MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İYONİK SIVI DESTEKLİ PVDF POLİELEKTROLİTLERİN KONTROLLÜ POLİMERİZASYON İLE HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

BURAK BEKDAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Polimer Bilimi ve
Teknolojisi Anabilim Dalı
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

EŞ-DANIŞMAN
Doç. Dr. Burcu OKTAY

İSTANBUL, 2021

MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES IN PURE AND APPLIED SCIENCES

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF IONIC LIQUID SUPPORTED PVDF POLYELECTROLYTS BY CONTROLLED POLYMERIZATION

BURAK BEKDAŞ

MASTER THESIS

Department of Polymer Science and Technology

Thesis Supervisor
Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

Thesis CO- Supervisor
Assoc. Prof.Dr. Burcu OKTAY

ISTANBUL, 2021

TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Yüksek Lisans Programında gerçekleştirilmiş ve Marmara Üniversitesi BAPKO FEN-C-YLP-100719-0246 proje kapsamında desteklenmiştir.

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını bir an olsun esirgemeyen, bilimsel açıdan gelişmeme katkıda bulunan tez danışmanlarım Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN'a ve Doç. Dr. Burcu OKTAY'a,

Laboratuvar çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI'ya,

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen tüm laboratuvar arkadaşlarıma,

Ayrıca maddi ve manevi destekleri ile bugünlere gelmemi sağlayan sevgili aileme saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

EKİM 2021 **Burak BEKDAŞ**

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR……..i
İÇİNDEKİLER……ii
ÖZET……....v
ABSTRACT……....vi
SEMBOLLER……....vii
KISALTMALAR.....viii
ŞEKİL LİSTESİ……..ix
TABLO LİSTESİ……xi
1. GİRİŞ……....1
1.1. İyonik Sıvılar ……...1
1.2. İyonik Sıvıların Tarihsel Gelişimi……....3
1.3. İyonik Sıvıların Sentezi……....5
1.4. İyonik Sıvıların Özellikleri……...7
1.4.1. Erime noktası……7
1.4.2. Buhar basıncı……..9
1.4.3. Termal kararlılık……9
1.4.4. Viskozite……..10
1.4.5. İletkenlik ve elektrokimyasal pencere (EW)……....11
1.4.6. Yoğunluk……..12
1.4.7. Polarite……12
1.5. İyonik Sıvıların Uygulama Alanları……...12
1.6. Polielektrolitler ……..13
1.6.1. Özel polielektrolit sınıfı poli(iyonik sıvı)lar……14
1.6.2. Poli(iyonik sıvı)ların sentezi……14
1.6.3. Poli(iyonik sıvı)ların uygulamaları…….……17
1.6.4. Polielektrolit sentezinde kullanılan PVDF/PVDF-HFP'nin özellikleri……17
1.7. Nanofiber……...18
1.7.1. Elektrospinning yöntemi……..18
1.7.1.1. Elektrosipinning parametreleri……..19

1.8. Kontrollü/Canlı Radikal Polimerizasyonu ……22
1.8.1. Kontrollü/Canlı Radikal Polimerizasyonun temel kavramları…….23
1.8.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)……..…23
1.8.3. ATRP mekanizması……24
1.8.4. ATRP bileşenleri…….……25
1.8.5. ATRP kinetiği…….29
2. MATERYAL VE YÖNTEM……..…30
2.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar……...30
2.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon Metodları…….34
2.3. Deneysel Çalışmalar……...36
2.3.1. Birinci Bölüm Çalışmaları……36
2.3.1.1. PVDF-HFP nanofiberlerin hazırlanması……...37
2.3.1.2. PEGA-İmidazol (PEGA-İm) monomerin hazırlanması…….38
2.3.1.3. PVDF-HFP Yüzeyinde ATRP ile PEGA-İm Sentezi…….38
2.3.1.4. Hidroksillenmiş PVDF-HFP (PVDF-HFP-OH)'lerin hazırlanması…….39
2.3.1.5. PVDF-HFP-OH üzerine ATRP başlatıcısının bağlanması…….....….40
2.3.1.6. PVDF-HFP-aşı-PGMA'nın ATRP ile sentezi…….……..41
2.3.2. İkinci Bölüm Çalışmaları……..…….....43
2.3.2.1. Tiyol fonksiyonel PVDF-HFP (PVDF-HFP-SH) sentezi……...43
2.3.2.2. Allil fonksiyonel poli(glisidil metakrilat) (Allil-PGMA) sentezi……..44
2.3.2.3. Reaktif elektrospinning ile nanofiberlerin hazırlanması……...….45
2.3.2.4. PVDF-HFP-aşı-PGMA nanofiberlerin imidazol ile modifikasyonu…….46
2.3.2.5. İyonik sıvı destekli PVDF-HFP-aşı-PGMA polielektrolitlerin hazırlanması
…….46
3. BULGULAR VE TARTIŞMA……..…47
3.1. Birinci Bölüm İçerisindeki Karakterizasyon Çalışmaları..……47
3.1.1. PEGA-İm ve PVDF-HFP-aşı-PEGA-İm'in yapısal karakterizasyonu……....47
3.1.2. PVDF-HFP nanofiberlerin morfolojik analizleri…….49
3.1.3. PVDF-HFP-OH ve PVDF-HFP-Br Yapısal Analizi……...51
3.1.4. PVDF-HFP-aşı-PGMA'nın yapısal analizi……..52
3.2. İkinci Bölüm İçerisindeki Karakterizasyon Çalışmaları…….54
3.2.1. Allil-PGMA yapısal analizi…….54

3.2.2. PVDF-SH yapısal analizi…….54
3.2.3. Reaktif elektrospining ile hazırlanan nanofiberin karakterizasyonu……55
3.2.3.1. PVDF-HFP-aşı-PGMA yapısal analizi……...……..55
3.2.3.2. PVDF-HFP-aşı-İm ve Kuaternize PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm'in yapısal analizi……...……56
3.2.3.3. PVDF-HFP-aşı-PGMA ve PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm'in morfolojik analizi……..…….57
4. SONUÇLAR……...60
KAYNAKLAR……...…62
EKLER……...70
ÖZGEÇMİŞ……...74

ÖZET

İyonik Sıvı Destekli PVDF Polielektrolitlerin Kontrollü Polimerizasyonla Hazırlanması ve Karakterizasyonu

İyonik sıvılar, büyük organik katyonlar ve zayıf koordine edici inorganik veya organik anyonlardan oluşan ve 100 °C'nin altında erime noktaları sergileyen tuzlardır. İyonik sıvıları elektrolit uygulamaları için çekici kılan özellikleri, anyon ve katyonların değiştirilerek yüksek iletkenlik, termal stabilite ve düşük yanıcılık gibi özellikleri aynı anda taşıyarak güvenli üretimine imkân sağlamasından kaynaklanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, iyonik sıvı destekli poli(viniliden florür-ko-heksafloropropilen) (PVDF-HFP) nanofiberlerin kontrollü polimerizasyon metodu kullanılarak hazırlanması ve karakterizasyonu hedeflenmiştir. Bu amaçla hem nanofiber yüzeyine modifikasyon hem de yüzeyden modifikasyon ile ilgili denemeler yapıldı.

Bu tez çalışması iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan PVDF-HFP çözeltileri ile belirli parametreler seçilerek optimizasyon işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra seçilen optimum fiber üzerinden yüzeyde başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile hazırlanan poli(etilen glikol) diakrilat-İmidazol (PEGA-İm) monomerinin kontrollü polimerizasyonu gerçekleştirildi. Aynı zamanda glisidil metakrilat (GMA) monomeri ile hazırlanan makro PVDF-HFP başlatıcı ile ATRP çalışmaları da gerçekleştirildi.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise tiyol fonksiyonel PVDF-HFP ile iyi tanımlanmış allil fonksiyonel poli(glisidil metakrilat) polimerleri sentezlendi ve tiyol-en klik reaksiyonu ile reaktif elektrospinning tekniğini kullanılarak nanofiber hazırlanarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Daha sonra elde edilen nanofiber yapılar üzerinde imidazol grupları bağlandı ve ultrasonikasyon işlemiyle halojenür grup içeren iyodoetan ile reaksiyona sokularak imidazol grupları kuaternize edildi. Aynı zamanda hazırlanan nanofiberler kuarternizasyon öncesi ve sonrasında morfolojik yapıları SEM ile karakterize edildi.

ABSTRACT

Preparation and Characterization of Ionic Liquid Supported PVDF Polyelectrolytes by Controlled Polymerization

Ionic liquids are salts composed of large organic cations and poorly coordinating inorganic or organic anions and exhibit melting points below 100 °C. The features that make ionic liquids attractive for electrolyte applications are that they enable safe production by changing anions and cations, while simultaneously carrying properties such as high conductivity, thermal stability and low flammability.

In this thesis, it was aimed to prepare and characterize ionic liquid supported poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) nanofibers using the controlled polymerization method. For this purpose, experiments were carried out on both nanofiber modification to surface and from surface.

This thesis work consists of two parts. In the first part, the optimization process was carried out by selecting certain parameters with PVDF-HFP solutions prepared at different concentrations. Then, controlled polymerization of poly(ethylene glycol) diacrylate-Imidazole (PEGA-Im) monomer prepared by surface initiated atom transfer radical polymerization (ATRP) over the selected optimum fiber was performed. At the same time, ATRP studies were performed with the macro PVDF-HFP initiator prepared with glycidyl methacrylate (GMA) monomer.

In the second part of the study, well-defined allyl functional poly(glycidyl methacrylate) polymers were synthesized with thiol functional PVDF-HFP and characterization studies were carried out by preparing nanofibers using the reactive electrospinning technique with thiol-en click reaction. Then, imidazole groups were attached on the obtained nanofiber structures and imidazole groups were quaternized by reacting with iodoethane containing halide groups by ultrasonication. At the same time, the morphological structures of the prepared nanofibers were characterized by SEM before and after quaternization.

SEMBOLLER

cm: santimetre

DPn: Polimerizasyon derecesi

g: gram

Mn: Sayıca ortalama molekül ağırlığı

mPa: megapascal

mS: milisiemens

Mw: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı

s: saniye

S: Siemens

T: sıcaklık

Tg: Camsı geçiş sıcaklığı

V: volt

Vc: kritik voltaj

ε: dielektrik sabiti

KISALTMALAR

ATRP: Atomik Transfer Radikal Polimerizasyonu

BIBB: α-Bromoizobütiril bromür

Bpy: Bipridin

CLRP: Kontrollü/Canlı Radikal Polimerizasyon

DMF: Dimetilformamid

DMSO: Dimetil sülfoksit

EtOH: Etanol

FT-IR: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

GMA: Glisidil metakrilat

İm: İmidazol

MeOH: Metanol

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

PE: Polielektrolit

PEGDA: Poli(etilen glikol) diakrilat

PMDETA: N,N,N’,N’’,N’’-Pentametildietilentriamin

PVDF-HFP: Poli(viniliden florür-ko-heksafloropropilen)

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

TEA: Trietilamin

THF: Tetrahidrofuran

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA

Şekil 1.1. İnorganik tuz (ör.NaCl) (A) ve iyonik sıvı (B)'nın yapısal gösterimi……2
Şekil 1.2. Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvı sistemleri……..……2
Şekil 1.3. İyonik sıvıların nesilsel olarak sınıflandırılması ve özelliklerinin gösterimi…..4
Şekil 1.4. İmidazolyum bazlı iyonik sıvıların sentezinin genel prosedürü…….6
Şekil 1.5. Laboratuvar ölçekli iyonik sıvı sentezinin gösterimi…….7
Şekil 1.6. C_nMIX (C_nMIM = 1-alkil-3-metilimdazolium, X^- = BF_4^-, PF_6^-, Cl^-) için alkil zincirinde karbon sayısı ile Tm değişimi……9
Şekil 1.7. İyonik sıvıların uygulamaları……...12
Şekil 1.8. Poli(iyonik sıvı)ların genel sentez yolları…….15
Şekil 1.9. Kimyasal modifikasyon ile poli(iyonik sıvı) sentezi ……16
Şekil 1.10. PVDF-HFP ko-polimerinin sentez gösterimi…….17
Şekil 1.11. Elektrospinning düzeneğinin şematik gösterimi……19
Şekil 1.12. Kontrollü polimerizasyon ile elde edilen moleküler yapı örnekleri……..22
Şekil 1.13. Geçiş metali katalizli ATRP mekanizması…….24
Şekil 1.14. ATRP'nin ayrıntılı mekanizması……...24
Şekil 1.15. ATRP ile (ko)polimerize edilen bazı monomerler……..…26
Şekil 1.16. ATRP başlatıcıları…….….27
Şekil 1.17. ATRP'de kullanılan bazı ligandlar ……28
Şekil 2.1. Elektrospin cihazı görünümü…….……..35
Şekil 2.2. Glove box görünümü……...35
Şekil 2.3. PVDF-HFP elektrospin prosesinin şematik gösterimi……37
Şekil 2.4. PEGA-İm monomer sentez şeması…….38
Şekil 2.5. PVDF-HFP-aşı-PEGA-İm sentez şeması……39
Şekil 2.6. PVDF-HFP-OH sentez şeması……39
Şekil 2.7. (a) Alkali ile tepkime öncesi PVDF-HFP ve (b) alkali ile tepkime sonrası PVDF-HFP-OH……...40
Şekil 2.8. PVDF-HFP-Br ATRP başlatıcı sentez şeması…….……40
Şekil 2.9. Makro başlatıcı PVDF-HFP-Br……41
Şekil 2.10. PVDF-HFP-aşı-PGMA sentez gösterimi……...42
Şekil 2.11. PVDF-HFP-aşı-PGMA……..……42

Şekil 2.12. PVDF-aşı-PGMA'nın DMSO'daki çözünürlük denemesi……42
Şekil 2.13. PVDF-HFP-SH sentez gösterimi……..……..43
Şekil 2.14. PVDF-HFP-SH……..43
Şekil 2.15. Allil-PGMA sentezi……...44
Şekil 2.16. PVDF-HFP-aşı-PGMA sentezi gösterimi……..45
Şekil 2.17. PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm sentez gösterimi……46
Şekil 2.18. Kuaternize PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm sentez gösterimi……..46
Şekil 3.1. (a) İmidazol, (b) PEGDA ve (c) PEGA-İm FT-IR spektrumları…….47
Şekil 3.2. PEGA-İm monomer ^{1}H-NMR spektrumu……48
Şekil 3.3. (a) PVDF-HFP, (b) PEGA-İm, (c) PVDF-HFP-aşı-PEGA-İm FT-IR spektrumları……49
Şekil 3.4. (a) PVDF-HFP_1, (b) PVDF-HFP_3, (c) PVDF-HFP_5 ve (d) PVDF-HFP_7 örneklerine ait SEM görüntüleri……49
Şekil 3.5. PVDF-HFP_5'in SEM-EDX sonuçları……..50
Şekil 3.6. PVDF-HFP_5-aşı-PEGA-İm'ün SEM-EDX sonuçları……..51
Şekil 3.7. (a) PVDF-HFP, (b) PVDF-HFP-OH, (c) PVDF-HFP-Br FT-IR spektrumları…….52
Şekil 3.8. PVDF-HFP-aşı-PGMA ^{1}H-NMR spektrumu……..….53
Şekil 3.9. (a) GMA, (b) PVDF-HFP-Br ve (c) PVDF-HFP-aşı-PGMA FT-IR spektrumu……53
Şekil 3.10. (a) Allil bromür, (b) GMA, (c) Allil-PGMA FT-IR spektrumları……54
Şekil 3.11. (a) PVDF-HFP, (b) PVDF-HFP-OH, (c) PVDF-HFP-SH FT-IR spektrumları…….55
Şekil 3.12.(a) Allil-PGMA, (b) PVDF-HFP-SH, (c) PVDF-HFP-aşı-PGMA FT-IR spektrumları…….56
Şekil 3.13. (a) PVDF-HFP-aşı-PGMA, (b) PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm, (c) Kuaternize PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm FT-IR spektrumları……..57
Şekil 3.14. PVDF-HFP-aşı-PGMA nanofiberin 6500 büyütmede SEM görüntüsü…….57
Şekil 3.15. İmidazol modifiye PVDF-HFP aşı-PGMA nanofiberin 6500 büyütmede SEM görüntüsü……58
Şekil 3.16. PVDF-HFP-aşı-PGMA'nın SEM EDX sonuçları…….59
Şekil 3.17. PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm'in SEM EDX sonuçları……..59

TABLO LİSTESİ

SAYFA

Tablo 1.1. Farklı anyonların imidazolyum tuzlarının Tm değerlerine etkisi……..…8
Tablo 1.2. Çeşitli klorürlerin Tm değerleri……8
Tablo 1.3. 1-alkil-3-metilimidazolyum bazlı bazı iyonik sıvıların termal stabiliteleri.....10
Tablo 2.1. Elektrospin Parametreleri…….…..37
Tablo 2.2. ATRP formülasyon tablosu……....38
Tablo 2.3. ATRP formülasyon tablosu……....41
Tablo 2.4. ATRP formülasyon tablosu……....44

1.GİRİŞ

Taşınabilir elektronik cihazlara olan talebin artması uzun ömürlü, yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek güvenlikli enerji depolama malzemelerinin gelişimine olanak sağlamıştır. Bu nedenle iyi elektrot/elektrolit teması sağlama yeteneği gibi üstün özelliklere sahip, esnek ince filmler olarak kolayca üretilebilen polimer esaslı elektrolit malzemeler bu alanlardaki uygulamalarda kullanılmaktadır.

