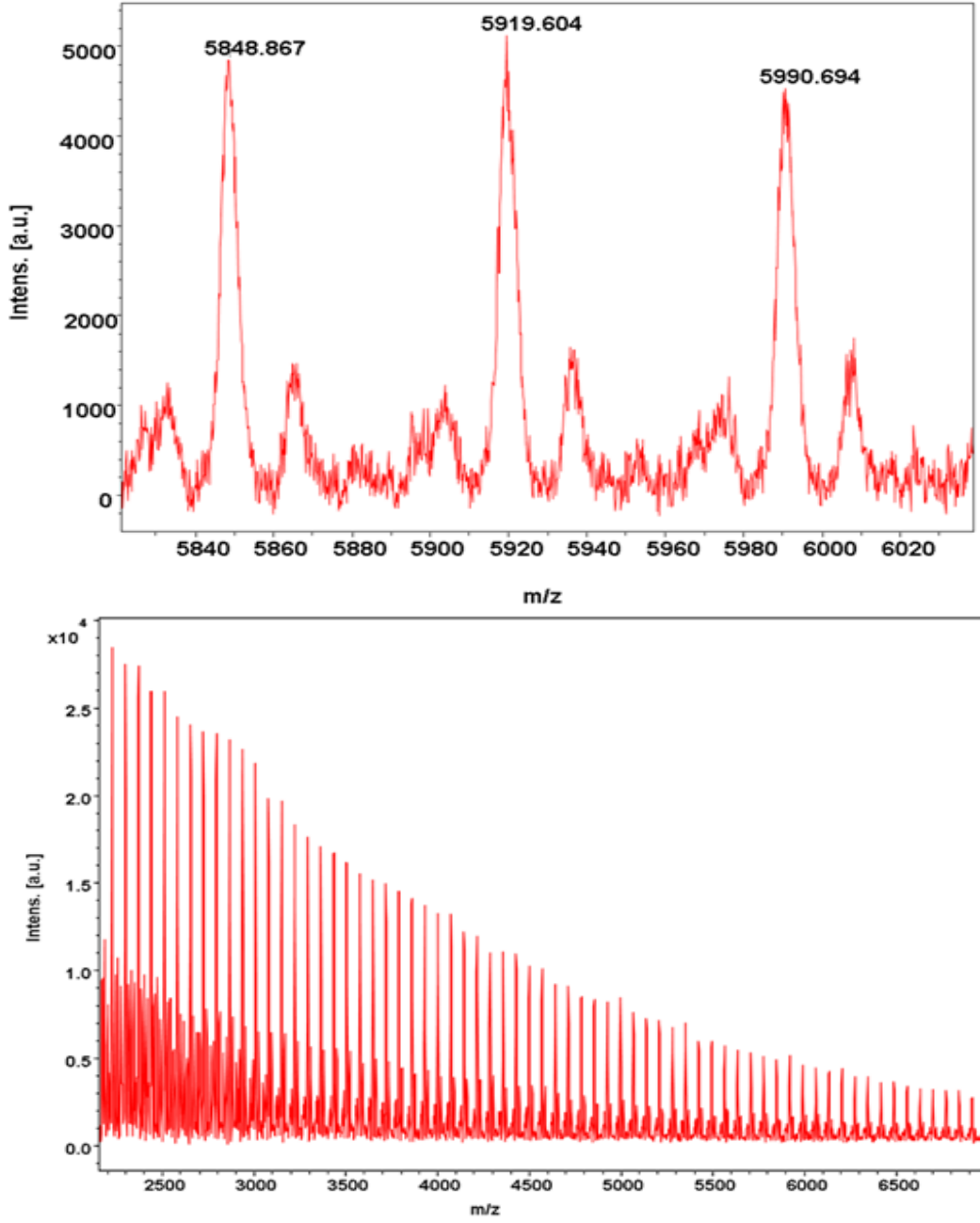
Şekil 4.7 D03 Kopolimerinin MALDI-MS Spektrumu



Şekil 4.8 P01 Kopolimerinin MALDI-MS Spektrumu



Şekil 4.9 P02 Kopolimerinin MALDI-MS Spektrumu



Şekil 4.10 P03 Kopolimerinin MALDI-MS Spektrumu

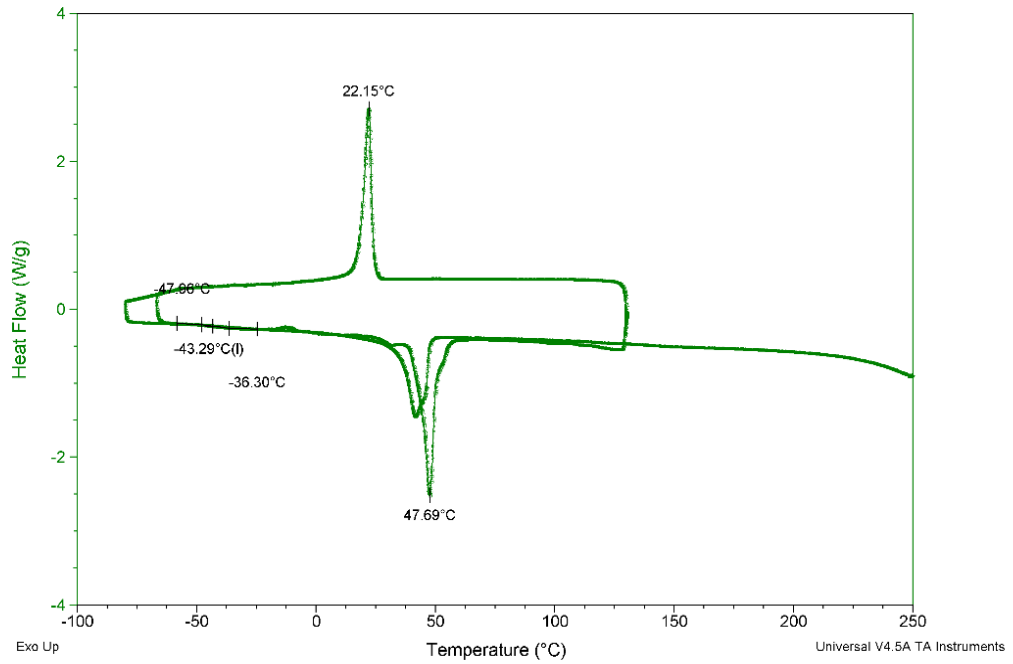
4.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre ile -80 ile 400 °C aralığında azot atmosferinde 10°C/dak. tarama hızı ile her kopolimerin camısı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı ve bozunma sıcaklığının belirlenmesi amaçlanmıştır. DSC termogramları Şekil 4.11'den Şekil 4.16'e kadar verilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de özetlenmiştir. Çizelge 4.3'de verilen değerler incelendiğinde ilk göze çarpan sonuç β -alanin oranının artmasıyla poliester blokların camısı geçiş

