



**T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**YENİ TİP KOVALENT MODİFİKASYON STRATEJİLERİ İLE TİCARİ  
POLİMERLERİN FONKSİYONLANDIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**RABİA KOLAT**

**DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET ATILLA TAŞDELEN**

**YALOVA  
HAZİRAN 2025**





T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

YENİ TİP KOVALENT MODİFİKASYON STRATEJİLERİ İLE TİCARİ  
POLİMERLERİN FONKSİYONLANDIRILMASI

DOKTORA TEZİ

RABİA KOLAT  
195301006

DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET ATİLLA TAŞDELEN

YALOVA  
HAZİRAN 2025



## ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Yeni Tip Kovalent Modifikasyon Stratejileri ile Ticari Polimerlerin Fonksiyonlandırılması” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

İmza

Rabia KOLAT





## ÖNSÖZ

Doktora çalışmam süresince bilgi, deneyim ve akademik rehberliğiyle bana yol gösteren, ilham verici yaklaşımı ve desteğiyle bu çalışmanın şekillenmesinde büyük katkısı bulunan saygıdeğer danışmanım **Prof. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesi üyeleri **Prof. Dr. İ. Gökhan TEMEL** ve **Prof. Dr. Hakan DURMAZ**'a, değerli katkıları, bilimsel yönlendirmeleri ve yapıcı eleştirileri için müteşekkirim.

Akademik yolculuğum boyunca yanımda olan, bilimsel bakış açımı şekillendirmemde önemli bir rol oynayan ve aynı zamanda hayatımın bir dönemine eşlik etmiş olan **Doç. Dr. Mehmet ARSLAN**'a hem bilgi birikimi hem de manevi desteği için özel olarak teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan ve sevgileriyle beni her zaman destekleyen anneme ve babama şükranlarımı sunuyorum.

Hayatımın en kıymetli varlığı olan kızım **Nil Şura ARSLAN**'a, bu zorlu sürecin her anında bana güç vererek motivasyonumu artırdığı, kararlılığımı korumamı sağladığı ve bu çalışmayı benim için daha anlamlı kıldığı için gönülden teşekkür ederim.

Bu doktora tez çalışması, **Yükseköğretim Kurulu (YÖK)** tarafından yürütülen **100/2000 Doktora Burs Programı** (Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler) ve **TÜBİTAK BİDEB 2211-Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı** kapsamında sağlanan maddi destekle gerçekleştirilmiştir. Sağladıkları katkılardan dolayı ilgili kurumlara teşekkür ederim.

Bu tezin ortaya çıkmasında emeği geçen, doğrudan ya da dolaylı katkı sağlayan herkese içtenlikle teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

|                                                                                         |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ETİK BEYAN .....                                                                        | i    |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                        | iii  |
| SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ .....                                                   | v    |
| TABLolar LİSTESİ .....                                                                  | vii  |
| ŞEKİLLER LİSTESİ.....                                                                   | viii |
| ÖZET .....                                                                              | x    |
| ABSTRACT .....                                                                          | xi   |
| 1. GİRİŞ .....                                                                          | 1    |
| 1.1. Polimer Modifikasyonunun Bilimsel ve Endüstriyel Önemi .....                       | 1    |
| 1.2. Polimerlerin Kimyasal Modifikasyonu .....                                          | 2    |
| 1.2.1. Kopolimerizasyon .....                                                           | 3    |
| 1.2.2. Graflama (Aşılmalı Polimerizasyon) .....                                         | 4    |
| 1.2.3. Çapraz Bağlama .....                                                             | 5    |
| 2. POLİVİNİL KLORÜR (PVC) KİMYASAL MODİFİKASYONU .....                                  | 9    |
| 2.1. Polivinil Klorür (PVC) .....                                                       | 9    |
| 2.1.1. PVC'nin Üretim Yöntemleri .....                                                  | 9    |
| 2.1.2. Küresel PVC Üretimi ve Tüketimi .....                                            | 9    |
| 2.1.3. PVC'nin Kullanım Alanları.....                                                   | 10   |
| 2.1.4. PVC Modifikasyonunun Önemi .....                                                 | 10   |
| 2.2. PVC'de Yapısal Modifikasyon Reaksiyonları .....                                    | 10   |
| 2.2.1. Dehidroklorinasyon ve Deklorinasyon .....                                        | 11   |
| 2.2.2. Nükleofilik Yer Değıştirme .....                                                 | 12   |
| 2.3. PVC Modifikasyon Teknolojilerinde Karşılaşılan Zorluklar ve Yenilikçi Çözümler..   | 16   |
| 2.4. Barbier Reaksiyonu: Temel Prensipler ve Polimer Bilimine Katkı Potansiyeli.....    | 18   |
| 3. STİREN-İZOPREN-STİREN (SİS) KOPOLİMERİNİN KOVALENT MODİFİKASYONU .....               | 23   |
| 3.1. Elastomerik Polimerlerin Endüstriyel Önemi .....                                   | 23   |
| 3.2. Doymamış Elastomerlerin Yapısal Özellikleri ve Fonksiyonelleştirilebilirliği ..... | 23   |
| 3.3. Çapraz Bağlanmanın Malzeme Üzerindeki Etkileri .....                               | 25   |
| 3.4. Doymamış Elastomerlerin Geleneksel Kimyasal Modifikasyon Yöntemleri .....          | 25   |
| 3.5. Fotokimyasal Modifikasyon Yöntemlerinin Avantajları.....                           | 26   |
| 3.6. Paternò-Büchi [2 + 2] Fotosiklo Katılma Reaksiyonu.....                            | 27   |
| 4. ÇALIŞMANIN AMACI .....                                                               | 31   |
| 4.1. Organometalik Barbier Reaksiyonu ile Polivinil Klorürün Kovalent Modifikasyonu.    | 31   |



|                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2. Paterno–Büchi [2 + 2] Fotosiklo Katılması Yoluyla Stiren–İzopren–Stiren Kopolimerinin UV ile İndüklenen Kovalent Modifikasyonu ve Çapraz Bağlanması.....                                     | 31 |
| 5. DENEYSEL KISIM.....                                                                                                                                                                            | 33 |
| 5.1. Malzemeler ve Karakterizasyon .....                                                                                                                                                          | 33 |
| 5.2. Farklı Yapılardaki Aldehid Bileşiklerinin Eldesi .....                                                                                                                                       | 34 |
| 5.3. Genel PVC Modifikasyon Prosedürü .....                                                                                                                                                       | 34 |
| 5.4. Polimer Karakterizasyonu .....                                                                                                                                                               | 35 |
| 5.5. Cam Yüzeylerde PVC Polimerik Kaplamaların Temas Açısı Ölçümleri.....                                                                                                                         | 36 |
| 5.6. Makro-başlatıcı olarak Barbier-modifiye PVC (A1-10%) Kullanılarak ε-Kaprolakton Halka Açılma Polimerizasyonu .....                                                                           | 36 |
| 5.7. SIS Kopolimerinin [2+2] Fotosiklo Katılma ile Modifikasyonu için Genel Prosedür. 36                                                                                                          |    |
| 5.8. Çapraz Bağlama Reaksiyonu için Genel Prosedür .....                                                                                                                                          | 37 |
| 5.9. Reolojik Karakterizasyon .....                                                                                                                                                               | 37 |
| 5.10. Çapraz Bağ Yoğunluğu Hesaplamaları .....                                                                                                                                                    | 38 |
| 6. BULGULAR VE TARTIŞMA .....                                                                                                                                                                     | 41 |
| 6.1. Organometalik Barbier Reaksiyonu İle Polivinil Klorürün Kovalent Modifikasyonu Çalışmasının Bulgular ve Tartışması.....                                                                      | 41 |
| 6.1.1. Barbier Reaksiyonu ile PVC'nin Kovalent Modifikasyonu.....                                                                                                                                 | 41 |
| 6.1.2. FT-IR, <sup>1</sup> H NMR, SEC, DSC, TGA ve Temas Açısı Ölçümleri Analizleri.....                                                                                                          | 42 |
| 6.1.3. Epoksitlerle Barbier Modifikasyonunun Genişletilmesi.....                                                                                                                                  | 47 |
| 6.1.4. Makrobaşlatıcı Olarak Kullanım: PVC-g-PCL Sentezi.....                                                                                                                                     | 48 |
| 6.2. Paterno–Büchi [2 + 2] Fotosiklo Katılması Yoluyla Stiren–İzopren–Stiren Kopolimerinin UV İle İndüklenen Kovalent Modifikasyonu ve Çapraz Bağlanması Çalışmasının Bulgular ve Tartışması..... | 49 |
| 6.2.1. SIS Kopolimerinin Foto-İndüklenmiş Modifikasyonu .....                                                                                                                                     | 50 |
| 6.2.2. FT-IR, <sup>1</sup> H NMR ve SEC Analizleri .....                                                                                                                                          | 50 |
| 6.2.3. Farklı Fonksiyonel Aldehitlerin Aşılması.....                                                                                                                                              | 54 |
| 6.3.4. SIS Kopolimerinin Çapraz Bağlanması .....                                                                                                                                                  | 56 |
| 6.3.5. Reolojik Ölçümler ile Jelasyon Sürecinin İzlenmesi .....                                                                                                                                   | 59 |
| 7. SONUÇ .....                                                                                                                                                                                    | 61 |
| KAYNAKLAR.....                                                                                                                                                                                    | 63 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                                                                                                                                    | 75 |



## SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

### SİMGELER

|               |                                                       |
|---------------|-------------------------------------------------------|
| $d_p$         | : Kuru jelin yoğunluğu                                |
| $d_s$         | : Çözücünün yoğunluğu                                 |
| $E$           | : Enerji                                              |
| $G'$          | : Depolama modülü                                     |
| $G''$         | : Kayıp modülü                                        |
| $Hz$          | : Hertz                                               |
| $M$           | : Şişirilmiş jelin ağırlığı                           |
| $Mc$          | : Çapraz bağlar arasındaki ortalama moleküler ağırlık |
| $m_o$         | : Kuru jelin ağırlığı                                 |
| $ppm$         | : Milyonda bir oran, NMR'de kimyasal kayma birimi     |
| $\tan \delta$ | : Sönümleme faktörü ( $G''/G'$ oranı)                 |
| $T_g$         | : Camısı geçiş sıcaklığı                              |
| $V$           | : Çözelti hacmi (ml)                                  |
| $V_p$         | : Polimer hacim fraksiyonu                            |
| $V_s$         | : Çözücünün molar hacmi                               |
| $\mu L$       | : Mikrolitre                                          |
| $\alpha$      | : Tetikleme açısı                                     |
| $v$           | : Çapraz bağ yoğunluğu                                |
| $X$           | : Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi  |

### KISALTMALAR

|                                 |                                                                              |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Al-Bu                           | : Bütiraldehit türevi                                                        |
| Al-CF <sub>3</sub>              | : Trifloroetil grubu içeren aldehit türevi                                   |
| Al-Ph                           | : Benzaldehit türevi                                                         |
| Al-TEG                          | : Trietilen glikol grubu içeren aldehit türevi                               |
| ATR-FTIR                        | : Zayıflatılmış Toplam Yansıma - Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| BR                              | : Bütadien Kauçuğu                                                           |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | : Diklorometan                                                               |
| Cl                              | : Klor                                                                       |
| DCM                             | : Diklorometan                                                               |
| DMAc                            | : N,N-Dimetilasetamid                                                        |
| DMF                             | : Dimetilformamid                                                            |
| DSC                             | : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri                                          |
| EG                              | : Etilen Glikol                                                              |
| EPDM                            | : Etilen-Propen-Dien Monomer                                                 |
| ESEM                            | : Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu                                      |
| EtOAc                           | : Etil Asetat                                                                |
| FT-IR                           | : Fourier Transform Infrared                                                 |
| GPC                             | : Jel Geçirgenlik Kromatografisi                                             |
| IR                              | : İzopren Kauçuğu                                                            |
| NaOH                            | : Sodyum Hidroksit                                                           |
| NH <sub>4</sub> Cl              | : Amonyum Klorür                                                             |
| NMR                             | : Nükleer Manyetik Rezonans                                                  |
| NR                              | : Doğal Kauçuk                                                               |
| Nu <sup>-</sup>                 | : Nükleofil                                                                  |



|                         |                                                      |
|-------------------------|------------------------------------------------------|
| PCL                     | : Poli( $\epsilon$ -kaprolakton)                     |
| PEG                     | : Poli(etilen glikol)                                |
| PMMA                    | : Poli(metil metakrilat)                             |
| PSS                     | : Polimer analizi sistem ve yazılım sağlayıcısı      |
| PTFE                    | : Poli(tetrafloroetilen)                             |
| PVC                     | : Poli(vinil klorür)                                 |
| PVDF                    | : Poli(viniliden florür)                             |
| RID                     | : Kırılma İndisi Dedektörü                           |
| SBR                     | : Stiren-Bütadien Kauçuğu                            |
| SEC                     | : Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi                   |
| SIS                     | : Stiren-İzopren-Stiren                              |
| (Sn(Oct) <sub>2</sub> ) | : Kalay(II) 2-etilheksanoat                          |
| TEG                     | : Trietilen Glikol                                   |
| TGA                     | : Termogravimetrik Analiz                            |
| THF                     | : Tetrahidrofuran                                    |
| TLC                     | : İnce Tabaka Kromatografisi                         |
| TPE                     | : Termoplastik Elastomer                             |
| UV                      | : Ultraviyole                                        |
| WinGPC                  | : GPC analiz yazılımı                                |
| <sup>1</sup> H NMR      | : Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi    |
| <sup>13</sup> C NMR     | : Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |



## TABLÖLAR LİSTESİ

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 6.1. Sentezlenen oleojellerin karakteristik fizikokimyasal verileri..... | 58 |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|





## ŞEKİLLER LİSTESİ

|                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Vinil klorürün polimerleşmesiyle PVC oluşumu.....                                                                                                                                                            | 9  |
| Şekil 2.2. PVC'nin dehidroklorinasyonu [43].....                                                                                                                                                                        | 11 |
| Şekil 2.3. PVC'nin NaOH/EG çözeltisinde deklorinasyon (klor uzaklaştırma) mekanizması [46] .....                                                                                                                        | 13 |
| Şekil 2.4. PVC'deki Cl atomunun çözelti ortamında bir nükleofil ( $\text{Nu}^-$ ) ile yer değiştirme reaksiyonuna ait tepkime şeması [46] .....                                                                         | 14 |
| Şekil 2.5. PVC kovalent modifikasyonunda kullanılan başlıca nükeofilik yer değiştirme reaktifleri [46].....                                                                                                             | 15 |
| Şekil 2.6. Azidlenmiş PVC'nin modifikasyonları [46] .....                                                                                                                                                               | 15 |
| Şekil 2.7. Barbier Reaksiyonu Mekanizması .....                                                                                                                                                                         | 19 |
| Şekil 2.8. Homo/hetero-bifonksiyonel monomerlerin magnezyum aracılığıyla yürütülen Barbier tipi poliadisyon reaksiyonları [77] .....                                                                                    | 20 |
| Şekil 2.9. 5-klorometilfurfuralden fonksiyonel polimer sentezinde sulu Barbier tepkimesinin uygulanması [78] .....                                                                                                      | 21 |
| Şekil 3.1. Stiren–izopren–stiren (SIS) kopolimeri .....                                                                                                                                                                 | 24 |
| Şekil 3.2. Paterno–Büchi Reaksiyon Mekanizması [106] .....                                                                                                                                                              | 27 |
| Şekil 3.3. Aldehit uç grubu içeren polimerlerin [2 + 2] halkalanma tepkimesi yoluyla uç grup modifikasyonu [106] .....                                                                                                  | 29 |
| Şekil 5.1. Trietilen glikol monometil eter ve trifluoro fonksiyonel aldehidlerin sentezi .....                                                                                                                          | 34 |
| Şekil 5.2. PVC'nin farklı aldehit grubu içeren bileşiklerle Barbier tepkimesince modifikasyonu ( $x\%$ hedeflenen fonksiyonelleştirme derecesini göstermektedir).....                                                   | 35 |
| Şekil 5.3. SIS kopolimerinin çeşitli aldehit içeren bileşiklerle [2 + 2] Paternò–Büchi siklo katılması yoluyla modifikasyonu .....                                                                                      | 37 |
| Şekil 5.4. SIS kopolimerinin bir bisaldehit çapraz bağlayıcı ile UV-indüklenmiş ağ bağlantısı. Toluende şişmiş durumda olan şeffaf Jel (7.5)'in resmi .....                                                             | 38 |
| Şekil 6.1. PVC'nin farklı yapıdaki aldehitlerle Barbier tepkimesi sonucu modifikasyonu ile elde edilen polimerlerin $^1\text{H}$ NMR spektrumları .....                                                                 | 43 |
| Şekil 6.2. PVC'nin farklı yapıdaki aldehitlerle Barbier tepkimesi sonucu modifikasyonu ile elde edilen polimerlerin FT-IR spektrumları.....                                                                             | 45 |
| Şekil 6.3. a) PVC'nin farklı yapıdaki aldehitlerle Barbier tepkimesi sonucu modifikasyonu ile elde edilen polimerlerin SEC izleri; b) Saf PVC ve PVC (A2-10%) ile kaplanmış yüzeylerin su temas açısı görüntüleri ..... | 45 |
| Şekil 6.4. Saf PVC ve modifiye polimerler PVC (A1-10%) ve PVC (A2-10%) DSC eğrileri .....                                                                                                                               | 47 |
| Şekil 6.5. Polimerlerin termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları.....                                                                                                                                                    | 47 |
| Şekil 6.6. PVC'nin Barbier modifikasyonunu bir model epoksit ile gösteren sentetik dönüşüm ve elde edilen polimerin $^1\text{H}$ NMR spektrumu .....                                                                    | 48 |



|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 6.7. PVC-g-PCL polimerinin sentezi ve polimere ait $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....                                                                                                                                                                                          | 49 |
| Şekil 6.8. SIS kopolimerinin çeşitli aldehit içeren bileşiklerle [2 + 2] Paternò-Büchi siklo katılması yoluyla modifikasyonu (yapısal açıklık açısından, izopren monomerinin tüm polimerizasyon modları kopolimer yapısında gösterilmemiştir). .....                              | 50 |
| Şekil 6.9. $^1\text{H}$ NMR spektrumu (A) saf SIS kopolimeri, (B) SIS-g-TEG (20) fonksiyonelleştirilmiş kopolimeri, (C) SIS-g-TEG (30) fonksiyonelleştirilmiş kopolimeri .....                                                                                                    | 52 |
| Şekil 6.10. Saf SIS ve modifiye kopolimerlerin FT-IR spektroskopileri.....                                                                                                                                                                                                        | 53 |
| Şekil 6.11. Saf SIS ve Al-TEG modifiye kopolimerlerinin SEC izleri.....                                                                                                                                                                                                           | 53 |
| Şekil 6.12. $^1\text{H}$ NMR spektrumu A) SIS-g-CF <sub>3</sub> , B) SIS-g-Bu ve C) SIS-g-Ph fonksiyonelleşmiş kopolimerleri. ....                                                                                                                                                | 55 |
| Şekil 6.13. SIS kopolimerinin bir bisaldehit çapraz bağlayıcı ile UV-indüklenmiş ağ bağlantısı. Toluende şişmiş durumda olan şeffaf Jel (7.5)'in resmi. ....                                                                                                                      | 57 |
| Şekil 6.14. Saf SIS ve farklı çapraz bağlayıcı derecelerine sahip sonuçlanan organojellerin FT-IR spektrumları.....                                                                                                                                                               | 58 |
| Şekil 6.15 A) Jel (5.0) için zamana bağlı olarak dinamik modüllerin ( $G'$ ve $G''$ ) değişimi. B) Fotodöngüsel ekleme ile çapraz bağlanarak hazırlanan organojellerin depo modülü ( $G'$ , dolu semboller) ve kayıp modülünün ( $G''$ , açık semboller) frekansa bağlılığı ..... | 59 |
| Şekil 6.16. Farklı çapraz bağlayıcı oranlarına sahip, dondurularak kurutulmuş jellere ait SEM görüntüleri .....                                                                                                                                                                   | 60 |



# YENİ TİP KOVALENT MODİFİKASYON STRATEJİLERİ İLE TİCARİ POLİMERLERİN FONKSİYONLANDIRILMASI

## ÖZET

Mevcut polimerlerin kimyasal olarak işlevselleştirilmesi ve modifiye edilmesi, fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi veya çeşitlendirilmesi amacıyla makromoleküler bilimde büyük öneme sahiptir. Özellikle ticari olarak yaygın şekilde üretilen polimerlerin yapısal olarak özelleştirilmesi, geniş uygulama potansiyelleri nedeniyle dikkat çeken bir araştırma alanıdır. Bu tez kapsamında, iki farklı ticari öneme sahip polimerin, farklı stratejilerle yapısal olarak işlevselleştirilmesi hedeflenmiştir.

İlk çalışmada, poli(vinil klorür) (PVC) polimeri, zincir omurgasında doğal olarak bulunan alkil klorür gruplarının magnezyum metali ile nükleofilik alkil-magnezyum klorür türlerine dönüştürülmesi ve bu aktif merkezlerin çeşitli aldehit ve epoksit türevleriyle Barbier tipi tek pot reaksiyonu aracılığıyla kovalent olarak modifiye edilmesiyle işlevselleştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem, yüksek fonksiyonelleşme oranları (%84'ün üzerinde) ile kolayca uygulanabilir bir sentetik strateji sunmaktadır. İşlevsellik derecelerinin, kullanılan magnezyum oranına bağlı olarak ayarlanabildiği gösterilmiştir.

İkinci çalışmada ise, doymamış stiren–izopren–stiren (SIS) kopolimeri, UV ile başlatılan Paternò–Büchi [2 + 2] fotosiklo katılma reaksiyonu kullanılarak çeşitli aldehit türevleriyle modifiye edilmiştir. Reaktif çift bağlara sahip izopren blokları, oksetan halkası oluşumu yoluyla kovalent olarak fonksiyonel gruplarla aşılannmıştır. Ayrıca, bifonksiyonel aldehitler kullanılarak polimer zincirleri arasında çapraz bağ oluşturulmuş ve böylece fiziksel özellikleri kontrol edilebilir organojeller elde edilmiştir.

Her iki yöntemde de modifikasyon süreçleri; <sup>1</sup>H NMR, FT-IR, SEC analizleri ve temas açısı ölçümleri ile detaylı olarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar, hem PVC hem de SIS gibi yaygın polimerlerin kolaylıkla işlevselleştirilebileceğini ve bu stratejilerin, yeni nesil fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesi için etkin araçlar sunduğunu ortaya koymaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Polimer modifikasyonu, Fonksiyonel polimerler, Barbier reaksiyonu, Organometalik reaksiyon, Poli(vinil klorür), Paternò–Büchi reaksiyonu, Doymamış kopolimerler, Stiren–izopren–stiren (SIS), Fotosiklo katılma, Oksetan, Çapraz bağlama, Organojeller



# FUNCTIONALIZATION OF COMMERCIAL POLYMERS VIA NOVEL COVALENT MODIFICATION STRATEGIES

## ABSTRACT

The chemical functionalization and modification of existing polymers for enhancing or diversifying their physicochemical and mechanical properties remains a key objective in macromolecular science. In particular, structural tailoring of widely available commercial polymers presents unique opportunities for the development of advanced functional materials. In this doctoral study, two distinct commercially important polymers were structurally functionalized using different synthetic strategies.

In the first part, poly(vinyl chloride) (PVC) was covalently modified via an organometallic Barbier-type reaction. This approach involved the in situ generation of nucleophilic alkyl-magnesium chloride species from inherent alkyl chloride groups in the polymer backbone using elemental magnesium, followed by their nucleophilic addition to various aldehyde and epoxide substrates. The developed methodology provided high functionalization efficiencies (above 84%) and allowed for control over functionality levels through simple adjustment of the magnesium-to-backbone ratio.

In the second part, unsaturated styrene–isoprene–styrene (SIS) copolymer was modified through UV-induced Paternò–Büchi [2 + 2] photocycloaddition reactions using aldehyde derivatives. The reactive isoprene double bonds were covalently grafted via oxetane ring formation. Furthermore, bifunctional aldehydes were employed to achieve covalent crosslinking between polymer chains, leading to the formation of organogels with tunable crosslinking density and physical properties.

In both approaches, the modification processes were thoroughly characterized by <sup>1</sup>H NMR, FT-IR, SEC analyses, and contact angle measurements. The results demonstrate that both PVC and SIS can be readily functionalized using these versatile methods, offering promising pathways for the design of next-generation functional polymeric materials.

**Keywords:** Polymer modification, Functional polymers, Barbier reaction, Organometallic reaction, Poly(vinyl chloride), Paternò–Büchi reaction, Unsaturated copolymers, Styrene–isoprene–styrene (SIS), Photocycloaddition, Oxetane, Crosslinking, Organogels



## 1. GİRİŞ

Polimerler, modern endüstriyel ve biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Ancak, doğal veya sentetik olarak elde edilen polimerler, çoğu zaman hedeflenen uygulama alanlarının gerektirdiği performans seviyelerine ulaşamaz. Bu nedenle, polimerlerin modifikasyonu, hem akademik dünyada hem de endüstride büyük bir önem kazanmıştır [1].

Polimer modifikasyonu, bir polimerin yapısal, yüzeysel ya da işlevsel özelliklerinin değiştirilmesi sürecini ifade eder. Bu değişiklikler, polimerin uygulama alanındaki performansını optimize etmeyi, yeni işlevsellikler kazandırmayı veya çevresel etkilerini azaltmayı hedefler. Örneğin; su iticilik, yapışabilirlik, biyouyumluluk, mekanik mukavemet, termal kararlılık ve UV dayanıklılığı gibi çok çeşitli özellikler, modifikasyon teknikleriyle kontrol edilebilir hale gelir [2].

### 1.1. Polimer Modifikasyonunun Bilimsel ve Endüstriyel Önemi

Polimerler, esneklik, hafiflik, kimyasal direnç, düşük yoğunluk ve işlenebilirlik gibi birçok avantajlı özelliği sayesinde modern mühendislik uygulamalarında vazgeçilmez birer yapı taşı haline gelmiştir. Medikal cihazlardan otomotiv parçalarına, enerji sistemlerinden tekstil ve ambalaj sektörüne kadar çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadırlar. Bu kadar yaygın kullanım alanına sahip olmalarına rağmen, doğal ya da ticari olarak sentezlenen birçok polimer, çoğu zaman spesifik uygulamalarda yetersiz kalmakta, örneğin istenilen mekanik dayanım, termal kararlılık ya da biyolojik etkileşim özelliklerini sağlayamamaktadır.

Bu eksikliklerin giderilmesi için geliştirilen en etkili yöntemlerden biri polimer modifikasyonudur. Polimer modifikasyonu, polimerlerin kimyasal yapısında, fiziksel formunda ya da yüzey özelliklerinde değişiklik yaparak, onların fonksiyonel, mekanik ya da çevresel performanslarını geliştirmeyi amaçlayan bir süreçtir. Bu teknik; kopolimerizasyon, yüzey kaplama, plazma uygulamaları, fonksiyonel grup ekleme, dolgu malzemesi katkısı gibi birçok farklı yöntemle gerçekleştirilebilir [3].

Bilimsel açıdan değerlendirildiğinde, polimer modifikasyonu yeni nesil işlevsel malzemelerin geliştirilmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Uyarana duyarlı, biyoaktif, akıllı ya da nanokompozit sistemlerin geliştirilmesinde polimer modifikasyonu vazgeçilmez bir araçtır [4]. Özellikle nanoteknoloji ile birleşen bu stratejiler sayesinde, çok katmanlı ve hedefe yönelik görevleri yerine getirebilen malzemeler geliştirilmektedir. Örneğin, eriyik harmanlama yoluyla

hazırlanmış polimer nanokompozitler, yapısal bütünlüklerinin yanı sıra elektriksel iletkenlik veya UV dayanımı gibi fonksiyonel özellikler de kazandırılabilir [5].

Endüstriyel uygulamalar açısından bakıldığında, polimer modifikasyonu birçok sektörde katma değer yaratmaktadır. Otomotiv sektöründe, ısıya ve darbelere dayanıklı plastik parçalar geliştirilmekte [6]; ambalaj sektöründe ise gaz geçirgenliği düşük, raf ömrü uzun ve çevreye duyarlı malzemeler elde edilmektedir [7]. Tıbbi uygulamalarda ise biyouyumlu, protein adsorpsiyonunu kontrol edebilen, hücre etkileşimini yönlendiren yüzeyler oluşturmak için modifikasyon tekniklerinden faydalanılmaktadır [8]. Özellikle plazma ile yüzey kaplama, bu alanda yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir [9].

Günümüzde çevresel sürdürülebilirlik kavramının da önem kazanmasıyla birlikte, polimer modifikasyonu sadece fonksiyonel değil, aynı zamanda ekolojik açıdan da duyarlı çözümler sunmaya başlamıştır. Yeşil kimya prensiplerine uygun şekilde geliştirilen modifikasyon stratejileri, biyobozunur polimerler veya geri dönüştürülebilir sistemler üzerinden ilerlemektedir. Bu bağlamda, modifikasyon teknikleri sadece performansı değil, çevresel etkiyi de minimize etmeye yönelik gelişmektedir.

Sonuç olarak, polimer modifikasyonu, hem bilimsel hem de endüstriyel olarak polimerlerin değerini artırmakta ve yeni nesil, yüksek performanslı malzeme sistemlerinin geliştirilmesinde stratejik bir araç olarak karşımıza çıkmaktadır. Teorik temelleri derin olan bu alan, aynı zamanda uygulama yönü kuvvetli ve multidisipliner yaklaşımları destekleyen bir araştırma konusudur.

## **1.2. Polimerlerin Kimyasal Modifikasyonu**

Polimerler, geniş bir fiziksel, mekanik ve kimyasal özellik yelpazesi ile çağdaş teknolojilerin temel yapı taşlarını oluşturmaktadır. Ancak birçok durumda, doğal veya sentetik olarak üretilen polimerlerin özgün özellikleri, belirli uygulama ihtiyaçlarını tam anlamıyla karşılayamamaktadır. Bu eksikliklerin giderilmesi için, polimerlerin kimyasal modifikasyonu vazgeçilmez bir yöntem haline gelmiştir. Kimyasal modifikasyon, polimerlerin kimyasal yapısının kovalent bağ düzeyinde değiştirilmesi işlemidir. Bu süreç, polimerizasyon esnasında veya sonrasında gerçekleştirilen özel kimyasal reaksiyonlarla polimer zincirlerinin yapısını veya bileşimini değiştirmeyi hedefler.

