

PAPER DETAILS

TITLE: Ters Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Yöntemi ile Polietilen Glikol ve Polimetil Metakrilat İçeren Çok Dallı Ya Da Çapraz Bağlı Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

AUTHORS: Nilgün Asan,Temel Öztürk,Baki Hazer

PAGES: 1874-1893

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/3437618>

Ters Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Yöntemi ile Polietilen Glikol ve Polimetil Metakrilat İçeren Çok Dallı Ya Da Çapraz Bağlı Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Nilgün ASAN¹, Temel ÖZTÜRK^{2*}, Baki HAZER³

Öz

Bu çalışmada, ters atom transfer radikal polimerizasyonu (RATRP) metodu kullanılarak polietilen glikol (PEG) ve polimetil metakrilat (PMMA) bloklarını içeren çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimerlerin sentezi gerçekleştirildi. Bunun için öncelikle, 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) ile fosfor pentaklorür reaksiyona sokularak 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) elde edildi. Sentezlenen ACPC ile çeşitli molekül ağırlığına sahip PEG'ler (400 g.mol⁻¹, 600 g.mol⁻¹, 1000 g.mol⁻¹, 1500 g.mol⁻¹ ve 2000 g.mol⁻¹) reaksiyona sokularak uç kısımlarında polietilen glikol içeren poliazoesterin (PAE) sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen PAE ile metakriloil klorürün tepkimesinden metakriloil son uçlarına sahip polietilen glikol azoesterin (PAE-dimetakrioil) eldesi yapıldı. Ayrıca PAE ile 4-vinil benzil klorürün tepkimesinden 4-vinil benzil son uçlarına sahip polietilen glikol azoesterin (PAE-diVB) eldesi başarılıydı. Son olarak PAE-dimetakrioil ve PAE-diVB kullanılarak metil metakrilatın RATRP ile çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimerler sentezlendi. Sentezlenen ürünler FT-IR, ¹H-NMR ve şişme değerleri (q_v) teknikleri ile karakterize edildi.

Anahtar kelimeler: Ters atom transfer radikal polimerizasyon, çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimer, polietilen glikol, polimetil metakrilat.

Synthesis and Characterization of The Hyper-Branched or Cross-Linked Copolymers Including Polyethylene Glycol and Polymethyl Methacrylate by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization Method

Abstract

In this study, the synthesis of hyper-branched or cross-linked copolymers containing polyethylene glycol (PEG) and polymethyl methacrylate (PMMA) blocks was carried out using the reverse atom transfer radical polymerization (RATRP) method. For this, firstly, 4,4'-azobis (4-cyanopentanoic acid) was reacted with phosphorus pentachloride to obtain 4,4'-azobis (4-cyanopentanoil chloride) (ACPC). By reacting PEGs of various molecular weights (400 g.mol⁻¹, 600 g.mol⁻¹, 1000 g.mol⁻¹, 1500 g.mol⁻¹ and 2000 g.mol⁻¹) and synthesized ACPC, the synthesis of the polyazoester containing polyethylene glycol end groups (PAE) was carried out. By reacting obtained PAE and methacryloyl chloride, polyethylene glycol azoester possessing methacryloyl end groups (PAE- methacryloyl) was obtained. Additionally, it was achieved to obtain polyethylene glycol azoester with 4-vinyl benzyl end groups (PAE-diVB) from the reaction of 4-vinyl benzyl chloride with PAE. Finally, hyper-branched or cross-linked copolymers were synthesized by RATRP of methyl methacrylate using PAE- methacryloyl and PAE-diVB. The synthesized products were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, and swelling value (q_v) techniques.

Keywords: Reverse atom transfer radical polymerization, hyper-branched or cross-linked copolymer, polyethylene glycol, polymethyl methacrylate.

¹Giresun University, Department of Chemistry, Giresun, Turkey, nilgunasan571@gmail.com

²Giresun University, Department of Chemistry, Giresun, Turkey, temel.ozturk@giresun.edu.tr

³Kapadokya Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Uçak Gövde ve Motor Bakımı Bölümü, 50420 Ürgüp, Nevşehir, bhazer2@yahoo.com

¹<https://orcid.org/0000-0001-6388-3507>

²<https://orcid.org/0000-0002-7856-9809>

³<https://orcid.org/0000-0001-8770-805X>

1. Giriş

Önemli bir yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon tekniği olan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) kullanılarak istenilen mimari yapı ve molekül ağırlığına sahip polimerler sentezlenebilir (Öztürk ve Çakmak, 2008; Wang ve Matyjaszewski, 1995; Savaş ve Öztürk, 2023; Öztürk ve ark., 2016; Tunca ve ark., 2022). Kopolimerler sentezi günümüzde büyük ilgi görmektedir (Meyvacı ve ark., 2023; Ruzette ve Leibler, 2005; Altintas et al., 2011; Meyvacı ve Öztürk, 2022; Öztürk ve Türkoğlu, 2022; Öztürk and Cavicchi, 2018; Yigit et al., 2018; Dag et al., 2012). Bir polimere dallanmanın dahil edilmesi özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilir, dolayısıyla bu tür makromoleküllerin hazırlanması malzeme biliminin ilgisini çeker (Öztürk ve Hazer, 2010). Çok dallı kopolimerlerde yan zincirler ana zincir üzerinde o kadar yoğun dağılmıştır ki, bu yan zincirler bir fırçayı andırırlar (Çolakoğlu ve ark., 2022; Öztürk ve ark., 2020; Xie ve ark., 2008; Savaş ve ark., 2021). Makrobaşlatıcılar, makromonomerler ve makroçapraz bağlayıcılar, polimer modifikasyonunda kopolimer sentezine yol açtıklarından önemlidir. (Hazer ve ark., 1989; Çolakoğlu ve ark., 2022; Hazer, 1992; Çakmak ve ark., 1991; Hazer ve ark., 1994). Makromonomerik azo başlatıcılar, polimerizasyona uğrayabilen çift bağları ve azo grupları sadece tek bir molekülde birleştiren çok özel ve çok fonksiyonlu polimer molekülüdür (Yıldız ve ark., 2012). Neugebauer ve ark. (2006), farklı molekül ağırlıklarına ve farklı uç gruplara sahip iki polietilen glikol (PEG) makro monomerinin ATRP'sini çözelti içinde gerçekleştirdi.

Bu çalışmada 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) (ACPA) ile fosfor pentaklorürün (PCl_5) etkileşiminden elde edilen 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) (Öztürk ve Çakmak, 2008; Ueda ve Nagai, 1984) çeşitli molekül ağırlığına sahip PEG'lerle (400 g.mol^{-1} , 600 g.mol^{-1} , 1000 g.mol^{-1} , 1500 g.mol^{-1} ve 2000 g.mol^{-1}) reaksiyona sokularak uç kısımlarında PEG içeren poliazoesterlerin (PAE) sentezi yapıldı (Öztürk ve Çakmak, 2008). PAE'nin metakriloil klorürle tepkimesinden metakriloil son uçlarına sahip PEG azoester (PAE-dimetakrioil) ve 4-vinil benzil klorürle tepkimesinden 4-vinil benzil son uçlarına sahip PEG azoester (PAE-diVB) elde edildi. PAE-dimetakrioil ve PAE-diVB ile metil metakrilat (MMA) vinil monomeri kullanılarak RATRP yöntemiyle çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimerler sentezlendi. Sentezlenen ürünler çeşitli spektroskopik ve şişme değerleri (q_v) teknikleri kullanılarak karakterilize edildi.

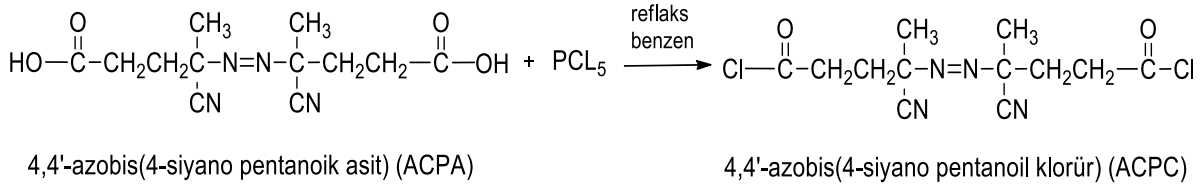
2. Deneysel Kısım

2.1. Kimyasallar

4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit), 4-vinil benzil klorür, bakır-II-klorür (CuCl_2), N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA), metil metakrilat (MMA) Ardrich; fosfor pentaklorür (PCl_5), benzen, kloroform, metakriloil klorür, N,N-dimetilformamid (DMF) Sigma-Ardrich; petrol eteri, dietil eter, PEG (400 g.mol⁻¹, 600 g.mol⁻¹, 1000 g.mol⁻¹, 1500 g.mol⁻¹, 2000 g.mol⁻¹), trietilamin Merk; metanol ise Carlo Erba ürünüydü. MMA kullanmadan önce inhibitöründen uzaklaştırmak amacıyla küçük bir alümine (Al_2O_3) kolondan geçirildi. Diğer kimyasallar alındıkları gibi kullanıldı.

2.2. 4,4'-Azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) eldesi

Literatüre uygun olarak 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) (ACPA) ile fosfor pentaklorür (PCl_5) reaksiyona sokularak 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) elde edildi (Öztürk ve Çakmak, 2008; Ueda ve Nagai, 1984). Bu reaksiyon için önce ACPA oda sıcaklığında vakum etüvünde 1 gün süreyle kurutularak nemden arındırıldı. 0,0107 mol (3,0012 gram) nemden uzaklaştırılmış ACPA şilifli bir cam balona konuldu ve üzerine 40 mL benzen ile 0.0092 mol (1.9181 gram) PCl_5 eklenerek 1 saat süreyle reflaks yapıldı. Rotary evaporatör kullanılarak benzenin yaklaşık yüzde doksanı uçuruldu. Dipte kalan kalıntının üzerine hacimce 1:1 oranında petrol eteri / dietil eter karışımı döküldü. Dekante işleminden sonra açık sarı kristaller vakum etüvünde yarım saat süreyle kurutuldu ve böylece saf azo asit klorür kristalleri (ACPC) kullanabilir hale getirildi. Elde edilen ürün hassas terazide tartıldı. Tablo 1'de gösterilen parametrelerle yeni sentezler de gerçekleştirildi. Reaksiyon şeması Şema 1'de verildi.