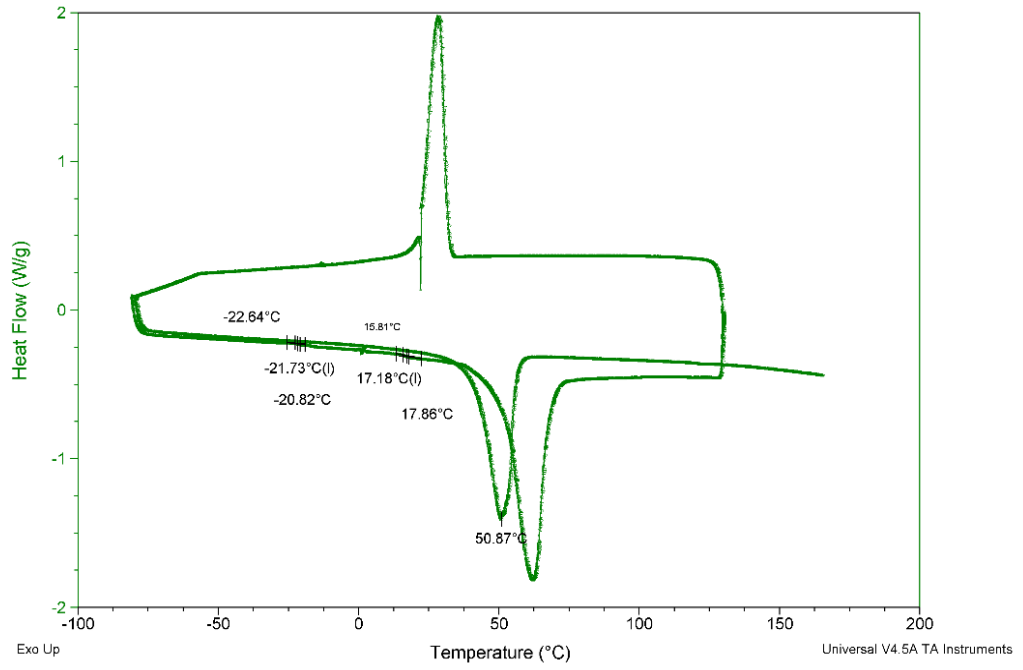
sıcaklıklarındaki artıştır. Daha sert segment olan β -alanin birimlerinden kaynaklı bu artışlar beklenen sonuçlardır. Bu değişim bütün kopolimerler için gözlenmiştir. Ester blokları (P ve D serileri) asılı gruplar içermediğinden kristallenmeye eğilimlidirler ve erime bantları vermişlerdir.

Çizelge 4.3 Tüm kopolimerlerin DSC ve TGA termogramlarında gözlenen termal geçiş sıcaklıkları (T_g : camı geçiş sıcaklığı, T_c : kristallenme sıcaklığı, T_m : erime sıcaklığı, T_d : bozunma sıcaklığı)