Kimyasal modifikasyon teknikleri; ıslanabilirlik, yapışkanlık, termal kararlılık, biyouyumluluk ve elektriksel iletkenlik gibi kritik özelliklerin artırılması amacıyla geliştirilmiştir [10]. Uygulanan başlıca yöntemler arasında kopolimerizasyon, yan zincirlere graflama (aşılınması),

zincirler arası çapraz bağlama ve polimere yeni fonksiyonel grupların eklenmesini içeren işlevselleştirme reaksiyonları bulunmaktadır. Moleküler yapıdaki bu değişiklikler genellikle kalıcıdır (normal koşullarda geri döndürülemez) ve polimerin temel performans parametrelerinde önemli iyileştirmeler sağlar [11].

Kovalent modifikasyon veya fonksiyonelleştirmenin temel amacı ise, polimer yapısındaki çeşitliliği genişleterek özelliklerin iyileştirilmesini sağlamak ve böylece teknik açıdan yüksek performans gösteren yeni nesil malzemelerin geliştirilmesine olanak tanımaktır. Kimyasal modifikasyon, fiziksel modifikasyon yöntemlerine kıyasla daha kontrollü ve özelleştirilebilir sonuçlar sunmakla birlikte, uygulama süreçlerinin daha karmaşık olabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır.

### **1.2.1. Kopolimerizasyon**

İki veya daha fazla farklı monomerin birlikte polimerizasyonu yoluyla, yeni özellik kombinasyonlarına sahip polimer zincirlerinin sentezlenmesini mümkün kılar. Bu süreçte monomerlerin oranı ve dizilimi, elde edilen polimerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri üzerinde doğrudan belirleyici bir rol oynar. Blok, alternatif, rastgele ve graft kopolimerler gibi çeşitli yapılar oluşturulabilir. Kopolimerizasyon tekniği, bir polimerin esneklik, darbe dayanımı, kimyasal direnç ve termal stabilite gibi özelliklerini optimize etmekte son derece etkilidir.

Kopolimerizasyon yönteminin sanayideki önemli uygulamalarından biri, üç farklı monomerin kombinasyonu ile elde edilen akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) kopolimeridir. ABS, yüksek darbe dayanımı, termal direnç ve yapısal sertliği bir arada sunan, mühendislik uygulamaları için oldukça elverişli bir termoplastiktir. Bu özellikler, bütadienin darbe dayanımına katkısı, akrilonitrilin ısı direncine katkısı ve stirenin sertlik kazandırıcı rolüyle sağlanır. ABS ilk kez 1948 yılında patentlenmiş ve 1954 yılında Borg-Warner Corporation tarafından ticari pazara sunulmuştur. Genellikle cihaz muhafazaları, otomotiv iç aksamaları, boru bağlantı elemanları ve bagaj gövdeleri gibi parçalarda kullanılır.

ABS, polibütadien zincirlerinin, stiren-akrilonitril (SAN) kopolimerinden oluşan bir omurga üzerinde büyüdüğü, ek olarak serbest SAN zincirlerinin de bulunduğu bir graft kopolimerdir. Üretim sürecinde polibütadien, sıvı akrilonitril ve stiren monomerleri içerisinde çözülür ve ardından serbest radikal başlatıcılar yardımıyla polimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. Alternatif bir yöntem olarak, polibütadienin lateks formunda hazırlandığı ve içerisine stiren ile akrilonitril monomerlerinin eklendiği emülsiyon polimerizasyonu da kullanılabilir. Ürünün

özelliklerine göre, her bir kopolimer bileşeninin oranı, polimer zincir uzunlukları ve çapraz bağlanma dereceleri hassas bir şekilde ayarlanabilmektedir. Üç temel bileşenin kombinasyonu, ABS'nin özellik dengesi sağlar: bütadien birimleri darbe dayanımını artırır, akrilonitril birimleri ısı direncini sağlar ve stiren birimleri kopolimere sertlik kazandırır. Bu yapısal özellikleri sayesinde ABS, metalin yerine kullanılabilecek yüksek performanslı bir mühendislik plastiği olarak kabul edilir. Elde edilen kopolimerin morfolojisi, bağlanma derecesi ve bileşen oranları uygulama gereksinimlerine göre dikkatlice ayarlanarak istenen mekanik ve termal özellikler sağlanır. ABS'nin enjeksiyonla kalıplama, üfleme kalıplama ve ekstrüzyon gibi çeşitli üretim teknikleriyle kolayca işlenebilmesi, endüstriyel üretimdeki önemini daha da artırmaktadır. Bu yönüyle, kopolimerizasyon tekniğinin sadece malzeme tasarımı değil, aynı zamanda üretim verimliliği açısından da büyük avantajlar sunduğu söylenebilir [12], [13].

Benzer şekilde, etilen-vinil alkol (EVOH) kopolimeri, polar vinil alkol birimlerinin varlığı sayesinde gıda ambalajlarında gaz geçirgenliğini minimize etmek amacıyla tercih edilmektedir [14]. Monomer bileşiminin ve diziliminin kontrollü bir şekilde ayarlanması, uygulamaya özel performans özellikleri kazandırılmasına olanak sağlar.

### **1.2.2. Graftlama (Aşılmalı Polimerizasyon)**

Graft kopolimerizasyonu, polimer omurgasına çeşitli fonksiyonel grupların kazandırılmasını sağlayarak hem yüzey hem de hacimsel özelliklerde köklü değişiklikler oluşturur. Bu yöntem, polimerin işlevselliğini artırmak ve özel uygulamalar için yeni özellikler kazandırmak amacıyla tercih edilmektedir. Özellikle polimer veya kopolimer zincirlerine dallanmış yeni segmentlerin kovalent bağlarla eklenmesi, yapıların özgün kimyasal ve fiziksel niteliklerini geliştirme fırsatı sunmaktadır [15]. Bu graftlama (aşılmalı polimerizasyon) yaklaşımı, mevcut polimer sistemlerinin sınırlamalarını aşarak, gelişmiş performans gerektiren uygulamalarda kullanılabilecek yenilikçi malzemelerin geliştirilmesine olanak tanımıştır.

Mevcut polimerlerin çoğu, tüm uygulamalarda istenen tüm özellikleri doğal olarak taşımamaktadır. Bu eksikliği gidermek amacıyla, polimer graftlama teknikleri formülasyon geliştirme süreçlerinde önemli bir araç haline gelmiştir. Son yıllarda, polimer zincirlerine tiyol, hidroksil, amino ve karboksilik asit gibi fonksiyonel grupların kimyasal olarak eklenmesiyle, modifikasyon potansiyelinin artırıldığı gösterilmiştir [11]. Bu gruplar, polimerin reaktivitesini artırarak daha ileri işlemler için yeni bağlanma noktaları sunar. Graft polimerizasyon, bir veya daha fazla polimer yan zincirinin ana zincire kovalent bağlarla eklenmesi yoluyla polimer özelliklerinin düzenlenmesini sağlar. Bu yöntem, polimerin reolojik özelliklerini, yüzey

enerjisini, yük dağılımını ve kompleks oluşturma kapasitesini geliştirmede etkili bir strateji sunar. Böylece, modifiye edilen polimerler daha geniş uygulama alanlarına uyarlanabilir hale gelir.

Graft kopolimerlerin sentezinde genel olarak üç temel yöntem kullanılmaktadır: (1) “grafting to”, (2) “grafting from” ve (3) “grafting through” yaklaşımlarıdır [16]. Kısaca açıklamak gerekirse, ‘grafting to’ yöntemi (polimere aşı eklenmesi veya polimere yönlendirilmiş aşılama), reaktif uç gruplarına sahip önceden polimerize edilmiş zincirlerin ana polimer omurgasına kovalent olarak bağlanması esasına dayanır [17]. ‘Grafting from’ yöntemi, ana polimer zincirindeki aktif bölgelerden yeni polimer zincirlerinin polimerizasyon yoluyla büyütülmesini ifade ederken [18], ‘grafting through’ yöntemi ise fonksiyonel gruplar taşıyan bir monomerin polimerizasyonu aracılığıyla zincire aşılama yapılması anlamına gelir; bu süreç genellikle çapraz bağlanma ile gerçekleşir [19].

Graft polimerizasyonunun sentezinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında; kimyasal başlatıcılarla gerçekleştirilen graflama, polimerizasyon yoluyla graflama, fotokimyasal graflama, plazma radyasyonu ile indüklenen graflama, radyasyonla graflama ve enzimatik graflama gibi teknikler bulunmaktadır. Her bir yöntem, polimerlerin modifikasyonu için farklı mekanizmalar ve avantajlar sunarak, hedeflenen uygulamalara yönelik özelliklerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır [20].

### **1.2.3. Çapraz Bağlama**

Çapraz bağlama, polimer zincirleri arasında kovalent veya fiziksel bağlar oluşturarak üç boyutlu bir ağ yapısının meydana getirilmesi sürecidir. Bu süreç sonucunda elde edilen malzemeler, çözünmezlik, mekanik dayanım, termal stabilite ve kimyasal direnç gibi özelliklerinde önemli iyileşmeler gösterir. Çapraz bağlı polimerler, genellikle termoplastik karakterlerini kaybederek termo-set bir yapıya dönüşür ve eriyik halde şekillendirilemezler. Çapraz bağlama işlemi, çeşitli endüstrilerde polimerlerin performans özelliklerini iyileştirmek amacıyla geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır [21]. Otomotiv sektöründe, lastik üretiminde vulkanizasyon yöntemiyle doğal kauçuğun mekanik mukavemeti ve elastikiyeti artırılmakta; ayrıca kablo kaplamalarında kullanılan polimerlerin sıcaklığa ve kimyasal etkilere karşı dayanıklılığı çapraz bağlama yoluyla geliştirilmektedir. Tıp alanında, biyomedikal implantlar ve steril medikal ürünlerde kullanılan polimerlerin biyolojik stabilitesi, mekanik dayanımı ve sterilizasyon dirençleri çapraz bağlama teknikleri ile artırılmaktadır. Elektronik endüstrisinde ise, ısıya dayanıklı izolatörler ve elektrik kabloları üretiminde çapraz bağlı

polimer sistemleri yaygın olarak tercih edilmektedir. Ambalaj sektöründe, gıda ve ilaç ürünlerinin korunmasına yönelik olarak geliştirilen ambalaj filmlerinin gaz ve nem bariyer özellikleri çapraz bağlama yoluyla optimize edilmektedir. Ayrıca kaplama ve boya teknolojilerinde de çizilme direnci yüksek, çevresel faktörlere karşı daha dayanıklı kaplamalar elde etmek amacıyla çapraz bağlı polimer matrisleri kullanılmaktadır. Bu çeşitlilik, çapraz bağlama yönteminin polimer bazlı ürünlerin yaşam döngüsünü uzatmada ve fonksiyonel performansını artırmada stratejik bir rol oynadığını göstermektedir.

## **Çapraz Bağlama Yöntemleri**

### **a) Kimyasal Çapraz Bağlama**

Kimyasal çapraz bağlama, polimer zincirleri arasında reaktif kimyasal ajanlar kullanılarak kovalent bağların oluşturulması yöntemidir. Yaygın çapraz bağlayıcılar arasında peroksitler, diizosiyanatlar ve sülfür bulunur. Örneğin, doğal kauçuğun sülfürle vulkanizasyonu, kauçuğun elastikiyetini ve dayanımını artırmak için en bilinen kimyasal çapraz bağlama işlemidir [22]. Kimyasal çapraz bağlama genellikle kalıcıdır ve yüksek kimyasal direnç sağlar.

### **b) Radyasyonla Çapraz Bağlama**

Bu yöntemde, yüksek enerjili ışınım (genellikle elektron demeti veya gama ışını) polimer zincirlerinde serbest radikal oluşumuna neden olur. Bu radikaller, polimer zincirleri arasında kovalent bağlar oluşturarak çapraz bağlanmış yapılar meydana getirir. Radyasyonla çapraz bağlama işlemi, termoplastikler, elastomerler ve termoplastik elastomerler (TPE) gibi çok sayıda plastiğe uygulanabilmektedir. Bazı polimerler kendiliğinden çapraz bağlanabilirken, bazıları çapraz bağlayıcı ajanlara ihtiyaç duyar veya polimerizasyon sırasında modifiye edilmelidir. Bu çalışmada, mühendislik polimerlerine dayalı radyasyonla çapraz bağlanmış plastiklerin kimyasal ve termomekanik özelliklerine ilişkin sonuçlar sunulmakta ve bu yapıların boru, kablo, ambalaj, otomotiv, elektrik ve elektronik gibi birçok sektördeki uygulamalara sağladığı avantajlar vurgulanmaktadır [23].

### **c) Termal Çapraz Bağlama**

Termal çapraz bağlama, ısı etkisi altında polimer zincirleri arasında reaktif grupların etkileşime girerek bağ oluşturmaktır. Bu yöntem genellikle, ısıya duyarlı çapraz bağlayıcı ajanlar veya polimer zincirler üzerindeki aktif gruplar aracılığıyla gerçekleştirilir [24]. Örneğin, bazı epoksi reçineler, ısıtıldıklarında sert, dayanıklı ve çözünmez bir yapı oluşturacak şekilde çapraz bağlanırlar [25].

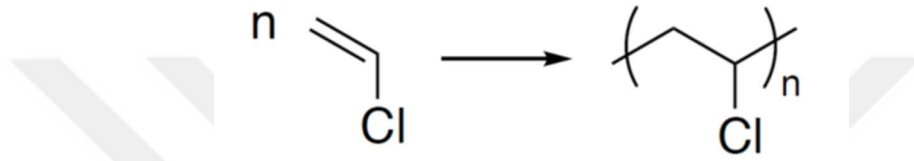
Çapraz bağlama işlemi sayesinde, polimer malzemelerin termal kararlılığı, kimyasal dirençleri ve mekanik mukavemetleri önemli ölçüde artırılabilir. Çapraz bağlanmış polimerler, yüksek sıcaklıklarda boyutsal stabilitelerini koruyarak çözünürlüklerini kaybederler, bu da onları solventlere karşı daha dayanıklı hale getirir. Ayrıca, esneklik ve elastikiyet gibi mekanik özelliklerin geliştirilmesi, özellikle elastomerik uygulamalar için büyük bir avantaj sağlar. Bununla birlikte, çapraz bağlama işleminin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Özellikle aşırı derecede çapraz bağlanmış yapılar, malzemenin kırılgan hale gelmesine neden olabilir ve bu da mekanik darbe dayanımını olumsuz etkileyebilir. Ayrıca, çapraz bağlanmış polimerler erimez ve yeniden işlenemez özellik gösterdikleri için geri dönüşüm süreçlerinde ciddi zorluklar oluştururlar. Endüstriyel ölçekte, bazı çapraz bağlama yöntemleri (örneğin radyasyonla çapraz bağlama) yüksek ekipman maliyetleri ve enerji gereksinimleri nedeniyle ekonomik açıdan da dezavantajlı olabilir. Bu nedenle, çapraz bağlama yoğunluğu ve yöntemi, istenen nihai özelliklere göre dikkatlice optimize edilmelidir [26].



## 2. POLİVİNİL KLORÜR (PVC) KİMYASAL MODİFİKASYONU

### 2.1. Polivinil Klorür (PVC)

Polivinil klorür (PVC), vinil klorür monomerinin serbest radikal polimerizasyonu yoluyla elde edilen, amorf yapıda bir termoplastik polimerdir. Yüksek mekanik dayanımı, kimyasal maddelere karşı direnç göstermesi, düşük su absorpsiyonu ve üstün elektriksel yalıtım özellikleri sayesinde çok çeşitli endüstriyel ve teknolojik alanlarda geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. PVC, hem rijit hem de esnek formda üretilebilmesi sayesinde yapı malzemelerinden tıbbi ürünlere kadar birçok sektörde kendine yer bulmaktadır [27], [28].



Şekil 2.1. Vinil klorürün polimerleşmesiyle PVC oluşumu

#### 2.1.1. PVC'nin Üretim Yöntemleri

Endüstriyel ölçekte PVC üretimi dört temel yöntemle gerçekleştirilmektedir: süspansiyon, emülsiyon, kütle ve çözelti polimerizasyonu. Üretilen PVC'nin yaklaşık %80'i süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle elde edilmektedir. Bu yöntem, vinil klorür monomerinin su ortamında süspanse edilerek polimerleştirilmesi esasına dayanmakta olup, yüksek saflık ve kontrollü partikül büyüklüğü avantajı sunmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonu, toplam üretimin yaklaşık %10-15'ini oluşturmaktadır. Kütle polimerizasyonu ise çözücü kullanılmaksızın gerçekleştirilen bir yöntem olup üretimin yaklaşık %8'lik kısmını karşılamaktadır. Çözelti polimerizasyonu ise ticari ölçekte sınırlı bir paya sahiptir ve genellikle özel çözümler gerektiren uygulamalar için kullanılmaktadır [29].

#### 2.1.2. Küresel PVC Üretimi ve Tüketimi

PVC, küresel plastik tüketimi içerisinde önemli bir paya sahiptir. 2022 yılı itibarıyla dünya genelinde yıllık PVC üretimi yaklaşık 45 milyon ton seviyesinde gerçekleşmiştir ve bu miktarın 2030 yılına kadar 65 milyon tona ulaşması öngörülmektedir. Asya-Pasifik bölgesi, özellikle Çin'in liderliği ile, dünya PVC pazarının yaklaşık %65'inden fazlasını oluşturmaktadır. Bu durum, bölgedeki sanayi altyapısının genişlemesi ve hızlı kentleşme süreçleriyle doğrudan ilişkilidir [30].

### **2.1.3. PVC'nin Kullanım Alanları**

PVC, sahip olduğu üstün özellikler sayesinde çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. İnşaat sektöründe borular, pencere profilleri, yer döşemeleri ve dış cephe kaplamaları gibi ürünlerde yoğun şekilde kullanılmaktadır. Elektrik ve elektronik alanlarında ise kablo yalıtımları ve bağlantı ekipmanları için önemli bir malzeme olarak öne çıkmaktadır. Otomotiv sektöründe araç iç döşemeleri ve elektrik sistemleri gibi komponentlerde kullanım bulurken, sağlık sektöründe kan torbaları, serum setleri ve medikal tüpler gibi kritik ürünlerin üretiminde esnek PVC formları tercih edilmektedir. Ayrıca, gıda ambalaj malzemeleri, şişeler, kredi kartları ve çeşitli tüketim ürünleri de PVC kullanımının diğeri önemli örnekleri arasındadır [31].

### **2.1.4. PVC Modifikasyonunun Önemi**

Her ne kadar PVC çeşitli avantajlara sahip olsa da, düşük termal stabilitesi, UV ışınlarına karşı duyarlılığı ve çevresel faktörlere maruz kaldığında meydana gelen dehidroklorinasyon eğilimi, malzemenin uzun ömürlü performansını sınırlamaktadır. Bu sınırlamalar, PVC'nin kimyasal modifikasyonunu ve geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Modifikasyon çalışmaları genellikle çevresel dayanıklılığın artırılması, işlenebilirliğin geliştirilmesi, polimere yeni fonksiyonel gruplar kazandırılması ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla yürütülmektedir. Ayrıca, PVC'nin daha sürdürülebilir ve geri dönüştürülebilir bir malzeme haline getirilmesi için de yeni yöntemler geliştirilmesi hedeflenmektedir [32].

## **2.2. PVC'de Yapısal Modifikasyon Reaksiyonları**

PVC'nin yapısal özellikleri ve uygulama alanlarına yönelik potansiyeli göz önünde bulundurulduğunda, kimyasal fonksiyonelleştirme çalışmalarının kalıcı ve önemli bir araştırma alanı olduğu anlaşılmaktadır. Yapısal kusurların başlıca nedeni olarak gösterilen kolay ayrılabilir klor atomları [33], PVC'nin doğal formda kullanımını kısıtlayan çeşitli anormalliklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Özellikle allilik ve tersiyer klorür yapısındaki bu klor atomları, üretim sürecine bağlı problemlerle doğrudan ilişkilidir ve modifikasyona açık bölgeler oluşturmaktadır [34]. Bu durum, PVC'nin klor atomlarının yer değiştirilmesi yoluyla yapılan modifikasyon çalışmalarının önemini artırmıştır.

Bugüne kadar birçok moleküler ve makromoleküler grup, bilinen ve etkili organik reaksiyonlar kullanılarak PVC'ye başarıyla bağlanmıştır [32]. Kimyasal olarak modifiye edilen PVC'ler, iyon-seçici elektrot membranları [35], [36], [37] ve metal ayrımı için kullanılan iyon değişim kolonları [38] gibi çeşitli uygulamalarda kendine yer bulmuştur. PVC'nin kimyasal

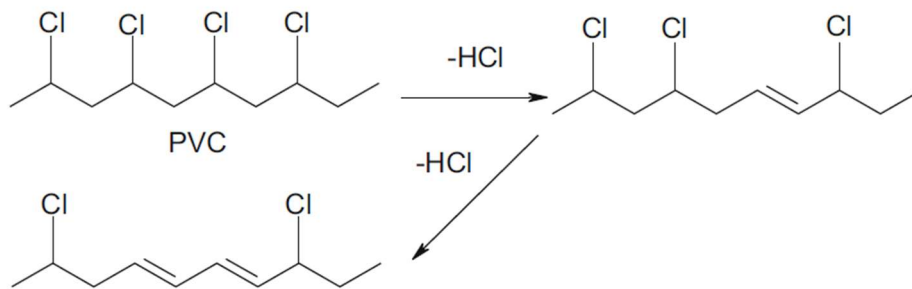
modifikasyonuna yönelik çalışmalar, yarım yüzyıldan fazla bir süre önce başlamış ve literatürde kapsamlı bir şekilde ele alınmıştır [32], [39], [40].

Frye ve Horst tarafından geliştirilen "geri dönüşümlü blokaj mekanizması" teorisinin ortaya atılmasından sonra [41], hem ticari PVC (örneğin plastikleştirilmiş PVC) hem de laboratuvar ortamında hazırlanmış örnekler üzerinde kimyasal modifikasyon çalışmaları yoğunluk kazanmıştır. Yapılan tüm kimyasal dönüşümler, PVC'nin deklorinasyonunu teşvik etmiş; substitüsyon, eliminasyon, indirgeme, graflama, çapraz bağlama ve bozunma gibi çeşitli reaksiyon yolları uygulanmıştır. Bu reaksiyonlar arasında en çok çalışılan yöntem nükleofilik substitüsyon olmuştur. Ancak, bazı durumlarda kullanılan nükleofillerin ( $Nu^-$ ) bazik karakteri, nükleofilik özelliklerinin önüne geçebilmekte; bu da, istenen substitüsyon reaksiyonu yerine HCl eliminasyonu ( $\beta$ -eliminasyonu) gibi yan reaksiyonların baskın hale gelmesine neden olabilmektedir [42].

### 2.2.1. Dehidroklorinasyon ve Deklorinasyon

PVC'nin yapısal modifikasyonunda en sık başvuru iki temel mekanizma **dehidroklorinasyon** ve **deklorinasyon** reaksiyonlarıdır. Her iki süreçte de klor atomları PVC zincirinden uzaklaştırılmakla birlikte, tepkimenin mekanizması, sonucu ve uygulama amacı bakımından farklılık gösterir [43].

**Dehidroklorinasyon**, polimer zincirinden bir hidrojen (H) ve bir klor (Cl) atomunun eş zamanlı olarak uzaklaştırıldığı bir eliminasyon reaksiyonudur. Dehidroklorinasyon mekanizması genellikle zincir reaksiyonu şeklinde ilerler. İlk adımda, zincir üzerinde kararsız bir klor atomu yerinden ayrılır ve ardında bir radikal oluşur. Bu radikal, zincirde komşu hidrojen atomunun çekilmesine neden olur ve bu süreç zincir boyunca ilerleyerek polimer yapısında konjuge çift bağlardan oluşan sekansların oluşmasına yol açar. Oluşan bu polien yapılar, PVC'nin renk değişimine (genellikle sararmadan kahverengiye doğru) ve mekanik özelliklerinde bozulmaya neden olur.



Şekil 2.2. PVC'nin dehidroklorinasyonu [43]

Dehidroklorinasyon reaksiyonu, genellikle 150 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda başlamakta ve sıcaklığın artışıyla hızlanmaktadır. Reaksiyonun başlamasında zincir üzerinde bulunan yapısal düzensizlikler, özellikle allilik ve tersiyer klor atomları önemli rol oynamaktadır. Bunun yanı sıra, oksijen, UV ışınları ve çeşitli kimyasal ajanlar da dehidroklorinasyon sürecini hızlandırabilmektedir [44].

**Deklorinasyon** ise yalnızca klor atomunun uzaklaştırılması esasına dayanır ve çoğu zaman yerine başka bir fonksiyonel grup getirilir. Deklorinasyon işlemi iki ana mekanizma üzerinden gerçekleştirilebilir: substitüsyon ve eliminasyon. Substitüsyon yoluyla, klor atomu daha kararlı bir grup ile değiştirilirken; eliminasyon yoluyla, klor atomu polimer zincirinden uzaklaştırılır ve sonucunda çift bağ oluşumu gözlemlenir. Özellikle substitüsyon mekanizması, PVC'nin kontrollü fonksiyonelleştirilmesinde önemli avantajlar sağlamaktadır ve PVC'nin yeni uygulama alanlarına adapte edilmesini sağlar.

Deklorinasyon, hem termal hem de kimyasal yollarla gerçekleştirilebilir. Kimyasal deklorinasyonda, reaktif ajanlar kullanılarak zincirdeki klor atomları doğrudan çıkarılır veya yer değiştirir. Kullanılan yöntemlerin türüne bağlı olarak reaksiyonun etkinliği, seçiciliği ve polimerin yapısal bütünlüğü üzerinde önemli etkiler görülebilir.

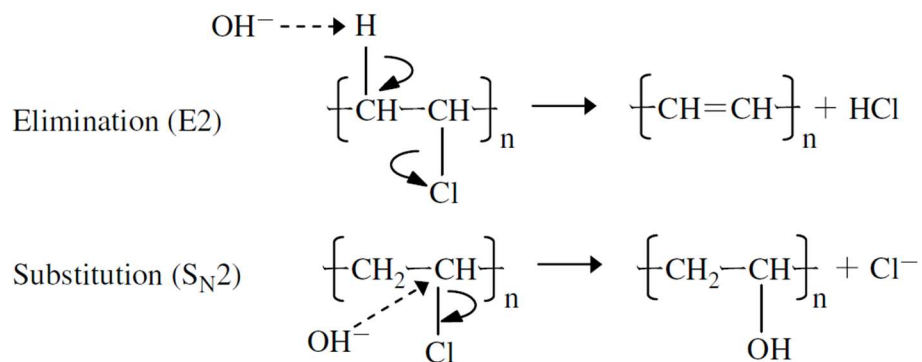
PVC'nin deklorinasyonu kontrollü şekilde yürütüldüğünde, polimerin mekanik dayanımı, termal stabilitesi ve çevresel direnci önemli ölçüde artırılabilir. Ancak, uygun olmayan koşullarda gerçekleştirilen deklorinasyon işlemleri, polimer zincirinin aşırı bozulmasına, moleküler ağırlığın düşmesine ve malzemenin genel performansında ciddi kayıplara neden olabilir. Bu nedenle, uygulanacak deklorinasyon yönteminin türü ve işlem koşullarının optimizasyonu, hedeflenen uygulama alanına göre dikkatle planlanmalı ve değerlendirilmelidir [45].

Bu iki reaksiyon arasındaki temel fark, dehidroklorinasyonda polimerin doymamış yapıya dönüşmesi ve potansiyel bozunma eğilimi bulunması iken, deklorinasyonda zincirin genellikle korunduğu ve fonksiyonel grup kazanımıyla yapının geliştirildiğidir.

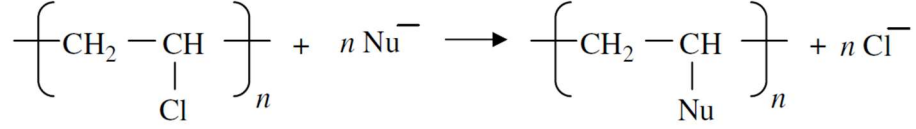
### **2.2.2. Nükleofilik Yer Değiştirme**

PVC'nin kimyasal yapısındaki klor atomlarının yer değiştirmeye uygun yüksek reaktivitesi, nükleofilik substitüsyon (yer değiştirme) reaksiyonlarını bu polimerin modifikasyonu açısından oldukça cazip bir yöntem haline getirmiştir. Nükleofilik substitüsyon, genellikle elektronca zengin bir reaktantın (nükleofil), elektronca fakir bir karbon merkezine saldırarak mevcut bir çıkıcı grubun (PVC'de genellikle klor atomu) yerini alması şeklinde tanımlanır [46].

Son dönemde yapılan bir çalışmada, NaOH/etilen glikol (EG) çözeltisi içerisinde atmosfer basıncında gerçekleştirilen polivinil klorür (PVC) deklorinasyonunun oldukça verimli olduğu ortaya konmuştur. Bu yüksek verimlilik, büyük ölçüde EG'nin yüksek kaynama noktasına (196 °C) bağlanmaktadır. Söz konusu deklorinasyonun, E<sub>2</sub> (eliminasyon) ve SN<sub>2</sub> (nükleofilik yer değiştirme) mekanizmalarının bir kombinasyonu ile gerçekleştiği gösterilmiş ve özellikle SN<sub>2</sub> reaksiyonu üzerine odaklanılmıştır (Şekil 2.3 ve 2.4) [34]. Bu bağlamda, PVC zincirindeki klor atomlarının çözeltideki nükleofiller (Nu<sup>-</sup>) ile yer değiştirmesi, PVC'nin geri dönüşümü sırasında yeni fonksiyonel gruplar içeren “yükseltilmiş” polimerlerin elde edilmesi için bir fırsat sunmaktadır. Bu tür yeni polimerler, kazandıkları özelliklere bağlı olarak geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılabilir.



