

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REDOKS YÖNTEMİYLE ÇALIŞAN BİR
BAŞLATICI SİSTEMİNDEKİ BİLEŞENLERİN
EPOKSİ HALKASININ KATYONİK
POLİMERİZASYON HIZINA ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

ZEYNEP MÜNTEHA ŞAHİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REDOKS YÖNTEMİYLE ÇALIŞAN BİR
BAŞLATICI SİSTEMİNDEKİ BİLEŞENLERİN
EPOKSİ HALKASININ KATYONİK
POLİMERİZASYON HIZINA ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

ZEYNEP MÜNTEHA ŞAHİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. FARUK YILMAZ

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12.03.2011 tarih ve 2011.12.3 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 18.08.2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zeynep M. Şahin'in tez çalışması Kınye Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :

Doç. Dr. Feruk TILMAZ 

ÜYE :

Doç. Dr. Hüseyin Bulbul Şenmez 

ÜYE :

Prof. Dr. Sait Eren Şen



ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: REDOKS YÖNTEMİYLE ÇALIŞAN BİR BAŞLATICI SİSTEMİNDEKİ BİLEŞENLERİN EPOKSİ HALKASININ KATYONİK POLİMERİZASYON HIZINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YAZAR ADI: ZEYNEP MÜNTEHA ŞAHİN

. Bu tez çalışmasında, redoks yöntemi ile çalışan yeni bir başlatıcı sistemindeki bileşenlerin epoksi halkasının katyonik polimerizasyon hızına etkisi incelendi. Model monomer olarak siklohekzenoksit (CHO) kullanıldı. Bu sistem ile CHO monomerinin hızlı katyonik polimerizasyonu ortam sıcaklığında birkaç dakika içinde tamamlandı. Başlatıcı formülasyonu dört bileşenden oluşmaktadır: Yükseltgeyici ve indirgeyici ajanlar, redoks sistemi için katalizör ve radikali aside dönüştürücü olarak alilik tuz. Sistemde katalizör varlığında önce radikaller oluşur. Daha sonra bu radikaller, alilik tuz tarafından yakalanır ve tuzun parçalanmasına sebebiyet verir. Bu esnada oluşan süper asit polimerizasyonu başlatır. Formülasyondaki bileşenlerin polimerizasyon hızına etkisini incelemek için literatürde sentezleri verilmiş alilsülfonyum (Tuz 1), aliloksi izokinolin (Tuz 2) ve N-aliloksipiridinyum (Tuz 3) alilik tuzları hazırlandı ve karakterize edildi. Ayrıca, oluşturulan formülasyonlarda yükseltgeyici, indirgeyici ve katalizör olarak sırası ile dört, iki ve dört farklı bileşik denenerek her bir formülasyonun polimerizasyon hızına etkisi araştırıldı. En hızlı polimerizasyon alil sülfonyum tuzunun bulunduğu formülasyonda gözlemlendi. Son olarak, en hızlı polimerizasyonun gerçekleştiği formülasyon, epoksi soya yağı (ESO), akrilatlı epoksili soya yağı (AESO) ve epoksi reçinesinin (ER) kürleştirilmesinde kullanıldı.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: INVESTIGATION OF EFFECT OF THE COMPONENTS OF A REDOX INITIATION SYSTEM ON THE RATE OF CATIONIC POLYMERIZATION OF EPOXIDE RING

AUTHOR: ZEYNEP MÜNTEHA ŞAHİN

In this thesis, the effect of the components of a redox initiation system on the rate of cationic polymerization of epoxide ring has been examined. Cyclohexeneoxide (CHO) was used as the model monomer. A rapid cationic polymerization of CHO that completed within a few minutes at ambient temperature was achieved by this initiation system. Initiation formulation involves four components: Reducing and oxidizing agents, catalyst for redox system and allylic salt that converts radicals into acids. In this system, radicals generated in the presence of the catalyst are captured by allylic salt which is able to go fragmentation. Super acid that formed simultaneously initiates the polymerization. The effect of each component in the initiation system on the rate of polymerization was investigated. For this purpose, three different allylic salts (allyl sulfonium (Salt 1), allyloxy isoquinolinium (Salt 2), and N-allyloxypridinium (Salt 3)) reported in the literature were prepared and characterized. Different oxidizing (four) and reducing agents (two), and catalysts (four) were also employed in the formulations together with allylic salts to examine their effect on the rate of cationic polymerization. The fastest polymerization was observed when the system included allyl sulfonium salt (Salt 1). Finally, the formulation which gave the fastest polymerization was used for the curing of epoxide soybean oil (ESO), acrylated epoxidized soybean oil (AESO), and epoxide resin (ER).

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanım olarak her konuda desteklerini gördüğüm, tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olanakları sağlayan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, sayın hocam Doç. Dr. Faruk YILMAZ'a,

Laboratuardaki yoğun deneysel çalışma sürecinde, yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Büşra ŞENGEZ, Mesut GÖRÜR, Muhammet AYDIN, Erdinç DOĞANCI, Enis TAŞÇI, Ali İhsan ALTAN ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma,

Ve çalışmalarım süresince her zaman desteklerini gördüğüm aileme gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOLLER ve KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Polimerler	5
2.2 Polimerizasyon Çeşitleri	5
2.2.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu	5
2.2.2 Katılma Polimerizasyonu	6
2.2.3 Katyonik Polimerizasyon	7
2.2.3.1 Vinil monomerlerinin katyonik polimerizasyonu	8
2.2.3.2 Heterohalkalı monomerlerin katyonik polimerizasyonu	9
2.2.3.3 Katyonik Polimerizasyonda Başlatma Sistemleri	11
2.2.3.3.1 Allil onyum tuzları ile başlatma	13
2.3 YAĞLAR	14
3. MATERYAL ve METOD	16
3.1 Kullanılan Kimyasallar	16
3.1.1 Monomerler	16
3.1.2 Reçineler ve Yağlar	16
3.1.3 Çözücüler	16
3.1.4 Diğer Kimyasallar	16

3.2	Cihazlar	16
3.2.1	Manyetik Karıştırıcı	16
3.2.2	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	17
3.2.3	Infrared Spektrometresi (ATR-IR)	17
3.2.4	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	17
3.2.5	Erime Noktası Tayin Cihazı	17
4.	DENEYSEL KISIM	18
4.1	Tuzların Sentezi	21
4.1.1	Allil sülfonyum tuzunun sentezi (Tuz 1)	21
4.1.2	Alliloksi izokinolin tuzunun sentezi (Tuz 2)	22
4.1.3	N-Alliloksi pridinyum tuzunun sentezi (Tuz 3)	23
4.2	Formülasyondaki bileşenlerin polimerizasyon hızına etkisi	24
4.2.1	Farklı katalizörler kullanılarak siklohekzenoksit (CHO) monomerinin polimerizasyonu	24
4.2.2	Farklı yükseltgenme ajanları kullanılarak siklohekzenoksit (CHO) monomerinin katyonik polimerizasyonu	25
4.2.3	Farklı indirgenme ajanları (peroksitler) kullanılarak siklohekzenoksit (CHO) monomerinin katyonik polimerizasyonu	25
4.2.4	Farklı tuzlar kullanılarak siklohekzenoksit (CHO) monomerinin katyonik polimerizasyonu	25
4.2.5	İki epoksi grubuna sahip 3,4 epoksisiklohekzilmetil 3,4 epoksisiklohekzan (ECHO) monomerin polimerizasyonu	26
4.3	Yapıştırıcı formülasyonunun reçineye ve yağlara uygulanması	26
4.3.1	Epoksi Reçine (ER)'nin polimerizasyonu	26
4.3.2	Epoksi Soya Yağı (ESO)'nın polimerizasyonu	26
4.3.3	Akrilatlı Epoksi Soya Yağı (AESO)'nın polimerizasyonu	26
5.	BULGULAR VE TARTIŞMA	27
5.1	Tuzların (Radikal-asit dönüştürücü) sentezi ve karakterizasyonu	27

5.2	Formülasyondaki bileşenlerin polimerizasyon hızına etkisinin incelenmesi	30
5.2.1	Katalizörlerin polimerizasyon hızına etkisinin incelenmesi	31
5.2.2	İndirgenme ajanlarının polimerizasyon hızına etkisinin incelenmesi	33
5.2.3	Yükseltgeyici ajanların polimerizasyon hızına etkisinin incelenmesi	34
5.2.4	Farklı tuzların polimerizasyon hızına etkisinin incelenmesi	34
5.2.5	En etkili formülasyonu oluşturan bileşenlerin farklı kombinasyonlarla denenmesi	36
5.3	Yapıştırıcı formülasyonunun reçine ve yağlara uygulanması	38
SONUÇLAR		40
KAYNAKLAR		41
ÖZGEÇMİŞ		43

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

CHO	Siklohekzenoksit
ESO	Epoksi Soya Yağı
AESO	Akrilatlı Epoksili Soya Yağı
ER	Epoksi Reçine
TFA	Trifenilamin
BPO	Benzoil Peroksit
KHP	Kümen Hidroperoksit
AscP	L-Askorbik Asit Palmitat (Askorbik Asit)
BPL	Benzopinakol
THF	Tetrahidrofuran

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
1.1.	Allilonyum Tuzlarının Katılma-Parçalanma Reaksiyonu ile Radikal Katyona Dönüştürme Mekanizması	2
1.2.	Siklohekzenoksit (CHO)'in Radikal Üreten ve Radikal-Asit Dönüşümü Yapan Sistemle Katyonik Polimerizasyonu	3
1.3.	Allilsülfonyum Tuzlarının Yapısı	4
2.1.	Vinil Monomerlerinde Çift Bağın Açılması	6
2.2.	Katılma Polimerizasyonu Reaksiyonu	7
2.4.	Vinil Monomerlerinin Katyonik Polimerizasyonu	8
2.5.	Katyonik Yolla Polimerleşen Vinil Monomerleri	9
2.6.	Heterohalkalı Monomerlerin Katyonik Polimerizasyonu	10
2.7.	Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonuna Uygun Heterohalkalı Monomerler	11
2.8.	Tetrahidrofuran (THF)'nin Katyonik Polimerizasyonunun Protonlama ile Başlatılması	12
2.9.	THF'nin Katyonik Polimerizasyonunun Açılma ile Başlatılması	12
2.10.	THF'nin Katyonik Polimerizasyonunun Alkilme ile Başlatılması	12
2.11.	THF'nin Katyonik Polimerizasyonunun Hidrojen Transferi ile Başlatılması	13
2.12.	Metil-Allil Pridinyum Tuzunun Katılma-Parçalanma Reaksiyonu ile Polimerizasyonu Başlatması	14
4.1.	Formülasyonlarda Kullanılan Monomerler, Yağlar ve Reçinenin Kimyasal Yapısı	19
4.2.	Formülasyonlarda Kullanılan Radikal-Asit Dönüştürücülerin (Tuzlar) Kimyasal Yapısı	20
4.3.	Formülasyonlarda Kullanılan Katalizörlerin Kimyasal Yapısı	20
4.4.	Formülasyonlarda Kullanılan Yükseltgenme Ajanlarının Kimyasal Yapısı	21

4.5.	Formülasyonlarda Kullanılan İndirgenme Ajanlarının Kimyasal yapısı (Peroksitler)	21
4.6.	Allil Sülfonyum Tuzunun (Tuz 1) Sentez Reaksiyonu	22
4.7.	Alliloksi İzokinolin Tuzunun (Tuz 2) Sentez Reaksiyonu	23
4.8.	N-Alliloksi Pridinyum Tuzunun (Tuz 3) Sentez Reaksiyonu	24
5.1.	Tuz 1'in ^1H NMR Spektrumu	27
5.2.	Tuz 2'nin ^1H NMR Spektrumu	28
5.3.	Tuz 3'ün ^1H NMR Spektrumu	29
5.4.	Polimerizasyon Karışımının CdCl_3 Solventinde ^1H NMR Spektrumu	31
5.5.	CHO'nun Tuz 1, AscP, BPO Kullanılarak Farklı Katalizörlerle (Cu(II), Fe(III), Mn(III), Co(III)) Polimerizasyonu	32
5.6.	CHO'nun Tuz 1, Cu(II), BPO Kullanılarak Farklı İndirgenme Ajanları (AscP, BPL, TPA, SmI_2) ile Polimerizasyonu	33
5.7.	CHO'nun Tuz 1, Cu(II), AscP Kullanılarak Yükseltgenme Ajanları (BPO ve KHP) ile Polimerizasyonu	34
5.8.	CHO'nun BPO, Cu(II), AscP Kullanılarak Tuz (1,2 ,3) ile Polimerizasyonu	35
5.9.	İki Epoksi Gruba Sahip Monomerin (ECHO) a) Polimerizasyondan Önceki ve a) Sonraki Görüntüsü	38
5.10.	a) Akrilatlı Soya Yağı (AESO), b) Epoksi Soya Yağı (ESO) ve c) Epoksi Reçine (ER)'nin Polimerizasyondan Önceki Görüntüsü	39
5.11.	a) Akrilatlı Soya Yağı (AESO), b) Epoksi Soya Yağı (ESO) ve Epoksi Reçine (ER)'nin Polimerizasyondan Sonraki Görüntüsü	39

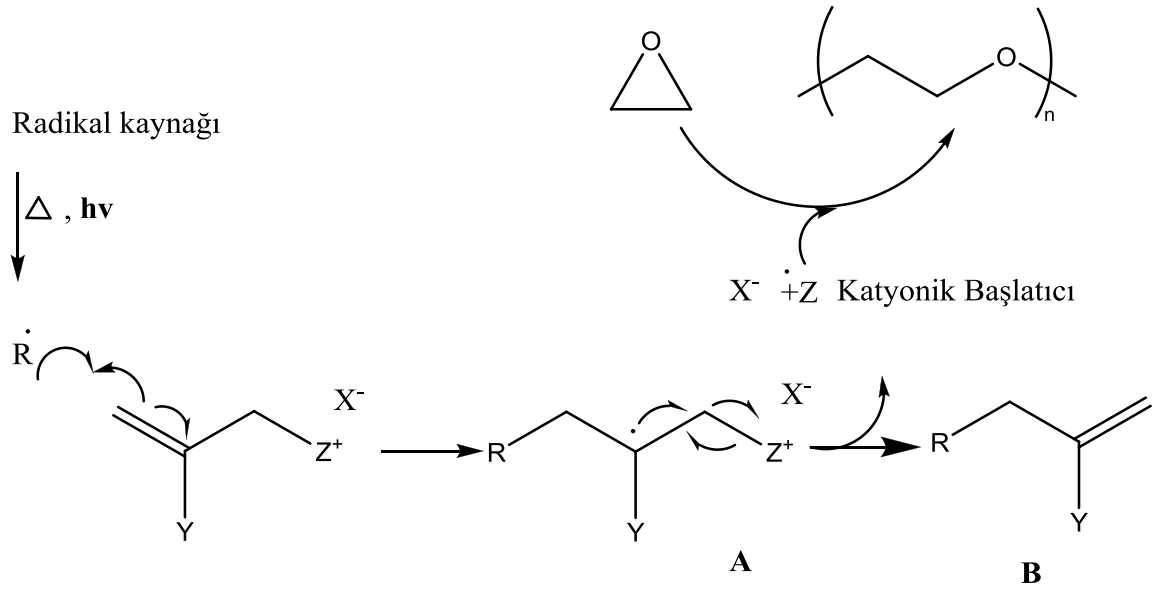
TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
5.1.	Tuz 1,2 ve 3'ün Karakterizasyon Tablosu	30
5.2.	Katalizörlerin 25 °C'de Standart Elektrod Potansiyelleri	32
5.3.	Redoks Katyonik Polimerizasyonu ile CHO'nun Polimerizasyonu	35
5.4.	CHO monomerinin polimerizasyonu	37