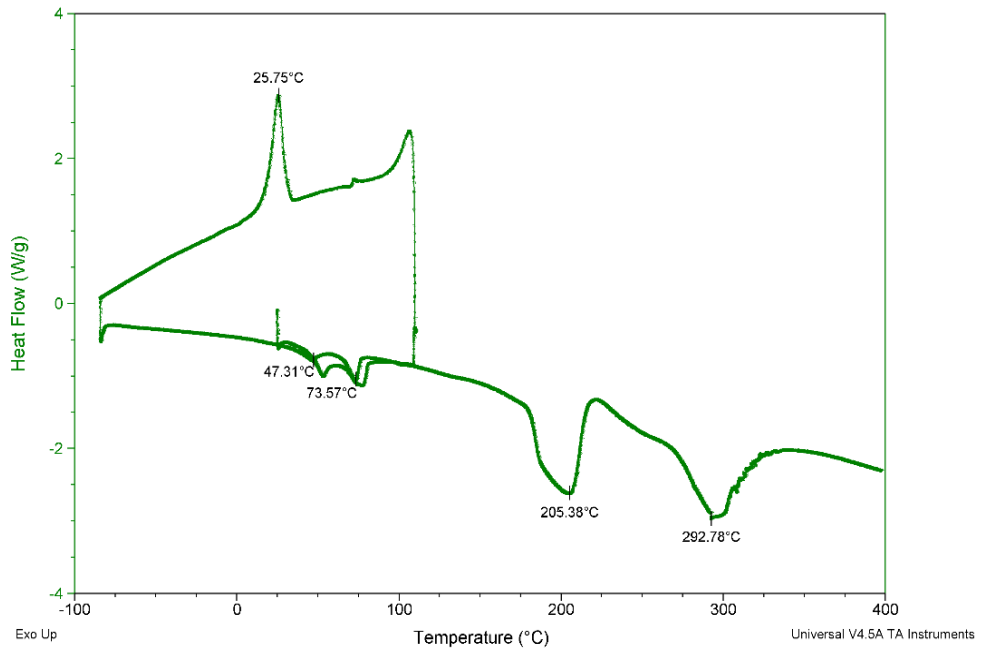
| | T_g (°C) | T_g (°C) | T_c (°C) | T_m (°C) | T_m (°C) | T_{d1} (°C) | T_{d2} (°C) |
|-----|------------|------------|------------|------------|------------|---------------|---------------|
| D01 | -43,29 | - | 22,15 | 47,69 | - | 221,1 | 283,4 |
| D02 | -21,73 | 17,18 | 25,47 | 50,87 | - | 249,8 | 319,8 |
| D03 | - | - | - | 47,31 | 73,57 | 263,12 | 306,16 |
| P01 | -23,97 | - | 11,06 | 63,67 | - | 221,1 | 283,4 |
| P02 | -23,06 | - | 16,5 | 60,03 | - | 230,3 | 323,5 |
| P03 | -18,50 | - | 63,0 | 78,19 | 116,69 | 224,8 | 346,4 |



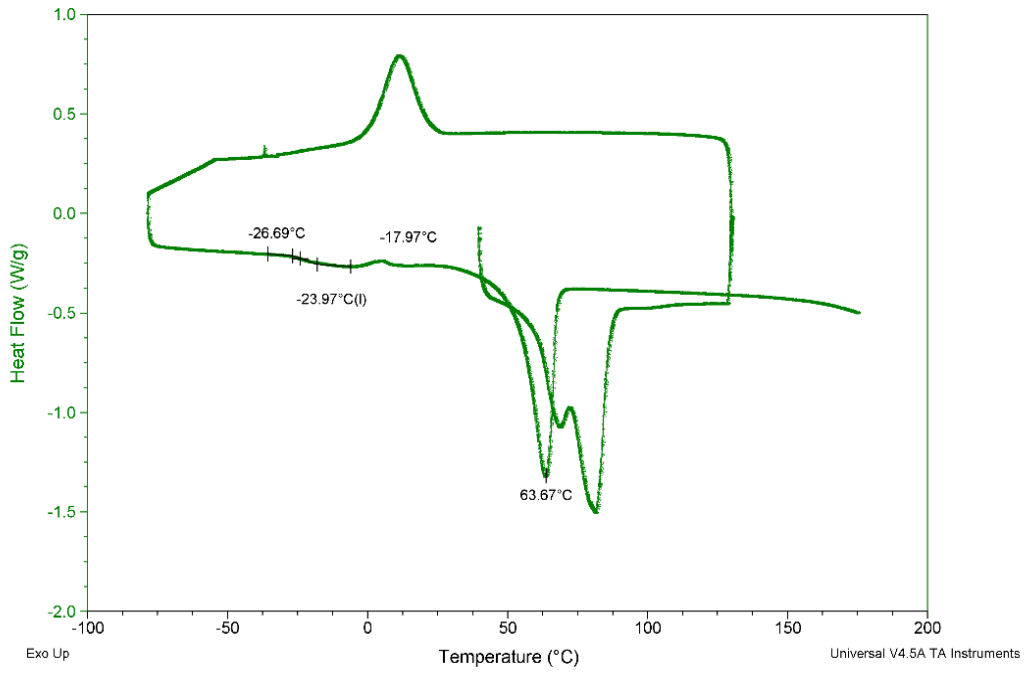
Şekil 4.11 D01 Kopolimerinin DSC Termogramı



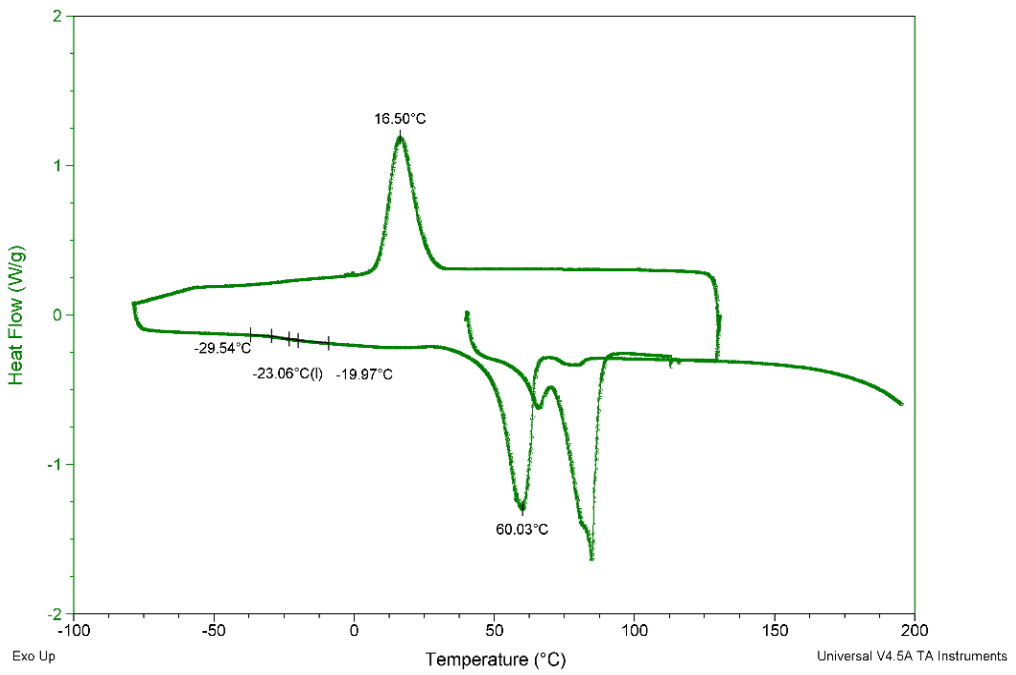
Şekil 4.12 D02 Kopolimerinin DSC Termogramı