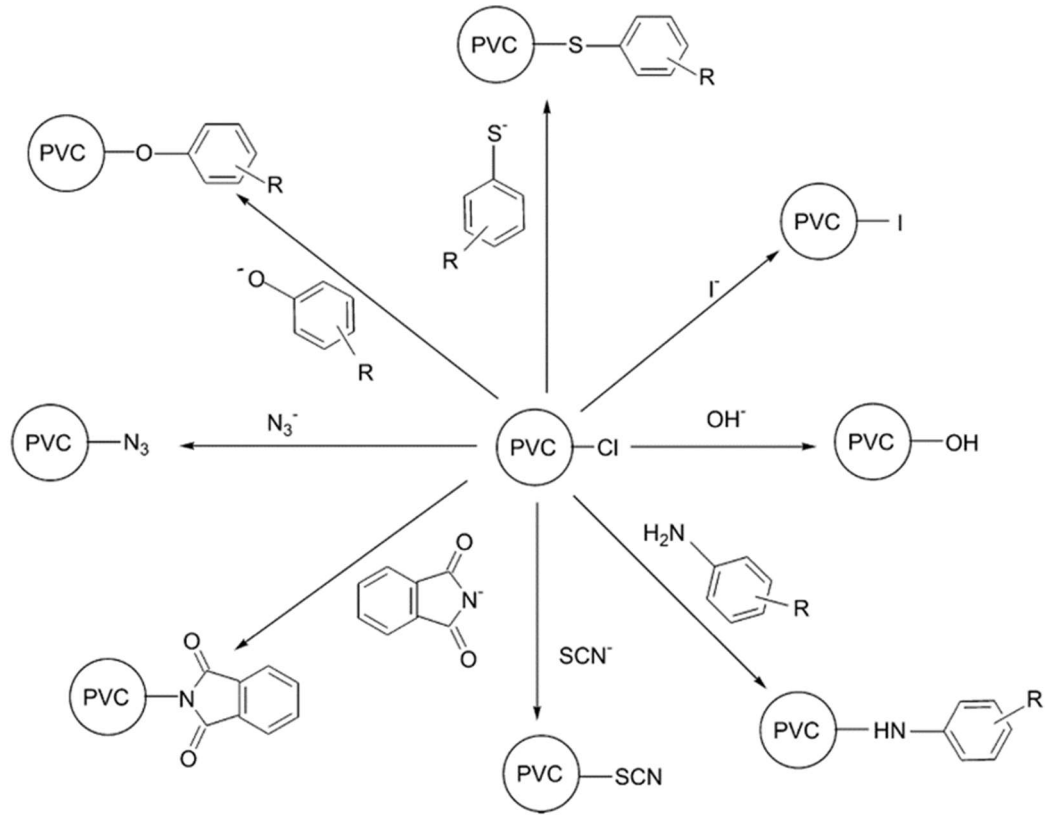
13



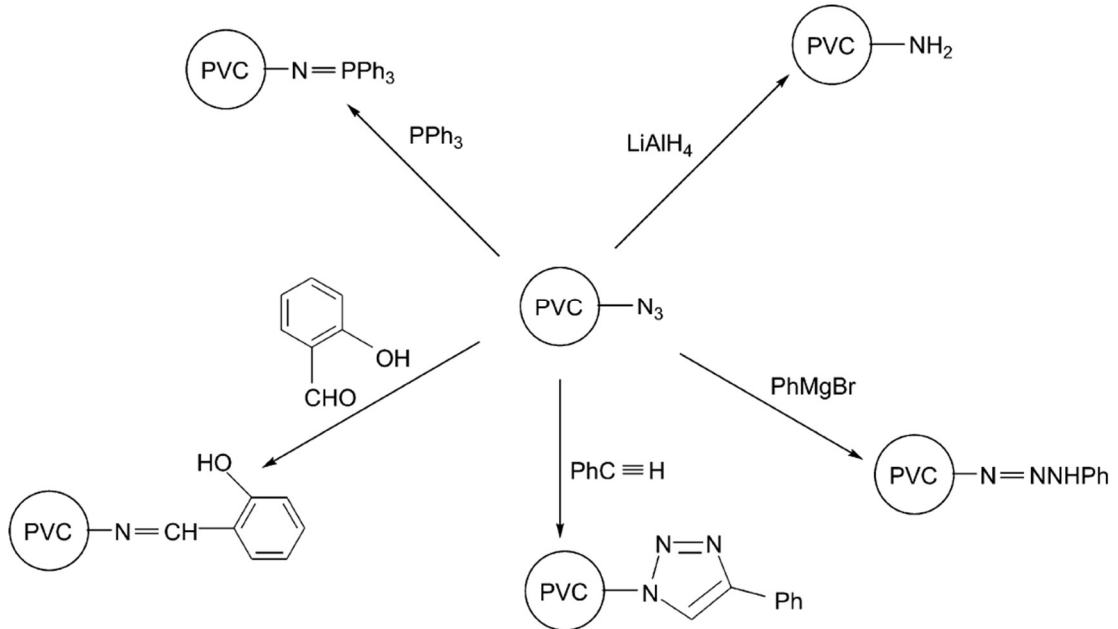
Şekil 2.4. PVC'deki Cl atomunun çözelti ortamında bir nükleofil ( $\text{Nu}^-$ ) ile yer değiştirme reaksiyonuna ait tepkime şeması [46]

Yoshioka ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir araştırmada, PVC zincirinde bulunan klor atomlarının çözeltideki çeşitli nükleofillerle ( $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  ve ftalimid anyonu) yer değiştirmesi ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Elde edilen yeni polimerler, sahip oldukları fonksiyonel gruplara göre farklı potansiyel uygulamalara sahiptir. Örneğin,  $\text{I}^-$  ile modifiye edilen polimerlerin elektrik iletkenliği göstermesi beklenirken;  $\text{SCN}^-$  ile modifiye edilen polimerlerin antibakteriyel özelliklere sahip olabileceği öngörülmektedir.  $\text{N}_3^-$  grubu taşıyan polimerler, yüksek reaktivitesi sayesinde çeşitli ileri düzey fonksiyonel modifikasyonlara olanak tanıyabilir. Ftalimid anyonuyla modifiye edilen polimerler ise iyon değişim reçineleri olarak değerlendirilebilir [46].

PVC üzerindeki bazı nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları Şekil 2.5'te özetlenmiştir. Kimyasal olarak modifiye edilmiş PVC türevleri üzerine gerçekleştirilebilecek devam niteliğindeki reaksiyonlar da dikkate değerdir. Bu tür işlemlerin bir örneği olarak, azidlenmiş PVC'nin ( $\text{PVC-N}_3$ ) salisilaldehit ile tepkimesi sonucunda Schiff bazı içeren bir yapıya dönüştürülmesi gösterilebilir (Şekil 2.6). Bu yeni yapı, ağır metal iyonlarını şelatlama özelliğine sahip fonksiyonel gruplar içermesi sayesinde çevre ve endüstriyel uygulamalar açısından önem taşımaktadır. Ayrıca, azidlenmiş PVC'nin lityum alüminyum hidrür ( $\text{LiAlH}_4$ ) ile indirgenmesi yoluyla veya iminofosforan içeren PVC'nin amonyum hidroksit ile reaksiyona sokulmasıyla amin grubu taşıyan PVC ( $\text{PVC-NH}_2$ ) elde edilebilir. Bu iminofosforan türevli PVC yapısı,  $\text{PVC-N}_3$  ile Staudinger reaksiyonu gerçekleştirilerek ve trifenilfosfin kullanılarak da sentezlenebilmektedir [46].



Şekil 2.5. PVC kovalent modifikasyonunda kullanılan başlıca nükeofilik yer değiştirme reaktifleri [46]



Şekil 2.6. Azidlenmiş PVC'nin modifikasyonları [46]

### 2.3. PVC Modifikasyon Teknolojilerinde Karşılaşılan Zorluklar ve Yenilikçi Çözümler

PVC üzerine gerçekleştirilen akademik araştırmalar da oldukça yoğundur. Bu çalışmalar, özellikle malzemenin yapısal sınırlılıklarıyla ilişkili düşük termal kararlılık, UV ışınlarına karşı yetersiz direnç, dehidroklorinasyona eğilim ve işlenebilirlik zorlukları gibi problemleri ele almakta; aynı zamanda bu polimerin farklı uygulama alanları için kimyasal olarak modifiye edilmesine yönelik stratejiler geliştirmeyi hedeflemektedir [34], [47], [48].

PVC'nin işlenebilirliğini artırmak ve termal stabilitesini geliştirmek amacıyla başvuru alan temel yöntemlerden biri, yapıya çeşitli katkı maddelerinin dahil edilmesidir. Bu kapsamda en yaygın kullanılan katkı maddeleri arasında ftalat esterleri, maleimid türevleri, eugenol, pirozolonlar ve benziltiyoeterler bulunmaktadır [49], [50], [51], [52], [53], [54].

PVC'nin işlenebilirliğinin sağlanabilmesi için belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılması gerekmektedir. Bu durum, özellikle kalıplama işlemlerinde önemli bir zorluk oluşturmaktadır. Bu nedenle, PVC malzemelerde yumuşama sıcaklığını düşürmek, eriyik viskozitesini azaltmak ve işleme özellikleri ile ürün esnekliğini iyileştirmek amacıyla hareketliliği artıran plastikleştirici katkıların kullanımı gereklidir. Plastikleştirme işlemi, orijinal polimere kristalleşebilirliği azaltan ve zincir esnekliğini artıran bir komonomerin dahil edilmesiyle (içten plastikleştirme) ya da PVC'nin düşük moleküler ağırlıklı bir bileşikle fiziksel olarak karıştırılmasıyla (harici plastikleştirme) gerçekleştirilebilir.

İçten plastikleştirilmiş PVC, uzun süreli kullanımda performansını koruyabilir çünkü katkı maddesi migrasyonu söz konusu değildir. Ancak, bu yöntem genellikle düşük verimlilik gösterir ve dar bir sıcaklık aralığında işlevsel kalabilir. Harici plastikleştiriciler ise, PVC'nin hedeflenen performans ve işlenebilirlik özelliklerine göre çeşitlendirilebilir; bu yönüyle uygulamada esneklik sağlar. Plastikleştiriciler yalnızca işleme kolaylığı sağlayan katkılar değil, aynı zamanda PVC'nin nihai performansını ve uygulama alanlarını belirleyen temel bileşenlerdir. Bu nedenle, plastikleştiriciler PVC endüstrisinde en yaygın kullanılan katkı maddeleri arasında yer almaktadır.

Bununla birlikte, harici plastikleştiricilerin zamanla PVC matrisinden sızarak hem malzeme özelliklerinde bozulmaya yol açması hem de çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkiler yaratması ciddi bir sorundur. Ftalat esterleri, yüksek plastikleştirme kapasiteleri ve düşük maliyetleri nedeniyle hâlâ yaygın olarak kullanılmaktadır; ancak yüzeye migrasyon eğilimleri, performans kayıplarına ve toksik etkilere neden olabilmektedir [55], [56], [57], [58], [59].

Bu olumsuzlukların önüne geçmek amacıyla önerilen alternatif yaklaşımlardan biri, katkı maddelerinin polimer zincirine kovalent olarak bağlanmasıdır. Bu sayede, özellikle plastikleştiricilerin sızması önlenerek hem performansın sürdürülebilirliği hem de çevresel güvenlik sağlanabilmektedir [60]. Gerek katkı maddelerinin kovalent bağlanması gerekse PVC'nin kimyasal modifikasyonu yoluyla yeni işlevsel malzemelerin elde edilmesi sürecinde en temel gereklilik, polimer zinciri üzerindeki fonksiyonel grupların uygun reaksiyonlarla etkin biçimde işlevselleştirilmesidir.

Bu bağlamda, PVC'nin kovalent modifikasyonunda en sık başvurulan yöntemlerden biri, zincirdeki klor atomlarının nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarıyla başka gruplarla ikame edilmesidir (Şekil 2.4). Ancak, PVC yapısında bulunan sekonder klor atomlarının bu tür reaksiyonlara karşı düşük reaktivite göstermesi, hedeflenen moleküllerin polimer yapısına yeterli verimle bağlanamamasına neden olabilmektedir. Alternatif olarak, PVC zincirinde dehidroklorinasyon yoluyla alken grupları oluşturularak bu yapılar üzerinden nükleofilik veya radikal katılma tepkimeleri gerçekleştirilebilse de, bu yöntemler polimer yapısında istenmeyen bozunmalara yol açabilmektedir [61].

Bu kapsamda, verimli sentez yöntemleri aracılığıyla gerçekleştirilen çok sayıda kimyasal dönüşüm, PVC'nin makromoleküler düzeyde işlevselleştirilmesine yönelik araştırmaların merkezinde yer almaktadır. Yapısal modifikasyon amacıyla uygulanan reaksiyonlar arasında deklorinasyon, dehidroklorinasyon, nükleofilik ve radikal yer değiştirme tepkimeleri, eliminasyon ve graft polimerizasyonları bulunmaktadır [42]. Özellikle atık PVC'nin yeniden işlenebilir reçinelere ve moleküler bileşiklere dönüştürülmesinde yüksek sıcaklıklarda (>250 °C) yapılan termal uygulamalar tercih edilen stratejiler arasında yer alsa da, bu yöntemin yapısal bozulma ve toksik yan ürün oluşumu gibi önemli dezavantajları bulunmaktadır [62], [63].

Buna karşın, S-, N- ve O-tabanlı nükleofiller aracılığıyla gerçekleştirilen nükleofilik substitüsyonlar, PVC'nin en yaygın çalışılan modifikasyon yöntemlerinden biri olmuştur [64], [65]. Ancak, bu yöntemin etkinliği kullanılan nükleofilin türüne ve reaksiyon koşullarına büyük ölçüde bağlıdır. Nükleofilin baz karakterinin baskın olduğu durumlarda, hedeflenen yer değiştirme yerine eliminasyon reaksiyonlarının meydana gelmesi, yöntemin en sık karşılaşılan sınırlamalarından biridir [46], [66].

Son yıllarda, bakır(I) katalizli alkin-azid halkalaşma tepkimeleri (CuAAC) de PVC'nin fonksiyonelleştirilmesinde başarıyla uygulanmış olsa da, bu yöntemin iki aşamalı bir süreci

içermesi –özellikle öncelikle zincirin azidlenmesi ve toksik bakır tuzlarının kullanımı gerekliliği– kullanımını sınırlayan faktörler arasında yer almaktadır [67].

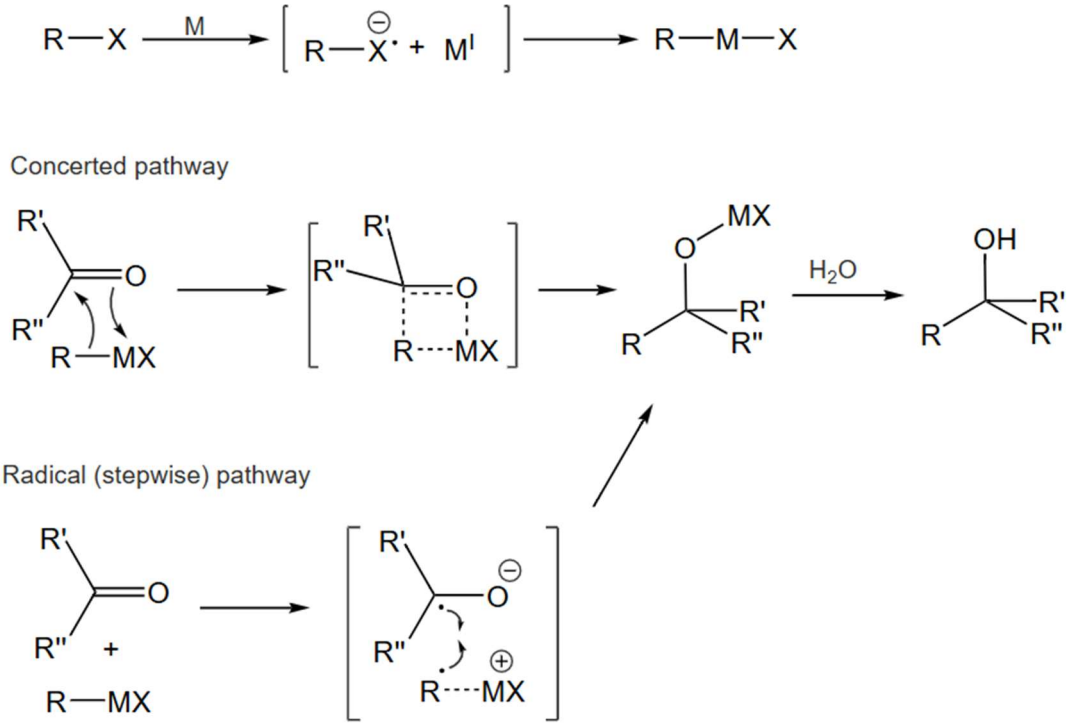
PVC'nin hassas kimyasal yapısı ve artan teknolojik uygulamaları göz önünde bulundurulduğunda, daha çevre dostu, verimli ve pratik olarak uygulanabilir yeni modifikasyon stratejilerine olan ihtiyaç güncelliğini korumaktadır.

#### **2.4. Barbier Reaksiyonu: Temel Prensipler ve Polimer Bilimine Katkı Potansiyeli**

Barbier reaksiyonu, ilk kez 1899 yılında tanımlanmış olup, basit deneysel koşullarda karbon-karbon bağlarının oluşturulmasına olanak tanıyan, çok yönlü bir organometalik dönüşümdür [68], [69], [70], [71], [72]. Bu reaksiyon; magnezyum, çinko, alüminyum, kurşun ve indiyum gibi sıfır değerlikli metallerin kullanımıyla, alkil halojenürlerin karbonil bileşikleri gibi elektrofilik türlerle tek potada birleştirilmesi esasına dayanır [73].

Grignard reaksiyonuna kıyasla Barbier reaksiyonu, hem deneysel kolaylık hem de çevresel tolerans açısından belirgin üstünlükler sunar. Grignard dönüşümünde, reaktiflerin önceden hazırlanması ve suya karşı yüksek duyarlılık nedeniyle katı kuruluk ve inert atmosfer koşulları gereklidir. Buna karşın Barbier reaksiyonu, organometalik ara ürünleri doğrudan reaksiyon ortamında tek potada (one-pot) oluşturur ve reaksiyonun tüm adımları aynı ortamda gerçekleştirilebilir. Ayrıca, Barbier yöntemi su ve alkol gibi protik çözücülerde de etkin biçimde çalışabildiğinden, deneysel koşullar açısından çok daha esnek ve pratiktir. Bu özellik, fonksiyonel grup toleransı ile birleştiğinde, Barbier reaksiyonunu geniş bir substrat yelpazesinde uygulanabilir kılar [68], [69], [70], [71], [72], [73], [74]. Barbier reaksiyonunun, Grignard reaksiyonuna kıyasla en önemli avantajlarından biri de; çeşitli metallerin [75] ve hatta bazı metal halojenürlerin [76] sulu ortamda çalışabilirliğinin literatürde rapor edilmiş olmasıdır.

Reaksiyonun genel mekanizması; sıfır değerlikli metalin alkil halojenür ile etkileşerek organometalik bir ara tür oluşturması ve bu türün karbonil bileşiğine nükleofilik saldırısıyla yeni bir karbon-karbon bağının kurulması esasına dayanır. Oluşan alkoksit ara ürün, protonlanarak alkol fonksiyonuna sahip nihai ürüne dönüşür. Bu dönüşümün şematik mekanizması aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.7. Barbier Reaksiyonu Mekanizması

Barbier reaksiyonunun bu yüksek işlevselliği ve geniş uygulama alanı, onu bir yüzyıldan uzun süredir organik sentezde temel bir araç haline getirmiştir. Buna rağmen, bu reaksiyonun polimer kimyasına entegrasyonu oldukça yenidir ve araştırmalarda hâlâ büyük ölçüde keşfedilmemiştir. Son dönem çalışmalarda, Barbier reaksiyonunun polimer sentezine uygulanması, hem yeni monomer tasarımlarına hem de zincir fonksiyonlandırımlarına olanak sağlayarak, fonksiyonel polimer malzemelerin tasarımı açısından çığır açıcı bir potansiyel taşımaktadır.

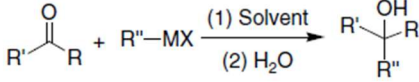
Bu verimli kimyasal dönüşüm, son dönemde polimer sentezine yönelik çok yönlü bir yöntem olarak da uygulanmaya başlanmıştır [77], [78]. Nitekim, Wan ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen güncel bir çalışmada, Barbier reaksiyonunun polimer sentezine uygulanabilirliği deneysel olarak ortaya konmuştur [77]. Organik halojenür ve benzoyl grupları içeren homo/hetero-bifonksiyonel monomerler, magnezyum aracılığıyla yürütülen Barbier tipi poliadisyon reaksiyonlarına tabi tutulmuş ve bu sayede fenilmetanol fonksiyonel grupları içeren polimerler başarıyla elde edilmiştir (Şekil 2.8). Sentezlenen polimerlerin ortalama moleküler ağırlıkları 4.5–6.5 kDa aralığında olup, %57–86 gibi yüksek dönüşüm oranlarına ulaşılmıştır. Polimerizasyon işlemleri, organomagnezyum ara türlerinin keton karbonil gruplarına tek

potada ve susuz ortamda gerçekleştirdiği doğrudan ekleme reaksiyonları şeklinde yürütülmüştür.

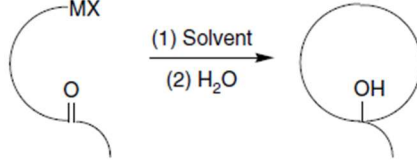
Previous work:

Barbier reaction in organic chemistry

I. Addition



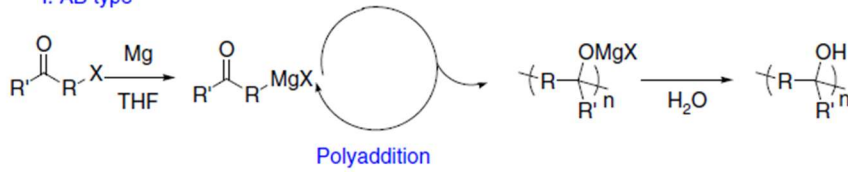
II. Cyclization



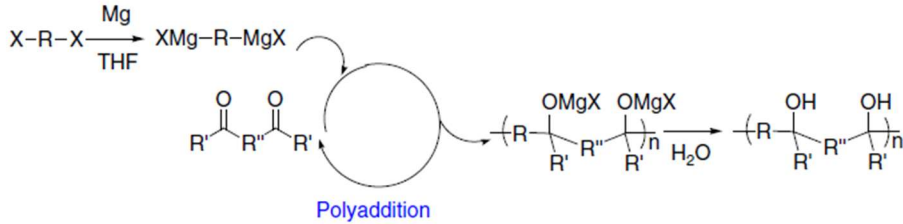
This work:

Barbier reaction in polymer chemistry

I. AB type



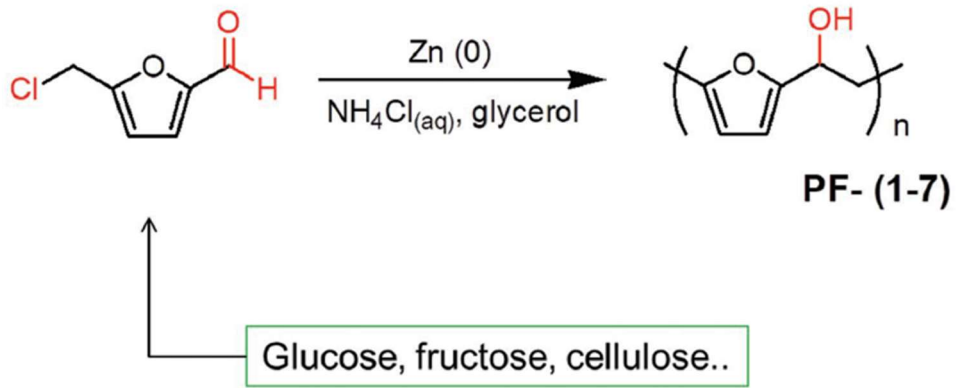
II. A<sub>2</sub>+B<sub>2</sub> type



Şekil 2.8. Homo/hetero-bifonksiyonel monomerlerin magnezyum aracılığıyla yürütülen Barbier tipi poliadişyon reaksiyonları [77]

Bununla birlikte, daha yumuşak koşullarda ve su ile asidik protonların varlığında da çalışabilen alternatif bir yöntem olarak, çinko aracılı sulu Barbier reaksiyonları; hem polimer sentezinde hem de polimer zincirlerinin fonksiyonelleştirilmesinde etkili ve çevre dostu bir kimyasal araç olarak öne çıkmaktadır. Buna örnek olarak, zincir yapısında hem aldehit hem de alkil halojen fonksiyonel gruplar taşıyan biyokökenli 5-klorometilfurfural (CMF) monomeri, yakın zamanda sulu ortamda çinko aracılı Barbier polikondenzasyonu yöntemiyle işlevsel polimerlerin sentezinde başarıyla kullanılmıştır (Şekil 2.9) [78]. Bu çalışmada, CMF'nin hem furan hem de hidroksil grupları taşıyan polimerler oluşturacak şekilde reaksiyona girmesi sağlanmış ve çeşitli deneysel koşullar altında elde edilen ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen lineer polimerlerin ortalama moleküler ağırlıkları 8.7–15.1 kDa aralığında olup, %54–89 arasında değişen dönüşüm oranları rapor edilmiştir. Elde edilen polimerler, içerdiği

çift işlevli gruplar sayesinde, anhidrit-alkol esterleşme tepkimesi ve Diels–Alder reaksiyonu gibi ikincil işlemlerle çapraz bağlanarak hidrofilik modifiye membranlara dönüştürülmüştür. Bu çapraz bağlı yapıların, biyomedikal hidrojel sistemleri, toksik madde tutucu membranlar, kendini iyileştiren malzemeler ve ayırma uygulamaları gibi ileri düzey fonksiyonel kullanım alanlarına yönelik potansiyel taşıdığı belirtilmiştir. Bu bağlamda, sulu ortamda yürütülebilen çinko destekli Barbier reaksiyonu, hem çevre dostu koşulları hem de işlevsel polimer üretimine uygunluğu nedeniyle polimer sentezinde güçlü ve esnek bir yöntem olarak öne çıkmaktadır.



Şekil 2.9. 5-klorometilfurfuralden fonksiyonel polimer sentezinde sulu Barbier tepkimesinin uygulanması [78]



### **3. STİREN-İZOPREN-STİREN (SİS) KOPOLİMERİNİN KOVALENT MODİFİKASYONU**

#### **3.1. Elastomerik Polimerlerin Endüstriyel Önemi**

Elastomerik polimerler, özellikle kauçuk esaslı yapılarıyla, modern teknolojiye vazgeçilmez olarak kabul edilen malzemelerdir. Bu malzemeler, otomotivden biyomedikale, elektronikten savunma sanayine kadar birçok stratejik uygulamada kullanılmaktadır [79]. Bu geniş kullanım alanı, onların fiziksel esneklikleri, kimyasal dirençleri ve termal kararlılıkları gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Elastomerik malzemeler arasında yer alan doymamış poliolefin elastomerler, hem doğal hem de sentetik kaynaklardan elde edilebilmekte olup, zincir yapılarında taşıdıkları reaktif alken grupları sayesinde dikkat çekmektedir [67], [80], [81], [82].

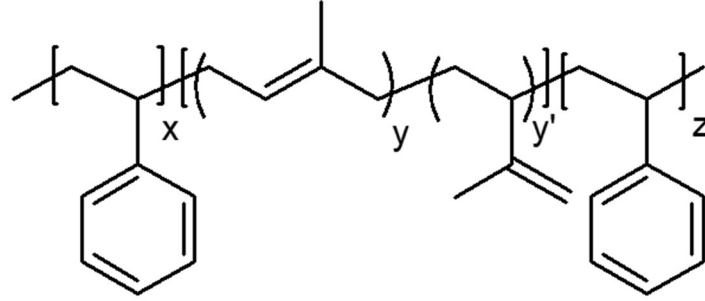
Bu sınıfa giren başlıca elastomerler arasında doğal kauçuk (NR), izopren kauçuğu (IR), bütadien kauçuğu (BR), stiren-bütadien kauçuğu (SBR), etilen-propilen-dien monomer (EPDM) ve stiren-izopren-stiren (SIS) kopolimeri yer almaktadır. Bu polimerlerin ortak özelliği, omurgalarında yer alan çift bağların kimyasal reaksiyonlara açık olmasıdır. Bu reaktif alken grupları, yapısal modifikasyon, çapraz bağlama ve fonksiyonelleştirme gibi işlemler için önemli fırsatlar sunar. Böylece polimerlerin mekanik, termal veya yüzey özellikleri belirli uygulama alanlarına uygun şekilde ayarlanabilir hâle gelir.

#### **3.2. Doymamış Elastomerlerin Yapısal Özellikleri ve Fonksiyonelleştirilebilirliği**

Doymamış elastomerler, polimer omurgalarında yer alan olefinik (çift) bağlar sayesinde yüksek kimyasal reaktiviteye sahiptir. Bu çift bağlar yalnızca çeşitli fonksiyonel gruplarla doğrudan tepkimeye girme yeteneğiyle değil, aynı zamanda zincir üzerindeki komşu grupların aktivasyonuna aracılık etme kapasitesiyle de önemlidir [83], [84], [85], [86], [87]. Bu sayede, doymamış elastomerler birçok farklı kimyasal modifikasyon reaksiyonuna uygun hâle gelir. Fonksiyonelleştirme işlemleriyle bu elastomerlerin yüzey özellikleri, mekanik davranışları veya termal kararlılıkları belirli uygulamalara göre optimize edilebilir. Bu kovalent modifikasyonlar sayesinde malzemenin yapısal çeşitliliği artırılırken, gelişmiş teknik performans sunan yeni nesil polimer sistemleri elde edilir.

Bu bağlamda, çalışma kapsamında odaklanılan elastomerlerden biri olan stiren-izopren-stiren (SIS) kopolimeri, doymamış elastomerler içinde özel bir yere sahiptir. SIS, triblok kopolimer yapısında olup, iki sert stiren bloğu arasında yer alan esnek poliizopren orta bloktan oluşur. Bu

yapı, malzemeye hem elastikiyet hem de termoplastik işlenebilirlik kazandırır [88]. Kimyasal yapısı aşağıda sunulmuştur:



Şekil 3.1. Stiren–izopren–stiren (SIS) kopolimeri

SIS kopolimeri ilk olarak 1960’lı yıllarda geliştirilmiş ve aniyonik polimerizasyon yöntemi ile üretilmiştir. Bu yöntemde sırasıyla stiren, izopren ve tekrar stiren monomerleri kontrollü biçimde polimerleştirilerek düşük polidispersiteye sahip yüksek yapısal tanımlılıkta bir blok kopolimer elde edilir. Orta blokta yer alan poliizopren segmenti, yüksek reaktiviteye sahip çift bağlar içerdiğinden, epoksidasyon, hidrojenasyon, fotokimyasal graflama ve çapraz bağlama gibi işlemler için uygun bir hedef bölgedir.

SIS’in camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), segmentlere bağlı olarak değişkenlik gösterir: poliizopren bloğu yaklaşık  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , stiren blokları ise  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  civarındadır. Bu sıcaklık farkı, malzemenin hem yumuşak hem de yapısal bileşenleri bir arada barındırmasını sağlar. Böylece malzeme, düşük sıcaklıklarda elastik kalabilirken, daha yüksek sıcaklıklarda şekil kararlılığı sunar. SIS’in moleküler ağırlığı, üretim şartlarına bağlı olarak genellikle  $100.000\text{--}300.000\text{ g/mol}$  arasında değişmektedir. Bu değerler, hem işlenebilirliği hem de mekanik dayanımı etkileyen önemli parametrelerdir.