1. GİRİŞ

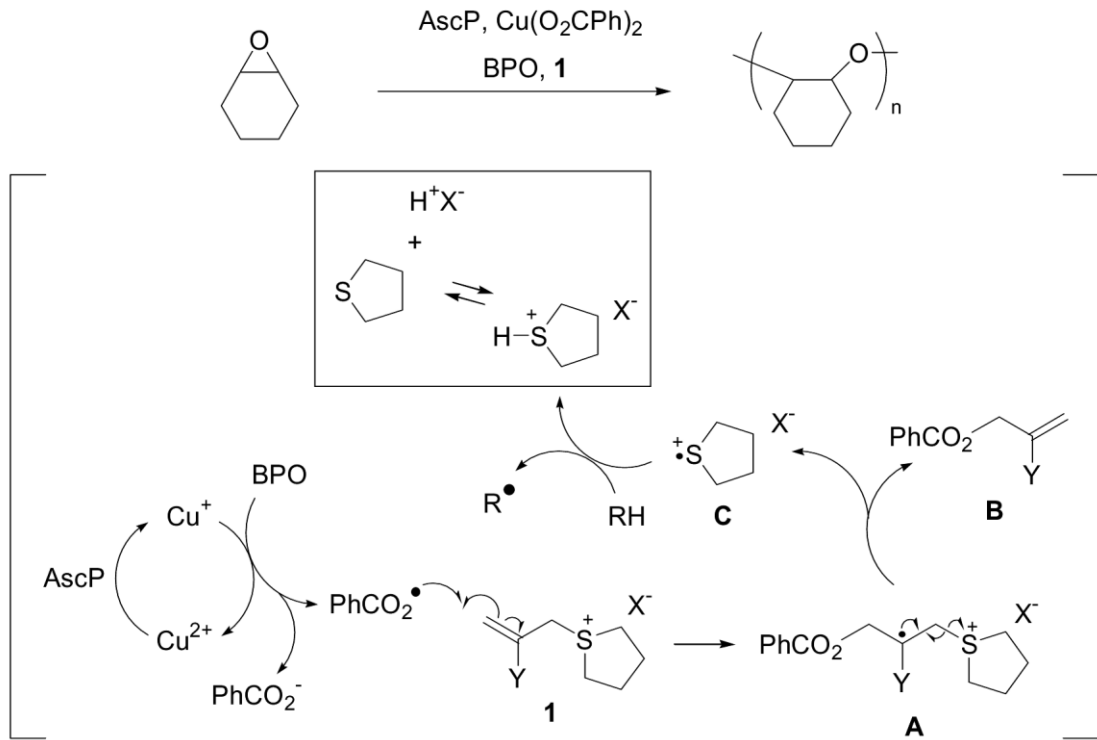
Bilim ve teknolojinin ilerlemesiyle epoksitlerin katyonik polimerizasyonuna olan ilgi onların kaplama, yapıştırıcı, boya ve fotorezistler gibi çeşitli materyallerin geliştirilmesindeki stratejik öneminden dolayı artmaktadır [Dietliker et al, 1991]. Bu durum araştırmacıları katyonik polimerizasyonda kullanılacak başlatıcı sistemlerinin geliştirilmesine teşvik etmiştir. Özellikle onyum tuzlarının içinde bulunduğu başlatıcı sistemleri yaygın olarak araştırılmıştır. Çünkü bu tuzlardan bazıları makul sıcaklıklarda epoksi formülasyonlarında stabilitesini korurlar, fakat ısı ya da ışık etkisiyle Bronsted veya Lewis asitleri oluşturmasıyla epoksitlerin katyonik polimerizasyonunu başlatırlar. Bu reaksiyon davranışları dışarıdan etkilendirilmiş başlatıcılarla başlatılan polimerizasyonların hem uzun süre depolandığında stabil olması hem de veriminin yüksek olmasıyla geniş alanda pratik uygulama alanları bulmuştur. Onyum tuzlarına örnek olarak sülfonyum, iyodonyum [Crivello, 1980], fosfonyum [Takata et al, 1993], pridinyum [Lee et al, 1993] ve N-alkoksi pridinyumları [Yağcı et al, 1996] verebiliriz. Diğer bir taraftan onyum tuzları potansiyel yükseltgenlerdir ve metal bileşikleri ya da askorbik asit türevleri tarafından kolayca indirgenebilirler. Diariliyodonyum [Crivello et al, 1981], pridinyum ve sülfonyum [Önen et al, 1997] tuzlarının indirgenmesi katyonik türlerin oluşmasına sebep açar ve bunlar katyonik polimerizasyonu başlatırlar. Çoğu durumda bu redoks sistemlerini geliştirmek için bakır(II) ve demir(III) tuzları da sisteme ilave edilir.

Allilik onyum tuzları diğerlerinden tamamen farklı reaksiyon davranışı göstermesiyle merak uyandırmıştır. Bu tuzların göze çarpan karakteri radikali kabul etme davranışlarıdır [Yağcı et al, 1998]. Şekil 1.1’de gösterildiği gibi radikalin allil fonksiyonlu C-C çift bağına katılması radikal tür A’nın oluşumuna yol açar. Bu türlerin parçalanmayla vinilik bileşik B’ye ve katyonik polimerizasyonu başlatabilecek radikal katyon Z^{+} ’ye parçalanır. Bu tarz allilik tuzlara örnek olarak allilsülfonyum, allilpridinyum [Denizligil et al, 1995], alliloksidridinyum [Reetz et al, 1997] ve allilfosfonyum [Bottcher et al, 1991] verilebilir.



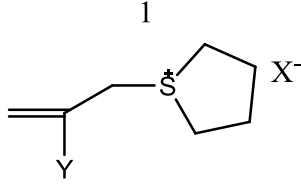
Şekil 1.1. Allilonyum tuzlarının katılma-parçalanma reaksiyonu ile radikali katyona dönüştürme mekanizması

HPF₆ ve HSbF₆ gibi kuvvetli asit üretebilen ve onları epoksitlerin katyonik halka açma polimerizasyonunda kullanılan yeni bir redoks sistemi geliştirilmiştir [Yılmaz et al, 2010]. Bu sistemde önce bakır(II) benzoat katalizörlüğündeki L-askorbik asit palmitat (AscP) ve benzoil peroksit (BPO)'ten oluşan redoks sistemi ile radikal üretilir. Daha sonra üretilen radikaller allilik tuzlar tarafından yakalanıp polimerizasyonu başlatan süper asitler oluşturulur. Bu yeni sistemin dört bileşeni vardır: AscP (=indirgen) , BPO (=yükseltgen) , bakır benzoat (=redoks polimerizasyonu için katalizör) ve allilik sülfonyum tuzu (=radikal-asit dönüştürücü) dur. Şekil 1.2'de bu yeni başlatıcı sistemiyle oluşturulan siklohekzenoksit (CHO)'in polimerizasyonunun mekanizması gösterilmektedir. Mekanizmaya göre bakır katalizli ortamda BPO, AscP tarafından indirgenip radikal oluşturur ve bu radikal allil sülfonyum tuzu tarafından yakalanıp katılma-parçalanma reaksiyonu ile radikal katyon C'yi oluşturur. Bu radikal ortamda var olan hidrojenle birleşerek seri polimerizasyonu başlatacak H⁺X⁻ süper asitini oluşturur.



Şekil 1.2. Siklohekzenoksit (CHO)'in radikal üreten ve radikal-asit dönüşümü yapan sistemle katyonik polimerizasyonu

Süper asit oluşturabilen allil sülfonyum tuzlarının allilik grubuna elektron çekici ester gruplarının takılmasıyla tuzun radikali yakalaması kolaylaşır ayrıca karşı iyonun nükleofilik olmaması katyonik büyüyen zincir sonlarının karşı iyonlarla etkileşiminin zayıf olmasına dolayısıyla daha hızlı polimerizasyon oluşmasına izin verir. Şekil 1.3'deki tuzlar karşılaştırıldığında en hızlı polimerizasyon Y grubu en elektron çekici ve X grubu zayıf nükleofil olan SbF₆⁻ olduğunda gözlenir.



1a: $Y=C(O)OC_2H_5$, $X=SbF_6^-$

1b: $Y=H$, $X=SbF_6^-$

1c: $Y=CH_3$, $X=SbF_6^-$

1d: $Y=COOC_2H_5$, $X=PF_6^-$

Şekil 1.3. Alilsülfonyum tuzlarının yapısı

Bu tez çalışmasında yukarıda bahsedilen redoks başlatıcılı sistemi oluşturan her bir bileşenin epoksi halkasının katyonik polimerizasyon hızı üzerine etkisi incelendi. Bu bağlamda, farklı allilik tuzlar, yükseltgenler, indirgenler ve katalizörleri içeren formülasyonlar denenerek polimerizasyon hızları araştırıldı. Model monomer olarak siklohekzenoksit (CHO) kullanıldı. Ayrıca, en hızlı polimerizasyonu veren formülasyon epoksi soya yağı (ESO), akrilatlı epoksili soya yağı (AESO) ve epoksi reçinesinin (ER) kürleştirilmesinde denendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerler

Çok sayıda küçük moleküllerin birbirine bağlanarak oluşturdukları makromoleküllerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirlerine bağlanan bu küçük moleküller monomer olarak tanımlanırken, bu bağlanma sırasındaki reaksiyonlar ise polimerizasyon olarak tanımlanır. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce, onbinlerce veya daha fazla monomer molekülü bir arada bağlanmış bulunabilir. Polimer Kimyasının gelişmesiyle sınıflandırma polimerin yapısına bağlı olarak kondenzasyon ve katılma; mekanizmasına bağlı olarak basamaklı ve zincir olarak yapılmıştır. Fakat sınıflandırma dikkate alınmadan kondenzasyon ve basamaklı kelimeleri birbirinin yerine ve katılma ile de zincir kelimeleri birbirinin yerine eş anlamlı olarak kullanılmaktadırlar [Ođian, 2004].

2.2 Polimerizasyon Çeşitleri

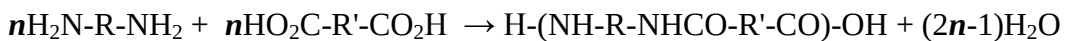
2.2.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu

Yinelenen birimleri birbirine ester, amit, üre tan, sülf it, eter gibi fonksiyonel gruplarla bağlanan polimerizasyon şeklidir. Kondenzasyon polimerizasyonunun yapısı

-R-Z-R-Z-R-Z-R-Z-R-Z- olarak tanımlanırsa ;

R alifatik ya da aromatik grupları, Z; -OCO-, -NCHO, -S-, -OCONH, -O-, -OCOO- ve -SO₂- gibi fonksiyonel birimleri ifade eder.

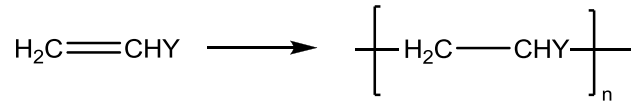
Bu polimerizasyona diamin ve diasitlerin su eliminasyonu sonucu oluşturduđu poliamitleri örnek olarak verebiliriz.



2.2.2 Katılma Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonun aksine, oluşurken içlerinden küçük bir molekülün ayrılmadığı ve yinelenen birimleri monomerle aynı bileşime sahip olan polimerizasyon çeşididir. Bu yöntemle oluşturulmuş polimer zincirleri arasında fonksiyonel gruplar gözlenmez.

Çoğunlukla katılma polimerleri karbon-karbon çift bağına sahip monomerlerin polimerizasyonu ile oluşur. Bu tarz monomere vinil monomerleri ismi de verilmektedir. Vinil monomerleri çift bağlarının açılmasıyla birbirlerine bağlanabilirler.

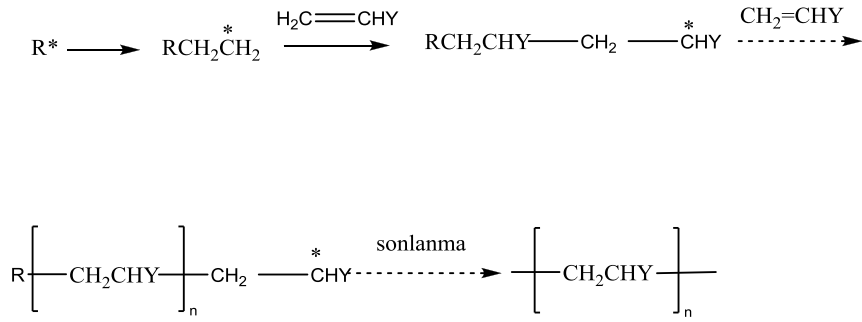


Şekil 2.1. Vinil monomerlerinde çift bağın açılması

Y; Hidrojen, alkil, aril, nitril, ester, asit, keton, eter ve halojen gibi süstitüe grup olabilir.

Zincir polimerizasyonları başlatıcı (I) olarak bilinen bileşiklerden açığa çıkan reaktif türler (R^*) ile başlatılır. $I \rightarrow R^*$ $R^* = (R^\cdot, R^+ \text{ veya } R^-)$

R^* , serbest radikal, katyon ya da anyon olabilir. Bunlar pi bağını açıp monomeri katarak yeni radikalik, anyonik ya da katyonik merkezler oluştururlar. Polimerizasyon bu reaktif türlerle oluşturulan aktif merkezlere çok sayıda monomer moleküllerinin bir zincir reaksiyonu ile katılmasıyla oluşur. Bu polimerizasyonda monomer molekülleri sadece aktif merkezlerle etkileşir. Aktif merkezler radikal ise, serbest radikal polimerizasyonu, anyon ise anyonik polimerizasyon, katyon ise katyonik polimerizasyon olarak isimlendirilir.

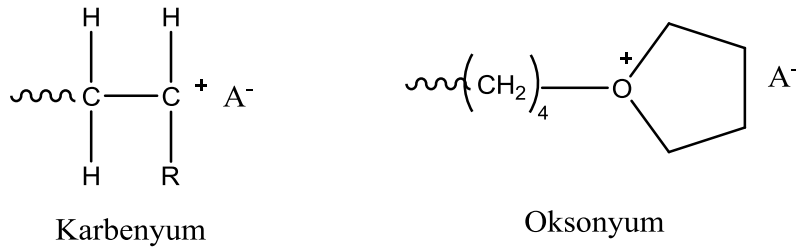


Şekil 2.2. Katılma polimerizasyonu reaksiyonu

* = +, -, · olabilir.

2.2.3 Katyonik Polimerizasyon

Çoğu katyonik polimerizasyon büyüyen zincir sonlarında + yüklü elektrofilik aktif merkezlerin bulunduğu zincir reaksiyonlarını içerirler. Hem alkenler hem heterohalkalı monomerler katyonik yolla polimerleşebilirler. Alkenlerde aktif türler karbenyum iyonları iken, heterohalkalı monomerlerin polimerleşmesinde ise onyum iyonlarıdır.

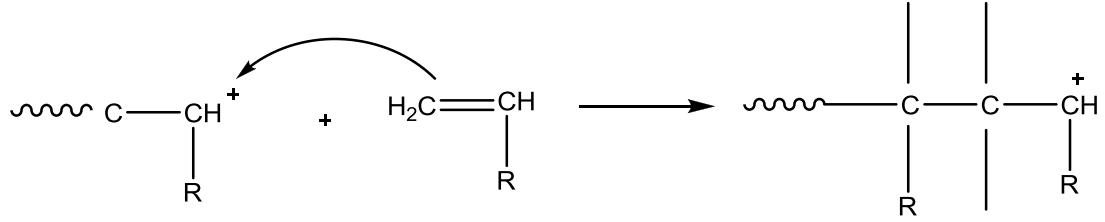


Şekil 2.3. Karbenyum ve Oksonyum İyonları

Katyonik polimerizasyonlar endüstride butil kauçuk (izobütan ve izoprenin kopolimeri), birçok halka açılma polimerizasyonu (trioksan vb.), yapıştırıcı sektöründe kullanılmaktadırlar. Son yıllarda yaşanan katyonik polimerizasyonun gelişmesiyle molekül ağırlıkları kontrollü, düşük polidispersitede polimerler elde edilmektedir.