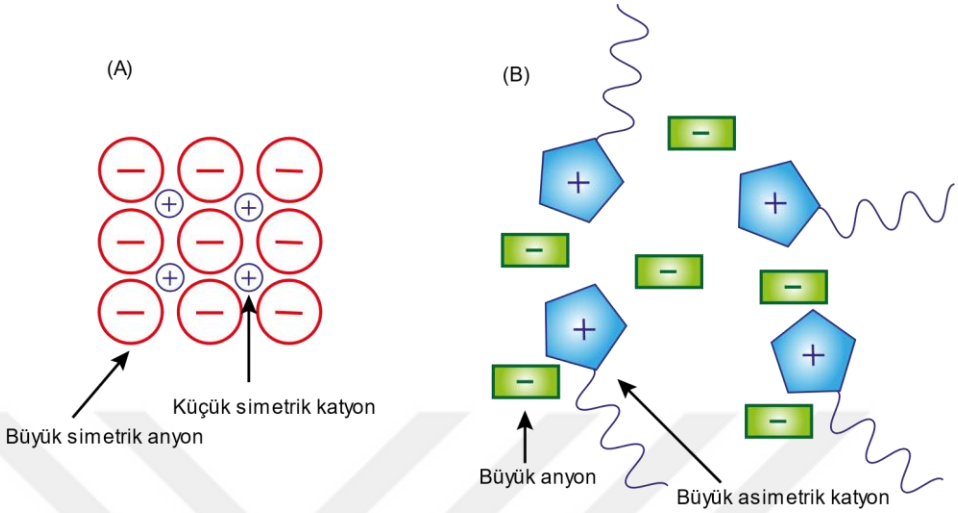
İyonik sıvılar, yüksek iyonik iletkenlik ve geniş bir elektrokimyasal kararlılık penceresi ile ihmal edilebilir buhar basıncı, iyi termal kararlılık ve yanmazlık gibi benzersiz özelliklere sahip oda sıcaklığında erimiş tuzlardır. İyonik sıvıları polimer elektrolitlerle birleştirmek, geliştirilmiş güvenlik ve daha yüksek çalışma sıcaklığı aralığı ile yeni uygulamalara olanak sunmaktadır. Örneğin pillerde kullanılan organik çözücüler veya polimer elektrolit membranlı yakıt hücrelerinde kullanılan su gibi geleneksel çözücü ortamları, uçucu özellik sergilediklerinden termal olarak ortamların performansını düşürmektedir. "Yeşil çözücüler" olarak geniş çapta tanıtılan İyonik sıvılar, benzersiz özellikleri nedeniyle, lityum iyon piller, yakıt hücreleri, güneş pilleri dahil elektrokimyasal cihazlarda uygulama için potansiyel elektrolitler olarak araştırılmıştır.

İyonik sıvıların elektrolit olarak kullanımı hedeflenerek yapılan çalışmaların çoğu doping işlemine dayanmaktadır ve fiziksel etkileşimler söz konusu olmaktadır. Bu tez çalışmasında, imidazol esaslı iyonik sıvıların PVDF-HFP yüzeylere kimyasal olarak bağlanması ile yapısal olarak daha kararlı polielektrolitlerin hazırlanması amaçlanmıştır. Bu tez çalışması ile yüksek performanslı ve dayanımlı polielektrolitler hazırlanarak ileride yapılacak olan araştırmalara altyapı oluşturulması hedeflenmektedir.

1.1. İyonik Sıvılar

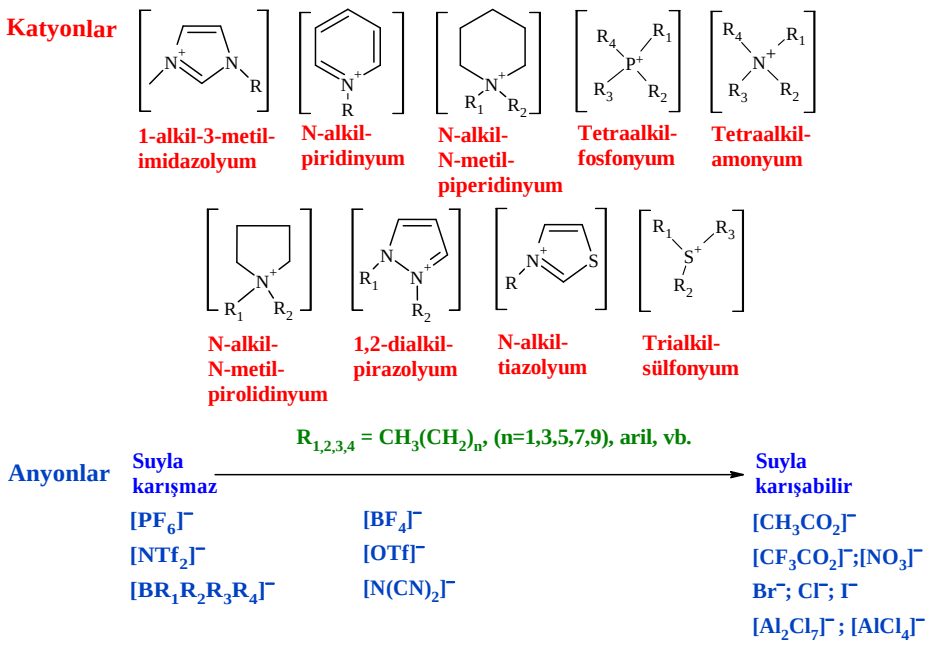
İyonik sıvılar, yüksek hacimli asimetrik katyonlar ve kristal kafesi dengesizleştiren zayıf şekilde koordine edici anyonlar içeren, 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sıvı olan erimiş tuzlardır [1]. İyonik sıvılar, sıkı bir şekilde paketlenmiş yapıları ve güçlü iyonik etkileşimleri nedeniyle son derece yüksek sıcaklıklarda (>800 °C) eriyen sodyum klorür gibi diğer tuzlardan ayrılmaktadır.

Tipik bir iyonik sıvı ile tipik bir inorganik tuzun (ör. NaCl) yapısal karşılaştırılması Şekil 1.1'de verilmiştir. Bir iyonik sıvının daha düşük erime noktası (Tm) değerine sahip olması, iyonlarının hacimli ve asimetrik yapısından kaynaklanmaktadır [2].



Şekil 1.1. İnorganik tuz (ör.NaCl) (A) ve iyonik sıvı (B)'nın yapısal gösterimi

İyonik sıvıların fizikokimyasal özellikleri, çeşitli anyon ve katyonların hedeflenen kimyasal özellikleri yerine getirmek üzere uygun şekilde seçilmesiyle planlanabilir [3]. Şekil 1.2'de iyonik sıvı sentezinde yaygın olarak kullanılan bazı iyonlar verilmiştir [4]. Olası iyonik sıvı kombinasyonlarının sayısı ~10^{18}'dir [1].



Şekil 1.2. Yaygın olarak kullanılan bazı iyonik sıvı sistemleri [5]

Günlük ve endüstriyel faaliyetlerde yaygın olarak kullanılan organik çözücüler, yapıları nedeniyle genellikle uçucudur ve bu da alevlenme ile kirlilik riskini büyük ölçüde arttırmaktadır [6]. Bu sorunların üstesinden gelmek için birçok uygulamada organik çözücülerin yerine alternatif olarak tercih edilen iyonik sıvıların önemli özellikleri aşağıda verilmiştir:

- Birim hacim başına çok sayıda hareketli iyonun mevcudiyeti nedeniyle yüksek iyonik iletkenlik.
- Yüksek termal iletkenlik ve ısı kapasitesi.
- Yüksek polarite ve termal kararlılık.
- Düşük Tm değeri (T <100 °C).
- Güçlü iyon-iyon etkileşimi nedeniyle düşük buhar basıncı. Daha az kirletici ve kolayca geri dönüştürülebilir.
- Yüksek alev direnci veya alev geciktirme.
- İyonik sıvı oluşturabilen çok sayıda organik katyon ve inorganik/organik anyon bulunması ile istenilen özelliklere sahip birçok iyonik sıvı tasarlama imkanı [7].

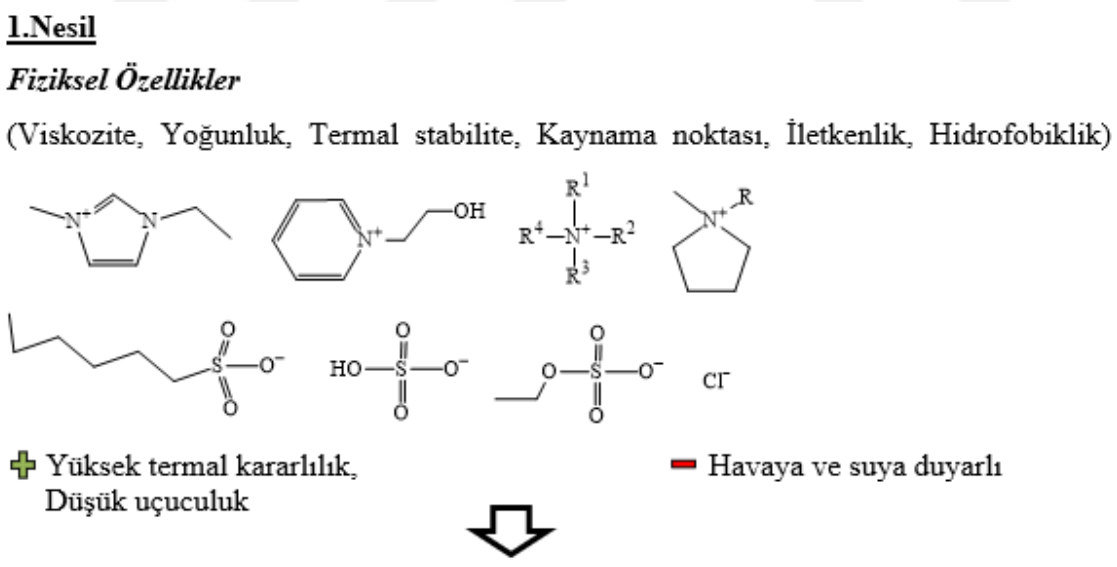
1.2. İyonik Sıvıların Tarihsel Gelişimi

İyonik sıvı ile ilgili ilk yayın, etilamonyum nitratın ([$EtNH_3$][NO_3]; Tm değeri 13-14 °C) fiziksel özelliklerini gözlemleyen Paul Walden [8] tarafından 1914'te yapılmıştır. Yeni bir malzeme sınıfının bu keşfi o zamanlar çok fazla ilgi çekmese de bugün genellikle iyonik sıvılar alanının başlangıç noktası olarak kabul edilmektedir [5]. İyonik sıvılar, yapısı ve kimyasal özelliklerine göre genel olarak Şekil 1.3'teki gibi üç nesil olarak sınıflandırılmıştır [9], [10].

Birinci nesil, belirli fiziksel özelliklere (Tm, yoğunluk, viskozite, termal stabilite, hidrofiliklik ve kırılma indisi) sahip bir ürün elde etmek için 1,3-dialkil imidazolyum veya 1-alkilpiridinyum gibi büyük hacimli katyonların ve çoğunlukla halojen alüminata (Al^{+3}) dayalı anyon yapılarının seçildiği iyonik sıvıları içerir. Bu neslin dezavantajı, hava ve suya duyarlı olmasıdır [11], [12].

İkinci nesil, seçilen fiziksel özelliklerle birleştirilmiş, istenen kimyasal özelliklere sahip iyonik sıvılardan oluşur. İkinci nesil iyonik sıvılar, yeni katyon (dialkilimidazolyum, alkilpiridinyum, amonyum ve fosfonyum) ve düşük koordinasyon özelliğine sahip anyon (BF_4^- ve PF_6^-) kombinasyonlarının hazırlanması ile oluşmasına bağlı olarak hava ve suya dayanıklıdır. İkinci nesil iyonik sıvılar, reaktivite, enerji yoğunluğu, oksijen dengesi, kiralite, çözme kabiliyeti ve çeşitli kimyasal maddeleri ekstrakte etme kabiliyetlerini içerir. İkinci nesil iyonik sıvıların kullanımı hem uygun fiziksel parametrelerin hem de kimyasal özelliklerinin kullanılabilirliği nedeniyle birinci nesil iyonik sıvılarınkinden çok daha kolaydır [9-11], [13].

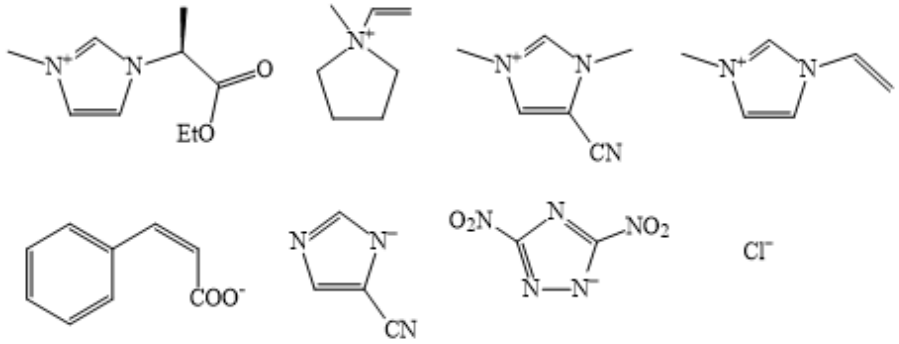
Üçüncü nesil iyonik sıvılar ise biyolojik olarak parçalanabilen ve doğal iyonlardan veya biyolojik aktiviteleri bilinen iyonlardan oluşur. Seçilmiş fizikokimyasal özelliklerin yanı sıra, spesifik bir biyolojik aktivite sergileyen bileşikleri içerir. Bu grup, genellikle farmasötik ve tıbbi amaçlar için kullanılır. Uygun biyolojik özellikler (ör. antibakteriyel, antifungal ve lokal anestezik aktivite), ilgili katyon ve anyon kombinasyonlarının kimyasal veya fiziksel modifikasyonuyla elde edilebilir [9-11].



2.Nesil

Kimyasal Özellikler

(Kimyasal reaktivite, Yüksek enerji yoğunluğu, Yanıcılık, Solvatasyon, Oksijen dengesi, Uv engelleyici, Kiral indüksiyon)



✚ Havaya ve suya dayanıklı

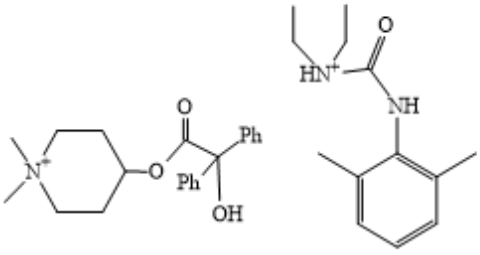
➖ Yüksek toksisite,

Azaltılmış biyolojik aktivite

3.Nesil

Biyolojik Özellikler

(Katyonlar: Antibakteriyel, Antifungal, Antikolinerjik
Anyonlar: Anti Akne, Vitaminler, Antibiyotikler, Yumuşatıcılar)



✚ Düşük toksisite,
Yüksek biyolojik parçalanabilirlik

➖ Biyolojik olarak aktif IL'ler
çözücüler olarak daha az uygundur

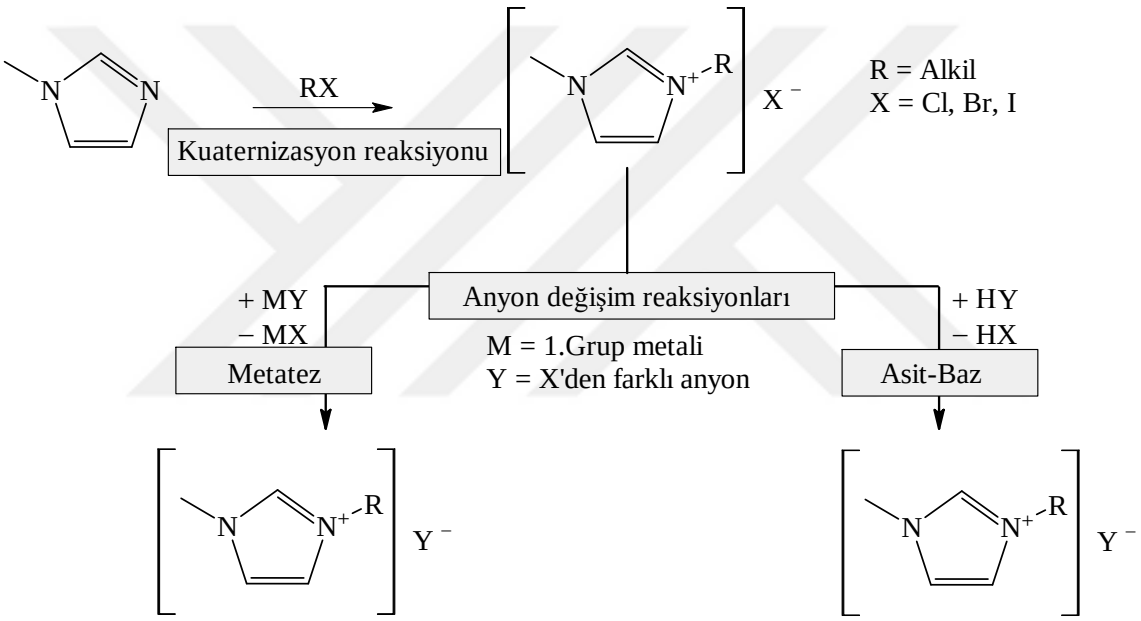
Şekil 1.3. İyonik sıvıların nesilsel olarak sınıflandırılması ve özelliklerinin gösterimi

1.3. İyonik Sıvıların Sentezi

İyonik sıvıların sentezi çoğunlukla iki adımda ilerler: (1) katyon oluşumu ve (2) anyon değişimi. Katyon oluşturma aşaması, bir kuaternizasyon reaksiyonu olarak tanımlanır ve bileşiğe iyonik doğasını veren de budur [13]. En yaygın iyonik sıvılar, azotlu heterosiklik bileşiklerin bir alkil halojenür ile kuaternize edilmesiyle hazırlanır [14]. İyonik sıvıların karşı katyon kısımları, bir halojenür formunda ticari olarak temin edilebilir durumda da

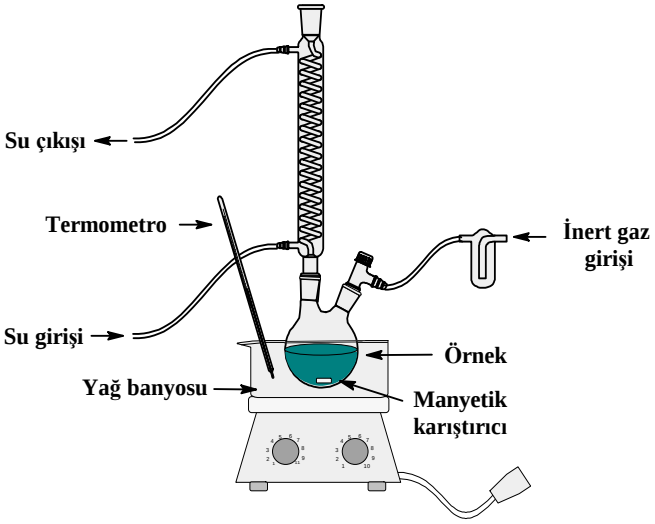
yaygındır ve sadece anyon değişim reaksiyonlarını gerektirirler [15]. Anyon değiştirme reaksiyonları iki kategoriye ayrılır: (1) anyon metatezi, (2) asit-baz nötrleştirme reaksiyonu. Anyonun metatik değişimi iyonik sıvıların sentezi için en çok kullanılan yoldur [16].