SIS kopolimeri, sahip olduğu çok yönlü yapısal ve fiziksel özellikleri sayesinde oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu malzeme, başta ambalaj ve otomotiv sektörü olmak üzere birçok endüstriyel alanda basınca duyarlı yapıştırıcılar ve mastik sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, ayakkabı tabanları gibi kauçuk benzeri esnek ürünlerin üretiminde de tercih edilen bir elastomerdir. Ambalaj malzemeleri, esnek contalar ve sızdırmazlık ürünleri gibi yapı elemanlarında, malzemenin elastik ve dayanıklı yapısından faydalanılmaktadır.

### 3.3. Çapraz Bağlanmanın Malzeme Üzerindeki Etkileri

Doymamış elastomerlerin kimyasal olarak çapraz bağlanması, malzemenin makroskobik özelliklerinde önemli yapısal değişimlere yol açar. Çapraz bağlanma, polimer zincirleri arasında kovalent bağların oluşturulmasıyla gerçekleştirilir ve bu durum, polimerin çözünürlüğünü, termal stabilitesini, mekanik dayanımını ve işlenebilirliğini doğrudan etkiler [89].

Düşük çapraz bağ yoğunluklarında, zincir hareketliliği kısmen kısıtlanır ve bunun sonucunda camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ile erime viskozitesi gibi parametrelerde belirgin artışlar gözlenir. Bu seviyede, elastomer hâlâ şekillendirilebilir ve bir miktar çözünebilir özelliğini korur. Ancak çapraz bağ oranı arttıkça, polimer zincirlerinin hareketliliği ciddi şekilde kısıtlanır ve elastomer, çözünmeyen ve ergimeyen bir yapıya dönüşür. Bu durum, ağ yapılı (networked) polimerlerin oluşmasına neden olur; bu tür yapılar özellikle mükemmel kimyasal direnç, ısıl dayanım ve yüksek mekanik mukavemet gerektiren uygulamalar için uygundur.

Çapraz bağlanma ayrıca kalıcı şekil hafızası, şekil kararlılığı, gerilme altında deformasyona karşı direnç gibi özel fonksiyonların kazandırılmasında da kilit bir rol oynar. Bu nedenle, kontrollü çapraz bağlama stratejileri sayesinde elastomerik malzemeler, hedeflenen uygulamalara yönelik olarak özelleştirilebilir. Özellikle fotokimyasal yöntemlerle yapılan çapraz bağlama işlemleri, geleneksel termal sistemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda ve daha çevreci koşullarda gerçekleştirilebilir; bu da üretim süreçlerinde önemli avantajlar sağlar.

Bu nedenle, çapraz bağlanma yalnızca mekanik dayanım kazandıran bir süreç değil, aynı zamanda polimerin uygulama alanını belirleyen ve genişleten temel bir yapılandırma aracıdır.

### 3.4. Doymamış Elastomerlerin Geleneksel Kimyasal Modifikasyon Yöntemleri

Endüstriyel uygulamalarında ve akademik araştırmalarda, doymamış elastomerlerin modifikasyonunda yaygın olarak kullanılan geleneksel yöntemler; hidrojenasyon, halojenleme, tiyol ekleme, epoksidasyon, sikloekleme, izomerizasyon ve sililasyon gibi çift bağlara yönelik kimyasal reaksiyonları içermektedir [90]. Bu yöntemlerin temelinde, polimer zincirlerinde yer alan olefinik bağların fonksiyonel gruplara dönüştürülmesi yatmaktadır. Genellikle metal katalizörlere, radikal başlatıcılara veya güçlü reaktiflere ihtiyaç duyan bu teknikler, termal işlem gereksinimi, kısıtlı seçicilik veya çevresel toksisite gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bununla birlikte, bu geleneksel yöntemler sayesinde elastomerlerin fiziksel özellikleri, kimyasal dayanımı ve yüzey işlevselliği üzerinde kontrollü değişiklikler yapılabilmektedir. Bu

geleneksel yöntemlerin yanı sıra, son yıllarda ışıkla tetiklenen (fotoindüklenmiş) kimyasal reaksiyonlar, doğrudan kovalent modifikasyon stratejilerinde özel bir yer edinmiştir.

### 3.5. Fotokimyasal Modifikasyon Yöntemlerinin Avantajları

Fotokimyasal yöntemler, yalnızca ileri düzey hassas polimerlerin tasarımında değil, aynı zamanda büyük ölçekli üretim süreçlerinde de etkin şekilde kullanılmaktadır [91]. UV veya güneş ışığı ile başlatılan reaksiyonlar, genellikle yüksek sıcaklık, toksik reaktifler veya pahalı katalizörler gerektiren klasik yöntemlere kıyasla çok daha yumuşak koşullarda gerçekleşir. Ayrıca bu yöntemler, reaksiyonların zamanlamasını ve uygulanacağı mekânsal alanı hassas bir şekilde kontrol etme imkânı sunar; bu özellikleriyle polimer sentezi, yüzey modifikasyonu ve çapraz bağlama süreçlerinde önemli avantajlar sağlar [92], [93], [94].

Bu tür ışığa duyarlı sistemlerin kullanımı, örneğin baskılı devre üretiminde fotorezist olarak görev alan polimerlerin geliştirilmesinde yaygınlaşmıştır [95]. Fotomaske kullanılarak belirli bölgelerin UV'ye maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilen UV-patterning ve fotolitografi teknikleri, biyosensör üretimi, hücre mühendisliği uygulamaları ve analiz cihazları gibi hassas teknolojilerde yeni kapılar açmıştır [96]. Bu tür fotokimyasal süreçlerin, atom ekonomisi yüksek kimyasal dönüşümlerle birleşmesi sayesinde, endüstriyel düzeydeki doymamış elastomerlerin modifikasyonunda geniş uygulama alanı bulduğu gözlemlenmektedir [97], [98].

Fotokimyasal modifikasyon stratejileri arasında yer alan Paternò-Büchi reaksiyonu, organik kimyada karbon-karbon bağlarının oluşturulmasında uzun süredir kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu reaksiyon, bir karbonil bileşiğinin (genellikle aldehit veya keton) uyarılmış hâli ile bir alken grubu arasında gerçekleşen  $[2 + 2]$  siklokatılma mekanizmasına dayanır. Reaksiyon sonucunda dört üyeli halka yapısına sahip oksetan türevleri elde edilir [99], [100].

Paternò-Büchi reaksiyonu özellikle elektronca zengin alkenlerle yüksek verimlilikte çalışır. Karbonil grubu UV ışığı ile uyarıldığında,  $\pi$  orbitale geçen bir elektron sayesinde daha reaktif bir hâle gelir ve alken ile sikloeklenerek yeni bir halka sistemi oluşturur. Bu reaksiyon mekanizması, doğrudan karbon-karbon bağ oluşumu sağladığı için, kovalent modifikasyon stratejileri açısından oldukça değerlidir. Ayrıca, herhangi bir katalizör gerektirmemesi, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi ve yüksek seçicilik sunması gibi avantajları sayesinde polimer kimyasında kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

Her ne kadar küçük molekül sentezinde yaygın olarak kullanılmış olsa da, Paternò-Büchi reaksiyonunun polimer sistemlerine uygulanması daha sınırlı kalmıştır. Bu kısıtlılığın temel nedenleri arasında, reaksiyonun elektronca fakir alkenlere karşı daha düşük reaktivite

göstermesi, alken substratlarının fazla mol oranında gerekmesi ve polimer matris içindeki difüzyon kısıtlamaları yer alır [101], [102], [103], [104], [105].

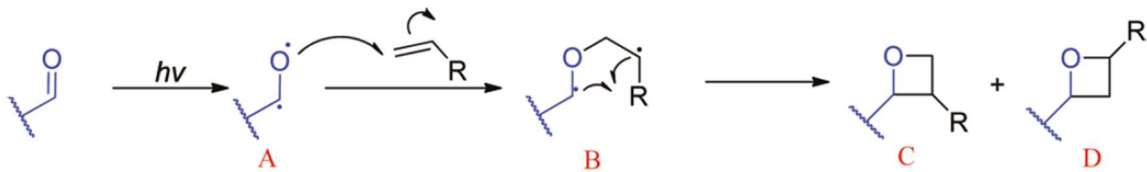
Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar, bu yöntemin polimer uç gruplarının fonksiyonelleştirilmesi ve yüzey modifikasyonu gibi alanlarda başarılı şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu çalışmada önerilen yaklaşım, zincir omurgasında bol miktarda alken birimi taşıyan doymamış elastomerlerin, karbonil içeren bileşiklerle UV ışığı altında Paternò–Büchi mekanizmasıyla modifiye edilmesi esasına dayanmaktadır. Bu strateji, hem seçici fonksiyon kazandırma hem de çapraz bağ oluşturma açısından büyük potansiyel taşımaktadır.

### 3.6. Paternò–Büchi [2 + 2] Fotosiklo Katılma Reaksiyonu

Fotokimyasal modifikasyon stratejileri arasında yer alan **Paternò–Büchi reaksiyonu**, organik kimyada karbon-karbon bağlarının oluşturulmasında uzun süredir etkili biçimde kullanılan bir yöntemdir. Bu reaksiyon, genellikle aldehit veya keton gibi karbonil bileşiklerinin, UV ışığı ile uyarılarak bir alken ile [2 + 2] sikloekleme tepkimesine girmesiyle gerçekleşir. Bu etkileşim sonucunda dört üyeli halka yapısına sahip oksetan türevleri elde edilir [99], [100].

Bu reaksiyonun başlatılması için karbonil bileşiğinin temel hâlden (ground state) çıkarılarak bir foton yardımıyla uyarılmış hâline ( $S_1$ ) geçirilmesi gerekir; çünkü temel hâlde öncü moleküler orbitaller arasında faz uyumsuzluğu bulunduğundan, halkalanma mümkün değildir.  $S_1$  düzeyinde ise halkalanma gerçekleşebilir ve bu durumda reaksiyon konserte bir mekanizma (kimyasal bir reaksiyonun tek bir adımda ve eşzamanlı olarak gerçekleştiği bir tepkime yolu) ile ilerler. Bunun yanında, molekül ara sistem geçişi yoluyla üçlü uyarılmış hâle ( $T_1$ ) de geçebilir ve burada reaksiyon bir biradikaller (iki eşleşmemiş elektron içeren moleküler tür) ara ürünü üzerinden gerçekleşir (Şekil 3.2). Reaksiyonun hangi yol üzerinden ilerleyeceği, reaksiyon ortamındaki çözücü tipi, reaktan konsantrasyonu ve yapıdaki sübstitüentlere bağlıdır[106].



Şekil 3.2. Paterno-Büchi Reaksiyon Mekanizması [106]

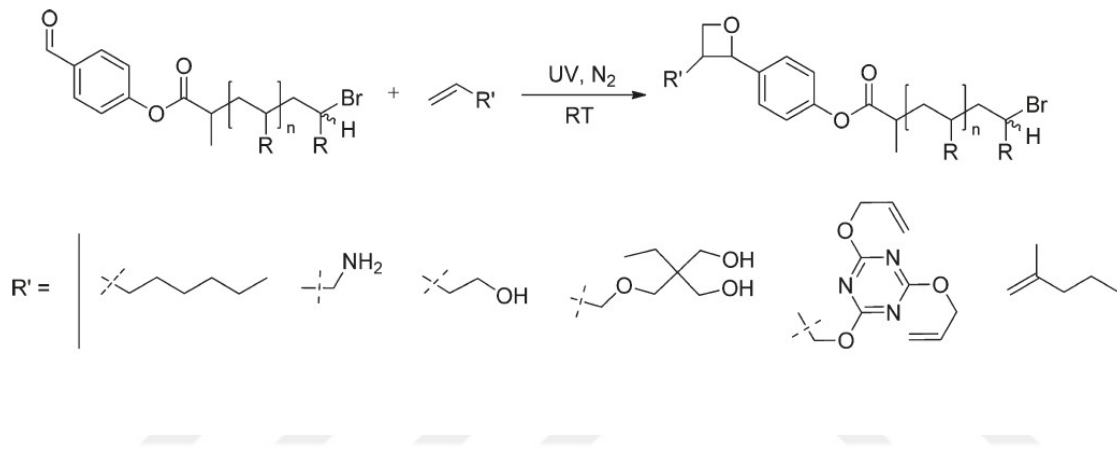
Sübstitüentlerin regio- ve stereoseçicilik üzerindeki etkisini önceden tahmin etmek zordur. Ancak genel olarak, elektron çekici gruplar içeren olefinler, reaksiyonun konserte mekanizma ile ilerlemesine neden olurken; elektron verici gruplar içeren yapılar ise daha çok radikal ara ürünlü yolu (B) tercih ettirir. Literatürde en sık gözlenen yol bu ikinci mekanizmadır. Bu yol, daha az öngörülebilir ürün seçiciliği ile sonuçlansa da, nihayetinde kararlı bir karbon-karbon bağına ulaşılır (C + D). Her iki yol da kararlı kovalent bağlanmalara ulaşmak açısından geçerli alternatifler sunar [106].

Paternò-Büchi reaksiyonlarına dair literatürde yüksek verimle sonuçlanan çok sayıda örnek bulunmaktadır. Bu tür fotokimyasal dönüşümlerde karbonil bileşiği kaynağı olarak sıklıkla etil-fenilglioksilat [107], benzaldehit, asetofenon veya benzofenon gibi yapılar tercih edilmektedir. Genellikle aromatik halkalarla stabilize edilmiş ve elektron açısından zengin yapılar, bu reaksiyonlar için uygun substratlar olarak öne çıkmaktadır. Alken bileşiği rolünü ise allilik alkol [108], oksazol [109], metil vinil keton, izobüten, 1,2-disiyanetan [100], furan türevleri [110] ve okten [111] gibi çeşitli bileşikler üstlenebilir. Bu bileşiklerle yapılan çalışmalarda genellikle %70 ile %92 arasında değişen yüksek ürün verimleri elde edilmiştir.

Her ne kadar küçük moleküller üzerinde bu yöntem yaygın olarak uygulanmış olsa da, polimer sistemlerine entegrasyonu hâlâ sınırlı örneklerle temsil edilmektedir. Bu sınırlılığın arkasında, elektronca fakir alkenlerin düşük reaktivitesi, yüksek oranda alken reaktantı gereksinimi ve polimer zincirleri içerisindeki difüzyon sınırlamaları gibi nedenler yer almaktadır [101], [102], [103], [104], [105].

Ancak yakın tarihli çalışmalar, bu yöntemin polimer uç gruplarının modifikasyonu ve yüzey işlevselleştirme gibi alanlarda da etkili biçimde uygulanabileceğini göstermektedir. Bu bağlamda, Paternò-Büchi reaksiyonunun polimer sistemlerine uygulanabilirliğini araştıran öncü çalışmalardan biri Junkers ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırmada, aldehit fonksiyonlu başlatıcılar kullanılarak atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile düşük molekül ağırlıklı poliisobornil akrilat (PiBoA, 3100 g/mol) ve polistiren (PS, 2800 g/mol) sentezlenmiştir (Şekil 3.3) [106]. Polimerizasyon süreci yüksek kontrolle gerçekleştirilmiş ve zincir sonunda yüksek oranda aldehit fonksiyonu taşıyan polimerler elde edilmiştir. Bu uç gruplar, UV ışığı altında çeşitli alkenlerle [2 + 2] fotodöngüleme reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonucunda elde edilen modifikasyon ürünlerinin verimi, NMR spektroskopisi ve elektrosprey iyonizasyon kütle spektrometrisi (ESI-MS) ile analiz edilmiş; %90 ve üzeri dönüşüm oranları gözlemlenmiştir. Uç gruplara bağlanan oksetan yapıları aracılığıyla polimer zincirine çok çeşitli işlevsel gruplar tanıtılmış; bu gruplar arasında çok

fonksiyonlu allil türevleri, disüstitüe alkenler, amino ve hidroksil fonksiyonel alkenler yer almıştır. Dikkat çekici bir şekilde, fotoreaksiyon sırasında ATRP polimerlerinin brom uç grubu bütünlüğünü korumuş; bu sayede sikloekleme sonrası zincir uzatma işlemleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar, Paternò-Büchi reaksiyonunun sadece fonksiyonel modifikasyon için değil, aynı zamanda modüler zincir mimarisi tasarımı açısından da oldukça esnek bir kimyasal araç olduğunu ortaya koymaktadır. Aynı araştırma grubu, bu yaklaşımı aldehit fonksiyonlu selüloz yüzeylerinin, alken uç grubu taşıyan fonksiyonel polimerlerle modifikasyonuna da başarıyla uygulamıştır [112].



Şekil 3.3. Aldehit uç grubu içeren polimerlerin [2 + 2] halkalanma tepkimesi yoluyla uç grup modifikasyonu [106]



#### 4. ÇALIŞMANIN AMACI

Günümüzde, ticari öneme sahip polimerlerin kimyasal işlevselleştirilmesi ve yapısal olarak modifiye edilmesi, malzeme biliminde performans iyileştirmesi, çok işlevlilik ve sürdürülebilirlik gibi kriterleri karşılamada kritik bir rol oynamaktadır. Bu bağlamda, polimer zincirinde yer alan reaktif gruplar aracılığıyla gerçekleştirilen özgün modifikasyon yöntemleri, polimerlerin uygulama alanlarını genişletmekte ve yeni nesil malzeme tasarımına olanak sunmaktadır. Bu tez kapsamında, iki farklı polimer sistemi üzerinde geliştirilen kimyasal modifikasyon yaklaşımlarıyla, yapısal özelleştirme ve fonksiyonel gruplarla zenginleştirme hedeflenmiştir.

##### 4.1. Organometalik Barbier Reaksiyonu ile Polivinil Klorürün Kovalent Modifikasyonu

Bu doğrultuda yürütülen ilk çalışmada, ticari öneme sahip polivinil klorür (PVC) polimerinin, organometalik Barbier reaksiyonu kullanılarak kovalent modifikasyonu amaçlanmıştır. Uygulanan yöntem, PVC zincirinde doğal olarak bulunan alkil klorür gruplarının magnezyum metali ile tepkimesi sonucu in situ olarak alkil-magnezyum klorür türlerine dönüştürülmesi ve bu nükleofilik türlerin, çeşitli yapısal özellikler taşıyan karbonil veya epoksit fonksiyonel bileşiklere nükleofilik eklenmesi esasına dayanmaktadır. Barbier tipi bu tek pot reaksiyon, yaygın ve düşük maliyetli reaktiflerle kolayca uygulanabilir olup, PVC'nin işlevsel gruplarla zenginleştirilmesine olanak tanımaktadır. Geliştirilen bu yöntem ile PVC'nin yapısal olarak özelleştirilmesi hedeflenmiş ve elde edilen fonksiyonel yapıların potansiyel uygulamaları değerlendirilmiştir.

##### 4.2. Paterno-Büchi [2 + 2] Fotosiklo Katılması Yoluyla Stiren-İzopren-Stiren Kopolimerinin UV ile İndüklenen Kovalent Modifikasyonu ve Çapraz Bağlanması

İkinci çalışmada ise, zincir yapısında yüksek oranda alken grubu bulunduran doymamış elastomerik polimerlerin, karbonil içeren bileşiklerle [2 + 2] fotosiklo katılma (Paternò-Büchi) reaksiyonu yoluyla etkin şekilde modifiye edilebileceği ortaya konulmuştur. Bu doğrultuda, UV ışığı altında gerçekleştirilen tepkimelerle, karbonil gruplarının polimer omurgasına oksetan halkaları aracılığıyla kovalent olarak bağlanması hedeflenmiştir. Çalışmada model sistem olarak ticari bir doymamış elastomer olan stiren-izopren-stiren (SIS) triblok kopolimeri kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem, izopren orta blokta yer alan alken gruplarına çeşitli aldehit türevlerinin fotokimyasal olarak aşılmasına (graftlanmasına) dayanmaktadır. Ayrıca yöntem, UV ışığı altında, bisaldehit fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı kullanılarak polimer zincirleri

arasında kalıcı bağlar oluşturulacak şekilde genişletilmiştir. Bu stratejinin, yalnızca hedeflenmiş fonksiyon kazandırma değil, aynı zamanda zincirler arası çapraz bağ oluşturma potansiyeli taşıdığı değerlendirilmektedir. Sonuç olarak, bu çalışma; zararsız, verimli ve uygulanabilir bir fotosiklo temelli modifikasyon ve çapraz bağlama stratejisi geliştirerek, özellikle endüstriyel doymamış elastomerlerin yapısal olarak işlevselleştirilmesine yönelik yeni bir kimyasal araç sunmayı amaçlamaktadır.



## 5. DENEYSEL KISIM

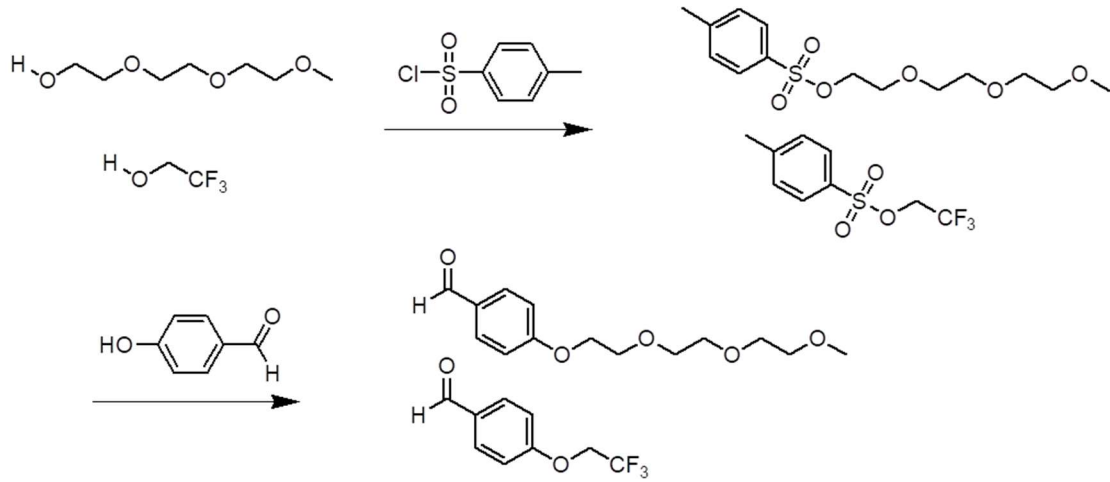
### 5.1. Malzemeler ve Karakterizasyon

Poli(vinil klorür) ( $M_n \sim 35.000$  g/mol), magnezyum, iyot ( $\geq 99.99\%$ ), iyodometan ( $99.0\%$ ), asetaldehit, benzaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, trietilen glikol monometil eter, 2,2,2-trifloroetanol, stiren oksit, benzil alkol,  $\epsilon$ -kaprolakton ve kalay(II) 2-etilheksanoat gibi tüm reaktifler Sigma-Aldrich (ABD) firmasından temin edilmiş ve doğrudan kullanılmıştır. Ortalama  $78\%$  izopren içeriğine sahip stiren-izopren-stiren (SIS) kopolimeri, Kraton Corporation (ABD) tarafından temin edilmiştir. İnorganik malzemeler ve kromatografi derecesindeki çözücüler Merck KGaA'dan sağlanmış ve kullanımdan önce uygun prosedürlerle kurutulmuştur. Aldehit taşıyan bileşikler p-trietilen glikol monometileter benzaldehit (A2) [113] ve 4-(2,2,2-trifloroetoksi)benzaldehit (A3) [114] literatür prosedürlerine göre sentezlendi ve yapılar  $^1H$  ve  $^{13}C$  NMR analizi ile doğrulanmıştır.

Polimerlerin moleküler ağırlıkları ve dağılımları, poli(metil metakrilat) standartları ile kalibre edilmiş PSS SDV Lineer M kolonlu Shimadzu GPC sisteminde, kırılma indisi dedektörü (RID-10A) kullanılarak büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ile belirlenmiş; eluent olarak 1 mL/dk akış hızında N,N-dimetilasetamid (DMAc) kullanılmıştır. Polimer çözeltileri ( $\sim 2$  mg/mL) analiz öncesi PVDF filtre ( $0.45 \mu m$ , 25 mm) ile süzölmüştür. Nükleer manyetik rezonans (NMR,  $^1H$  ve  $^{13}C$ ) verileri, Varian 400-MHz spektrometresi ile elde edilmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) verileri, Nicolet 380 spektrometresi (Thermo Fisher Scientific, Inc.) ile kaydedilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri, bir DSC-Q200, TA Instruments, Delaware ile yapıldı ve rapor edilen veriler, ısıtma-soğutma döngüsü ile ilk termal geçmiş silme işleminden sonra elde edildi. Termogravimetrik analizler (TGA), nitrojen atmosferi altında  $10^\circ C\ dk^{-1}$  ısıtma hızında bir Seiko TG/DTA 6300 (Seiko Instruments, Tokyo, Japonya) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reolojik özellikler, Anton Paar MCR 302 cihazı ile  $1\%$  gerinim uygulanarak  $0.05\text{--}100$  rad/s frekans aralığında ( $25^\circ C$ ) ölçölmüştür. Organojellerin yüzey morfolojisi, kaplama yapılmadan, yüksek vakum altında ve  $10$  kV hızlandırma voltajında, dondurularak kurutulmuş numunelerle ESEM XL-30 (Philips, Hollanda) cihazı kullanılarak incelenmiştir.

## 5.2. Farklı Yapılardaki Aldehid Bileşiklerinin Eldesi

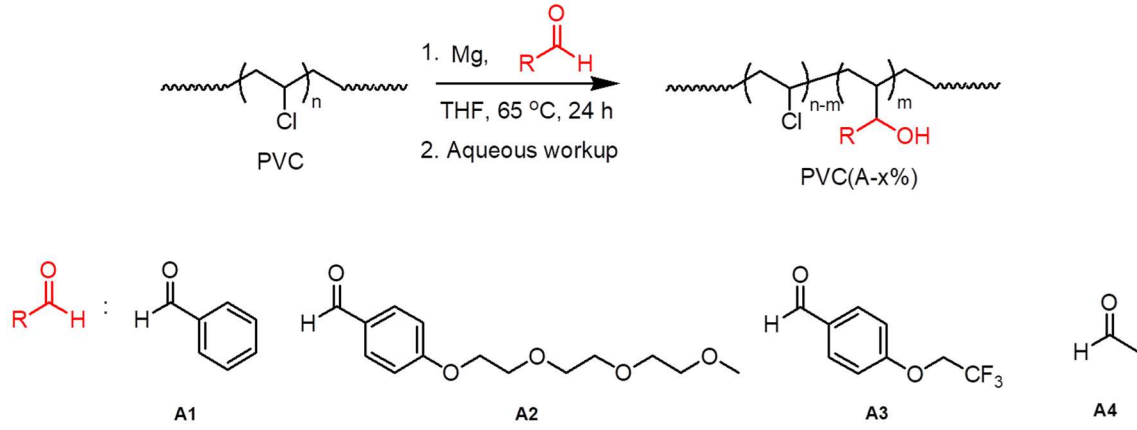
PVC yan dallarına kovalent bağlama çalışmaları için farklı yapıdaki aldehid fonksiyonel bileşikler kullanılmıştır. Bu bileşiklerden asetaldehid ve benzaldehid ticari olarak temin edilmiştir. Trietilen glikol monometil eter ve trifluoro fonksiyonel aldehidler ise aşağıdaki tepkimeler uyarınca ticari olarak temin edilen reaktifler kullanılarak literatürde mevcut prosedürlere göre elde edilmiştir (Şekil 5.1). Maddeler sentez sonrası kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır ve ince tabaka kromatografisi (TLC) ile saflıkları teyit edilmiştir.



Şekil 5.1. Trietilen glikol monometil eter ve trifluoro fonksiyonel aldehidlerin sentezi

## 5.3. Genel PVC Modifikasyon Prosedürü

Aşağıda gösterilen tepkime uyarınca PVC yan dallarına aldehit bileşiklerini organometalik Barbier tepkimesi ile bağlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.2). Öncelikli olarak benzaldehit ile tepkime şartlarının optimizasyonuna çalışılmıştır. FTIR spektrometre ile modifikasyon sonrası polimer analizi gerçekleştirilmiş, yeni oluşan hidroksil pikinin ve benzaldehitten gelen aromatik piklerin PVC ana yapısında buluna gruplara ait sinyallerle oranı kıyaslanarak denenen şartların etkinliğine karar verilmiştir.



Şekil 5.2. PVC'nin farklı aldehit grubu içeren bileşiklerle Barbier tepkimesince modifikasyonu (x% hedeflenen fonksiyonelleştirme derecesini göstermektedir)

Tipik bir benzaldehit işlevselleştirme prosedürü: Manyetik bir karıştırma çubuğu ile donatılmış alevle kurutulmuş bir balona poli(vinil klorür) (ortalama  $M_n \sim 35.000$ , 100.0 mg, 1.6 mmol alkil klorür birimi, önceden vakumla 60 °C'de 24 saat kurutuldu) yerleştirildi ve önceden kurutulmuş tetrahidrofuran içinde çözüldü (THF, 5 mL). Bu çözeltiye, magnezyum (%10, %20 veya %30, alkil klorür birimleri), benzaldehit (magnezyuma eşdeğer beş katı molar fazlalık), metil iyodür (10  $\mu$ L) ve iyot (5.0 mg) ilave edildi ve elde edilen karışım 15 dakika boyunca argon ile gazı alındı. Daha sonra reaksiyon balonu, 15 dakika boyunca 100 W ultrasonik yoğunlukta çalışan bir ultrasonik banyoya yerleştirildi. Sonikasyon işleminden sonra, reaksiyon balonu önceden 65 °C'ye ısıtılmış bir yağ banyosuna yerleştirildi ve reaksiyona 24 saat devam edildi. Reaksiyon, doymuş  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisi eklenerek durduruldu. Reaksiyon karışımı, etil asetat (20 mL) ile alındı ve distile su (2 x 5 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz toplandı,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu ve vakumla konsantre edildi. Ham ürün THF içinde çözüldü ve soğuk metanol içinde çöktürüldü. Çöken polimer süzüldü ve 50 °C'de 24 saat kurutuldu. Bu şekilde elde edilen polimer, SEC, FT-IR ve  $^1\text{H}$  NMR analizi ile karakterize edildi. Aynı modifikasyon prosedürü diğer aldehit ve epoksit fonksiyonelleştirme reaksiyonlarına da magnezyum miktarı %10 (PVC'nin alkil klorür birimlerine göre) alınarak uygulandı.

#### 5.4. Polimer Karakterizasyonu

Elde edilen modifiye polimerlerin FT-IR ve  $^1\text{H}$  NMR analizleri ile yapıları ve fonksiyonelleştirme dereceleri belirlenmiştir. SEC analizleri ile polimer yapısındaki olası değişimler araştırılmıştır. DSC analizleri ile fonksiyonelleştirmenin polimerin termal davranışlarına etkisi araştırılmıştır. TGA analizleri ile fonksiyonelleştirmenin polimerin ısı

kararlılığına etkisi araştırılmıştır. Farklı kimyasal yapıdaki aldehidlerin bağlanması ile elde edilmiş modifiye polimerlerin makroskopik yapısal davranış değişimleri cam yüzeylerde hazırlanan polimer filmlerin kontakt açısı ölçümleri ile belirlenmiştir.