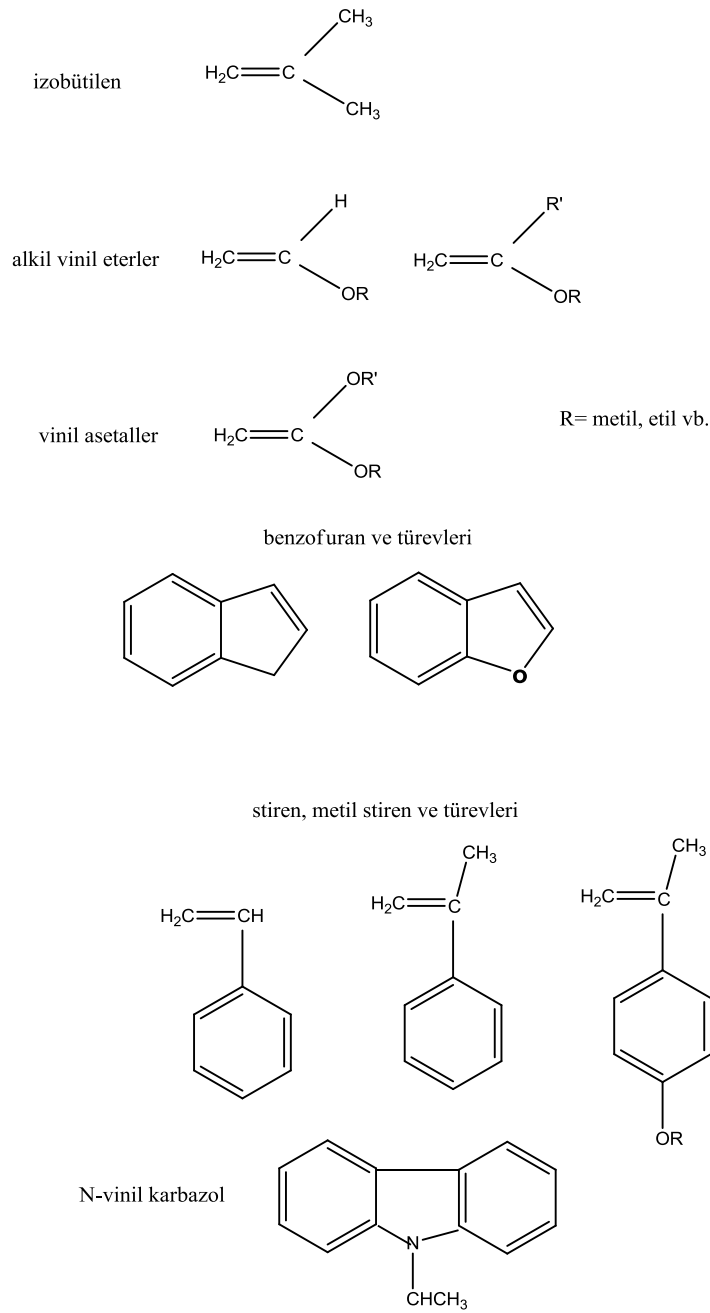
2.2.3.1 Vinil monomerlerinin katyonik polimerizasyonu

Katyonik polimerizasyon karbenyum aktif merkezlerinden ilerlediği için bu yolla polimerleşecek monomerlerin çift bağ üzerindeki elektron yoğunluğunu artırıp karbenyum tarafını elektrofilik atağa uygun hale getirmesi gerekir.



Şekil 2.4. Vinil monomerlerinin katyonik polimerizasyonu

Katyonik polimerizasyona uygun monomerler şekil 2.2’de verilmiştir. Bu polimerizasyonda solvent seçimine dikkat edilmelidir. Solvent asitlere karşı dayanıklı olmalı, elektrofillerle reaksiyon vermemelidir. Genelde diklorometan, karbontetraklorür , nitrometan veya dioksan gibi halojen içeren solventler kullanılır

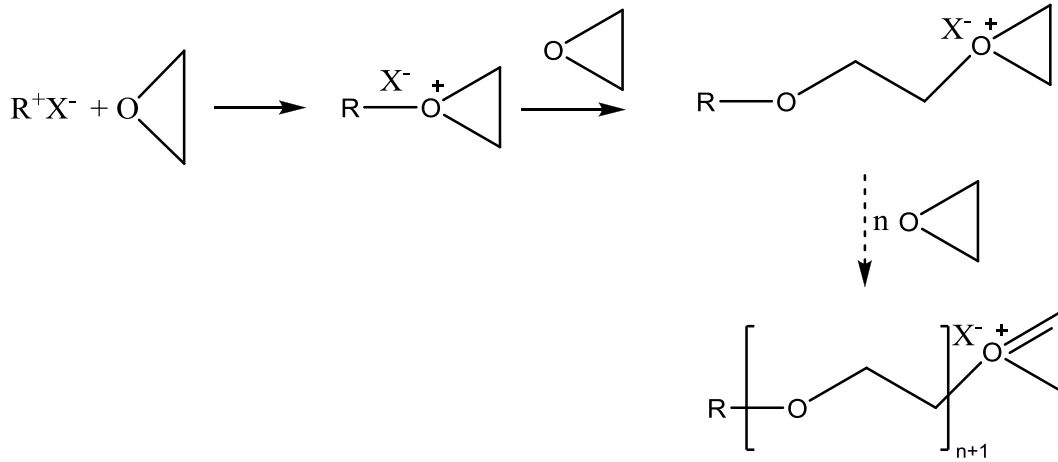


Şekil 2.5. Katyonik yolla polimerleşen vinil monomerleri

2.2.3.2 Heterohalkalı monomerlerin katyonik polimerizasyonu

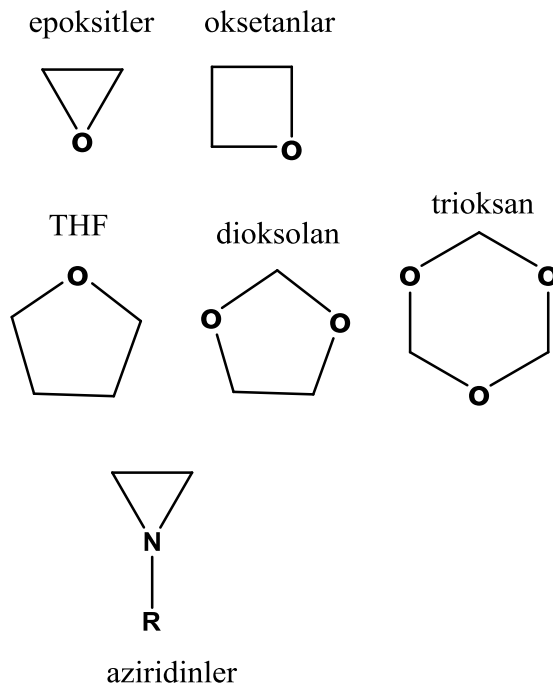
Heterohalkalı monomerler halka içerisinde O, S, N, P gibi heteroatomlar bulunduran halkalı bileşiklerdir. Katyonik polimerizasyon halkanın açılmasıyla gerçekleşir. Vinil polimerizasyonunda olduğu gibi heterohalkalı monomerlerin polimerizasyonu da katyonlar ya da kısmi pozitif yüke sahip elektronca fakir türlerle

ilerler. Böylece her iki durumda da büyüme elektrofilik aktif merkezlere nükleofilin (çift bağ ya da heteroatom) saldırısıyla olur.



Şekil 2.6. Heterohalkalı monomerlerin katyonik polimerizasyonu

Vinil ve halka açılma katyonik polimerizasyonu arasındaki fark vinil monomerlerinin polimerleşmesinde ana zincirde sadece karbon atomları gözükmürken, heterohalkalı monomerlerin polimerleşmesinde ana zincirde heteroatom gözükmektedir. Halkalı bir monomerde birçok kombinasyon gözlemlendiği için bu halkanın açılmasıyla değişik sıralarda ana zincirde karbon ve heteroatomların bulunduğu polimerler hazırlanabilir. Vinil monomerlerinin katyonları karbenyum iyonları iken heterohalkalı monomerlerin katyonları onyum iyonlarıdır. Dolayısıyla vinil polimerizasyonu karbenyum aktif merkezlerinden gerçekleşirken halka açılma polimerizasyonu onyum aktif merkezlerde gerçekleşir. Onyum iyonları karbenyum iyonlarından daha az reaktiftirler. Çünkü yan tepkimelerin (transfer ve terminasyon vb.) gerçekleşmesi daha kolaydır. Diğer bir önemli fark da vinil polimerizasyonunda nükleofilik kısım olan çift bağ büyüme aşamasında tükenirken halka açılma polimerizasyonunda nükleofilik kısım olan heteroatom oluşan zincirde kalır.



Şekil 2.7. Katyonik halka açılma polimerizasyonuna uygun heterohalkalı monomerler

2.2.3.3 Katyonik Polimerizasyonda Başlatma Sistemleri

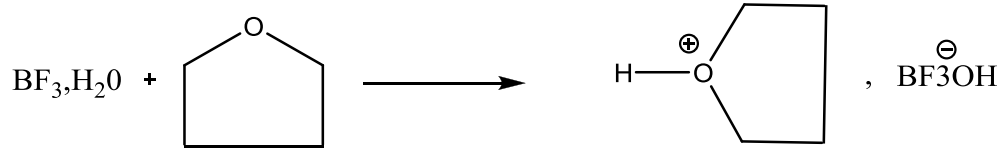
Kuvvetli elektrofilik katyon (R^+) ve düşük nükleofilik güçte anyon (X^-) içeren bir iyon çifti ile eter oksijeni arasındaki reaksiyon heterohalkalı monomerlerin polimerizasyonunda başlama aşamasını oluşturur.

Başlama hem protonlama hem alkilleme reaksiyonları ile gerçekleşebilir. Bazı durumlarda hidrojen iyonu transferiyle de olur. Örneğin $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$ gibi Lewis asitleri bazı nükleofilik bileşiklerle reaksiyona girdikleri zaman katyonik polimerizasyonu başlatabilirler.

Sülfirik asit (H_2SO_4), perklorik asit ($HClO_4$), trifloro asetik asit (CF_3COOH) protonik asitleri de katyonik polimerizasyonu başlatılabilir. Başlama protonlama ile gerçekleşir. Bu asitlerin anyonlarının eksi yükü tolere edebilecek büyük (bulky) ve anyonun bölünmesini engelleyecek simetrik yapıdan oluşması gerekir. Trifenilmetil (Ph_3C^+) gibi karbokasyon tuzları da hidrojen transferi mekanizmasıyla katyonik polimerizasyonu başlatma da etkin yöntemlerden biridir. Bunun dışında asit klorürler ile Friedel Crafts halojenürlerinin reaksiyonu sonucu oluşan açilyum iyonu tuzları da

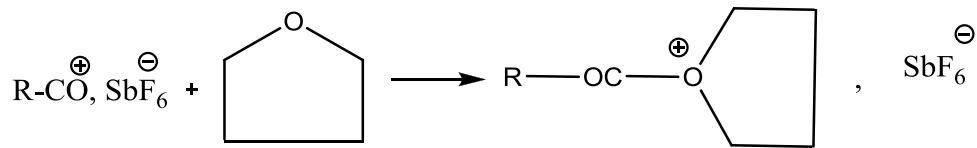
halkalı eterlerin polimerizasyonunu kolaylıkla başlatabilir. AgPF_6 , AgAsF_6 gibi gümüş tuzları da serbest radikal başlatıcı varlığında katyonik polimerleşmeyi daha iyi hale getirmek için kullanılabilir.

Protonlama :



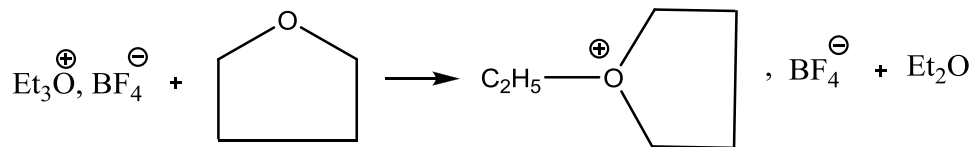
Şekil 2.8. Tetrahidrofuran (THF)'in katyonik polimerizasyonunun protonlama ile başlatılması

Açılleme:



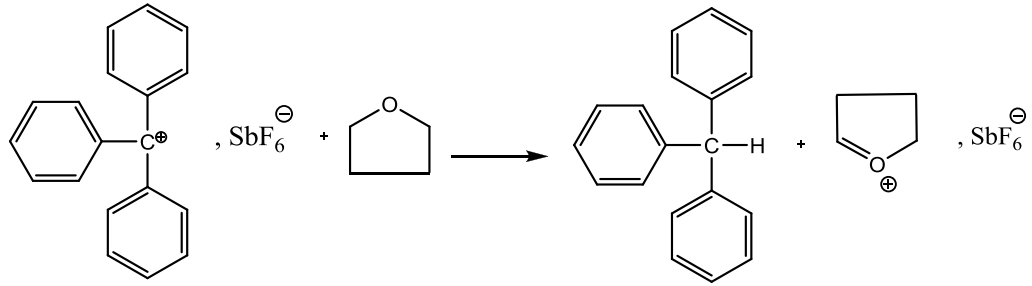
Şekil 2.9. THF'in katyonik polimerizasyonunun açılleme ile başlatılması

Alkilleme :



Şekil 2.10. THF'in katyonik polimerizasyonunun alkilleme ile başlatılması

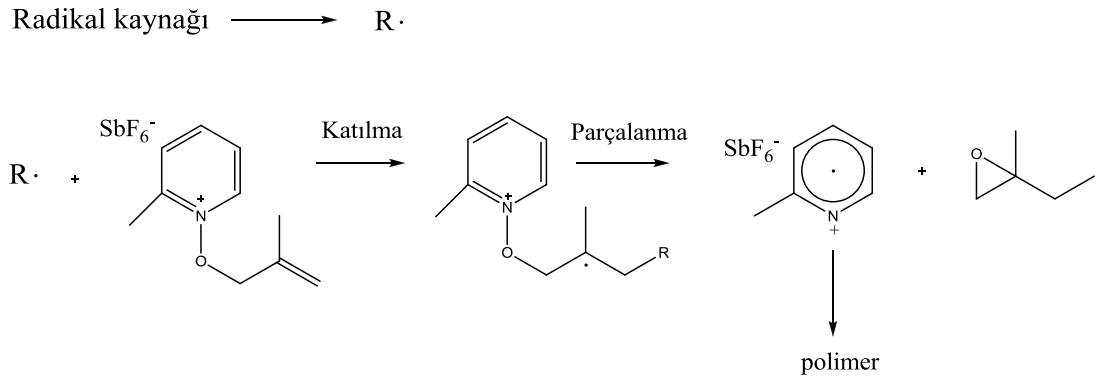
Hidrojen transferi :



Şekil 2.11. THF'in katyonik polimerizasyonunun hidrojen transferi ile başlatılması

2.2.3.3.1 Allil onyum tuzları ile başlatma

Onyum tuzları (pridinyum, sülfonyum, tiyofenyum vb.) organik katyonlar içerdiği için sterik engellerden dolayı dışarıdan bir etki olmadan kendi kendilerine polimerizasyonu nadiren başlatırlar. Bu tuzların başlatıcı etkinliğini artırmak için serbest radikaller ile reaksiyona sokulurlar. Yani polimerizasyon katyonik olarak gerçekleşir fakat en başta radikallerin oluşturulması gerekir. Isı ya da ışık ile oluşturulan radikaller allil onyum tuzlarının çift bağına saldırarak, onyum radikal katyonunu oluştururlar. Bu radikal katyon katılma-parçalanma reaksiyonu ile polimerizasyonu başlatır. Şekil 2.11'de metil-alil pridinyum tuzu örneği üzerinde başlatma mekanizması açıklanmıştır.



Şekil 2.12. Metil-allil pridinyum tuzunun katılma-parçalanma reaksiyonuyla polimerizasyonu başlatması

2.3 YAĞLAR

Yağlar, trigleserid olarak bilinen gliserol'ün triesterleridir. Çift sayıda karbon atomlarından oluşurlar. Karbon atomları birbirine tekli bağlarla bağlanmışsa doymuş yağlar olarak adlandırılırlar. Eğer karbon zincirlerinin bazılarının arasında çift bağ gözlenirse sıvı yağ olarak bilinen doymamış yağlar olarak isimlendirilir. Doymamış yağlardan bitkisel kaynaklı olanlar yenilenebilir özelliği bünyesinde barındırarak son yılların en çok araştırılan konular arasına yerleşmiştir.

Doymamış bitkisel yağlarla hazırlanan termoset polimerlerin bünyesindeki bitkisel yağlar elde edilen polimeri esnek yapar. Polimer kompozitin içine belli oranlarda eklenen akrilatlanmış bitkisel yağlar maddenin mukavemetini artırır. Bitkisel yağın sürekli zincir yapısını çapraz bağlı hale getirmek de mümkündür. Bu da yapışkanlık ve çaprazlaşmayı artırıcı epoksileme işlemleriyle olur.

Şu an endüstride en çok kullanılan ve soya fasulyesinden elde edilen soya yağıdır. Bir çok uygulamada plastifiyan (plastikleştirici) olarak kullanılan epoksi soya yağı ise soya yağının hidrojen peroksit ile katalitik olarak oksidasyona uğratılmasıyla oluşur. Epoksi soya yağı onyum tuzları gibi fotobaşlatıcılarla da polimerleştirilebilir.

Epoksi halkasının tamamı ya da bir kısmı akrilat ile fonksiyonlandırılıp viskozite arttırılabilir. Eğer sadece epoksi halkalarının bir kısmı akrilatlandırılırsa

hem radikal hem katyonik yolla polimerleşme sağlanabilir. Bunun için bifonksiyonlu başlatıcılar kullanılarak her iki mekanizma kombine edilebilir.