Bu geleneksel yöntemlerin yanı sıra çözücü gerektirmeyen ve az miktarda 1-haloalkan kullanılarak kuaternizasyon reaksiyonu olarak mikrodalga [17], [18] ve ultrasonikasyon [19] yöntemleri de geliştirilmiştir. Şekil 1.4'te imidazolyum bazlı iyonik sıvıların sentezinin genel prosedürü gösterilmiştir [20].



Şekil 1.4. İmidazolyum bazlı iyonik sıvıların sentezinin genel prosedürü

Şekil 1.5'te gösterildiği gibi tipik bir laboratuar ölçekli alkilleme reaksiyonu, bir geri soğutucu ve inert gaz girişi (su ve oksijeni ortamdan uzaklaştırmak için) ile donatılmış yuvarlak tabanlı bir şişede gerçekleştirilir. Kuaternizasyon koşulları büyük ölçüde kullanılan haloalkanlara bağlıdır. Haloalkanların reaktivitesinin artan zincir uzunluğu ile azaldığı bilinmektedir ve reaktiflikleri sırasıyla: $I^- > Br^- > Cl^-$ şeklindedir. Genel olarak, çözücü kullanılması gerekli değildir. Çünkü reaktifler genelde sıvı olarak karışabilir ve halojenür tuzları genellikle başlangıç malzemeleri ile karışmaz. Çözücü kullanılmasının nedeni, reaksiyon ortamını homojen tutmak ve ısı transferini sağlamaktır [21], [22].



Şekil 1.5. Laboratuvar ölçekli iyonik sıvı sentezinin gösterimi

1.4. İyonik Sıvıların Özellikleri

1.4.1. Erime noktası

İyonik sıvılar, düşük Tm değerleri ile tipik inorganik tuzlardan ayrılır. Tipik inorganik tuzlar, yüksek kafes enerjisini yansıtan 1000 °C civarında yüksek Tm'ye sahiptir. Bu yüksek Tm değerleri, iyonlar arasındaki güçlü elektrostatik çekim kuvvetine atfedilebilir. iyonik sıvılar organik bileşikler olduğundan Tm değerleri, kristal kafesinin gücüyle belirlenir ve bu da moleküler simetri ile moleküller arası kuvvetler (Van der Waals etkileşimi, hidrojen bağı ve π–π etkileşimi) tarafından kontrol edilir. İyonik bir sıvının Tm'si, katyon ve anyon bileşimine bağlıdır [23], [24].

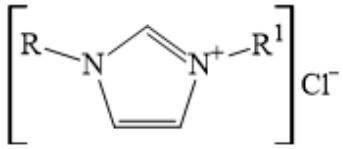
1-etil-3-metilimidazolyum (EMIM) iyonu ile farklı tuzların Tm'lerinin karşılaştırılması Tablo 1.1'de verilmiştir. Aynı yüke sahip anyonun boyutunun artmasının Tm'de düşüşe yol açtığı görülmektedir.

Tablo 1.1. Farklı anyonların imidazolyum tuzlarının Tm değerlerine etkisi

İmidazolyum tuzu	Erime noktası (°C)
[EMIM]Cl	87
[EMIM]NO_2	55
[EMIM]NO_3	38
[EMIM]BF_4	6
[EMIM]CF_3SO_3	-9
[EMIM]CF_3CO_2	-14

Farklı klorür tuzlarının Tm değerlerinin karşılaştırılması, katyonun etkisini açıkça göstermektedir. Yüksek Tm, alkali metal klorürler için karakteristiktir. Oysa uygun organik katyonlu klorürlerin, 150 °C altındaki sıcaklıklarda eridikleri bilinmektedir.

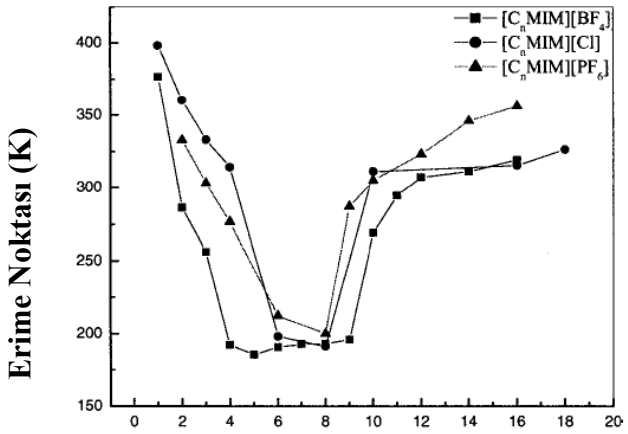
Tablo 1.2. Çeşitli klorürlerin Tm değerleri

Tuz	Erime noktası (°C)
NaCl	803
KCl	772
 $R = R^1$ = metil ([MMIM]Cl)	125
R = metil, R^1 = etil ([EMIM]Cl)	87
R = metil, R^1 = n-bütil ([BMIM]Cl	65

MMIM = 1,3-dimetilimidazolyum [25].

Katyonların boyutu ve simetrisi, iyonik sıvıların Tm değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Büyük katyonlar ve artan asimetrik ikame Tm'de düşüşe neden olmaktadır [22].

Şekil 1.6'da imidazolyum tuzlarında, katyon üzerindeki artan alkil zinciri uzunluğu ile Tm değerlerinin sabit bir şekilde düştüğü görülmektedir. Karbon sayısı (n) 4–9'a geldiğinde Tm değerlerinin sabit bir platformda takip ettiği, daha sonra ise karbon sayısının artmasıyla Tm değerinin de arttığı görülmektedir.



Şekil 1.6. C_nMIX (C_nMIM = 1-alkil-3-metilimdazolium, $X^- = BF_4^-$, PF_6^-, Cl^-) için alkil zincirinde karbon sayısı ile Tm değişimi [26]

1.4.2. Buhar basıncı

İyonik sıvıların buhar basıncı, ortam koşulu altında büyük ölçüde sıfırdır. Bu nedenle, iyonik sıvılar normal basınç altında uçucu olmayan sıvılar olarak kabul edilmiştir [23]. Earle, Gilea, Seddon ve ark. yaptıkları çalışmalarla [EMIM][Tf_2N] dahil olmak üzere bilinen iyonik sıvıların, 300 °C'de ve 0.1 mbar'dan daha düşük basınç altında ayrışmadan damıtılabileceğini açıklamıştır [27]. Saptanabilir buhar basıncına sahip olmadıkları için yanıcı özellik sergilemeyen iyonik sıvılar, geleneksel olarak çözücü olarak kullanılan uçucu organik bileşikler için olası bir alternatif olarak kabul edilirler. Bu avantajları iyonik sıvıların, düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin reaksiyonlarında kullanılmasını sağlayabilir. Çünkü ürünler, buharlaşma yoluyla iyonik sıvıdan kolayca izole edilebilir. Bu nedenle temiz kimyasal işlemler için potansiyel çözücü görevini üstlenebilirler [28].

1.4.3. Termal kararlılık

İyonik sıvıların çoğu termal gravimetrik analizlerle belirlenmek üzere 400 °C civarında minimum buhar basıncıyla yüksek bir termal kararlılığa sahiptir [29].

Farklı anyonlara sahip benzer tuzların termal stabilitesi, anyon hidrofobikliği ile ilişkilidir. Çünkü hidrofobiklik, H-bağlama kapasitesi ve çoğu zaman nükleofiliklik için bir ölçüdür. Genel olarak, anyonların termal stabilitesi: $[PF_6]^-$ >$[NTf_2]^-$ >$[BF_4]^-$ >$[I]^-$, $[Br]^-$, $[Cl]^-$ sırasındadır. Termal stabilitenin genellikle sadece iyonik sıvının anyonuna bağlı olduğu iddia edilir, ancak bu yalnızca benzer katyon dizileri incelendiğinde söz konusudur. Pirolidinyum iyonik sıvıların, sırayla imidazolyum, piridinyum ve siklik olmayan tetraalkil amonyum muadillerinden sıcaklığa daha dirençli olduğu bildirilmiştir. Genel olarak, katyonun alkil zinciri uzunluğu, iyonik sıvıların termal stabilitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Alkil zincir uzunluğunun arttırılması, termal stabiliteyi azaltmaktadır [30].

Tablo 1.3. 1-alkil-3-metilimidazolyum bazlı bazı iyonik sıvıların termal stabiliteleri [29]

İyonik sıvı	Ayrışma başlangıç sıcaklığı (°C)
$[C_2mim][Cl]$	285
$[C_2mim][I]$	303
$[C_2mim][PF_6]$	375
$[C_2mim][BF_4]$	412
$[C_2mim][Tf_2N]$	455
$[C_4mim][Cl]$	254
$[C_4mim][I]$	265
$[C_4mim][BF_4]$	403
$[C_4mim][PF_6]$	349
$[C_4mim][Tf_2N]$	439

1.4.4. Viskozite

Genel olarak iyonik sıvılar, moleküler çözücülerden 2 kat daha viskozdur ve oda sıcaklıklarındaki viskoziteleri 10 ile 500 mPa.s aralığında yer alır [31]. Yüksek viskozite, birçok organik reaksiyonun oranında ve redoks türlerinin difüzyon hızında azalmaya neden olabilir. Yeni ve çok yönlü iyonik sıvılar için mevcut araştırma, kısmen düşük viskoziteli malzemelere olan ihtiyaçtan kaynaklanmaktadır [32].

İyonik sıvıların viskoziteleri, esas olarak van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağı tarafından yönetilir. Alkil zincirinin uzaması veya florlanması durumunda, van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağlarındaki artış nedeniyle iyonik sıvılarda viskozite artış göstermektedir. $[BF_4]^-$ ve $[PF_6]^-$ gibi flor içeren anyonların hidrojen bağı oluşturma yeteneği, viskoz iyonik sıvıların oluşumuyla sonuçlanır [33]. Alkil zincirinde dallanma, azaltılmış dönme özgürlüğü nedeniyle viskoziteyi arttıracaktır. Sıcaklık ve katkı maddesi de iyonik sıvıların viskozitesini etkileyen önemli faktörlerdir. Sıcaklık hafif bir şekilde iyileştirildiğinde veya iyonik sıvılara çok az organik çözücü eklendiğinde viskozite azalacaktır [26].

1.4.5. İletkenlik ve elektrokimyasal pencere (EW)

İyonik sıvılar, tamamen iyonlardan oluşmakla beraber birim hacim başına birçok yüklü gruplara sahiptirler. Ve bu yüklerin hareketliliği ile 0.1-20 mS cm^{-1} arasında geniş bir iletkenlik değeri sergilerler. Kuaterner amonyum iyonik sıvılar her zaman daha düşük iletkenliklerle (2 mS cm^{-1}) karakterize edilirken; oldukça yüksek iletkenlikler (10 mS cm^{-1}) imidazolyum ailesinde bulunabilmektedir. İyonik sıvıların iletkenliği, viskoziteleri ile ters orantılıdır. Bu nedenle, daha yüksek viskoziteli iyonik sıvılar daha düşük iletkenlik sergiler. Sıcaklığın arttırılması ise iletkenliği artırırken ve viskoziteyi düşürür. Genel olarak viskozite ve iletkenlik arasında bir ilişki gözlemlenmesine rağmen, viskozite tek başına iletkenlik davranışını açıklayamaz. İyon boyutu, anyonik yükün yer değiştirmesi, yoğunluk, kümelenme gibi birçok faktör iletkenliğe katkıda bulunur [22], [34].

Bir çözücünün elektrokimyasal penceresi (EW), elektrokimyasal uygulamalar için önemli bir tasarım kriteridir. Bir lityum iyon pil veya süperkapasitördeki elektrolit gibi bir elektrokimyasal çözücü, elektrokimyasal cihazın çalıştığı voltajı desteklemelidir. Elektrokimyasal pencere, sırasıyla çözücünün indirgenmesinin ve yükseltgenmenin gerçekleştiği potansiyeller olan katodik ve anodik sınırlar arasındaki fark olarak tanımlanır [35]. Bu değer, çözücülerin elektrokimyasal kararlılığını belirler [22]. İyonik sıvılar genellikle geniş bir EW (4,5-5 V) sergiler. Bu potansiyel EW aralığı, geleneksel organik elektrolitlerde gözlemlenenden biraz daha geniştir, ancak sulu elektrolitlerde erişilebilen aralığı büyük ölçüde aşmaktadır [34].

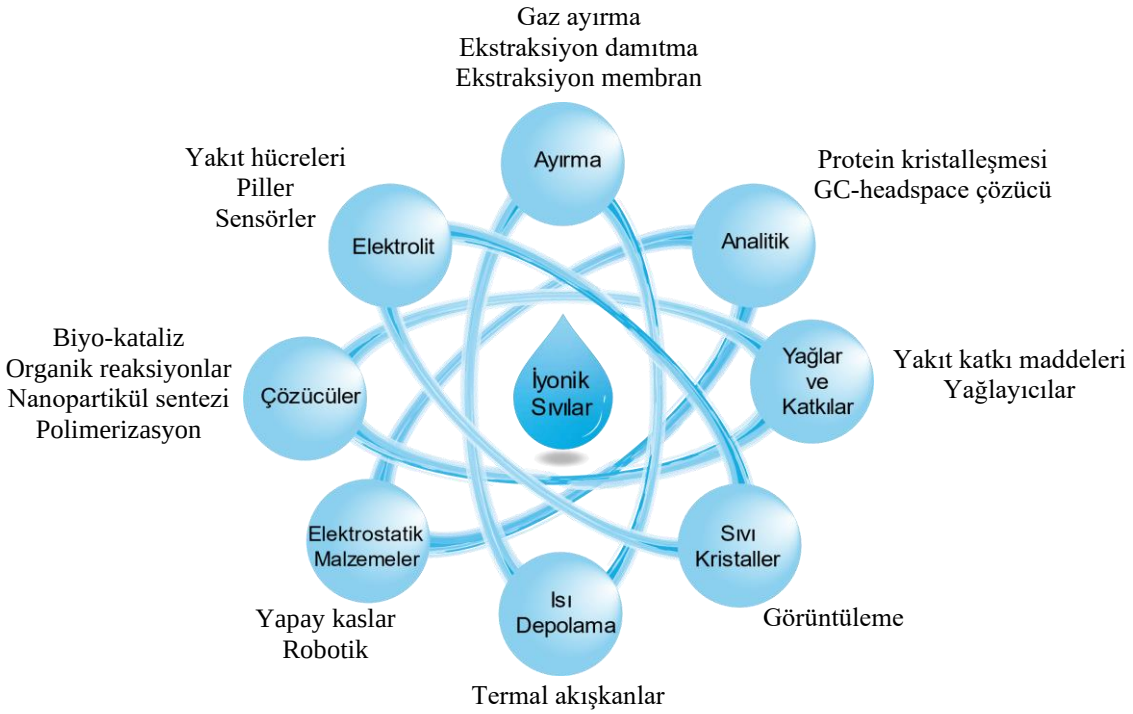
1.4.6. Yoğunluk

İyonik sıvılar genellikle organik çözücülerden ve sudan daha yoğundur, tipik yoğunluk değerleri 1-1,6 g cm^{-3} arasında değişir [36]. İyonik sıvılarda katyondaki alkil zincirinin uzunluğu arttıkça, yoğunluğun azaldığı bildirilmiştir. Aynı katyondan oluşan iyonik sıvılar için artan anyon kütlesi, artan yoğunluğa karşılık gelmektedir. Genel olarak aynı katyondan oluşan iyonik sıvıların artan yoğunluk sırası şu şekildedir: $[CH_3SO_3]^- \approx [BF_4]^- < [CF_3CO_2]^- < [CF_3SO_3]^- < [C_3F_7CO_2]^- < [(CF_3SO_2)_2N]^-$ [37].