### **5.5. Cam Yüzeylerde PVC Polimerik Kaplamaların Temas Açısı Ölçümleri**

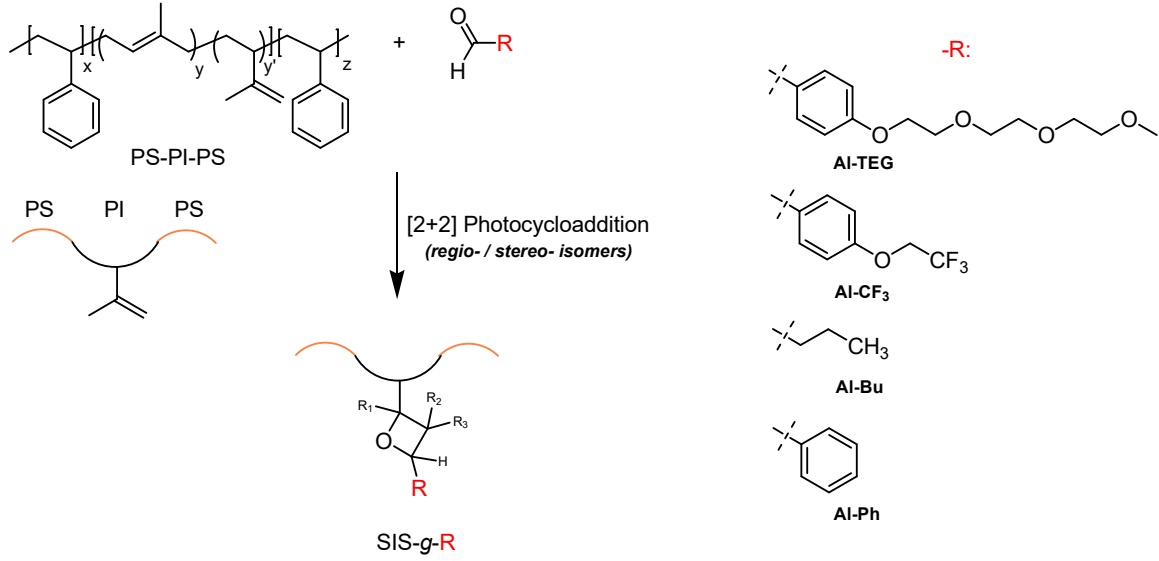
0.1 mL polimer çözeltileri (THF içinde 20 mg/mL) cam lameller üzerine yayıldı ve yüzeyler 2 saat 20 °C'de vakumlu fırına yerleştirildi. Görüntüler entegre bir dijital kamera ile elde edildi. Numunelerin temas açıları üç farklı lokasyonda ölçülmüş ve ortalama temas açısı değerleri rapor edilmiştir.

### **5.6. Makro-başlatıcı olarak Barbier-modifiye PVC (A1-10%) Kullanılarak ε-Kaprolakton Halka Açılma Polimerizasyonu**

PVC (A1-10%) (7.0 mg, 0.1 mmol –OH grupları) susuz toluen (2 mL) içinde çözüldü. ε-Kaprolakton (1.14 g, 10 mmol) ve kalay(II) 2-etilheksanoat (Sn(Oct)<sub>2</sub>, 10.0 mg, 0.25 mmol) bu çözeltiliye ilave edildi ve nihai karışımın gazı 15 dakika argon ile alındı. Polimerizasyona 100 °C'de 24 saat devam edildi. Daha sonra çözeltili, ortam sıcaklığına soğutuldu ve 40 mL soğuk metanol içine çöktürülmeden önce 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile seyreltildi. Polimer süzülerek toplandı ve vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu (Kütle dönüşümü: %87). Bu şekilde elde edilen polimer, SEC ve <sup>1</sup>H NMR analizi ile karakterize edildi.

### **5.7. SIS Kopolimerinin [2+2] Fotosiklo Katılma ile Modifikasyonu için Genel Prosedür**

Tipik bir prosedürde: 100 mg SIS kopolimeri (1,0 mmol alken grupları) bir Pyrex tüpüne yerleştirilmiş ve THF (2 mL) içinde çözülmüştür. Çözeltiliye, ilgili aldehit (0,2 mmol) ve fotosensitizer (benzofenon, 0,1 mg) eklenmiş ve karışım argon gazı ile 15 dakika boyunca gazdan arındırılmıştır. Daha sonra tüp, soğutma sistemine sahip, 350 nm dalga boyunda ışık yayan (nominal) 12 × 15 W lambalı çoklu lamba fotoreaktörüne yerleştirilmiş ve manyetik karıştırıcı ile 16 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyonun ardından, modifiye edilen polimer metanol içinde çöktürülerek saflaştırılmıştır. Elde edilen polimer 50°C'de vakum altında bir gece boyunca kurutulmuştur. Gravimetrik hesaplamalara göre verimler, yaklaşık olarak tam verime yakın bulunmuştur (Şekil 5.3).



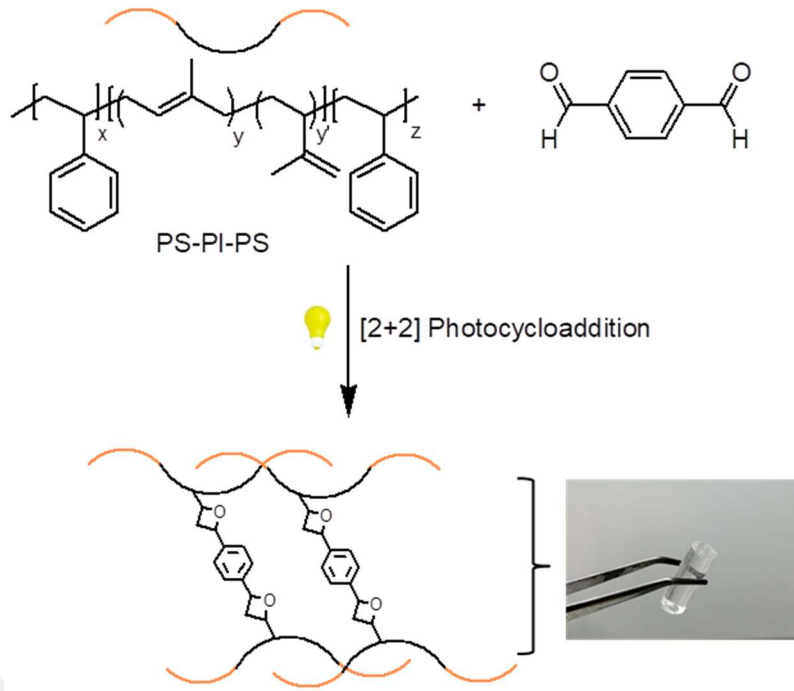
Şekil 5.3. SIS kopolimerinin çeşitli aldehit içeren bileşiklerle [2 + 2] Paternò-Büchi siklo katılması yoluyla modifikasyonu

### 5.8. Çapraz Bağlama Reaksiyonu için Genel Prosedür

300 mg SIS kopolimeri (3,0 mmol alken grupları) ve benzofenon (0,3 mg), 5 mL THF içinde çözülmüştür. Bu karışıma, tereftaldehit (alken gruplarına molar eşdeğer olarak %2,5'ten %20,0'ye kadar değişen oranlarda) eklenmiş ve elde edilen karışım fotoreaktörde UV ışınımına 16 saat boyunca maruz bırakılmıştır. Çapraz bağlama reaksiyonunun ardından oluşan jeller, bağlanmamış kalıntıları gidermek için sırasıyla THF ve toluen içinde bekletilerek temizlenmiştir. Jeller 50°C'de vakum altında bir gece boyunca kurutulmuştur. Gravimetrik hesaplamalara dayalı jel verimleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

### 5.9. Reolojik Karakterizasyon

Toluenle şişirilmiş jellerin dinamik salınım deneyleri, sabit gerinim (%1,0) altında gerçekleştirilmiş olup, 25°C sıcaklıkta, 0.05-100 rad/s açısal frekans aralığında disk şeklindeki numunelerin kayıp modülü (G'') ve depolama modülü (G') kaydedilmiştir. Jellerin dengeye ulaşmasını sağlamak ve kurumasını önlemek için bir çözücü kapağı kullanılmıştır. Ölçümler, 8 mm çapında paralel plaka ve 2,0 mm plaka mesafesi kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 5.4. SIS kopolimerinin bir bisaldehit çapraz bağlayıcı ile UV-indüklenmiş ağ bağlantısı. Toluende şişmiş durumda olan şeffaf Jel (7.5)'in resmi

### 5.10. Çapraz Bağ Yoğunluğu Hesaplamaları

Organojellerin çapraz bağ yoğunluğu hesaplamaları, Flory-Rehner teorisine dayalı olarak toluen içinde gerçekleştirilen absorpsiyon deneyleriyle yapılmıştır. Öncelikle, jelin çözücünün ağ içine difüzyonunu sağlama kapasitesini tanımlayan polimer hacim fraksiyonu ( $V_p$ ), Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır [115]:

$$V_p = \left[ 1 + \frac{d_p}{d_s} \left( \frac{m}{m_0} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (1)$$

Burada:

- $m$ , şişirilmiş jelin ağırlığını,
- $m_0$ , kuru jelin ağırlığını,
- $d_s$ , çözücünün yoğunluğunu,
- $d_p$ , kuru jelin yoğunluğudur.

Flory-Rehner teorisine göre, çapraz bağlar arasındaki ortalama moleküler ağırlık ( $M_c$ ), Eşitlik 2 kullanılarak belirlenmektedir [115].

$$M_c = - \frac{d_p V_s (V_p^{1/3} - V_p/2)}{(\ln(1-V_p) + V_p + \chi V_p^2)} \quad (2)$$

Burada:

- $V_s$ , çözücünün molar hacmi,
- $\chi$ , Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresidir.

Bir jel numunesinin çapraz bağ yoğunluğu ( $v$ ) ise Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmaktadır [116] :

$$v = \frac{d_p}{M_c} \quad (3)$$

Burada:

- $v$ , çapraz bağ yoğunluğunu,
- $d_p$ , kuru jelin yoğunluğunu,
- $M_c$ , çapraz bağlar arasındaki ortalama moleküler ağırlığı ifade etmektedir.



## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Organometalik Barbier Reaksiyonu İle Polivinil Klorürün Kovalent Modifikasyonu Çalışmasının Bulgular ve Tartışması

#### 6.1.1. Barbier Reaksiyonu ile PVC'nin Kovalent Modifikasyonu

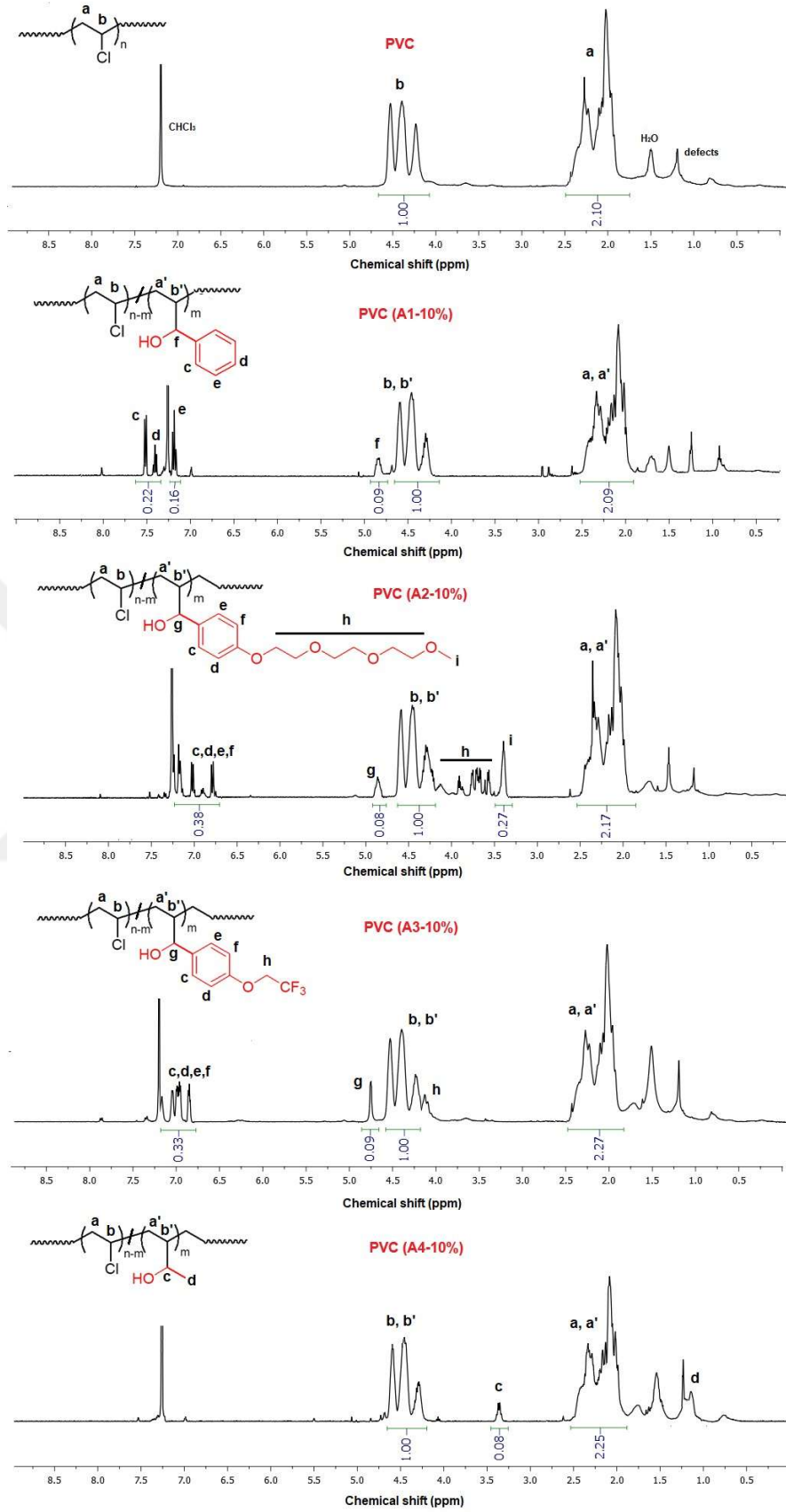
Barbier reaksiyonu, nükleofilik organometalik türler oluşturmak için substratlar olarak alkil halojenürler ve uygun sıfır değerli metaller (magnezyum, çinko ve kalay gibi) gerektiren bir organometalik reaksiyondur. Karbonil bileşikleri, başlıca aldehit ve ketonlar, ürün olarak alkoller oluşturmak üzere bu nükleofillerle reaksiyona giren elektrofilik türlerdir. Mekanik olarak Grignard reaksiyonuna benzemesine rağmen Barbier reaksiyonu, reaksiyon süreci sırasında nükleofilik türlerin uygun in situ oluşumunu sağlayarak, suya çok duyarlı organometalik reaktiflerin ayrı hazırlama aşamasını ortadan kaldırır [69], [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76]. Bu projede, poli(vinil klorür) polimerinin verimli ve uygulaması kolay yapısal modifikasyonu için Barbier reaksiyonu, elektrofilik karbonil içeren substratları polimer yapısında mevcut alkil klorür gruplarına eklemek için kullanılmıştır.

PVC'nin kloroalkil gruplarının magnezyum aracılı modifikasyonu, pratik nedenlerle temel olarak benzaldehit türevleri kullanılarak 65°C'de THF (0.32 M kloroalkil grupları) içinde incelenmiştir (Şekil 5.2). THF'nin Barbier-Grignard tipi reaksiyonlarda uygun bir çözücü olduğu iyi bilinmektedir, çünkü eterik çözücüler organomagnezyum halid türlerini stabilize etmek için esastır [73]. Magnezyum içeren organometalik reaktiflerin sulu hidrolize karşı çok hassas olması gerçeğinden dolayı, önceden kurutulmuş solvent, vakumla kurutulmuş polimer ve alevle kurutulmuş reaksiyon balonu modifikasyon tepkimelerinde öncelikle dikkate alınmıştır. Prosedürün çok yönlülüğünü daha iyi göstermek için, işlevselleştirme reaksiyonlarında benzaldehit, asetaldehit ve trietilen glikol metil eter ve triflorokarbon grupları içeren ilgili bileşikler dahil yapısal olarak farklı aldehitler kullanıldı. İşlevselleştirme derecesi, magnezyumun kloroalkil gruplarına molar oranı değiştirilerek ayarlandı. Ana polimer özelliklerini korumak için, işlevsellik dereceleri bilinçli olarak düşük seviyelerde tutulmuştur (benzaldehit için %10, %20 ve %30 ve diğer aldehitler için %10). Aldehitten magnezyum miktarına beş kat fazla molar fazlalık, işlevsellik derecelerini arttırmak ve herhangi bir istenmeyen çapraz bağlamayı bastırmak için uygulandı. Barbier sentezinde, pasifleştirilmiş oksit tabakasını çıkarmak için magnezyumun aktivasyonu, organomagnezyum halojenür ara ürünlerinin oluşumunu başlatmak ve sürdürmek için önemli bir adımdır. PVC'nin modifikasyon reaksiyonunda, yaygın olarak kullanılan magnezyum aktivasyon reaktifleri metil iyodür [117]

ve iyot [118] kullanılmıştır. Aktivasyonu daha da desteklemek için reaksiyon karışımının sonikasyonu da gerçekleştirilmiştir [119] (Bkz. Genel Modifikasyon Prosedürü). 24 saatlik reaksiyon süresinden sonra, organomagnezyum klorürlerin hidroksil gruplarına hidrolizi, reaksiyonun doymuş  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisi ile durdurulması yoluyla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlardan sonra, karışımın EtOAc ve distile su ile ekstrakte edilmesi ve ardından metanol içinde çöktürülmesi, modifiye edilmiş polimerleri saf formlarında kantitatif verimlere yakın bir şekilde sağlamıştır.

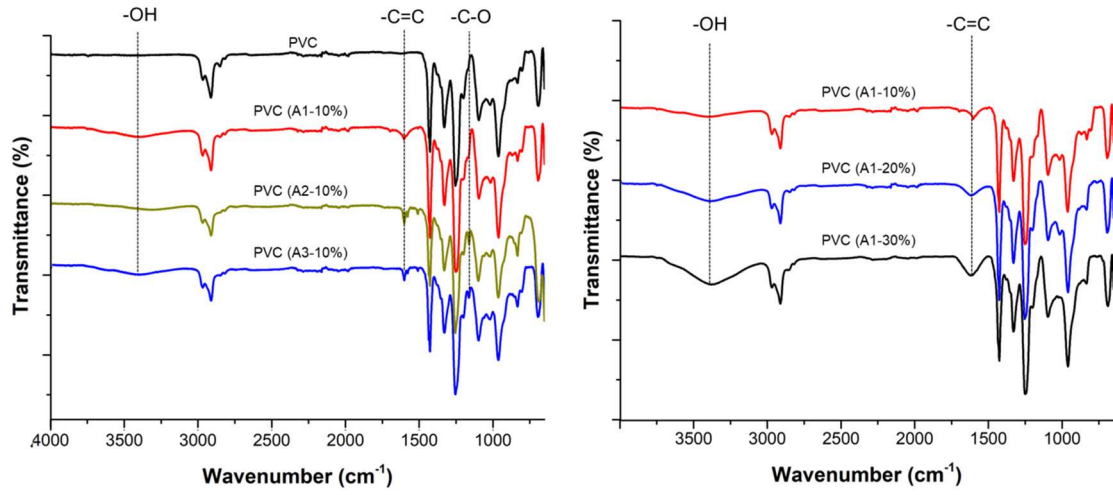
### 6.1.2. FT-IR, $^1\text{H}$ NMR, SEC, DSC, TGA ve Temas Açısı Ölçümleri Analizleri

PVC'nin ele alınan koşullar altında Şekil 3'te verilen çeşitli aldehitlerle işlevselleştirme etkinliği,  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR ve SEC analizleri ile incelenmiştir. Benzaldehit modifikasyonundan sonra, elde edilen polimer PVC (A1-10%) (%x, magnezyumun kloroalkil gruplarına beslenme yüzdesini gösterir), PVC yapısında bulunmayan 7.52 -7.19 ppm bölgesinde aromatik proton sinyalleri karakteristiklerini sergilemiştir (Şekil 6.1). Benzilik protonun bir başka imza sinyali 4.81 ppm'de gözlemlendi. Modifiye edilmiş polimerin 4.81 ppm'deki alifatik proton sinyali ile PVC'nin 4.48 ppm'deki  $-\text{CH}$  proton sinyalinin integrasyonlarına dayalı olarak fonksiyonelleştirme verimliliği %89.7 (kloroalkil gruplarına %8.9 aşılama) olarak hesaplandı. Trietilen glikol monometil eter eklenmiş benzaldehit (A2, Şekil 6.2) kullanılarak yapılan modifikasyonda,  $^1\text{H}$  NMR analizi, 4.13-3.56 ppm bölgesinde karakteristik oligoetilen glikol proton sinyallerini ve 3.39 ppm'de metoksi metil proton sinyalini ortaya çıkardı. Aromatik protonların yanı sıra benzilik  $-\text{CH}$  gruplarına ait rezonanslar da başarılı işlevselleştirmeyi doğruladı. Benzer şekilde, benzaldehit türevi A3 içeren triflorometil grubu kullanılarak modifikasyon, ilgili aromatik ve benzilik proton sinyallerini ve 4.21 ppm'de  $-\text{CH}_2$  rezonansını sağladı. 4.80 ppm'de benzilik proton sinyaline ve 4.48 ppm'de PVC'nin  $-\text{CH}$  proton sinyaline dayalı A2 modifikasyonunun entegrasyon analizi, %86,7 işlevsellik verimliliği sağladı. 4.79 ppm'de benzilik proton sinyalinin ve 4.49 ppm'de PVC  $-\text{CH}$  sinyalinin integrasyonuna dayalı A3 işlevselleştirme analizi, %91.2 işlevselleştirme verimliliği verdi. A4 işlevselleştirmesinin benzer bir değerlendirmesi, hedeflenen besleme oranının %82.6 aşılmasını sağladı. Bu sonuçlar, yapısal olarak çeşitli aldehit bileşikleriyle PVC yapısının etkin Barbier modifikasyonunu göstermektedir.

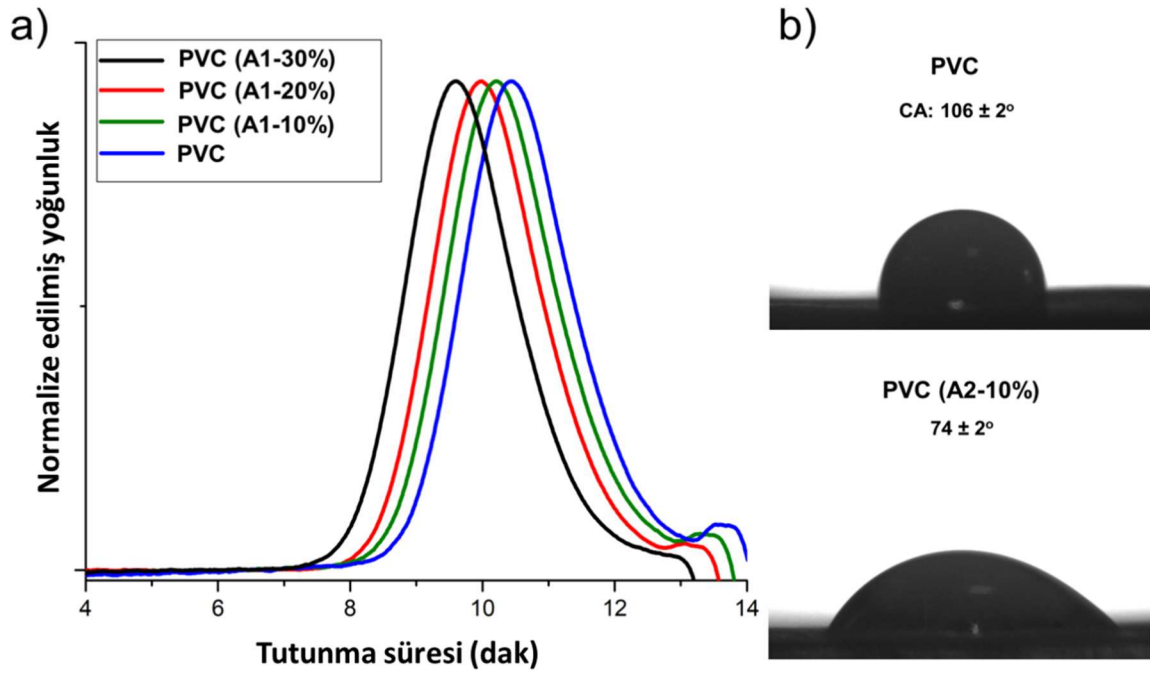


Şekil 6.1. PVC'nin farklı yapıdaki aldehitlerle Barbier tepkimesi sonucu modifikasyonu ile elde edilen polimerlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları

Barbier modifiyeli PVC polimerlerinin karakterizasyonu, FT-IR analizi ile ayrıca gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.2'te görüldüğü gibi, modifiye kopolimerler PVC (A-10), aşılı benzaldehit bazlı bileşiklerin aromatik  $-C=C$  gerilmelerinden dolayı  $1645-1453\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde karakteristik absorpsiyon bantları sergiledi. Bu spektrumlar ayrıca karbonil bileşiklerine organometalik katılmadan kaynaklanan  $3750-3250\text{ cm}^{-1}$  aralığında geniş hidroksil bantları sergiledi. Bileşikler içeren trietilen glikol monometil eter ve triflorometil grupları için modifikasyon reaksiyonları,  $1164\text{ cm}^{-1}$ 'de ayırt edilebilir  $-C-O$  gerilmeleri sağladı. Polimer yapısının uyarlanabilir miktarda karbonil bileşiği ile yapısal modifikasyonu, benzaldehitin yüzde 10, 20 ve 30 aşılama yoğunluğu kullanılarak gösterildi ve  $^1\text{H}$  NMR analizleri, kloroalkil gruplarına sırasıyla yüzde 8.9, yüzde 16.4 ve 24.8 aşılama ile sonuçlandı. Bu durumda fonksiyonelleştirme reaksiyonları, aşılama derecesinin artmasıyla  $1645-1453\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde aromatik  $-C=C$  bantlarının ve  $3750-3250\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $-OH$  gerilmelerinin artmasıyla sonuçlanmıştır (Şekil 6.2). PVC'nin artan miktarda aldehit bileşiği ile modifikasyonunun, SEC analizinden de anlaşılacağı gibi, polimerik yapıda herhangi bir bozulma veya istenmeyen çapraz bağlanma olmaksızın elde edildiğini belirtmek önemlidir (Şekil 6.3a). Modifiye edilmiş polimerler, diklorometan, kloroform, tetrahidrofuran ve dimetilasetamid gibi yaygın çözücülerde kolayca çözünmektedir. PVC'nin yapısal modifikasyonunu doğrulamak adına ek destek için, saf polimer ve A2 aşılansın polimerinin cam yüzeyler üzerinde ince film kaplamaları hazırlandı ve gonyometri kullanılarak su temas açısı verilerini tespit etmek için analiz edildi. Beklendiği gibi, hidrofilik trietilen glikol monometil eter aşılı polimer PVC (A2-10%) sahip polimer kaplı yüzey, modifiye edilmemiş PVC kaplı yüzeye kıyasla daha düşük su temas açısı sergiledi (Şekil 6.3b). PVC'nin  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de THF çözeltisi içinde ısıtılmasıyla gerçekleştirilen kontrol deneyi, modifiye edilmemiş PVC ile özdeş SEC ve  $^1\text{H}$  NMR verilerinin kanıtladığı gibi, polimerde hiçbir yapısal bozulma veya çapraz bağlanma ortaya çıkarmamıştır.