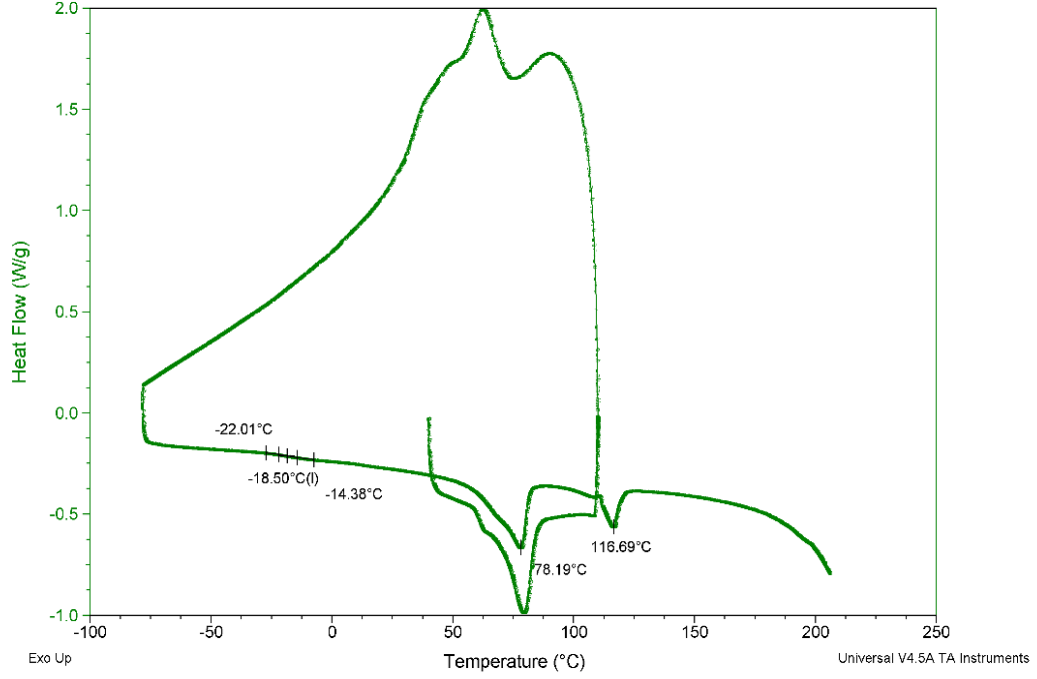
Şekil 4.13 D03 Kopolimerinin DSC Termogramı



Şekil 4.14 P01 Kopolimerinin DSC Termogramı



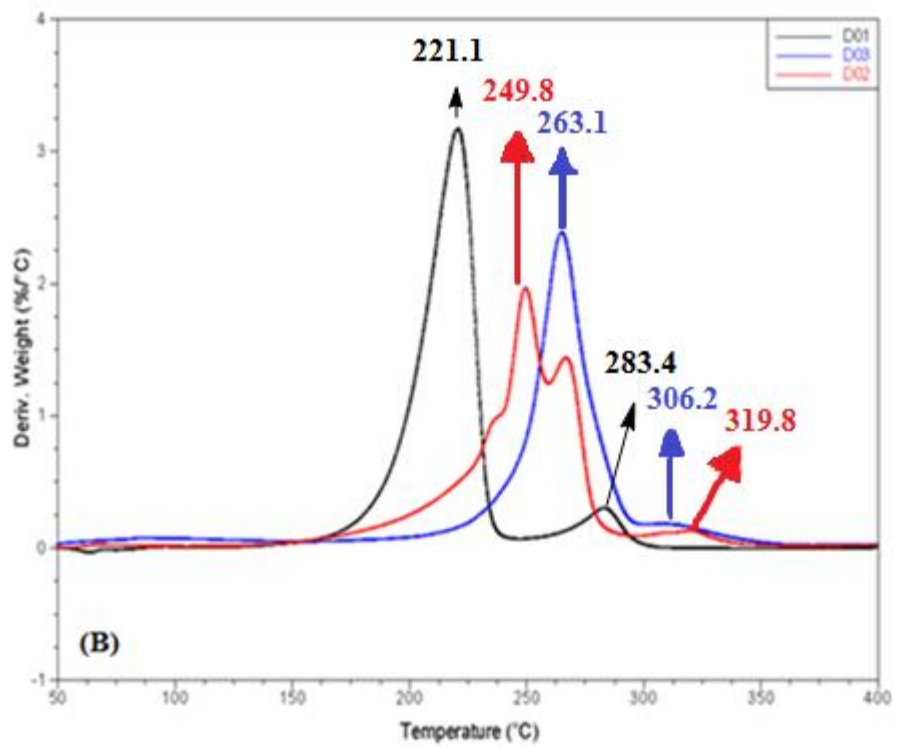
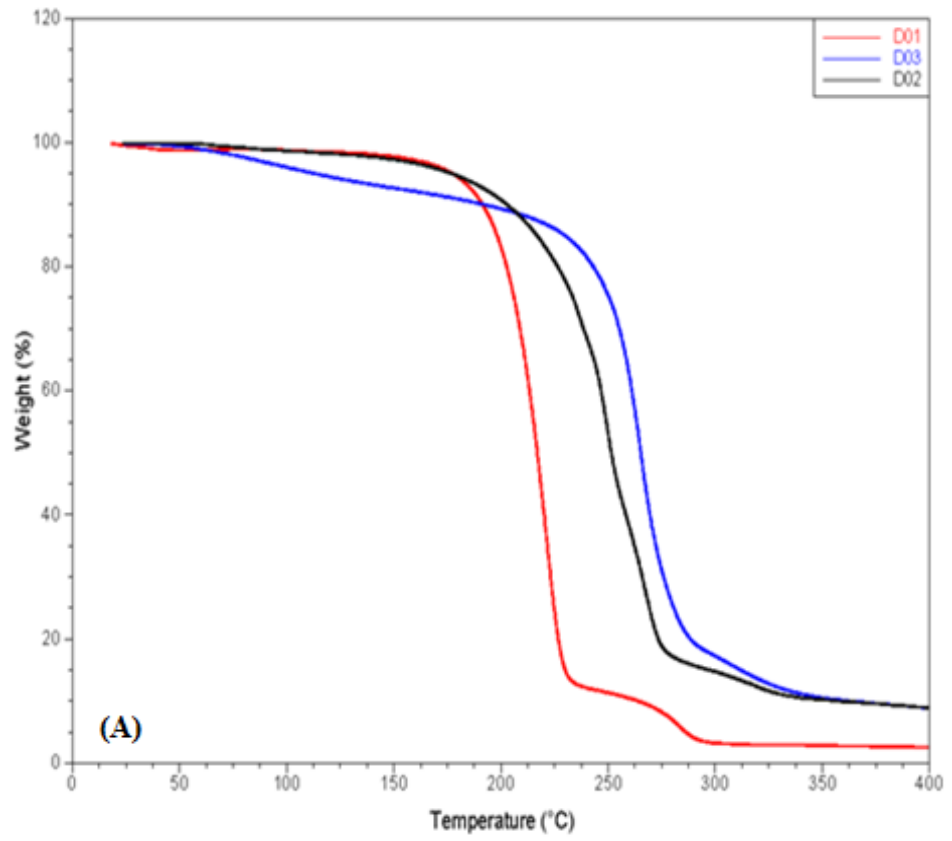
Şekil 4.15 P02 Kopolimerinin DSC Termogramı



