

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POSS ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN FOTO-“CLICK” TEPKİMESİYLE
HAZIRLANMASI VE ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İrem ARSLAN

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

OCAK 2016

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POSS ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN FOTO-“CLICK” TEPKİMESİYLE
HAZIRLANMASI VE ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İrem ARSLAN
(135101004)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

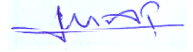
Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN

OCAK 2016

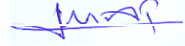
Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 135101004 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **İREM ARSLAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**POSS ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN FOTO-“CLICK” TEPKİMESİYLE HAZIRLANMASI VE ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**
Yalova Üniversitesi



.....

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**
Yalova Üniversitesi



.....

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN
Yalova Üniversitesi



.....

Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL
Bezmiâlem Vakıf Üniversitesi



.....

Teslim Tarihi : **18 Aralık 2015**
Savunma Tarihi : **19 Ocak 2016**

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle çalışmamın her aşamasında beni bilgilendiren ve yaptığım çalışmanın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği olan danışman hocam sayın Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e, çalışma süresince her türlü desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Elif Öz ve Serhat Oran'a ve aynı laboratuvarı paylaştığım ekip arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Jüri üyelerim sayın Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL ve Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince, her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili babam İbrahim Arslan, annem Münevver Arslan ve ablam Selcan Arslan Özçolak' a ve son olarak değerli dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma 112T528 nolu TUBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

Ocak 2016

İrem ARSLAN
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1 Nanokompozit Malzemeler	3
2.2 Nanodolgular	4
2.2.1 Nanokiller.....	5
2.2.2 Karbon nanotüpler.....	7
2.2.3 POSS (Polihedral oligomerik silseskuoksan)	10
2.2.4 Polimer Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri.....	18
2.2.5 Polimer Nanokompozitlerin Yanmazlık Özellikleri	20
2.3 Click Kimyası.....	22
2.4 Click Kimyası Tepkimelerinin Sınıflandırılması	23
2.4.1.1 Huisgen tipi 1,3-dipolar halka katılma tepkimeleri.....	23
2.4.1.2 Nükleofilik halka açılmaları.....	25
2.4.1.3 Diels-Alder tepkimeleri.....	25
2.4.1.4 Tiyol-Alken tepkimeleri	26
2.4.2 CuAAC “Click” Kimyası Tepkimesinin Olumsuz Yönleri	26
2.4.3 CuAAC Click Kimyasında Kullanılan Katalizör Sistemleri.....	27
2.4.4 Fotokimyasal CuAAC “Click” Kimyası	29
2.4.5 CuAAC “Click” Kimyasının Kullanıldığı Yerler	31
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	33
3.1 Malzemeler.....	33
3.2 Cihazlar	33
3.3 Alkin Fonksiyonlu Üç Kollu Çekirdek Yapısının Sentezi	34
3.4 Azit Fonksiyonlu Sekiz Kollu Çekirdek Yapısının Sentezi (Azido-POSS).....	34
3.5 Azit Fonksiyonlu Trimetilolpropan Trigliserid Eter’in Sentezi (TMTGE-N ₃). 35	
3.6 Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle çapraz-bağlı polimerlerin sentezi	35
3.7 Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle hibrit polimerlerin sentezi	35
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
5. TARTIŞMA	43
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ.....	51

KISALTMALAR

AIBN	: Azobis(izobütiro)nitrit
ASTM	: American Society for Testing and Materials
ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
CuAAC	: Bakır (I) katalizörlü azit-alkin dipolar siklokatılma tepkimesi
Cu(I)Br₂	: Bakır (I) bromür
Cu(I)Cl	: Bakır (I) klorür
Cu(II)Cl	: Bakır (II) klorür
Cu(I)I	: Bakır (I) iyodür
Cu(II)Br₂	: Bakır (II) bromür
Cu(II)SO₄	: Bakır (II) sülfat
CaCO₃	: Kalsiyum karbonat
ÇDNT	: Çok duvarlı karbon nano tüp
Co	: Kobalt
DMF	: Dimetilformamid
DMPA	: 2,2-Dimetoksi-2-fenil asetofenon
DMSO	: Dimetil sülfoksit
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
¹H-NMR	: Hidrojen nükleer manyetik rezonans
HDT	: Isıl bozunma sıcaklığı
i-PP	: İzotaktik polipropilen
KNT	: Karbon nano tüp
KOH	: Potasyum hidroksit
K₂CO₃	: Potasyum karbonat
M_n	: Sayıcı ortalama molekül ağırlığı
Ni	: Nikel
NaN₃	: Sodyum azit
Na₂SO₄	: Sodyum sülfat
NaOH	: Sodyum hidroksit
PMDETA	: <i>N,N,N',N'',N'''</i> - pentametildietilentriamin
PCI	: Poly(ϵ - kaprolakton
PDI	: Polidispersite indeksi
PSt	: Polistiren
POSS	: Polihedral oligomerik silseskuoksan
ROP	: Halka açılması polimerizasyonu
SiO₂	: Silika
T_d	: Bozunma sıcaklığı
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik analiz
TDNT	: Tek duvarlı karbon nano tüp
TTE	: Trimetilolpropan triglisidil eter
TMTGE	: Trimetilolpropan triglisidil eter
ZnO	: Çinko oksit

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Nanopartiküllerin matris içinde ayrılma ve dağılma şeması [1]	1
Şekil 2.1 : Farklı boyutlara sahip nanodolgu çeşitleri	4
Şekil 2.2 : Nanokil dolgulu polimerik kompozitlerde gözlenen olası yapılar	6
Şekil 2.3 : Grafen düzleminin silindir şeklinde sarılarak elde edilen karbon nanotüp şeması [4]	7
Şekil 2.4 : Tek (A) ve çok duvarlı (B) karbon nanotüpler	8
Şekil 2.5 : Tek duvarlı karbon nanotüplerin farklı tipleri	9
Şekil 2.6 : Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS) molekülü	11
Şekil 2.7 : POSS molekülünün çeşitli kafes yapıları	11
Şekil 2.8 : Farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS moleküllerinin polimerlerle birleştirilmesi	12
Şekil 2.9 : POSS moleküllerine bağlanabilen çeşitli fonksiyonel gruplar	13
Şekil 2.10 : Tek fonksiyonlu POSS moleküllerinin sentezi	14
Şekil 2.11 : Oktaallilsilseskioksan sentezi	14
Şekil 2.12 : Okta(etilsikloheksilepoksitdimetilsiloksi)silseskioksan sentezi	15
Şekil 2.13 : POSS topraklarının kovalent karakterde olmayan çapraz bağlayıcı gibi davranması	16
Şekil 2.14 : Reaktif olmayan POSS molekülleri: (a) oktametil(T_8)POSS, (b) okta-i-bütil(T_8)POSS ve (c) dodekafenil(T_{12})POSS.	17
Şekil 2.15 : Stiril-POSS ve 4-metilstirenin kopolimerizasyonu	17
Şekil 2.16 : Grafit ve kil takviyeli polimerik nanokompozitler [4]	19
Şekil 2.17 : Click kimyası tepkimelerinin genel gösterimi	22
Şekil 2.18 : Click kimyası konseptinin genel gösterimi	23
Şekil 2.19 : Click kimyası tepkimelerinin genel gösterimi	23
Şekil 2.20 : 1,3-dipolar Huisgen siklokatılması tepkimeleri; A) bakır katalizörlü, B) termal katalizörsüz	24
Şekil 2.21 : Bakır(I) katalizörlü azid-alkin dipolar siklo katılmas tepkimesinin mekanizması	25
Şekil 2.22 : Nükleofilik halka açılması	25
Şekil 2.23 : Diels-Alder tepkimelerinin genel gösterimi	26
Şekil 2.24 : Tiyol-alken tepkimelerinin genel gösterimi	26
Şekil 2.25 : Bakır(I)'ın oksijenle bakır(II)'ye yükseltgenmesi	27
Şekil 2.26 : 1,3-dipolar Huisgen azid-alkin siklokatılma tepkimesinde yan ürün oluşumu	28
Şekil 2.27 : Click kimyası için bakır(I)'in eşzamanlı üretilmesi	29
Şekil 2.28 : Polistiren-b-poly(ϵ - kaprolakton) kopolimerinin görünür bölge ışığı ile başlatılmış CuAAC "Click" tepkimesiyle sentezi	31
Şekil 2.29 : Bakır levha kullanılarak katalizlenen CuAAC "Click" tepkimesiyle termoset polimerlerin sentezi	32
Şekil 4.1 : TTE- N_3 , POSS- N_3 ve tri alkin sentezi	37

Şekil 4.2 : Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle hibrit ve organik termoset polimerlerin sentezi	38
Şekil 4.3 : Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle hibrit termoset polimer sentezinin FT-IR spektroskopiyile takibi.....	39
Şekil 4.4: Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle termoset polimer sentezinin FT-IR spektroskopiyile takibi.....	39
Şekil 4.5 : UV ışımından önceki ve sonraki tepkime çözeltisinin görüntüleri.....	40
Şekil 4.6 : Elde edilen POSS bazlı hibrit termosetin farklı çözünürlükteki (100 ve 50 nm) TEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.7 : POSS esaslı nanokompozitlerin TGA termogramları	42

POSS ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN FOTO-“CLICK” TEPKİMESİYLE HAZIRLANMASI VE ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI

ÖZET

Gelişen teknolojinin artan ihtiyaçlarına cevap verebilecek nitelikte materyallerin arayışı günümüzde sürekli olarak artmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda üstün optik, termal, elektronik, fotonik, manyetik, reolojik, yapısal ve mekanik niteliklerinden dolayı nanokompozit malzemelerin kullanımı her geçen gün artış göstermektedir. Nanokompozit malzemelerin en önemli kullanım alanları plastik sektöründe büyük paya sahip olan kaplama, otomotiv, paketleme ve biyomedikal sanayileridir. Genel bir tanımla; iki veya daha fazla malzemenin, iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak için, mikro veya makro seviyede heterojen karışımıyla oluşan malzemeye kompozit malzeme denir.

Nanokompozitler, sürekli bir polimer matris içerisine dağılmış en az bir boyutu 100 nanometreden küçük olan parçacıkları içeren heterofazlı kompozit yapılardır. Nano boyutta gerçekleştirilen, atom ve moleküllerde meydana gelen farklılıklarla daha saydam camlar, daha hafif materyaller, daha dayanıklı arabalar, daha temiz giysiler, daha uzun ömürlü boyalar, gibi güncel yaşamımızı doğrudan etkileyen birçok nanomalzemelerin üretilmesine olanak sağlanmaktadır. Kompozitlerin hazırlanmasındaki teknik zorlukların çözülmesi ve özellikle nanokompozitlerde kullanılan malzemelerin fiyatlarının düşmesiyle birlikte polimer nanokompozitlerinin kullanımı son yıllarda artmaya başlamıştır. Polimer nanokompozitler polimerik malzeme (termoplastik, termoset veya elastomer) ve nano ölçekli pekiştiriciden meydana gelirken, bu malzemelerin mekanik, gaz geçirgenlik, termal kararlılık, alev geciktirme gibi özellikleri, kendilerine göre üstünlük göstermektedir. Nanokompozit üretiminde kullanılan katkı maddeleri killer, iki nanoboyutlu karbon nanotüpler ve nanoteller, ve son olarak da üç nanoboyutlu silika, metal partiküller ve kuantum tanecikler olarak üç ana gruptan oluşmaktadır.

“Click” kimyası; ürünleri kararlı olan, sentez koşullarından doğan hava su ve solvent kirliliklerinden etkilenmeyen, yüksek verimli, hızlı, yüksek seçicilikli, birçok fonksiyonel grupla uyumlu ve ihmal edilebilir seviyede yan ürün oluşturan yada yan ürün vermeyen kimyasal tepkimelerden oluşmaktadır. Fotokimyasal tepkimeler termal tepkimelere göre, daha düşük enerji ihtiyacı, hızlı gerçekleştirilmeleri ve hem konum hemde zaman olarak kontrol edilebilmelerinden dolayı önemli avantajlara sahiptirler. Tepkimeye girecek formülasyondaki monomer ve diğer kimyasalları düzenleyerek tepkime sonrasındaki sertlik, renk, çözünürlük, geçirgenlik, yapışkanlık, elektriksel iletkenlik gibi malzemenin performansına etki eden özellikler kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Bu noktadan hareketle, fotopolimerizasyon tekniğinin kullanımı, istenilen özelliklere sahip nanokompozit malzemelerin hazırlanmasında son derece etkin bir yöntem olacağından tercih edilmiştir.

Özetle, bu tezde foto-“click” tekniği kullanılarak POSS esaslı nanokompozitler sentezlenmiş ve bu nanokompozitlerin yapıları FT-IR spektroskopisi,

termogravimetrik analiz ve geçirimli elektron mikroskopu gibi değişik analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Mikroskop görüntülerinden elde edilen sonuçlara göre POSS nanopartikülleri homojen olarak dağıldığı tespit edilmiştir. Termogravimetrik analiz sonuçlarına göre tüm nanokompozit malzemeler 360 °C'ye kadar ısısal kararlılık göstermiş ve 800 °C'de elde edilen kül miktarları ise %23-50 aralığında olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Bakır(I) katalizörlü azit-alkin siklokatılma, click kimyası, hibrit ağ yapıları, nanokompozitler, fotokimyasal tepkimeler, polihedral oligomerik silseskuoksan

PREPARATION OF POSS-BASED NANOCOMPOSITES BY PHOTOINDUCED CuAAC CLICK REACTION AND THEIR INDUSTRIAL APPLICATION

SUMMARY

The research and development of nanocomposite materials has gained significant attention in recent years due to their superior optical, thermal, electronic, photonic, magnetic, rheological, structural and mechanical properties. Automotive, coatings, biomedical and packaging industries which have a large share in the plastics industry are the important application areas. Generally, to combine the best features or to introduce a new feature of two or more materials, a material with the mixture of heterogeneous materials in the micro or macro level is called as "composite material". A nanocomposite is as a multiphase solid material where one of the phases has one, two or three dimensions of less than 100 nanometers, or structures having nano-scale repeat distances between the different phases that make up the material.

Nanotechnology research gives the chance to change structure of materials in molecular scale. The researchers playing with many functions of molecules can combined in a single product. By increasing surface area to volume ratio of substance, whereas at the nano-scale level, alters the mechanical, thermal and catalytic properties of materials. With these differences enable us to product many nanomaterials which directly affect our daily life such as, more transparent glass, more lighter and durable cars, cleaner clothes and paint with long life-time. Especially, the use of polymer nanocomposites has begun to increase in recent years with the decrease of materials costs and solution of technical difficulties which used in nanocomposite production. There are three main nanostructured additives in nanocomposite production such as, clays which are one dimension in the nano-scale, nanowires and nanotubes which are two dimensions in the nano-scale and silica, metal particles and quantum dots which are three dimensions in the nano-scale.

Photopolymerization is an environmentally friendly process that transforms a monomer into a polymer initiated by the reactive species upon irradiation of photoactive species. The advantages of photopolymerization over thermal polymerization are their high reaction rates even at room temperature, consumption of small amount of energy and preparation of solvent-free systems. Moreover, photopolymerization provides the materials with desired properties; by regulating the monomer and other chemicals in the formulation, one can adjust the after-reaction properties like hardness, color, solubility, transparency, adhesion and electrical conductivity. Thus, nanocomposites with desired properties can efficiently be prepared by photopolymerization.

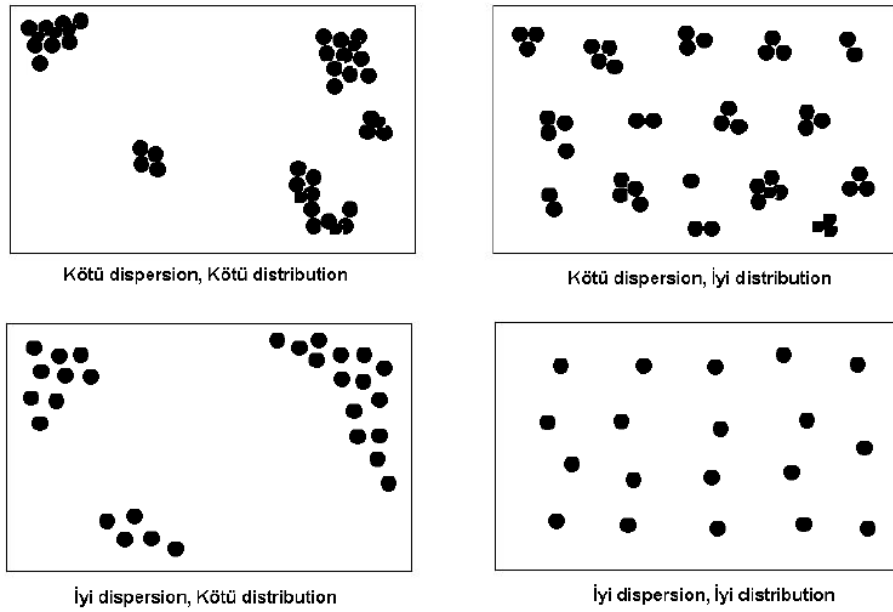
To summarize, polymer nanocomposites based on three-dimensional nanosized POSS are prepared by photopolymerization techniques in this thesis. The obtained nanocomposites structures are characterized by various techniques such as, FT-IR spectroscopy, thermogravimetric analyses and transmission electron microscopy

analyses. The homogeneously distributed POSS nanoparticles are clearly detected in the TEM micrographs; whereas the TGA analysis shows that the obtained hybrid thermosets are thermally stable up to 360 °C and begin to lose weight at higher temperatures with a char yield of 23–50% at 800 °C.

Key words: Copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition, click chemistry, hybrid networks, nanocomposites, photoinduced reactions, polyhedral oligomeric silsesquioxane

1. GİRİŞ

Nanoboyutlu takviyelendiricilerin polimerizasyon ortamına ilavesi ya da diğer yaklaşımların olduğu durumlarda, polimerik nanokompozitlerden iyi özellikler elde edebilmek zorlu bir süreçtir. Polimerlerle nanotakviye malzemelerinin eriyikte karıştırılması günümüzde aktif olarak geliştirilmeye çalışılan bir yöntemdir. Bu bölümde bahsedilen mevcut teknolojiler ise tam bir tartışma konusudur. Tek bir işleme yaklaşımı ile her sistem için geçerli kompozitler yapılamadığı gibi farklı işleme teknikleri de genellikle aynı sonuçları vermezler.



Şekil 1.1: Nanopartiküllerin matris içinde ayrılma ve dağılma şeması [1]

Başarılı bir polimer matrisli nanokompozit hazırlamanın en temel sorunlarından biri; hazırlama tekniğinde güçlü bir fonksiyon olan, polimer matris içerisindeki nanoparçacıkların iyi bir şekilde dağılılabilesidir. Nanopartiküllerin düşük miktarlarda kullanılmasına rağmen matrisin özelliklerini yüksek oranda iyileştirebilmesi için nanopartiküllerin matris içinde iyi bir ayrılma (dispersiyon) ve dağılma (distribution) göstermeleri gerekmektedir (Şekil 1.1).

1.1 Tezin Amacı

İki veya daha fazla malzemenin, iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da yeni bir özellik kazandırmak için, mikro, makro veya nano seviyede heterojen karışımla oluşan malzemeye bileşik veya kompozit malzeme denir. Eğer kullanılan takviye malzemesi nano boyutlarda ise oluşan kompozit nanokompozit olarak adlandırılır. Polimer nanokompozitler de matris polimerler olarak (termoplastik, termoset veya elastomer) ve takviye malzemesi olarak nanokiller, nanolifler, nanotüpler, metal oksitler ve polihedral oligomerik silseskuoksan kullanılmaktadır. Polimer nanokompozitler günümüzde optik, elektronik, manyetik, biyolojik, katalitik ve biyomedikal materyaller gibi birçok uygulama alanına sahiptirler. Özellikle 1.5 nm boyuta sahip küp şeklindeki POSS molekülleri çoğunlukla yüksek performanslı malzeme üretiminde tercih edilmektedir. Bu çalışmada azidosikloheksil POSS ve pentaeritrol-alkin moleküllerinin UV ışığıyla üretilmiş bakır(I) katalizörlüğünde gerçekleştirilen azit-alkin siklo katılma (foto-“Click”) tepkimesiyle POSS esaslı nanokompozitler hazırlanacaktır. Elde edilen nanokompozit malzemelerin yapıları termal ve spektroskopik yöntemleri olarak farklı analiz yöntemleriyle incelenecektir.