1.4.7. Polarite

İyonik sıvılar yüksek polariteye sahiptirler [28]. Polarite, kimyasal reaksiyonlarda çözücü etkisini karakterize etmek için en önemli özelliklerden biridir [36]. Bu nedenle, iyonik sıvıları karakterize etmek için Tm gibi termal özelliklerle birlikte polarite gibi çözücü özellikleri de dikkate alınmalıdır [23].

1.5. İyonik Sıvıların Uygulama Alanları



Şekil 1.7. İyonik sıvıların uygulamaları

İyonik sıvıların en önemli özellikleri; termal kararlılık, düşük buhar basıncı, elektrik iletkenliği, sıvı kristal yapılar, yüksek elektro-elastikiyet, yüksek ısı kapasitesi ve yanmazlıktır. Aynı zamanda sentez, kataliz ve saflaştırma için uygun bir çözücüdürler. Bu özellikleri, Şekil 1.7'de gösterildiği gibi iyonik sıvıların çok çeşitli uygulamalarda kullanılmasını sağlar [24].

1.6. Polielektrolitler

Polieletrolit (PE)'ler, yapısal birimlerinin önemli bir kısmının iyonik veya iyonize edilebilir gruplar veya her ikisini birden içeren makromoleküllerden oluşan polimerlerdir. Polimer eletrolit ve polimerik elektrolit olarak da tanımlanabilmektedirler. PE'ler sentetik veya doğal olabilir. Nükleik asitler, proteinler, bazı polipeptitler ve polisakaritler doğal PE örnekleridir [38]. PE'ler, katı, jel/plastikleştirilmiş ve kompozit PE olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır [39].

Katı polimer elektrolit: Katı PE'ler, polietilenoksit (PEO) veya polipropilenoksit (PPO) gibi yüksek moleküler ağırlıklı polimerler içinde çözündürülmüş bir lityum tuzundan (ör., $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$) oluşmaktadır. Burada polimer, katı bir çözücü görevi görür. Katı PE'ler, polimerin yerel segmental hareketi vasıtasıyla iyonları iletir ve bu da zayıf iyonik iletkenliklere neden olmaktadır [40].

Jel polimer elektrolit: Genel olarak jel PE'ler, plastikleştirici, çözücü ve poli(metil metakrilat) PMMA, poli(akrilonitril) PAN, poli(viniliden florür) (PVDF), poli (viniliden florür-hekzafloropropilen) PVDF,-HFP vb. gibi polimer konakçıların matrisiyle sabitlenmiş farklı tuzlar içeren sistemlerdir. Jel PE'ler, katıların kohezif özelliklerine ve sıvıların yayılma özelliklerine aynı anda sahip olan benzersiz bir hibrit yapıya sahiptir. Çözücü veya tuz çözeltisi, polimerik jel elektrolitte tutularak iyonik iletkenliğe yardımcı olurken, konakçı polimer matrisi, jel elektrolitlerin viskozitesini artırarak mekanik stabilite sağlar. Bildirilen jel elektrolitlerinin çoğu, propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC), dietil karbonat (DEC), dimetilformamid (DMF) ve bunların ikili veya üçlü karışımları gibi moleküler çözücüler/plastikleştiricilerden oluşur [41].

Kompozit polimer elektrolit: Kompozit PE'ler, elektrokimyasal olarak inert dolgu maddelerini polimer matrislerine dahil eden bir PE alt kümesidir. Genel olarak, ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3 ve hidrofobik silika gibi yüksek yüzey alanlı partikül dolgular, polimer matrislerine dahil edilir ve "kompozit PE'ler" veya "kompozit seramik elektrolitler" olarak adlandırılır. Dolgu maddelerini dahil etmenin avantajları iki yönlüdür. Biri, düşük sıcaklıklarda iyonik iletkenliğin artması, diğeri ise elektrotlarla arayüzdeki stabilitenin iyileştirilmesidir [42].

1.6.1. Özel polielektrolit sınıfı poli(iyonik sıvı)lar

Polimerlere yeni iyonik kısımların (katyonlar ve anyonlar) dahil edilmesi, poli(iyonik sıvı)lar adı verilen yeni bir fonksiyonel polimer ailesine yol açmaktadır. Poli(iyonik sıvı)lar, tekrar eden birimlerin her birinde bir iyonik sıvı türü taşıyan özel bir PE sınıfını ortaya çıkarır. İyonik sıvıların oda sıcaklığına yakın sıvı halde olmasına rağmen, birkaç istisna dışında çoğu poli(iyonik sıvı)lar katı halde bulunmaktadır [43], [44].

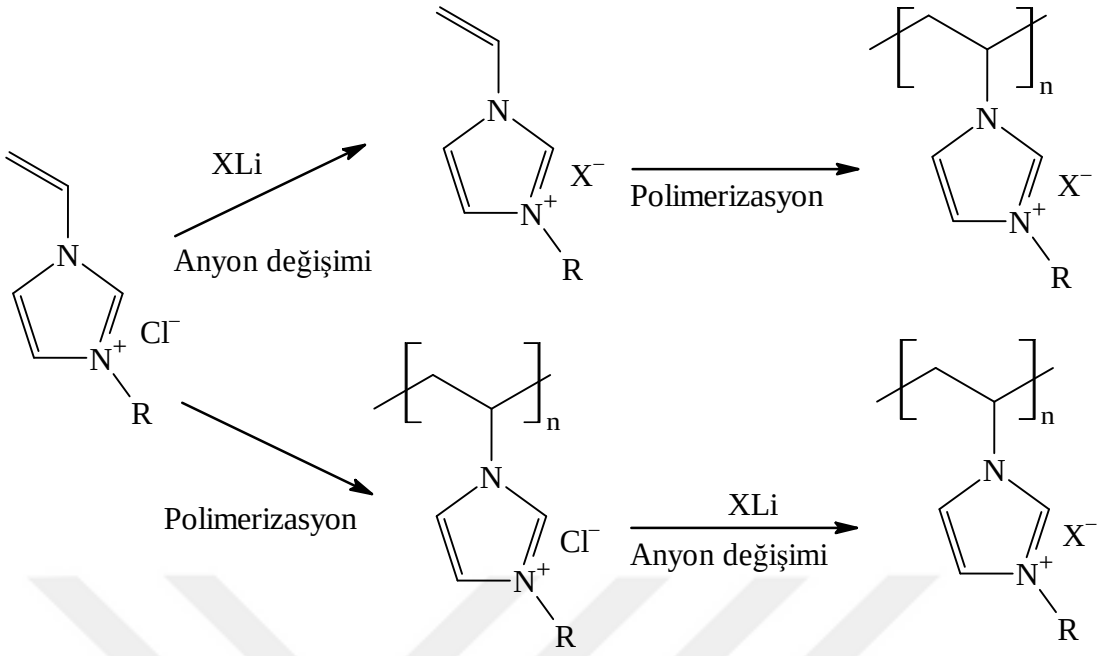
Bir poli(iyonik sıvı), tekrar eden birimindeki iyonik sıvı türleri nedeniyle, fiziksel ve kimyasal özellikleri (katyon-anyon çiftinin türüne bağlı olarak çözünürlük, iyon iletkenliği, elektrokimyasal stabilite, termal kararlılık ve yanmazlık) iyonik sıvılara benzer bir davranış gösterir [45].

1.6.2. Poli(iyonik sıvı)ların sentezi

Poli(iyonik sıvı)lar iki temel stratejiyle sentezlenebilir: (i) iyonik sıvı monomerlerinin doğrudan polimerizasyonu, (ii) mevcut polimerlerin kimyasal modifikasyonu.

(i) İyonik Sıvı Monomerlerinin Polimerizasyonu

Bir iyonik sıvı monomeri, bir veya daha fazla polimerize edilebilir birimin dahil edildiği bir iyonik sıvıdır. İyonik sıvı monomerlerinin polimerizasyonu, birçok araştırma grubunda poli(iyonik sıvı)ları hazırlamak için basit ve yaygın olarak benimsenen bir stratejidir [43].

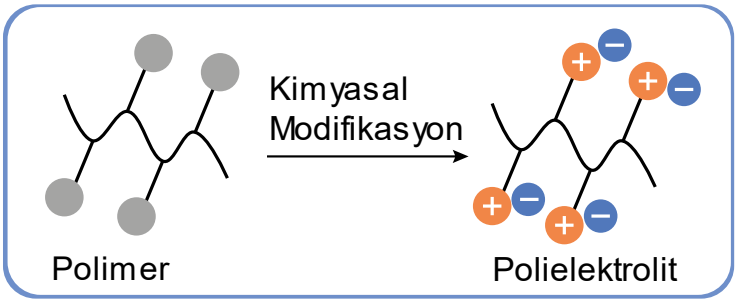


Şekil 1.8. Poli(iyonik sıvı)ların genel sentez yolları

Şekil 1.8'de görüldüğü gibi iyonik sıvı monomerlerden poli(iyonik sıvı)lar, iki farklı yolla hazırlanabilmektedir. Birinci (üst) yol, imidazolyum monomerin polimerize edilmesini ve daha sonra anyon değişim reaksiyonunu içerirken, ikinci (alt) yol, iyonik sıvı monomerinin doğrudan polimerizasyonu ile PE oluşturulmasını sağlar.

Hedeflenen poli(iyonik sıvı)ya bağlı olarak her iki yöntemde bazı avantajlar/dezavantajlar sunabilir. Birinci yol, homopolimerlerin yanı sıra kopolimerlerin de hazırlanmasını sağlar. Ancak, her bir monomerin polimerizasyon koşullarının kontrol edilmesi ihtiyacını içerir. Öte yandan, ikinci yol sentetik olarak daha az karmaşıktır. Çünkü yalnızca bir tür monomer saflaştırma ve polimerizasyon aşaması içerir. Ancak anyon değişim reaksiyonunun kantitatif olmadığı, rastgele kopolimerlerin veya daha karmaşık polimer mimarilerinin araştırıldığı durumlarda bir şekilde sınırlı olabilmektedir [46]. İyonik sıvı monomerlerin polimerizasyonu, benzer yüklü iyonların elektrostatik itilmesiyle bazen karmaşıklaşabilmektedir [47].

(ii) Polimerlerin Kimyasal Modifikasyonu



Şekil 1.9. Kimyasal modifikasyon ile poli(iyonik sıvı) sentezi [48]

Poli(iyonik sıvı)ların sentezine yönelik kabul edilen başka bir yaklaşım nötr polimerlerin modifikasyonudur. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu;

- Heterosiklikler, üçüncül amin grupları veya fosfin grupları içeren polimerlerin alkil hajonenürler ile kuaternizasyonu veya protonasyonu ile hazırlanabileceği gibi
- Yan veya terminal gruplarda halojen atomu içeren polimerlerin üçüncül aminler, fosfinler veya karşılık gelen heterosiklik bileşiklerle reaksiyonu yoluyla kolayca poli(iyonik sıvı)lara dönüştürülerek gerçekleştirilebilmektedir.

Bu yöntemin avantajı, ticari olarak temin edilebilen iyi karakterize edilmiş polimerlerin ve arzu edilen özelliklere sahip, özellikle belirtilen moleküler kütleler ve Mw/Mn değerlerine sahip ilk nötr polimerlerin kullanılmasıyla ilgilidir. Ek olarak, iyonik sıvı monomerlerin polimerizasyonu imkansız olduğunda (ör., başlatıcı veya katalizör iyonik gruplara duyarlıysa) uygulanabilir.

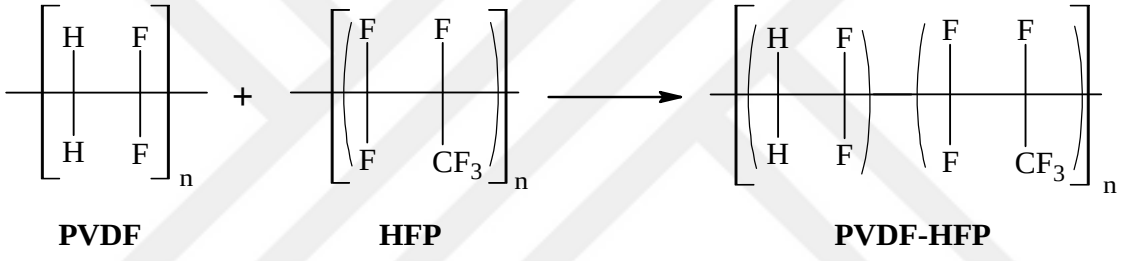
Bu yöntemin dezavantajı ise, yüksek moleküler kütleli bileşiklerin reaksiyona dahil edilmesiyle, reaktif gruptaki saldırıya karşı sterik bir engel, komşu fonksiyonel grupların etkileri, polimer zincirinin konformasyonel değişikliklerinin etkisi sırasında reaksiyon ve modifiye edilmiş grupların elektrostatik itilmesidir. Tüm bu faktörler, kantitatif ikame derecelerinin elde edilmesini zorlaştırır ve daha şiddetli reaksiyon koşullarını gerektirir. Yüksek dönüşümlerin elde edilmesi, uzun bir süre (10-72 saat) ve yüksek reaksiyon sıcaklığı gerektirir [47].

1.6.3. Poli(iyonik sıvı)ların uygulamaları

Poli(iyonik sıvı)lar, iyonik sıvılara benzer şekilde, enerji ve çevre uygulamaları, analitik kimya, malzeme bilimi, biyoteknoloji, katalizörler gibi birçok farklı teknolojik alanda uygulama bulmaktadır [46].

1.6.4. Polielektrolit sentezinde kullanılan PVDF/PVDF-HFP'nin özellikleri

PVDF, tekrarlanan -$(CH_2CF_2)_n$- birimine sahip yarı kristalin bir polimerdir [49]. Kristal faz membranlara termal stabilite sağlarken, amorf faz esnekliği sağlar [50]. PVDF-HFP, Şekil 1.10'da gösterildiği gibi, PVDF ve HFP'nin ko-polimerizasyonu ile hazırlanan en yaygın kopolimerdir.



Şekil 1.10. PVDF-HFP ko-polimerinin sentez gösterimi

PVDF ile karşılaştırıldığında, HFP gruplarının dahil edilmesi, PVDF-HFP'ye daha yüksek çözünürlük, daha düşük kristallik, daha fazla serbest hacim ve daha iyi mekanik mukavemet gibi avantajlar sağlar. Dahası, HFP gruplarının dahil edilmesi flor içeriğini arttırır ve bu da PVDF-HFP'nin daha yüksek hidrofobikliğe sahip olmasına neden olur [51]. PVDF-HFP, yüksek dielektrik sabiti ($\varepsilon = 8.4$), düşük kristallik ve cam geçiş sıcaklığı (Tg), organik çözücülerde daha iyi çözünürlük göstermesi gibi çeşitli çekici özellikleri nedeniyle PE'ler için en umut verici ana matrislerden biridir [52].

Saika ve Kumar, PVDF-HFP + PC + DEC + $LiClO_4$ ve PVDF + PC + DEC + $LiClO_4$ olmak üzere farklı polimer konağa sahip iki PE için karşılaştırmalı bir çalışma gerçekleştirerek her iki PE'nin iyonik iletkenliğini ve taşınım özelliklerini araştırdılar. Sonuçlar, PVDF-HFP polimer ana matristen oluşan filmin PVDF'li filme göre daha iyi performans sergilediğini göstermektedir. PVDF, yüksek kristallik derecesi nedeniyle

nispeten daha düşük iletkenliğe sahiptir. PVDF-HFP konağa sahip film, serbest lityumların daha iyi hareketliliğine ve dolayısıyla daha yüksek amorfluğa yol açan rastgele karıştırılmış iki monomere sahiptir [53].