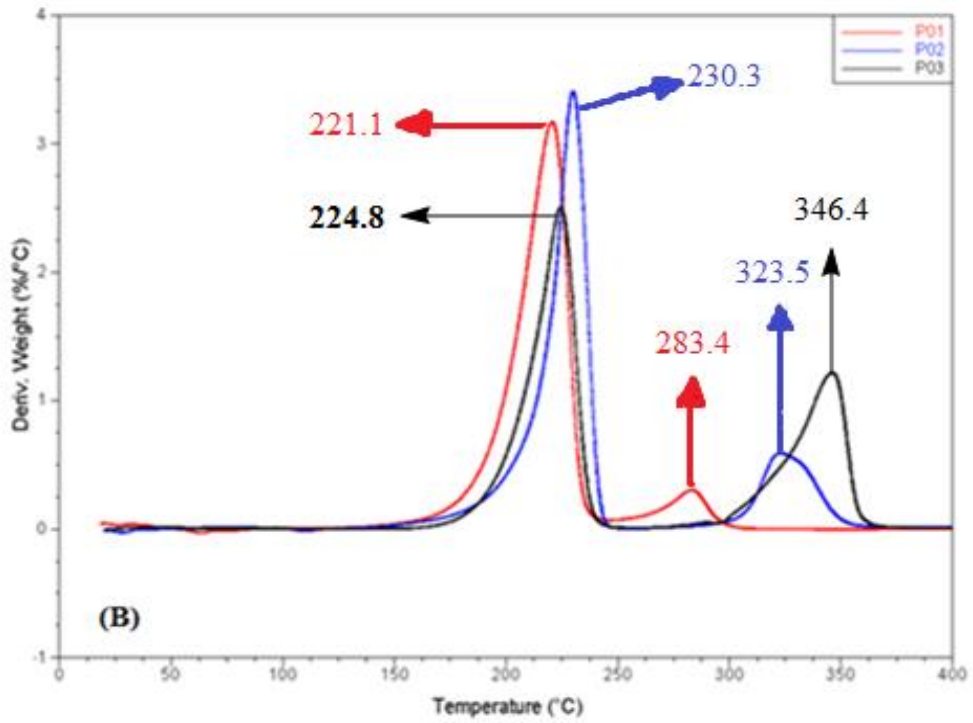
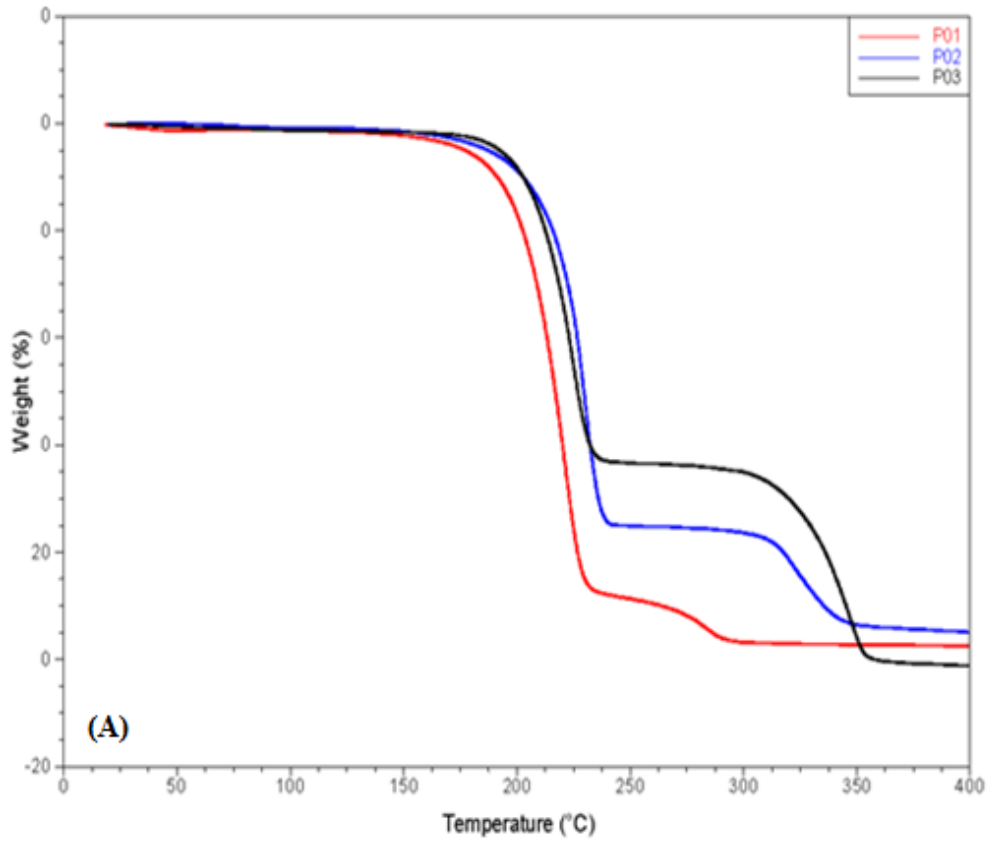
Şekil 4.16 P03 Kopolimerinin DSC Termogramı