Akrilatlı epoksi soya yağı (AESO) yapısında bulundurduğu çift bağlar sayesinde, stiren gibi monomerler ile serbest radikalik polimerizasyon vererek poliestерler ve vinil ester reçineleri gibi mekanik dayanımı yüksek malzemelerin eldesinde kullanılır. AESO'nun metil metakrilat ile emülsiyon polimerizasyonu sonucunda basınç duyarlı yapıştırıcılarda elde edilebilir.

3. MATERİYAL ve METOD

3.1 Kullanılan Kimyasallar

3.1.1 Monomerler

Siklohekzenoksit (CHO, %95 saflıkta) (Fluka), 3,4 epoksisikloheksilmetil 3,4 epoksisikloheksan (Aldrich) satın alındığı gibi kullanıldı.

3.1.2 Reçineler ve Yağlar

Akrilatlı epoksi soya yağı (AESO) (Sigma-Aldrich), epoksi soya yağı (ESO) (İldeş Kimya Sanayi) ve epoksi reçine (ER) (Kukdo Chemicals) satın alındığı gibi kullanıldı.

3.1.3 Çözücüler

Dietil eter (Fluka), Aseton (Merck), Tetrahidrofuran (Sigma-Aldrich) satın alındığı gibi kullanıldı.

3.1.4 Diğer Kimyasallar

Gümüş nitrat (AgNO_3 , %99 saflıkta), Benzoyl peroksit (BPO), Etil-2-(bromometil) akrilat (%98 saflıkta) tetrahidrotiyofen (%99 saflıkta), sodyum hekzafloroantimonat (NaSbF_6), L-askorbik asit palmitat (AscP, %95 saflıkta), bakır(II)benzoat Alfa Aesar firmasından alındıkları gibi kullanılmıştır. Benzopinakol, samaryum (II) iyodür, trifenilamin (TFA), Kümen hidroperoksit (KHP), 2-Pikolin N –oksit, izokinolin N-oksit, 3-bromo-2-metilpropen (Aldrich) satın alındığı gibi kullanıldı.

3.2 Cihazlar

3.2.1 Manyetik Karıştırıcı

Reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

3.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Sentezlenen maddelerin yapı tayin çalışmalarında 500 MHz Varian Inova NMR Spektrometre kullanıldı.

3.2.3 Infrared Spektrometresi (ATR-IR)

Sentezlenen maddelerin ATR-IR spektrumları Perkin–Elmer Paragon 1000 ATR-IR spektrofotometresi ile alındı.

3.2.4 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

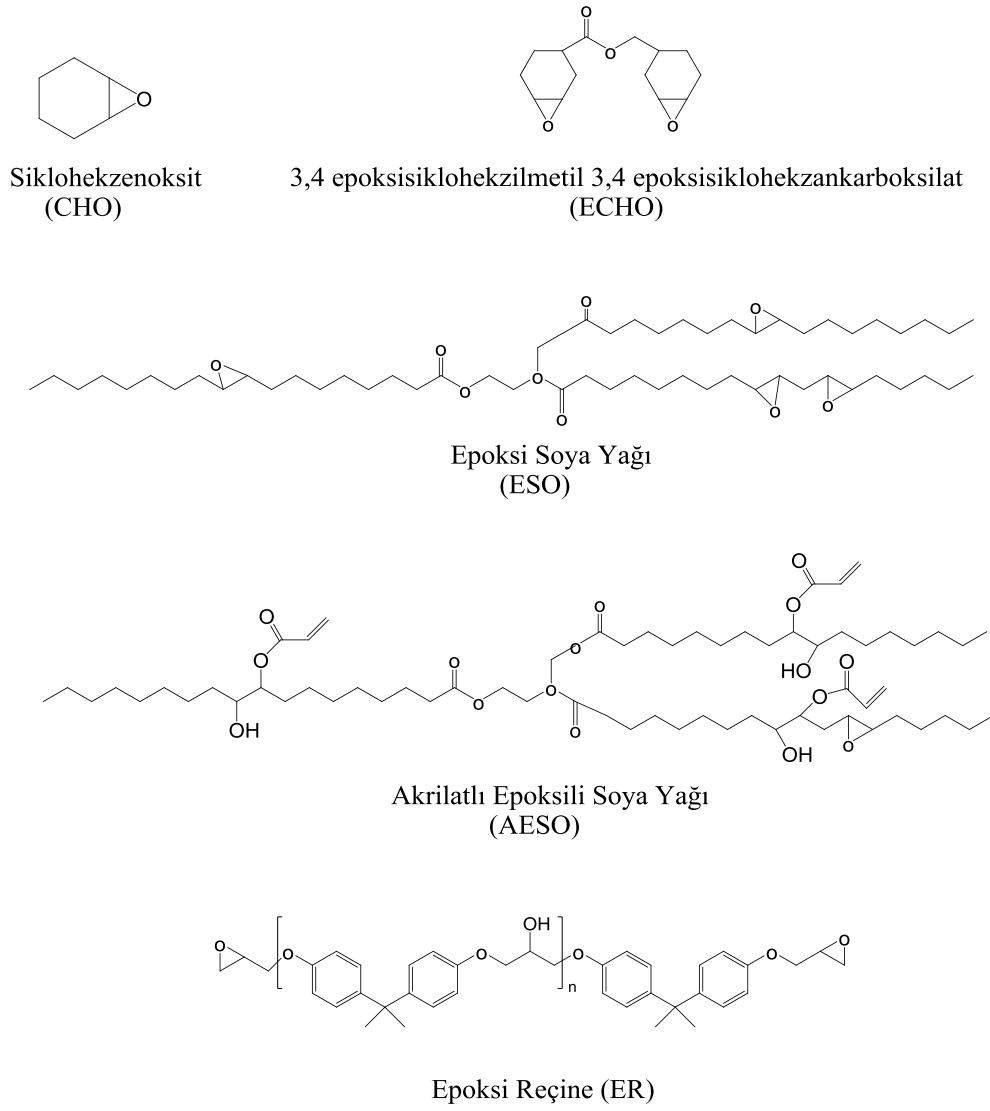
Jel geçirgenlik kromatografisi analizleri GPC Agilent 1100 cihazı ile yapılmıştır. Molekül ağırlığı hesaplamaları polistiren standartlarıyla hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre hesaplandı.

3.2.5 Erime Noktası Tayin Cihazı

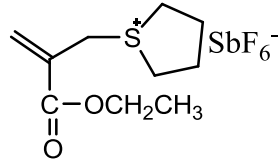
Sentezlenen tuzların erime noktalarını belirlemek için kullanıldı.

4. DENEYSEL KISIM

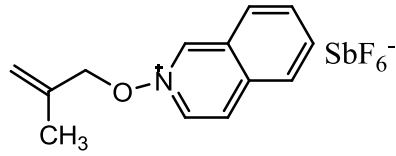
Tez çalışmasında kullanılan monomerlerin, epoksi soya yağının, akrilatlı epoksi soya yağının, reçinenin, allilik tuzların, katalizörlerin, indirgenme ve yükseltgenme ajanlarının (peroksitler) kimyasal yapıları, isimleri ve kısaltmaları sırası ile Şekil 4.1, 2, 3, 4 ve 5'te verilmiştir. İlk önce tuzlar sentezlendi. Daha sonra formülasyondaki bileşenlerin polimerizasyon hızına etkisi incelendi. Bu etki incelenirken radikal asit dönüştürücü olarak allil sülfonyum tuzu (tuz 1) ve model monomer olarak siklohekzenoksit (CHO) kullanıldı. En son olarak da tespit edilen en hızlı formülasyon epoksi grupları içeren reçine ve yağlara uygulanmıştır.



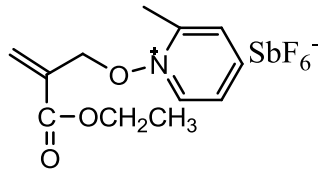
Şekil 4.1. Formülasyonlarda kullanılan monomerler, yağlar ve reçinenin kimyasal yapıları



2-Etoksikarbonil-2-propeniltetratyofenyum, hekzafloroantimonat
(Tuz 1)

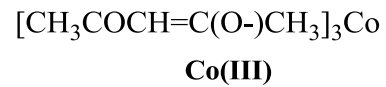
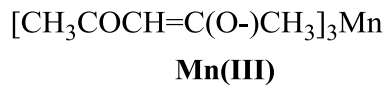
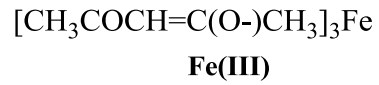
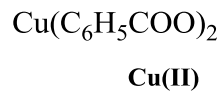


2-(2-Metil-aliloksi)-izokinolin, hekzafloroantimonat
(Tuz 2)

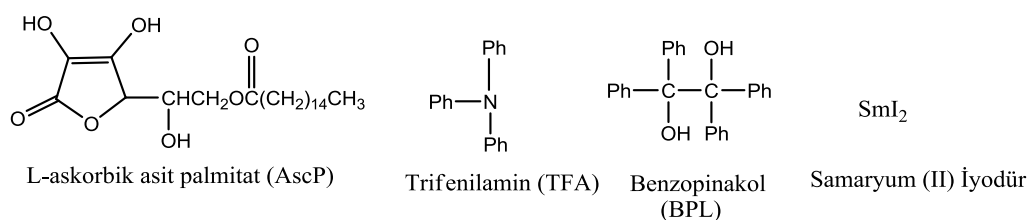


N-(2 (etoksi karbonil) aliloksi)- a pikolinyum, hekzafloroantimonat
(Tuz 3)

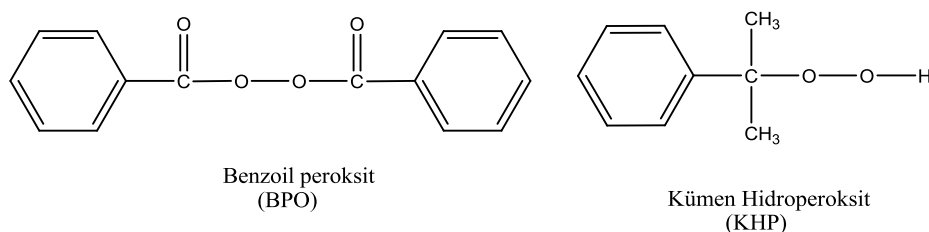
Şekil 4.2. Formülasyonlarda kullanılan alilik tuzların (radikal-asit dönüştürücüler) kimyasal yapıları



Şekil 4.3. Formülasyonda kullanılan katalizörlerin kimyasal yapıları



Şekil 4.4. Formülasyonda kullanılan yükseltgenme ajanlarının kimyasal yapıları



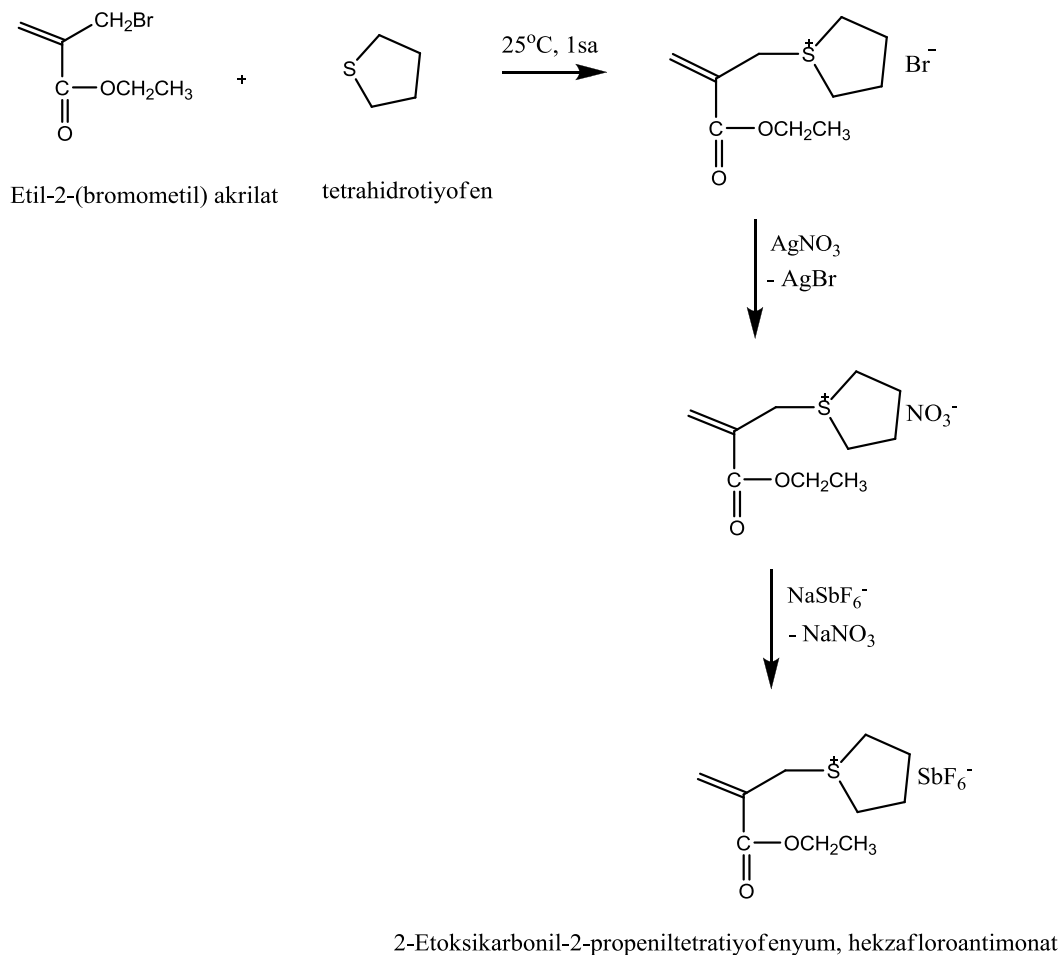
Şekil 4.5. Formülasyonda kullanılan indirgenme ajanlarının (peroksitler) kimyasal yapıları

4.1 Tuzların Sentezi

4.1.1 Allil sülfonyum tuzunun sentezi (Tuz 1)

Etil-2-(bromometil) akrilat (1.1 g, 5.7 mmol) ve tetrahidrotiyofen (0.5 g, 5.7 mmol) 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzülerek ayrıldıktan sonra dietil eter ile yıkanıp kurutuldu. Daha sonra 3 mL distile suda çözünerek üzerine AgNO_3 (0.97 g, 5.7 mmol) eklendi. 1 saat karanlık ortamda karıştırıldıktan sonra, AgBr süzme ile ayrıldı. Süzüntüye 2mL NaSbF_6 (1.47 g, 5.7 mmol) sulu çözeltisi eklendi. Bu iki çözeltinin karıştırılmasıyla **Tuz 1** kristaller halinde çöktü. Kristaller su ve dietil eter ile yıkanıp kurutuldu. Elde edilen tuzun erime noktası tayin edildikten sonra ATR-IR, ^1H -NMR spektroskopik yöntemleriyle

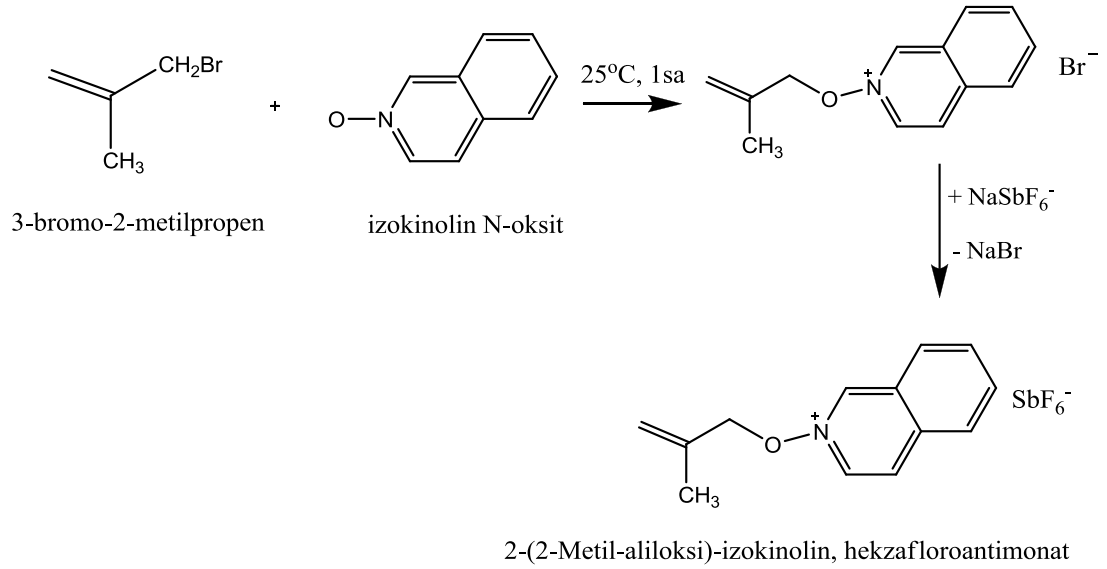
karakterize edildi. Tuz 1'in sentez şeması aşağıda gösterilmiştir (Şekil 4.6) [Yılmaz et al, 2010].