1.7. Nanofiberler

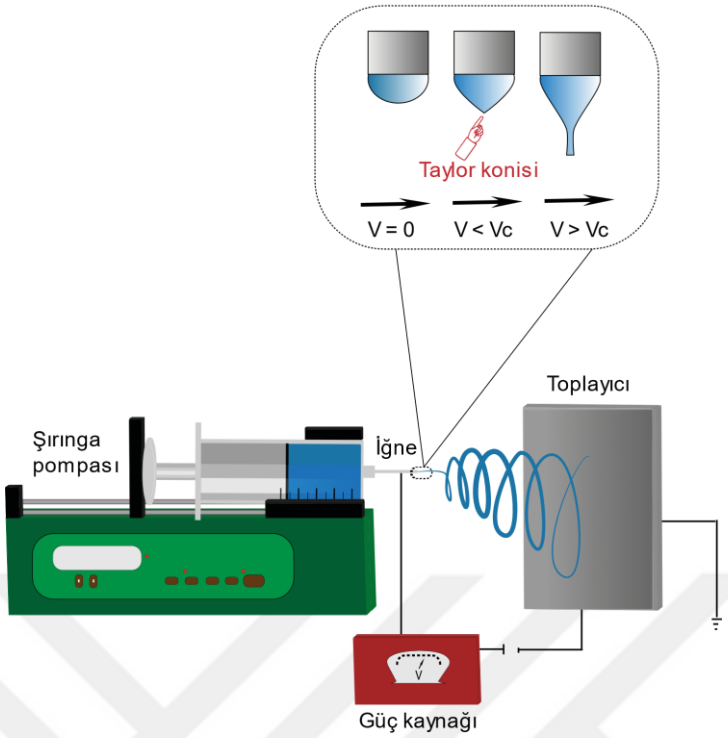
Nanofiberler (nanolifler), 10-100 nanometre aralığında çapa sahip fiberlerdir. Nanofiberler, enerji depolama, biyoteknoloji ve sağlık endüstrisi, çevre mühendisliği ile güvenlik ve savunma alanlarında geniş uygulanma potansiyeline sahiptir. Nanofiberlerin geniş uygulama alanına sahip olmaları, temel olarak ayarlanabilir gözeneklilik, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek mekanik ve yapısal kararlılık, düşük yoğunluk ve birim kütle başına geniş yüzey alanı gibi dikkat çekici özelliklere sahip olmasından ileri gelmektedir [54],[55].

Nanofiber üretimi için kalıp sentezi [56], faz ayırma [57], çizim (çekme)[58], kendi kendine montaj [59] ve elektrospinning gibi farklı teknikler kullanılmaktadır. Bunların arasında elektrospinning yöntemi, imalat kolaylığı ve proses parametresi üzerinde kontrol kolaylığı sağladığı için polimer nanofiber üretmenin en iyi yoludur [60].

1.7.1. Elektrospinning yöntemi

Elektrospinning, yüksek voltajlı bir güç kaynağı kullanarak birkaç mikrometreden birkaç yüz nanometreye kadar değişen çaplarda ultra ince lifler oluşturmak için tercih edilen basit ve düşük maliyetli bir yöntemdir [61].

Elektrospinning, bir polimer çözeltisine elektrostatik alanın uygulanmasıyla lifler oluşturma prensibine dayanmaktadır [62]. Elektrospinning düzeneği, temel olarak dört bileşenden oluşmaktadır: (1) polimer çözeltisinin akış hızını kontrol eden bir şırınga pompası, (2) yüklü polimer çözeltisini lif formuna dönüştürmek için kuvvet sağlayan bir voltaj güç kaynağı, (3) çözeltiyi yüksek elektrik alanına kaydıran bir iğne ve (4) üzerinde elektrospin nanoliflerin toplandığı sabit veya dönen bir metal bir toplayıcı [63].



Şekil 1.11. Elektrospinning düzeneğinin şematik gösterimi

Elektrospinning işleminde, bir iğnenin ucundaki yüzey gerilimi ile tutulan polimer çözeltisi, elektrik alanına maruz kalır ve bu elektrik alanı nedeniyle sıvı yüzeyinde bir elektrik yükü indüklenir. Bu işlem sırasında şırınganın ucunda Taylor konisi adı verilen konik bir yapı oluşur. Uygulanan elektrik alanı kritik (Vc) bir değere ulaştığında, itici elektrik kuvvetleri yüzey gerilimi kuvvetlerinin üstesinden gelir. Sonunda, Taylor konisinin ucundan yüklü bir jet başlar. Jet bir mesafe boyunca doğrusal bir model izler, ardından genellikle elektrikli jetin bükülme kararsızlığı olarak adlandırılan bir kırbaç veya spiral harekete geçer. Uçan jet, iğne ile toplayıcı arasındaki kısa mesafeyi geçerken neredeyse 3 kat incelir. Yol boyunca çözücü de buharlaşır ve toplayıcının yüzeyinde lifler oluşur [64], [65], [66].

1.7.1.1. Elektrosipinning parametreleri

Elektrospun liflerin özellikleri bir dizi parametreye bağlıdır. Bu parametreler genel olarak üç kategoriye ayrılır: çözelti parametreleri (i), işlem parametreleri (ii) ve çevre koşulları (iii) [67].

(i) Çözelti Parametreleri

Konsantrasyon: Polimer çözeltisinin konsantrasyonları çok düşük olduğunda, polimerik mikro(nano) partiküller elde edilecektir. Bu sırada, çözeltinin düşük viskozitesi ve yüksek yüzey gerilimleri nedeniyle elektrospinning yerine elektrospreyler oluşur. Konsantrasyon biraz daha yüksek olduğunda, boncuk ve lif karışımı elde edilecektir. Konsantrasyon uygun olduğunda pürüzsüz nanolifler elde edilebilir. Konsantrasyon çok yüksekse, nano ölçekli lifler değil, sarmal şekilli mikroşeritler gözlemlenecektir [68].

Çözücü uçuculuğu: Elektrospinning yönteminde, düşük uçuculuğa sahip çözücülerden hazırlanan polimerik bir çözelti, ıslak lifler, kaynaşmış lifler ve hatta ihmal edilebilir lif toplanmasına neden olabilir. Öte yandan, oldukça uçucu bir çözelti, polimerin iğne ucunda katılaşması nedeniyle aralıklı spin oluşumuna neden olabilmektedir [69].

Viskozite: Sürekli ve pürüzsüz liflerin çok düşük viskozitede elde edilemediği, çok yüksek viskozitenin ise çözeltiden jetlerin sert şekilde çıkmasına neden olduğu, yani elektrospinning için uygun bir viskozite gerekliliği olduğu kanıtlanmıştır. Genel olarak, çözelti viskozitesi, polimer çözeltisinin konsantrasyonu değiştirilerek ayarlanabilmektedir [68].

Yüzey gerilimi: Yüzey düzlemine uygulanan kuvvetin birim uzunluğa oranına yüzey gerilimi denir. Elektrospinning işleminde polimer çözeltisine, nanolifler oluşması için bir voltaj uygulanır ve bu voltaj yüzey gerilimini aşacak kadar büyük olmalıdır. Meydana gelen yüzey gerilimi kullanılan çözücüye göre değişmektedir. Boncuksuz yapıda nanolif üretmek için yüzey gerilimini azaltmak gerekebilir. Konsantrasyon sabit tutulursa, yüzey gerilimi azaltıldığında daha az boncuklu yapılar elde edilebilir [70].

Elektriksel iletkenlik: Çözeltinin iletkenliği, elektrostatik kuvvetin üzerindeki etkisini yönetir. Çözeltilerin iletkenliği çoğunlukla kullanılan çözücünün özelliklerine göre belirlenir. İletkenliği yüksek çözeltiler, içlerindeki daha yüksek yük yoğunluğu nedeniyle, iletkenliği düşük çözücülere göre toplayıcı tarafından çok kolay çekilebilir. Elektrospinning çözeltisinin iletkenliği, polimer miktarı değiştirilerek, yüzey aktif

maddeler ve uygun çözücü sistemi kullanılarak değiştirilebilir ve hedeflenen morfoloji ile hatasız liflerin elde edilmesinde yardımcı olabilir [71].

(ii) İşlem parametreleri

Uygulanan voltaj: Uygulanan voltaj (kV), elektrospinning jetindeki yüzey yükünü sağlar. Jetin kararsızlığı ve gerilmesi uygulanan voltajla artar ve genellikle daha küçük lif çaplarına yol açar [72]. Voltajın artması ile nanolif çapı azalırken, belli bir değerden sonra voltajın arttırılması polimer çözeltisinin akış hızının artmasına neden olur ve istenmeyen boncuklanmalar meydana gelebilir [73].

Akış hızı: Polimer çözeltisinin akış hızı, jet hızını etkiler. Genelde, çözücünün buharlaşması ve katı nanoliflerin elde edilmesi için daha düşük akış hızları istenir. İdeal olarak akış hızı, iğnenin ucundan çözelti çıkarma hızı ile eşleşmelidir. Daha düşük akış hızları, elektrospinningi engelleyebilirken, yüksek akış hızları, toplayıcıya ulaşmadan önce uygun çözücü buharlaşma süresinin bulunmaması nedeniyle boncuklu, geniş çaplı liflerle sonuçlanır [74].

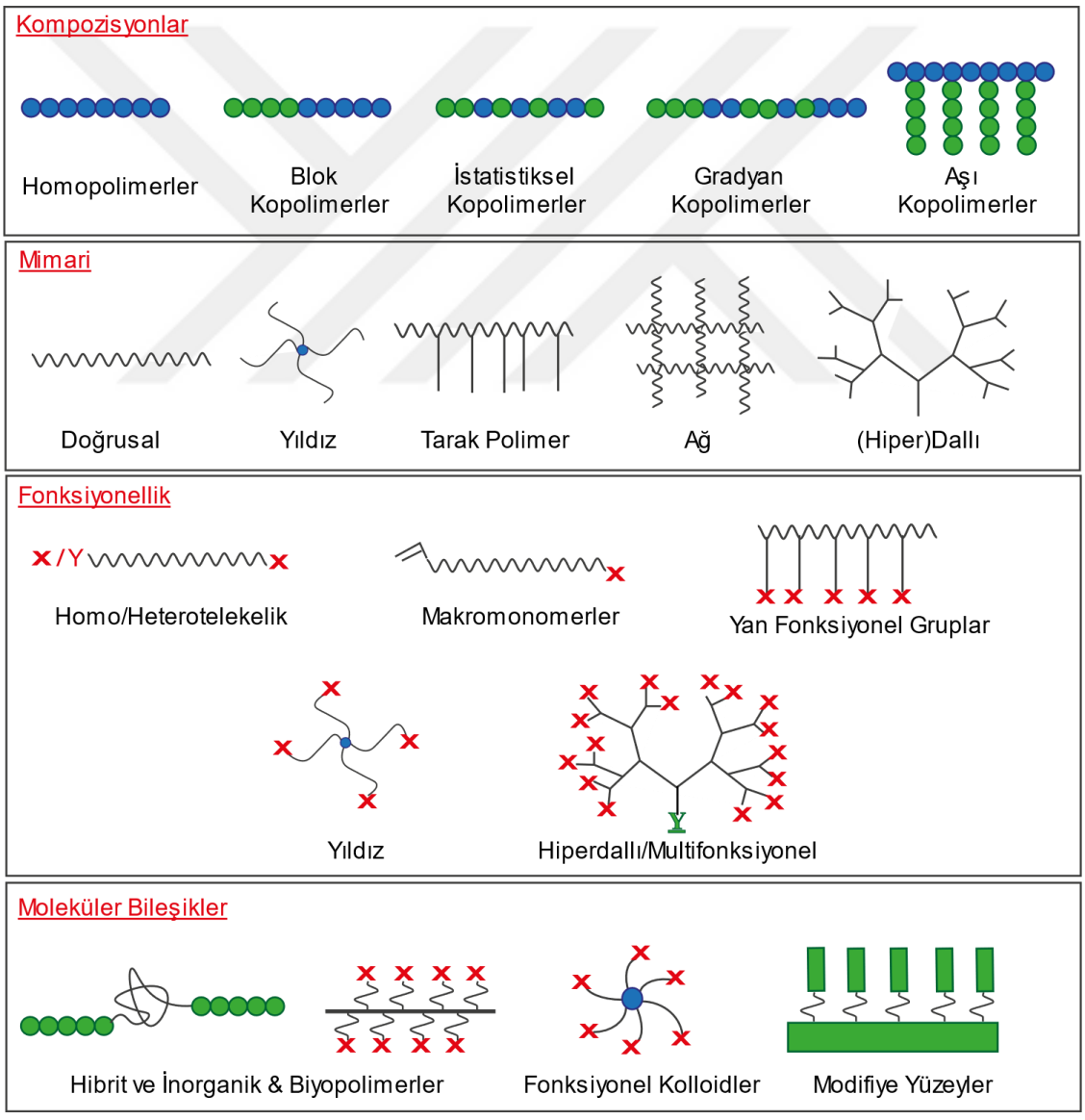
İğne ile toplayıcı arası mesafe: Elektrospinning işleminde, lifler toplayıcıya ulaşmadan önce çözücünün buharlaşması için yeterli zamanı sağlayan minimum bir mesafe gereklidir. Uzun mesafede, ince lifler üretebilirken, mesafe çok uzak veya çok yakın olduğunda boncuk oluşumu gözlenmektedir [67].

(iii) Ortam koşulları:

Nem ve sıcaklığın lif morfolojisini ve elektrospinning işleminin verimini etkilediği düşünülmektedir. Yüksek nemde lif yüzeyinde gözenekler oluşabilmektedir. Yapılan çalışmaların çoğunda, artan nemle liflerde gözenek sayısının ve çapının artmasına neden olduğu bildirilmektedir. Ortam sıcaklığı hem çözücünün buharlaşmasını hem de polimer çözeltisinin viskozitesini önemli ölçüde etkileyebilir. Sıcaklığın arttırılması, daha düşük bir polimer çözelti viskozitesi ile daha küçük çaplı lifler üretme eğiliminde olan jet yüzeyinden daha yüksek bir çözücü buharlaşma hızı sağlar [75].

1.8. Kontrollü/Canlı Radikal Polimerizasyonu

Kontrollü/canlı radikal polimerizasyon, geleneksel serbest radikal polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenemeyen kontrollü moleküler ağırlık, polidispersite, bileşim, zincir mimarisi ve bölgeye özgü işlevselliklere sahip polimerler oluşturmanın zarif ve çok yönlü bir yöntemi olarak ortaya çıkmıştır. Kontrollü/canlı radikal polimerizasyonda, serbest radikal polimerizasyonunun tüm reaksiyon mekanizmaları hala geçerlidir; ancak, polimerizasyonu kontrol etmek için bir aracı tür kullanılır ve blok kopolimerlerin, çok kısa oligomerlerin ve dar moleküler ağırlık dağılımlarına sahip polimerlerin oluşturulmasına olanak sağlar.



Şekil 1.12. Kontrollü polimerizasyon ile elde edilen moleküler yapı örnekleri [76]

1.8.1. Kontrollü/canlı radikal polimerizasyonunun temel kavramları

Kontrollü polimerizasyon Swarc [77] tarafından geri döndürülemez herhangi bir sonlandırma veya transfer reaksiyonu meydana gelmeden ilerleyen bir polimerizasyon reaksiyonu olarak tanımlanmıştır. Yayılmaya kıyasla, hızlı başlama ve çeşitli reaktiviteye sahip türler arasında hızlı değişim gibi bazı yan koşullarla birlikte aşağıdaki özelliklere sahip polimerler elde edilir:

- Tüketilen monomer konsantrasyonlarının eklenen başlatıcıya oranı ile önceden belirlenmiş polimerizasyon derecesi (DP_n) ile kontrollü moleküler ağırlıklar.
  $DP_n = \Delta$ [Monomer]/[Başlatıcı]$_0$
- Poisson dağılımına yakın polidispersiteler. $DP_w/DP_n \approx 1+1/DP_n$.
- Tüm zincirleri işlevselleştirilmiş [78].

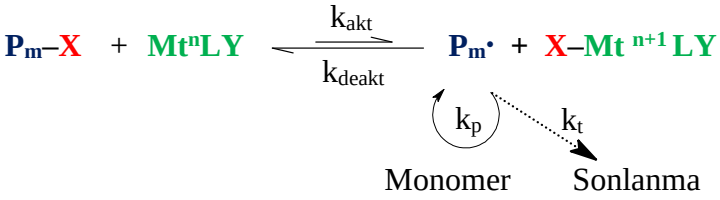
Kontrollü/canlı radikal polimerizasyonu üç temel tekniğe ayrılmıştır; atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), nitroksit aracılı polimerizasyon (NMP) [79] ve tersinir ekleme/parçalanma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) [80], [81], [82].

1.8.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

Serbest radikal polimerizasyonu, monomer ve reaktan saflığı, kolay kopolimerizasyon, polimerlerin sulu ortamda emülsiyon ve süspansiyonda gerçekleştirilebilmesi gibi düşük gereksinimler nedeniyle endüstriyel süreçlerde önem kazanmıştır. Düşük polidispersite ve karmaşık mimarilere sahip iyi tanımlanmış polimerlerin eldesi için serbest radikal polimerizasyonu Kontrollü/canlı radikal polimerizasyonunun gelişimine imkan sağlamıştır [83].

Metal katalizörlerin aromatik ligandlarla kombinasyon halinde kullanıldığı reaksiyonlar 1995 yılında Matyjaszewski [84] ve Sawamoto [85] tarafından yönetilen eş zamanlı çalışmalarla gerçekleştirilmiştir. ATRP terimi ilk kez Matyjaszewski tarafından ortaya atılırken, Sawamoto'nun ekibi bu tür reaksiyonlara metal katalizörlü canlı radikal polimerizasyonu adını vermişlerdir [86].