4.2.6 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Her kopolimer türü (D ve P) ve bileşiminin termal kararlılığının belirlenmesi amacıyla TGA termogramları Şekil 4.17 (A) ve 4.18 (A) kaydedilmiştir. Ayrıca bozunma sıcaklıklarının daha iyi gözlenebilmesi için TGA eğrilerinin türevleri alınarak DTG (differansiyel termogravimetri) eğrileri de oluşturulmuştur. D ve P kopolimerlerinin DTG eğrileri sırasıyla Şekil 4.17 (B) ve 4.18 (B)'de verilmiştir. DTG eğrilerinin maksimumları, ilgili bozunma olayının hızının maksimum olduğu sıcaklık olarak değerlendirilmektedir. Bu sıcaklık değerleri (T_d) Çizelge 4.3'de her kopolimer türü ve bileşimi için sırasıyla ester (T_{d1}) ve β -alanin (T_{d2}) birimlerinin bozunma sıcaklıkları olarak özetlenmiştir. Genel olarak, iki kopolimer türü içinde β -alanin oranı arttıkça hem ester hem de β -alanin birimlerinin bozunma sıcaklığı artıyor olarak gözlenmesine rağmen kuralı bozan örnek P03 olmuştur.



Şekil 4.17 D01, D02 ve D03 kopolimerlerinin TGA (A) ve DTG (B) Termogramları



Şekil 4.18 P01, P02 ve P03 kopolimerlerinin TGA (A) ve DTG (B) Termogramları

5.TARTIŞMA

Tez çalışmasında amaç bir dizi yeni alifatik poli(ester-amit) kopolimerinin sentezlenebilirliğini ortaya koymak ve bu kopolimerleri farklı bileşimlerde sentezleyerek termal özelliklerini belirlemedir. Tez planlaması yapılırken literatür bilgileri ışığında seçilen bileşenlerinin (alifatik ester ve β -alanin) biyobozunurluk ve biyoyoumluluk potansiyellerinin yüksek veya var olduğunun bilinmesi ürünleri değerli kılmaktadır.

İlk aşamada, HTP ile akrilamitten kuvvetli baz katalizörlüğünde kütle polimerizasyonu tekniği ile poli- β -alanin sentezlenmiş polimerizasyon tamamlandıktan sonra ortam soğutularak lakton transfer edilmiştir. Böylece aktif (canlı) poli- β -alanin zincirlerinin uçlarından anyonik halka açılması (AROP) mekanizmasıyla ester birimleri uzatılmıştır. Özetle, akrilamit ve komonomer olarak iki farklı lakton (β -propiyolakton ve δ -valerolakton) kullanılarak 3 farklı oranda β -alanin içeren iki tür poli(ester-b-amit) (D01-D02-D03 ve P01-P02-P03) sentezlenmiştir. Bu yaklaşımla blok kopolimerlerin sentezi yaygın (Hirao vd., 2014) olmasına rağmen HTP ve AROP reaksiyonlarının art arda uygulanarak blok kopolimerlerin elde edilmesi tez çalışmasını özgün kılmaktadır. Polimerizasyon ürünleri asidik aseton ile birkaç kez yıkanarak artan monomerler, başlatıcı artıkları tBuOH, inhibitör kalıntısı ve monomere zincir transferi nedeniyle oluşan homo poliester uzaklaştırılmıştır. Çözünmez kısım kurutularak verim hesaplaması ve karakterizasyon için kullanılmıştır.