2. TEORİK BİLGİ

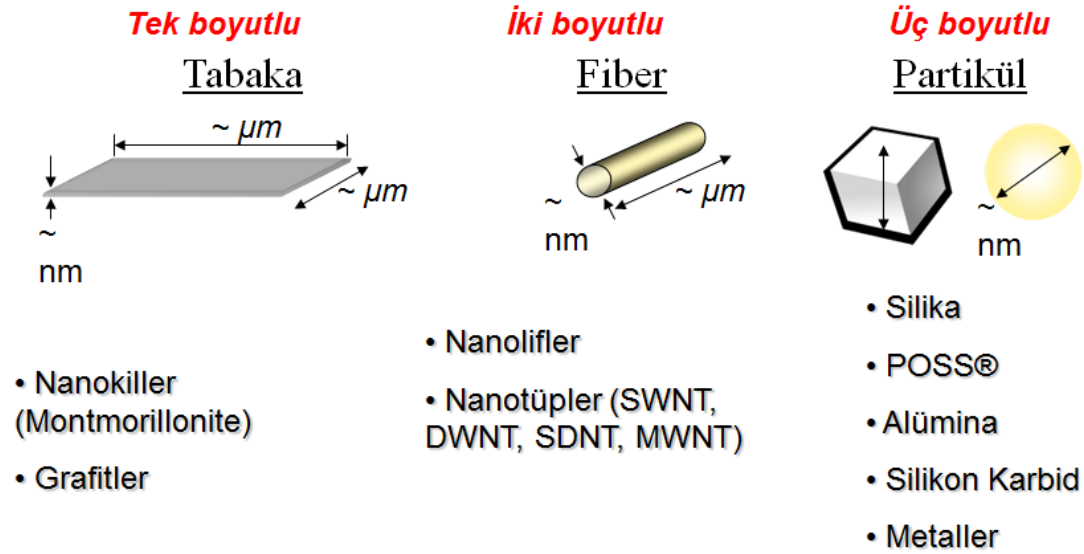
2.1 Nanokompozit Malzemeler

Kompozit malzemeyi oluşturan dolgu maddelerinin en az bir boyutu nanometre (10^{-9} m) seviyesinde olan malzemeler nanokompozit olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde polimer, seramik, metal gibi malzeme gruplarının nanokompozitleri hazırlanmakta ve bu malzemelerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar hem sanayide hem de bilimsel çevrede büyük ilgi uyandırmaktadır. Polimer nanokompozitler, polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik yada inorganik, doğal yada sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu maddesi içeren kompozit malzemeler olarak bilinmektedir.[1] İlk çalışmalar 1980'li yıllarda Toyota Araştırma Grubu tarafından başlatılmıştır. Bu grup tarafından geliştirilen nylon-6/kil nanokompozitinin poliamit ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan poliamit kompozitlere göre % 50-70 oranlarında daha üstün mekanik ve ısıl özellikler gösterdiği saptanmıştır. Toyota marka arabaların emniyet kemerinin yapımında nylon-6/kil nanokompozitinin kullanılması ile on yıldır sürdürülen nanokompozit araştırmalarının ürünlerinin ilk endüstriyel kullanımı 1991 yılında başlamıştır.[2] Kısa süre sonra, nylon-6/kil nanokompozitleri araba motorlarının kaplamaları, araba kapıları ve araba koltuklarının arka kısmının üretiminde de kullanılmaya başlamıştır. İlk olarak Toyota Araştırma Grubu'nun başlattığı nanokompozit çalışmaları sonuçlarının bilimsel dergilerde 1989 yılında yayınlanması ve 1993'de Giannelis ve çalışma arkadaşlarının organik solvent kullanmaksızın eriyik harmanlama yöntemi ile kil nanokompozitlerini hazırlamasıyla nanokompozit çalışmaları yaygınlaşmıştır.[3] Yapılan çalışmalar ile üstün mekanik ve ısıl özelliklerinin yanısıra düşük gaz geçirgenlik, düşük alevlenebilirlik, düşük yoğunluk, yüzey pürüzsüzlüğü özellikleri de polimer nanokompozitlerin üstün özellikleri arasına katılmıştır.[4] Polimer nanokompozitler genel olarak iki ana bileşenden oluşur. Bunlar, asıl malzeme matrisini oluşturan polimer ve nano boyutlu dolgu/katkı maddesidir. Bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasındaki etkileşimi arttırmak için üçüncü bileşen olarak uyumlaştırıcılar da kullanılmaktadır.

Uyumlaştırıcılar genel olarak polar yapılı kil ile apolar yapılı polimerleri uyumlaştırmak için hem polar hemde apolar gruplar içeren organik bileşiklerdir.

2.2 Nanodolgunlar

Nanokompozitlerin sentezinde kullanılan dolgu malzemeleri nanometrik düzeydeki boyut sayısına göre tek, iki ve üç boyutlu olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.1).[5]



Şekil 2.1 : Farklı boyutlara sahip nanodolgu çeşitleri

Tek boyutlu nanodolgunlar: Bu malzemelerin sadece bir boyutu nanometrik ölçekteyken diğer boyutları nanometre seviyesinden daha büyüktür. Kalınlığı birkaç nanometre ve uzunluğu ile genişliği mikrometreleri bulabilen tabakalardan oluşan yüksek boy/en oranına sahip kil ve grafitler tek boyutlu nanodolgunlara örnektirler. Bu dolgunlar bir ya da birkaç nanometre kalınlığı ile yüzlerce ya da binlerce nanometre uzunluk ve genişliğe sahip tabaka şeklindedir. Tek boyutlu nanodolgu malzemeler özellikle nanokiller gerek maliyet gerekse modifikasyonunun kolay yapılmasından dolayı bir çok çalışma ve üründe yoğun bir şekilde kullanılmaktadır.[6]

İki boyutlu nanodolgunlar: İki boyutun nanometrik diğer boyutun daha büyük olduğu bu malzemelere örnek olarak nanolifler, nanotüpler ya da kil kristalleri verilebilir.[7]

Üç boyutlu nanodolgunlar: Genelde izo-boyutsal küresel partiküller olarak bilinen ve tüm boyutlarının nanometrik ölçekte olan malzemelerdir. Karbon siyahı, silika (SiO_2), çinko oksit (ZnO), alümina (Al_2O_3), kalsiyum karbonat (CaCO_3), polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS) gibi üç boyutlu nanodolgunlar da nanokompozit sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. [8]

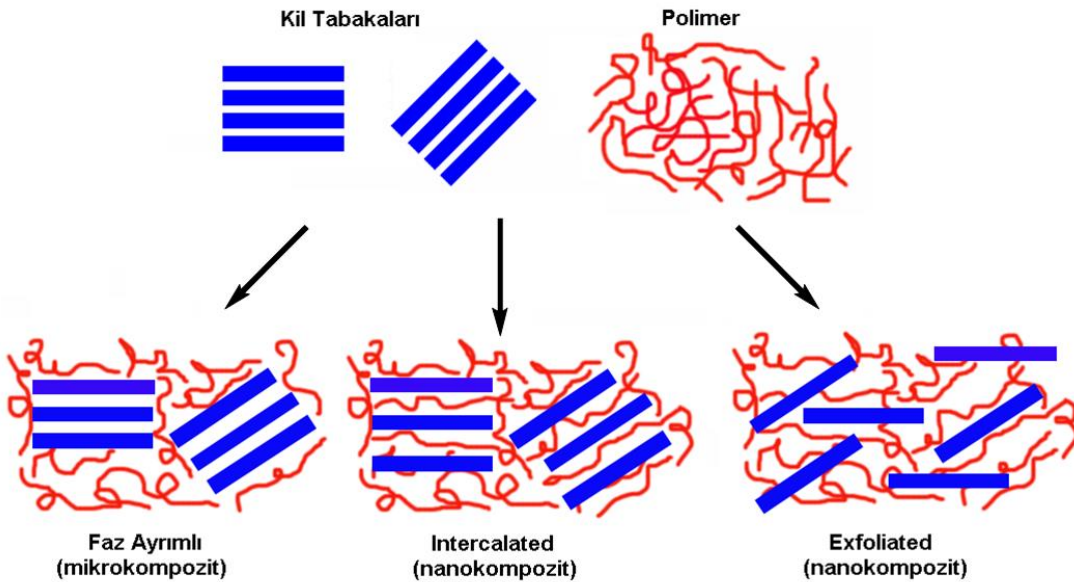
2.2.1 Nanokiller

Montmorillonit, hektorit, saponit gibi tabakalı silikatlar endüstride polimer esaslı nanokompozit malzemelerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak, bu tabakalı silikatların polimer matrisi içerisindeki dağılımı, polimer özelliklerinin artırılmasında anahtar rolü oynadığı ve kil tabakalarının mikro ölçekten ziyade nano ölçekte dağıldığında bu artışların çok daha yüksek bir düzeyde gerçekleştiği ortaya konulmuştur. [9] Bu artış, kil tabakalarının matris içerisinde çok küçük ölçekli dağılması sonucu çok daha yüksek oranda bir yüzey alanına sahip olması sonucunda, polimer zincirleri ile etkileşim oranının önemli ölçüde artmasıyla açıklanabilmektedir. Nanokompozit üretiminde en çok kullanılan tabakalı silikatlar 2:1 tabakalı filosilikatlar olarak bilinmektedir. Bu tip killerin kristal yapıları, iki tetrahedral silikat tabaka arasında bulunan bir oktahedral Al veya Mg hidroksit tabakasından oluşmaktadır. Tüm bu silikatlar aktif spesifik yüzey alanları ($700\text{-}800\text{ m}^2/\text{g}$) ve orta dereceli negatif yüzey yükleri ile karakterize edilmektedir. Ticari olarak pazarda bulunan montmorillonit killerinin partikül boyutları $6\text{-}13\text{ }\mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Her partikül, 1 nm kalınlıkta, $100\text{-}1000\text{ nm}$ uzunlukta yaklaşık $6.000\text{-}10.000$ adet tabakadan meydana gelmektedir.[10] Polimer ve tabakalı silikatlar fiziksel olarak karıştırıldığında nanokompozit oluşturmazlar. Bu oluşumda daha çok karışım (blend) oluşur ve kesin birbirinden ayrılan faz grupları meydana gelir. Birbiri içerisinde karışmayan sistemlerde, daha çok dolgulu polimerler çok zayıf fiziksel etkileşimlerin anorganik ve organik fazlar arasında oluşması ile meydana gelirler ve oluşan ürünün mekanik ve termal özellikleri zayıf olur.

Polimer ve kil arasındaki kuvvetli etkileşimler tabakalı yapıların organofilik yapılması ile elde edilirler. Polimer matrisleri ile kil gruplarının karışabilmesi için tabakalar arasında bulunan iyonların katyonik sürfaktanlarla (primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner alkil amonyum veya alkilfosfonyum katyonları) değişmesi gereklidir. Alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları organosilikatlarda yüzey

enerjisini azaltırlar ve polimer matrisin ıslatabilirliğini arttırlar, bunun sonucunda daha büyük iç tabaka elde edilir. Buna ek olarak, alkilamonyum grupları polimerizasyonda kullanılabilir çeşitli fonksiyonel gruplarda içerebilmektedir. Bazı durumlarda monomerler iç etkileşim ile silikat tabakaları arasına girer ve daha sonra uygun yöntemlerle polimerleştirilerek nanokompozitler elde edilirler.

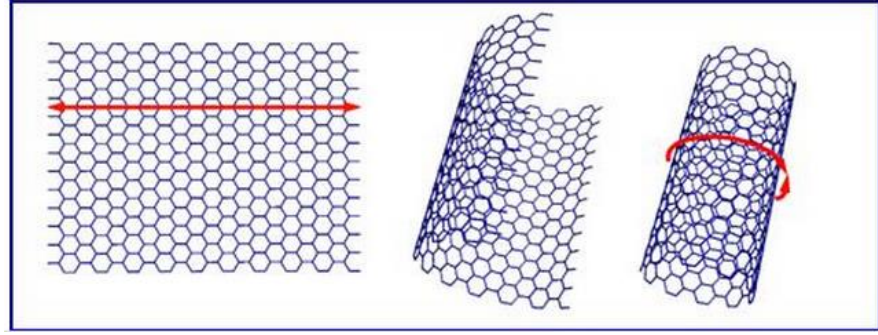
Polimerik kil nanokompozitlerin hazırlanmasında birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin bir kaçı; tabakalı killer varlığında gerçekleşen polimerizasyon (in-situ polymerization), erime ile arayı açma (melt intercalation) ve çözelt ortamında arayı açma (intercalation in solution) şeklinde sıralanmaktadır.[10] Kullanılan nano boyutlu parçacıkların boy-en oranı ve yüzey alanının çok yüksek olmasından dolayı polimerlerin mekanik, yanmazlık, ısı ve bariyer özellikleri çok iyi yönde gelişmeler göstermektedir ve bu parçacıklar malzemenin yoğunluğuna ve ışık geçirgenlik gibi optik özelliklerine çok büyük etkilerde bulunmamaktadırlar. Kil tabakalarının arasındaki mesafe kilin fonksiyonunu belirler. Bu mesafeyi oluşturacak organik bağları polimerler ile oluşturabilmek için kilin hidrofilik yapıdan organofilik yapıya geçmesi gerekir. [11] Tabakalar birbirinden eşit mesafelerle paralel ayrıldığı zaman arası açılmış (intercalated) kompozit olarak adlandırılırken, dağınık bir şekilde tabakalar arası ayrılması ise dağılmış (eksfoliye) yapı ile adını alır. Malzemenin özelliklerinde en iyi gelişmeyi dağılmış yapılar gösterir(Şekil 2.2).[12-14]



Şekil 2.2 : Nanokil dolgululu polimerik kompozitlerde gözlenen olası yapılar

2.2.2 Karbon nanotüpler

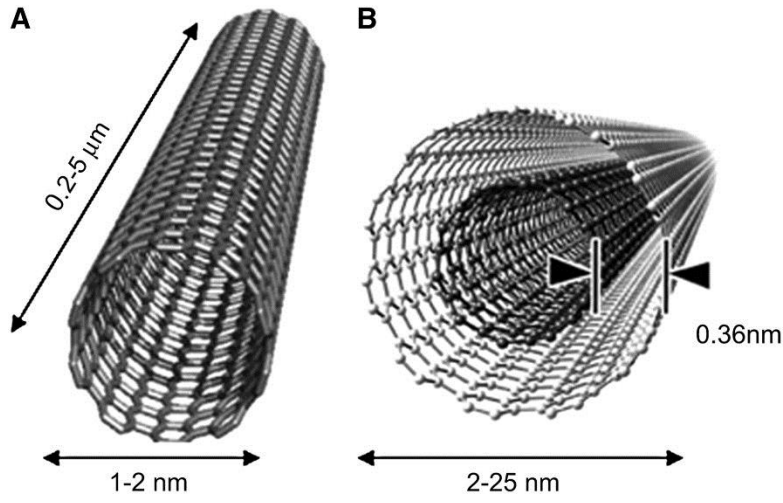
Karbon nanotüpler, karbon atomlarının hekzagonal şekilde silindir düzlem üzerine kusursuz ve kesiksiz olarak sarılmış bir şekil olarak düşünülebilir. Karbon nanotüpler bilinen en güçlü fiber malzemedir. Bir nanotüpün çapı birkaç nanometredir. Yapılarına göre iletken ve yarı iletken olarak görev yapabilir. Isı iletkenlikleri çok yüksektir. Karbon nanotüpler olağanüstü fiziksel özelliklerinden dolayı özellikle polimerlerin performanslarını geliştirmekte kullanılmaktadır. Polimerik kompozitlerde karbon nanotüplerin (KNT) kullanımında büyük ilgi çekmektedir. Nanotüpler ilk olarak 1991 yılında ortaya çıkmıştır. Grafen düzlemi dediğimiz örülü yapının bir silindir şekline sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılmasıyla oluşturulur (Şekil 2.3) [3].



Şekil 2.3 : Grafen düzleminin silindir şeklinde sarılarak elde edilen karbon nanotüp şeması [4]

Karbon nanotüplerin yüksek boy/en oranı ve olağanüstü mekanik özellikleri yapısal kompozit malzemeler için en doğru takviye türü olabilmelerine imkan tanır ve ayrıca karbon nanotüpün düşük perkolasyon oranlarında dahi kompozitin elektriksel ve termal iletkenliğini geliştirdiğide bilinmektedir. Ancak, bu nanotüplerin düzlemsel grafitik yüzeyleri matris malzemesine bağlanabilme ve basit kimyasal modifikasyonlar için nispeten daha az yüzey alanı sağlar ve dolayısıyla uygun bir kompozit elde etmek zor olabilir. Ayrıca, karbon nanotüpler ile yapılan nanokompozitlerin özellikleri önemli ölçüde değişebilir. Bu durum kısmen, en sık kullanılan üretim teknikleriyle üretilen tek ve çok katlı nanotüp karışımlarından kaynaklanmaktadır ve prodesten prosese hatta üretimden üretime bile değişiklik gösterebilir. Farklı kaynaklardan temin edilen nanotüplerde farklı kusur yoğunlukları gözlenir. Karbon nanotüplerin oluşum mekanizmaları çok karmaşık olup halen tam olarak aydınlatılamamıştır. Karbon nanotüpler duvar sayılarına ve kristal yapılarına

göre iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Duvar sayılarına göre, tek duvarlı karbon nanotüp (TDNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDNT) olarak sınıflandırılır.[15]

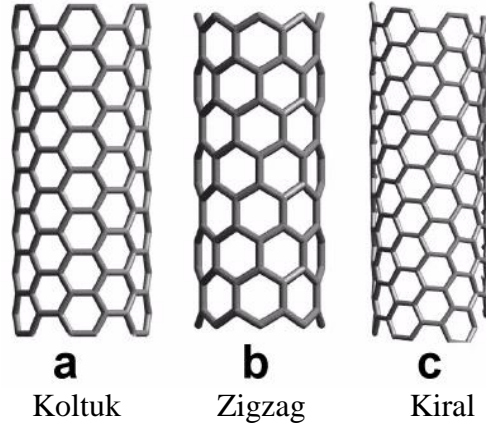


Şekil 2.4 : Tek (A) ve çok duvarlı (B) karbon nanotüpler

Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDNT) genelde 1 nm çapına sahiptir fakat uzunlukları milyon kat daha büyük olabilir. Bir TDNT yapısı kusursuz bir silindirin içine grafit adlı grafen bir tek atom kalınlığında tabaka sarılarak kavramsallaştırılabilir. “n ve m” tamsayıları grafen arasında petek kristal kafes iki yönleri boyunca birimi vektörlerin miktarını göstermektedir. Eğer m=0 olursa nano tüpler zigzag olarak adlandırılır, eğer n=m olursa koltuk karbon nano tüp olarak adlandırılır (Şekil 2.4).[16]

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad a=0.246 \text{ nm}$$

İdeal bir karbon nanotüp çapı aşağıdaki formülle hesaplanır; TDNT’ler karbon nanotüplerin en önemli olanıdır. Nedeni n ve m değerlerinin değişmesiyle önemli ölçüde özelliklerinin değişmesidir. Özellikle, kendi bant aralığı sıfırdan yaklaşık 2 eV değişebilir ve elektriksel iletkenliği metal veya yarı iletken davranışı gösterebilir.[17]



Şekil 2.5 : Tek duvarlı karbon nanotüplerin farklı tipleri

Koltuk tipi nanotüp, zikzak yapan nanotüp ve her iki tür nanotüpten farklı yapıya sahip kirali tip nanotüp olmak üzere üç şekilde oluşum gösterirler. Ayrıca mukavemet artışı amacıyla birden fazla sarım üst üste yapılarak çok duvarlı nanotüp (ÇDNT) yapılarda elde edilebilir. Çok duvarlı karbon nanotüpler iki şekilde tanımlanmaktadır. Rus Doll modelde, grafit yaprak konsantrik silindir şeklinde düzenlenmiştir. Parşömen modelde ise grafit tek bir gazete yaprağının silindir şeklinde kendi çevresinde sardırılmasıyla oluşmaktadır. Çok duvarlı nanotüpler içinde ara tabaka mesafe grafit, yaklaşık 3.4 \AA olarak grafit tabakaları arasındaki mesafeyi yakındır. Rus Doll yapısı daha sık görülmektedir. Dış yüzeyleri metal ya da yarı iletken olabilen TDNT'ler olarakta görülebilmektedir.