1.8.3. ATRP mekanizması

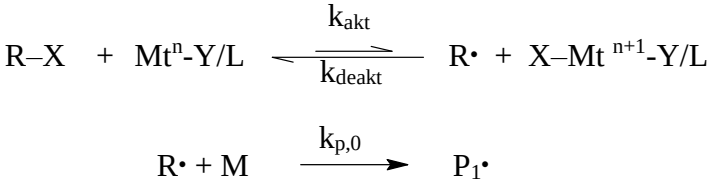


Şekil 1.13. Geçiş metali katalizli ATRP mekanizması

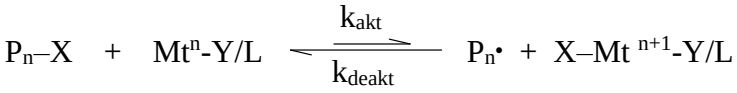
Bu yöntemde bir alkil halojenür (P_mX), daha düşük oksidasyon durumundaki bir metalin (Mt^n) uygun bir ligand (L ve Y) ile etkileşimi sonucu hazırlanan kompleksle (Mt^nLY) reaksiyona girerek bir radikal ($P_m•$) ve daha yüksek oksidasyon basamağına sahip metal kompleksi ($Mt^{n+1}LY$, k_{akt}) oluşturur. Oluşan bu radikal daha sonra polimer zincirini oluşturmak için bir monomer ekler. Ara radikallerin monomerlere eklenmesi ile polimer zincirleri yayılma hız sabiti (k_p) ile büyür. Daha yüksek oksidasyon durumundaki metal kompleksi büyüyen radikali etkisiz hale getirerek hareketsiz bir zincir ve düşük oksidasyon durumundaki metal kompleksini (k_{deakt}) oluşturabilir. ATRP'de başlama ve deaktivasyon hızının oldukça fazla olmasından dolayı tüm zincirler yaklaşık olarak aynı zamanda büyümeye başlar. Bu da aktif türlerin düşük konsantrasyonda tutulmasına olanak vererek molekül ağırlığının kontrol altında tutulmasını sağlar.

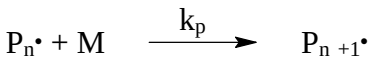
ATRP'de sonlandırma reaksiyonları (k_t), esas olarak radikal birleştirme (kombinasyon) ve orantısızlık yoluyla meydana gelir. Sonlandırma tamamen önlenemez; bununla birlikte iyi kontrol edilen bir ATRP'de çoğalan zincirlerin sayısına (aktif ve hareketsiz türlerin toplamı) kıyasla sonlandırılan zincirlerin oranı küçüktür (≤ %10) [87].

Başlama

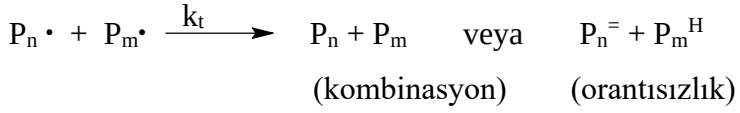


Çoğalma





Sonlanma



Şekil 1.14. ATRP'nin ayrıntılı mekanizması [88]

1.8.4. ATRP bileşenleri

Tipik bir ATRP reaksiyonu için gerekli olan 4 temel bileşenin eklenmesi yeterlidir.

1. Bir (makro) başlatıcı P_m-X olarak adlandırılan, en az bir aktarılabilir atom/gruba sahip bir molekül. Çoğunlukla X = Cl veya Br olan bir halojen.
2. Tek elektronlu redoks reaksiyonuna girebilen bir geçiş metal bileşiği, Mt^n (Cu ağırlıklı).
3. Katalizör çözünürlüğünü, stabilitesini ve aktivitesini değiştirmek için geçiş metali ile kompleks oluşturan bir ligand (L).
4. Bir veya daha fazla radikal olarak (ko)polimerize olabilen bir monomer.

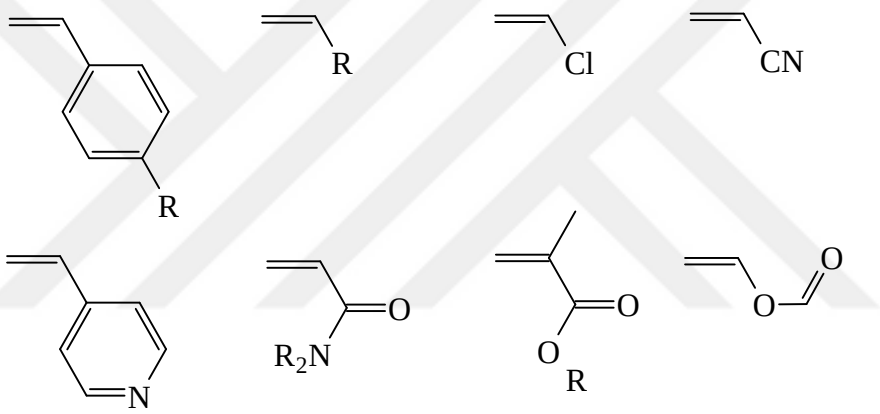
Başarılı bir ATRP'nin kontrollü bir radikal polimerizasyon süreci olarak kabul edilebilmesi için birkaç kriteri karşılaması gerekir [89].

1.8.4.1. Monomerler

ATRP'de ilerleyen radikalleri stabilize edebilen ikame ediciler içeren stirenler, akrilatlar, akrilamidler ve akrilonitriller tipik monomerler olarak kullanılmaktadır. Başlama veya orantısızlaşma yoluyla radikal sonlandırma dışında herhangi bir yan reaksiyonun olmaması durumunda, denge sabitinin ($K_{denge} = k_{akt}/k_{deakt}$) büyüklüğü

polimerizasyon hızını belirler. Denge sabiti çok küçükse, ATRP oluşmaz veya çok yavaş gerçekleşir. Buna karşılık çok büyük bir denge sabiti, yüksek radikal konsantrasyonu nedeniyle büyük olasılıkla sonlanmaya yol açacaktır. Buna büyük miktarda deaktive edici daha yüksek oksidasyonlu metal kompleksi eşlik edecektir [90].

Bir dizi faktör nedeniyle, her bir monomer türünün ATRP'si belirli bir dizi koşul gerektirir. Her monomer kendine özgü içsel radikal yayılma hız sabitine sahiptir. Her bir monomerin polimerizasyonu için ilgili alkil halojenür uç grubu kendi benzersiz redoks potansiyeline sahip olacaktır. Bu nedenle, aynı metal katalizörü ile kombinasyon halinde her bir uç grup farklı bir atom transfer denge sabiti ve deaktivasyon hızı sabiti ve buna karşılık gelen yayılma radikal konsantrasyonu sergileyecektir [91].



Şekil 1.15. ATRP ile (ko)polimerize edilen bazı monomerler [92]

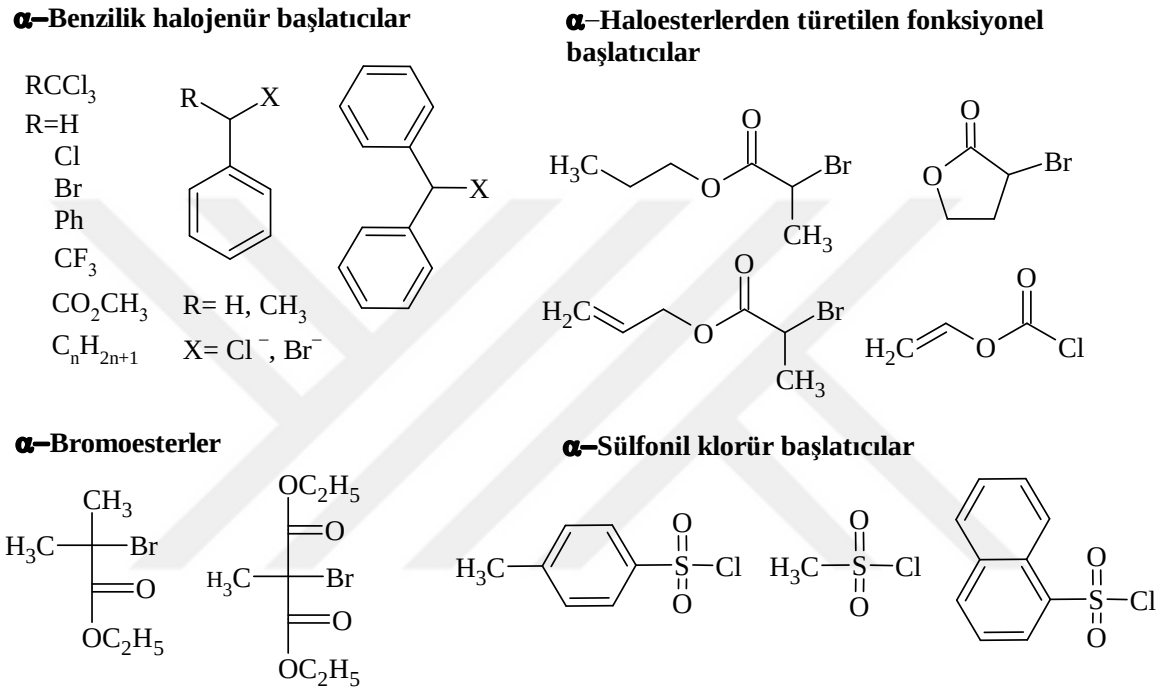
1.8.4.2. Başlatıcılar

ATRP'de başlatıcının ana rolü, büyüyen polimer zincirlerinin sayısını belirlemektir. Başarılı bir ATRP başlatıcı sistemi için önemli iki parametre vardır. Bunlar;

- Başlama, yayılma ile karşılaştırıldığında hızlı olmalı
- Yan reaksiyonların olasılığı en aza indirilmelidir.

ATRP'de tipik olarak alkil halojenürler (R-X) başlatıcı olarak kullanılırlar. Ve polimerizasyon hızı R-X konsantrasyonuna göre 1.derecedendir. Dar molekül ağırlık dağılımına sahip iyi tanımlanmış polimerler elde etmek için halojenür grubu (X), büyüyen zincir ile geçiş metali kompleksi arasında hızlı ve seçici bir şekilde göç etmelidir. Çok

fonksiyonlu başlatıcılar, yıldız ve aşı polimerleri gibi daha gelişmiş yapılar sentezlemek için kullanılabilir [83]. Genel olarak aril, karbonil ve alil grupları gibi α-karbon üzerinde aktif ikame edicilere sahip herhangi bir R-X, ATRP başlatıcıları olarak kullanılabilmektedir. Polihalojenlenmiş başlatıcılar (CCl_4 ve $CHCl_3$) ve N-X, S-X ve C-X gibi zayıf bir R-X bağına sahip bileşiklerde muhtemel ATRP başlatıcıları olarak kullanılabilir [91].



Şekil 1.16. ATRP başlatıcıları [83]

1.8.4.3. Katalizörler

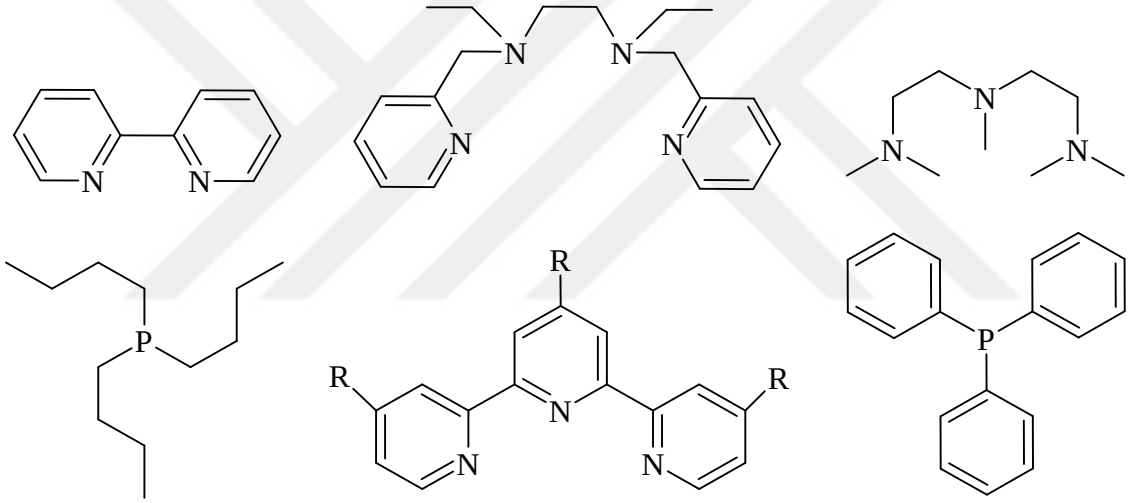
Bir geçiş metali ve bir halojenden oluşan katalizör, atom transfer dengesini (aktif ve hareketsiz türler arasındaki değişim dinamiklerini) belirlediği için ATRP'nin anahtarıdır. Katalizörlerde metal olarak bakır (Cu), nikel (Ni), rutenyum (Ru), paladyum (Pd), radyum (Ra) ve demir (Fe) kullanılır. Etkili bir geçiş metali katalizörü için gerekli olan birkaç ön koşul vardır:

- Metal merkez bir elektronla ayrılmış en az iki kolay erişilebilir oksidasyon durumuna sahip olmalı
- Metal merkez bir halojene karşı makul bir afiniteye sahip olmalı

- Metalin etrafındaki koordinasyon küresi, bir halojeni geçici olarak barındırmak için oksidasyon üzerine genişletilebilir olmalı
- Ligand, metal ile güçlü kompleks oluşturabilmelidir [86], [94].

1.8.4.4. Ligandlar

ATRP'de ligandın ilk rolü, bakır tuzlarının çözünmesini sağlamak ve iyi kontrollü bir polimerizasyonu optimum şekilde gerçekleştirmek için bakır katalizörünün aktivitesini ayarlamaktır. Ligand seçimi spesifik bir polimer reaksiyonunda katalizörün etkinliğini büyük ölçüde etkiler [95]. Cu bazlı ATRP için azotlu ligandlar kullanılırken, ATRP'deki diğer geçiş metallerinin çoğu için fosfor bazlı ligandlar kullanılır.



Şekil 1.17. ATRP'de kullanılan bazı ligandlar [86]

1.8.4.5. Çözücüler

Radikal polimerizasyonu çözücü etkilerine iyonik reaksiyonlardan çok daha az duyarlıdır. Bununla birlikte katalizörün yapısı ve reaktivitesi çözücüden büyük ölçüde etkilenir [96]. ATRP'de katalizör veya ligand kompleksinin çözünmesini sağlamak ve yüksek dönüşümlerde viskoziteyi azaltmak için genelde çözücü gereklidir. Çözücü olarak çoğunlukla toluen, aseton, dimetilformamid (DMF) ve çeşitli alkoller kullanılır [86].

1.8.4.6. Sıcaklık ve reaksiyon süresi

ATRP'de polimerizasyon hızı, sıcaklık artışına bağlı olarak radikal yayılma hız sabitinin ve atom transfer denge sabitinin artmasına bağlı olarak artan sıcaklıkla artar. Yüksek sıcaklıklarda radikal çoğalma hızının, radikal sonlanma hızından daha yüksek olması sonucu k_p/k_t oranı daha iyi kontrol edilebilir. Fakat yüksek sıcaklıklarda diğer yan reaksiyonlarda daha belirgin hale gelebilmektedir. Genel olarak, sıcaklık artışı katalizörün çözünürlüğünü arttırırken, katalizörün ayrışmasına da neden olabilmektedir. Dolayısıyla optimum sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen yapının moleküler ağırlığına bağlı olmaktadır.

ATRP'de reaksiyon süresinin uzatılması ile neredeyse monomerin tamamının dönüşmesi sağlanırken, nihai polimerin polidispersitesi artmayabilir. Ve bu da son grupların kaybına neden olabilmektedir. Bu nedenle yüksek uç grup işlevselliğine sahip polimerler (blok kopolimer sentezi) elde etmek için son grup kaybını önlemek adına dönüşüm oranı %95'i geçmemelidir [90].