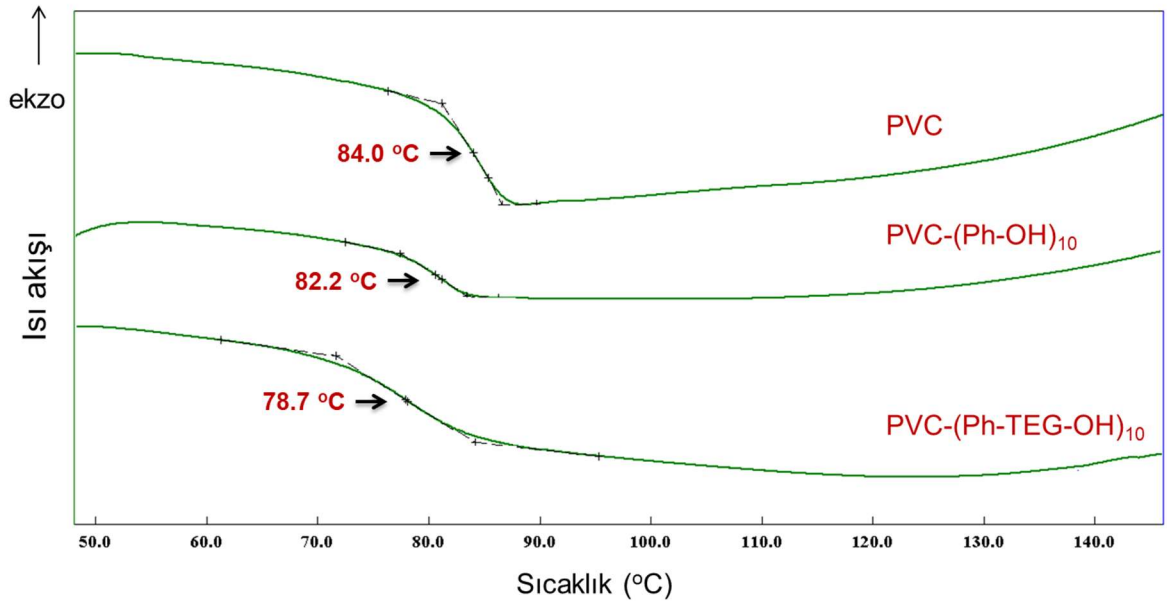


Şekil 6.2. PVC'nin farklı yapıdaki aldehitlerle Barbier tepkimesi sonucu modifikasyonu ile elde edilen polimerlerin FT-IR spektrumları

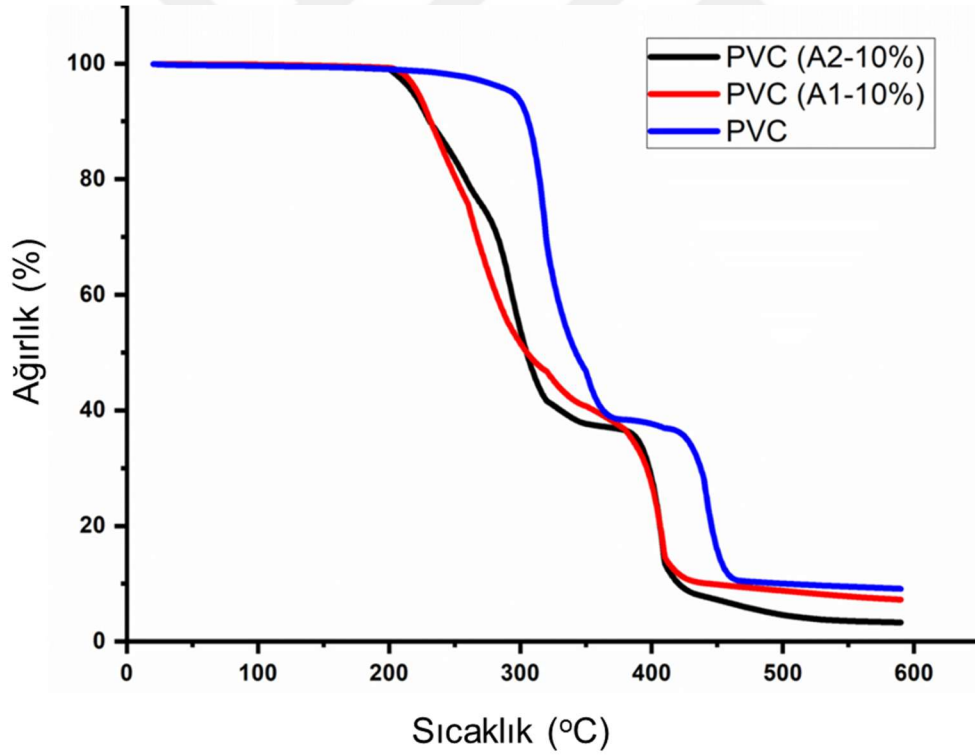


Şekil 6.3. a) PVC'nin farklı yapıdaki aldehitlerle Barbier tepkimesi sonucu modifikasyonu ile elde edilen polimerlerin SEC izleri; b) Saf PVC ve PVC (A2-10%) ile kaplanmış yüzeylerin su temas açısı görüntüleri

PVC'nin önemli bir yapısal özelliği, çeşitli ticari uygulamaların, malzemenin işlenebilirliğini ve esnekliğini artırmak için polimerin plastikleştiriciler olarak bilinen belirli katkı maddeleri ile formüle edilmesini gerektirdiği yüksek sertliğidir [120]. Ftalatlar, adipatlar, maleatlar ve diğer bazı bileşikler içeren küçük moleküller plastikleştirici etkisini sağlamak için katkı maddesi olarak kullanılır [121], [122]. Plastikleştiricilerin PVC yüzeyine göç etmesinden kaynaklanan ciddi sağlık tehlikelerini, çevre kirliliğini ve zamanla artan mekanik özellik kaybını önlemek için, plastikleştiricilerin PVC'ye kovalent bağlanması yararlı bir stratejidir. Bu anlamda, modifiye edilmiş PVC polimerleri, camsı geçiş sıcaklıklarındaki ( $T_g$ ) değişimi karşılaştırmak için DSC analizi ile incelenmiştir (Şekil 6.4). Modifiye edilmemiş PVC, 84.0 °C'lık bir  $T_g$  değeri gösterirken, benzaldehit ile fonksiyonelleştirilmiş polimer PVC (A1-10%) biraz daha düşük bir  $T_g$  (82.2 °C) göstermiştir. Genellikle, aromatik halkalar polimerlerde zincir hareketliliğini kısıtlayan, moleküller arası etkileşimleri artıran veya zincir sertliğini artıran gruplardır. Dolayısıyla camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) yükselten bir etkiye sahiptirler. Fakat, PVC, yapısındaki her tekrarlayan birimde yer alan klor atomları nedeniyle zincirler arası belirgin etkileşimler gösteren bir polimerdir. Bu klor atomları yüksek elektronegatiflikleri ve hacimli yapıları nedeniyle, farklı zincirler arasında  $Cl \cdots Cl$  dipol-dipol benzeri etkileşimlerin oluşmasına neden olur. Bu etkileşimler, PVC zincirlerinin daha sıkı ve düzenli bir şekilde paketlenmesine yol açar ve zincir segmentlerinin hareketliliğini belirgin şekilde sınırlar. Benzaldehit ile fonksiyonelleştirilmiş PVC'deki fenil grupları, klor-klor etkileşimini engelleyerek, polimer zincirleri arasında serbest hacmin artmasına neden olmuş, bu sebeple  $T_g$ 'yi düşürmüş olabilir. Esnek oligoetilen glikol gruplarına sahip modifiye polimer PVC (A2-10%) durumunda, daha yüksek bir  $T_g$  sıcaklığı düşüşü (78.7 °C) gözlenmiştir. Bu sonuçlar, Barbier reaksiyonu yoluyla yapısal olarak farklı karbonil bileşiklerinin kovalent bağlanmasının PVC'nin termo-mekanik modülasyonunun etkili bir yolu olabileceğini göstermektedir. Modifiye polimerler PVC (A1-10%) ve PVC'nin (A2-10%) TGA analizi, termal bozunma davranışlarının, aynı zamanda iki bozunma aşaması gösteren saf PVC'ninkine benzer eğilimler gösterdiğini göstermiştir [120], [123] (Şekil 6.5). Aldehit bileşiklerinin kovalent bağlanması sonucu PVC'nin termal stabilitesinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 6.4. Saf PVC ve modifiye polimerler PVC (A1-10%) ve PVC (A2-10%) DSC eğrileri

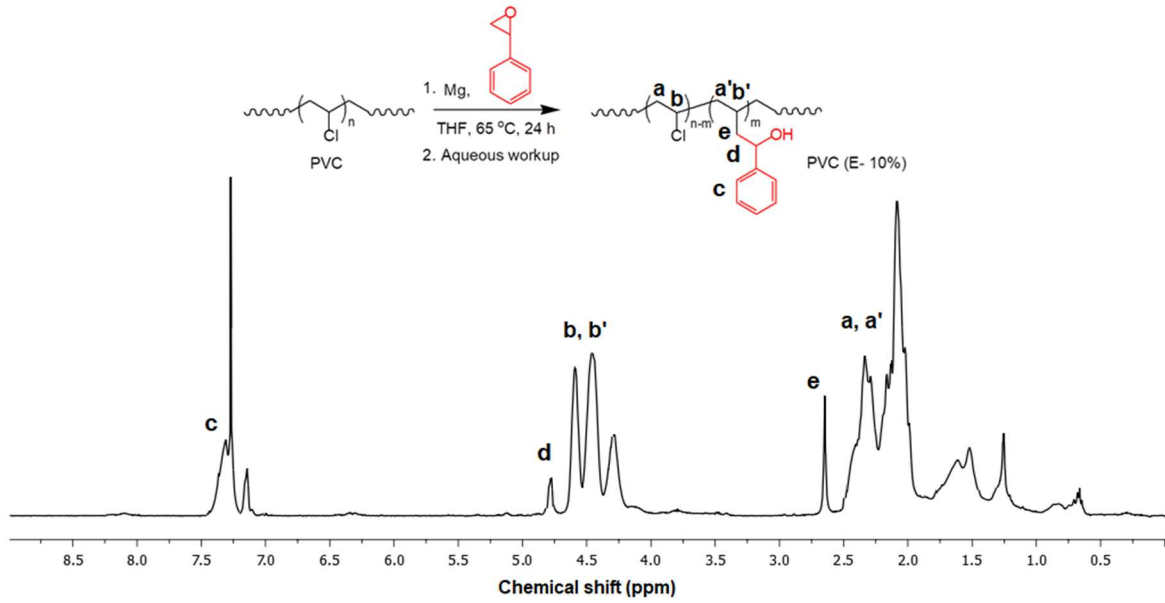


Şekil 6.5. Polimerlerin termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

### 6.1.3. Epoksitlerle Barbier Modifikasyonunun Genişletilmesi

PVC'nin çeşitli aldehit taşıyan bileşiklerle başarılı Barbier modifikasyonunun gösterilmesinden sonra, metodoloji, polimerlerin yapısına epoksit grubu taşıyan bir bileşiğin aşılmasına genişletildi. Organometalik maddeler, epoksitlerin elektrofilik merkezleri ile etkileşime

girebildiğinden Barbier/Grignard reaktifleri nükleofilik olarak epoksit halkasının açılması tepkimelerinde kullanılmıştır [124], [125]. Aldehit taşıyan bileşiklerle modifikasyona analog koşullarda, PVC'nin stiren oksit ile Barbier modifikasyonu verimli bir şekilde sağlamıştır (%10 besleme oranıyla %83 işlevsellik derecesi) (Şekil 6.6). Modifiye edilmiş polimer PVC (E-%10), <sup>1</sup>H NMR analizinde ilgili rezonanslarda karakteristik aromatik ve alifatik sinyaller sergilemiştir. Bu çalışma, PVC'nin epoksitlerle başarılı kovalent modifikasyonunu doğrulamıştır ve aldehitlerle birlikte, Barbier organometalik koşulları altında polimer yapısının modifikasyonunda geniş bir elektrofilik grup yelpazesinin kullanılabileceğini göstermiştir.

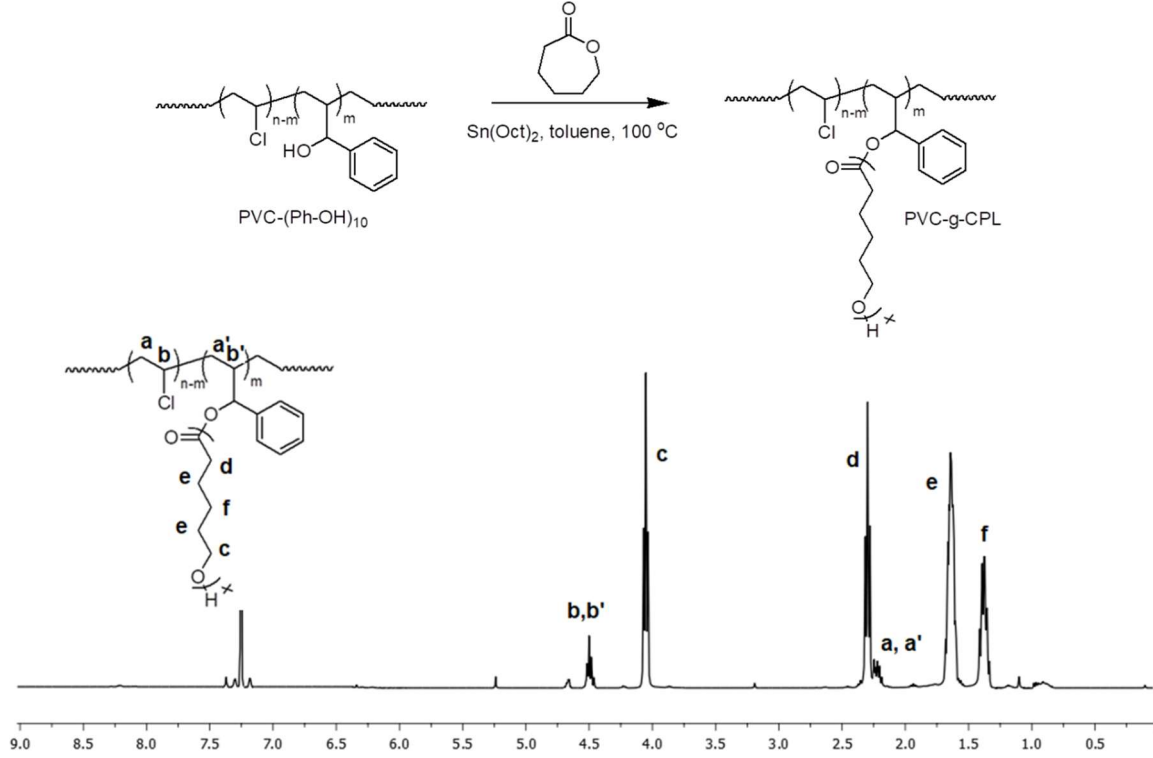


Şekil 6.6. PVC'nin Barbier modifikasyonunu bir model epoksit ile gösteren sentetik dönüşüm ve elde edilen polimerin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

#### 6.1.4. Makrobaşılatıcı Olarak Kullanım: PVC-g-PCL Sentezi

Polimer analizinde gösterildiği gibi, PVC'nin Barbier modifikasyonu sadece çeşitli aldehitlerin yan gruplar olarak polimer yapısına bağlanmasına izin vermekle kalmayıp, aynı zamanda daha sonraki kullanıma uygun kullanışlı işlevsellikler olarak hidroksil gruplarının zincir yapısı üzerinde oluşmasını sağlamıştır. Yan zincirlerdeki mevcut hidroksil gruplarının, çeşitli kimyasal reaksiyonlar kullanılarak küçük moleküller ile fonksiyonel hale getirilebilmesi veya polimerlerin fonksiyonel aşlar vermesi için başlangıç noktaları olarak kullanılabilmesi mümkündür. Modifiye PVC polimer ve hidroksil işlevselliklerinin halka açma polimerizasyonu için makro başlatıcılar olarak ikinci kullanımını göstermek için PVC aşılı poli(ε-kaprolakton) polimeri sentezlenmiştir. Makrobaşılatıcı olarak PVC (A1- 10%) kullanılarak aşı kopolimer PVC-g-PCL (Mn: 48900 g/mol, Đ: 1.96) Sn(Oct)<sub>2</sub> katalizli koşullarda 100°C'de hazırlandı (Şekil 6.7). Elde edilen polimer, poli(ε-kaprolakton) yan gruplarına ait 4.06 ppm, 2.28 ppm,

1.61 ppm ve 1.34 ppm'de karakteristik proton sinyalleri sergiledi. 4.48 ppm, 2.25 ppm ve aromatik protonlarda modifiye PVC polimer sinyallerinin varlığı da başarılı aşı polimerizasyonunu doğruladı. Gösterilen halka açma polimerizasyon çalışması, PVC polimerin çoklu işlevlileştirilmesinde Barbier reaksiyonunun faydalı doğasını göstermektedir.



Şekil 6.7. PVC-g-PCL polimerinin sentezi ve polimere ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

## 6.2. Paterno-Büchi [2 + 2] Fotosiklo Katılması Yoluyla Stiren-İzopren-Stiren Kopolimerinin UV İle İndüklenen Kovalent Modifikasyonu ve Çapraz Bağlanması Çalışmasının Bulgular ve Tartışması

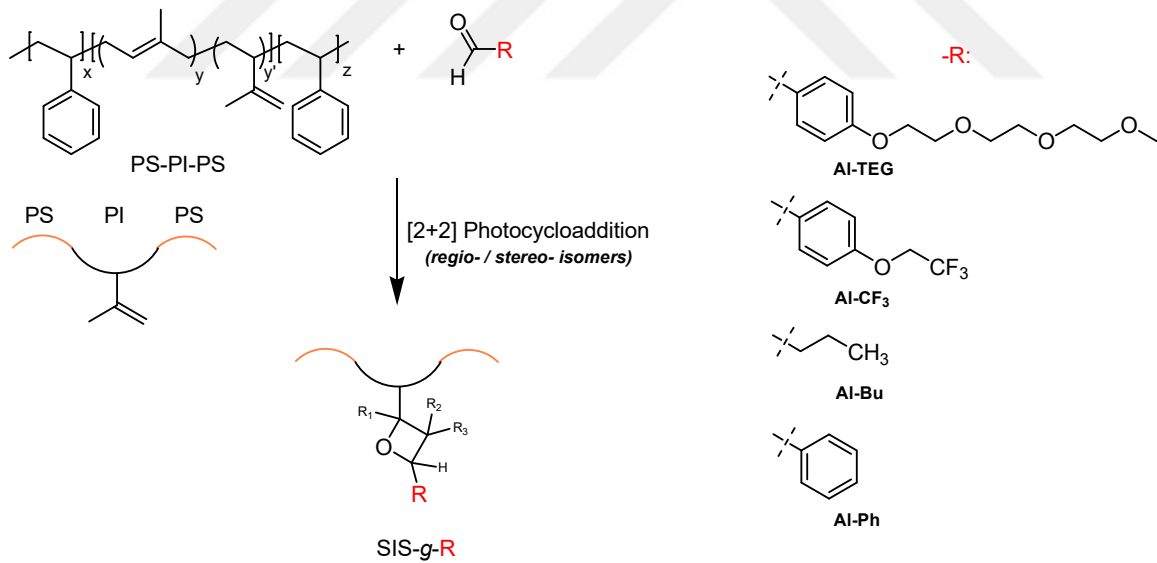
[2+2] Fotosiklo katılma reaksiyonları, genellikle aktiflenmiş bir alken (tipik olarak uyarılmış bir enon) ve aktiflenmemiş bir en (alifatik bir alken fonksiyonelliği içerebilir) gerektirir [126]. Bu tür substrat kombinasyonları biskiklik moleküllerin etkin sentezine olanak tanırken, aktiflenmemiş alken çiftleri arasındaki siklo katılma reaksiyonları genellikle düşük verimlidir ve yalnızca özel geçiş metali katalizörleri kullanıldığında mümkün hale gelir [127].

Paternò-Büchi siklo katılma reaksiyonu, uyarılmış karbonil bileşiğinin bir alkenle reaksiyona girdiği özel bir foto-indüklenmiş [2+2] siklo katılma reaksiyonu türü olup organik sentezde önemli uygulamalara sahiptir [128]. Ticari doymamış elastomerlerin verimli ve uygulanabilir kimyasal dönüşüm yollarını araştırmaya yönelik çalışmalarımız kapsamında, Paternò-Büchi

fotosiklo katılma reaksiyonu, bol miktarda bulunan alken gruplarının karbonil içeren substratlar ile fonksiyonelleştirilmesi için önemli bir araç olarak ortaya çıkmıştır.

### 6.2.1. SIS Kopolimerinin Foto-İndüklenmiş Modifikasyonu

SIS kopolimerinin alken gruplarının foto-indüklenmiş modifikasyonu, UV ışını altında öncelikli olarak benzaldehit türevleri kullanılarak incelenmiştir (Şema 6.8). Alken gruplarının geniş yapısal modifikasyon olanağını daha iyi göstermek amacıyla, fonksiyonelleştirme reaksiyonlarında benzaldehit, trietilen glikol (TEG) ve triflorokarbon grupları içeren bileşikler ile alifatik bütiraldehit kullanılmıştır. Paternò-Büchi sonrası polimerizasyon modifikasyonunun etkinliği, alken ve aldehit grupları arasındaki nispeten yüksek stokiyometrik oranı gerektirdiğinden [106], kopolimerin poliizopren bloğundaki kalan alkenlere 0.2 molar eşdeğer aldehit bağlanacak şekilde stokiyometri ayarlanmıştır. Ayrıca, fotosensitizer olarak düşük miktarda benzofenon kullanılmıştır. Reaksiyonların ardından, modifiye edilen polimerler saf metanol içinde çöktürülerek saflaştırılmış ve yaklaşık olarak tam verime yakın miktarlarda elde edilmiştir.



Şekil 6.8. SIS kopolimerinin çeşitli aldehit içeren bileşiklerle [2 + 2] Paternò-Büchi siklo katılması yoluyla modifikasyonu (yapısal açıklık açısından, izopren monomerinin tüm polimerizasyon modları kopolimer yapısında gösterilmemiştir).

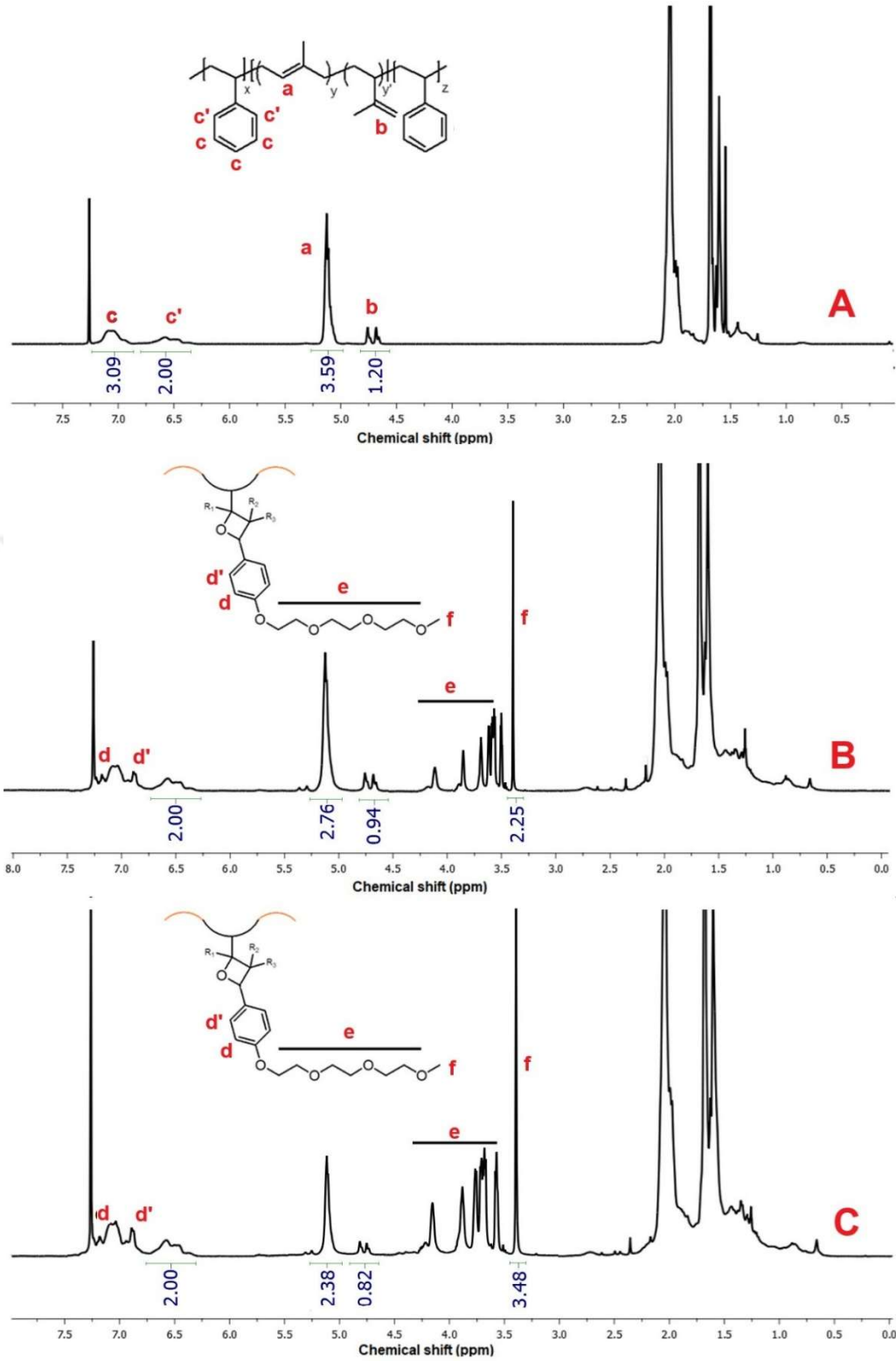
### 6.2.2. FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ve SEC Analizleri

İlk olarak, trietilen glikol aldehit (Al-TEG) ile SIS kopolimerinin fonksiyonelleşme verimi, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ve SEC analizleri ile incelenmiştir. Modifikasyon sonrası SIS-g-TEG (20)

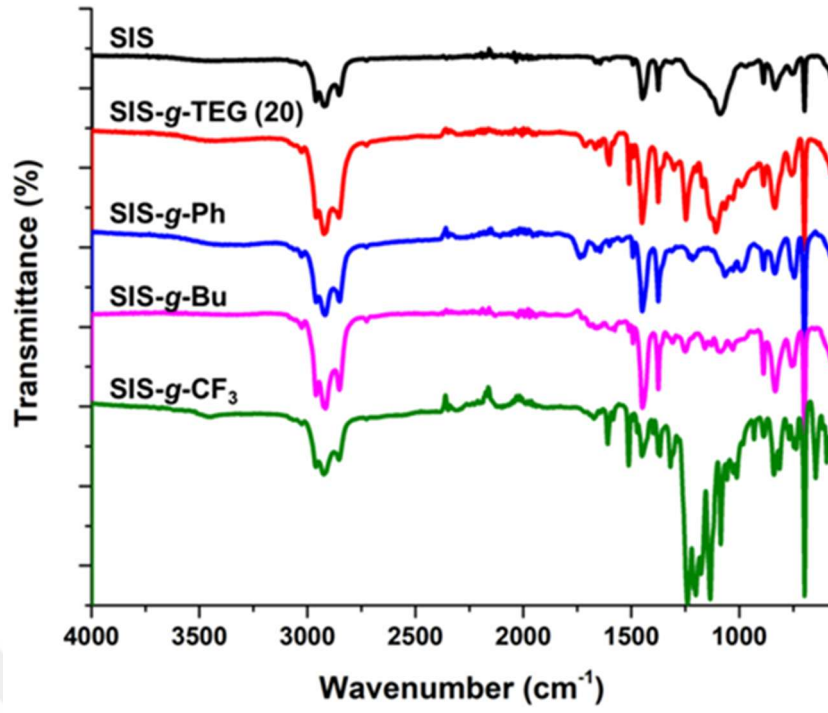
(alkenlere karşılık 20% molar eşdeğer aldehit beslemesi),  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 3.37 ppm'de metoksi metil protonları ve 4.11-3.54 ppm aralığında etilen oksit protonları ile karakteristik sinyaller göstermiştir (Şekil 6.9A). Oksetan protonları, stereo/regio-izomerleri nedeniyle 5.37-2.73 ppm aralığında geniş bir bölgede rezonans vermiştir [106]. Fonksiyonelleşme verimi, SIS kopolimerinin c, c' ve a, b protonlarının entegrasyonları ile graft sonrası metoksi metil protonlarının (f) karşılaştırılmasıyla hesaplanmış ve %94.5 (18.9% alkenlere aşılama) olarak belirlenmiştir (Şekil 6.9A, B).

Poliizopren bloğunun düzensiz yapısal düzenlemesi, cis-1,4-, trans-1,4-, 3,4- ve 1,2-polimerizasyon modlarından kaynaklanmaktadır. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda, karbonil gruplarının regio- ve stereo-spesifik bağlanma mekanizması hakkında spekülasyon yapılabilir. Paternò-Büchi reaksiyonunun mekanistik anlayışı göz önüne alındığında, başarılı siklo katılma reaksiyonu, alkenin elektron yoğunluğu, reaksiyonla oluşan bağlanmış bileşiklerin (adüktlerin) göreceli stabilitesi, kinetik ve sterik faktörler gibi çeşitli parametreler tarafından kontrol edilmektedir [129]. SIS kopolimerinin poliizopren bloğundaki tüm alken modlarının karbonillere karşı benzer reaktivite göstermeyeceği tahmin edilse de, elde edilen sonuçlar aldehit içeren bileşiklerin genel olarak etkin bir şekilde graft edildiğini göstermektedir.

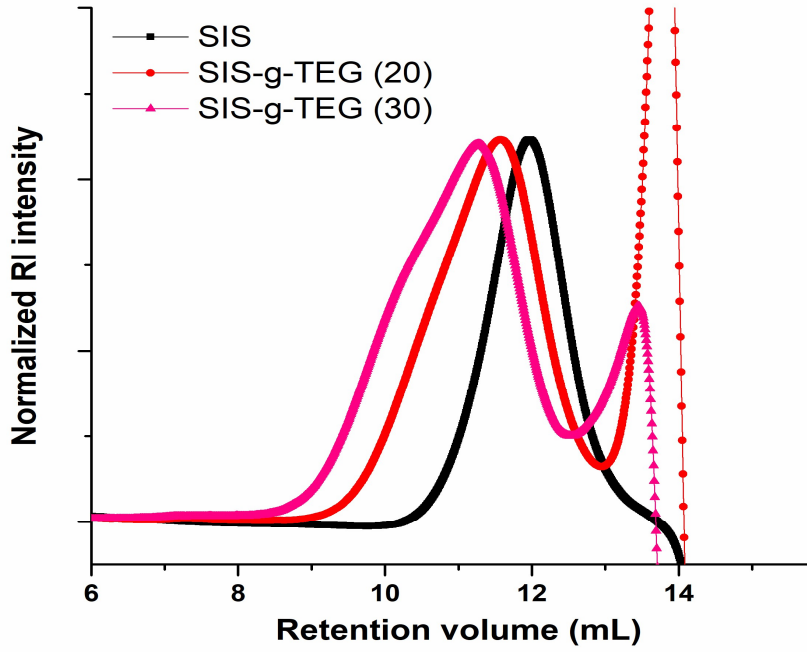
Fonksiyonelleşme derecesi üzerindeki aldehit besleme konsantrasyonunun etkisini incelemek için, alkenlere karşılık 30% molar eşdeğer aldehit içeren başka bir kopolimer SIS-g-TEG (30) da sentezlenmiştir.  $^1\text{H}$  NMR analizi, aşılama reaksiyonunun etkinliğini gösteren %86.1 (25.8% alkenlere aşılama) fonksiyonelleşme derecesini ortaya koymuştur (Şekil 6.9C). Al-TEG'nin poliizopren bloğundaki kalan çift bağlara başarılı bir şekilde graft edilmesi, FT-IR analiziyle de doğrulanmıştır. Şekil 6.10'de görüldüğü üzere, modifiye edilen SIS-g-TEG (20) kopolimeri, C-O-C gerilmelerinden kaynaklanan  $1247\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda karakteristik absorpsiyon bantları ile aromatik benzaldehit gruplarının aşılmasıyla  $1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde belirginleşen bantlar sergilemiştir. Reaksiyonların oksijensiz atmosferde gerçekleştirilmiş olması nedeniyle, istenmeyen yan reaksiyonlar veya çapraz bağlanma gözlemlenmemiştir. Modifiye edilmiş polimerlerin SEC analizi, tek modlu (unimodal) boyut dağılımı göstermiş, ancak ana SIS kopolimerine kıyasla hafifçe artmış moleküler ağırlık dağılımları gözlemlenmiştir (Şekil 6.11).