Karbon nanotüpler bir çok üstün özellikleride beraberinde kompozit malzemeye getirmektedir.

Dayanıklılık; Karbon nanotüpler sırasıyla çekme dayanımı ve elastik modülü açısından güçlü malzemelerdir. Bu mukavemet bireysel karbon atomları arasındaki kovalent bağdan kaynaklanır. 2000 yılında, çok duvarlı karbon nanotüp 63 gigapascals (GPa) bir gerilme gücü tespit edilmiştir. 2008 yılında yapılan çalışmada, karbon nanotüpler kuantum / atomistik modellerle uyum içinde $\sim 100 \text{ Gpa}$ kadar dayanıklı olduğunu göstermiştir.[18] Karbon nanotüpler $1,3\text{g/cm}^3$ düşük yoğunluklu olduğundan, kendine özgü gücü $48,000\text{kN. m. kg}^{-1}$ olarak bilinen en iyi malzemedir. Karbon nanotüpler sıkıştırma altında güçlü değildirler. Çünkü bunların içi boş bir yapı ve yüksek boy oranı sayesinde herhangi bir basınç, burulma, bükülme ya da stres altına yerleştirildiğinde çökerek bozulmaktadır.[19]

Sertlik; Standart tek duvarlı karbon nanotüpler deformasyon olmadan 24Gpa değerinde basınca kadar dayanabilir. Mevcut deneysel teknikler kullanılarak ölçülen maksimum basınçları yaklaşık 55GPa kadardır.

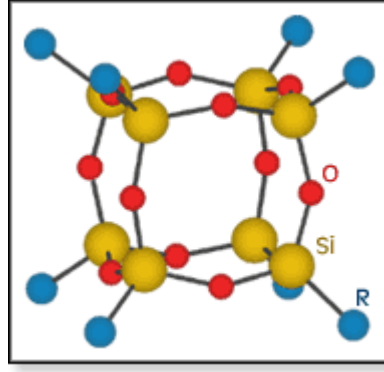
Isıl Özellikleri; KNT'ler bilinen en yüksek ısı iletkenliğe sahip maddelerdir.

Elektriksel Özellikleri; Grafenin eşsiz elektron yapısından dolayı, karbon nanotüplerin yapısı kuvvetli elektriksel özellikler göstermektedir. Karbon nanotüpler hem iletken hem de yarı iletken karektere sahiptirler. Bakırın iletkenliği 1 milyon A/m²'iken karbon nanotüplerin iletkenlikleri 1 milyarA/m²'dir. Teoride metalik karbon nanotüpler, normal metallere 1000 kat daha (4x10⁹A/cm²) fazla elektrik akımı taşıyabilmektedir. [20]

Dalga Emilimi; Son zamanlarda araştırma alanlarından bir diğeri karbon nanotüp yapılarının mikrodalga ışığını soğurma özelliği olup, alanında çalışanların ilgisini çekmektedir. Özellikle askeri alanda hayalet uçaklarda dalga emilimi için ciddi çalışmalar yapılmaktadır. ÇDNT'lerin Fe,Ni, Co gibi metallerle doldurularak mikrodalga emilimini artırmak için çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda şimdiye kadar hem emilim hem de bant genişliğinde önemli artışlar gözlemlenmiştir.

2.2.3 POSS (Polihebral oligomerik silseskuoksan)

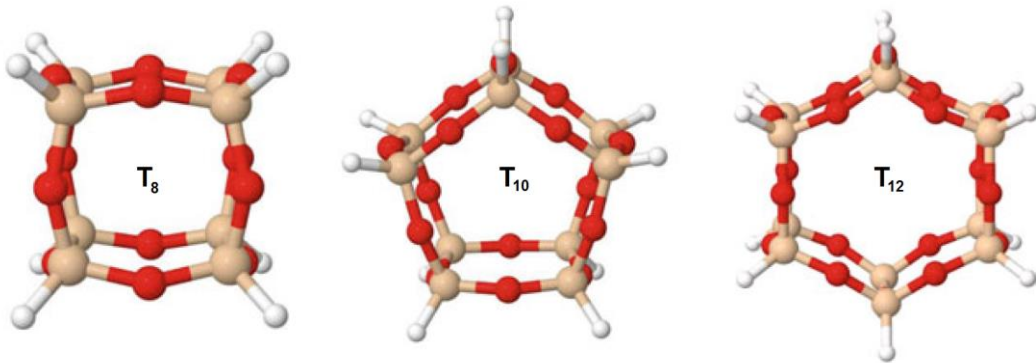
Polihebral oligomerik silseskuoksan molekülleri hem monomerik hem de polimerik yapıların güçlendirilmesi için kullanılan hibrit yapılu bileşiklerdir. POSS yapıları içeren polimerler termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinden dolayı birçok çalışmaya konu olmuşlardır. POSS molekülleri üç boyutuda nanometre seviyesinde olan kübik şekilli dolgu malzemesidir (Şekil 2.6). Silseskuoksan terimi bir buçuk anlamına gelen "sesqui" teriminden türetilmiştir. Genel formülü (RSiO_{1,5})_n olup her silikon için ½ oksijen vardır. "ane"takısı hidrokarbon grubunu simgeler (R= alkil, alkilen, aril veya arilen grupları v.b.) "polihebral" terimi ise çok yüzlü kafes veya kübik yapıyı gösterir.[21]



Şekil 2.6 : Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS) molekülü

POSS molekülleri ladder (basamaklı), kafes ve kısmi kafes yapılar gibi farklı yapılarda olabilir. POSS molekülleri yapısal olarak çok iyi tanımlanmış kafes yapıdır ve yapısında silisyum/oksijen kafes (anorganik kısım) ve silisyum atomuna bağlı alkil grupları içermektedir. [22]

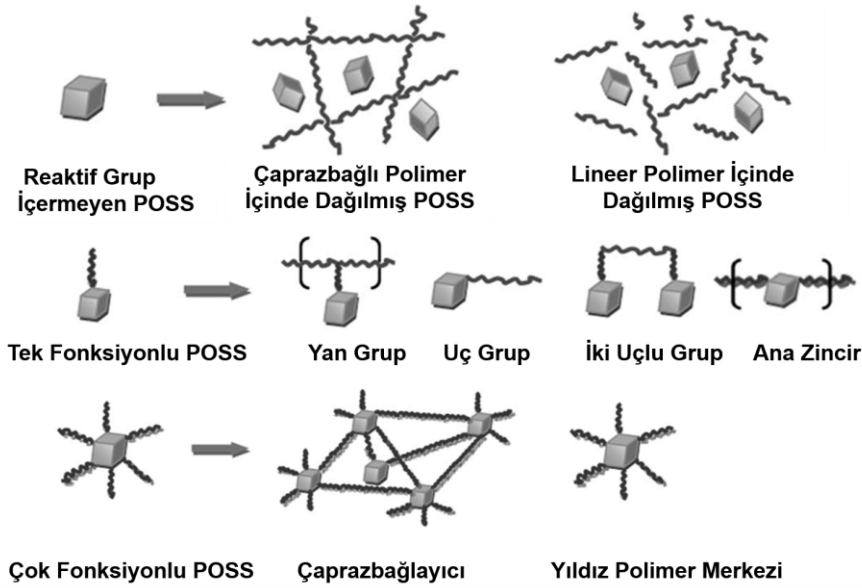
Tam veya kısmen kapalı POSS bileşikleri farklı metotlarla literatürde hazırlanmıştır. Kafes yapılı POSS bileşikleri, $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$ ilk defa Scott [23] tarafından sentezlenmiştir. Kısmi kafes yapılı POSS molekülleri de Brown ve Vogt [24] tarafından literatüre kazandırılmıştır. POSS yapıların en önemli iki özelliğinden ilki, kimyasal bileşiminin hibrit olması ve $(\text{RSiO}_{1.5})$ ile silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında özellik göstermesidir. İkincisi ise, POSS moleküllerinin yaklaşık 3-5 nm büyüklük aralığında olmasıdır. Bu büyüklükteki POSS molekülü moleküler boyutta tüm polimerik yapıların zincirlerinin arasına çok rahat girebilmekte ve polimer matrisi buna bağlı olarak güçlendirmektedir.[25] POSS molekülleriyle güçlendirilmiş nanokompozitler malzeme özellikleri bakımından polimer ve seramik bölgenin arasındadır. [26]



Şekil 2.7 : POSS molekülünün çeşitli kafes yapıları

POSS moleküllerinin tamamıyla kapanmış T_8 , T_{10} ve T_{12} ($SiO_{1,5}$) $_x$ ($x= 8,10$ veya 12) kafes yapılarında mevcuttur (Şekil 2.7). Bu moleküller aynı zamanda organik fonksiyonel grupları da yapılarında (fenil, izobütil, $-OSiMe_2OPh$ vb.) barındırırlar. Reaktif olmayan gruplar POSS molekülünün çözünürlüğünü artırırken ve reaktif uç gruplar monomer, başlatıcı ve zincir transfer ajanı gibi değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Ticari olarak POSS moleküllerinin önemli bir kısmı Amerikan Hava Kuvvetleri Edwards laboratuvarı ve Hybrid Plastics Company tarafından hazırlanmıştır.

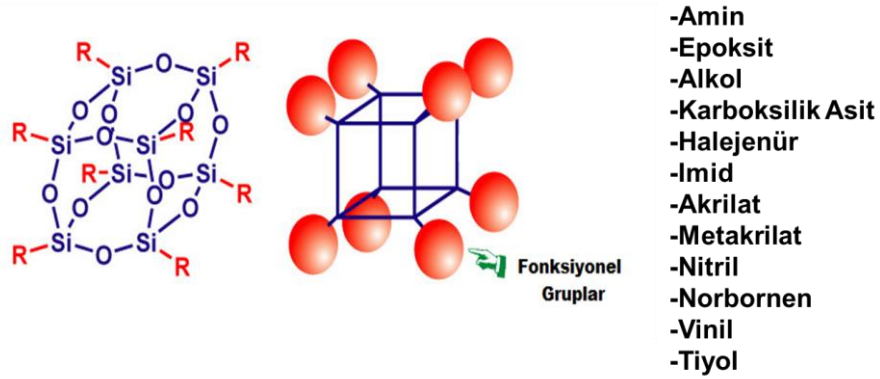
POSS molekülü tek yada çok fonksiyonlu organik gruplar içerebilmektedir. Bu nedenle POSS molekülleri bilinen polimerlere kopolimerizasyon ve aşılama yoluyla veya fiziksel karışım şeklinde eklenmektedir.



Şekil 2.8 : Farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS moleküllerinin polimerlerle birleştirilmesi

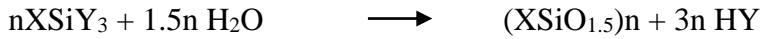
Metakrilat, stiren, norbornen, etilen, epoksit ve maleimid gibi bir çok monomer fonksiyonlu POSS molekülleri ticari olarak mevcuttur. Kil ve karbon nano fiberleri veya nanotüpleri çoğunlukla polimerik matris içerisine fiziksel olarak dağıtılırlar. Ancak, POSS kimyasalları kimyasal olarak matrise bağlanabilirler. Bunun yanı sıra POSS monomerleri diğer monomerler içerisinde çözülerek daha sonra kopolimerleşmede kullanılırlar ve kimyasal olarak nanokompozit malzemenin bir parçasıdırlar. Monomer fonksiyonlu POSS molekülleri tek başlarına kullanılarak polimer eldesinde de kullanılabilir. Polimerleşme de tepkime karışımının entropisi düşer ve POSS molekülleri faz ayırımına neden olabilir veya polimerik yapıya

ulaşmadan faz olarak ayrılır. POSS molekülleri aynı zamanda polimerik zincirde faz ayrımına neden olabilirler.[27]

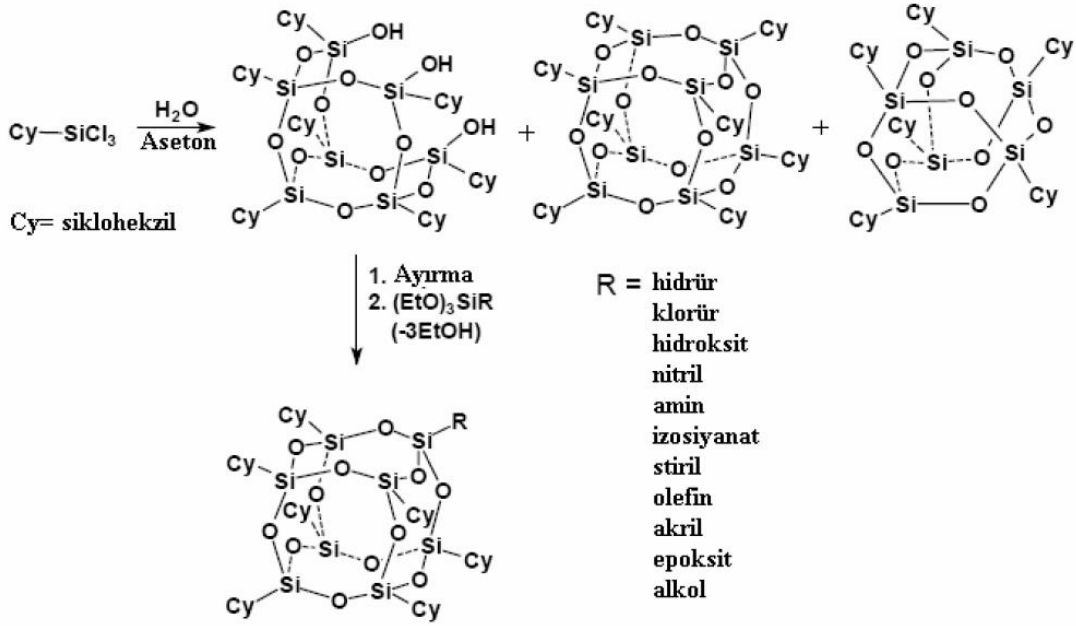


Şekil 2.9 : POSS moleküllerine bağlanabilen çeşitli fonksiyonel gruplar

POSS bileşiklerinin sentez metotları Voronkov ve arkadaşları tarafından geniş olarak incelenmiştir.[28] Lichtenhan ise 1995 yılına kadar olan gelişmeleri yayınlamıştır.[29] Li ise mono işlevsel ve çoklu işlevsel POSS monomerlerini ve polimerlerini derlemiştir.[30] POSS ve türevlerinin sentezlenmesi için iki ana yol vardır. Birinci yöntemde, Si-O-Si bağları polihedral kafes çerçevesinde birleşir ve polihedralsilseskuoksan $XSiY_3$ tipi ($X= CH_3$, fenil veya vinil v.d. ve $Y= C_1$, OH veya OR) oluşur.

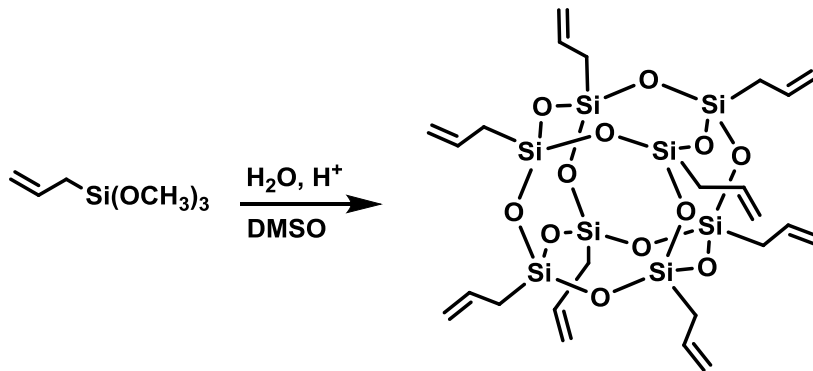


İkinci yöntemde ise, POSS türevlerinin sentezi, silisyum atomu üzerindeki fonksiyonel grupların değiştirilmesi ile gerçekleşir. Yani silisyum atomuna yapıda köşeden bağlı olan organik fonksiyonel gruplar eklenmektedir. Bu tür fonksiyonel gruplar farklı özellikleri bileşiğe katmaktadır. Ancak bu fonksiyonel gruplar genellikle alkol ve fenoller, alkoksi silanlar, klorosilanlar, epoksitler, esterler, fluroalkiller, halojenürler, izosiyanatlar, metakrilat ve akrilatlar, alkil ve sikloalkil grupları, nitriller, norborniller, olefinler, fosfinler, silanlar, silanoller ve stirenler olup kafes yapılı bileşiğe bağlıdırlar.



Şekil 2.10 : Tek fonksiyonlu POSS moleküllerinin sentezi

Tek fonksiyonlu POSS türevleri, organoklorosilan bileşiklerinden hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri ile hazırlanırlar. Kısmen kondense silseskioksan hidroliz/kondenzasyon tepkimesini ana ürünüdür. Kısmen kondense silseskioksanın tepken organosilan monomerleri ile kondense olması ile POSS türevleri elde edilebilmektedir.[31] Örneğin, sikloheksil-triklorosilan kontrollü olarak hidroliz/kondenzasyon tepkimesi Şekil 2.10 da verilmektedir. Bu tepkimede %45 heptamerik siloksan ve üç SiOH işlevsel grubu yanında %40 heksamer ve %15 oktamerik kapalı-küp silseskioksan elde edilmiştir.[32]

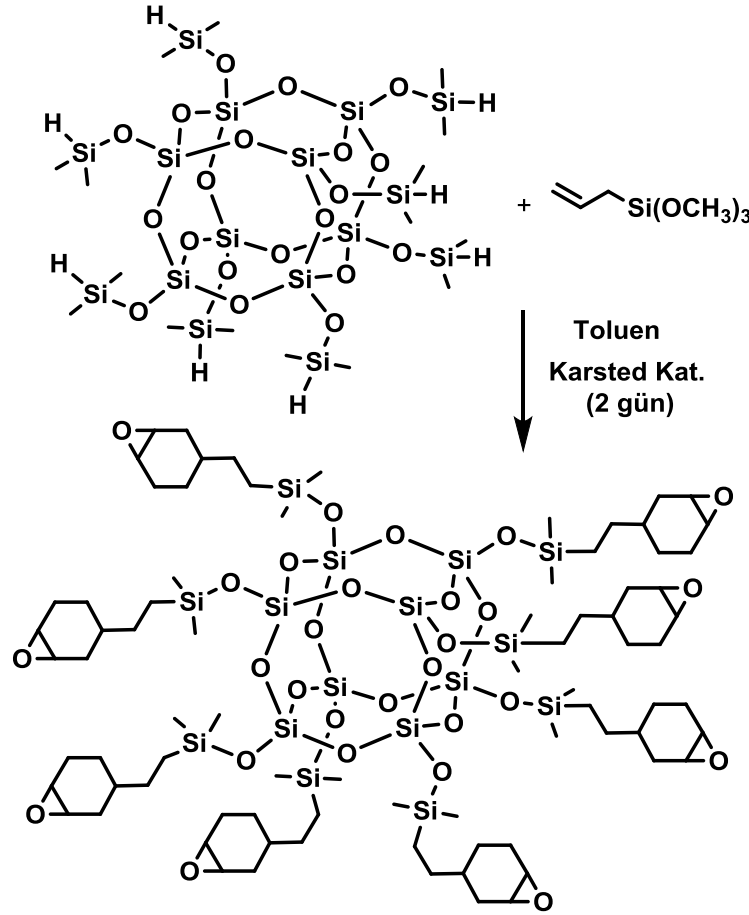


Şekil 2.11 : Oktaallilsilseskioksan sentezi

Çok fonksiyonlu POSS türevleri ya trialkoksisilanların $(\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3)$ veya triklorosilanların $(\text{R}'\text{Cl}_3)$ hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri ile sentezlenir. “R” grubu fonksiyonel grupta içerebilir içermeyede bilir. Bu tepkime ile sekiz

fonksiyonlu POSS molekülleri elde edilmektedir ($R'_8(\text{SiO}_{1.5})_8$). Örneğin, oktaallilsilseskioksan çıkış maddesi olarak alliltrimetoksisilan ($\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu sentezlenmiştir (Şekil 2.11).[33]