1.8.5. ATRP'nin kinetiği

Polimerizasyon hızı, R-X, monomer, geçiş metali ile ligand kompleksleri bakımından birinci derecedendir. Hız denklemi,

$K_{denge} = k_{akt}/k_{deakt} = [P\bullet][Cu(II)X_2] / [Cu(I)X][RX]$

$R_p = k_p[P\bullet][\ M] = k_p\, K_{denge}\, [Cu(I)X][\ RX] / [Cu(II)X_2][M]$

Burada;

$[P\bullet]$ = Alkil radikalinin konsantrasyonu

$[RX]$ = Başlatıcı konsantrasyonu

$[Cu(I)X]$ = Aktivatör konsantrasyonu

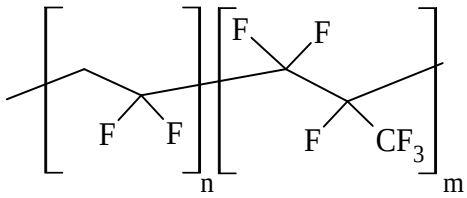
$[Cu(II)X_2]$ = Deaktivatör konsantrasyonu

$[M]$ = Monomer konsantrasyonu [97].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

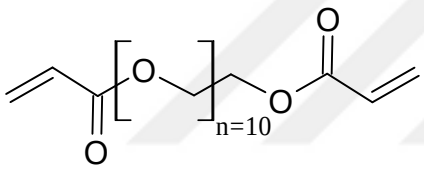
2.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar

Poli(viniliden florür-ko-heksafloropropilen) (PVDF-HFP)



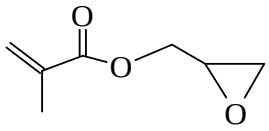
Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
Ortalama molekül ağırlığı: 130,000 g/mol

Poli(etilen glikol) diakrilat (PEGDA)



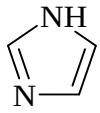
Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
Ortalama molekül ağırlığı: 575 g/mol

Glisidil metakrilat (GMA)



Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.
Ortalama molekül ağırlığı: 142.15 g/mol Kapalı formülü: $C_7H_{10}O_3$

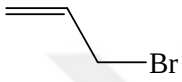
İmidazol



Alfa Aesar firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 68,08 g/mol Kapalı formülü: $C_3H_4N_2$

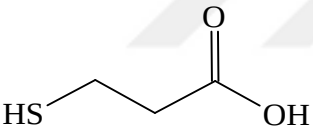
Allil Bromür



Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 120,98 g/mol Kapalı formülü: C_3H_5Br

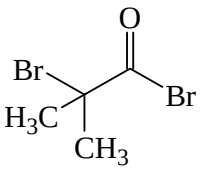
3-Merkaptopropiyonik asit (MPA)



Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 106,14 g/mol Kapalı formülü: $C_3H_6O_2S$

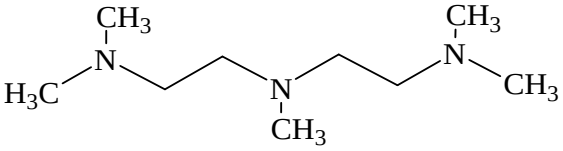
α-Bromoisobütiril bromür (BIBB)



Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 229,90 g/mol Kapalı formülü: $C_4H_6Br_2O$

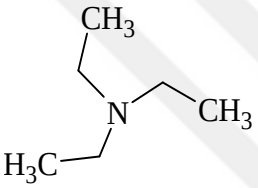
N,N,N’,N’’,N’’-Pentametildietilentriamin (PMDETA)



Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 173,30 g/mol Kapalı formülü:$C_9H_{23}N_3$

Trietilamin (TEA)



Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül ağırlığı: 101,19 g/mol Kapalı formülü: $C_6H_{15}N$

Bakır(I)Bromür (CuBr)

Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 143,45 g/mol

Bakır(II)Bromür ($CuBr_2$)

Aldrich firmasından temin edildi.

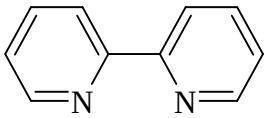
Molekül ağırlığı: 223,37 g/mol

Bakır(II)Klorür ($CuCl_2$)

Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 134,45 g/mol

2,2'-Bipiridin (Bpy)



Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 156,19 g/mol Kapalı formülü: $C_{10}H_8N_2$

Difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfin oksit (TPO)

Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 348,37 g/mol

İyodoetan (C_2H_5I)

Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

Molekül ağırlığı: 155,97 g/mol

Aseton

Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

N,N-Dimetilformamid (DMF)

Merck firmasından temin edildi.

Tetrahidrofuran (THF)

Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

Metanol (MeOH)

Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

Etanol (EtOH)

Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

Dietil eter

Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

Dimetil sülfoksit (DMSO)

Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

2.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon Metodları

FT-IR Spektrofotometre

Perkin Elmer Spektrum100 ATR-FTIR Spektrofotometre cihazı kullanıldı.

Ultrasonik Banyo

UNITED Ultrasonic Cleaner cihazı kullanıldı.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

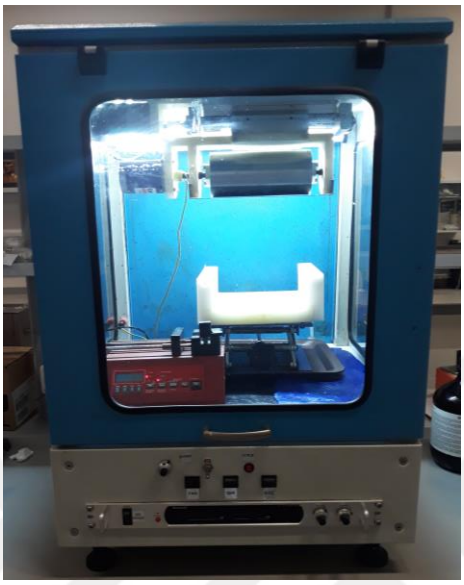
NMR spektrumları Varian Mercury-VX 400 BB NMR cihazı ile alındı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektrospin yöntemiyle hazırlanmış nanoliflerin yüzey özellikleri Phillips XL 30 ESEM-FEG cihazı kullanılarak belirlendi. İşlem öncesinde lifler altın ile kaplandı ve SEM ile yüzey incelenmesi gerçekleştirildi.

Elektrospinning Cihazı

Nano FMG NE200 laboratuar tipi elektrospin cihazı kullanıldı.



Şekil 2.1. Elektrospin cihazı görünümü

Argon Kabini (Glove Box)

Kimyasallar havadaki nem ve oksijene duyarlı olduklarından reaksiyon argon kabini içerisinde gerçekleştirildi.



Şekil 2.2. Glove box görünümü

UV Lambası

Kuvars camdan, yüksek basınçlı cıva ark tüpü ve tungsten filamentten üretilmiş, güneş ışınlarının sahip olduğu spektral dağılıma yakın şekilde ışık veren Osram firmasına ait 300 Watt gücünde, Ultrawit 300 modeli UV lambası kullanılmıştır.

2.3. Deneysel Çalışmalar

Bu tez çalışmasında hem nanofiber yüzeyinden modifikasyon hem de ATRP tekniği ile polimer sentezi ve daha sonrasında elektrospin teknikleri kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar ‘‘Birinci Bölüm Çalışmaları’’ olarak isimlendirilmiştir. Fakat bu bölümde ATRP tekniği ile sentezlenen iyi tanımlanmış polimerin çözünme probleminden dolayı spin atılamadığı için devam edilemedi.

Reaktif elektrospin tekniği, ATRP ve tiyol-en klik yöntemlerini içeren çalışmalar ‘‘İkinci Bölüm Çalışmaları’’ olarak isimlendirilmiştir. Bu bölümde nanofiberler, ATRP tekniği ile hazırlanan iyi tanımlanmış allil fonksiyonel polimer ile tiyol fonksiyonel PVDF-HFP (PVDF-HFP-SH)’nin tiyol-en katılma reaksiyonu üzerinden reaktif elektrospining ile hazırlandı.

2.3.1. Birinci Bölüm Çalışmaları

Bu bölümde öncelikle PVDF-HFP nanofiber üzerinde modifikasyon çalışması yapıldı. Bu amaçla PEGA-İm monomeri ATRP tekniği ile fiber yüzeyinde polimerleştirildi. Tuz hazırlama aşaması denenemedi.

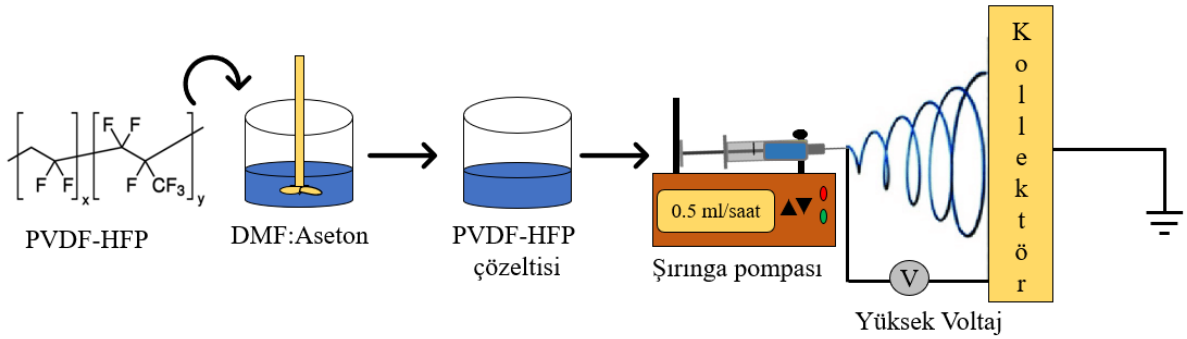
Daha sonra farklı konsantrasyonlarda GMA monomerinden ATRP tekniği kullanılarak PVDF-HFP-aşı-poli(glisidil metakrilat) (PVDF-HFP-aşı-PGMA) sentezlendi. Elektropsin işlemi için çeşitli konsantrasyonlar ve çözücülerde çözünürlük denemeleri yapıldı. Fakat sentezlenen polimer elektrospin işlemi için yeterli çözünürlük göstermediğinden dolayı tuz hazırlama aşamalarına devam edilemedi.

2.3.1.1. PVDF-HFP Nanofiberlerin Hazırlanması

Elektrospinning işlemi ile PVDF-HFP nanofiberlerin hazırlanması için belirlenen konsantrasyonlarda elektrospin çözeltileri hazırlandı. Öncelikle, 1 g PVDF-HFP pelletin 10 ml DMF ve aseton (7:3) çözücü karışımında homojen hale gelene kadar oda sıcaklığında karıştırılmasıyla %10'luk PVDF-HFP$_1$ elektrospin çözeltisi hazırlandı. Daha sonra hazırlanan çözelti 20 mL'lik plastik şırıngaya alındı ve karıştırma esnasında meydana gelen hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için şırınganın havası alındı. Şırıngaya alınan PVDF-HFP$_1$ çözeltisi ile 0.5 mL/saat akış hızında, toplayıcı-düze arası mesafe 17 cm ayarlanarak 21.2 kV'da elektrospin işlemi gerçekleştirildi. Bu işlem Tablo 2.1'de verilen farklı elektrospin parametreleri ile 7 farklı PVDF-HFP örneği için tekrarlandı.

Tablo 2.1. Elektrospin Parametreleri

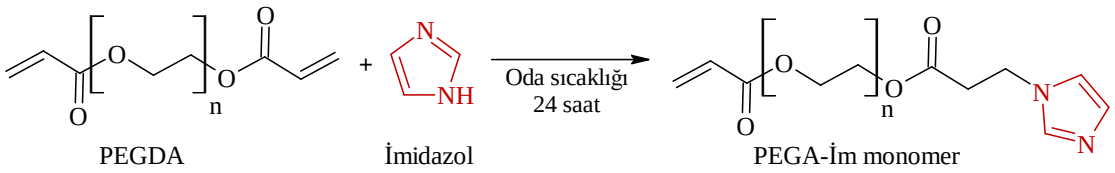
Örnek Numarası	Konsantrasyon (%)	Toplayıcı-düze mesafesi (cm)	Uygulanan voltaj (kV)	Çözelti akış hızı (mL/saat)
PVDF-HFP$_1$	10	17	21.2	0.5
PVDF-HFP$_2$	10	16	21.2	0.5
PVDF-HFP$_3$	20	16.5	20.1	0.5
PVDF-HFP$_4$	20	15	19.5	0.5
PVDF-HFP$_5$	15	16	17.6	0.5
PVDF-HFP$_6$	15	14	17.2	0.5
PVDF-HFP$_7$	15	15	18.3	0.5



Şekil 2.3. PVDF-HFP elektrospin prosesinin şematik gösterimi

2.3.1.2. PEGA-İmidazol (PEGA-İm) Monomerin Hazırlanması

2,5 g (0,004 mol) PEGDA ve 0,3 g (0,004 mol imidazol), temiz ve kuru iki boyunlu balon içerisine eklenerek azot atmosferi altında oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı.



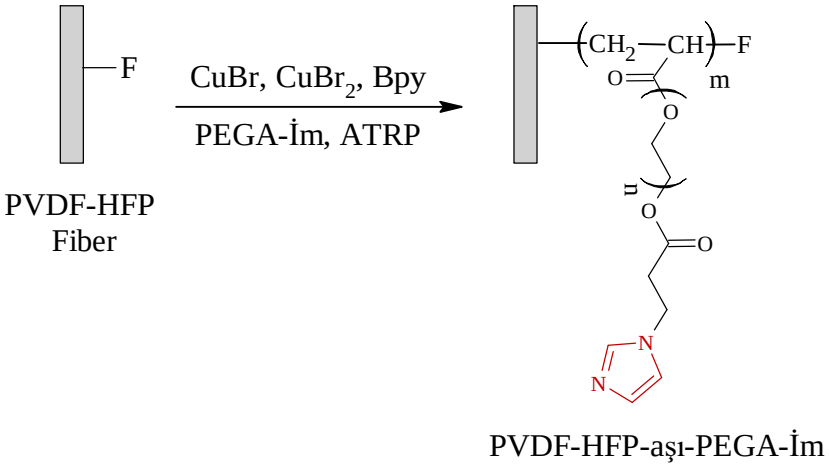
Şekil 2.4. PEGA-İm monomer sentez şeması

2.3.1.3. PVDF-HFP Yüzeyinde ATRP ile PEGA-İm Sentezi

$[Monomer]_0$:$[CuBr]_0$:$[CuBr_2]_0$:$[Ligand]_0$ mol oranları 100:1:0,2:2 olarak kullanıldı. Tartım ve hesaplamaların tümü inert bir gaz olan argon ile doldurulmuş glove box içerisinde yapıldı. Genel ATRP prosedürü kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirildi. Tablo 2.2'de bu değerler gösterilmektedir. Temiz ve kuru bir balon içerisinde, 1 g PEGA-İm ve 5 mL metanol homojen hale gelene kadar karıştırıldı. Bu çözelti üzerine sırasıyla CuBr ve $CuBr_2$ eklenerek karışımın homojen olarak karışması sağlandı. Daha sonra Bpy ligandı ve 4x4 cm ebatında PVDF-HFP_5 nanofiber eklenerek balon ağzı hava almayacak şekilde kapatıldı ve glove boxtan çıkarıldı. Karışım polimerizasyonun gerçekleşmesi için oda sıcaklığında 24 saat boyunca çalkalayıcıda karıştırıldı. 24 saat sonunda balonun ağzı açılarak polimerizasyon işlemi sonlandırıldı. Elde edilen PVDF-HFP-g-PEGA-İm nanofiber birkaç defa distile su ile yıkanarak 50 °C'ta vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutuldu. Tüm reaksiyon aşamaları Şekil 2.5'te gösterilmektedir.

Tablo 2.2. ATRP formülasyon tablosu

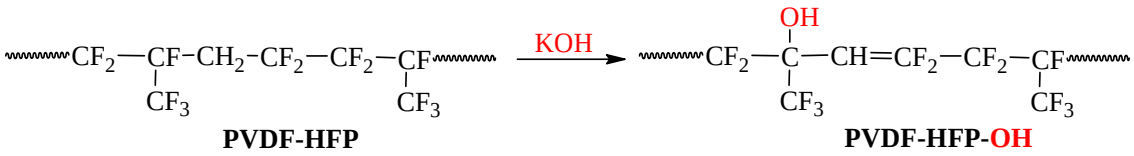
PEGA-İm (g)	CuBr (g)	$CuBr_2$ (g)	Bpy (g)
1	0,0044	0,0014	0,0097



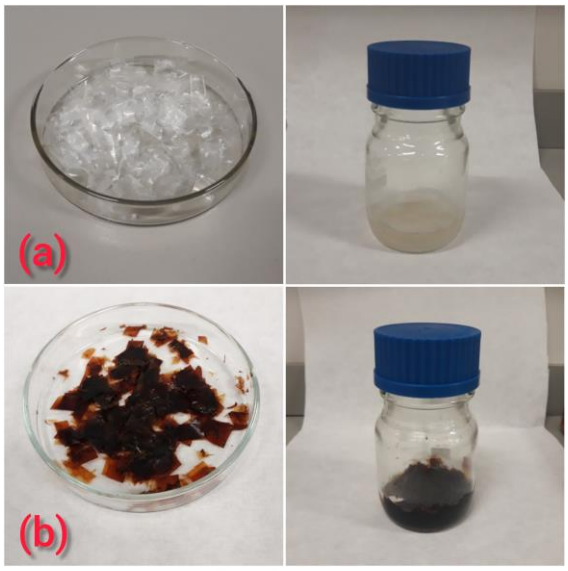
Şekil 2.5. PVDF-HFP-aşı-PEGA-İm sentez şeması

2.3.1.4. Hidroksillenmiş PVDF-HFP (PVDF-HFP-OH)'lerin hazırlanması

1 g PVDF-HFP pellet, 10 mL aseton ve THF (1:1) çözücü karışımında çözüldü ve büyük bir petri kabına dökülerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen film küçük parçalar halinde kesilerek, 50 mL'lik bir balon içerisindeki %10'luk KOH (1 g KOH/ 10 mL etanol) çözeltisine eklendi ve oda sıcaklığında 1 gün boyunca karıştırıldı. Elde edilen PVDF-HFP-OH, EtOH ve distile suyla yıkanarak 50 °C'ta 24 saat boyunca vakumlu etüvünde kurutuldu. Şekil 2.6 reaksiyon şemasını göstermektedir. Şekil 2.7 de alkali işlem önce ve sonrasında PVDF-HFP gösterilmiştir.