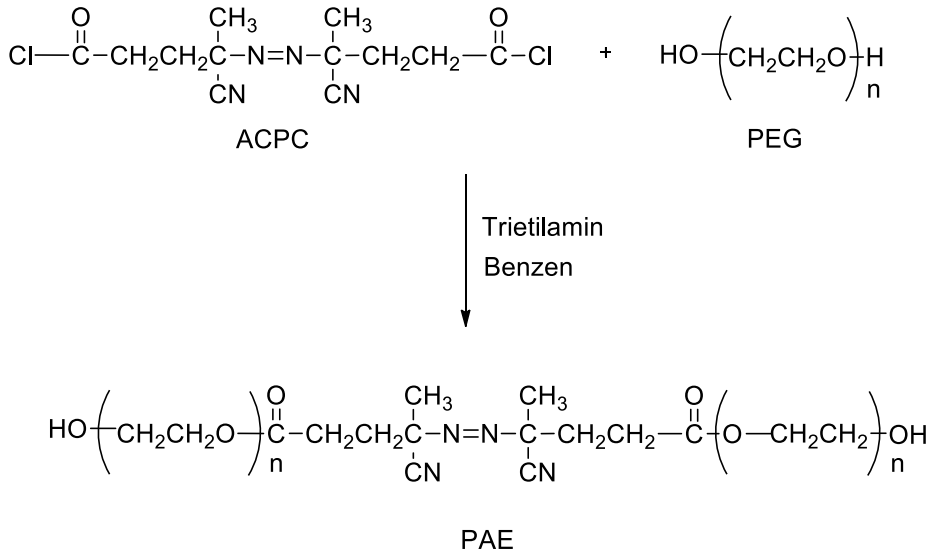
Şema 1. 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) eldesi.

Tablo 1. 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) (ACPA) ile fosfor pentaklorür (PCl₅) kullanılarak 4,4'-azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) eldesi.

Kod	ACPC (g)	PCl ₅ (g)	Benzen (mL)	Süre (saat)	Ürün (g)	Verim (% wt.)
NİL-1	3,0012	1,9181	40	1	1,9791	65,94
NİL-2	4,0160	5,9114	50	2	3,3152	82,54
NİL-3	5,1148	3,8143	60	2	3,8760	74,60

2.3. Uç kısımlarında polietilen glikol içeren poliazoester (PAE) sentezi

Literatüre uygun olarak ACPC ile 400 g.mol⁻¹, 600 g.mol⁻¹, 1000 g.mol⁻¹, 1500 g.mol⁻¹ ve 2000 g.mol⁻¹ molekül ağırlıklarına sahip PEG'ler reaksiyona sokularak uç kısımlarında PEG içeren poliazoesterlerin (PAE) sentezi gerçekleştirildi (Öztürk ve Çakmak, 2008). Bu reaksiyon için şilifli bir cam balon içerisine 0.3134 gram (0.0010 mol) ACPC, 2.0257 gram (0.0020 mol) 1000 g.mol⁻¹ mol ağırlığına sahip PEG (PEG-1000), 0.22 mL trietilamin (TEA) ile çözücü olarak 30 mL benzen eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde karışım sağlanarak yapıldı. Reaksiyon sonunda balon muhteviyatı, magnetik karıştırıcı üzerinden kaldırıldı. Muhteviyat içerisinde bulunan çözücünün fazlası rotary evaporatör vasıtasıyla çözültiden uzaklaştırıldı. Ürün bir behere koyulup üzerine hacimce 1:1 oranında petrol eteri / dietil eter karışımı eklendi ve bir baget yardımıyla karıştırıldı. Üzeri alüminyum folyo ile örtüldü. Bir gün buzdolabında bekletilerek ürünün tamamen çökmesi sağlandı. Daha sonra dekante işlemi yapıldı ve ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde 2 gün süreyle kurutuldu. Ürün 1,7227 gram olarak tartıldı ve yüzde verimi ağırlıkça % 73,64 olarak hesaplandı. Reaksiyonda HCl açığa çıkmaktadır. TEA reaksiyonda oluşan HCl'yi tutması amacıyla eklenmektedir. Reaksiyon çizelgesi Şema 2'de gösterildi. Tablo 2'de gösterildiği üzere 400 g.mol⁻¹, 600 g.mol⁻¹, 1500 g.mol⁻¹ ve 2000 g.mol⁻¹ molekül ağırlıklarına sahip PEG'ler kullanılarak da yeni sentezler gerçekleştirildi.



Şema 2. Uç kısımlarında polietilen glikol içeren poliazoester (PAE) sentezi.

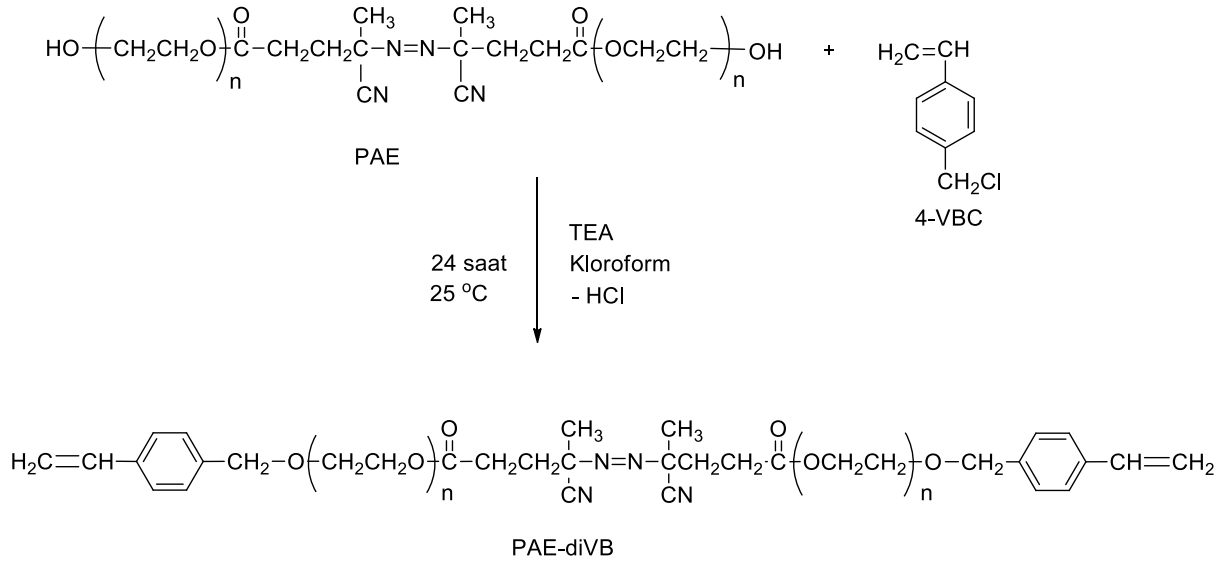
Tablo 2. Uç kısımlarında polietilen glikol içeren poliazoester (PAE) sentezi.

Kod	PEG (g)	ACPC (g)	Trietilamin (mL)	Benzen (mL)	Ürün (g)	Verim (% wt.)
GÜN-1	2,0257 (PEG-1000)	0,3134 (NİL-1)	0,22	30	1,7227	73,64
GÜN-2	2,1517 (PEG-1500)	0,2085 (NİL-1)	0,14	30	1,6925	71,71
GÜN-3	2,0574 (PEG-1000)	0,3216 (NİL-2)	0,22	35	1,6548	69,55
GÜN-4	5,6424 (PEG-2000)	0,4541 (NİL-1)	0,32	70	3,9547	64,86
GÜN-5	2,1935 (PEG-1500)	0,2926 (NİL-2)	0,15	60	1,5076	60,64
GÜN-6	2,6520 (PEG-600)	0,6121 (NİL-2)	0,46	30	2,2660	69,42
GÜN-7	2,3990 (PEG-400)	0,8636 (NİL-2)	0,62	60	2,6670	56,74

Sıcaklık: 25 °C, zaman: 24 saat.

2.4. 4-Vinil benzil son uçlu polietilen glikol içeren poliazoesterin (PAE-diVB) eldesi

Şema 3’de gösterildiği üzere, sentezlenen PAE ile 4-vinil benzil klorürün (4-VBC) tepkimesinden 4-vinil benzil son uçlu polietilen glikol azoesterlerin (PAE-diVB) eldesi yapıldı. Tablo 3’de görüldüğü üzere belirli miktarlarda değişik molekül ağırlıklarındaki polietilen glikol içeren poliazoesterler cam deney tüplerine koyuldu. Üzerlerine belirli miktarlarda kloroform eklenerek çözünme sağlandı. Tüplerin içerisine belli miktarlarda 4-vinil benzil klorür ve meydana gelen HCl’yi tutması amacıyla TEA eklendi. Tüplerin ağzı kauçuk tıplar ile kapatıldı. Manyetik karıştırıcı üzerinde tüplerin içeriklerinin tuz-buz banyosunda 30 dakika sürede karışımları sağlandı. Daha sonra oda sıcaklığında 23 saat 30 dakika sürelerde reaksiyonlar devam ettirildi. Bu süre sonunda tüplerin muhteviyatı hacimce 1:1 oranında petrol eteri / dietil eter karışımı içeren beherlere dökülerek bagetle karıştırıldı. Üzerleri alüminyum folyo ile örtüldü. Bir gün buzdolabında bekletildi. Dekante işlemi yapıldı. Ürünler vakum etüvünde oda sıcaklığında 2 gün süreyle kurutularak tartıldı ve ağırlıkça yüzde verimleri hesaplandı. Tablo 3’de reaksiyon şartları ve ulaşılan verimler gösterildi.