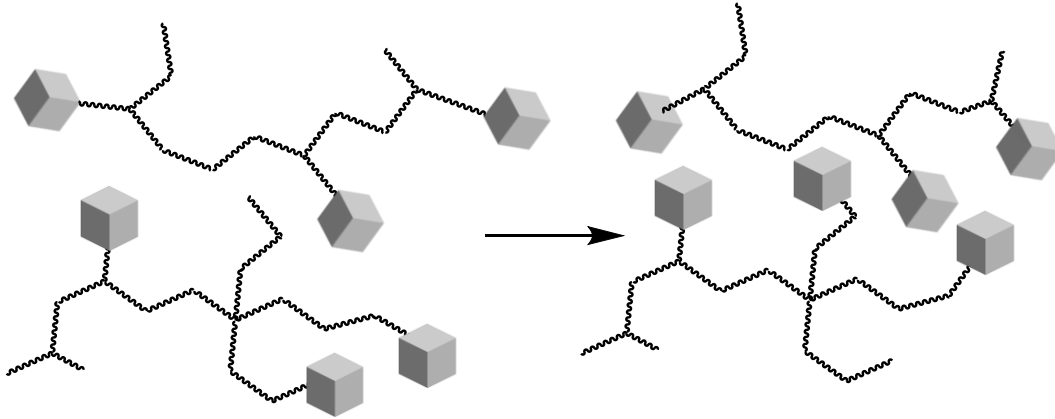
Diğer bir yaklaşımda, $(\text{HSiO}_{1.5})_8$ ve $(\text{HMeSiOSiO}_{1.5})_8$ kafes yapıları platinyum metali katalizörlüğü eşliğinde farklı alkenlerin veya alkinlerin hidrosilasyon tepkimesiyle sentezlenmektedir (Şekil 2.12).[34] Bu durumda, okta(etilsikloheksilepoksitdimetilsiloksi)silseskioksan molekülü bu yöntemle göre hazırlanmıştır.[35]



Şekil 2.12 : Okta(etilsikloheksilepoksitdimetilsiloksi)silseskioksan sentezi

POSS modifiye nanokompozitler çok iyi mekanik ve ısı özelliklerinden dolayı sonyıllarda oldukça ilgi çekmiştir. [27] POSS molekülleri işlevsel grubun tipi ve reaktivitesine bakılmaksızın ve polimer matris içerisine fiziksel karıştırılabilmektedir. İki POSS bileşiğinin arasındaki POSS-POSS etkileşimi

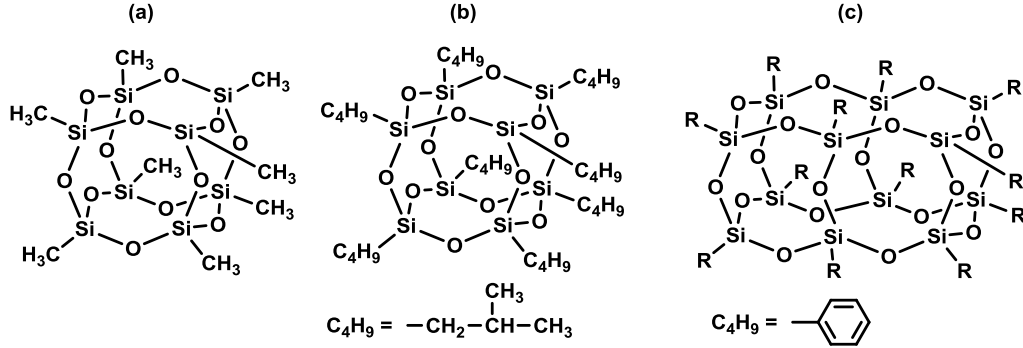
polimer matrisi içerisinde topaklaşmaya neden olur. Diğer taraftan reaktif POSS molekülleri ile organik monomerler kopolimerizasyon yaparak kovalent olarak matris içerisine dağıtılmaktadırlar. POSS-polimer etkileşimi ve POSS-POSS etkileşimi bir rekabet halindedirler. Bazı durumlarda POSS molekülleri polimer zincirleri üzerinde olmalarına rağmen topaklaşabilirler. Bunun sonucunda mikro faz ayrışmaları gözlenir. POSS ve polimer arasındaki etkileşimler, POSS kafes üzerindeki işlevsel grupların entalpik etkileşimlerinden, ve diğer monomer kalıntılarından etkilenir ve camsı geçiş sıcaklığını artırır.[25] Bu etkileşim zayıf ise POSS molekülleri yapıda topaklaşır, buna rağmen camsı geçiş sıcaklığı artar. Şekil 2.13 de verildiği gibi, POSS topakları kovalent karakterde olmayan çapraz bağlayıcılar gibi davranır. En iyi sonuç çoklu işlevsel gruplara sahip POSS molekülleriyle elde edilen nanokompozitlerde gözlenir. Her POSS grubu birçok fonksiyonel grup içerdiğinden, POSS molekülleri matris içerisnde çapraz bağ noktaları gibi davranırlar.



Şekil 2.13 : POSS topaklarının kovalent karakterde olmayan çapraz bağlayıcı gibi davranması

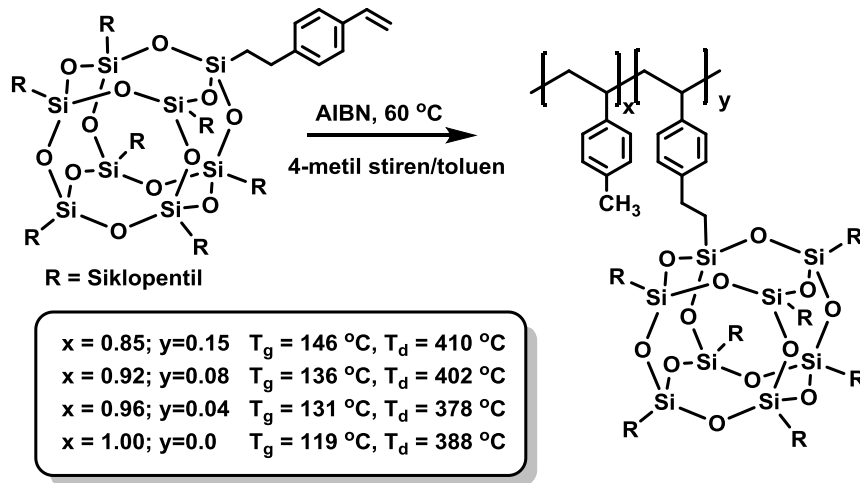
Reaktif grup içermeyen POSS moleküllerinin polimer matrisi içine dağıtılması üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. POSS molekülleri yapı içerisine eritilerek karıştırıldığından POSS molekülleri topaklaşması daha çok karşılaşılan bir durum olarak görülmektedir. Fu ve çalışma arkadaşları oktametil (T₈) POSS'un izotaktik polipropilen (i-PP) içerisindeki kristalleşmesini incelemiş ve POSS moleküllerinin i-PP nin kristalleşme hızını artırdığını gözlemlemiştir.[36] POSS miktarı %30 olduğunda i-PP'nin kristalleşme hızı azalmaktadır. Lee ve çalışma arkadaşları vinil ester nanokompozitlerini reaktif olmayan okta-i-bütül (T₈) POSS ve dodekafenil(T₁₂) POSS molekülleriyle hazırlamıştır (Şekil 2.14). [37] Vinil ester içerisine POSS

molekülleri yerleştirildiğinde camı geçiş sıcaklık değeri değişmemiştir. Ancak, dodekafenil (T₁₂) POSS içerisindeki fenil gruplarının istenen etkileşimleri sonucu yüksek modüllü vinil ester nanokompozitleri hazırlanmıştır.



Şekil 2.14 : Reaktif olmayan POSS molekülleri: (a) oktametil(T₈)POSS, (b) okta-*i*-bütil(T₈)POSS ve (c) dodekafenil(T₁₂)POSS.

Tek fonksiyonlu POSS molekülleri birçok kopolimer sisteminde ko-monomer olarak kullanılmıştır. Bu kopolimerlerin sentezi ve özellikleri literatürde verilmektedir.[27]Stiril- POSS, metakrilat-POSS, norbornil-POSS, epoksi-POSS ve siloksan-POSS kopolimerleri çalışılmıştır. Haddad ve arkadaşları mono stiril fonksiyonlu POSS bileşimini $R_7(Si_8O_{12})CH_2CH_2C_6H_4CH=CH_2$ (R=siklopentil) sentezlemişlerdir.[38] 4-Metilstiren-ko-stiril POSS kopolimeri serbest radikal polimerizasyonu ile termal olarak 60 °C’de hazırlanmıştır (Şekil 2.15). Stiril-POSS monomerlerinin poli(4-metilstiren) içerisine konulmasıyla camı geçiş sıcaklığı “T_g” ve bozunma sıcaklığı “T_d” değerleri saf poli(4-metil stiren)’inki göre daha yüksek değerlere çıkmıştır.



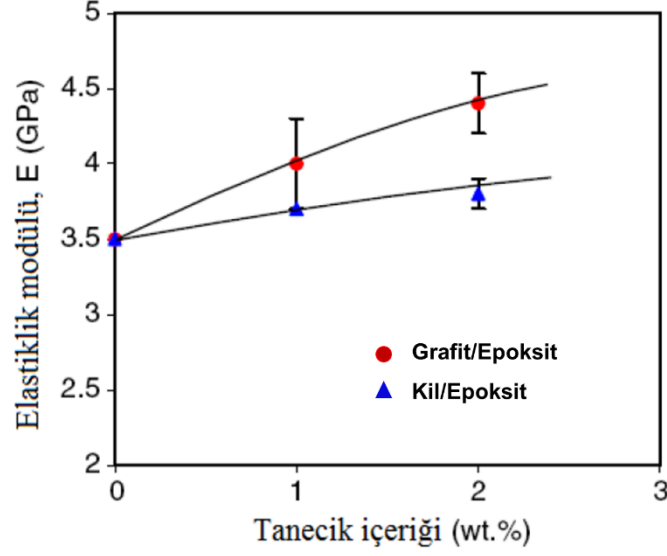
Şekil 2.15 : Stiril-POSS ve 4-metilstirenin kopolimerizasyonu

2.2.4 Polimer Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri

Polimerik malzemelerin elastik modüllerinin takviyenin azalan boyutuyla arttığı görülmüştür, bunun nedeni dolgu ile polimer matris arası iyi etkileşimlerin sağlanmasıdır. Çok küçük parçacık takviyeli bazı nanokompozitler için, Young modülü değerleri (bileşenlerin karışımlar kanunu kuralına göre) daha fazladır, çünkü matriste bulunan nanoparçacıkların yüksek yüzey alanları yapının değişikliğe uğramasını sağlamaktadır. Yüksek kristaliniteye sahip polimer sistemleri için, dolgu ve matris arası güçlü etkileşimler var ise, partikül boyutunun azalmasıyla modül artışının daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Takviyenin hacim oranının artması ile modül artışı beklenir fakat bazı sistemlerde partiküllerin kümelenmesi ile modül düşebilir.

Polimerik nanokompozitlerin akma mukavemeti takviye ile matris arası etkileşime bağlıdır. Bu etkileşimin güçlü olduğu yerde akma mukavemeti değeri, takviyenin artan hacim oranıyla ve partikülün azalan boyutuyla birlikte artma eğilimi gösterir. Ancak zayıf etkileşimlerin olduğu durumda; konsantrasyonu ve boyutu ne olursa olsun dolgunun hacim oranındaki artış, akma mukavemeti değerinin takviyesiz matrisin akma mukavemeti değerinden daha düşük çıkmasına sebep olur. Maksimum çekme dayanımı değeri de, akma mukavemeti gibi benzer bir yol izler. Bu nedenle, iyi mekanik özelliklere sahip nanokompozitler elde edebilmek için, matris ile takviye arası arayüzey kimyasının kontrolü güçlü bir yapışma için çok önemlidir.

Nanoboyutlu takviye malzemesi olarak grafit ve kil kullanılarak yapılan çalışmada [5] üretilen iki farklı polimerik kompozitin elastiklik modülleri karşılaştırılmıştır (Şekil 16). Polimerik nanokompozitin elastiklik modülünün artan tanecik içeriği ile arttığı açıkça görülmektedir [6]. Kil takviyeli nanokompozitler için, modüldeki artış dolgunsuz polimer matris ile karşılaştırıldığında, birçok sistemde beklenildiği gibi dolgu içeriğiyle artan etki söz konusudur. Genel olarak, nanokompozitin sertliği malzemenin gücünü artırır ve bu durum kırılma anındaki uzamanın azalması ile beraber gerçekleşir. Nanokompozit malzemenin kırılma anındaki uzaması genellikle takviyenin mikron boyutunda olduğu durumdan daha fazladır. Ancak bazı istisnalar da vardır, mukavemette olduğu gibi bu durum da takviye ile matris arası özelliklere bağlıdır, eğer bağlanma zayıf ise, hem kırılma anındaki mukavemet hemde uzama düşer.



Şekil 2.16 : Grafit ve kil takviyeli polimerik nanokompozitler [4]

Dolgu parçacıkları kompozit malzemenin viskoelastik özelliklerini arttırmak için eklenir. Nanodolgunu polimerik malzemenin ısıl bozunma sıcaklığı (HDT), viskozitedeki artış ve viskoz deformasyondaki azalmadan dolayı dolgusuz matris ya da mikrodolgunu malzemelerden daha yüksek olma eğilimindedir. Nanokompozitlerin depolama modülü artan takviye içeriği ile artar. Hem kil takviyeli hemde silika nanoparçacık takviyeli Naylon için de bu durum geçerlidir. Benzer sonuçlar silika-poliüretan kompozitler içinde gözlemlenmiştir. Ayrıca ayrışma, ara katkı ve matris çapraz bağlanması gibi morfolojik detaylarında viskoelastik davranışa önemli etkisi vardır. Epoksi-kil nanokompozitlerde dağılma miktarındaki artış, viskozitedeki ve depolama modülündeki artışa bağlıdır. Genel olarak, polimerik nanokompozitlerdeki viskoelastik deformasyon direnci saf polimer sistemlerinden daha yüksek olma eğilimindedir. Matris ile takviye arası güçlü etkileşimlerin olduğu durumlarda, depolama modülü değerleri takviyenin artan hacim oranıyla artarken takviye boyutunun artmasıyla azalmaktadır.

Nanokompozitlerin çekme dayanımındaki ya da Young modülündeki artış mikrokompozitler ile karşılaştırılarak, dolgu ile matris arası etkileşimin farklılıkları incelenmiştir. Matris ile parçacık arası iyi tutunma sonucu gerilim uygulandığında daha az elyaf ayrılması olur ve dolayısıyla mukavemet artar. Polimer ile parçacık arası iyi tutunmanın olduğu yerde daha yüksek yoğunluğa sahip olma eğilimi vardır, bu durum ayrıca sertliğin de artmasına yol açmaktadır. Nanokompozitler için, belirli bir

hacim miktarında ki parçacıkların sayısı çok fazladır ve parçacıklar birbirlerine yakındır. Eğer takviye parçacıklar çok yoğun şekilde paketlenirse, yüksek yoğunluklu sınır tabakası matrisin daha büyük bir kısmını oluşturacak ve modül artacaktır. Dolayısıyla, nanokompozitlerin mekanik özelliklerindeki başlıca gelişmeler, kullanılan takviye parçacığın boyut ya da hacim miktarından ziyade küçük parçacık boşluğundan kaynaklanmaktadır.

Karbon nanotüplerin polimerik kompozitlerde kullanılması oldukça ilgi çekmektedir. KNT'lerin yüksek boy-en oranı ile olağanüstü mekanik özelliklerinin (mukavemet ve sertlik) kombinasyonu onların kompozit malzemeler için en üst düzey takviye malzemeleri olmalarını sağlamıştır. Hatta, polimer matrise ağırlıkça sadece %1'lik KNT katkısı ile mukavemet ve sertlik değerlerinde %40'tan fazla artış ölçülmüştür.

Ancak çoğu KNT'ün özellikleri çok değişkendir, farklı sayıda kusurları olan tek ve çok duvarlı nanotüpler kompozit üretimi için kullanılabilir. Bundan dolayı, KNT kompozitlerin özellikleri çok çeşitli olabilir ve kontrollü özelliklere sahip KNT takviyeli kompozitler üretebilmek için, güvenilir bir malzeme geliştirmek gerekmektedir.

2.2.5 Polimer Nanokompozitlerin Yanmazlık Özellikleri

Polimer-kil nanokompozitler, inorganik malzeme miktarının çok iyi dağıtılmasından dolayı polimerin alev geciktirme ve bariyer özelliklerini büyük ölçüde geliştirmektedirler. Bu durum birçok yazar tarafından hem polimer-kil hemde polimer-nanoparçacık kompozitlerde incelenmiştir. Ara katkılı ve ayrıştırılmış kompleksler takviyesiz polimerle karşılaştırıldığında yüksek termal kararlılık gösterirler. Malzemelerin yanma özellikleri birçok farklı yolla ölçülebilir. Bunlar; konik kalorimetre (ASTM E1354), ışınımsal gazlaştırma ve kısıtlayıcı oksijen indeksi ölçümüdür (ASTM D2863, ISO 4589). Nanokompozitleri incelemek için laboratuvarlarda en sık kullanılan yöntem konik kalorimetredir. Bu yöntem malzemenin yanması sırasında açığa çıkan ısıdan bilgi üretir ve maksimum ısı salınım hızındaki düşüş genellikle malzemelerin alev geciktirme potansiyellerini karakterize etmekte kullanılır. Örneğin; polistiren-kil nanokompozitlerde, maksimum ısı salınım hızı kompozit yapısına ve dolgu içeriğine bağlı olarak %58'e kadar düşürülebilir.

Alev geciktirme performansındaki iyileşmeler; polietilen, polipropilen, poliamit, epoksi, polistiren, akrilonitril bütadien stiren ve etilen vinil asetat kopolimeri gibi bir

dizi polimer matris içeren nanodolgu kompozitlerde incelenmiştir. Çoğu durumda, polimer-kil nanokompozitin alev geciktirme performansı; mekanik özelliklerdeki durumun tam tersine, mikro yapının ayrıntıları yerine nanokompozitin kompozisyonundan etkilenmektedir. Kil içeriğinin artmasıyla beraber nanokompozitin faydaları da artmaktadır. Kilin iyi dağıtılması çoğu güvenilir malzeme için şarttır. Farklı tuzlarla kilin modifikasyonu, performansı arttırabilir (polistirene, kinolinyum ve piridinyum yüzey aktif maddeleri uygulanması gibi). Ayrıca, nanokompozitlerde doğal killer yerine sentetik killerin kullanılması alev geciktirme performansını iyileştirmede daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Birçok durumda, killer nanokompozitin düşük yanıcılığında sorumlu kil takviyeli karbonlu kömür oluşumunu katalize etmektedir. Polimer/kil nanokompozitlerin alev geciktiriciliği kil katılmış polimerin bozunma mekanizmasındaki değişim ile kontrol edilir. Kil tabakaları kütle transferi için bariyer gibi davranır ve matris içerisinde aşırı ısıtılmış durumlara neden olur. Polimerler, zincirler arası aminoliz/asitoliz, radikal birleşme ve hidrojen çıkarma gibi önemli moleküller arası tepkimeler sergileyen nanokompozit oluşumu üzerinde iyi alev geciktirme özelliği gösterir. Polimerlerin radikalik bir mekanizmayla bozunması durumunda, radikalın bağıl kararlılığı maksimum ısı salınım hızı düşüşü üzerine nanokompozit oluşumunu tahmin etmedeki en önemli faktördür. Polimer tarafından üretilen radikal daha kararlıdır ve polimer/kil nanokompozitin alev geciktiriciliği daha iyidir. Bunlar maksimum ısı salınım hızındaki düşüş ile ölçülmektedir. Alev geciktirme performansındaki iyileştirmeler ayrıca nanoparçacık takviyeli nanokompozitler içinde anlatılmıştır. Örneğin; poli(metil metakrilat)-silika nanokompozitleri takviyesiz polimerle karşılaştırıldığında gelişmiş ısıl kararlılık gösterirken, poliimit-silika nanokompozitleri ise gelişmiş alev geciktirme özelliği göstermektedir. Okside nanopartiküller bir dizi dolgu ile maksimum ısı salınım hızında bir düşüşe yol açar ve dolgu içeriğiyle bu etki artar. TiO_2 ve organo killerin kombinasyonu ile oluşan sinerjik etkilerde ayrıca bildirilmiştir.