Şekil 6.9.  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (A) saf SIS kopolimeri, (B) SIS-g-TEG (20) fonksiyonelleştirilmiş kopolimeri, (C) SIS-g-TEG (30) fonksiyonelleştirilmiş kopolimeri



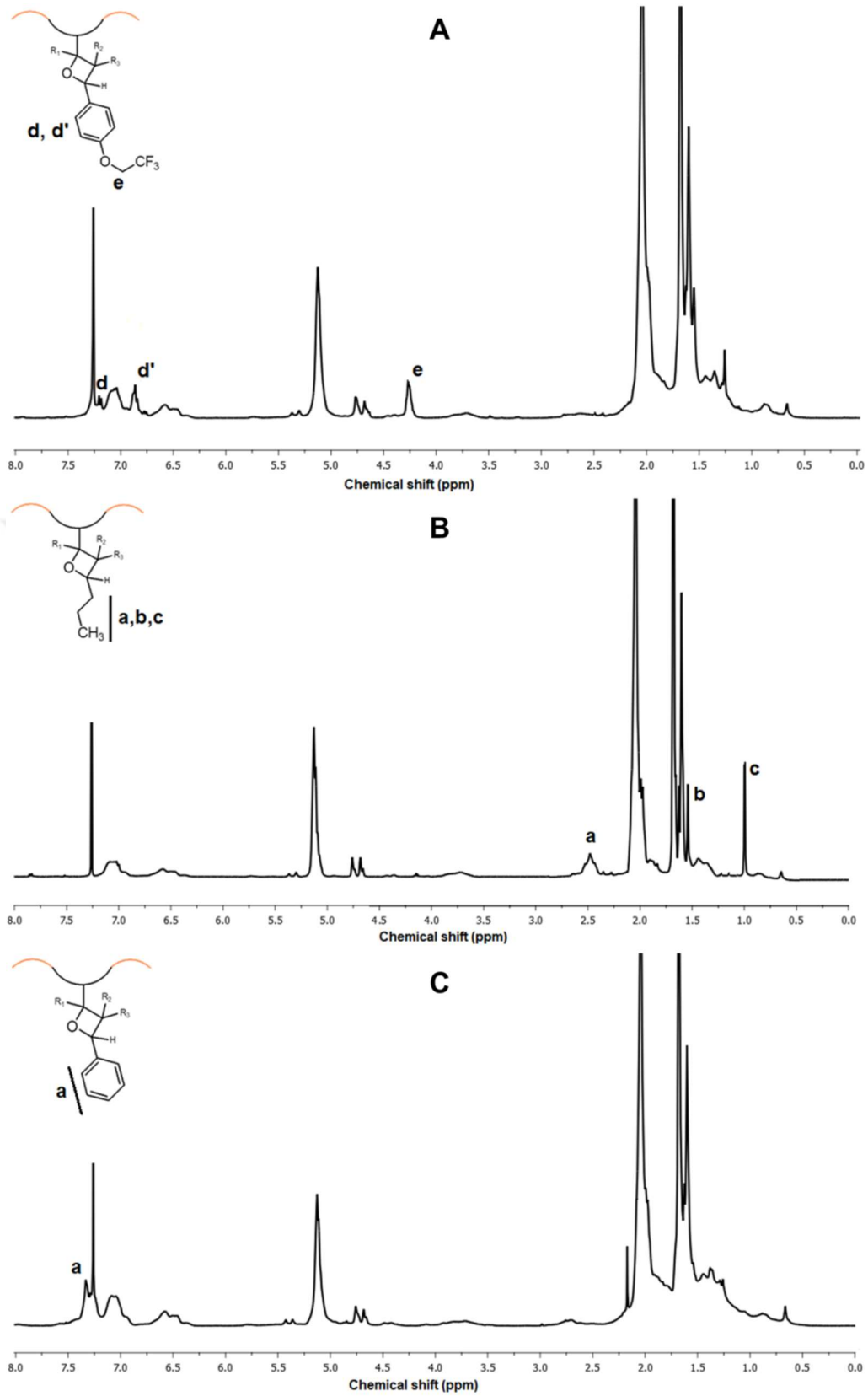
Şekil 6.10. Saf SIS ve modifiye kopolimerlerin FT-IR spektroskopileri



Şekil 6.11. Saf SIS ve Al-TEG modifiye kopolimerlerinin SEC izleri

### 6.2.3. Farklı Fonksiyonel Aldehitlerin Aşılması

SIS kopolimerinin Al-TEG ile başarılı ve verimli bir şekilde UV-indüklenmiş fonksiyonelleştirilmesinin ardından, alken gruplarının geniş yapısal modifikasyon kapasitesini göstermek amacıyla çeşitli diğer fonksiyonel aldehitlerin aşılması üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Bu doğrultuda, Al-CF<sub>3</sub>, Al-Bu ve Al-Ph bileşikler, %20 molar eşdeğer aldehit beslemesi (alkenlere karşılık 20% molar eşdeğer aldehit beslemesi) ile yukarıda belirtilen [2+2] fotosiklo katılma reaksiyon koşulları altında kullanılmıştır (Şekil 6.8). Tüm fonksiyonel karbonil bileşikler için graftleme işlemi, Al-CF<sub>3</sub> için %16.3, Al-Bu için %14.6, Al-Ph için %15.7 aşılama verimi ile hedeflenen %20 graftlama değerine oldukça yakın oranlarda gerçekleşmiştir. Fonksiyonelleştirilmiş kopolimer SIS-g-CF<sub>3</sub>'ün <sup>1</sup>H NMR spektrumu, 4.26 ppm'de alifatik sinyalin ve 7.20 ile 6.80 ppm'de aromatik sinyallerin varlığıyla, başarılı kovalent modifikasyonu doğrulamaktadır (Şekil 6.12A). Benzer şekilde, SIS-g-Bu kopolimerinde 2.46-0.98 ppm aralığında alifatik sinyallerin görülmesi (Şekil 6.12B) ve SIS-g-Ph kopolimerinde 7.33 ppm'de fenil protonlarının gözlemlenmesi (Şekil 6.12C), sırasıyla bütiraldehit ve benzaldehit siklo katılma reaksiyonlarının başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Bu fonksiyonelleştirme reaksiyonları, FT-IR analizi ile de takip edilmiştir. Tüm modifiye polimerler, hem ana SIS kopolimerine hem de aşılana bileşiklere özgü karakteristik absorpsiyon bantları sergilemiştir (Şekil 6.10).



Şekil 6.12. <sup>1</sup>H NMR spektrumu A) SIS-g-CF<sub>3</sub>, B) SIS-g-Bu ve C) SIS-g-Ph fonksiyonelleşmiş kopolimerleri.

#### 6.3.4. SIS Kopolimerinin Çapraz Bağlanması

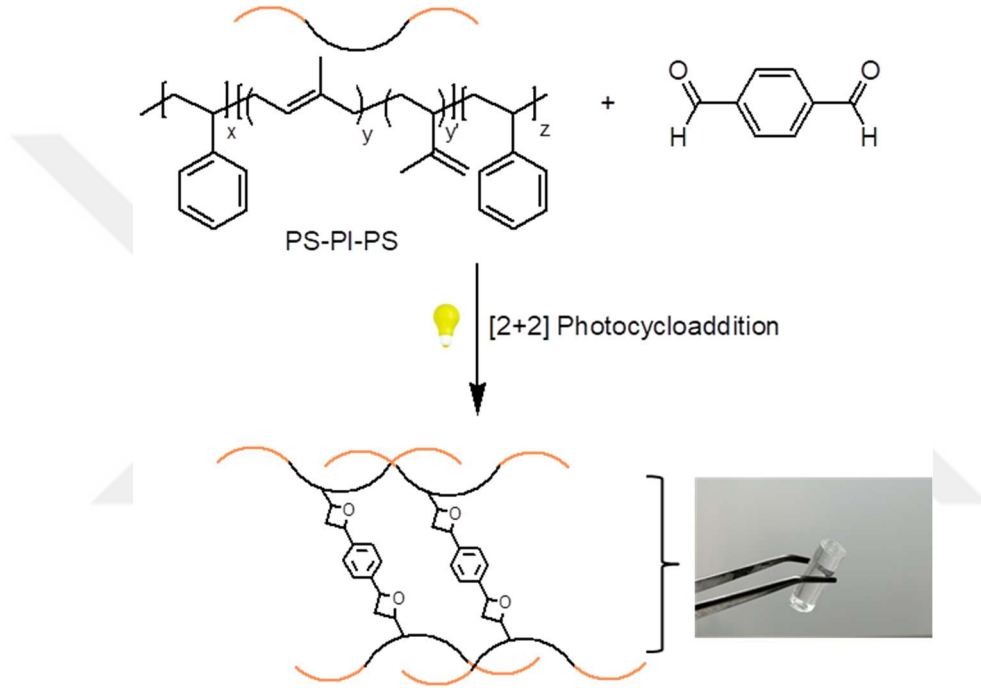
Doymamış elastomer SIS'in, [2+2] siklo katılma reaksiyonu yoluyla aldehit bileşikleriyle kolay ve etkili bir şekilde kovalent olarak modifiye edilebileceğini göstermemizin ardından, bu yaklaşımı bisaldehit içeren bir çapraz bağlayıcı, yani tereftalaldehit ile polimer zincirlerinin UV-indüklenmiş çapraz bağlanmasına genişlettik. Doymamış polimerler, çapraz bağlı ve çözünmez formda sanayide yaygın olarak kullanılan vazgeçilmez polimerlerdir. Ancak, bu tür doymamış elastomerlerin zayıf mekanik özellikleri ve düşük camsı geçiş sıcaklıkları, onların pratik kullanımını kısıtlayabilmektedir. Öte yandan, hem doğal hem de sentetik kökenli bu polimerlerin ana zincirlerinde bol miktarda bulunan çift bağlar, kürlleme kimyasında önemli avantajlar sunmaktadır. Bununla birlikte, mevcut kürlleme işlemlerinin karmaşıklığı ve kullanılan toksik katkı maddeleri, daha çevreci teknolojilere olan ihtiyacı artırmaktadır. Bu bağlamda, UV ile teşvik edilen, verimli ve atom-ekonomik Paternö-Büchi siklo katılma reaksiyonu, çapraz bağlı kauçuk elastomerlerin üretimi için uygun bir alternatif kimyasal yaklaşım olarak değerlendirilebilir.

Bu kapsamda, SIS kopolimerinin çözelti fazında bisaldehit çapraz bağlayıcı ile çapraz bağlanması, farklı çapraz bağlayıcı oranları kullanılarak incelenmiştir (Şekil 6.13 ve Tablo 6.1). Bu tablo, farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında elde edilen jellerin çapraz bağ yoğunluğu ( $v$ ), çapraz bağlar arası ortalama moleküler ağırlık ( $M_c$ ), hacim fraksiyonu ( $V_p$ ), kuru jelin yoğunluğu ( $d_p$ ) ve Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi ( $\chi$ ) gibi temel özelliklerini göstermektedir. UV-indüklenmiş siklo katılma çapraz bağlanma reaksiyonunun ardından, reaksiyona girmemiş bileşenler, jellerin toluen ile yıkanmasıyla uzaklaştırılmıştır. Nispeten daha düşük çapraz bağlayıcı oranlarında, yüksek çözücü absorpsiyon profiline sahip organojeller elde edilmiştir. Kontrol numunesinde (çapraz bağlayıcı içermeyen) jel oluşumu gözlenmemiştir, bu da çapraz bağlayıcının jel oluşumunda kritik bir rol oynadığını göstermektedir.

Çapraz bağlanma reaksiyonu, kurutulmuş jel numunelerinde  $1650-1450\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki aromatik piklerin değişimi izlenerek FT-IR ile analiz edilmiştir. Şekil 6.14'te görüldüğü gibi, çapraz bağlayıcı oranının artması, tereftalaldehit gruplarının polimer ağında daha fazla yer almasına bağlı olarak bu bölgede aromatik bantların artmasına neden olmuştur.

Çapraz bağlayıcı besleme oranının çapraz bağlanma verimi üzerindeki etkisini daha ayrıntılı incelemek amacıyla, toluen içinde gerçekleştirilen absorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler kullanılarak, çapraz bağlar arasındaki moleküler ağırlık ( $M_c$ ) ve çapraz bağ yoğunlukları

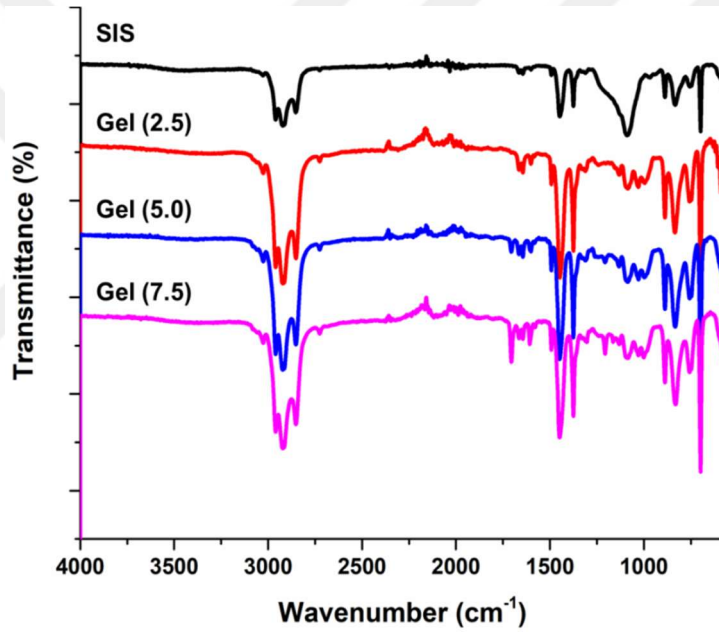
(v) hesaplanmıştır. Çıkan sonuçlar ışığında, daha yüksek çapraz bağlayıcı beslemesi kullanılması durumunda, çapraz bağ yoğunluğunda artış gözlemlenmiş ve bu da zincirler arası fotosiklo katılma reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir (Tablo 6.1). Ancak, yüksek çapraz bağlayıcı oranlarında, çapraz bağ yoğunluğundaki artışın daha az belirgin olduğu görülmüştür. Bu durum, tereftalaldehit miktarı arttığında alkenler ile aldehitler arasındaki stokiometrik oranın düşmesine ve dolayısıyla daha az etkili siklo katılma çapraz bağlanmasına yol açmış olabilir [106].



Şekil 6.13. SIS kopolimerinin bir bisaldehit çapraz bağlayıcı ile UV-indüklenmiş ağ bağlantısı. Toluende şişmiş durumda olan şeffaf Jel (7.5)'in resmi.

Tablo 6.1. Sentezlenen oleojellerin karakteristik fizikokimyasal verileri

| Giriş | Jel        | Çapraz Bağlayıcı (%) | Verim (%)                 | $d_p$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $V_p$  | $M_c$ (g/mol) | $\chi$  | $v$ (x10 <sup>-5</sup> ) (mol/cm <sup>3</sup> ) |
|-------|------------|----------------------|---------------------------|----------------------------|--------|---------------|---------|-------------------------------------------------|
| 1     | Jel (2.5)  | 2.5                  | 92                        | 0.9130                     | 0.0486 | 13,522        | -0.5168 | 6.75                                            |
| 2     | Jel (5.0)  | 5.0                  | 95                        | 0.9134                     | 0.0594 | 9,514         | -0.5207 | 9.60                                            |
| 3     | Jel (7.5)  | 7.5                  | 97                        | 0.9205                     | 0.0683 | 7,505         | -0.5240 | 12.27                                           |
| 4     | Jel (15.0) | 15                   | 94                        | 0.9560                     | 0.0781 | 6,126         | -0.5277 | 15.61                                           |
| 5     | Jel (20.0) | 20                   | 99                        | 0.9918                     | 0.0860 | 5,348         | -0.5307 | 18.55                                           |
| 6     | Kontrol    | 0                    | Jel oluşumu gözlemlenmedi | -                          | -      | -             | -       | -                                               |

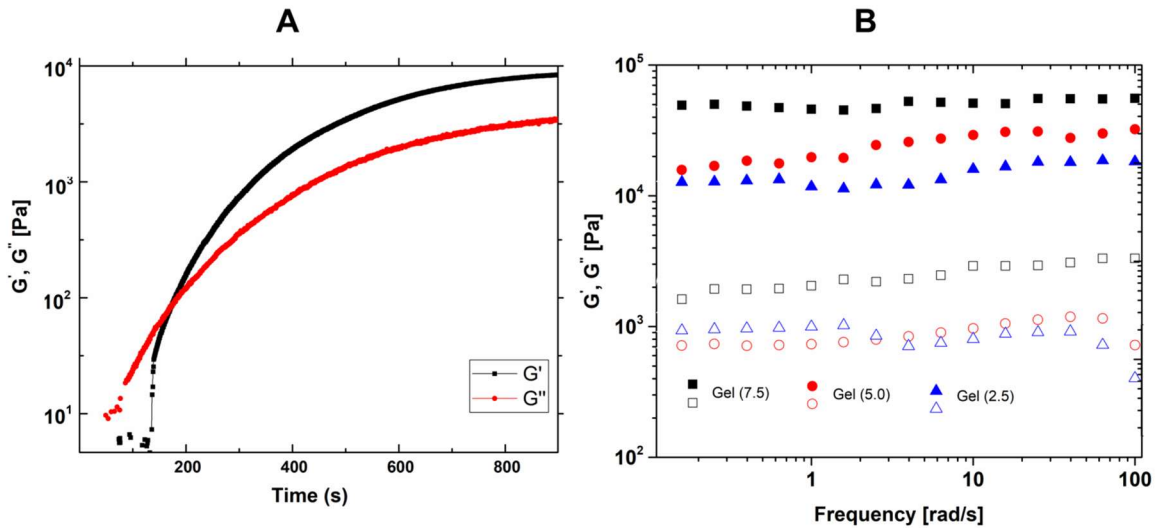


Şekil 6.14. Saf SIS ve farklı çapraz bağlayıcı derecelerine sahip sonuçlanan organojellerin FT-IR spektrumları.

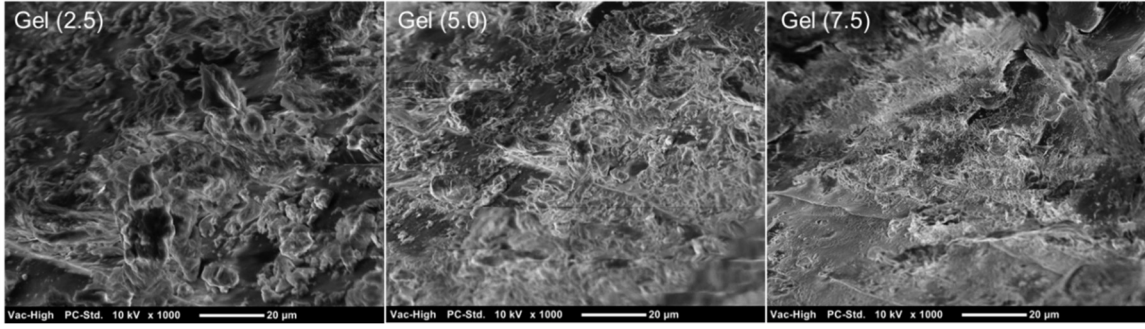
### 6.3.5. Reolojik Ölçümler ile Jelasyon Sürecinin İzlenmesi

Jelleşme süreci, model Jel (5.0) sistemine ait zaman tarama testi kapsamında yapılan reolojik ölçümler ile in situ olarak izlenmiştir. Şekil 6.15A'da görüldüğü üzere, depo modülü ( $G'$ ) ile kayıp modülünün ( $G''$ ) kesişim noktası, çözelti fazından jel fazına geçişi yansıtarak birkaç dakika içerisinde gerçekleşmiştir. Dinamik reolojik analizde, çapraz bağlayıcı oranının artırılmasıyla birlikte jellerin depo modülü değerlerinde artış gözlemlenmiştir (Şekil 6.15B). Örnekler, 0.01–100 Hz aralığındaki osilasyon frekanslarında kalıcı elastik bir karakter sergilemiştir.  $G'$  modülünün göreceli olarak düşük osilasyon frekansı bağımlılığı, jel ağları boyunca homojen bir çapraz bağlanmayı işaret etmektedir. Organojellerin sönümleme faktörü ( $\tan \delta$ ,  $G''/G'$ ) tüm çapraz bağlanma derecelerinde birin altında kalmış olup, bu durum jel ağlarının viskoz davranışa kıyasla daha yüksek elastik özellik gösterdiğini ortaya koymaktadır [130]. Dondurularak kurutulmuş numuneler üzerinde yapılan morfolojik karakterizasyon, gözeneksiz ve kauçuksu yapıların varlığını ortaya koymuştur (Şekil 6.16).

Elde edilen bulgular doğrultusunda, yumuşak koşullarda gerçekleştirilebilen ve yüksek verimli UV-indüklenmiş Paternò-Büchi çapraz bağlanma reaksiyonunun, ayarlanabilir özelliklere sahip çapraz bağlı malzemelerin üretimi için çok yönlü bir kimyasal araç olarak işlev gördüğü ortaya konulmuştur. Bu tür organojeller, endüstriyel açıdan önemli doymamış elastomerlerin çeşitli uygulamalarında cazip malzemeler olarak değerlendirilebilir.



Şekil 6.15 A) Jel (5.0) için zamana bağlı olarak dinamik modüllerin ( $G'$  ve  $G''$ ) değişimi. B) Fotodöngüsel ekleme ile çapraz bağlanarak hazırlanan organojellerin depo modülü ( $G'$ , dolu semboller) ve kayıp modülünün ( $G''$ , açık semboller) frekansa bağımlılığı



Şekil 6.16. Farklı çapraz bağlayıcı oranlarına sahip, dondurularak kurutulmuş jellere ait SEM görüntüleri

## 7. SONUÇ

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen her iki çalışma, yaygın kullanılan ticari polimerlerin reaktif grupları aracılığıyla kimyasal olarak işlevselleştirilmesini hedeflemiş ve farklı sentez stratejileriyle bu amaç başarıyla gerçekleştirilmiştir. PVC ve SIS gibi iki farklı yapıdaki polimerin modifikasyonunda kullanılan Barbier ve Paternò-Büchi reaksiyonları, hem basit ve uygulanabilir olmaları hem de işlevsel gruplarla zenginleştirme potansiyelleri açısından dikkat çekmektedir. Bu yaklaşımlar, geliştirilen yöntemlerin farklı polimer sistemlerine uygulanabilirliğini ortaya koyarak, polimer modifikasyonuna yönelik sürdürülebilir ve esnek çözümler sunmuştur.

Bu doğrultuda, ilk çalışmada organometalik Barbier reaksiyonu, poli(vinil klorür) polimerinin kovalent olarak modifiye edilmesi için etkili bir kimyasal araç olarak değerlendirilmiştir. Kloroalkil gruplarının magnezyum aracılı aktivasyonunun ve ardından çeşitli aldehitlere ilave edilmesinin, polimer yapısının modifiye edilmesi ve işlevsellik kazandırılması açısından verimli ve uygulanması kolay bir metodoloji sunduğu gösterilmiştir. Barbier modifikasyonunda yapısal olarak farklı karbonil bileşikleri kullanılarak PVC'nin termal özelliklerinin düzenlenebileceği ortaya konmuştur. Organometalik ara form oluşumu sırasında magnezyum beslemesinin basit bir şekilde değiştirilmesiyle, polimerin amaçlanan işlevsellik dereceleri elde edilebilir. PVC'nin hem endüstriyel hem de bilimsel araştırmalar açısından büyük önemi göz önüne alındığında, önerilen kovalent modifikasyon metodolojisi mevcut sentetik araçları genişletebilir ve muhtemel diğer halojen içeren polimerlere uygulanabilir niteliktedir.

İkinci çalışmada ise, Paternò-Büchi reaksiyonu; doymamış kopolimer elastomerlerin kimyasal olarak işlevlendirilmesi için etkili ve uygulanabilir bir yöntem olarak sunulmuştur. UV ışığıyla başlatılan bu fotosiklo katılma reaksiyonu, karbonil bileşiklerinin, doymamış SIS kopolimerin çift bağlarına kovalent olarak bağlanmasına olanak tanımıştır. Elde edilen bulgular, bu yöntemin hem polimer zincirlerinin kimyasal olarak modifiye edilmesi hem de çapraz bağlama yoluyla organojel üretimi açısından yumuşak, verimli ve pratik bir yaklaşım sunduğunu göstermektedir. Karbonil ve alken grupları arasındaki stokiyometrik oranın doğru şekilde ayarlanması, polimer zincirlerinin istenilen şekilde yapısal olarak düzenlenmesini mümkün kılmaktadır. Bu yöntemin, sahip olduğu esneklik sayesinde, yalnızca SIS kopolimerler ile sınırlı kalmadan hem doğal hem de sentetik kökenli diğer doymamış kopolimer sistemlerine de uygulanabilirliği öngörülmektedir. Bu doğrultuda, Paternò-Büchi reaksiyonu, endüstriyel

açıdan önemli olan doymamış elastomerlerin fonksiyonelleştirilmesinde geniş uygulama potansiyeline sahip, çok yönlü bir kimyasal araç olarak değerlendirilebilir.



## KAYNAKLAR

- [1] D. R. Paul ve L. M. Robeson, “Polymer nanotechnology: Nanocomposites”, *Polymer*, c. 49, sy 15, ss. 3187-3204, Tem. 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2008.04.017.
- [2] J. Pinson ve D. Thiry, *Surface Modification of Polymers: Methods and Applications*. John Wiley & Sons, 2019.
- [3] Y. Cho, M. Lee, S. Park, Y. Kim, E. Lee, ve S. G. Im, “A Versatile Surface Modification Method via Vapor-phase Deposited Functional Polymer Films for Biomedical Device Applications”, *Biotechnol Bioproc E*, c. 26, sy 2, ss. 165-178, Nis. 2021, doi: 10.1007/s12257-020-0269-1.
- [4] Y. Ikada, “Surface modification of polymers for medical applications”, *Biomaterials*, c. 15, sy 10, ss. 725-736, Ağu. 1994, doi: 10.1016/0142-9612(94)90025-6.
- [5] L. Peponi, D. Puglia, L. Torre, L. Valentini, ve J. M. Kenny, “Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, c. 85, ss. 1-46, Kas. 2014, doi: 10.1016/j.mser.2014.08.002.
- [6] “Utilizing High-Performance Thermoplastics to Improve Durability and Efficiency in Automotive Instrument Panels”. Erişim: 24 Mayıs 2025. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <https://www.sae.org/publications/technical-papers/content/2024-01-5245/>
- [7] G. Mensitieri vd., “Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources”, *Trends in Food Science & Technology*, c. 22, sy 2, ss. 72-80, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.tifs.2010.10.001.
- [8] H. Yasuda ve M. Gazicki, “Biomedical applications of plasma polymerization and plasma treatment of polymer surfaces”, *Biomaterials*, c. 3, sy 2, ss. 68-77, Nis. 1982, doi: 10.1016/0142-9612(82)90036-9.
- [9] K. Bazaka, M. V. Jacob, R. J. Crawford, ve E. P. Ivanova, “Plasma-assisted surface modification of organic biopolymers to prevent bacterial attachment”, *Acta Biomaterialia*, c. 7, sy 5, ss. 2015-2028, May. 2011, doi: 10.1016/j.actbio.2010.12.024.
- [10] “Recent Advancements in Surface Modification, Characterization and Functionalization for Enhancing the Biocompatibility and Corrosion Resistance of Biomedical Implants”. Erişim: 24 Mayıs 2025. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <https://www.mdpi.com/2079-6412/12/10/1459>
- [11] J.-C. Soutif ve J.-C. Brosse, “Chemical modification of polymers I. Applications and synthetic strategies”, *Reactive Polymers*, c. 12, sy 1, ss. 3-29, Şub. 1990, doi: 10.1016/0923-1137(90)90058-C.

- [12] “Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) | Britannica”. Erişim: 24 Mayıs 2025. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <https://www.britannica.com/science/acrylonitrile-butadiene-styrene-copolymer>
- [13] M. C. O. Chang, B. David, T. Ray-Chaudhuri, L. L. Sun, ve R. P. Wong, “*Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Polymers*,” *Handbook of Thermoplastics*, 2. bs. 1995.
- [14] T. K. Goswami ve S. Mangaraj, “8 - Advances in polymeric materials for modified atmosphere packaging (MAP)”, içinde *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging*, J.-M. Lagarón, Ed., Woodhead Publishing, 2011, ss. 163-242. doi: 10.1533/9780857092786.1.163.
- [15] E. Ruckenstein ve Z. F. Li, “Surface modification and functionalization through the self-assembled monolayer and graft polymerization”, *Advances in Colloid and Interface Science*, c. 113, sy 1, ss. 43-63, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.cis.2004.07.009.
- [16] P. Purohit, A. Bhatt, R. K. Mittal, M. H. Abdellatif, ve T. A. Farghaly, “Polymer Grafting and its chemical reactions”, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, c. 10, s. 1044927, Oca. 2023, doi: 10.3389/fbioe.2022.1044927.
- [17] “Polymer Brushes by the ‘Grafting to’ Method - Zdyrko - 2011 - Macromolecular Rapid Communications - Wiley Online Library”. Erişim: 24 Mayıs 2025. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/marc.201100162>
- [18] S. Minko, “Grafting on Solid Surfaces: ‘Grafting to’ and ‘Grafting from’ Methods”, içinde *Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications*, M. Stamm, Ed., Berlin, Heidelberg: Springer, 2008, ss. 215-234. doi: 10.1007/978-3-540-73865-7\_11.
- [19] M. Henze, D. Mädge, O. Prucker, ve J. Rühle, “‘Grafting Through’: Mechanistic Aspects of Radical Polymerization Reactions with Surface-Attached Monomers”, *Macromolecules*, c. 47, sy 9, ss. 2929-2937, May. 2014, doi: 10.1021/ma402607d.
- [20] A. Bhattacharya, “Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications”, *Progress in Polymer Science*, c. 29, sy 8, ss. 767-814, Ağu. 2004, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.05.002.
- [21] G. Tillet, B. Boutevin, ve B. Ameduri, “Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature”, *Progress in Polymer Science*, c. 36, sy 2, ss. 191-217, Şub. 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.08.003.
- [22] M. Akiba, “Vulcanization and crosslinking in elastomers”, *Progress in Polymer Science*, c. 22, sy 3, ss. 475-521, 1997, doi: 10.1016/S0079-6700(96)00015-9.