Şekil 4.6. Allil sülfonyum tuzunun (Tuz 1) sentez reaksiyonu

4.1.2 Alliloksi izokinolin tuzunun sentezi (Tuz 2)

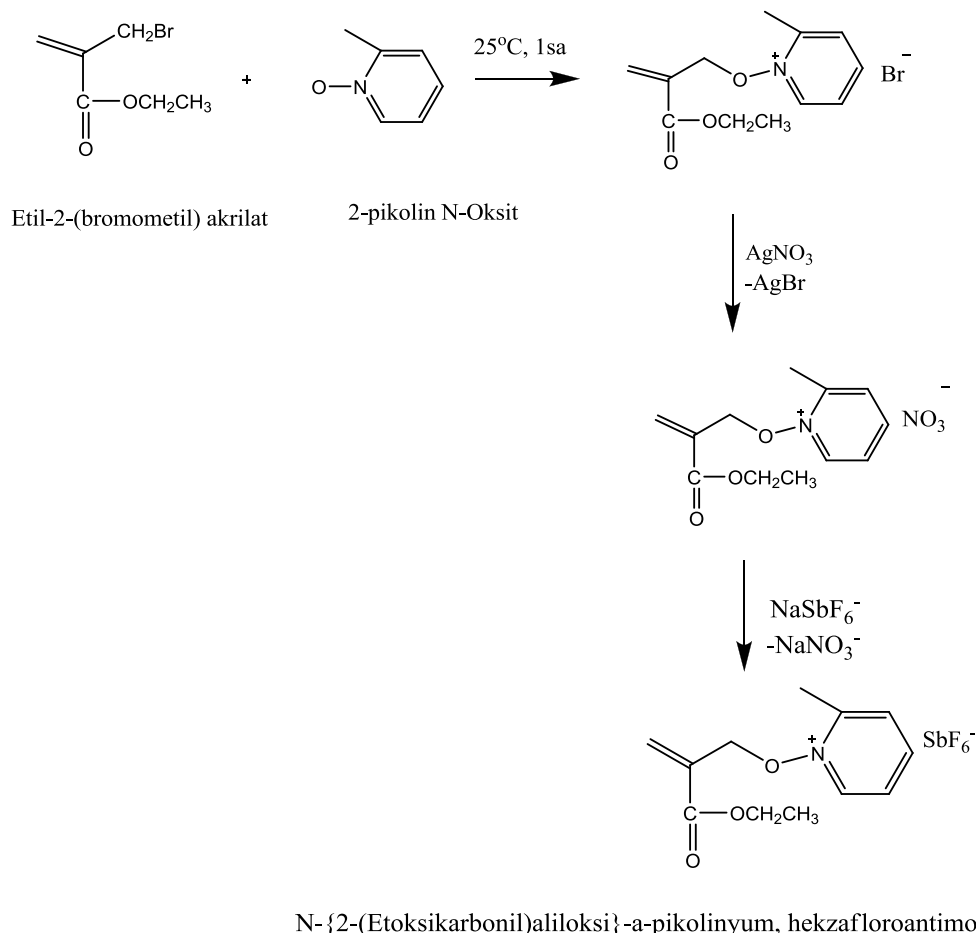
3-bromo-2-metilpropen (0.260 g, 2.15 mmol) ve izokinolin N-oksit (0.312 g, 2.15 mmol) oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Oluşan çökelek süzme ile ayrıldıktan sonra süzüntüye NaSbF₆ (0.556 g, 2.15 mmol) eklenmesiyle **Tuz 2** kristaller halinde çöktü. Ürün su ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Elde edilen tuzun erime noktası tayin edildikten sonra ATR-IR, ¹H-NMR spektroskopik yöntemleriyle karakterize edildi. Tuz 2'nin sentez şeması aşağıda gösterilmiştir (Şekil 4.2) [Atmaca et al, 2000].



Şekil 4.7. Alliloksi izokinolin tuzunun (Tuz 2) sentez reaksiyonu

4.1.3 N-Alliloksi pridinyum tuzunun sentezi (Tuz 3)

Etil-2-(bromometil) akrilat (1.1 g, 5.7 mmol) ve 2-Pikolin N-oksit (0.28 g, 2.6 mmol) karıştırıldı. Oluşan çökelek süzülerek karışımdan ayrıldı. Dietil eter ile yıkanıp kurutuldu. Daha sonra 3 mL distile suda çözünerek üzerine AgNO_3 (0.42 g, 2.5 mmol) eklendi. 1 saat karanlık ortamda karıştıktan sonra, AgBr süzme ile ayrıldı. Süzüntüye NaSbF_6 (0.9 g, 3.5 mmol) sulu çözeltisinin eklenmesiyle **Tuz 3** kristaller halinde çöktü. Kristaller su ve dietil eter ile yıkanıp kurutuldu. Elde edilen tuzun erime noktası tayin edildikten sonra ATR-IR, ^1H -NMR spektroskopik yöntemleriyle karakterize edildi. Tuz 3'ün sentez şeması aşağıda gösterilmiştir (Şekil 4.3) [Reetz et al, 1997].



Şekil 4.8. N-Alliloksi pridinyum tuzunun (Tuz 3) sentez reaksiyonu

4.2 Formülasyondaki bileşenlerin polimerizasyon hızına etkisi

4.2.1 Farklı katalizörler kullanılarak siklohekzenoksit (CHO) monomerinin polimerizasyonu

CHO (970 mg, 9.88 mmol), Benzoyl peroksit (BPO) (9.1 mg, 0.038 mmol), L-Askorbik Asit Palmitat (AscP) (15.5 mg, 0.037 mmol) ve tuz 1 (2.4 mg, 0.005 mmol) cam tüp içinde manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırıldı ve tamamen çözündükten sonra bakır (II) benzoat (Cu(II)) (0.915 mg, 0.003 mmol) eklendi. Reaksiyon süresince karışımdan örnekler alınarak ¹H-NMR ile zamana karşı CHO dönüşümü hesaplandı. Aynı prosedür diğer katalizörler Fe(III), Mn(III) ve Co(III) için de uygulandı.

4.2.2 Farklı yükseltgenme ajanları kullanılarak siklohekzenoksit (CHO) monomerinin katyonik polimerizasyonu

CHO (970 mg, 9.88 mmol), BPO(9.1 mg, 0.038 mmol), AscP (15.5 mg, 0.037 mmol) ve tuz 1 (2.4 mg, 0.005 mmol) cam tüp içinde manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırıldı ve tamamen çözündükten sonra bakır (II) benzoat (0.915 mg, 0.003 mmol) eklendi. Reaksiyon süresince karışımdan örnekler alınarak $^1\text{H-NMR}$ ile zamana karşı CHO dönüşümü hesaplandı. Aynı prosedür diğer yükseltgenme ajanları Trifenilamin (TPA), Benzopinakol (BPL) ve SmI_2 için de uygulandı.

4.2.3 Farklı indirgenme ajanları (peroksitler) kullanılarak siklohekzenoksit (CHO) monomerinin katyonik polimerizasyonu

CHO (970 mg, 9.88 mmol), BPO (9.1 mg, 0.038 mmol), AscP (15.5 mg, 0.037 mmol) ve tuz 1 (2.4 mg, 0.005 mmol) cam tüp içinde manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırıldı ve tamamen çözündükten sonra bakır (II) benzoat (0.915 mg, 0.003 mmol) eklendi. Reaksiyon süresince karışımdan örnekler alınarak $^1\text{H-NMR}$ ile zamana karşı CHO dönüşümü hesaplandı. Aynı prosedür diğer peroksit kümen hidroperoksit (KHP) için de uygulandı.

4.2.4 Farklı tuzlar kullanılarak siklohekzenoksit (CHO) monomerinin katyonik polimerizasyonu

CHO (970 mg, 9.88 mmol), BPO (9.1 mg, 0.038 mmol), AscP (15.5 mg, 0.037 mmol) ve tuz 1 (2.4 mg, 0.005 mmol) cam tüp içinde manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırıldı ve tamamen çözündükten sonra bakır (II) benzoat (0.915 mg, 0.003 mmol) eklendi. Reaksiyon süresince karışımdan örnekler alınarak $^1\text{H-NMR}$ ile zamana karşı CHO dönüşümü hesaplandı. Aynı prosedür tuz 2 ve tuz 3 için de uygulandı.

4.2.5 İki epoksi grubuna sahip 3,4 epoksisiklohekzimetil 3,4 epoksisiklohekzan (ECHO) monomerin polimerizasyonu

ECHO (980 mg, 19.76 mmol), BPO (18.2 mg, 0.076 mmol), AscP (31 mg, 0.074 mmol) ve tuz 1 (4.8 mg, 0.01 mmol) cam tüp içinde manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve tamamen çözündükten sonra bakır (II) benzoat (1.83 mg, 0.006 mmol) eklendi ve oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı.

4.3 Yapıştırıcı formülasyonunun reçineye ve yağlara uygulanması

4.3.1 Epoksi Reçine (ER)'nin polimerizasyonu

ER(0.5 mL), ECHO (0.5 mL), BPO (0.9 mg, 0.0037 mmol), AscP (1.55 mg, 0.0037 mmol) ve tuz 1 (0.436 mg, 0.0009 mmol) cam tüp içinde manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve tamamen çözündükten sonra bakır (II) benzoat (0.3 mg, 0.0009 mmol) eklendi ve oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı.

4.3.2 Epoksi Soya Yağı (ESO)'nın polimerizasyonu

ESO (1 mL), ECHO (1 mL), BPO (1.8 mg, 0.0074 mmol), AscP (3.1 mg, 0.0074 mmol) ve tuz 1 (0.872 mg, 0.0018 mmol) cam tüp içinde manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve tamamen çözündükten sonra bakır (II) benzoat (0.6 mg, 0.0018 mmol) eklendi ve oda sıcaklığında 1 hafta karıştırıldı.

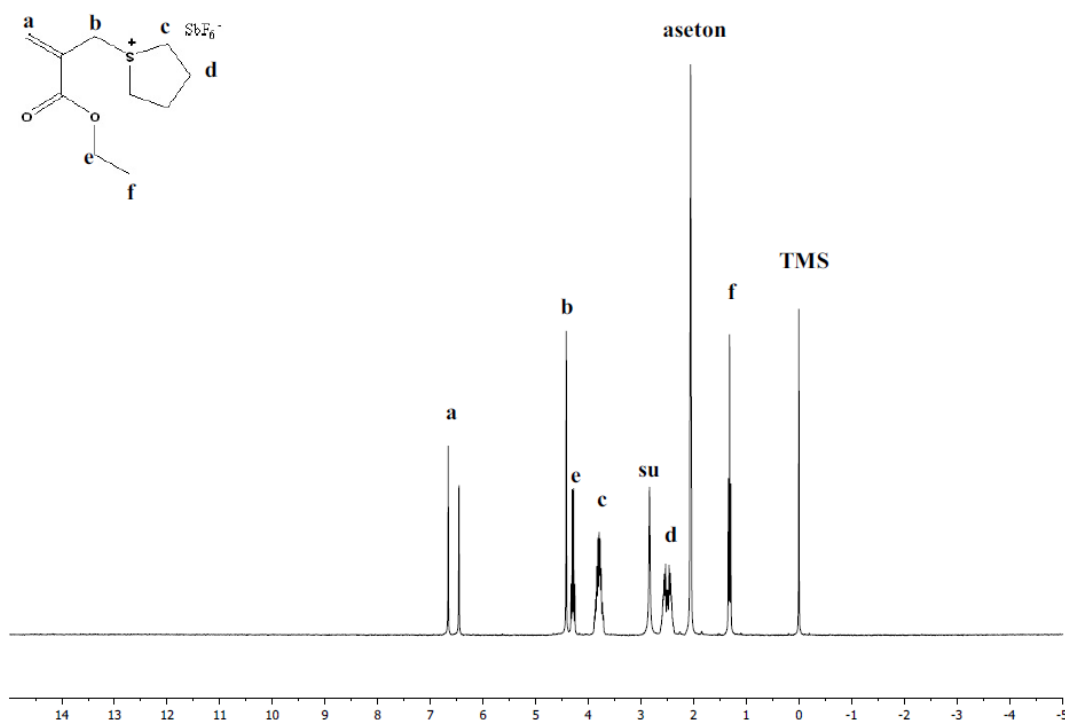
4.3.3 Akrilatlı Epoksi Soya Yağı (AESO)'nın polimerizasyonu

AESO (1 mL), ECHO (1 mL), BPO (1.8 mg, 0.0074 mmol), AscP (3.1 mg, 0.0074 mmol) ve tuz 1 (0.872 mg, 0.0018 mmol) cam şişede manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve tamamen çözündükten sonra bakır (II) benzoat (0.6 mg, 0.0018 mmol) eklendi ve oda sıcaklığında 1 hafta karıştırıldı

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Tuzların (Radikal-asit dönüştürücü) sentezi ve karakterizasyonu

Allil sülfonyum tuzu (Tuz 1), Etil-2-bromometil akrilat ve tetrahidrotiyofen'in reaksiyonu ile hazırlandı. SbF_6 ile Br iyon değişimi direkt olarak yapılamadığı için, Br önce AgNO_3 sonra NaSbF_6 ile reaksiyona sokuldu. Elde edilen tuz ^1H NMR ile karakterize edildi.

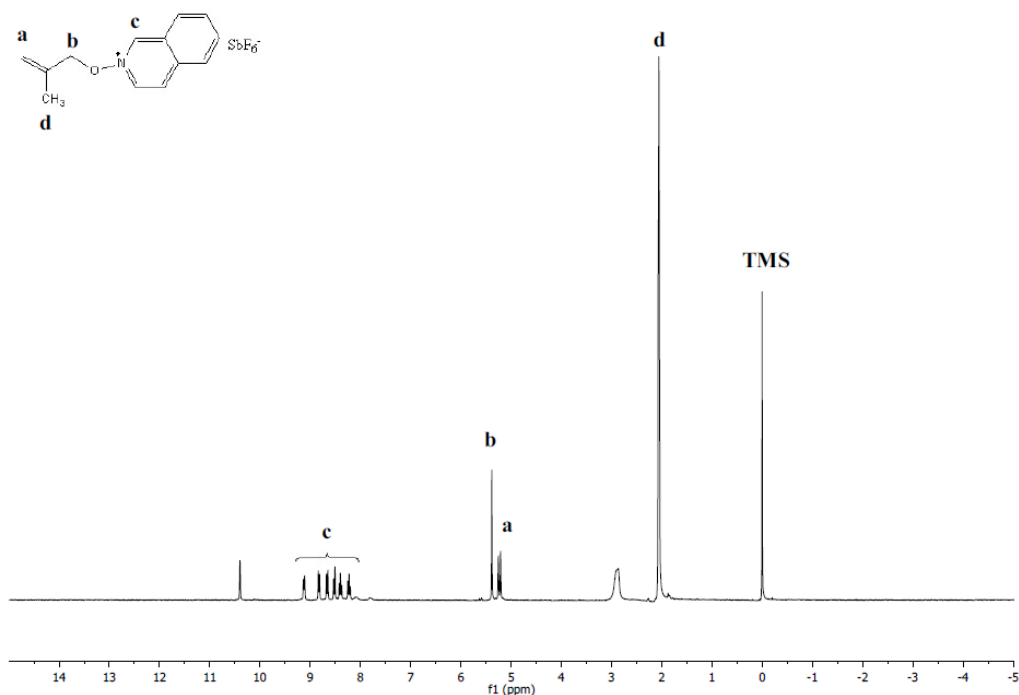


Şekil 5.1 Tuz 1'in ^1H NMR spektrumu

Şekilde 5.1'de tuz 1'in döteroasetonda alınmış ^1H NMR spektrumu görülmektedir. Tetrahidrotiyofen halkasına ait protonlar H_{tiyo} (c) ve (d) 3.6-3.9 ppm ve 2.3-2.6 ppm arasında, CH_2 (a) protonları 6.4-6.6 ppm, CH_2CH_3 (e) protonları 4.2-4.3 ppm, CH_2CH_3 (f) protonları 1.2-1.4 ppm arasında ve tetrahidrotiyofen halkasına komşu CH_2S (b) protonları ise 4.4 ppm de rezonans olmuşlardır. 2.05 ppm'de

gözlenen pik döteroasetonun döterolanmadan kalmış protonlarıdır ve 2.84 ppm’de su piki görülmektedir. ^1H NMR analizi maddenin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