En iyi alev geciktirme performansına genellikle nanoboyutlu takviyeli alev geciktirici katkıları ile ulaşılır. Örneğin; magnezyum hidroksit ve montmorilonit ile etilen-vinil alkol kopolimer matrisin birleşimi sonucu alev geciktirme performansı iyileşmektedir. Benzer şekilde, polistiren-kil nanokompozitlerin alev geciktirme özelliğinde iyileşme sağlanması için, vinil benzil klorür, stiren ve dibromo stiren içeren oligomerik malzemeler eklenmektedir. Ayrıca farklı kil malzemeleri, alev

geciktirme üzerinde farklı etkilere sahiptir ve farklı killerin kombinasyonlarıyla da iyi özellikler elde edilebilir. İlave fosfor bazlı alev geciktiriciler ile kil-nanokompozitlerin birleşimleri ayrıca test edilmiştir ve en iyi durumda maksimum ısı salınım hızında %92'lik bir azalma gözlemlenmiştir. Sinerjik etkiler bir dizi sistemde incelenmiştir ve alev geciktirme içeriğini azaltma yeteneği ile birleştirilmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen veriler ışığında, nanodolgulu polimerik malzemeler çevreye daha duyarlı malzemeler olarak halojen ve fosfor içerikli polimerik malzemelerin yerini almıştır.

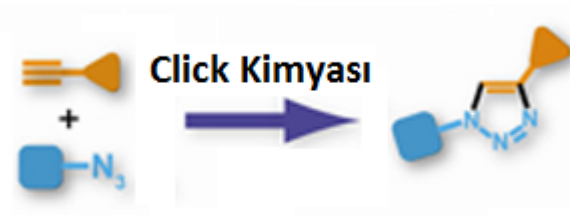
2.3 Click Kimyası

“Click” kimyası terimi ilk kez 1999 yılında Dr. Barry Sharpless tarafından ortaya konulmuştur. Bunu takip eden senelerde önemi anlaşılmış ve sonrasında konu üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. “Click” kimyası çeşitli tepkime koşullarında gerçekleştirilen, yüksek verimli, hızlı, yüksek seçicilikli, birçok fonksiyonel grupla uyumlu ve etkisiz yada hiç yan ürün vermeyen kimyasal tepkimeler topluluğudur.[39]



Şekil 2.17 : Click kimyası tepkimelerinin genel gösterimi

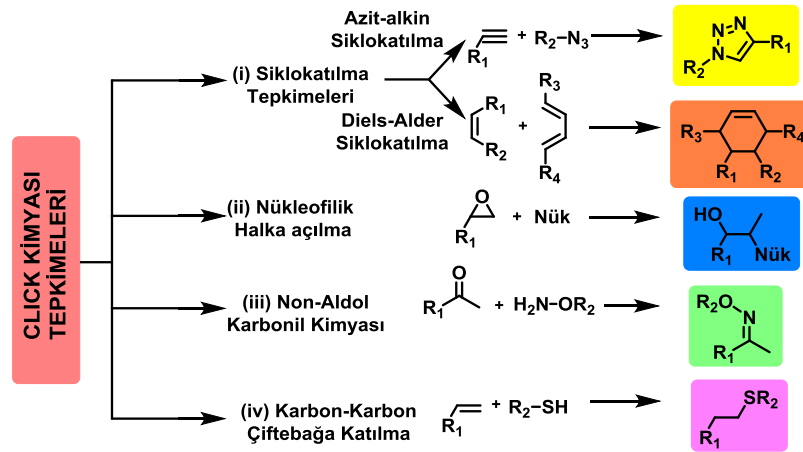
Bir tepkimenin “Click” tepkimesi olarak tanınabilmesi için bazı kriterlere uygunluk göstermesi beklenmektedir. Buna göre “Click” tepkimeleri çok yüksek verimli, kromatografik yöntemler kullanılmadan ayrılabilen, zararsız ve ihmal edilebilir derecede düşük konsantrasyonda yan ürünler oluşturan tepkimelerdir. Bunların yanında tepkime, hava, su ve çözücü cinsinden etkilenmemeli, oluşan ürün kararlı olmalıdır.



Şekil 2.18 : Click kimyası konseptinin genel gösterimi

2.4 Click Kimyası Tepkimelerinin Sınıflandırılması

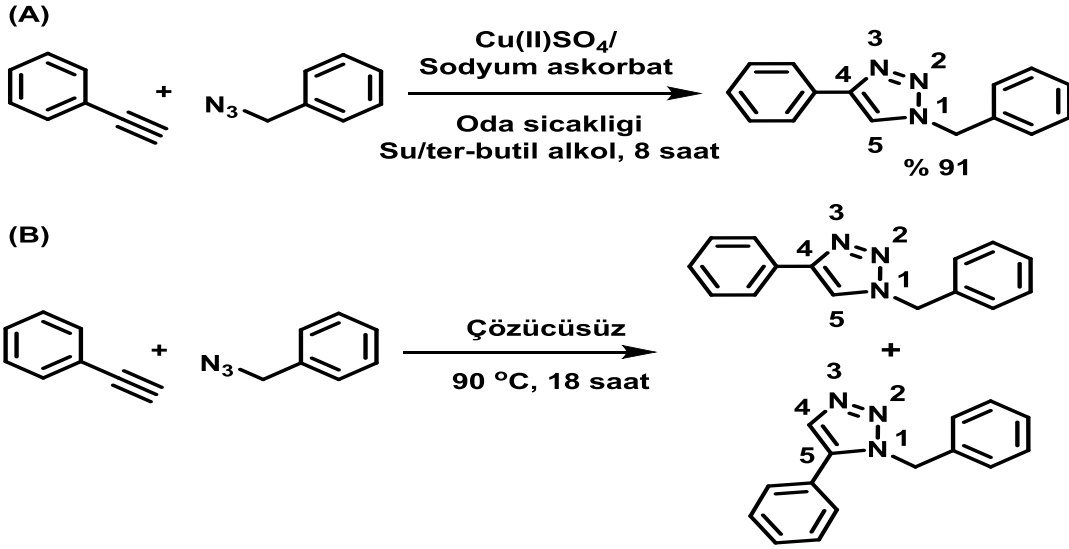
“Click” kimyası tepkimeleri genel olarak dört ana grupta toplanmaktadır. Bakır katalizörlüğünde gerçekleşen azit ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma tepkimesi (CuAAC) başta olmak üzere; epoksit, aziridin ve aziridinyum gibi küçük üyeli halkaların nükleofilik halka açılma tepkimeleri, Diels-Alder (DA) tepkimeleri ve tiyol fonksiyonel grubu ile bir çifte bağ arasında meydana gelen tiyol-en tepkimesi de “Click” kimyası olarak sınıflandırılmıştır.



Şekil 2.19 : Click kimyası tepkimelerinin genel gösterimi

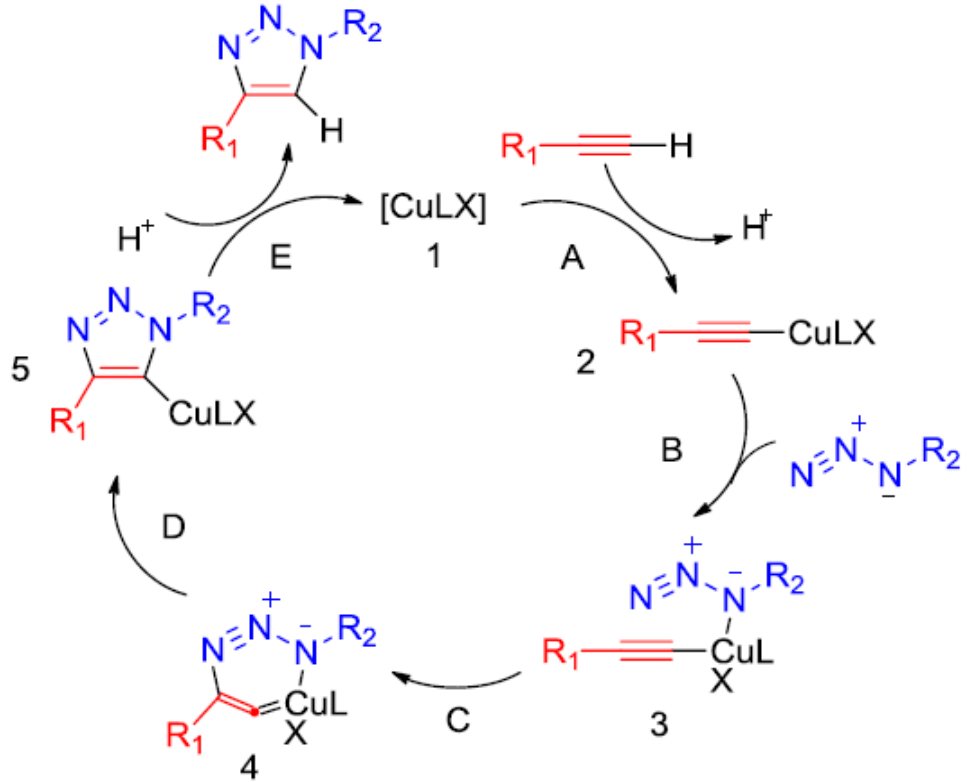
2.4.1.1 Huisgen tipi 1,3-dipolar halka katılma tepkimeleri

Bakır katalizörlüğünde gerçekleşen uç fonksiyonlu azit ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma tepkimesi Click kimyası tepkimeleri arasında en çok tercih edilendir. Azit-alkin siklokatılma tepkimesi aslında 1980 yılında Huisgen tarafından keşfedilmiştir.[40] Ancak bu tepkime yüksek sıcaklıkta ve düşük seçicilikte ve daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Daha sonra Sharpless ve Meldal bu tepkimeyi oda sıcaklığında, basit tepkime koşullarında, yüksek seçicilikte ve verimde gerçekleştirdiler. Bu özelliklerinden dolayı bakır katalizörlü azit-alkin siklokatılma tepkimesi en çok kullanılan “Click” tepkimesidir.[41, 42]



Şekil 2.20 : 1,3-dipolar Huisgen siklokatılması tepkimeleri; A) bakır katalizörlü, B) termal katalizörsüz

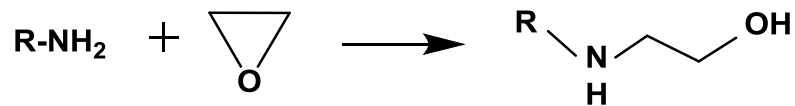
Bakır(I) katalizörlüğünde gerçekleşen azit-alkin siklokatılma tepkimesinin mekanizması tamamiyle ortaya konulmuş olmasada bir kaç basamaktan oluştuğu bilinmektedir. Öncelikle Cu(I) katalizörü (1) ile alkin uç grubu asetil ylidini (2) oluştururlar. Daha sonra azit grupları ile asetil ylidi etkileşerek (3) ara ürün meydana gelir. Ara ürün deki üçlü alkin bağı açılarak halkalı ürüne dönüşmektedir (4). Oluşan halka ürünü daha kararlı hale gelmek suretiyle triazol halkasını içeren ürüne (5) ve son basamakta da bu üründen bakır kompleksinin ayrılmasıyla son ürün (6) oluşturur (Şekil 2.21). Alkine bağlı elektron çekici gruplar halka kapanmasını hızlandırdığı literatürde bilinmektedir. Bakır (I) katalizörü tepkime karışımına doğrudan katıldığı gibi dolaylı olarak bakır (II)'in indirgenmesiyle de sisteme dahil edilebilir. Özellikle bakır(II) sulfatın suda sodyum askorbat ya da askorbik asitle indirgenmesiyle üretilen bakır (I) katalizörlü yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.21 : Bakır(I) katalizörlü azit-alkin dipolar siklo katılma tepkimesinin mekanizması

2.4.1.2 Nükleofilik halka açılmaları

Epoksitler, aziridinyum, aziridinler gibi gergin yapıdaki heterohalkalı bileşiklerin, bir nükleofil varlığında halka açılması bu gruba girer (Şekil 2.22).

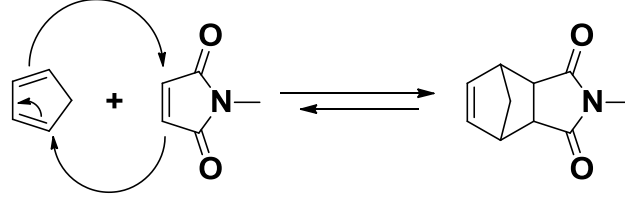


Şekil 2.22 : Nükleofilik halka açılması

2.4.1.3 Diels-Alder tepkimeleri

Diels-Alder tepkimeleri genellikle organik kimyada kullanılan 1928'de Otto Diels ve Kurt Alder tarafından keşfedilen çok yönlü bir tepkimedir.[43] Bu tepkimeye giren maddelerden birisi dien (iki tane konjuge çift bağı olan) diğeri dienofil (dien seven-bir tane çift bağı olan) elde edilen ürün ise katılma ürünü olarak adlandırılır. Diels-Alder tepkimesinde, dien ve dienofilin iki pi bağı harcanarak iki yeni sigma bağı oluşur. Katılma ürünü, bir ikili bağı olan altı üyeli yeni bir halka şeklindedir. Sigma bağları genellikle pi bağlarından daha kuvvetli olduğundan,

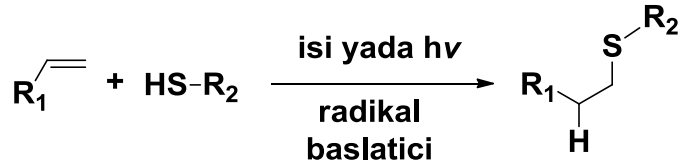
ürünün oluşumu genellikle enerji olarak desteklenir, fakat çoğu Diels-Alder tepkimesi tersinirdir. Diels-Alder siklokatalıma tepkimeleri özellikle kataliz gerektirmeyen kullanılan dienofil ve dien moleküllerine bağlı olarak değişik sıcaklıklarda, su yada organik çözücülerde gerçekleştirilen etkin kimsayal tepkimelerdir (Şekil 2.23) .[44, 45]



Şekil 2.23 : Diels-Alder tepkimelerinin genel gösterimi

2.4.1.4 Tiyol-Alken tepkimeleri

Tiyol ve en (allil, akrilat ve metakrilat) fonksiyonlu moleküller arasında gerçekleşen hem termal hem de fotokimyasal yollarla üretilen radikallerle başlatılan tiyol-en “Click” tepkimeleri de son günlerde büyük ilgi uyandırmaktadır (Şekil 2.24). Özellikle ağır metallere gerek duymadan katalizlenmesi ve fotokimyasal yöntemlerin getirdiği avantajları da kullanabilmesi yönünden bu tepkimelerin önemi gittikçe artmaktadır.[46, 47]



Şekil 2.24 : Tiyol-alken tepkimelerinin genel gösterimi

2.4.2 CuAAC “Click” Kimyası Tepkimesinin Olumsuz Yönleri

CuAAC “Click” tepkimeleri her ne kadar çok yüksek verimlerle gerçekleşen ve bir çok avantajı beraberinde getiren bir tepkime olsa da, kendi içinde bazı dezavantajları vardır. Ağır metal katalizör ihtiyacı, çözücüsüz ortamlarda çalışamaması ve dış bir etkiyle kontrol edilememesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Özellikle toksik bakır katalizörü ve bu katalizörün hava atmosferinde oksijen varlığında deaktive olması sonucu tepkimenin verimi düşmektedir (Şekil 2.25). Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için bakır(I) katalizörünü ortamda oluşturan (in-situ) yeni yöntemler geliştirilmiştir. [48-50]



Şekil 2.25 : Bakır(I)'in oksijenle bakır(II)'ye yükseltgenmesi

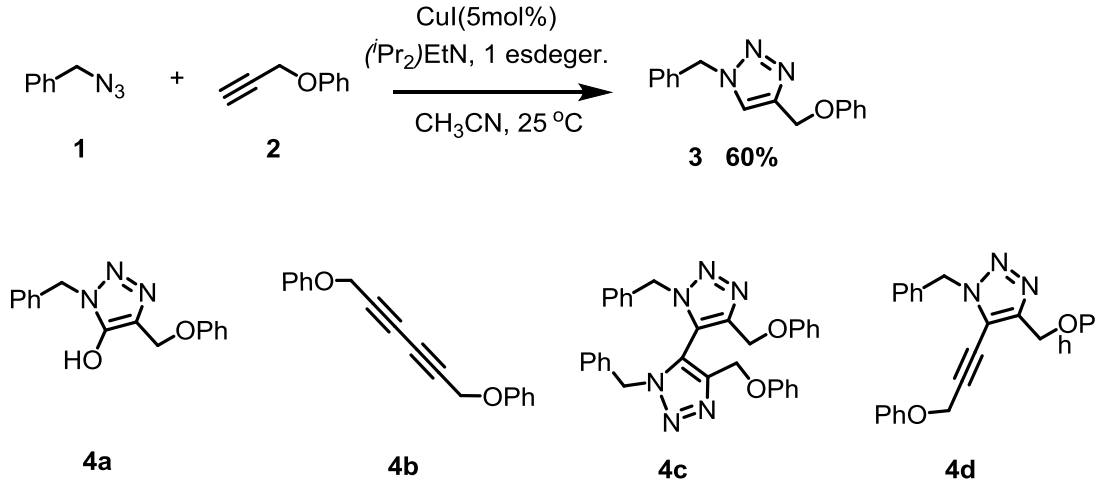
Seçilen alkin ve azitin cinside tepkimenin verimini etkiler. Genellikle bir azit grubunun bağlı olduğu alkil grubunun elektronca zengin olması istenir. Alkin grubu taşıyan reaktif için ise genellikle elektron çekici grupların yapıda bulunması istenir. Alkin grupları kendi arasında kenetleme tepkimeleri verebilir. Bunu engellemek içinde büyük hacimli bazların kullanılması gerekir.

2.4.3 CuAAC Click Kimyasında Kullanılan Katalizör Sistemleri

Click kimyası tepkimesinin keşfinden itibaren tepkimenin fonksiyonel gruplara, çözücülere ve katkı maddelerine karşı uyumluluğu test edilmiştir. İstenen ürünlerin eldesi için farklı katalizör çeşitleri belirlenmiştir. Bir çok bakır(I) türevleri, Cu(I)Cl, Cu(I)Br, Cu(I)I, Cu(I)OAc, [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ ve [Cu(CH₃CN)₄]OTf, tepkimeyi katalizlediği görülmüştür. Özellikle iyot anyonu alkin gruplarıyla tepkimeye girerek iodoalkin oluşturduğundan dolayı Click tepkimesi için uygun olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca Cl anyonlarının fazlalığı biyomoleküllere zarar vermesinden dolayı tercih edilmemektedir. Sulu ortamda gerçekleşen “Click” tepkimeleri için genellikle Cu(I)Br, Cu(I)OAc ya da Cu(II)SO₄ eş zamanlı indirgenmesiyle elde edilen Cu(I) katalizörleri önerilmektedir.[51-53]

Cu(II) tuzları indirgenmeden “Click” tepkimesini katalizlemediği literatürde belirtilmiştir. Bu tuzlar genellikle alkol, amin, aldehit, tiyol, fenol ve karboksilik asit gibi organik bileşikler tarafından indirgenerek “Click” tepkimesinde kullanılmaktadır.[54]

Bakır elementi +2, +1 ve 0 olmak üzere üç farklı oksidasyon basamağına sahiptir. Termodinamik olarak en kararlı olan olan Cu⁺ iyonudur. Cu⁺ iyonu elektron vererek Cu²⁺ yükseltgendiği gibi orantısız parçalanarak Cu²⁺ ve Cu⁰ iyonlarına dönüşebilmektedir. Cu²⁺ iyonları Glaser tipi alkin-alkin kenetlenme tepkimelerini katalizlediği için aşırı miktarda ortamda bulunması uygun değildir. Cu⁺ iyonları ise oksijenli varlığında Cu²⁺ yükseltgendiği için tepkime koşullarında ortamdaki oksijenin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu dezavantaj oksijenden etkilenmeyen Cu²⁺ iyonunun tepkime sırasında kimyasal, fotokimyasal yada elektrik akımıyla indirgenmesiyle elde edilen Cu⁺ iyonun katalizör olarak kullanılmasıyla giderilmiştir.