- [23] S. Rouif, “Radiation cross-linked polymers: Recent developments and new applications”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, c. 236, sy 1-4, ss. 68-72, Tem. 2005, doi: 10.1016/j.nimb.2005.03.252.
- [24] H. B. Olayan, H. S. Hami, ve E. D. Owen, “Photochemical and Thermal Crosslinking of Polymers”, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, c. 36, sy 4, ss. 671-719, Kas. 1996, doi: 10.1080/15321799608014858.
- [25] H. Sukanto, W. W. Raharjo, D. Ariawan, J. Triyono, ve M. Kaavesina, “Epoxy resins thermosetting for mechanical engineering”, *Open Engineering*, c. 11, sy 1, ss. 797-814, Oca. 2021, doi: 10.1515/eng-2021-0078.
- [26] L. E. Nielsen, “Cross-Linking–Effect on Physical Properties of Polymers”, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, c. 3, sy 1, ss. 69-103, Oca. 1969, doi: 10.1080/15583726908545897.
- [27] I. Fischer, W. F. Schmitt, H.-C. Porth, M. W. Allsopp, ve G. Vianello, “Poly(Vinyl Chloride)”, içinde *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014, ss. 1-30. doi: 10.1002/14356007.a21\_717.pub2.
- [28] P. Lieberzeit, D. Bekchanov, ve M. Mukhamediev, “Polyvinyl chloride modifications, properties, and applications: Review”, *Polymers for Advanced Techs*, c. 33, sy 6, ss. 1809-1820, Haz. 2022, doi: 10.1002/pat.5656.
- [29] Y. Saeki ve T. Emura, “Technical progresses for PVC production”, *Progress in Polymer Science*, c. 27, sy 10, ss. 2055-2131, Ara. 2002, doi: 10.1016/S0079-6700(02)00039-4.
- [30] “PolyVinyl Chloride Market Size, Share, Trends & Forecast”. Erişim: 09 Mayıs 2025. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/polyvinyl-chloride-pvc-market-60>
- [31] W. V. Titow, *PVC plastics: properties, processing, and applications*. London ; New York : New York, NY, USA: Elsevier Applied Science ; Sole distributor in the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co, 1990.
- [32] T. Suzuki, “Chemical Modification of PVC”, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, c. 12, sy 2, ss. 195-196, Mar. 1978, doi: 10.1080/00222337808061368.
- [33] W. H. Starnes, “Structural defects in poly(vinyl chloride)”, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, c. 43, sy 12, ss. 2451-2467, Haz. 2005, doi: 10.1002/pola.20811.
- [34] K. Endo, “Synthesis and structure of poly(vinyl chloride)”, *Progress in Polymer Science*, c. 27, sy 10, ss. 2021-2054, Ara. 2002, doi: 10.1016/S0079-6700(02)00066-7.

- [35] V. V. Cosofret, E. Lindner, R. P. Buck, R. P. Kusy, ve J. Q. Whitley, “Electrochemical characterization of aminated PVC-based ion-selective membranes”, *Electroanalysis*, c. 5, sy 9-10, ss. 725-730, Eki. 1993, doi: 10.1002/elan.1140050904.
- [36] M. Shamsipur ve S. Y. Kazemi, “A PVC-Based Dibenzo-diaza-15-crown-4 Membrane Potentiometric Sensor for Ni(II)”, *Electroanalysis*, c. 12, sy 18, ss. 1472-1475, Ara. 2000, doi: 10.1002/1521-4109(200012)12:18<1472::AID-ELAN1472>3.0.CO;2-0.
- [37] T. V. Shishkanova, R. Volf, M. Krondak, ve V. Král, “Functionalization of PVC membrane with ss oligonucleotides for a potentiometric biosensor”, *Biosensors and Bioelectronics*, c. 22, sy 11, ss. 2712-2717, May. 2007, doi: 10.1016/j.bios.2006.11.014.
- [38] L. Bromberg ve G. Levin, “Dialkyldithiophosphate substituted on poly(vinylchloride): Synthesis and performance”, *J of Applied Polymer Sci*, c. 49, sy 9, ss. 1529-1535, Eyl. 1993, doi: 10.1002/app.1993.070490903.
- [39] C. E. Carraher ve M. Tsuda, Ed., *Modification of Polymers*, c. 121. içinde ACS Symposium Series, vol. 121. WASHINGTON, D.C.: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1980. doi: 10.1021/bk-1980-0121.
- [40] A. Nkansah ve G. Levin, “Grafting on Polyvinylchloride in Suspension Using Phase Transfer”, içinde *Modification of Polymers*, C. E. Carraher ve J. A. Moore, Ed., Boston, MA: Springer US, 1983, ss. 109-130. doi: 10.1007/978-1-4613-3748-5\_10.
- [41] A. H. Frye ve R. W. Horst, “The mechanism of poly(vinyl chloride) stabilization by barium, cadmium, and zinc carboxylates. I. Infrared studies”, *J. Polym. Sci.*, c. 40, sy 137, ss. 419-431, Kas. 1959, doi: 10.1002/pol.1959.1204013712.
- [42] S. Moulay, “Chemical modification of poly(vinyl chloride)—Still on the run”, *Progress in Polymer Science*, c. 35, sy 3, ss. 303-331, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.001.
- [43] A. Rouane, D. Zerrouki, M. Aillerie, ve A. Henni, “Spectroscopic and mechanical properties of PVC plasticized by bio-plasticizer ESO”, *J Polym Res*, c. 27, sy 1, s. 12, Oca. 2020, doi: 10.1007/s10965-019-1984-1.
- [44] X.-G. Zheng, L.-H. Tang, N. Zhang, Q.-H. Gao, C.-F. Zhang, ve Z.-B. Zhu, “Dehydrochlorination of PVC Materials at High Temperature”, *Energy Fuels*, c. 17, sy 4, ss. 896-900, Tem. 2003, doi: 10.1021/ef020131g.
- [45] M. Ling, D. Ma, X. Hu, Z. Liu, D. Wang, ve Q. Feng, “Hydrothermal treatment of polyvinyl chloride: Reactors, dechlorination chemistry, application, and challenges”, *Chemosphere*, c. 316, s. 137718, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137718.

- [46] T. Kameda, M. Ono, G. Grause, T. Mizoguchi, ve T. Yoshioka, “Chemical modification of poly(vinyl chloride) by nucleophilic substitution”, *Polymer Degradation and Stability*, c. 94, sy 1, ss. 107-112, Oca. 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.006.
- [47] A. Asadinezhad, M. Lehocký, P. Sáha, ve M. Mozetič, “Recent Progress in Surface Modification of Polyvinyl Chloride”, *Materials*, c. 5, sy 12, ss. 2937-2959, Ara. 2012, doi: 10.3390/ma5122937.
- [48] Y. Ma, S. Liao, Q. Li, Q. Guan, P. Jia, ve Y. Zhou, “Physical and chemical modifications of poly(vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration - Still on the run”, *Reactive and Functional Polymers*, c. 147, s. 104458, Şub. 2020, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104458.
- [49] M. W. Sabaa, M. G. Mikhael, N. A. Mohamed, ve A. A. Yassin, “N-substituted maleimides as thermal stabilizers for rigid polyvinylchloride”, *Angew. Makromol. Chem.*, c. 168, sy 1, ss. 23-35, Nis. 1989, doi: 10.1002/apmc.1989.051680103.
- [50] M. W. Sabaa, M. G. Mikhael, N. A. Mohamed, ve A. A. Yassin, “N-Substituted maleimides as thermal stabilizers for plasticized poly(vinyl chloride)”, *Polymer Degradation and Stability*, c. 27, sy 3, ss. 319-336, Oca. 1990, doi: 10.1016/0141-3910(90)90015-Y.
- [51] N. Pourahmady, “N-alkyl maleimide thermal stabilizers for vinyl halide polymers”, US5143953A, 01 Eylül 1992 Erişim: 09 Mayıs 2025. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <https://patents.google.com/patent/US5143953A/en>
- [52] M. W. Sabaa, E. H. Oraby, A. S. A. Naby, ve R. R. Mohamed, “N-phenyl-3-substituted 5-pyrazolone derivatives as organic stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) against photodegradation”, *J of Applied Polymer Sci*, c. 101, sy 3, ss. 1543-1555, Ağu. 2006, doi: 10.1002/app.23402.
- [53] M. W. Sabaa ve R. R. Mohamed, “Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Part XIII: Eugenol (4-allyl-2-methoxy-phenol)”, *Polymer Degradation and Stability*, c. 92, sy 4, ss. 587-595, Nis. 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.015.
- [54] P. Liu vd., “Hydroxylbenzylthioethers as novel organic thermal stabilizers for rigid PVC”, *Polymer Degradation and Stability*, c. 92, sy 3, ss. 503-508, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.07.013.
- [55] J. Choi ve S.-Y. Kwak, “Hyperbranched Poly(ε-caprolactone) as a Nonmigrating Alternative Plasticizer for Phthalates in Flexible PVC”, *Environ. Sci. Technol.*, c. 41, sy 10, ss. 3763-3768, May. 2007, doi: 10.1021/es062715t.
- [56] A. F. Faria-Machado, M. A. Da Silva, M. G. A. Vieira, ve M. M. Beppu, “Epoxidation of modified natural plasticizer obtained from rice fatty acids and application on polyvinylchloride films”, *J of Applied Polymer Sci*, c. 127, sy 5, ss. 3543-3549, Mar. 2013, doi: 10.1002/app.37671.

- [57] J. Chen *vd.*, “Synthesis and application of environmental soybean oil-based epoxidized glycidyl ester plasticizer for poly(vinyl chloride)”, *Euro J Lipid Sci & Tech*, c. 119, sy 5, s. 1600216, May. 2017, doi: 10.1002/ejlt.201600216.
- [58] M. G. A. Vieira, M. A. D. Silva, A. C. G. Maçumoto, L. O. D. Santos, ve M. M. Beppu, “Synthesis and application of natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid”, *Mat. Res.*, c. 17, sy 2, ss. 386-391, Şub. 2014, doi: 10.1590/S1516-14392014005000017.
- [59] F. Chiellini, M. Ferri, A. Morelli, L. Dipaola, ve G. Latini, “Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications”, *Progress in Polymer Science*, c. 38, sy 7, ss. 1067-1088, Tem. 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.03.001.
- [60] R. Braslau, F. Schöffner, ve A. Earla, “Polymeric phthalates: Potential nonmigratory macromolecular plasticizers”, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, c. 51, sy 5, ss. 1175-1184, Mar. 2013, doi: 10.1002/pola.26485.
- [61] J. Yuan ve B. Cheng, “A Strategy for Nonmigrating Highly Plasticized PVC”, *Sci Rep*, c. 7, sy 1, s. 9277, Ağu. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-10159-7.
- [62] T. Yoshioka, N. Saitoh, ve A. Okuwaki, “Temperature Dependence on the Activation Energy of Dechlorination in Thermal Degradation of Polyvinylchloride”, *Chemistry Letters*, c. 34, sy 1, ss. 70-71, Oca. 2005, doi: 10.1246/cl.2005.70.
- [63] T. Yoshioka, T. Akama, M. Uchida, ve A. Okuwaki, “Analysis of Two Stages Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) Using TG-MS”, *Chemistry Letters*, c. 29, sy 4, ss. 322-323, Nis. 2000, doi: 10.1246/cl.2000.322.
- [64] T. Yoshinaga *vd.*, “Alkaline dechlorination of poly(vinyl chloride) in organic solvents under mild conditions”, *Polymer Degradation and Stability*, c. 86, sy 3, ss. 541-547, Ara. 2004, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.06.008.
- [65] S. Moulay ve Z. Zeffouni, “Application of the Conant-Finkelstein Reaction to the Modification of PVC: Iodinated PVC”, *J Polym Res*, c. 13, sy 4, ss. 267-275, Ağu. 2006, doi: 10.1007/s10965-005-9034-6.
- [66] G. Martínez ve J. L. Millán, “New results on the influence of the nature of the nucleophile in the stereospecific modification of poly(vinyl chloride)”, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, c. 42, sy 23, ss. 6052-6060, Ara. 2004, doi: 10.1002/pola.20454.
- [67] M. Arslan, G. Acik, ve M. A. Tasdelen, “The emerging applications of click chemistry reactions in the modification of industrial polymers”, *Polym. Chem.*, c. 10, sy 28, ss. 3806-3821, 2019, doi: 10.1039/C9PY00510B.
- [68] C. Blomberg, *The Barbier Reaction and Related One-Step Processes*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [69] C.-J. Li ve W.-C. Zhang, “Unexpected Barbier–Grignard Allylation of Aldehydes with Magnesium in Water”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 120, sy 35, ss. 9102-9103, Eyl. 1998, doi: 10.1021/ja981020s.

- [70] W.-C. Zhang ve C.-J. Li, "Magnesium-Mediated Carbon–Carbon Bond Formation in Aqueous Media: Barbier–Grignard Allylation and Pinacol Coupling of Aldehydes", *J. Org. Chem.*, c. 64, sy 9, ss. 3230-3236, Nis. 1999, doi: 10.1021/jo982497p.
- [71] F. Zhou ve C.-J. Li, "The Barbier–Grignard-type arylation of aldehydes using unactivated aryl iodides in water", *Nat Commun*, c. 5, sy 1, s. 4254, Haz. 2014, doi: 10.1038/ncomms5254.
- [72] Y. Wen, G. Chen, S. Huang, Y. Tang, J. Yang, ve Y. Zhang, "The Barbier–Grignard-Type Arylation of Ketones and Unexpected Cross-Coupling of Phenolic Ketones using Unactivated Aryl Bromides", *Adv Synth Catal*, c. 358, sy 6, ss. 947-957, Mar. 2016, doi: 10.1002/adsc.201500743.
- [73] G. Molle ve P. Bauer, "The Barbier synthesis: a one-slip Grignard reaction?", *J. Am. Chem. Soc.*, c. 104, sy 12, ss. 3481-3487, Haz. 1982, doi: 10.1021/ja00376a039.
- [74] P. Bauer ve G. Molle, "The barbier reaction: No organometallic pathway in a one-step alternative grignard reaction.", *Tetrahedron Letters*, c. 19, sy 48, ss. 4853-4856, Oca. 1978, doi: 10.1016/S0040-4039(01)85751-8.
- [75] C.-J. Li, "Aqueous Barbier-Grignard type reaction: Scope, mechanism, and synthetic applications", *Tetrahedron*, c. 52, sy 16, ss. 5643-5668, Nis. 1996, doi: 10.1016/0040-4020(95)01056-4.
- [76] T. H. Chan, "Indium-Mediated Organometallic Reactions in Aqueous Media: The Nature of the Allylindium Intermediate", *J. Am. Chem. Soc.*, c. 121, sy 13, ss. 3228-3229, Nis. 1999, doi: 10.1021/ja984359n.
- [77] X.-L. Sun, D.-M. Liu, D. Tian, X.-Y. Zhang, W. Wu, ve W.-M. Wan, "The introduction of the Barbier reaction into polymer chemistry", *Nat Commun*, c. 8, sy 1, s. 1210, Eki. 2017, doi: 10.1038/s41467-017-01472-w.
- [78] M. Arslan, "The Aqueous Barbier Polycondensation of Biomass-Derived 5-Chloromethylfurfural: A Proof of Concept Study to Access Functional Polymers", *Macro Chemistry & Physics*, c. 219, sy 13, s. 1800087, Tem. 2018, doi: 10.1002/macp.201800087.
- [79] B. Guo, Z. Tang, ve L. Zhang, "Transport performance in novel elastomer nanocomposites: Mechanism, design and control", *Progress in Polymer Science*, c. 61, ss. 29-66, Eki. 2016, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.06.001.
- [80] N. Ten Brummelhuis, C. Diehl, ve H. Schlaad, "Thiol–Ene Modification of 1,2-Polybutadiene Using UV Light or Sunlight", *Macromolecules*, c. 41, sy 24, ss. 9946-9947, Ara. 2008, doi: 10.1021/ma802047w.
- [81] Y. Liu, Z. Tang, Y. Chen, C. Zhang, ve B. Guo, "Engineering of  $\beta$ -Hydroxyl Esters into Elastomer–Nanoparticle Interface toward Malleable, Robust, and Reprocessable Vitrimer Composites", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 10, sy 3, ss. 2992-3001, Oca. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b17465.

- [82] M. Arslan ve M. Tasdelen, "Polymer Nanocomposites via Click Chemistry Reactions", *Polymers*, c. 9, sy 10, s. 499, Eki. 2017, doi: 10.3390/polym9100499.
- [83] J. B. Williamson, S. E. Lewis, R. R. Johnson, I. M. Manning, ve F. A. Leibfarth, "C–H Functionalization of Commodity Polymers", *Angew Chem Int Ed*, c. 58, sy 26, ss. 8654-8668, Haz. 2019, doi: 10.1002/anie.201810970.
- [84] M. Arslan ve M. A. Tasdelen, "Click Chemistry in Macromolecular Design: Complex Architectures from Functional Polymers", *Chemistry Africa*, c. 2, sy 2, ss. 195-214, Haz. 2019, doi: 10.1007/s42250-018-0030-8.
- [85] M. Arslan, T. N. Gevrek, R. Sanyal, ve A. Sanyal, "Fabrication of poly(ethylene glycol)-based cyclodextrin containing hydrogels via thiol-ene click reaction", *European Polymer Journal*, c. 62, ss. 426-434, Oca. 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.08.018.
- [86] M. Arslan, D. Aydin, A. Degirmenci, A. Sanyal, ve R. Sanyal, "Embedding Well-Defined Responsive Hydrogels with Nanocontainers: Tunable Materials from Telechelic Polymers and Cyclodextrins", *ACS Omega*, c. 2, sy 10, ss. 6658-6667, Eki. 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00787.
- [87] M. Arslan, T. N. Gevrek, A. Sanyal, ve R. Sanyal, "Cyclodextrin mediated polymer coupling via thiol–maleimide conjugation: facile access to functionalizable hydrogels", *RSC Adv.*, c. 4, sy 101, ss. 57834-57841, 2014, doi: 10.1039/C4RA12408A.
- [88] H. T. Dedduwakumara, C. Barner-Kowollik, D. Dubal, ve N. R. B. Boase, "The Macromolecular Design of Poly(styrene-isoprene-styrene) (SIS) Copolymers Defines their Performance in Flexible Electrothermal Composite Heaters", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 16, sy 37, ss. 48810-48822, Eyl. 2024, doi: 10.1021/acsami.3c19541.
- [89] Z. Sun, Q. Huang, Y. Wang, L. Zhang, ve Y. Wu, "Structure and Properties of Silicone Rubber/Styrene–Butadiene Rubber Blends with in Situ Interface Coupling by Thiol-ene Click Reaction", *Ind. Eng. Chem. Res.*, c. 56, sy 6, ss. 1471-1477, Şub. 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.6b04146.
- [90] A. Brydon ve G. G. Cameron, "Chemical modification of unsaturated polymers", *Progress in Polymer Science*, c. 4, ss. 209-249, Oca. 1975, doi: 10.1016/0079-6700(75)90005-2.
- [91] S. Dadashi-Silab, S. Doran, ve Y. Yagci, "Photoinduced Electron Transfer Reactions for Macromolecular Syntheses", *Chem. Rev.*, c. 116, sy 17, ss. 10212-10275, Eyl. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00586.
- [92] H. Zhao vd., "Spatiotemporal control of polymer brush formation through photoinduced radical polymerization regulated by DMD light modulation", *Lab Chip*, c. 19, sy 16, ss. 2651-2662, 2019, doi: 10.1039/C9LC00419J.
- [93] W. Xi, H. Peng, A. Aguirre-Soto, C. J. Kloxin, J. W. Stansbury, ve C. N. Bowman, "Spatial and Temporal Control of Thiol-Michael Addition via Photocaged Superbase in Photopatterning and Two-Stage Polymer Networks Formation", *Macromolecules*, c. 47, sy 18, ss. 6159-6165, Eyl. 2014, doi: 10.1021/ma501366f.

- [94] A. Berthold, K. Sagar, ve S. Ndoni, "Patterned Hydrophilization of Nanoporous 1,2-PB by Thiol-ene Photochemistry", *Macromol. Rapid Commun.*, c. 32, sy 16, ss. 1259-1263, Ağu. 2011, doi: 10.1002/marc.201100243.
- [95] T. Manouras ve P. Argitis, "High Sensitivity Resists for EUV Lithography: A Review of Material Design Strategies and Performance Results", *Nanomaterials*, c. 10, sy 8, s. 1593, Ağu. 2020, doi: 10.3390/nano10081593.
- [96] S. Paik vd., "Near-field sub-diffraction photolithography with an elastomeric photomask", *Nat Commun*, c. 11, sy 1, s. 805, Şub. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-14439-1.
- [97] J. Xu ve C. Boyer, "Visible Light Photocatalytic Thiol-Ene Reaction: An Elegant Approach for Fast Polymer Postfunctionalization and Step-Growth Polymerization", *Macromolecules*, c. 48, sy 3, ss. 520-529, Şub. 2015, doi: 10.1021/ma502460t.
- [98] M. Tian, H. Yan, H. Sun, L. Zhang, ve N. Ning, "Largely improved electromechanical properties of thermoplastic dielectric elastomers by grafting carboxyl onto SBS through thiol-ene click chemistry", *RSC Adv.*, c. 6, sy 98, ss. 96190-96195, 2016, doi: 10.1039/C6RA17871E.
- [99] M. Fréneau ve N. Hoffmann, "The Paternò-Büchi reaction—Mechanisms and application to organic synthesis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, c. 33, ss. 83-108, Ara. 2017, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.10.002.
- [100] M. D'Auria, "The Paternò-Büchi reaction –a comprehensive review", *Photochem Photobiol Sci*, c. 18, sy 10, ss. 2297-2362, Eki. 2019, doi: 10.1039/c9pp00148d.
- [101] T. Junkers, "[2+2] Photo-cycloadditions for polymer modification and surface decoration", *European Polymer Journal*, c. 62, ss. 273-280, Oca. 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.08.005.
- [102] G. Delaittre, N. K. Guimard, ve C. Barner-Kowollik, "Cycloadditions in Modern Polymer Chemistry", *Acc. Chem. Res.*, c. 48, sy 5, ss. 1296-1307, May. 2015, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00075.
- [103] M. A. Tasdelen, B. Kiskan, ve Y. Yagci, "Externally stimulated click reactions for macromolecular syntheses", *Progress in Polymer Science*, c. 52, ss. 19-78, Oca. 2016, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2015.09.003.
- [104] M. A. Tasdelen ve Y. Yagci, "Light-Induced Click Reactions", *Angew Chem Int Ed*, c. 52, sy 23, ss. 5930-5938, Haz. 2013, doi: 10.1002/anie.201208741.
- [105] N. Cengiz, T. N. Gevrek, R. Sanyal, ve A. Sanyal, "Fabrication of Patterned Hydrogel Interfaces: Exploiting the Maleimide Group as a Dual Purpose Handle for Cross-Linking and Bioconjugation", *Bioconjugate Chem.*, c. 31, sy 5, ss. 1382-1391, May. 2020, doi: 10.1021/acs.bioconjchem.0c00108.

- [106] M. Conradi ve T. Junkers, "Photoinduced Conjugation of Aldehyde Functional Polymers with Olefins via [2 + 2]-Cycloaddition", *Macromolecules*, c. 44, sy 20, ss. 7969-7976, Eki. 2011, doi: 10.1021/ma2017748.
- [107] A. Nehrings, H. Scharf, ve J. Runsink, "Photochemical Synthesis of an L -Erythrose Building Block and Its use in the Preparation of Methyl 2,3, O -Isopropylidene-β- L -apio- L -furanoside", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, c. 24, sy 10, ss. 877-878, Eki. 1985, doi: 10.1002/anie.198508771.
- [108] W. Adam ve V. Stegmann, "Hydroxy-Group Directivity in the Regioselective and Diastereoselective [2+2] Photocycloaddition (Paternò-Büchi Reaction) of Aromatic Carbonyl Compounds to Chiral and Achiral Allylic Substrates: The Preparation of Oxetanes with up to Three Stereogenic Centers as Synthetic Building Blocks", *Synthesis*, c. 112, sy 08, s. s-2001-15070, Eyl. 2004, doi: 10.1055/s-2001-15070.
- [109] A. G. Griesbeck ve S. Bondock, "Photocycloaddition of 5-Methoxyoxazoles to Aldehydes and  $\alpha$ -Keto Esters: A Comprehensive View on Stereoselectivity, Triplet Biradical Conformations, and Synthetic Applications of Paternò-Büchi Adducts", *Aust. J. Chem.*, c. 61, sy 8, s. 573, 2008, doi: 10.1071/CH08168.
- [110] A. G. Griesbeck ve S. Stadtmüller, "Regio- und stereoselektive Photocycloadditionen aromatischer Aldehyde an Furan und 2,3-Dihydrofuran", *Chem. Ber.*, c. 123, sy 2, ss. 357-362, Şub. 1990, doi: 10.1002/cber.19901230222.
- [111] M. D'Auria ve R. Racioppi, "Concepts of Stereoselective Photochemistry and a Case Study: the Paterno-Buchi Reaction", *Current Organic Chemistry*, c. 13, sy 9, ss. 939-954, Haz. 2009, doi: 10.2174/138527209788452126.
- [112] M. Conradi, G. Ramakers, ve T. Junkers, "UV-Induced [2+2] Grafting-To Reactions for Polymer Modification of Cellulose", *Macromol. Rapid Commun.*, c. 37, sy 2, ss. 174-180, Oca. 2016, doi: 10.1002/marc.201500484.
- [113] H. S. Jung *vd.*, "Overcoming the Limits of Hypoxia in Photodynamic Therapy: A Carbonic Anhydrase IX-Targeted Approach", *J. Am. Chem. Soc.*, c. 139, sy 22, ss. 7595-7602, Haz. 2017, doi: 10.1021/jacs.7b02396.
- [114] F. Camps, J. Coll, A. Messegueur, ve M. A. Pericàs, "A Simple Method for Preparation of Aryl 2,2,2-Trifluoroethyl Ethers", *Synthesis*, c. 1980, sy 09, ss. 727-728, 1980, doi: 10.1055/s-1980-29190.
- [115] S. M. H. Bukhari, S. Khan, M. Rehanullah, ve N. M. Ranjha, "Synthesis and Characterization of Chemically Cross-Linked Acrylic Acid/Gelatin Hydrogels: Effect of pH and Composition on Swelling and Drug Release", *International Journal of Polymer Science*, c. 2015, sy 1, s. 187961, 2015, doi: 10.1155/2015/187961.
- [116] "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 15 Volume Set, 4th Edition | Wiley", Wiley.com. Erişim: 26 Mayıs 2025. [Çevrimiçi]. Erişim adresi: <https://www.wiley.com/en-us/Encyclopedia+of+Polymer+Science+and+Technology%2C+15+Volume+Set%2C+4th+Edition-p-9781118633892>

- [117] H. Shechter ve J. F. Helling, “Ferrocenyl and 1,1’-Ferrocenylene Grignard Reagents<sup>1a</sup>”, *J. Org. Chem.*, c. 26, sy 4, ss. 1034-1037, Nis. 1961, doi: 10.1021/jo01063a013.
- [118] C. E. Teerlinck ve W. J. Bowyer, “Reactivity of Magnesium Surfaces during the Formation of Grignard Reagents”, *J. Org. Chem.*, c. 61, sy 3, ss. 1059-1064, Oca. 1996, doi: 10.1021/jo951626o.
- [119] G. Cravotto, A. Procopio, M. Oliverio, L. Orio, ve D. Carnaroglio, “Simple sonochemical protocols for fast and reproducible Grignard reactions”, *Green Chem.*, c. 13, sy 10, s. 2806, 2011, doi: 10.1039/c1gc15756f.
- [120] P. Jia, L. Hu, X. Yang, M. Zhang, Q. Shang, ve Y. Zhou, “Internally plasticized PVC materials via covalent attachment of aminated tung oil methyl ester”, *RSC Adv.*, c. 7, sy 48, ss. 30101-30108, 2017, doi: 10.1039/C7RA04386D.
- [121] P. Jia, M. Zhang, L. Hu, R. Wang, C. Sun, ve Y. Zhou, “Cardanol Groups Grafted on Poly(vinyl chloride)—Synthesis, Performance and Plasticization Mechanism”, *Polymers*, c. 9, sy 11, s. 621, Kas. 2017, doi: 10.3390/polym9110621.
- [122] K. W. Lee, J. W. Chung, ve S.-Y. Kwak, “Structurally Enhanced Self-Plasticization of Poly(vinyl chloride) via Click Grafting of Hyperbranched Polyglycerol”, *Macromol. Rapid Commun.*, c. 37, sy 24, ss. 2045-2051, Ara. 2016, doi: 10.1002/marc.201600533.
- [123] L. Lu, S. Kumagai, T. Kameda, L. Luo, ve T. Yoshioka, “Degradation of PVC waste into a flexible polymer by chemical modification using DINP moieties”, *RSC Adv.*, c. 9, sy 49, ss. 28870-28875, 2019, doi: 10.1039/C9RA05081G.
- [124] B. R. Kammari, N. K. Bejjanki, ve N. Kommu, “Total synthesis of decytosporides A, B and a formal synthesis of aspergillide A starting from d-mannitol via tandem/domino reactions by Grubb’s catalysts”, *Tetrahedron: Asymmetry*, c. 26, sy 5-6, ss. 296-303, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.tetasy.2015.01.014.
- [125] J. Gorzynski Smith, “Synthetically Useful Reactions of Epoxides”, *Synthesis*, c. 1984, sy 08, ss. 629-656, 1984, doi: 10.1055/s-1984-30921.
- [126] K. Kokubo, H. Yamaguchi, T. Kawamoto, ve T. Oshima, “Substituent Effects on the Stereochemistry in the [2 + 2] Photocycloaddition Reaction of Homobenzoquinone Derivative with Various Substituted Alkenes and Alkynes”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 124, sy 30, ss. 8912-8921, Tem. 2002, doi: 10.1021/ja025593n.
- [127] J. M. Hoyt, V. A. Schmidt, A. M. Tondreau, ve P. J. Chirik, “Iron-catalyzed intermolecular [2+2] cycloadditions of unactivated alkenes”, *Science*, c. 349, sy 6251, ss. 960-963, Ağu. 2015, doi: 10.1126/science.aac7440.
- [128] M. D’Auria ve R. Racioppi, “Oxetane Synthesis through the Paternò-Büchi Reaction”, *Molecules*, c. 18, sy 9, Art. sy 9, Eyl. 2013, doi: 10.3390/molecules180911384.
- [129] B. Pintér, F. De Proft, T. Veszprémi, ve P. Geerlings, “Regioselectivity in the [2 + 2] cyclo-addition reaction of triplet carbonyl compounds to substituted alkenes (Paterno-

Büchi reaction): A spin-polarized conceptual DFT approach”, *J Chem Sci*, c. 117, sy 5, ss. 561-571, Eyl. 2005, doi: 10.1007/BF02708363.

- [130] H. Tan ve K. G. Marra, “Injectable, Biodegradable Hydrogels for Tissue Engineering Applications”, *Materials*, c. 3, sy 3, Art. sy 3, Mar. 2010, doi: 10.3390/ma3031746.



## ÖZGEÇMİŞ

İlk ve ortaöğrenimini İstanbul'un Üsküdar ilçesinde tamamladı. 2002–2006 yılları arasında Üsküdar Cumhuriyet Lisesi'nde yabancı dil ağırlıklı fen eğitimi aldı. Tam burslu olarak kazandığı Fatih Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya (İngilizce) Bölümü'nden 2011 yılında mezun oldu. 2011–2014 yılları arasında Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde (İngilizce) tezli yüksek lisans yaptı.

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

R. Arslan, M. Atilla Tasdelen, and M. Arslan, “Covalent modification of poly(vinyl chloride) via organometallic Barbier reaction,” *European Polymer Journal*, vol. 177, p. 111475, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111475.

M. Arslan, O. Ceylan, R. Arslan, and M. A. Tasdelen, “Facile UV-induced covalent modification and crosslinking of styrene–isoprene–styrene copolymer *via* Paterno–Büchi [2 + 2] photocycloaddition,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 15, pp. 8585–8593, 2021, doi: 10.1039/D1RA00033K.