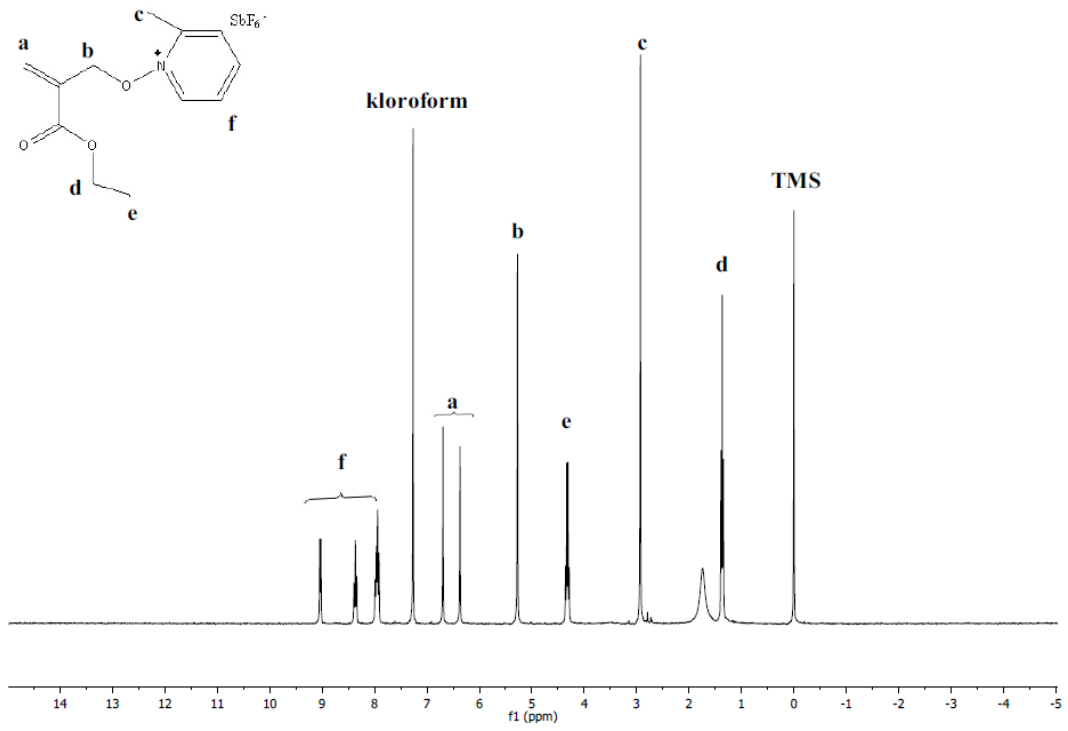
Alliloksi izokinolin (Tuz 2), 3-bromo-2-metilpropen ve izokinolin N-oksit’in reaksiyonu ile hazırlandı. SbF_6 ile Br iyon değişimi NaSbF_6 ile sağlandı. Elde edilen tuz ^1H NMR ile karakterize edildi. Şekil 5.2’de tuz 2’ye ait ^1H NMR spektrumu görülmektedir.



Şekil 5.2. Tuz 2’nin ^1H NMR spektrumu

N-alliloksi pridinyum (Tuz 3) , Etil-2-(bromometil) akrilat ve 2-Pikolin N – oksit’in reaksiyonuyla hazırlandı. SbF_6 ile Br iyon değişimi direkt olarak yapılamadığı için, Br önce AgNO_3 sonra NaSbF_6 ile reaksiyona sokuldu. Elde edilen tuz ^1H NMR ile karakterize edildi. Şekil 5.3’te tuz 3’e ait ^1H NMR spektrumu görülmektedir.

Tuz 1,2 ve 3’ün karakterizasyon sonuçları tablo 5.1’de özetlenmiştir. Bu sonuçlara göre tuzlar başarıyla sentezlenmiştir.



Şekil 5.3. Tuz 3'ün ^1H NMR spektrumu

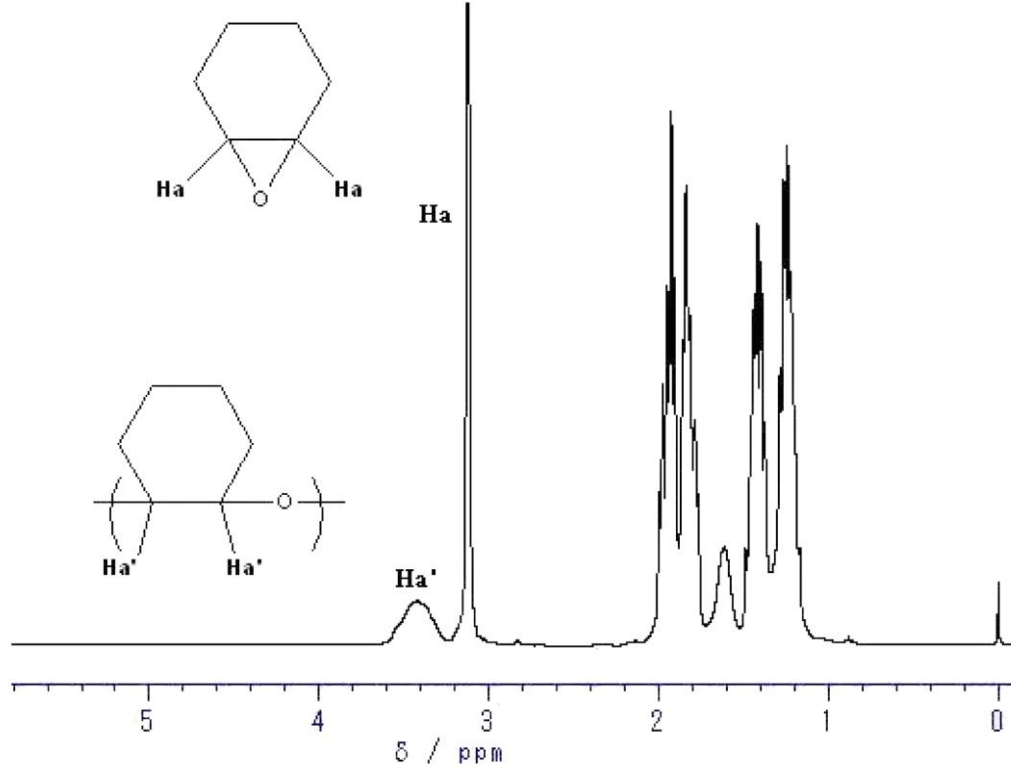
Tablo 5.1. Tuz 1,2 ve 3'ün karakterizasyon tablosu

TUZ	$^1\text{H-NMR}$	<i>FTIR</i> (frekans cm^{-1})	<i>Erime</i> <i>noktası</i>($^{\circ}\text{C}$)
1	(Döteroaseton, ppm) H _{tiyo} : 3.6-3.9 ve 2.3-2.6 CH ₂ =: 6.4-6.6, -CH ₂ CH ₃ : 4.2-4.3, - CH ₂ CH ₃ : 1.2-1.4, -CH ₂ S-: 4.4	2900, 1709, 659	72-74 $^{\circ}\text{C}$
2	(Döteroaseton, ppm) H _{aro} : 8.2-9.2, CH ₂ =: 5.2-5.3 -CCH ₃ : 2.0, -CH ₂ ON-: 5.4	3104, 2950, 656	79-81 $^{\circ}\text{C}$
3	(Döterokloroform, ppm) H _{aro} : 8.0-9.0, CH ₂ =: 6.4-6.7 -CH ₂ CH ₃ : 4.3-4.4, -CH ₂ CH ₃ : 1.2-1.4, -CH ₂ ON-: 5.4; -CH ₃ : 2.8	3105, 2950, 1718, 658	82-84 $^{\circ}\text{C}$

5.2 Formülasyondaki bileşenlerin polimerizasyon hızına etkisinin incelenmesi

Formülasyondaki bileşenlerin polimerizasyon hızına etkisi incelenirken radikal asit dönüştürücü olarak tuz 1 ve model monomer olarak CHO kullanılmıştır. Tüm reaksiyonlarda polimere dönüşüm CHO'nun oksijenin yanındaki iki metin

protonlarının (**Ha**) 3.10-3.20 ppm'den polimerizasyon oluşumu sırasında (**Ha'**) 3.24-3.90 ppm'e kayması ile integral alanları karşılaştırılarak şekil 5.2'deki gibi hesaplanmıştır.

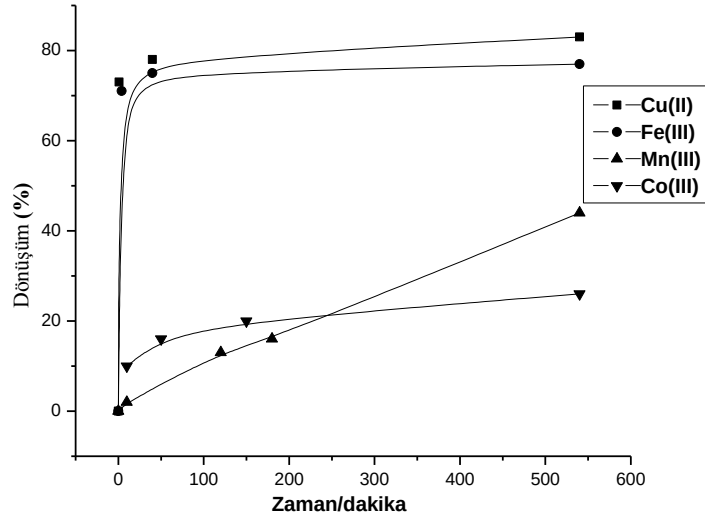


Şekil 5.4. Polimerizasyon karışımının CDCl_3 solventinde ^1H NMR spektrumu

5.2.1 Katalizörlerin polimerizasyon hızına etkisinin incelenmesi

CHO'nun tuz 1, AscP, BPO kullanılarak farklı katalizörlerle (Cu(II) , Fe(III) , Mn(III) , Co(III)) katyonik polimerizasyonunun zamana bağlı polimer dönüşümü şekil 5.5'te verilmiştir. Buna göre Cu(II) kullanıldığında CHO monomerinin 1 dakikada %67'si, 180 dakika içerisinde %80'i polimere dönüşmüştür. İndirgenme potansiyelleri de Tablo 5.5'te gösterilmiştir. Cu(II) ve Fe(III) katalizörlerinin, Mn(III) ve Co(III) katalizörlerinden daha etkili olduğu görülmüştür. En yüksek dönüşüm Cu(II) katalizörü kullanıldığında ve en düşük dönüşüm Co(III) kullanıldığında elde edilmiştir. Tablo 5.2'de katalizörlerin indirgenme değerleri

verilmiştir [Dekker, 1985]. Buna göre indirgenme potansiyel değeri düştükçe polimerizasyon daha hızlı gerçekleşmektedir.



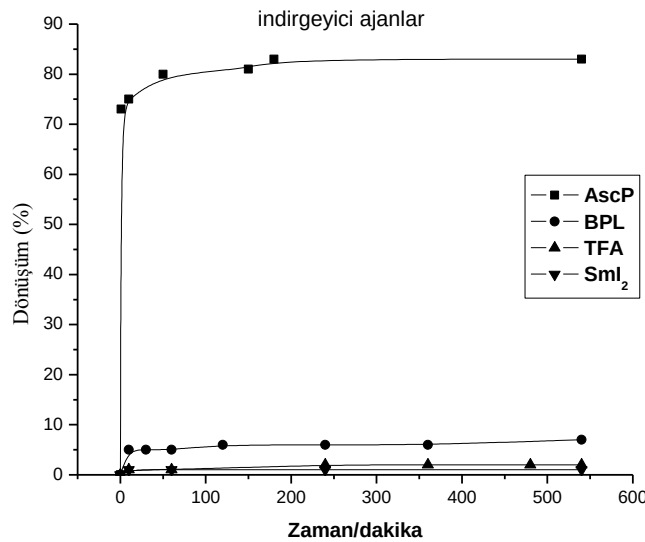
Şekil 5.5. CHO'nun tuz 1, AscP, BPO kullanılarak farklı katalizörlerle (Cu(II), Fe(III), Mn(III), Co(III)) polimerizasyonu

Tablo 5.2. Katalizörlerin 25 °C'de Standart Elektrod Potansiyelleri

Reaksiyon	Potansiyel, V
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$	0.159
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Mn}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.50
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.92

5.2.2 İndirgenme ajanlarının polimerizasyon hızına etkisinin incelenmesi

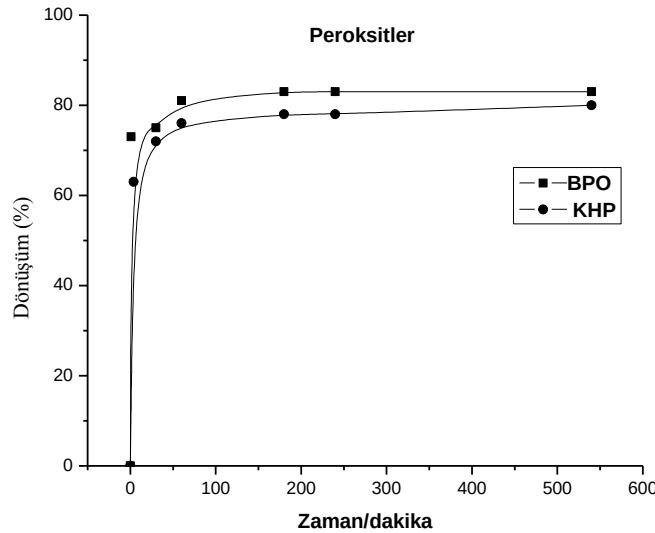
CHO'nun tuz 1, Cu(II), BPO kullanılarak, farklı indirgenme ajanları (AscP, BPL, TFA, SmI₂) ile katyonik polimerizasyonunun zamana bağlı polimer dönüşümü şekil 5.6'da verilmiştir. Buna göre en hızlı polimerizasyon AscP kullanıldığında gözlemlendi. BPL kullanıldığında bakır tuzunda renk değişimi gözlenmemiştir. TFA kullanıldığında reaksiyonda bakır tuzunun renginde dönüşme görülmesine rağmen polimerizasyon süresince ölçülebilir bir oran yakalanmadı. Bu durum nitrojenin ortaklanmamış elektronlarının ortamdaki katyonları yok etmesi ile polimerleşmeyi geciktirmesi ya da tamamen engellemesine yol açmış olması ile açıklanabilir. Divalent samaryum bileşikleri iki elektron indirgenme prosesiyle katyonik büyüyen zincir sonlarını anyonik türlere dönüştürüp, blok kopolimer eldesinde kullanılırlar [Nomura et al, 1994]. SmI₂ uygulandığında ise; Cu(II)'den kaynaklanan mavi renk açık kahverengiye dönüşmüştür yani indirgenme olmuştur fakat polimerizasyon gözlenmemiştir. Bu durum katyonik türlerin sistemde SmI₂ tarafından anyonik türlere dönüştürmesi ve polimerizasyonu engellemesiyle açıklanabilir.



Şekil 5.6. CHO'nun tuz 1, Cu(II), BPO kullanılarak farklı indirgenme ajanları (AscP, BPL, TFA, SmI₂) ile polimerizasyonu

5.2.3 Yükseltgeyici ajanların polimerizasyon hızına etkisinin incelenmesi

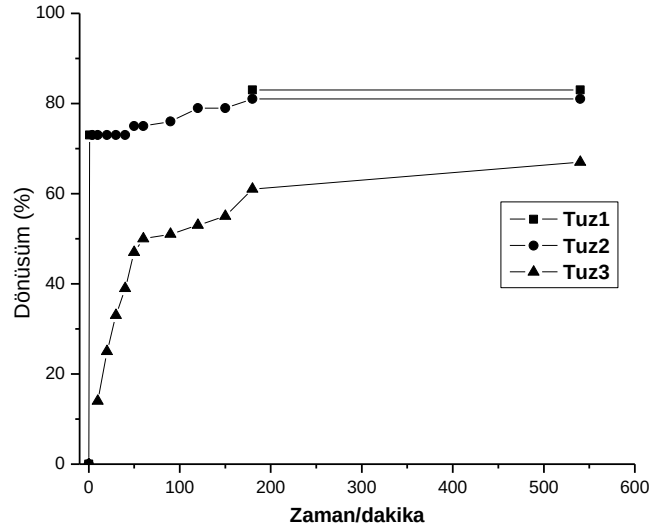
CHO'nun tuz 1, Cu(II), AscP kullanılarak farklı yükseltgenme ajanları BPO ve KHP ile katyonik polimerizasyonunun zamana bağlı polimer dönüşümü şekil 5.7'de verilmiştir. Polimer dönüşümü BPO ve KHP için benzer etkiyi göstermiştir.