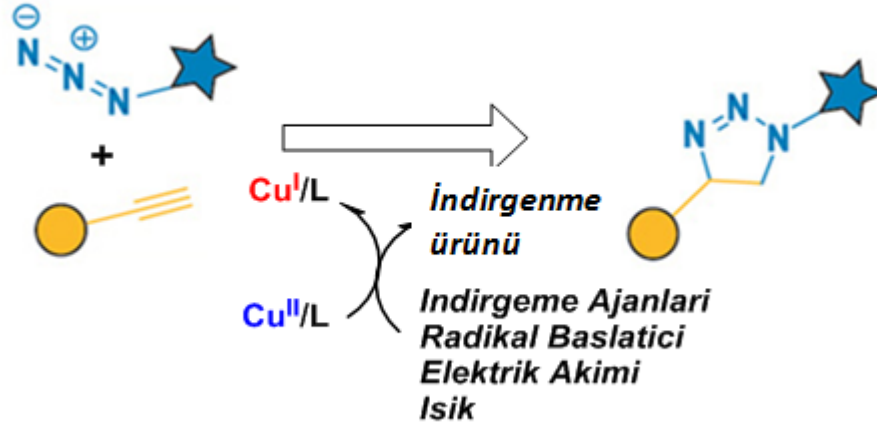


Şekil 2.26 : 1,3-dipolar Huisgen azit-alkin siklokatalım tepkimesinde yan ürün oluşumu

Askorbat ve türevleri oksijen varlığında gerçekleşen “Click” kimyasında gerekli Cu^+ katalizörün Cu^{2+} ’den üretilmesini sağlayan ılımlı bir indirgeyicidir. Ticari olarak kolay bulunan bakır (II) sülfat/sodyum askorbat yada bakır (II) asetat/sodyum askorbat katalizör çiftleri “Click” kimyasında çok çabuk kendilerine yer bulmuşlardır.[55] Bu katalizör çiftlerinin kullanıldığı “Click” tepkimelerde bakır asetil ylidlerin oluşumunu desteklemesinden dolayı su en ideal çözücüdür. Bu prosedür sayesinde tepkime ortamındaki oksijen miktarı azaltılarak yan ürünlerin büyük kısmı engellendiği gibi triazol halkasıda %90 verimle elde edilmektedir.

Bakır katalizörlü azit-alkin siklokatalım tepkimesi için gerekli Cu^+ iyonları elementel bakırın (Cu^0) yükseltgenmesiyle de üretilmektedir. Bir parça metalik bakır teli ortama eklenip karışımı 12-48 saat arasında bekletildiğinde de tepkime yine yüksek verimle gerçekleşmektedir. Sulu alkol (metanol, etanol ve tert-butanol) çözeltileri, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksit çözücü olarak bu prosedür için uygundur. Bakır(II) sülfat tepkimeyi hızlandırmak için eklenebileceği gibi ortamda karbonat, bakır oksit ve metalik yüzeyler varsa bakır(II) sülfata gerek te duyulmayabilir. Metalik bakır katalizörlüğünde gerçekleşen Click tepkimeleri oda koşullarında uzun sürede gerçekleşse bile sonuç ürünü yüksek verimle ve çok düşük miktarda bakır kalıntısı bırakarak sentezine imkan sağlamaktadır. Mikrodalga ışınlarıyla yüksek sıcaklıkta “Click” tepkimesi 10-30 dakika gibi çok kısa sürede tamamlanmaktadır. Bakır nanopartikülleri, bakır oksit nanopartikülleri ve bakır nanodemetleri gibi bir çok heterojen Cu^0 ve Cu^+ katalizörleride ayrıca iyi katalik özellikler sergilemektedir.

Tepkime ortamında bakır (I)'in farklı yollarla üretiminde “Click” tepkimesi için son derece kullanışlı bir yöntemdir. Uygun indirgenme ajanları kullanarak kimyasal yollarla, elektrokimyasal veya fotokimyasal yöntemlerle bakır (II)'den bakır (I)'e üretimi etkin bir şekilde gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.21). Bu yöntemlerle “Click” kimyası yüzey kaplama, biyokonjugasyon ve nanoteknoloji gibi bir çok farklı alanlarda kullanımı yaygınlaşmıştır.



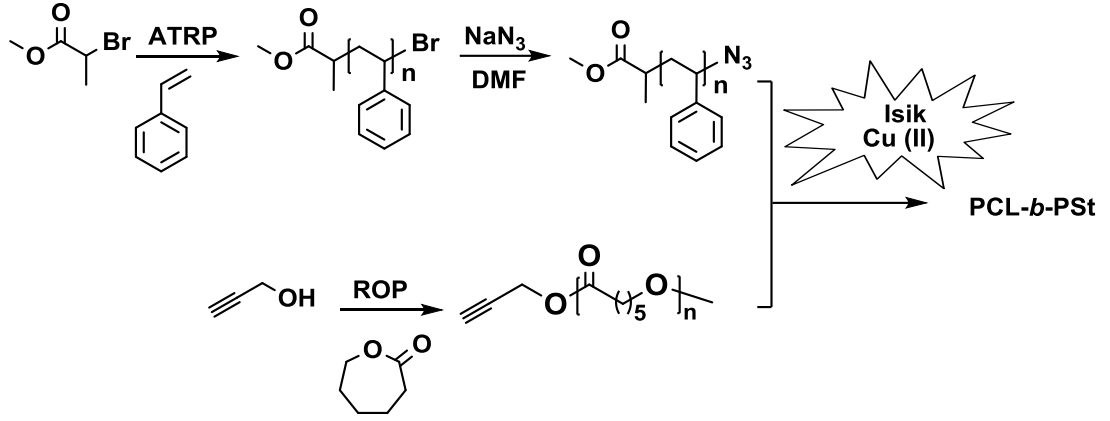
Şekil 2.27 : Click kimyası için bakır(I)'in eşzamanlı üretilmesi

2.4.4 Fotokimyasal CuAAC “Click” Kimyası

Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma “Click” kimyası tepkimesi sayesinde kimya ve malzeme bilimi gibi bir çok farklı alanlarda bir araya gelmesi çok zor gözükten gruplar kolaylıkla birleştirilmektedir. Buna rağmen CuAAC “Click” tepkimesi özellikle ağır metal katalizör ihtiyacı, çözücüsüz ortamlarda çalışmaması ve dış bir etkiyle kontrol edilememesi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak için CuAAC “Click” kimyası konseptine uygun alternatif yeni tepkimelerin keşfi ya da iyi bilinen CuAAC “Click” tepkimelerinin modifikasyonu üzerine halen bir çok araştırma yapılmaktadır. Foto kimyasal tepkimeler termal tepkimelere göre, daha düşük enerji ihtiyacı, hızlı gerçekleştirilmeleri ve hem konum hem de zaman olarak kontrol edilebilmelerinden dolayı önemli avantajlara sahiptirler.

2010 yılının sonunda, Tasdelen ve arkadaşları UV ışığıyla üretilmiş bakır (I) katalizörlüğünde gerçekleşen azit-alkin fotokimyasal CuAAC “Click” kimyası tepkimesini geliştirmiştir.[56] Daha sonra Bowman ve arkadaşları bu konsepti standart fotolitografik uygulamalarda kullanarak istenilen fonksiyonel grupları

kontrollü bir şekilde istenilen konum ve zamana göre monte etmenin mümkün olacağını ispatlamışlardır.[57, 58] 2012 yılı başında ise Tasdelen ve Yagci tarafından bu tepkime fotobaşlatıcılarla görünür bölge ışığıyla telekelik ve blok kopolimer sentezinde etkin olarak kullanılmıştır.[59] Öncelikle bir model çalışması yapılarak bileşenlerinin “click” tepkimesi üzerindeki etkinlikleri incelenmiştir. Bu model tepkimeyi gerçekleştirebilmek için kullanılan bileşikler ise benzil azit ve fenil asetilendir. Çalışmada (2, 2-dimetoksi-2-fenil asetofenon, 2-benzil-2-dimetilamino-4'-morfolino butirofenon, 2,4,6-trimetilbenzoil)difenilfosfin oksit ve disiklopentadienil bis[2,6-difloro-3-(1-pirrolil)fenil] titanyum gibi I. Tip fotobaşlatıcıların yanı sıra, kamforkinon gibi II. Tip bir fotobaşlatıcı da kullanılmıştır. Aydınlatma işlemi bakır tuzlarının absorbandsının olmadığı ve ışığın daha çok fotobaşlatıcılar tarafından absorbe edildiği 400-500 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Başlangıçta, ortamda fotobaşlatıcı yokken, sadece Cu(II)Cl₂ ve N, N, N', N'', N'''-pentametildietilentriamin varlığında benzil azit ve fenil asetilenin tepkimesi incelenmiştir. ¹H-NMR spektroskopisiyle 10-90 dakika sürede %83 ve üzeri verimlere ulaşıldığı tespit edilmiştir. Hem I. tip hem de II. tip görünür bölge fotobaşlatıcılarının Cu(II) varlığında “click” tepkimesini başlatabildiği gözlemlenmiştir. Her başlatıcı için tepkime verimlerine bakıldığında I. Tip başlatıcıların daha etkin oldukları söylenebilir. Bunun sebebi de II. Tip başlatıcılarının bimoleküler bir tepkime üzerinden ve düşük kuantum verimleriyle radikal oluşturabilmesidir. Öte yandan I. tip başlatıcıların uyarılmış halleri (singlet ya da triplet) çok düşük ömre sahiptir ve sönmeye uğramadan monomoleküler bir yolla fotolize uğrayabilir. Bu metot polimer kimyasındaki sentetik çalışmalara uyarlanabilirliğini ortaya koymak için benzer “click” tepkimelerini polimer fonksiyonlandırma ve blok kopolimer sentezinde de kullanılmıştır. Telekelik polimer sentezleri için azit ve alkin fonksiyonlu polimerleri propargil alkol, 4-pentinoik asit, propargil piren ve benzil azit gibi küçük molekül ağırlıklı bileşiklerle tepkimeye sokuldu. Polimerlerin karakteristik protonlarına ait piklerinin integral oranlarının fonksiyonel gruplara bağlı protonlarına ait piklerinin integral alanlarına oranlanmasıyla bulunan tepkime verimleri incelendiğinde %75 ve üzeri verimlerle fonksiyonlandırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.28 : Polistiren-*b*-poly(ϵ - kaprolakton) kopolimerinin görünür bölge ışığı ile başlatılmış CuAAC “Click” tepkimesiyle sentezi

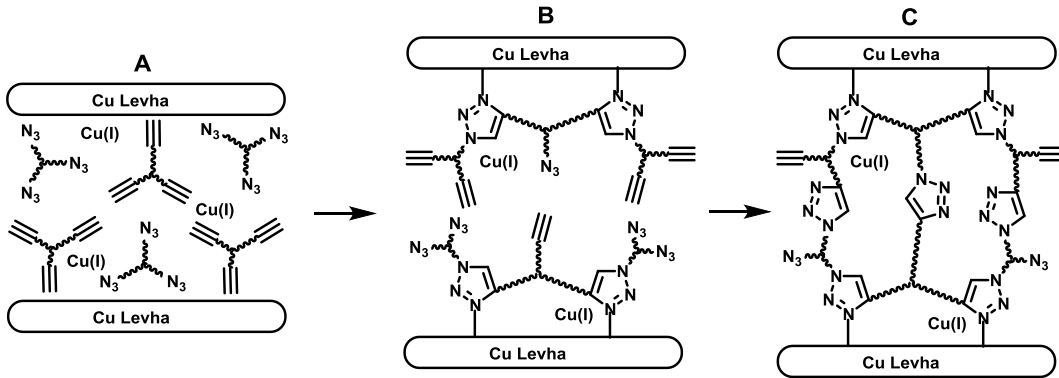
Görünür bölge ışığı ile başlatılmış “click” tepkimesiyle alkin uçlu poly(ϵ -kaprolakton) (PCL-Alkin) ($M_n = 4400$, PDI = 1.12) ile azit uç gruplu polistireni (PSt- N_3) ($M_n = 2000$, PDI = 1.12) tepkimeye sokularak blok kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Tepkimeler polimer fonksiyonlandırımadaki ile benzer deneysel koşullarda yapılmıştır. 1H -NMR spektroskopisiyle hesaplanan verimlerden blok kopolimer sentezinin verimi %86 olarak bulunmuştur. Diğer foto “Click” tepkimelerinde ise özellikle etkin grupların çok basamaklı sentezlerden elde edilmelerinden dolayı yeterince pratik ve kullanışlı olamamışlardır.[59]

2.4.5 CuAAC “Click” Kimyasının Kullanıldığı Yerler

“Click” tepkimeleri sayesinde organik kimya, supromoleküler kimya, ilaç kimyası, malzeme bilimi, biyokonjugasyon gibi bir çok uygulama alanında bir araya gelmesi çok zor görünen gruplar kolaylıkla birleştirilmektedir.[60] CuAAC “Click” kimyasının en büyük kullanım alanlarından birisi biyokonjugasyondur. Biyokonjugasyon, canlı yapılarda bulunan protein, nükleik asit gibi biyomoleküllerin, özel bazı tepkimelerle polimerler, ligantlar ya da tepkimeye uygun fonksiyonel gruplar ile modifikasyonunu içerir. Bu modifikasyonun yüksek verimle gerçekleşiyor olması çok önemlidir böylece tepkimeye girmemiş modifikasyon ürünlerini biyomoleküllerden uzaklaştırma gibi ekstra bir saflaştırma işlemine gerek kalmaz. Ayrıca “click” tepkimelerinin ortogonal özellik taşıması (yan ürün oluşturma ihtimalinin çok düşük olması) da biyomoleküllerin yapısının korunmasına yardımcı olur.[61, 62]

“Click” kimyası blok, aşı ve yıldız polimerlerin sentezinde, ana polimerlerin yan zincirlerinin fonksiyonlandırılmasında sıklıkla kullanılır.[63-65] Bu tür tepkimeler yüksek verimle gerçekleşiyor olması, tepkimeye giren reaktanların eşdeğer mol sayıda kullanılıyor olması gibi özellikleri nedeniyle karmaşık yapı polimerlerin sentezinde kullanımı son dönemde oldukça yaygın hale gelmiştir. Böylelikle yan ürünleri ya da tepkimeye girmeden kalan reaktanlardan herhangi birini ortamdaki uzaklaştırmanın zorluğu ile karşılaşmaz.

Geçtiğimiz yıllarda yapılan çalışmada CuAAC “click” tepkimesi kullanılarak çaprazbağlı termoset polimerler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.[58, 66-68] Yüksek mekanik kararlılığa sahip termosetlerin hazırlanmasında kullanılan pratik bir yöntem olarak literatüre kazandırılmıştır. Çok fonksiyonlu alkin ve azit grupları içeren bileşikler bakır metalinden oluşan bir levha arasında sıkıştırılarak gerçekleşen siklo katılma tepkimesi sonucu muazzam sertlik ve yapışma kabiliyetine sahip termoset polimerler elde edilmiştir. Tepkimenin basitliği ve ılımlı koşullarda yüksek verimle gerçekleşmesinden dolayı literatürde bilinen en etkili yöntemdir.



Şekil 2.29 : Bakır levha kullanılarak katalizlenen CuAAC “Click” tepkimesiyle termoset polimerlerin sentezi

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Malzemeler

1,1,1-Tris[4-(2-propynyloxy)fenil]-etan, trimetilolpropan triglisidil eter (TTE, technical grade, Aldrich), Oktakis-glisidil-POSS (EP0409, Hibrid Plastik), 2, 2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (DMPA, 99%, Aldrich), propargil bromide (80 wt. % in toluene, Aldrich), propargil alkol (99%, Acros), bakır (II) bromür (CuBr_2 , $\geq 98.0\%$, Aldrich), ve sodyum azit (NaN_3 , 99%, Merck) kullanılmıştır. *N,N,N',N'',N'''*-Pentametildietilentriamin (PMDETA, $\geq 98\%$, Merck) kullanılmadan önce NaOH ile damıtıldı. Ticari solventler (metanol ve *N,N*-dimetilformamid) Merck' ten satın alındı ve kullanıldı.

1,1,1-Tris[4-(2-propynyloxy) fenil]-etan (tri-alkin)[69, 70], octakis-azit-POSS (POSS-N_3)[71, 72] ve 3,3'-((2-((3-azido-2-hidroksipropoksi)metil)-2-etilpropan-1,3-dil)bis(oksi))bis(1-azidopropan-2-ol) (TTE-N_3)[73, 74] literature göre hazırlanmıştır.

3.2 Cihazlar

Manyetik Karıştırıcı

Kimyasal tepkimelerin gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ($^1\text{H-NMR}$)

Sentezlenen bileşiklerin yapı tayin çalışmalarında $^1\text{H NMR}$ ölçümleri CDCl_3 ve $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ standardı varlığında, Bruker AC250 (250.133 MHz) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

FT-IR Spektrometresi

FT-IR spektrumu ATR spektrometresine (ZnSe, Pike Miracle Aparatı) ve kadmiyum tellürid (MCT) dedektörüne sahip Perkin Elmer Spectrum One cihazı kullanılarak alınmıştır. Çözünürlük 4 cm^{-1} 'dir ve 0.2 cm/s hızında 16 kez taramalı sistem kullanılmıştır.

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizler (TGA) Perkin-Elmer Diamond TA/TGA cihazı ile 10 °C/dakikalık ısıtma hızında ve azot akışı (200 mL/dak) altında yapılmıştır.

Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM)

Örneklerin morfolojileri 200 kV'lık FEI Tecnai™ G² F30 marka geçirimli elektron mikroskopu ile incelendi. Test örnekleri yaklaşık 100 nm olacak şekilde EMUC₆ + EMFC₆, Leica marka ultramikrotom cihazıyla hazırlandı. Hazırlanan numunelerin ölçümleri karbon kaplamalı delikli ızgaralarda gerçekleştirildi.

3.3 Alkin Fonksiyonlu Üç Kollu Çekirdek Yapısının Sentezi

1,1,1-tris(4-hidroksifenil)etan (5 mmol, 1.53 gr) içerisinde balık olan 50 mL lik bir balona alınarak DMSO(0.085mol, 6mL) içerisinde çözüldü. Karışımın üzerine propargil bromür (18 mmol, 1.4 mL) ilave edildi. KOH (18 mmol, 1gr) saf su (1mmol, 1mL) içerisinde çözülerek oda sıcaklığında damla damla balonda mevcut bulunan karışıma eklendi. Manyetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığındaki yağ banyosunda bir gece (12 saat) bekletildi. Süre tamamlandığında balona saf su (50mmol, 50mL) ilave edildi. Saf su ile seyreltilen karışım üç defa dietil eter (0.77mol, 80mL) ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyon ürününe bir miktar K₂CO₃ ilave edildi. 1 gece buzdolabında soğutulan karışım ardından süzülerek balona alındı. Balona alınan madde evaporatörde çözücüsü uçurulduktan sonra hegzanda çöktürüldü, kroze yardımıyla vakum altında süzülerek elde edildi. (verim = %90).

3.4 Azit Fonksiyonlu Sekiz Kollu Çekirdek Yapısının Sentezi (Azido-POSS)

Önce epoksisikloheksil POSS (2.1 mmol, 3 gr) n-propanolde (25 ml) ısıtılarak çözüldü. Sonra üzerine aşırı miktarda sodyum azit (21 mmol, 1.4 gr) eklenerek asetik asit eklenerek pH'i 6 ayarlandı. Daha sonra karışım 60 °C'deki yağ banyosunda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra tepkime karışımındaki çözücüler döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Kalan katı kloroformda çözülerek su ile üç defa yıkandı. Son olarak kloroform döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırılarak ele geçen dietanol azido-POSS süzülüp vakum etüvünde kurutuldu. (Verim % 88)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 0.1 (s, 48H); 0.4 (m, 16H); 1.1 (m, 16H); 1.5 (m, 48H); 3.6 (m, 8H); 5.2 (m, 8H).

FT-IR (ATR, ν (cm⁻¹): 3365 (O-H); 2920 (C-H); 2095 (N₃); 1540 (C-C); 1200-900 (Si-O-Si).

3.5 Azit Fonksiyonlu Trimetilolpropan Triglisidil Eter'in Sentezi (TMTGE-N₃)

Önce trimetilolpropan triglisidil eter (21.8 mmol, 6.6 gr) ve aşırı miktarda sodyum azit (75 mmol, 5 gr) eklenerek DMF'te (100 ml) çözüldü. Daha sonra karışım 60 °C'deki yağ banyosunda 24 saat karıştırıldı. Daha sonra tepkime karışımındaki çözücüler döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Kalan katı kloroformda çözülerek su ile üç defa yıkandı. Son olarak kloroformun bir miktarı döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırılarak son ürün metanolde çöktürülükten sonra süzülüp vakum etüvünde kurutuldu.