Şema 3. 4-vinil benzil son uçlu poliazoester (PAE-diVB) eldesi.

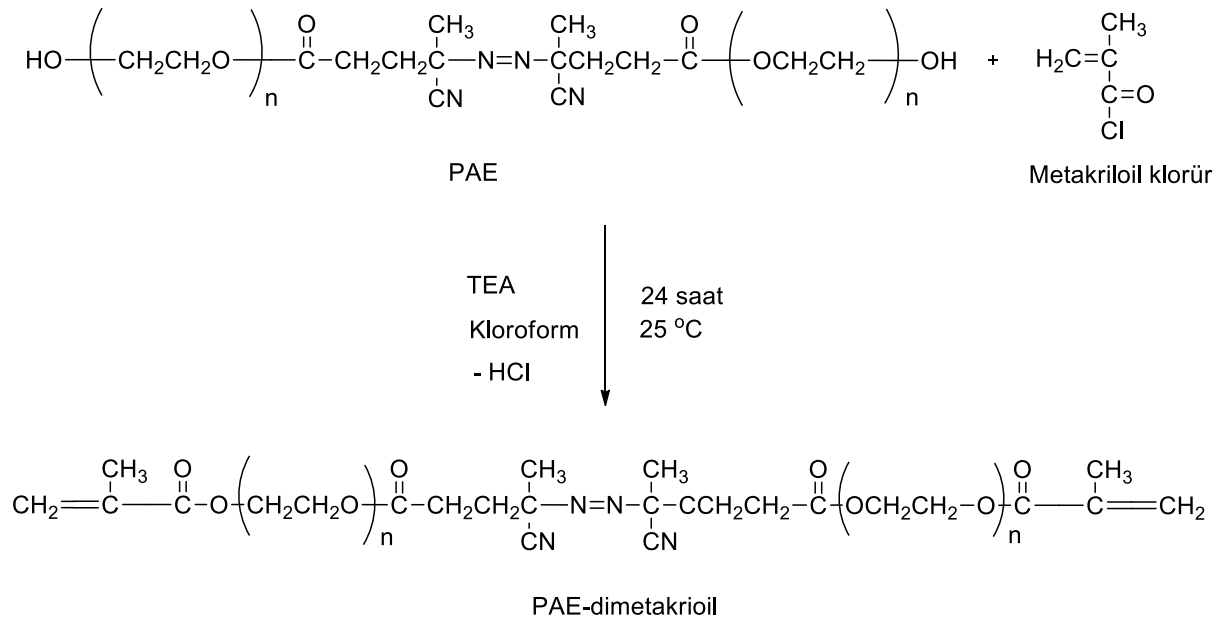
Tablo 3. 4-vinil benzil son uçlu polietilen glikol poliazoester (PAE-diVB) eldesi.

Kod	PAE-400 (g)	PAE-600 (g)	PAE-1000 (g)	PAE-1500 (g)	4-VBC (g)	TEA (mL)	Kloroform (mL)	Süre (saat)	Ürün (g)	Verim (% wt.)
AS-1	0,9462	---	---	---	0,1271	0,11	2	24	0,7697	71,72
AS-2	---	1,2223	---	---	0,1237	0,01	2	24	0,8189	60,83
AS-3	---	---	0,7869	---	0,0915	0,02	1	24	0,4258	48,47
AS-4	---	---	---	0,7050	0,0650	0,02	1	24	0,5021	65,20

Sıcaklık: 25 °C, zaman: 24 saat.

2.5. Metakriloil son uçlu polietilen glikol içeren poliazoesterin (PAE-dimetakrioil) eldesi

Şema 4’de gösterildiği üzere sentezlenen PAE ile metakriloil klorürün tepkimesinden metakriloil son uçlu polietilen glikol azoesterlerin (PAE-dimetakrioil) eldesi yapıldı. Tablo 4’de görüldüğü üzere belirli miktarlarda değişik molekül ağırlıklarındaki polietilen glikol içeren poliazoesterler cam deney tüplerine koyuldu. Üzerlerine belirli miktarlarda kloroform çözücüsü eklenerek karışımların çözünmesi sağlandı. Daha sonra tüplerin içerisine belli miktarlarda metakrioil klorür ve TEA eklendi. Yapılan işlemler Bölüm 2.4.’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Ürünler tartıldı, ağırlıkça yüzde verimleri hesaplandı.

**Şema 4.** Metakriloil son uçlu poliazoester (PAE-dimetakrioil) eldesi.

Tablo 4. Metakrioil son uçlu polietilen glikol poliazoester (PAE-dimetakrioil) eldesi.

Kod	PAE-400 (g)	PAE-600 (g)	PAE-1000 (g)	PAE-1500 (g)	Metakrioil klorür (g)	TEA (mL)	Kloroform (mL)	Ürün (g)	Verim (%wt.)
AN-1	0,7680	---	---	---	0,1045	0,04	2	0,5286	60,58
AN-2	---	1,0323	---	---	0,1254	0,04	2	0,7654	66,11
AN-3	---	---	0,6139	---	0,0244	0,03	1	0,4236	66,36
AN-4	---	---	---	0,6061	0,0122	0,02	1	0,4954	80,12

Sıcaklık: 25 °C, zaman: 24 saat.

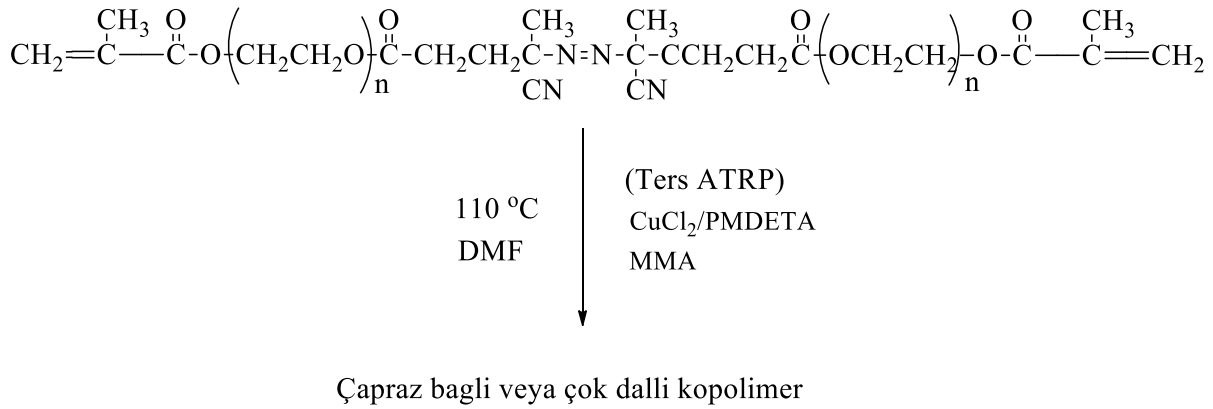
2.6. İki ucu 4-vinil benzil poliazoester (PAE-diVB) ve metil metakrilat (MMA) kullanılarak ters atom transfer radikal polimerizasyonu (TATRP) ile çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi

Ters atom radikal transfer polimerizasyon (TARTP) mekanizmasına uygun olarak Tablo 5’de görüldüğü gibi belirli miktarlardaki PAE-diVB, bakır-II-klorür (CuCl_2), N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamin (PMDETA), metil metakrilat (MMA) çözücü olarak da N,N-dimetilformamid (DMF) ayrı ayrı cam deney tüpleri içerisine konuldu. İnert ortam sağlamak amacıyla tüp muhteviyatları bir iğne yardımıyla 2-3 dakika sürede azot (N_2) gazından geçirildi. Tüplerin ağzı kapatıldıktan sonra tüpler 110 °C sıcaklığındaki yağ banyosuna yerleştirilerek 45 dakikada polimerizasyonun yapılması sağlandı. Polimerizasyon sonunda tüp içerikleri beherlerdeki yaklaşık 10 katı metanol içerisine dökülerek çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimer çöktürüldü. Üzerleri alüminyum folyo ile örtüldü. Bir gün buzdolabında bekletildi. Daha sonra dekante işlemi yapıldı ve kopolimer oda sıcaklığında vakum etüvünde 2 gün süreyle kurutuldu. Sentezlenen kopolimerlerden yaklaşık 0.1 g alınarak 20 mL asetonda 25 °C sıcaklığında 2 saat bekletildikten sonra tartılarak şişme değerleri (q_v) aşağıdaki formüle göre hesaplandı (Collins ve ark., 1973; Hamurcu ve Baysal, 1993; Hazer ve Baysal, 1986). Kopolimerizasyon sentez yolu Şema 5’de gösterildi. Kopolimerizasyon şartları ve verimler Tablo 5’de verildi.

$$q_v = \frac{m_{\text{şişmiş polimer}}}{m_{\text{kuru polimer}}}$$

$m_{\text{şişmiş polimer}}$: Şişmiş polimerin kütlesi

$m_{\text{kuru poimer}}$: Kuru polimerin kütlesi



Şema 5. PAE-diVB ve MMA kullanılarak TATRP ile çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi.

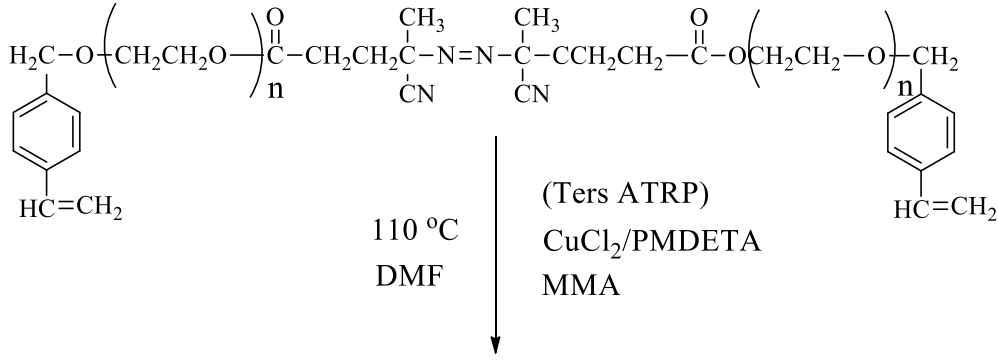
Tablo 5. PAE-diVB ve MMA kullanılarak TATRP yöntemiyle çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi.