Şekil 5.7. CHO'nun tuz 1, Cu(II), AscP kullanılarak farklı yükseltgenme ajanları (BPO ve KHP) ile polimerizasyonu

5.2.4 Farklı tuzların polimerizasyon hızına etkisinin incelenmesi

CHO'nun BPO, Cu(II), AscP kullanılarak farklı tuzlar (1, 2, 3) ile katyonik polimerizasyonunun zamana bağlı polimer dönüşümü şekil 5.8'de verilmiştir. En yüksek dönüşüm tuz 1 (allilsülfonyum tuzu) ile elde edilmiştir. Polimerlerin molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri aşağıda tabloda gösterilmiştir. Tablo5.3'ten görüldüğü gibi polimerizasyon hızı arttıkça polidispersite düşmektedir.



Şekil 5.8 CHO'nun BPO, Cu(II), AscP kullanılarak Tuz (1, 2, 3) ile polimerizasyonu

Tablo 5.3. Redoks katyonik polimerizasyonu ile CHO'nun polimerizasyonu (25 °C)

Tuz	Dönüşüm ^{a,b} (%)	M_w^c	M_w/M_n
1	73	18.000	1.93
2	73	42.000	2.41
3	50	30.500	3.15

^a Polimerizasyon karışımı çok viskozlaştığından karıştırma 1,4 ve 60. Dakikalarda sırasıyla tuz 1, 2 ve 3 için durduruldu.

^b ^1H NMR. CHO nun oksijenin yanındaki iki metin protonlarının 3.10-3.20 ppm' den polimerizasyon sırasında 3.24-3.90 ppm'e kayması ile integral alanları karşılaştırılarak hesaplandı.

^c Polistiren standartına göre GPC ile hesaplandı.

Bu sonuçlara göre başlatıcı formülasyonunda en etkili sonuçları veren bileşenler;
Radikal asit dönüştürücüsü olarak; Tuz 1 (Allilsülfonyum tuzu)
Yükseltgeyici ajan olarak; Askorbik Asit (AscP)
İndirgeyici ajan olarak; Benzoil Peroksit (BPO)
Katalizör olarak; Bakır (II) benzoat'tır.

Bu dört ana bileşen CHO'nun katyonik polimerizasyonu için redoks başlatma sistemini oluştururlar. Bu başlatma sistemi reçine ve yağların polimerleştirilmesinde model başlatıcı sistemi olmuştur.

5.2.5 En etkili formülasyonu oluşturan bileşenlerin farklı kombinasyonlarla denenmesi

Allilik Tuz 1 radikal-kasyon dönüşümünde temel rolü oynamıştır. Tablo 5.4'de yapıştırıcı formülasyonundaki bileşenlerin farklı kombinasyonları ve sonuçları verilmiştir. CHO monomerinin zamana göre polimere dönüşümü ¹H NMR tekniği ile hesaplanmıştır. Tabloya göre en hızlı polimerizasyon 4 bileşenin de (L-askorbik asit palmitat, benzoil peroksit, bakır benzoat ve tuz 1) içinde yer aldığı deneme 15'te gözlemlenmiştir [Yılmaz et al, 2010].

Tablo 5.4. CHO^a monomerinin polimerizasyonu

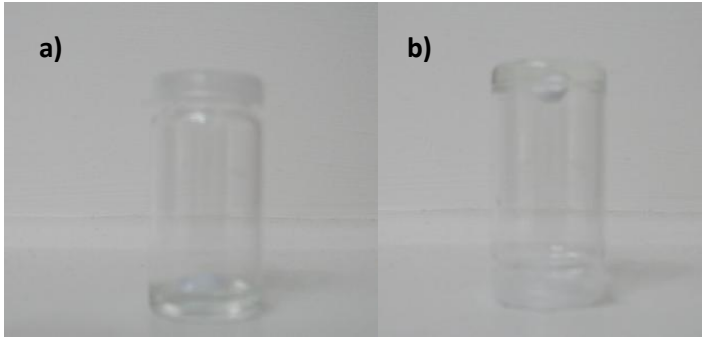
Deneme	AscP ^b	BPO ^c	Cu (II) ^d	Tuz 1 ^e	Polimerizasyon hızı ^f
1	+	-	-	-	Polimerizasyon yok
2	-	+	-	-	Polimerizasyon yok
3	-	-	+	-	Polimerizasyon yok
4	-	-	-	+	Polimerizasyon yok
5	+	+	-	-	Polimerizasyon yok
6	+	-	+	-	Polimerizasyon yok
7	+	-	-	+	Yavaş
8	-	+	+	-	Polimerizasyon yok
9	-	+	-	+	Çok yavaş (79% dönüşüm, 11 günde)
10	-	-	+	+	Çok yavaş (83% dönüşüm, 11 günde)
11	+	+	+	-	Polimerizasyon yok
12	+	+	-	+	Hızlı
13	+	-	+	+	Hızlı
14	-	+	+	+	Çok yavaş (57% dönüşüm, 11 günde)
15	+	+	+	+	En hızlı

^a Siklohekzenoksit (9.88 mmol). ^b L-Askorbik asit Palmitat (0.037 mmol). ^c Benzoil peroksit (0.038 mmol). ^d Bakır (II) benzoat (3.0 µmol). ^e Allilik tuz (5.5 µmol).

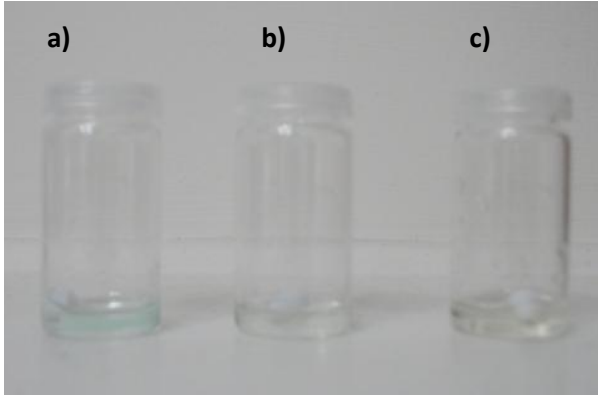
^f CHO monomerinin ¹H NMR ile dönüşümünün hesaplanması (CDCl₃ çözücüsü içerisinde, ortam sıcaklığında).

5.3 Yapıştırıcı formülasyonunun reçine ve yağlara uygulanması

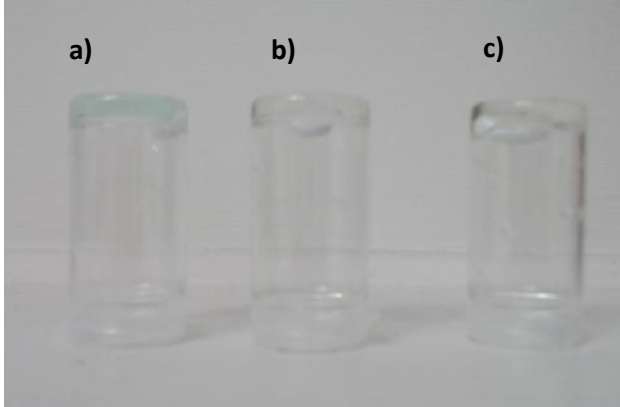
Formülasyon ilk önce iki epoksi grubuna sahip monomerde (ECHO) denendi. Şekil 5.9'da görüldüğü gibi ortam sıcaklığında akışkan olan ECHO formülasyon uygulandıktan sonra viskozlaştı. Bu da bize polimerizasyonun gerçekleştiğini gösterir. ECHO ayrıca Epoksi Soya Yağı (ESO), Akrilatlı epoksi soya yağı (AESO) ve Epoksi Reçine (ER)'nin kürleştirilmesinde çapraz bağlayıcı ve çözünürlüğü artırıcı olarak kullanıldı. Kürleşmeden önce ve sonra ESO, AESO ve ER'nin fotoğrafları şekil 5.10, 11'de görüldüğü gibidir. Formülasyon uygulandıktan sonra yağlar ve reçine de kürleşti ancak kürleşme hızı model monomerin polimerleşme hızına göre oldukça yavaş olarak saptandı. Bu deneylerin karakterizasyon çalışmaları devam etmektedir.



Şekil 5.9. İki epoksi grubuna sahip monomerin (ECHO) a) polimerizasyondan önceki, b) sonraki görüntüsü



Şekil 5.10. a) Akrilatlı Soya Yağı (AESO), b) Epoksi Soya Yağı (ESO), c) Epoksi Reçine (ER)'nin polimerizasyondan önceki görüntüsü



Şekil 5.11. a) Akrilatlı Soya Yağı (AESO), b) Epoksi Soya Yağı (ESO), c) Epoksi Reçine (ER)'nin polimerizasyondan sonraki görüntüsü

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında redoks yöntemi ile çalışan bir sistemdeki bileşenlerin epoksi halkasının katyonik polimerizasyon hızına etkisi araştırıldı. Model monomer olarak CHO kullanıldı. Sistem, yükseltgeyici ve indirgeyici ajanlar, katalizör ve allilik tuz olmak üzere dört bileşenden oluşmaktadır. Allilik tuzların etkisini incelemek için literatürde var olan üç farklı tuz; allil sülfonyum (Tuz 1), alliloksi izokinolin (Tuz 2), N-alliloksi pridinyum (Tuz 3) sentezlendi ve karakterize edildi. Ayrıca, farklı yükseltgenme ve indirgenme ajanları ve katalizörlerin de polimerizasyon hızına etkileri araştırıldı. Bu bağlamda, L-askorbik asit palmitat (AscP), Trifenilamin (TFA), Benzopinakol (BPL), Samaryum(II) İyodür yükseltgenme ajanı; Benzoil peroksit (BPO), Kümen hidroperoksit (KHP) indirgenme ajanı ve Cu(II), Fe(III), Mn(III), Co(III) katalizör olarak kullanıldı. En hızlı polimerizasyon, formülasyonunda Tuz 1, AscP, BPO, Cu(II) bileşenleri olduğunda gerçekleşti. En hızlı formülasyonda CHO monomerinin bir kaç dakika içinde ve ortam sıcaklığında % 80 oranında polimerleştiği hesaplandı. Formülasyonlardaki CHO monomerinin zamana göre polimere dönüşümü ¹H NMR tekniği ile belirlendi. Sistemin başlatma mekanizması şöyle çalışır: Bakır katalizör varlığında peroksit (yükseltgen), AscP (indirgen) tarafından indirgenip radikal oluşturur ve bu radikal alil sülfonyum tuzu tarafından yakalanıp katılma-parçalanma reaksiyonu ile radikal katyon oluşturur. Bu ortamda oluşan süper asit katyonik polimerizasyonu başlatır.

Ayrıca, en hızlı polimerizasyonu veren formülasyon epoksi grupları içeren soya yağı ve epoksi reçinesinin kürleştirilmesinde kullanıldı. Bu formülasyon ile yağlar (ESO ve AESO) ve epoksi reçinesinin (ER) kürleştiği gözlemlendi. Fakat, yağların ve epoksi reçinesinin kürleşme hızının model monomerin polimerleşme hızına göre oldukça yavaş olduğu saptandı.

KAYNAKLAR

1. Atmaca, L.; Onen, A.; Yagci, Y. European Polymer Journal 2001, 37, 677-682
2. A.J.Jordan and R.Parsons, Eds., "Standard Potentials in Aqueous Solutions," Marcel Dekker, New York, 1985
3. Crivello, J. V. Adv Polym Sci 1984, 62, 1-48.
4. Crivello, J. V.; Lam, J. W. J Polym Sci Polym Chem Ed 1980, 18, 2677-2695.
5. Crivello, J. V.; Lam, J. W. J Polym Polym Chem Ed 1980, 18, 2697-2714.
6. Crivello, J. V.; Lam, J. W. J Polym Sci Polym Chem Ed 1981, 19, 539-548.
7. Dietliker, K. Chemistry and Technology for Coatings, Inks & Paints, Vol. III.; SITA Technology Ltd: London, 1991.
8. Denizligil, S.; McArdle, C.; Yagci, Y. Polymer 1995, 36, 3093-3098.
9. Denizligil, S.; Yagci, Y.; McArdle, C.; Fouassier, J. P. Macromol Chem Phys 1996, 197, 1233-1240.
10. Endo, T.; Sanda, F. Macromol Symp 1996, 107, 237-242.
11. Lee, S. B.; Takata, T.; Endo, T. Macromolecules 1993, 24, 2689-2693
12. Lee, S. B.; Takata, T.; Endo, T. Macromolecules 1990, 23, 431-434.
13. Nakano, S.; Endo, T. J Polym Sci Part A: Polym Chem 1995, 33, 505-512
14. Nomura, R.; Narita, M.; Endo, T. Macromolecules 1994, 27, 4853-4854
15. Onen, A.; Denizligil, S.; Yagci, Y. Angew Makromol Chem 1997, 245, 149-154
16. Odian G.; Principles of Polymerization 4th Edition, 2004, 1-5
17. Park, J.; Kihara, N.; Ikeda, T.; Endo, T. J Polym Sci Part A: Polym Chem 1993, 31, 1083
18. Takata, T.; Takuma, T.; Endo, T. Macromol Chem Rapid Commun 1993, 14, 203

19. Yagci, Y.; Endo, T. *Adv Poly Sci* 1996, 127, 59–86.
20. Yagci, Y.; Reetz, I. *Macromol Symp* 1998, 132, 153–164.
21. Yılmaz, F.; Sudo, A.; Endo, T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2010, 48, 4173

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İstanbul'da doğan Zeynep M. ŞAHİN, ilk ve ortaöğrenimi İstanbul'da tamamladı. 2004 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya anabilim dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı. Yüksek lisans öğrenimi boyunca Doç. Dr. Faruk YILMAZ danışmanlığında polimer kimyasında yaptığı çalışmaların sonucunda çıkan uluslararası hakemli dergilerdeki yayınları ve ulusal bildirileri aşağıda verilmiştir.

Uluslararası makaleler:

- 1) **Zeynep Münteha Şahin**, Erdinç Doğanç, Murat Tuna, S.Zeki Yıldız, Faruk Yılmaz, Yusuf Yerli, Mesut Görür "Synthesis and characterization of two armed poly(ϵ -caprolactone) polymers initiated by the Schiff Base complexes of copper(II) and nickel(II) " Synthetic Metals" 160; 1973-1980 (2010)
- 2) Mesut Görür, Faruk Yılmaz, Adem Kılıç, **Zeynep M. Şahin**, Ali Demirci "Synthesis of Pyrene End-Capped A6 Dendrimer and Star Polymer with Phosphazene Core via "Click Chemistry", "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry", 49; 3193-3206 (2011)

Uluslararası bildiriler:

- 1) Faruk Yılmaz, Adem Kilic, Mesut Gorur, **Zeynep M. Sahin** "Synthesis of various end capped star polymers with hexafunctional cyclotriphosphazene core via "click chemistry" APME, 6 Ekim 2011, APME

Ulusal bildiriler:

- 1) Mesut Görür, **Zeynep M. Şahin**, Faruk Yılmaz , Adem Kılıç, Yusuf Yerli "Bimoleküler Nitroksi Ortamlı Polimerizasyon Yöntemiyle Fosfazen Çekirdeğine Sahip Stiren Yıldız Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" 3.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi , 12 Mayıs 2010 ,Kocaeli
- 2) **Zeynep M.Şahin** , Erdinç Doğanç , Murat Tuna , S.Zeki Yıldız , Faruk Yılmaz , Yusuf Yerli "Bis[N-(2-hidroksi-etoksi-etil)salisilaldimin] Bakır (II) ve Nikel (II)

Bileşiklerin Sentezi ve Kaprolakton Monomerinin Halka Açılması Polimerizasyonunda Başlatıcı Olarak Kullanılmaları" , 24.Ulusal Kimya Kongresi , Zonguldak, 29 Haziran 2010

3) Mesut Görür, **Zeynep M. Şahin**, Ali Demirci, Faruk Yılmaz, Adem Kılıç "Fulleren Uç Gruplarına ve Fosfazen Çekirdeğine Sahip e-Kaprolakton ve Metil Metakrilat Yıldız Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" , 24.Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak, 29 Haziran 2010



Synthesis and characterization of two-armed poly(ϵ -caprolactone) polymers initiated by the Schiff's base complexes of copper(II) and nickel(II)

Zeynep Munteha Şahin^a, Erdinç Doğançlı^a, S. Zeki Yıldız^{b,*}, Murat Tuna^b, Faruk Yılmaz^{a,**}, Yusuf Yerli^c, Mesut Görür^a

^a Gebze Institute of Technology, Department of Chemistry, Gebze, 41400, Kocaeli, Turkey

^b Sakarya University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, 54187, Sakarya, Turkey

^c Gebze Institute of Technology, Department of Physics, Gebze, 41400, Kocaeli, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 June 2010

Received in revised form 13 July 2010

Accepted 16 July 2010

Available online 14 August 2010

Keywords:

Poly(ϵ -caprolactone)

Ring-opening polymerization

Schiff's base initiator

Electron paramagnetic resonance

ABSTRACT

Two-armed poly(ϵ -caprolactone) (TAPCL) polymers were successfully synthesized via the ring opening polymerization (ROP) of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) using the Schiff's base complexes [Cu(SAEE)₂] (**1**) and [Ni(SAEE)₂] (**2**), which have two hydroxyl functional groups, as the two-site initiators and tin(II) 2-ethylhexanoate (Sn(Oct)₂) as the catalyst in bulk at 115 °C. The Schiff's base complexes (**1** and **2**) were synthesized by utilizing the concentrated template synthesis method starting from salicyl aldehyde, 2-(2-aminoethoxy) ethanol and related metal acetate salts. The synthesized TAPCL polymers were characterized by GPC, FTIR, UV–vis, and electron paramagnetic resonance (EPR). The molecular weights of TAPCL polymers linearly increased with increasing molar ratio of the monomer to the initiator. The results obtained from FTIR, UV–vis, and EPR studies indicated that TAPCL polymers had the Schiff's base complexes at the junction point of PCL arms. The crystallization behavior of TAPCL was studied by using differential scanning calorimetry (DSC) and polarizing optical microscopy (POM). Thermal behavior of TAPCL was also investigated by thermogravimetric analysis (TGA).