3.6 Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle çapraz-bağlı polimerlerin sentezi

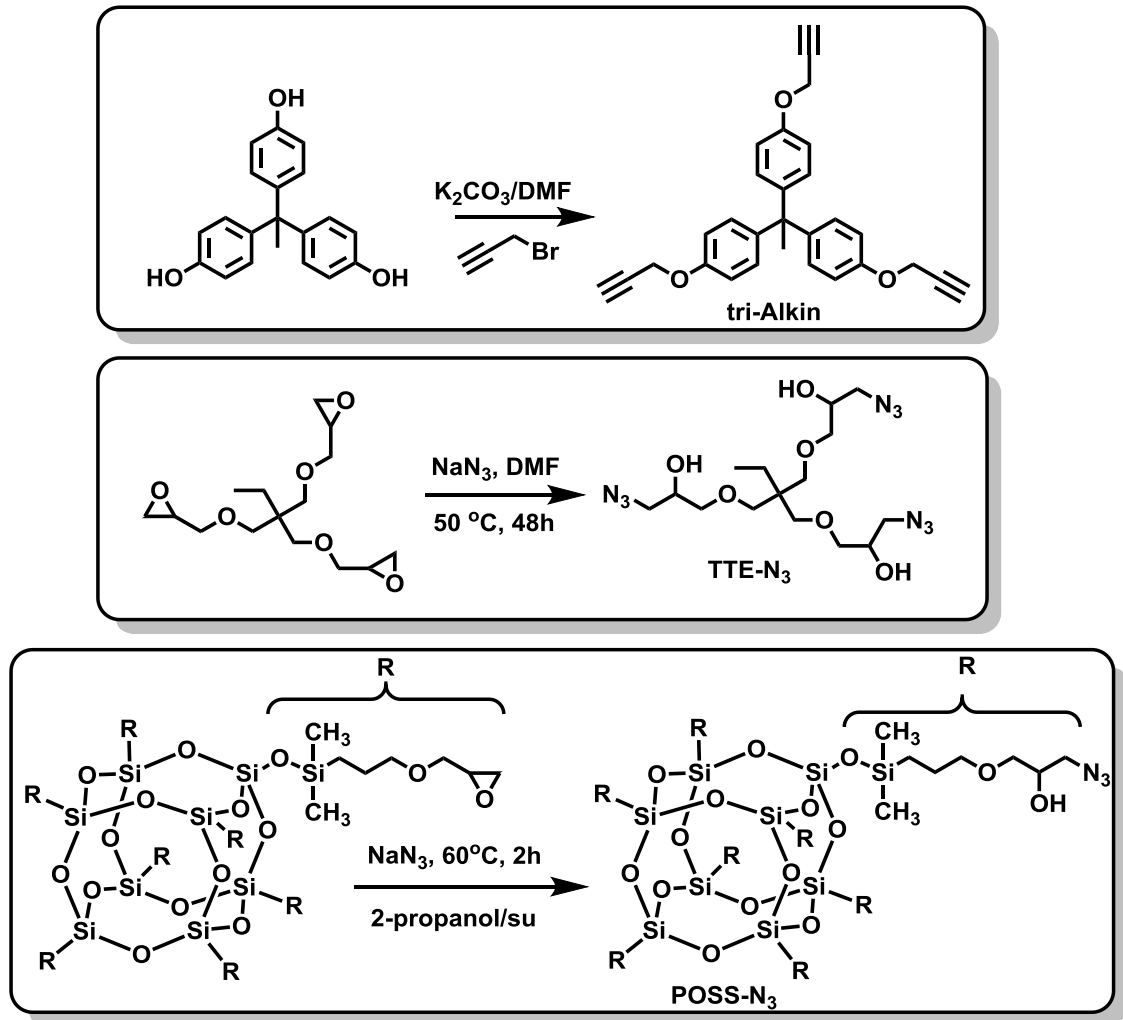
TMTGE-N₃:Tri-alkin yada tetra-alkin:CuBr₂:PMDETA:DMPA (1:1:0.06:0.01:0.01 mol oranında) tartılarak deney tüpüne alındı. Tüpe DMF (0.5 mL) eklenerek maddelerin çözünmesi sağlandı. Daha sonra tüpten azot geçirilerek, karışım 300-500 nm aralığında UV ışığı yayan 12 lambalı (Philips TL-D 18W) bir fotoreaktörün içine konarak 24 saat aydınlatıldı. Tepkime karışımındaki çözücü dekante edilip kalan katı vakum etüvünde kurutuldu.

3.7 Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle hibrit polimerlerin sentezi

POSS-N₃:Tri-alkin yada tetra-alkin:CuBr₂:PMDETA:DMPA (1:2:0.06:0.01:0.01 mol oranında) tartılarak deney tüpüne alındı. Tüpe DMF (0.5 mL) eklenerek maddelerin çözünmesi sağlandı. Daha sonra tüpten azot geçirilerek, karışım 300-500 nm aralığında UV ışığı yayan 12 lambalı (Philips TL-D 18W) bir fotoreaktörün içine konarak 24 saat aydınlatıldı. Tepkime karışımındaki çözücü dekante edilip kalan katı vakum etüvünde kurutuldu.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

İlk olarak, azit ve alkin gruplarının bakır katalizölüğündeki siklokatalıma (CuAAC) tepkimelerine uygun çok fonksiyonlu azitler (POSS-N₃ ve TTE-N₃) ve alkin (üç kollu alkin) molekülleri literatürdeki prosedürlere göre hazırlandı; sodyum azit kullanılarak bir halka açma tepkimesi ile oktakis-glisidil-POSS ve trimetilolpropan triglisidil eter, bir eterifikasyon tepkimesi ile 1,1,1-tris [4- (2-propiniloksi) fenil]-etan elde edildi.

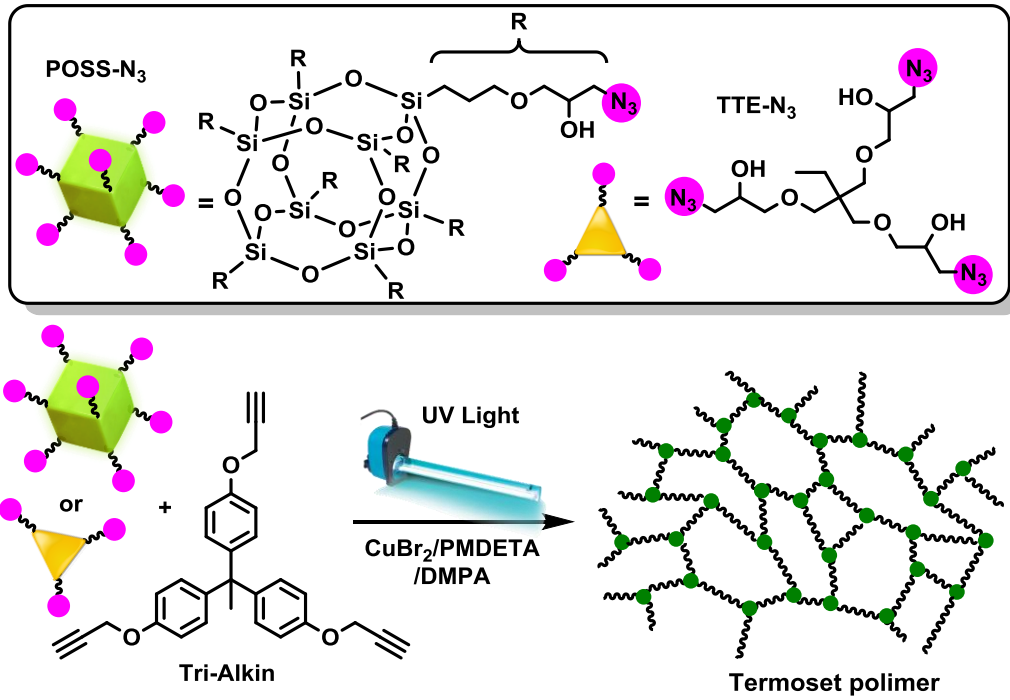


Şekil 4.1 : TTE-N₃, POSS-N₃ ve tri alkin sentezi

Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopileri yardımıyla aydınlatıldı. Her iki molekülün FT-IR spekturumunda 910 cm⁻¹'deki glisidil grubuna

ait asimetrik bantlarının kaybolması ve 3360 cm^{-1} 'de geniş hidroksil bantlarının ortaya çıkmasıyla, POSS-N₃ ve TTE-N₃ moleküllerindeki glisidil gruplarının açılarak azit ve hidroksil fonksiyonlarına dönüştüğü kanıtlanmıştır. Öte yandan, alkin grubunun karakteristik gerilme bantları (C≡C-H ve C≡C) sırasıyla 3265 ve 2120 cm^{-1} de görüldü. Buna ek olarak, tri alkinin FT-IR spektrumunda 3350 cm^{-1} civarında $1,1,1$ -tris[4-(2-propiniloksi)fenil]-etana ait hidroksil bantları tespit edilemedi. Bu sonuçlar, halka açılması ve eterifikasyon tepkimeleri ile POSS-N₃, TTE-N₃ ve tri-alkinin başarılı bir şekilde elde edildiğini gösterdi. (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2).

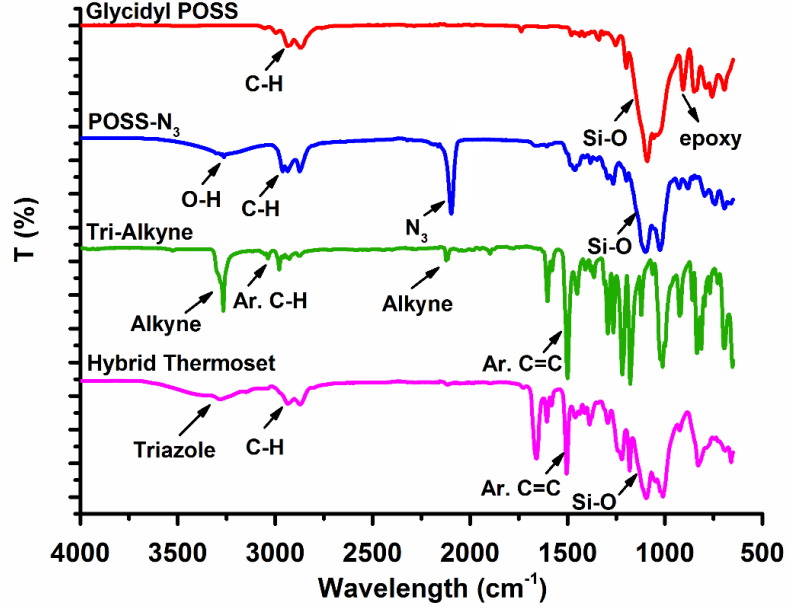
Çok fonksiyonlu, CuAAC kimyasına uygun moleküllerin sentezlerinden sonra formülasyonlar (POSS-N₃ veya TTE-N₃), tri-alkin, DMPA, CuBr₂ ve PMDETA'nın N,N-dimetil formamidde çözülmesi ve ardından azottan geçirilmesiyle kolayca hazırlandı. 350 nm UV lambasıyla 30 dakikada gerçekleştirilen aydınlatma sonucu ilgili termoset polimerler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır.



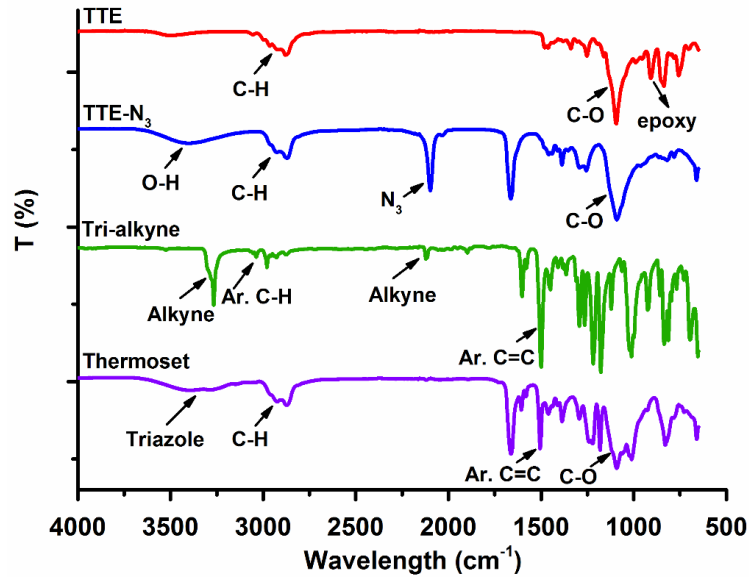
Şekil 4.2 : Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle hibrit ve organik termoset polimerlerin sentezi

Termoset polimerlerin FT-IR spektrumları, CuAAC click tepkimelerinin kantitatif olarak gerçekleştiğini gösterdi (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4). POSS-N₃ ve TTE-N₃ e ait karakteristik azit bantlarının 2095 cm^{-1} civarında, tri-alkine ait asetilenik bantların 3265 ve 2120 cm^{-1} civarlarında tamamen kaybolduğu gözlemlendi. Buna ek olarak,

POSS-N₃ in karakteristik Si-O-Si bandı, TTE-N₃ ün C-O-C bandı ve tri-alkinin aromatic C=C bandı sırasıyla 1120, 1090 ve 1510 cm⁻¹ de net bir şekilde görüldü. Dahası, click tepkimesi sonucu oluşan triazol halkasına ait yeni bir pik 3420 cm⁻¹ de tespit edilmiştir.



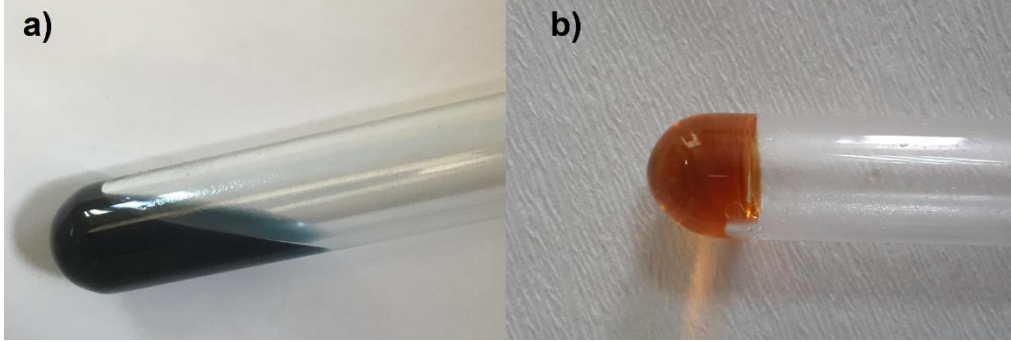
Şekil 4.3 : Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle hibrit termoset polimer sentezinin FT-IR spektroskopisiyle takibi



Şekil 4.4: Foto-“Click” kimyası tepkimesiyle termoset polimer sentezinin FT-IR spektroskopisiyle takibi

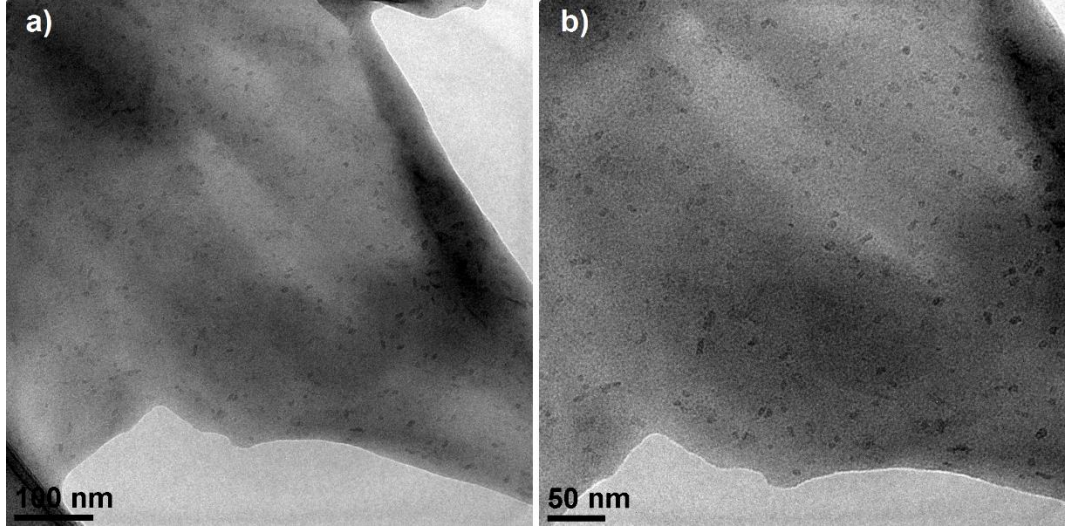
Şekil 4.5, UV ışımından önceki polimerizasyon karışımı görüntülerini ve elde edilen POSS bazlı termoseti göstermektedir. Görüldüğü gibi karışımın rengi UV ışığıyla aydınlatılması sonucu koyu mavi/yeşilden turuncu/ kahverengiye değişime uğramıştır ve bu değişim geçici Cu (I) 'in türlerinin sistemde oluştuğunun ispatıdır.

Cu (II) katalizörü, tri-alkin ve POSS-N₃ arasındaki CuAAC click tepkimesini aktive etmek için fotokimyasal olarak Cu (I) 'e indirgenir.



Şekil 4.5 : UV ışımından önceki ve sonraki tepkime çözeltisinin görüntüleri

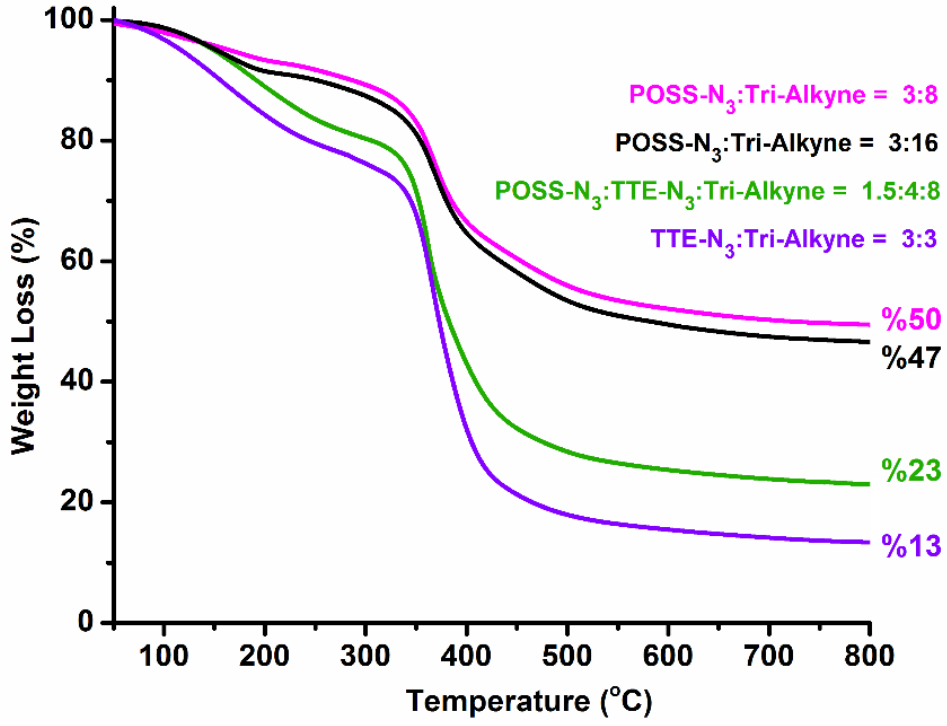
Elde edilen POSS bazlı hibrit termosetin morfolojisi geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilir. TEM mikrograflarında koyu renkli alan, POSS nanokafeslerin[75] yüksek elektron yoğunluğu nedeniyle POSS nanopartiküller olarak tanımlanır. Açık renkli alan ise termoset polimer matrisine karşılık gelir. Yüksek çözünürlükteki TEM resimlerinden polimer matrisi içerisinde yaklaşık 3-5 nm boyutlarında rastgele dağılmış POSS nanopartiküllerinin varlığı açık bir şekilde teyit edildi. Ayrıca POSS partiküllerini topaklanmasına dair herhangi bir bulguya rastlanmadı. Sonuç olarak, TEM sonucu sadece POSS nanopartiküllerin varlığını değil, aynı zamanda polimer matrisinde üniform şekilde dağılımlarını doğrulamaktadır.