Kod	PAE- diVB- 400 (g)	PAE- diVB- 600 (g)	PAE- diVB- 1000 (g)	PAE- diVB- 1500 (g)	PMD ETA (mL)	CuCl ₂ (g)	DMF (mL)	MMA (g)	Ürün (g)	Verim (%wt.)	q _v
HF-1	0,1010	---	---	---	0,02	0,0129	3	2,8033	1,1089	38,20	4,72
HF-2	---	0,1003	---	---	0,02	0,0091	2	2,1025	0,8083	36,69	5,03
HF-3	---	---	0,1013	---	0,01	0,0066	1	1,4016	0,9836	65,44	4,29
HF-4	---	---	---	0,1118	0,01	0,0035	1	0,7008	0,4735	58,26	4,49

Süre: 45 dakika, sıcaklık: 110 °C.

2.7. İki ucu metakrioil poliazoester (PAE-dimetakrioil) ve metil metakrilat (MMA) kullanılarak ters atom transfer radikal polimerizasyonu (TATRP) ile çapraz bağlı ve çok dallı kopolimerin sentezi

TARTP mekanizmasına uygun olarak Tablo 6’da görüldüğü gibi belirli miktarlardaki PAE-dimetakrioil, CuCl₂, PMDETA, MMA çözücü olarak da DMF cam deney tüpler içerisine konuldu. İşlemler Bölüm 2.6.’da anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentezlenen kopolimerlerin q_v değerleri hesaplandı. Polimerizasyon Şema 6’da gösterildi. Reaksiyon şartları ve alınan verimler Tablo 6’da verildi.



Çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimer

Şema 6. PAE-dimetakrioil ve MMA kullanılarak TATRP ile çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerlerin sentezi.

Tablo 6. PAE-dimetakrioil ve MMA kullanılarak TATRP ile çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerlerin sentezi.

Kod	PAE- dimeta krioil- 400 (g)	PAE- dimeta krioil- 600(g)	PAE- dimeta krioil- 1000(g)	PAE- dimeta krioil- 1500(g)	PMD ETA (mL)	CuCl ₂ (g)	DMF (mL)	MMA (g)	Ürün (g)	Verim (%wt.)	q _v
MÇ-1	0,1075	---	---	---	0,02	0,0127	3	2,4028	1,0686	42,56	5,99
MÇ-2	---	0,1193	---	---	0,02	0,0094	2	1,8021	0,9938	51,72	5,92
MÇ-3	---	---	0,1041	---	0,01	0,0069	2	1,2014	0,7987	61,17	6,36
MÇ-4	---	---	---	0,1041	0,01	0,0037	1	0,6007	0,3696	52,44	6,29

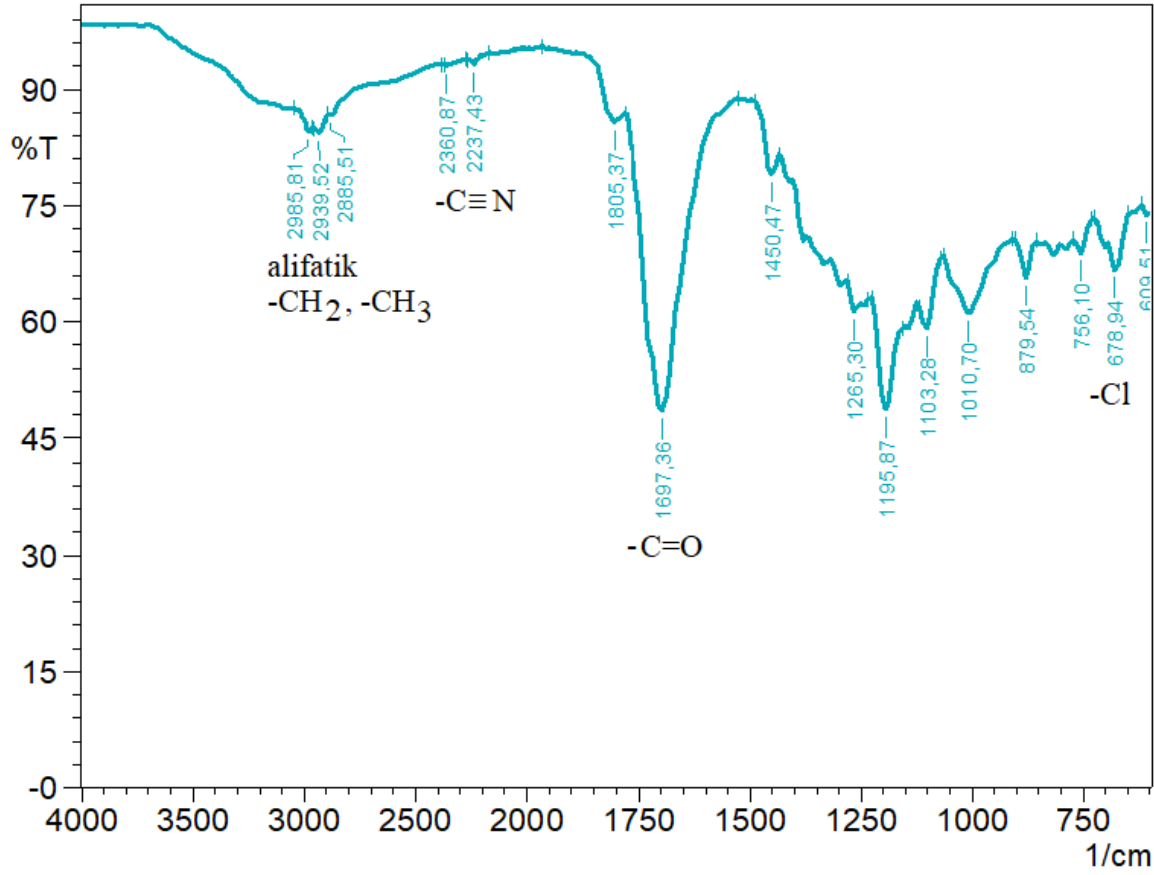
Süre: 40 dakika, sıcaklık: 110 °C.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. ACPC eldesi

ACPA ve PCl₅ kullanılarak benzen çözücüsünde ACPC sentezlendi (Öztürk ve Çakmak, 2008; Ueda ve Nagai, 1984). Gerçekleştirilen üç sentez sonucunda sırasıyla 1,9791, 3,3152 ve 3,8760 gram ACPC elde edildi. Ağırlıkça yüzde verim % 65,94 ile % 82,54 arasındaydı. Tablo 1'deki NİL-2 kodlu

ACPC bileşiğinin Şekil 1’de görülen FT-IR (Shimadzu IRAffinity 1 spektrometresi, 600-4000 cm^{-1} , ATR) spektrumunda, 2986-2886 cm^{-1} ’de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ pikleri, 2237 cm^{-1} ’de $-\text{CN}$ pikleri, 1697 cm^{-1} ’de $-\text{C}=\text{O}$ pikleri ve 679 cm^{-1} ’de $-\text{Cl}$ pikleri görülmektedir.

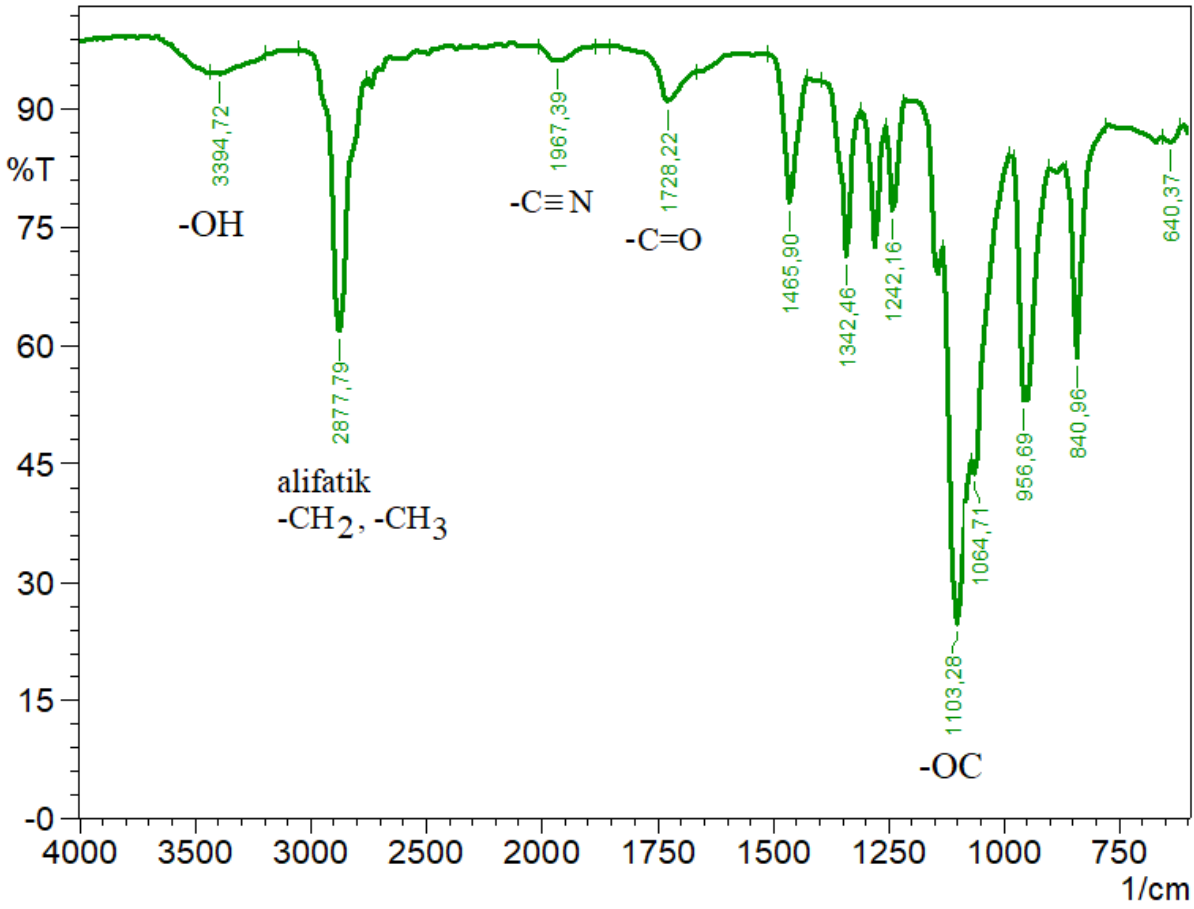


Şekil 1. 4,4'-azobis(4-siyano pentanoil klorür) (ACPC) bileşiğinin FT-IR spektrumu (Tablo 1’deki NİL-2 kodlu).