Sentezlenen kopolimerlerin tamamı FTIR, $^1\text{H-NMR}$, elementel analiz, DSC, TGA ve MALDI-MS yöntemleri ile karakterize edilmiştir. FTIR spektrumlarının tamamında β -alanin birimlerine ait C=O gerilme ($\sim 1640\text{ cm}^{-1}$), N-H eğilme ($\sim 1540\text{ cm}^{-1}$) ve N-H gerilme ($\sim 3290\text{ cm}^{-1}$) bantları ve ester birimlerine ait C=O gerilme ($\sim 1725\text{ cm}^{-1}$) bantları gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında β -alanin birimlerine ait eşit şiddetli metilen protonları (~ 2.70 ve ~ 3.60 ppm) ve ester birimlerine ait protonlar (**D** ~ 1.73 , ~ 2.47 ve ~ 4.18 ppm; **P** ~ 2.90 ve ~ 4.50 ppm) uygun şiddetlerde sinyaller gözlenmiştir. Ayrıca bu spektrumlar, kopolimerlerin farklı oranlardaki β -alanin içeriklerini yansıtmaktadır. Elementel analiz sonucunda elde edilen % azot değerleri kullanılarak yapılan hesaplamalarla kopolimerlerdeki % β -alanin (mol) hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Sentezde kullanılan akrilamit mol yüzdelerinin

kopolimerdeki % β -alanin mol yüzdelерinden daha düşük olması aseton ile yıkama esnasında uzaklaşan poliester homopolimerlerinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, oda sıcaklığında yürütülmesine rağmen halka açılması polimerizasyonu esnasında transesterleşme ve monomere zincir transferi reaksiyonları tamamen önlenememiştir. Kopolimerlerin termal analizlerinden ortaya çıkan en önemli sonuç β -alanin oranının artmasıyla poliester blokların camsı geçiş sıcaklıklarındaki artıştır. Bu değişim her iki kopolimer için de gözlenmiştir. Daha sert segment olan β -alanin birimlerinden kaynaklı bu artışlar beklenen sonuçlardır. Ester blokları (P ve D serileri) asılı gruplar içermediğinden kristallenmeye eğilimlidirler ve DSC termogramlarında erime bantları vermişlerdir. TGA termogramları, kopolimerler bileşenlerinin termal bozunma sıcaklıklarını (T_{d1} ve T_{d2}) vermektedir. Genel olarak, iki kopolimer türü içinde β -alanin oranı arttıkça hem ester hem de β -alanin birimlerinin termal bozunma sıcaklığı artıyor olarak gözlenmesine rağmen kuralı bozan bazı örnek (P03) de olmuştur.

Yukarıda bahsedilen karakterizasyon yöntemleri sentezlenen ürünlerin alifatik ester ve β -alanin birimleri içerdiğini ortaya koysa da bu birimlerin aynı zincirlerde (kovalent bağlarla bağlı) bulunduğunun ortaya net olarak konulabilmesi için MALDI-MS spektrumları kaydedilmiştir. Ayrıca, yöntem kopolimerlerin mol kütleleri hakkında da bilgi vermektedir. Tüm kopolimer türlerinin geniş spektrumları incelendiğinde ortalama mol kütlelerinin 4000-5000 Da arasında dağıldığı söylenebilir. Ayrıca, mol kütlesi dağılımları oldukça geniştir. Dağılımın geniş olması katı haldeki canlı poli- β -alanin zincirlerine sıvı laktonların katılması ile zincir uzaması olmasına (polimerizasyon ortamının heterojen olmasına) yorulmuştur.

D kopolimerlerinin tekrarlayan birimleri (ester/ β -alanin) 100/71 Da kütlelere sahiptir. Bu kopolimere ait spektrum incelendiğinde sinyaller arasında hem δ -valerat hem de β -alanin kütlelerine karşılık gelen kütle farkları gözlenmiştir. P kopolimerinin üç bileşeni için Şekil. 4.8- 4.9- 4.10'da verilen spektrumlarda ise tekrarlayan birimler (β -propiyonat/ β -alanin) sırasıyla 72/71 Da'dur. İki birimin kütleleri arasındaki 1 Da'luk fark ve izotopik dağılım göz önüne alındığında yukarıdaki yaklaşımın işe yaramayacağı sinyaller arasında yaklaşık 72 Da fark olacağı ve sinyallerin genişlemesi (yayvanlaşması) beklenen sonuçtur.

6. KAYNAKLAR

- Albertsson, A. & Varma, I. K. (2003). Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications. *Biomacromolecules*, 4 (6), 1466-1486.
- Breslow, D. S., Hulse, G. E. & Matlack, A. S. (1957). Synthesis of Poly-b-alanine from Acrylamide. A Novel Synthesis of b-Alanine. Contribution from the Resbarch center, *Hercules Powder Co*, 15, 3761-3763.
- Bielawski, C. W. & Grubbs, R. H., (2007). Living ring-opening metathesis polymerization. *Progress in Polymer Science*, 32, 1-29.
- Camino, G. & Guaita, M. (1977). A DTA Study of Crystallization on Heating of Branched Poly(imino(1-oxotrimethylene)), Nylon3. *European Polymer Journal*, 13, 903-905.
- Çatker, E., Konuk, E., Gültan, T. & Gümüşderelioğlu, K. (2019). Enhancement of scaffolding properties for poly(3-hydroxybutyrate): blending with poly-b-alanine and wet electrospinning. *International Journal Of Polymeric Materials And Polymeric Biomaterials*, 68 (6), 338-349.
- Dohm, M. T., Mowery, B. P., Czyzewski, A. M., Stahl, S. S., Gellman, S. H. & Barron, A. E. (2010). Biophysical Mimicry of Lung Surfactant Protein B by Random Nylon-3 Copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 7957-7967.
- 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.
- 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. (1999a). Hydrogen-Transfer polymerization of vinyl monomers derived from p-tolyl isocyanate and acrylamide derivatives. *Reactive & Functional Polymers*, 40, 115-122.
- Iwamura, T., Tomita, I., Suzuki, M., & Endo, T. (1999b). "Hydrogen-Transfer Polymerization Behavior of N-Acylacrylamide". *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 430-435.
- Kadokawa, J., Kaneko, Y., Yamada, S., Ikuma, K., Tagaya, H. & Chiba, K. (2000). Synthesis of hyperbranched polymers via proton transfer polymerization of acrylate monomer containing two hydroxy groups. *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 362-368.
- Kaya, E. (2019). Halka açılma polimerizasyonu ve klik kimyası yöntemlerinin birleştirilmesi ile zincir uçları fotoaktif yıldız tipi poli(L-laktid) makrofotobaşlatıcısının sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Şanlıurfa