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Aliphatic polyesters have been the subject of both empirical and theoretical study due to their biodegradable, biocompatible, and permeable characters. Among these biodegradable materials, poly(ϵ -caprolactone) (PCL) has attracted much interest for their potential use as biomedical material [1,2]. Besides, other characteristics of PCL, such as miscibility with different commercial polymers (SAN, ABS, PVC, and nitrocellulose), ability to disperse pigments and its low-temperature adhesiveness, make it useful for a variety of industrial applications [3,4].

Taking into the consideration the control over molecular weight, conversion rate, and low PDI, ring opening polymerization (ROP), which is a kind of living polymerization technique [5,6], is a very convenient method. Besides, the selection of the catalyst is very important. Tin, magnesium and zinc derivatives besides enzymes have been effectively utilized as catalysts for the preparation of aliphatic polyesters [7–10]. However, bis(2-ethylhexanoate)tin

(stannous octoate, Sn(Oct)₂) is the most widely used catalyst when hydroxy-functional compounds are used as initiators. Since, it can yield polymers with high yields, controlled molecular weights, and narrow molecular weight distributions [11]. Additionally, tin octoate can hinder transesterification reaction and has lower bio-toxicity [12]. Catalytic mechanism of tin octoate is generally accepted as “coordination-insertion” catalyst system [13].

PCL is also a semi-crystalline aliphatic polyester having excellent thermal properties. It is degradable both hydrolytically and enzymatically, however, it has not been utilized as frequently as other biodegradable aliphatic polyesters due to its low degradation rate and high crystallinity. Significantly, the promising approaches to solve these problems are mainly investigated from several aspects, for example, the adjustment of polymer hydrophilicity–hydrophobicity balance, the copolymer or polymer blend with polylactides and polylactones, and the control of branched macromolecular architectures [14–17]. The systematic investigation on the physical properties, isothermal and non-isothermal crystallization kinetics, and spherulitic growth and morphology of well-defined PCL with different arms have been reported by Wan [18].

Compared to organic molecules, metal complexes offer a larger variety of structures, the possibility of high environmental stability and a diversity of electronic properties by virtue of the coordi-

* Corresponding author. Tel.: +90 264 295 61 36; fax: +90 264 295 59 50.

** Corresponding author. Tel.: +90 262 605 31 33; fax: +90 262 605 31 01.

E-mail addresses: szy@sakarya.edu.tr (S.Z. Yıldız), fyilmaz@gyte.edu.tr (F. Yılmaz).

Synthesis of Pyrene End-Capped A6 Dendrimer and Star Polymer with Phosphazene Core via “Click Chemistry”

MESUT GORUR, FARUK YILMAZ, ADEM KILIC, ZEYNEP M. SAHIN, ALI DEMIRCI

Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, 41400 Gebze, Kocaeli, Turkey

Received 6 January 2011; accepted 27 April 2011

DOI: 10.1002/pola.24756

Published online 18 May 2011 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

ABSTRACT: Novel hexa-armed and pyrene (Pyr) end-capped phosphazene dendrimer $[N_3P_3-(Pyr)_6]$ and star polymer with poly(ϵ -caprolactone) (PCL) arms $[N_3P_3-(PCL-Pyr)_6]$ were prepared via two series of reactions. In these series, core-first approach was used starting from a hexa-hydroxy functional phosphazene derivative $(N_3P_3-(OH)_6)$. It was used as an initiator in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone to prepare a hexa-armed PCL star polymer $(N_3P_3-(PCL-OH)_6)$. Hydroxyl functionalities of $N_3P_3-(OH)_6$ and $N_3P_3-(PCL-OH)_6$ were then successfully converted into bromide and azide, in turn. Further end-group modifications of azide functional dendrimer precursor

$(N_3P_3-(N_3)_6)$ and star polymer $(N_3P_3-(PCL-N_3)_6)$ were achieved quantitatively via the Cu(I) catalyzed click reaction between azide functional groups and 1-ethynyl pyrene in the final step. Moreover, the pyrene end-capped phosphazene dendrimer and star polymer were used in noncovalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes. © 2011 Wiley Periodicals, Inc. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 49: 3193–3206, 2011

KEYWORDS: click chemistry; dendrimers; noncovalent functionalization; polyphosphazenes; pyrene; star polymers

INTRODUCTION Phosphazenes, having the repeating unit $—[N=PR_2]—$ with trivalent nitrogen and pentavalent phosphorus atoms, are in the form of linear short-chain, cyclic, or high-molecular weight polymers and constitute one of the most important compound families in inorganic chemistry. When “R” is the halogen moiety, it can be substituted swimmingly by alkoxy, aryloxy, or amino groups via nucleophilic substitution reactions.¹ Linear high polymers are the most widely studied phosphazene macromolecules²; besides cyclo-linear,³ star,⁴ dendrimeric,⁵ and cyclomatrix⁶ phosphonitrilic macromolecules have also been synthesized. Moreover, cyclic phosphazenes substituted with organic compounds were attached as pendant groups to organic polymers.⁷ Depending on the nature of the substituents, small-molecule phosphazene derivatives and macromolecules display distinctive properties suitable for wide range of applications; such as, light emitting diodes,^{3d,8} advanced elastomers,⁹ flame retardant materials,¹⁰ biodegradable polymers,¹¹ biologically inert polymers,¹² anticancer agents,¹³ tissue engineering,¹⁴ ion conductive layers,^{4b,15} fuel cell membranes,¹⁶ nonlinear optics,¹⁷ liquid crystalline materials,¹⁸ hydraulic fluids,¹⁹ and lubricants.²⁰ Moreover, phosphazene derivatives show high chemical and thermal stabilities. Thus, phosphonitrilic chloride trimer can function as a useful platform for the synthesis of variety of molecules and star polymers.

Materials with controlled molecular architecture and composition have been the focus of polymer research for many years. Star-shaped polymers intrigued scientists due to their

unique shape and possible processing advantages resulting from their compact structure.²¹ The branched structure of the star polymers resulted in lower solution and melt viscosities compared with those of their linear counterparts of the same molecular weight.²² Moreover, their higher degree of end-group functionalization makes them convenient for many specialized applications.²³ There are two major approaches for the synthesis of star-shaped polymers: Core-first (divergent) and arm-first (convergent). The core-first method requires a multifunctional initiator molecule, and the number of arms of the star polymer is defined by the number of initiating functional groups on the initiator.²⁴ On the contrary, the arm-first method involves the use of previously synthesized polymer arms and a multifunctional coupling or terminating agent.²⁵

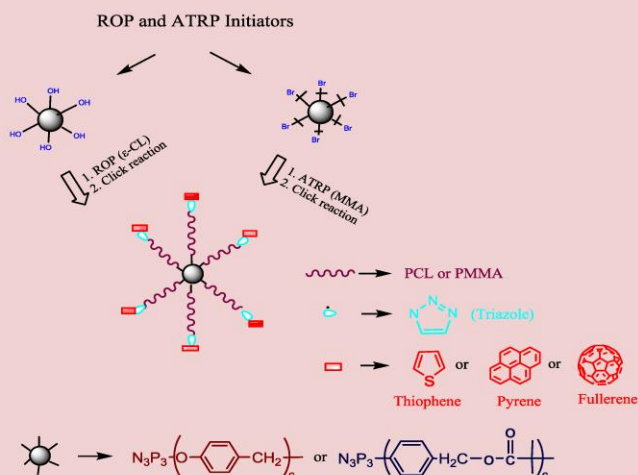
The functional group modification of the polymers with a high conversion rate subsequent to the accomplishment of polymerization is a very important task in macromolecular science. In this connection, “click chemistry” technique is a versatile tool to carry out reactions in quantitative yields without side reactions and time-consuming purification processes.²⁶ The method invented by Huisgen, which includes thermally induced 1,3-dipolar cycloaddition reaction between alkynes and azides, is accepted as the premier example of “click” chemistry.²⁷ However, Huisgen-type cycloaddition reactions generally give mixtures of 1,4- and 1,5-triazole stereoisomers (nearly 1:1). Later, Sharpless²⁸ developed this method and used Cu(I) salt catalysts to promote the reaction

Additional Supporting Information may be found in the online version of this article. Correspondence to: F. Yilmaz (E-mail: fyilmaz@gyte.edu.tr)
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 49, 3193–3206 (2011) © 2011 Wiley Periodicals, Inc.

Faruk Yilmaz*, Adem Kilic, Mesut Gorur, Zeynep M. Sahin

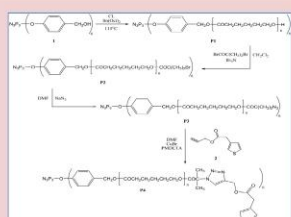
fyilmaz@gyte.edu.tr

Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, P.O. Box 141, 41400 Gebze Kocaeli, Turkey



❖ Hexa functional cyclotriphosphazene core can serve as a useful platform for the synthesis of variety of molecules and star polymers. Star-shaped polymers having high degree of end-group functionalization makes them convenient for many specialized applications.

❖ Hexa-hydroxy and bromine functional phosphazene derivatives, $(N_3P_3(OH)_6)$ and $N_3P_3(Br)_6$, were used as the multisite initiators for ring-opening polymerization (ROP) of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) and atom transfer radical polymerization (ATRP) of methyl methacrylate (MMA), respectively. The star polymers with different chain end functional groups were achieved quantitatively via the Cu(I) catalyzed "click chemistry" technique.



Scheme 1: Synthesis of hexa-armed thiophene end-capped poly(ϵ -caprolactone) star polymer ($N_3P_3-(PCL-Thi)_6$) (**P4**)

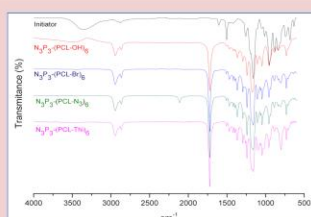


Figure 1: FTIR spectra of **a)** $N_3P_3-(PCL-OH)_6$ (**P1**), **b)** $N_3P_3-(PCL-Br)_6$ (**P2**), **c)** $N_3P_3-(PCL-N_3)_6$ (**P3**), and **d)** $N_3P_3-(PCL-Thi)_6$ (**P4**).

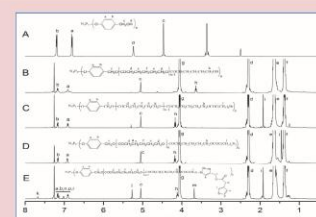
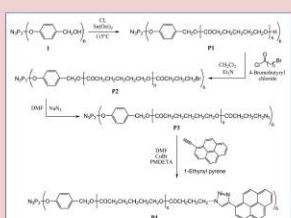


Figure 2: ^1H NMR spectra of **a)** the initiator (in $DMSO-d_6$), **b)** $N_3P_3-(PCL-OH)_6$ (**P1**), **c)** $N_3P_3-(PCL-Br)_6$ (**P2**), **d)** $N_3P_3-(PCL-N_3)_6$ (**P3**), and **e)** $N_3P_3-(PCL-Thi)_6$ (**P4**) in $CDCl_3$ at room temperature.



Scheme 2: Synthesis of hexa-armed pyrene end-capped poly(ϵ -caprolactone) star polymer ($N_3P_3-(PCL-Pyr)_6$) (**P4**)

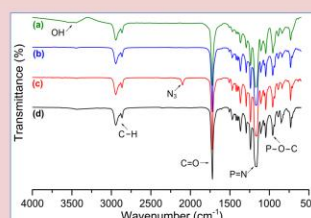


Figure 3: FTIR spectra of **a)** $N_3P_3-(PCL-OH)_6$ (**P1**), **b)** $N_3P_3-(PCL-Br)_6$ (**P2**), **c)** $N_3P_3-(PCL-N_3)_6$ (**P3**), and **d)** $N_3P_3-(PCL-Pyr)_6$ (**P4**).

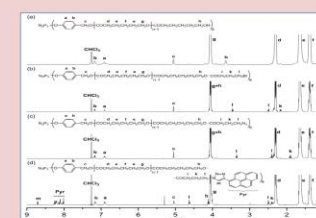
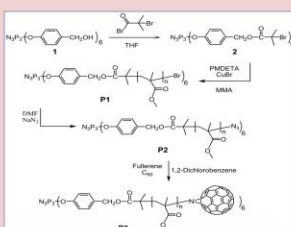


Figure 4: ^1H NMR spectra of **a)** $N_3P_3-(PCL-OH)_6$ (**P1**), **b)** $N_3P_3-(PCL-Br)_6$ (**P2**), **c)** $N_3P_3-(PCL-N_3)_6$ (**P3**), and **d)** $N_3P_3-(PCL-Pyr)_6$ (**P4**).



Scheme 3: Synthesis of hexa-armed fullerene end-capped poly(methyl methacrylate) star polymer ($N_3P_3-(PMMA-C60)_6$) (**P3**)

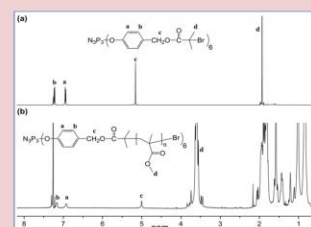


Figure 5: ^1H NMR spectra of **a)** ATRP initiator (**2**) and **b)** hexa-armed PMMA star polymer (**P1**).

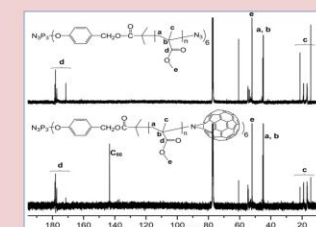


Figure 6: ^{13}C NMR spectra of hexa-armed PMMA star polymer with **a)** azide and **b)** C_{60} end-functional groups

We synthesized hexa-armed and various end-capped star polymers with phosphazene core via core first approach. The star polymers have a central phosphazene surrounded by six PCL and PMMA arms. ROP and ATRP techniques were employed for polymerization of ϵ -CL and MMA monomers, respectively [1-3]. On the other hand, conversion of the chain ends of the polymer arms into various functional groups were accomplished via the "click" chemistry. FTIR, ^1H NMR and ^{13}C NMR analysis clearly indicated that functionalization of the polymer arm ends of the star polymers were quantitative.

- 1) M. Gorur, F.Yilmaz, A.Kilic, A.Demirci, Y.Ozdemir, A.Kosemen, S.San, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 3668.
- 2) M.Gorur, F.Yilmaz, A.Kilic, Z.M.Sahin, A.Demirci, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49, 3193.
- 3) M.Gorur, F.Yilmaz, A.Kilic, Unpublished results.