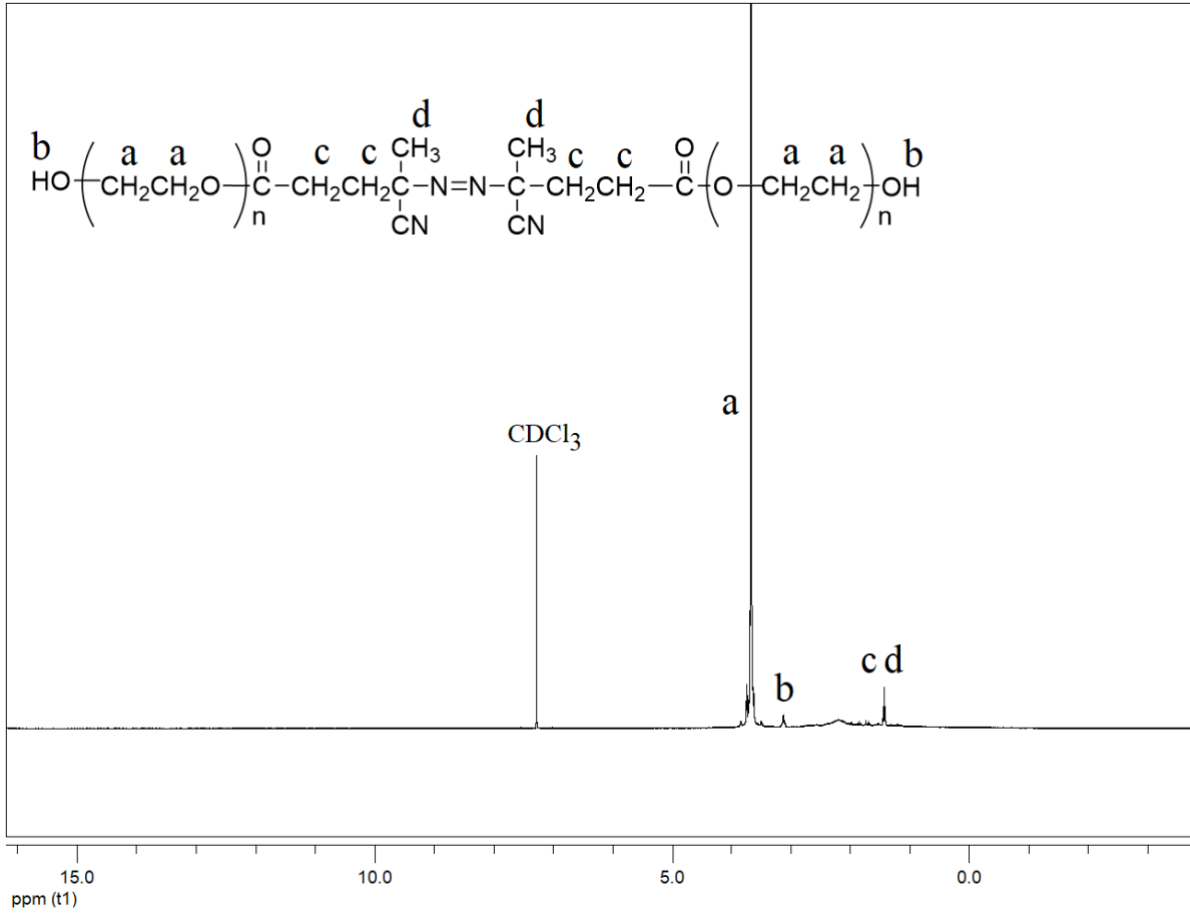
3.2. Polietilen glikol poliazoester (PAE) sentezi

ACPC ve 400 g.mol^{-1} , 600 g.mol^{-1} , 1000 g.mol^{-1} , 1500 g.mol^{-1} ve 2000 g.mol^{-1} molekül ağırlıklarına sahip PEG’lerin etkileşiminden 24 saatte oda sıcaklığında PAE eldesi yapıldı (Öztürk ve Çakmak, 2008). Yüzde verim ağırlıkça % 73,64 ile % 56,74 arasında bulundu. En fazla verime 1000 g.mol^{-1} molekül ağırlığına sahip PEG ve 30 mL benzen kullanıldığında erişildi. En az verim ise 400 g.mol^{-1} molekül ağırlığına sahip PEG ve 60 mL benzen kullanıldığında görüldü. Tablo 2’deki GÜN-5 kodlu PAE polimerinin Şekil 2’de görülen FT-IR spektrumunda, 3395 cm^{-1} ’de $-\text{OH}$ piki, 2878 cm^{-1} ’de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ pikleri, 1967 cm^{-1} ’de $-\text{CN}$ pikleri, 1728 cm^{-1} ’de $-\text{C}=\text{O}$ pikleri ve 1103 cm^{-1} ’de eterik $-\text{OC}$ pikleri görülmektedir. Tablo 2’deki GÜN-5 kodlu PAE polimerinin Şekil 3’de görülen $^1\text{H-NMR}$ (Bruker Ultra Shield Plus, ultra-long hold time 400 MHz NMR spektrometresi,

çözücü: CDCl_3) spektrumunda, 7,3 ppm'de CDCl_3 piki, 3,7 ppm'de PEG biriminin $-\text{OCH}_2$ grubuna ait proton piki, 3,1 ppm'de PEG biriminin $-\text{OH}$ grubuna ait proton piki ve 1,5 ppm'de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ gruplarının proton pikleri görülmektedir.



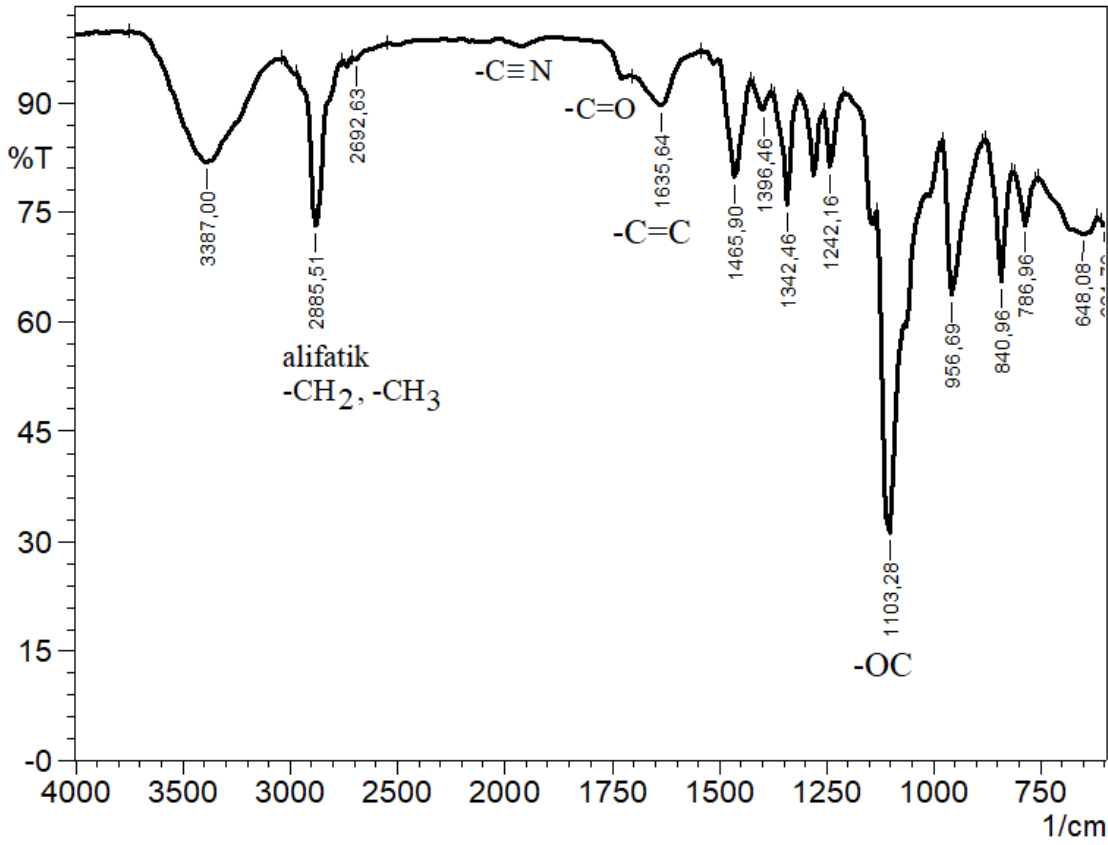
Şekil 2. Uç kısımlarında polietilen glikol içeren poliazoester (PAE) polimerinin FT-IR spektrumu (Tablo 2'deki GÜN-5 kodlu).