Şekil 4.6 : Elde edilen POSS bazlı hibrit termosetin farklı çözünürlükteki (100 ve 50 nm) TEM görüntüleri

Click kimyası tepkimelerinin önemli özelliklerinden biri, tepkimeye girecek olan bileşenlerin eşit molarda kullanılmalarıdır. Bizim çalışmamızda farklı inorganik yüzdelere sahip formülasyonlardan elde edilen nanokompozitlerin termogravimetrik analizleri yapılarak tepkimenin eşmolar özelliği incelenmiştir. Tüm termoset polimerler 360 °C ye kadar termal olarak kararlıdır. Ancak bu sıcaklıktan sonra 800°C ye kadar ısıtıldıklarında %13'ten %50'ye kadar kül miktarı meydana gelecek şekilde bozunmuşlardır. TTE-N₃:tri-alkin= 3:3 ün kül miktarı %13 bulunmuştur. (azit-alkin oranı 1:1) Başlangıçtaki formülasyondaki POSS- N₃ (POSS-N₃:TTE-N₃:tri-alkin= 1.5:4:8 e karşılık azit-alkin oranı 1:1) kül miktarında bir artışa yol açar.

Formülasyondaki POSS-N₃:tri-alkin oranı 3:8 olduğunda elde edilen hibrit termoset kül miktarı (azit bileşeni olarak sadece POSS-N₃ kullanıldığında) % 50 olarak maksimum değere ulaşmıştır. POSS-N₃ miktarı yarıya indirilerek yerine TTE-N₃ ilavesi ile hazırlanan formülasyonda kül miktarı %23 elde edilmiştir. Aşırı miktarda tri-alkin kullanıldığı durumdaysa, yine 3:3 formülasyonunda elde edilen değere yakın bir değer olan %47 kül miktarı elde edilmiştir. Bu sonuçları özetlersek; azit ve alkin arasında gerçekleşen tepkimelerde bir bileşenin fazla olması, elde edilen ürün bileşenini değiştirmemektedir. Aşırı miktarda alkin konulsa dahi yeterli miktarda azit olmadığı için tepkime eşmolarında azit ve alkinin tepkimeye girmesiyle sonuçlanmıştır.



Şekil 4.7 : POSS esaslı nanokompozitlerin TGA termogramları

5. TARTIŞMA

POSS bazlı hibrit termosetler ılımlı koşullar altında fotokimyasal yollarla katalizlenmiş CuAAC Click tepkimesiyle başarılı bir şekilde hazırlanmıştır (oda sıcaklığında 30 dakikada ve DMF içerisinde). Tepkimede çok fonksiyonlu azit ve alkinler, bir fotobaşlatıcının ışık etkisiyle parçalanması sonucu oluşan radikallerin bakır(II)'yi indirgeyerek oluşturduğu bakır(I) ile katalizlenerek termoset polimerler elde edilmiştir. Bu tepkime POSS içeren hibrit termosetlerin sentezi yanında POSS içermeyen çok fonksiyonlu azit grupları kullanılarak organik termoset polimerin sentezinde kullanmak mümkündür. Yüksek çapraz bağlı inorganik/organik ve organik termoset polimerlerin bu teknikte başarılı bir şekilde elde edildiği FT-IR spektroskopisi, TEM ve TGA analizleriyle onaylanmıştır. Ayrıca, fotokimyasal CuAAC tepkimesinin eş molarlık özelliği, farklı POSS-N₃ mol oranları ile hazırlanmış termoset polimerlerin kül verimlerinin TGA analizleri sonucu hesaplanmıştır. Tepkime çok fonksiyonlu alkinlerin aşırı miktarlarında gerçekleştirildiğinde (azit-alkin mol oranı 1:2 iken) elde edilen termosetin kül miktarı eşdeğer formülasyonu ile neredeyse aynıdır (azit-alkin mol oranı 1:1 iken).

KAYNAKLAR

- [1] **Giannelis, E.P.** (1996). Polymer layered silicate nanocomposites, *Advanced Materials*, 8, 29-35.
- [2] **Okada, A. and Usuki, A.** (2006). Twenty years of polymer-clay nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 1449-1476.
- [3] **Vaia, R.A., Ishii, H., and Giannelis, E.P.** (1993). Synthesis and properties of 2-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates, *Chemistry of Materials*, 5, 1694-1696.
- [4] **Durmus, A., Kasgoz, A., and Macosko, C.W.** (2007). Linear low density polyethylene (lldpe)/clay nanocomposites. Part i: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology, *Polymer*, 48, 4492-4502.
- [5] **Komarneni, S.** (1992). Nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 2, 1219-1230.
- [6] **Alexandre, M. and Dubois, P.** (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science & Engineering R-Reports*, 28, 1-63.
- [7] **Moniruzzaman, M. and Winey, K.I.** (2006). Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, *Macromolecules*, 39, 5194-5205.
- [8] **Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P., and Popall, M.** (2005). Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 3559-3592.
- [9] **Fukushima, Y. and Inagaki, S.** (1987). Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide, *Journal of Inclusion Phenomena*, 5, 473-482.
- [10] **Ray, S.S. and Okamoto, M.** (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641.
- [11] **Tasdelen, M.A., Kreutzer, J., and Yagci, Y.** (2010). In situ synthesis of polymer/clay nanocomposites by living and controlled/living polymerization, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 279-285.
- [12] **Akat, H., Tasdelen, M.A., Du Prez, F., and Yagci, Y.** (2008). Synthesis and characterization of polymer/clay nanocomposites by intercalated chain transfer agent, *European Polymer Journal*, 44, 1949-1954.
- [13] **Nese, A., Sen, S., Tasdelen, M.A., Nugay, N., and Yagci, Y.** (2006). Clay-pmma nanocomposites by photoinitiated radical polymerization using intercalated phenacyl pyridinium salt initiators, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207, 820-826.
- [14] **Tasdelen, M.A., Van Camp, W., Goethals, E., Dubois, P., Du Prez, F., and Yagci, Y.** (2008). Polytetrahydrofuran/clay nanocomposites by in situ polymerization and "click" chemistry processes, *Macromolecules*, 41, 6035-6040.

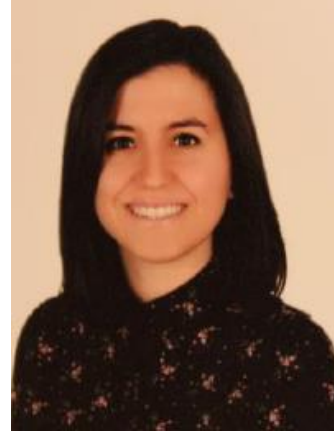
- [15] **Coleman, J.N., Khan, U., and Gun'ko, Y.K.** (2006). Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes, *Advanced Materials*, 18, 689-706.
- [16] **Hirsch, A.** (2002). Functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 1853-1859.
- [17] **Mintmire, J.W. and White, C.T.** (1995). Electronic and structural-properties of carbon nanotubes, *Carbon*, 33, 893-902.
- [18] **Peng, B., Locascio, M., Zapol, P., Li, S.Y., Mielke, S.L., Schatz, G.C., and Espinosa, H.D.** (2008). Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements, *Nature Nanotechnology*, 3, 626-631.
- [19] **Jensen, K., Mickelson, W., Kis, A., and Zettl, A.** (2007). Buckling and kinking force measurements on individual multiwalled carbon nanotubes, *Physical Review B*, 76.
- [20] **Hong, S. and Myung, S.** (2007). Nanotube electronics - a flexible approach to mobility, *Nature Nanotechnology*, 2, 207-208.
- [21] **Joshi, M. and Butola, B.S.** (2004). Polymeric nanocomposites - polyhedral oligomeric silsesquioxanes (poss) as hybrid nanofiller, *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, C44, 389-410.
- [22] **Phillips, S.H., Haddad, T.S., and Tomczak, S.J.** (2004). Developments in nanoscience: Polyhedral silsesquioxane (poss)-polymers oligomeric, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 8, 21-29.
- [23] **Scott, D.W.** (1946). Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes, *Journal of the American Chemical Society*, 68, 356-358.
- [24] **Brown, J.F. and Vogt, L.H.** (1965). The polycondensation of cyclohexylsilanetriol, *Journal of the American Chemical Society*, 87, 4313-4317.
- [25] **Ghanbari, H., Cousins, B.G., and Seifalian, A.M.** (2011). A nanocage for nanomedicine: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (poss), *Macromolecular Rapid Communications*, 32, 1032-1046.
- [26] **Zhao, J.Q., Fu, Y., and Liu, S.M.** (2008). Polyhedral oligomeric silsesquioxane (poss)-modified thermoplastic and thermosetting nanocomposites: A review, *Polymers & Polymer Composites*, 16, 483-500.
- [27] **Kuo, S.W. and Chang, F.C.** (2011). Poss related polymer nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 36, 1649-1696.
- [28] **Voronkov, M.G. and Lavrentyev, V.I.** (1982). Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives, *Topics in Current Chemistry*, 102, 199-236.
- [29] **Lichtenhan, J.D.** (1995). Polyhedral oligomeric silsesquioxanes - building-blocks for silsesquioxane-based polymers and hybrid materials, *Comments on Inorganic Chemistry*, 17, 115-130.
- [30] **Pittman, C.U., Li, G.Z., and Ni, H.L.** (2003). Hybrid inorganic/organic crosslinked resins containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *Macromolecular Symposia*, 196, 301-325.
- [31] **Mather, P.T., Jeon, H.G., Romo-Uribe, A., Haddad, T.S., and Lichtenhan, J.D.** (1999). Mechanical relaxation and microstructure of poly(norbornyl-poss) copolymers, *Macromolecules*, 32, 1194-1203.

- [32] **Lichtenhan, J.D., Vu, N.Q., Carter, J.A., Gilman, J.W., and Feher, F.J.** (1993). Silsesquioxane siloxane copolymers from polyhedral silsesquioxanes, *Macromolecules*, 26, 2141-2142.
- [33] **Lee, L.H. and Chen, W.C.** (2005). Organic-inorganic hybrid materials from a new octa(2,3-epoxypropyl)silsesquioxane with diamines, *Polymer*, 46, 2163-2174.
- [34] **Sellinger, A. and Laine, R.M.** (1996). Silsesquioxanes as synthetic platforms. Thermally curable and photocurable inorganic/organic hybrids, *Macromolecules*, 29, 2327-2330.
- [35] **Hasegawa, I. and Motojima, S.** (1992). Dimethylvinylsilylation of $Si_8O_{20}(8-)$ silicate anion in methanol solutions of tetramethylammonium silicate, *Journal of Organometallic Chemistry*, 441, 373-380.
- [36] **Fu, B.X., Yang, L., Somani, R.H., Zong, S.X., Hsiao, B.S., Phillips, S., Blanski, R., and Ruth, P.** (2001). Crystallization studies of isotactic polypropylene containing nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules under quiescent and shear conditions, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 39, 2727-2739.
- [37] **Lee, D.C. and Jang, L.W.** (1996). Preparation and characterization of pmma-clay hybrid composite by emulsion polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 1117-1122.
- [38] **Haddad, T.S. and Lichtenhan, J.D.** (1996). Hybrid organic-inorganic thermoplastics: Styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane polymers, *Macromolecules*, 29, 7302-7304.
- [39] **Kolb, H.C., Finn, M.G., and Sharpless, K.B.** (2001). Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions, *Angewandte Chemie-International Edition*, 40, 2004-2021.
- [40] **Huisgen, R., Szeimies, G., and Möbius, L.** (1967). 1,3-dipolare cycloadditionen, xxxii. Kinetik der additionen organischer azide an cc-mehrfachbindungen, *Chemische Berichte*, 100, 2494-2507.
- [41] **Rostovtsev, V.V., Green, L.G., Fokin, V.V., and Sharpless, K.B.** (2002). A stepwise huisgen cycloaddition process: Copper(i)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 2596-2599.
- [42] **Meldal, M. and Tornøe, C.W.** (2008). Cu-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, *Chemical Reviews*, 108, 2952-3015.
- [43] **Sauer, J. and Sustmann, R.** (1980). Mechanistic aspects of diels-alder reactions - a critical survey, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 19, 779-807.
- [44] **Nicolaou, K.C., Snyder, S.A., Montagnon, T., and Vassilikogiannakis, G.** (2002). The diels-alder reaction in total synthesis, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 1668-1698.
- [45] **Kagan, H.B. and Riant, O.** (1992). Catalytic asymmetric diels-alder reactions, *Chemical Reviews*, 92, 1007-1019.
- [46] **Hoyle, C.E., Lee, T.Y., and Roper, T.** (2004). Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 42, 5301-5338.
- [47] **Hoyle, C.E. and Bowman, C.N.** (2010). Thiol-ene click chemistry, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49, 1540-1573.

- [48] **Mamidyala, S.K. and Finn, M.G.** (2010). In situ click chemistry: Probing the binding landscapes of biological molecules, *Chemical Society Reviews*, 39, 1252-1261.
- [49] **Manetsch, R., Krasinski, A., Radic, Z., Raushel, J., Taylor, P., Sharpless, K.B., and Kolb, H.C.** (2004). In situ click chemistry: Enzyme inhibitors made to their own specifications, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 12809-12818.
- [50] **Lewis, W.G., Green, L.G., Grynszpan, F., Radic, Z., Carlier, P.R., Taylor, P., Finn, M.G., and Sharpless, K.B.** (2002). Click chemistry in situ: Acetylcholinesterase as a reaction vessel for the selective assembly of a femtomolar inhibitor from an array of building blocks, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 1053-1057.
- [51] **Amblard, F., Cho, J.H., and Schinazi, R.F.** (2009). Cu(i)-catalyzed huisgen azide-alkyne 1,3-dipolar cycloaddition reaction in nucleoside, nucleotide, and oligonucleotide chemistry, *Chemical Reviews*, 109, 4207-4220.
- [52] **Wu, P. and Fokin, V.V.** (2007). Catalytic azide-alkyne cycloaddition: Reactivity and applications, *Aldrichimica Acta*, 40, 7-17.
- [53] **Moses, J.E. and Moorhouse, A.D.** (2007). The growing applications of click chemistry, *Chemical Society Reviews*, 36, 1249-1262.
- [54] **Hein, J.E. and Fokin, V.V.** (2010). Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (cuaac) and beyond: New reactivity of copper(i) acetylides, *Chemical Society Reviews*, 39, 1302-1315.
- [55] **Hong, V., Presolski, S.I., Ma, C., and Finn, M.G.** (2009). Analysis and optimization of copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition for bioconjugation, *Angewandte Chemie-International Edition*, 48, 9879-9883.
- [56] **Tasdelen, M.A. and Yagci, Y.** (2010). Light-induced copper(i)-catalyzed click chemistry, *Tetrahedron Letters*, 51, 6945-6947.
- [57] **Adzima, B.J., Tao, Y.H., Kloxin, C.J., DeForest, C.A., Anseth, K.S., and Bowman, C.N.** (2011). Spatial and temporal control of the alkyne-azide cycloaddition by photoinitiated cu(ii) reduction, *Nature Chemistry*, 3, 256-259.
- [58] **Gong, T., Adzima, B.J., Baker, N.H., and Bowman, C.N.** (2013). Photopolymerization reactions using the photoinitiated copper (i)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (cuaac) reaction, *Advanced Materials*, 25, 2024-2028.
- [59] **Tasdelen, M.A., Yilmaz, G., Iskin, B., and Yagci, Y.** (2012). Photoinduced free radical promoted copper(i)-catalyzed click chemistry for macromolecular syntheses, *Macromolecules*, 45, 56-61.
- [60] **Meldal, M.** (2008). Polymer "clicking" by cuaac reactions, *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 1016-1051.
- [61] **Tron, G.C., Pirali, T., Billington, R.A., Canonico, P.L., Sorba, G., and Genazzani, A.A.** (2008). Click chemistry reactions in medicinal chemistry: Applications of the 1,3-dipolar cycloaddition between azides and alkynes, *Medicinal Research Reviews*, 28, 278-308.
- [62] **Kolb, H.C. and Sharpless, K.B.** (2003). The growing impact of click chemistry on drug discovery, *Drug Discovery Today*, 8, 1128-1137.

- [63] **Nandivada, H., Jiang, X.W., and Lahann, J.** (2007). Click chemistry: Versatility and control in the hands of materials scientists, *Advanced Materials*, 19, 2197-2208.
- [64] **Binder, W.H. and Sachsenhofer, R.** (2008). 'Click' chemistry in polymer and material science: An update, *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 952-981.
- [65] **Binder, W.H. and Sachsenhofer, R.** (2007). 'Click' chemistry in polymer and materials science, *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 15-54.
- [66] **McBride, M.K., Gong, T., Nair, D.P., and Bowman, C.N.** (2014). Photo-mediated copper(i)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (cuaac) "click" reactions for forming polymer networks as shape memory materials, *Polymer*, 55, 5880-5884.
- [67] **Xi, W., Scott, T.F., Kloxin, C.J., and Bowman, C.N.** (2014). Click chemistry in materials science, *Advanced Functional Materials*, 24, 2572-2590.
- [68] **Johnson, J.A., Finn, M.G., Koberstein, J.T., and Turro, N.J.** (2008). Construction of linear polymers, dendrimers, networks, and other polymeric architectures by copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition "click" chemistry, *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 1052-1072.
- [69] **Durmaz, H., Dag, A., Hizal, A., Hizal, G., and Tunca, U.** (2008). One-pot synthesis of star-block copolymers using double click reactions, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46, 7091-7100.
- [70] **Tinmaz, H.B., Arslan, I., and Tasdelen, M.A.** (2015). Star polymers by photoinduced copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition click chemistry, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 53, 1687-1695.
- [71] **Dutkiewicz, M., Maciejewski, H., and Marciniec, B.** (2012). Synthesis of azido-, hydroxy- and nitro-, hydroxy-functionalized spherosilicates via oxirane ring-opening reactions, *Synthesis*, 44, 881-884.
- [72] **Doganci, E., Tasdelen, M.A., and Yilmaz, F.** (2015). Synthesis of miktoarm star-shaped polymers with poss core via a combination of cuaac click chemistry, atp, and rop techniques, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216, 1823-1830.
- [73] **Lee, C.Y., Held, R., Sharma, A., Baral, R., Nanah, C., Dumas, D., Jenkins, S., Upadhaya, S., and Du, W.** (2013). Copper-granule-catalyzed microwave-assisted click synthesis of polyphenol dendrimers, *Journal of Organic Chemistry*, 78, 11221-11228.
- [74] **Kantheti, S., Sarath, P.S., Narayan, R., and Raju, K.V.S.N.** (2013). Synthesis and characterization of triazole rich polyether polyols using click chemistry for highly branched polyurethanes, *Reactive & Functional Polymers*, 73, 1597-1605.
- [75] **Zhang, Q.H., He, H., Xi, K., Huang, X., Yu, X.H., and Jia, X.D.** (2011). Synthesis of n-phenylaminomethyl poss and its utilization in polyurethane, *Macromolecules*, 44, 550-557.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: İrem ARSLAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Balıkesir / 24.02.1989

Adres: Gazi Osman Paşa Mah. Tuna Cad. Kaya Apt. No:36/4 YALOVA

E-Posta: iremarslan77@gmail.com

Lisans: Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği

Yüksek Lisans: Yalova Üniversitesi, Polimer Mühendisliği

Yayın ve Patent Listesi: Star Polymers by Photoinduced Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition Click Chemistry, H. B. Tinmaz, I. Arslan, M. A. Tasdelen, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 14, 1687–1695, (2015) DOI: [10.1002/pola.27612](https://doi.org/10.1002/pola.27612)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Organic and Inorganic/Organic Thermoset Polymers by Photoinduced CuAAC Click Chemistry, E. Oz, I. Arslan, M. A. Tasdelen, *3rd European Symposium of Photopolymer Science*, Vienna, Austria (2014)
- Foto-“Click” Kimyası Tepkimesiyle POSS Esaslı Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, I. Arslan, M. A. Tasdelen, *4th Fiziksel Kimya Kongresi*, Denizli, Turkey, (2014)
- Polymer/POSS Nanocomposites by Photochemical Routes, Mehmet Atilla Tasdelen, İrem Arslan, Recep Gorkem Sencevik, *Polychem 2015 BOUN, Istanbul, Turkey*, (2015)
- POSS-Based Hybrid Thermosets via Photoinduced Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition Click Chemistry, I. Arslan, M. A. Tasdelen, *Designed Monomers and Polymers*, (2016) DOI: 10.1080/15685551.2015.1124323