- Keleş, Ü. (2019). Hidrojen transfer kopolimerizasyonu ile yeni bir poli(ester-amit) sentezi ile karakterizasyonu. Yüksek Lisans, Ordu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ordu.
- Lee, M. R., Stahl, S. S., Gellman, S. H. & Masters, K. S. (2009). Nylon-3 Copolymers that Generate Cell-Adhesive Surfaces Identified by Library Screening. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 16779 -16789.
- Mark, F. H. (1964). Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Block Copolymer. John Wiley & Sons, Vol 1, New York, 457-459.
- Masamoto, J., Sasguri, K., Ohizumi, C., Yamaguchi, K., ve Kobayashi, H. (1970). A new Synthetic Fiber Made of Nylon3. *Journal of Applied Polymer Science*, 14, 667-680.
- Masamoto, J. (2000). Nylon3. *Reports in Progress Polymer Physics Japan*, 43, 867.
- Morgenstein, U. ve Berger, W. (1992). Studies on Polyamide3-Synthesis, Characterization and Properties. *Die Makromolekulare Chemie*, 193, 2561-2569.
- Mowery, B. P., Lindner, A. H., Weisblum, B., Stahl, S. S. & Gellman, S. H. (2009). Structure-Activity Relationships Among Random Nylon-3 Copolymers That Mimic Antibacterial Host-Defense Peptides. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 9735-9745.
- Nakayama, H., Higashimura, T., Okamura, S. (1968). Base-catalyzed polymerization vinyl acetamide and allyl cyanide. *Journal of Macromole Science*, A2, 53-68.
- Ogata, N. (1960). The Transition Polymerization of Acrylamide in the Presence of Grignard Reagents. *Journal of Polymer Science*, 46, 271.
- Penczek, S., Cypriak, M., Duda, A., Kubisa, P., & Slomkowski, S. (2007). Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers. *Progress in Polymer Science*, 32, 247–282.
- Roos, K., Planes, M., Bakkali-Hassani, C., Mehats, J., Vax, A., & Carlotti, S. (2016). Solvent-Free Anionic Polymerization of Acrylamide: A Mechanistic Study for the Radip and Controlled Synthesis of Polyamide-3. *Macromolecules*, 49(6), 2039–2045.
- Rozenberg, B. A. (2003). Vinyl Monomers Containing Active Hydrogen Atoms Are a New Type of Monomer for Polycondensation. *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(1-2), 135-150.
- Saçak, M. (2015). Polimer Kimyası. Gazi kitabevi, Ankara, 557.

- Saegusa, T., Kobayashi, S. & Kimura, Y. (1973). Hydrogen-Transfer Polymerization of Acrylic Acid to Poly (B-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.
- Tani, H., Oguni, N. & Araki, T. (1963). Initiation Reaction in the Strong Base Catalyzed Polymerization of Acrylamide. *Makromolekulare Chemie*, 76, 82.
- Trossarelli, L., Guaita, M. & Camino, G. (1969). Research on the Mechanism of Base-Catalyzed Hydrogen-Transfer Polymerization. *Journal of Polymer Science Part C: No. 22*, PP. 721-727.
- Wakui, Y., Nakaeyashi, N., Sagara, K., & Ichikura, Y. (1967). Hydrogen- Transfer polymerization of Cinnamide. *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 5, 675-676.
- Yokota, K., Shimizu, M., Yamashita, Y., & Ishii, Y. (1963). Hydrogen Migration Polymerization of N-Substitued Acrylamides. *Die Makromolaculare Chemie*, 77, 1-6.

7. ÖZGEÇMİŞ

| Kişisel Bilgiler | |
|------------------|--|
| Adı Soyadı | Ayçanur Hamzaçebi |
| Doğum Yeri | Ordu |
| Doğum Tarihi | 30.06.1992 |
| Uyruğu | <input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer: |
| Telefon | 05462828900 |
| E-Posta Adresi | aycanur_bdr@hotmail.com |
| Eğitim Bilgileri | |
| Lisans | |
| Üniversite | Erciyes Üniversitesi |
| Fakülte | Fen Bilimleri |
| Bölümü | Kimya |
| Mezuniyet Yılı | 09.02.2016 |
| Yüksek Lisans | |
| Üniversite | Ordu Üniversitesi |
| Enstitü Adı | Fen Bilimleri Enstitüsü |
| Anabilim Dalı | Kimya Anabilim Dalı |
| Programı | Program Adı |
| Mezuniyet Tarihi | Tarih girmek için tıklayın veya dokununuz. |
| Doktora | |
| Üniversite | Ordu Üniversitesi |
| Enstitü Adı | Fen Bilimleri Enstitüsü |
| Anabilim Dalı | Anabilim Dalı |
| Programı | Program Adı |
| Mezuniyet Tarihi | Tarih girmek için tıklayın veya dokununuz. |
| Yayınlar | |
| | |