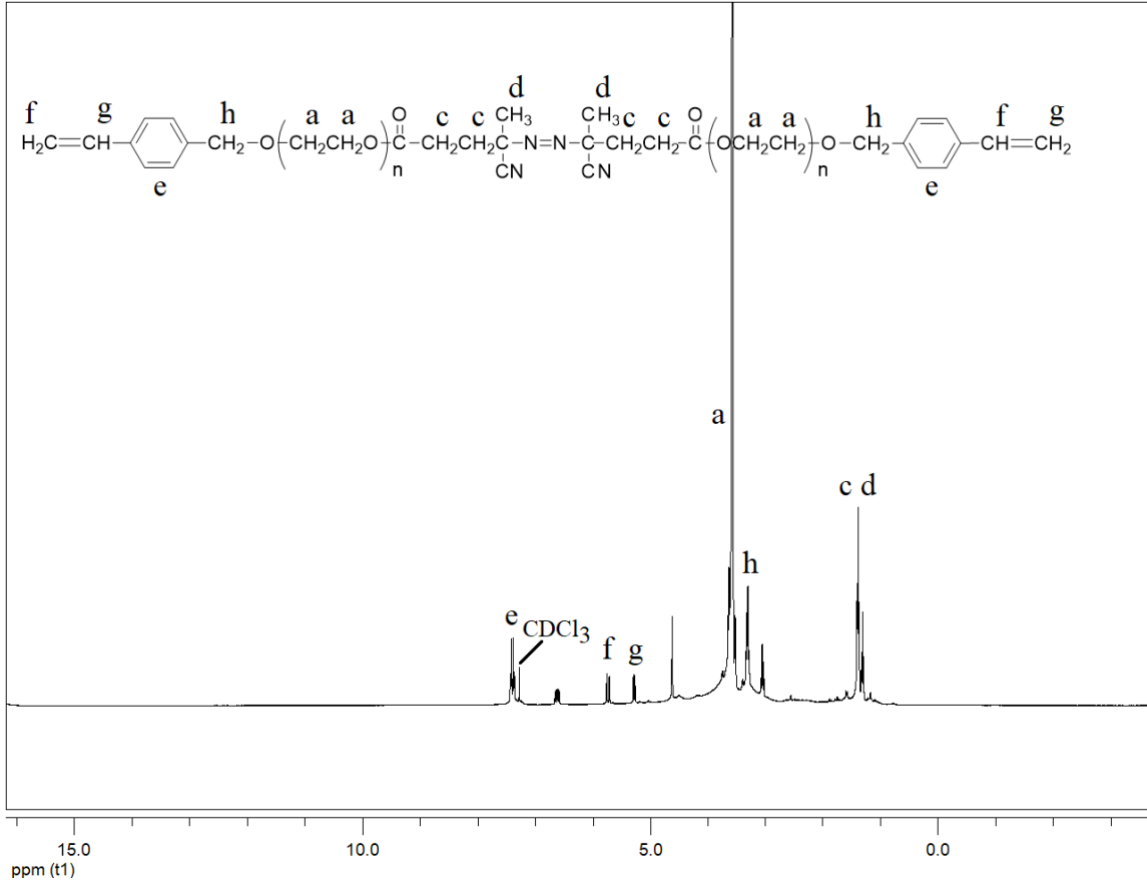
Şekil 3. Uç kısımlarında polietilen glikol içeren poliazoester (PAE) polimerinin ¹H-NMR spektrumu (Tablo 2’deki GÜN-5 kodlu).

3.3. PAE-diVB eldesi

PAE ile 4-VBC tepkimesinden PAE-diVB sentezi 24 saat sürede kloroform çözücüsü içerisinde yapıldı. Yüzde verim ağırlıkça % 71,72 ile % 48,47 arasında hesaplandı. En fazla verime 400 g.mol⁻¹ molekül ağırlığına sahip PEG’den sentezlenen PAE kullanıldığında erişildi. En az verim ise 1000 g.mol⁻¹ molekül ağırlığına sahip PEG’den sentezlenen PAE kullanıldığında elde edildi. Tablo 3’deki AS-4 kodlu PAE-diVB polimerinin Şekil 4’de görülen FT-IR spektrumunda, 2886-2693 cm⁻¹’de alifatik -CH₂ ve -CH₃ pikleri, 1960 cm⁻¹’de -CN pikleri, 1735 cm⁻¹’de -C=O pikleri, 1636 cm⁻¹’de -C=C pikleri ve 1103 cm⁻¹’de eterik -OC pikleri görülmektedir. Tablo 3’deki AS-4 kodlu PAE-diVB polimerinin Şekil 5’de görülen ¹H-NMR spektrumunda, 7,4 ppm’de aromatik -CH proton piki, 7,3 ppm’de CDCl₃ piki, 5,8 ve 5,3 ppm’de uçlardaki divinil benzil birimlerine ait -CH=CH₂ (vinil) gruplarının proton pikleri, 3,6 ppm’de PEG biriminin -OCH₂ grubuna ait proton piki, 3,3 ppm’de aromatik halkaya bağlı -OCH₂ grubuna ait proton piki ve 1,4 ppm’de alifatik -CH₂ ve -CH₃ gruplarının proton pikleri görülmektedir.



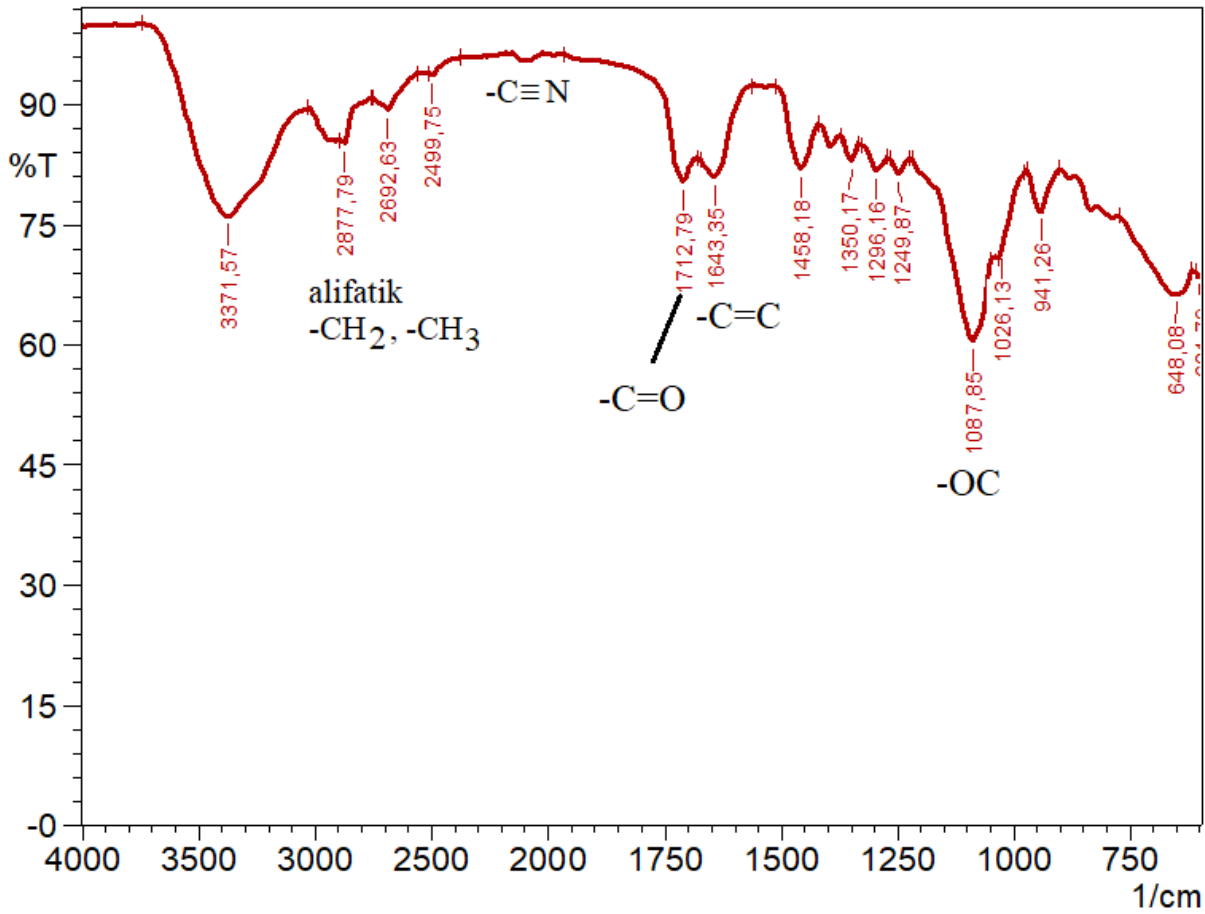
Şekil 4. 4-vinil benzil son uçlu polietilen glikol poliazoester (PAE-diVB) polimerinin FT-IR spektrumu (Tablo 3'deki AS-4 kodlu).



Şekil 5. 4-vinil benzil son uçlu polietilen glikol poliazoester (PAE-diVB) polimerinin ^1H -NMR spektrumu (Tablo 3'deki AS-4 kodlu).

3.4. PAE-dimetakrioil eldesi

PAE ile metakriloil klorürün 25 °C ve 24 saatteki reaksiyonundan PAE-dimetakrioil elde edildi. Yüzde verim ağırlıkça % 80,12 ile % 60,58 arasında bulundu. Verimlerin nispeten yüksek olduğu kabul edilebilir. En fazla verime 1500 g.mol⁻¹ molekül ağırlığına sahip PEG'den sentezlenen PAE ile metakriloil klorür kullanıldığında erişildi. En az verim ise 400 g.mol⁻¹ molekül ağırlığına sahip PEG'den sentezlenen PAE ile metakriloil klorür kullanıldığında elde edildi. Tablo 4'deki AN-2 kodlu PAE-dimetakrioil polimerinin Şekil 6'da görülen FT-IR spektrumunda, 2878-2693 cm⁻¹'de alifatik -CH₂ ve -CH₃ pikleri, 2090 cm⁻¹'de -CN pikleri, 1713 cm⁻¹'de -C=O pikleri, 1643 cm⁻¹'de -C=C pikleri ve 1088 cm⁻¹'de eterik -OC pikleri görülmektedir.

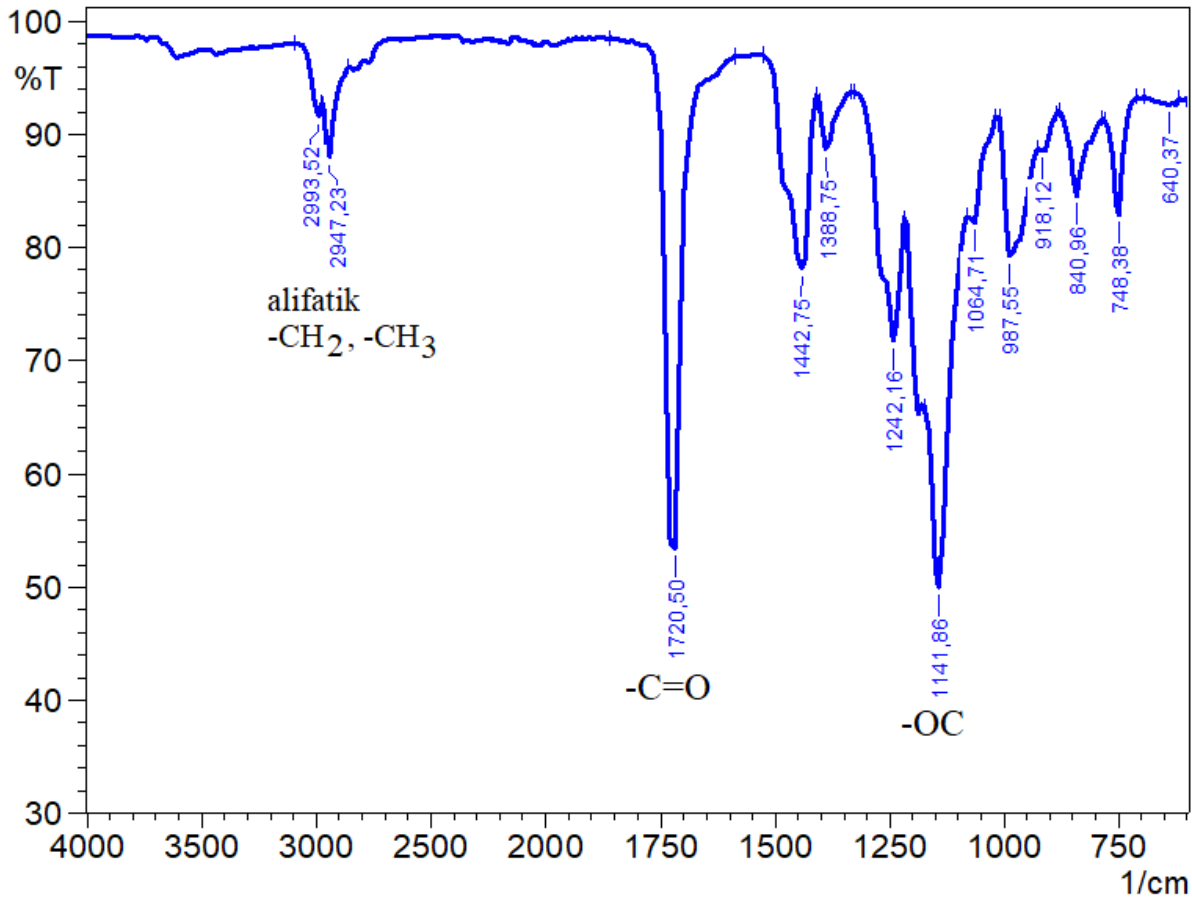


Şekil 6. Metakriloil son uçlu polietilen glikol poliazoester (PAE-dimetakrioil) polimerinin FT-IR spektrumu (Tablo 4'deki AN-2 kodlu).

3.5. PAE-diVB ve MMA kullanılarak TATRP ile çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi

PAE-diVB ve MMA kullanılarak TATRP yöntemiyle 110 °C'de çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi gerçekleştirildi. Azo grupları TATRP yöntemine uygun olarak radikal uçlar oluşturmak için ayrılmaya devam eder ve PAE-diVB bir vinil makro monomer olduğundan kendisi de polimerizasyona katıldığından aşırı dallanmış yapı, polimerizasyon ilerledikçe yavaş yavaş çapraz bağlı parçalara dönüşür. Yüzde verim ağırlıkça % 65,44 ile % 36,69 arasında bulundu. En fazla verime PAE-diVB-1000 ve MMA kullanıldığında erişildi. En az verim ise PAE-diVB-400 ve MMA kullanıldığında elde edildi. Sentezlenen kopolimerlerin q_v değerleri 5,03 ile 4,29 arasında bulundu. Tablo 5'deki HF-4 kodlu yöntemiyle çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin Şekil 7'de görülen FT-IR spektrumunda, 2994-2947 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ pikleri, 1721 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{O}$ pikleri ve 1142 cm^{-1} 'de eterik $-\text{OC}$ pikleri görülmektedir.

Kopolimerin 1721 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin şiddeti (Şekil 7) kendisini oluşturan PAE-diVB'in karbonil pikinin şiddetinden (Şekil 4) daha fazla olduğu görülmektedir. Bu yapıya karbonil gruplarına sahip MMA birimlerinin girdiğini ispatlamaktadır. Kopolimerin Şekil 7'deki FT-IR spektrumunda $-\text{C}=\text{C}$ bağlarının pikleri görülmemektedir. Oysaki kendisini oluşturan PAE-diVB'in Şekil 4'deki FT-IR spektrumunda $-\text{C}=\text{C}$ bağlarının pikleri görülmektedir. Kopolimerin spektrumunda vinil bağlarının pikinin kaybolması kopolimerizasyonun başarılı olduğunun diğer bir ispatıdır. PAE-diVB aynı zamanda bir makro vinil monomer olduğundan kendisi de MMA ile birlikte vinil monomer olarak kopolimerizasyona katılmaktadır. Kopolimerin spektrumunda vinil bağlarının pikinin gözükmemesi ortamda PAE-diVB'in kalmadığının bir göstergesi kabul edilebilir. Kopolimerlerin q_v değerlerinden kendi kütlelerinin yaklaşık 5 katı kadar çözücü absorpladıkları görülmektedir.

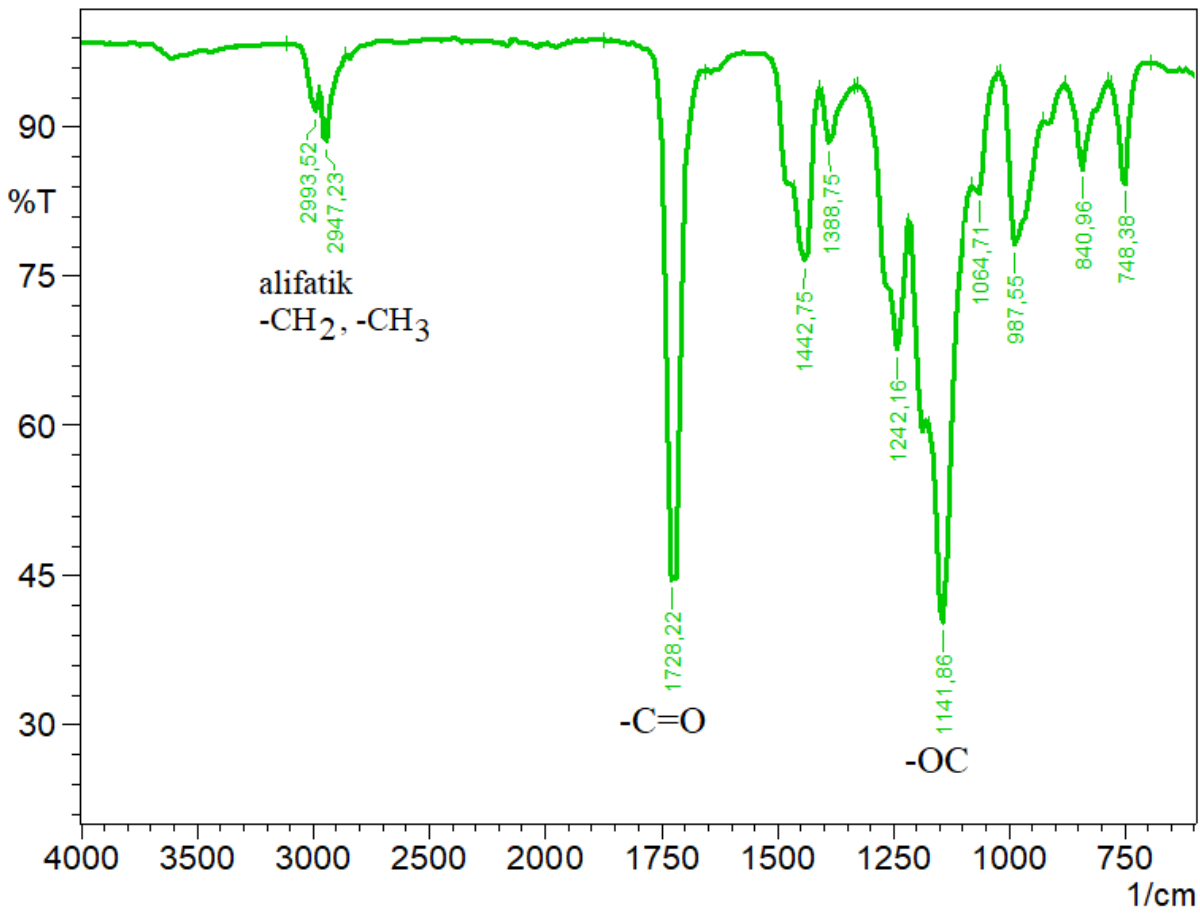


Şekil 7. PAE-diVB ve MMA kullanılarak TATRP ile sentezlenen çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin FT-IR spektrumu (Tablo 5’deki HF-4 kodlu).

3.6. PAE-dimetakrioil ve MMA kullanılarak TATRP ile çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi

PAE-dimetakrioil ve MMA kullanılarak TATRP yöntemiyle 110 °C’de çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin sentezi gerçekleştirildi. Yüzde verim ağırlıkça % 61,17 ile % 42,56 arasında bulundu. En fazla verime PAE-dimetakrioil ve MMA kullanıldığında erişildi. En az verim ise PAE-dimetakrioil ve MMA kullanıldığında elde edildi. Bu durum PAE-diVB kullanılarak sentezlenen çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerinki ile aynı olup uyum göstermektedir. PAE-dimetakrioil ve MMA kullanılarak sentezlenen kopolimerlerin q_v değerleri 6,36 ile 5,92 arasında bulundu. Kopolimerlerin q_v değerlerinden kendi kütlelerinin yaklaşık 6 katı kadar çözücü absorpladıkları görülmektedir. PAE-dimetakrioil kullanılarak sentezlenen kopolimerlerin q_v değerleri PAE-diVB kullanılarak sentezlenen kopolimerlerin q_v değerlerinden daha fazla olduğu görülmektedir. Dolayısıyla PAE-dimetakrioil kullanılarak sentezlenen kopolimerlerin PAE-diVB kullanılarak sentezlenenden daha fazla çözücü absorpladığı sonucuna varılmaktadır. Tablo 6’daki MÇ-2 kodlu yöntemiyle çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin Şekil 8’de görülen FT-IR spektrumunda, 2994-

2947 cm^{-1} 'de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ pikleri, 1728 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{O}$ pikleri ve 1142 cm^{-1} 'de eterik $-\text{OC}$ pikleri görülmektedir. Kopolimerin 1728 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin şiddeti (Şekil 8) kendisini oluşturan PAE-dimetakrioilin karbonil pikinin şiddetinden (Şekil 6) daha fazla olduğu için yapıya karbonil gruplarına sahip MMA birimlerinin girdiği söylenebilmektedir. Ayrıca sentezlenen kopolimerin spektrumunda vinil bağlarının pikinin kaybolması kopolimerizasyonun başarılı olduğunun diğer bir göstergesi kabul edilebilir. PAE-dimetakrioil bir makro vinil monomer olduğundan kendisi vinil monomer olarak kopolimerizasyona uğramaktadır. Dolayısıyla PAE-diVB'in kopolimerizasyonunda olduğu gibi PAE-dimetakrioil'in de kendi kendine kopolimerizasyonu (self-copolymerization) (Öztürk ve Hazer, 2010) mümkün olabilmektedir.



Şekil 8. PAE-dimetakrioil ve MMA kullanılarak TATRP ile sentezlenen çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimerin FT-IR spektrumu (Tablo 6'daki MÇ-2 kodlu).

4. Sonuçlar

Bu çalışmada RATRP yöntemi kullanılarak PEG ve PMMA bloklarını içeren çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimerlerin sentezi gerçekleştirildi. Yapılan çeşitli karakterizasyonlar çok dallı ya da çapraz bağlı kopolimerlerin sentezi ispatlamaktadır. Çapraz bağlı ya da çok dallı kopolimer elde

etmek için kullanılan bu yöntem basit, etkili ve nispeten yüksek verimle sonuçlanmaktadır. Çok güvenilir ve pratik bir yöntem olan q_v 'nin hesaplanması, çapraz bağlı polimer oluşumunu doğrulamak için uygulanabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (proje numarası: FEN-BAP-C-250221-11).

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Öztürk, T., and Çakmak, İ. (2008). Synthesis of poly(ethylene glycol-b-styrene) block copolymers by reverse atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Research*, 15, 241-247.
- Wang, J. S., and Matyjaszewski, K. (1995). Controlled/"living" radical polymerization. halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process. *Macromolecules*, 28, 7901-7910.
- Savaş, B., and Öztürk, T. (2023). Synthesis and characterization of poly(epichlorohydrin-g-4-vinylbenzyl-g-methyl methacrylate) graft copolymer by combination of ROP, RAFT, and ATRP technics. *Journal of Polymer Research*, 30:211.
- Öztürk, T., Yavuz, M., Gökteş, M., and Hazer, B. (2016). One-step synthesis of triarm block copolymers by simultaneous atom transfer radical and ring opening polymerization. *Polymer Bulletin*, 73, 1497-1513.
- Tunca, U., Erdogan, T., and Hizal, G. (2002). Synthesis and characterization of well-defined ABC-type triblock copolymers via atom transfer radical polymerization and stable free-radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40, 2025-2032.
- Meyvacı, E., Çatıker, E., and Öztürk, T. (2023). Synthesis and Characterization of Poly(β -Propiolactone)-b-Poly(methyl methacrylate) Tri-arm Block Copolymer Using Atom Transfer Radical Polymerization, *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi / The Black Sea Journal of Sciences*, 13(3), 882-893.
- Ruzette, A. V., and Leibler, L. (2005). Block copolymers in tomorrow's plastics. *Nature Materials*, 4, 19-31.

- Altintas, O., Tunca, U., and Barner-Kowollik, C. (2011). Star and miktoarm star block (co)polymers via self-assembly of ATRP generated polymer segments featuring Hamilton wedge and cyanuric acid binding motifs. *Polymer Chemistry*, 2, 1146-1155.
- Meyvacı, E., and Öztürk T. (2022). Modification of poly(styrene-co-acrylonitrile) with tetrazine by Inverse Electron Demand Diels-Alder Reaction. *ChemistrySelect*, 7, e202200668.
- Öztürk, T., and Türkoğlu, H. (2022). Synthesis and characterization of the graft copolymer including poly β -butyrolactone and polyvinyl chloride by ring-opening polymerization and "click" chemistry. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 59, 871-878.
- Öztürk, T., and Cavicchi, C. A. (2018). Synthesis and characterization of poly(epichlorohydrin-g- ϵ -caprolactone) graft copolymers by "click" chemistry. *Journal of Polymer Materials*, 35, 209-220.
- Yigit, N. C., Hizal, G., and Tunca, U. (2018). A powerful tool for preparing peripherally post-functionalized multiarm star block copolymer. *Polymer Bulletin*, 75, 3523-3538.
- Dag, A., Aydın, M., Durmaz, H., Hizal, G., and Tunca, U. (2012). Various polycarbonate graft copolymers via Diels-Alder click reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 4476-4483.
- Öztürk, T., and Hazer, B. (2010). Synthesis and characterization of a novel macromonomer initiator for reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT). Evaluation of the polymerization kinetics and gelation behaviors, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47, 265-272.
- Çolakoglu, G. N., Çatiker, E., Öztürk, T., and Meyvacı, E. (2022). Synthesis and characterization of brush-type poly β -alanine-grafted polymethyl methacrylate using "grafting through" method, *Chemical Papers*, 76, 869-878.
- Öztürk, T., Savaş, B., Meyvacı, E., Kılıçlıoğlu, A., and Hazer, B. (2020). Synthesis and characterization of the block copolymers using the novel bifunctional initiator by RAFT and FRP technics: Evaluation of the primary polymerization parameters. *Journal of Polymer Research*, 27, 76.
- Xie, M., Dang, J., Han, H., Wang, W., Liu, J., He, X., and Zhang, Y. (2008). Well-defined brush copolymers with high grafting density of amphiphilic side chains by combination of ROP, ROMP, and ATRP. *Macromolecules*, 41, 9004-9010.
- Savaş, B., Çatiker, E., Öztürk, T., and Meyvacı, E. (2021). Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate-g- α -methyl- β -alanine) copolymer using "grafting through" method. *Journal of Polymer Research*, 28, 194.
- Hazer, B., Ayas, A., Beşirli, N., Saltek, N., and Baysal, B. M. (1989). Preparation of ABCBA-type block copolymers by use of macro-initiators containing peroxy and azo groups. *Die Makromolekulare Chemie*, 190, 1987-1996.
- Hazer, B., (1992.) New macromonomeric initiators (macro-inimers). II. Gelation in the bulk polymerization of styrene with macroinimers. *Die Makromolekulare Chemie*, 193, 1081-1086.
- Çakmak, I., Hazer, B., and Yagci, Y. (1991). Polymerization of acrylamide by the redox system Ce (IV)-polyethylene glycol with azo groups. *European Polymer Journal*, 27, 101-103.
- Hazer, B., Erdem, B., and Lenz, R. W. (1994). Styrene polymerization with some new macro or macromer initiators having PEG units. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32, 1739-1746.
- Yıldız, U., Hazer, B., and Tauer, K. (2012). Tailoring polymer architectures with macromonomer azoinitiators. *Polymer Chemistry*, 3, 1107-1118.
- Neugebauer, D., Zhang, Y., Pakula, T. (2006). Gradient graft copolymers derived from PEO-based macromonomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, 1347-1356.
- Ueda, A., and Nagai, S. (1984). Block copolymers derived from azobiscyanopentanoic acid. IV. Synthesis of a polyamide-polystyrene block copolymer, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 22, 1611-1621.
- Collins, E. A., Bares, J., and Billmeyer, F. W. Jr. (1973). Experiments in Polymer Science. John Wiley and Sons: New York.
- Hamurcu, E., and Baysal, B. M. (1993). Interpenetrating polymer networks of poly(dimethylsiloxane): 1. Preparation and characterization. *Polymer*, 34, 5163-5167.
- Hazer, B., and Baysal, B. M. (1986). Preparation of block copolymers using a new polymeric peroxy carbamate. *Polymer*, 27, 961-968.