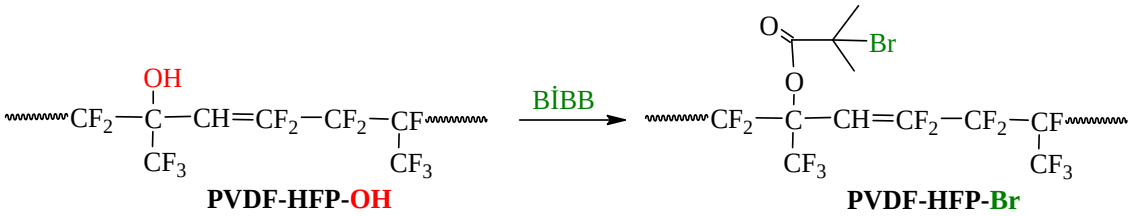
Şekil 2.6. PVDF-HFP-OH sentez şeması



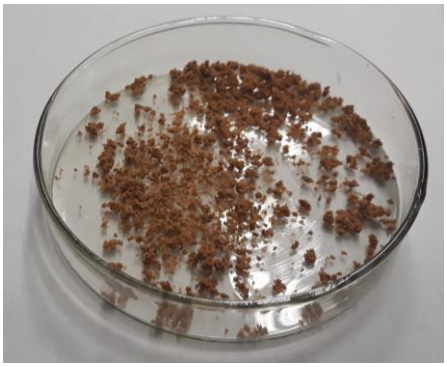
Şekil 2.7. (a) KOH ile tepkime öncesi PVDF-HFP ve (b) KOH ile tepkime sonrası PVDF-HFP-OH

2.3.1.5. PVDF-HFP-OH üzerine ATRP başlatıcısının bağlanması

1 g PVDF-HFP-OH, 50 mL'lik üç boyunlu balon içerisine 20 mL aseton ve THF (1:1) çözücü karışımında 50 °C'ta 1 saat boyunca karıştırılarak çözüldü. Daha sonra balon buz banyosunda 0 °C'ye kadar soğutuldu ve karışıma 1.65 mL trietilamin (TEA) eklendi. 1.5 ml α-bromo izobütiril bromür (BİBB), damlatma hunisi yardımıyla sürekli karıştırılarak 1 saat boyunca karışıma damla damla ilave edildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen makro PVDF-HFP-Br ATRP başlatıcısı, distile su ile yıkandı ve 50 °C'ta 24 saat boyunca vakum etüvünde kurutuldu. Şekil 2.8 de reaksiyon şeması gösterilmiştir. Şekil 2.9 PVDF-HFP-Br ATRP başlatıcısını göstermektedir.



Şekil 2.8. PVDF-HFP-Br ATRP başlatıcı sentez şeması



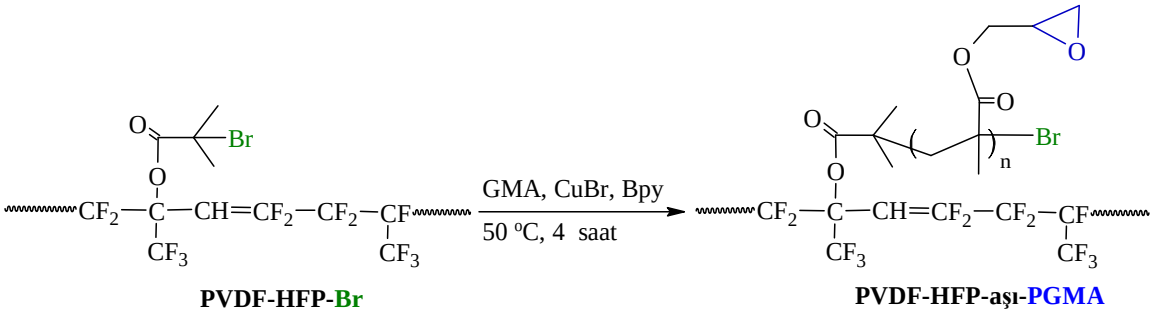
Şekil 2.9. Makro başlatıcı PVDF-HFP-Br

2.3.1.6. PVDF-HFP-aşı-PGMA'nın ATRP ile sentezi

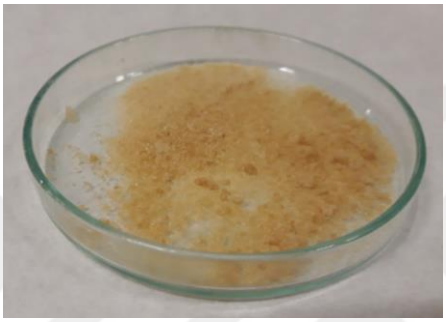
PVDF-HFP-Br makro başlatıcı olarak kullanıldı ve glisidil metakrilat monomerinin polimerizasyonu ile PVDF-HFP-aşı-PGM sentezlendi. $[Monomer]_0$:$[CuBr]_0$:$[Ligand]_0$ mol oranları 50:1:3 olarak kullanıldı. Tartım ve hesaplamaların tümü inert bir gaz olan argon ile doldurulmuş glove box içerisinde yapıldı. Genel ATRP prosedürü kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirildi. Tablo 2.3'te bu değerler gösterilmektedir. Temiz ve kuru bir balon içerisinde 0,1 gram PVDF-HFP-Br, 10 mL aseton ve THF (1:1) karışımında, oda sıcaklığında karıştırılarak homojen olarak çözüldü ve 5 dakika boyunca azot gazı geçirilerek ağzı hava almayacak şekilde kapatıldı. PVDF-HPF-Br çözeltisi üzerine sırasıyla GMA ve CuBr eklendi. Karışımın homojen olarak karışması sağlandıktan sonra Bpy ligandının eklenmesiyle balonun ağzı hava almayacak şekilde kapatılarak glove boxtan çıkarıldı. 50 °C'taki yağ banyosunda 4 saat boyunca karıştırıldı. 4 saat sonunda balonun ağzı açılarak polimerizasyon işlemi sonlandırıldı. Elde edilen PVDF-HFP-aşı-PGMA distile suda çöktürüldü. Daha sonra birkaç defa distile su ile yıkanarak 50 °C'ta vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon şeması Şekil 2.10'da gösterilmektedir (Verim: %90).

Tablo 2.3. ATRP formülasyon tablosu

PVDF-HFP Br (g)	GMA (g)	CuBr (g)	Bpy (g)
0,1	2,5	0,051	0,166



Şekil 2.10. PVDF-HFP-aşı-PGMA sentez gösterimi



Şekil 2.11. PVDF-HFP-aşı-PGMA

Elde edilen bu aşı kopolimerin elektropsin işlemi için farklı çözücüler içerisinde farklı oranlarda çözünürlük denemeleri yapıldı. Fakat aşı kopolimer hiçbir çözücü içerisinde elektrospin işlemi için yeterli düzeyde çözünmediği için nanofiber yüzeyinde yapılacak olan tuz hazırlama aşaması da yapılamadı. Elde edilen aşı kopolimerin ^{1}H-NMR ile gerçekleştirilen yapısal analizinde, yapılan çözünürlük denemelerinde diğer çözücülere oranla daha iyi çözünürlük gösteren DMSO kullanıldı. Şekil 2.12'de kopolimerin DMSO'daki çözünürlüğü gösterilmektedir.



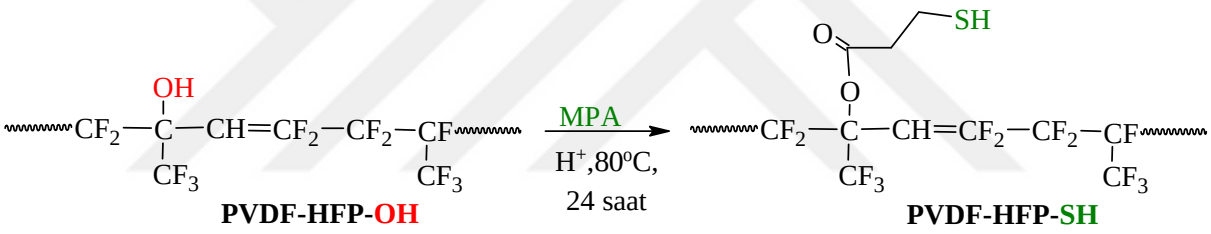
Şekil 2.12. PVDF-aşı-PGMA'nın DMSO'daki çözünürlük denemesi

2.3.2. İkinci Bölüm Çalışmaları

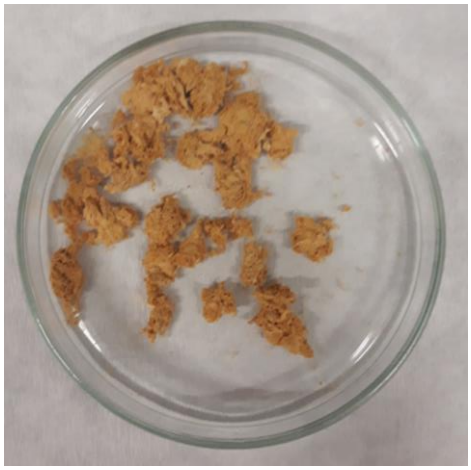
Bu bölümde reaktif elektrospinning tekniği kullanılarak tiyol fonksiyonel PVDF-HFP (PVDF-HFP-SH) ile allil fonksiyonel poli(glisidil metakrilat) (Allil-PGMA) arasında tiyol-en klik katılma reaksiyonu ile nanofiberler hazırlandı.

2.3.2.1. Tiyol fonksiyonel PVDF-HFP (PVDF-HFP-SH) sentezi

Kuru ve temiz bir balon içerisinde 1 g PVDF-HFP-OH, 20 mL aseton ve THF (1:1) çözücü karışımında çözüldü. Karışıma 0.2 g 3-merkaptopropiyonik asit (MPA) eklendi. Daha sonra bu karışıma birkaç damla H_2SO_4 eklenerek 80 ^oC 'taki yağ banyosunda geri soğutucu altında 24 saat boyunca karıştırıldı. 24 saat sonunda karışım distile suda çöktürüldü ve 50 ^oC ta vakum etüvünde 24 saat kurutuldu. Reksiyon şeması Şekil 2.13 de gösterilmiştir (Verim:%90).



Şekil 2.13. PVDF-HFP-SH sentez gösterimi



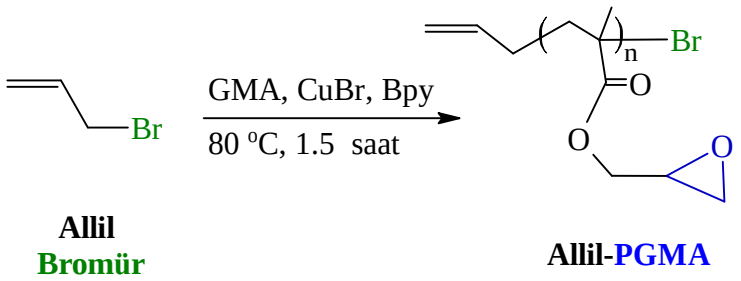
Şekil 2.14. PVDF-HFP-SH

2.3.2.2. Allil fonksiyonel poli(glisidil metakrilat) (Allil-PGMA) sentezi

$[Monomer]_0$:$[CuBr]_0$:$[Ligand]_0$ mol oranları 200:1:3 olarak kullanıldı. Tartım ve hesaplamaların tümü inert bir gaz olan argon ile doldurulmuş glove box içerisinde yapıldı. Genel ATRP prosedürü kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirildi. Tablo 2.4'te bu değerler gösterilmektedir. Temiz ve kuru bir balon içerisinde, 5 mL THF içerisinde allil bromür ve GMA homojen bir çözelti oluncaya kadar karıştırıldı. Bu çözelti üzerine CuBr eklendi. Daha sonra Bpy ligandı eklenerek balon ağzı hava almayacak şekilde kapatıldı ve glove boxtan çıkarıldı. Karışım 80 ^oC'taki yağ banyosunda 1,5 saat boyunca karıştırıldı. 1,5 saat sonunda balonun ağzı açılarak polimerizasyon işlemi sonlandırıldı. Elde edilen Allil-PGMA soğuk eterde çöktürüldü. Elde edilen çökelti THF ile tekrar çözülerek, soğuk eterde tekrar çöktürüldü. Elde edilen ürün 50 °C'taki vakum etüvünde 24 saat boyunca kurutuldu. Reaksiyon şeması Şekil 2.15'te gösterilmektedir (Verim: %90).

Tablo 2.4. ATRP formülasyon tablosu

Allil Bromür (g)	GMA (g)	CuBr (g)	Bpy (g)
0,15	3,3	0,018	0,025

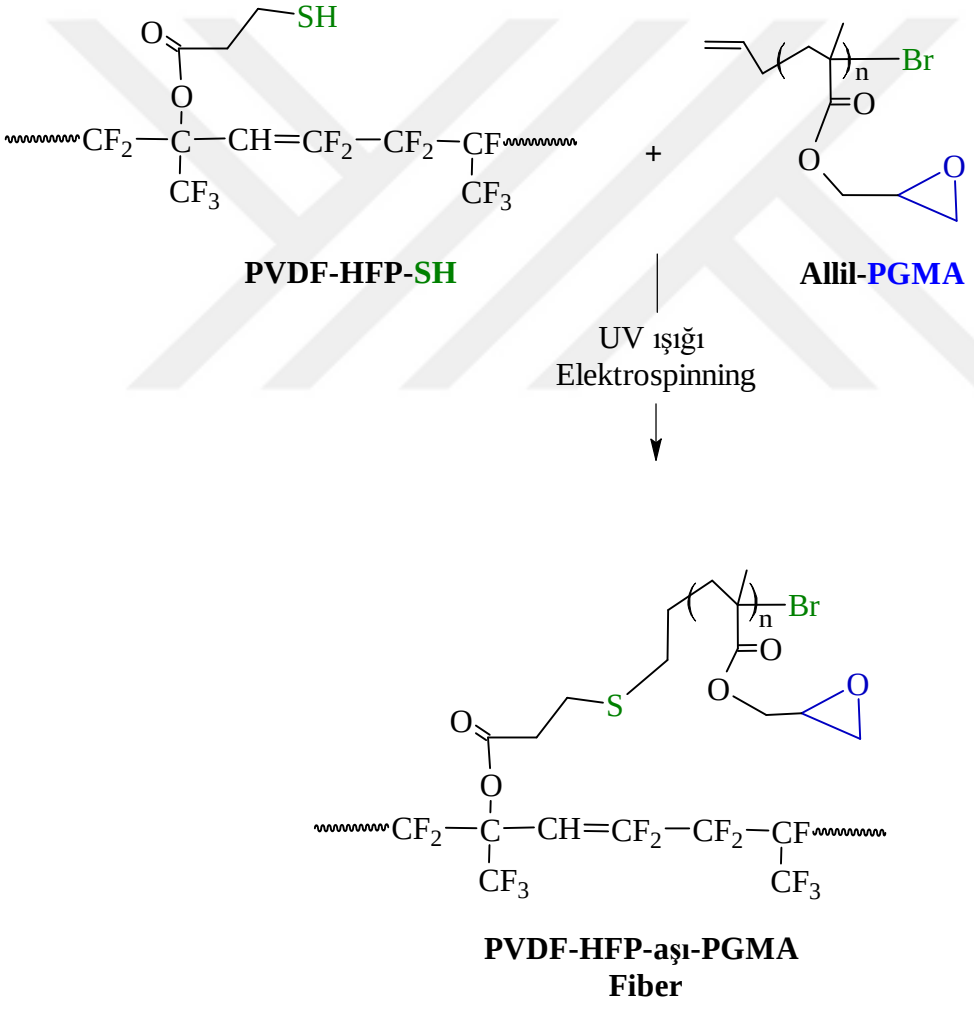


Allil Bromür **Allil-PGMA**

Şekil 2.15. Allil-PGMA sentezi

2.3.2.3. Reaktif elektrospinning ile nanofiberlerin hazırlanması

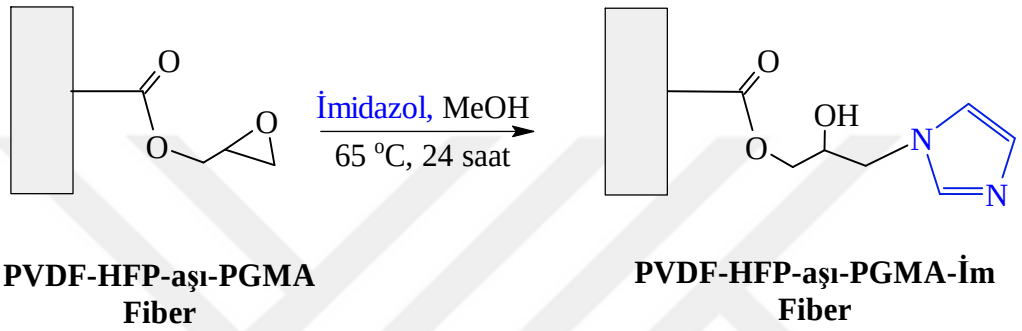
Temiz ve kuru bir balon içerisinde 0,5 g PVDF-HFP-SH, 10 mL DMF ve aseton (7:3) çözücü karışımında homojen hale gelene kadar oda sıcaklığında karıştırılarak %5'lik elektrospin çözeltisi hazırlandı. Daha sonra hazırlanan çözeltiye sırasıyla; 0.05 g Allil-PGMA ve 0.027 g UV başlatıcı olarak TPO eklendi. Karışım 20 mL'lik plastik şırıngaya alındı ve karıştırma esnasında meydana gelen hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için şırınganın havası alındı. Şırıngaya alınan elektrospin çözeltisi ile 0.5 mL /saat akış hızında, toplayıcı-düze arası mesafe 17 cm ayarlanarak 18.6 kV'da UV lambası altında elektrospin işlemi gerçekleştirildi. Reaksiyon şeması Şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2.16. PVDF-HFP-aşı-PGMA sentezi gösterimi

2.3.2.4. PVDF-HFP-aşı-PGMA nanofiberlerin imidazol ile modifikasyonu

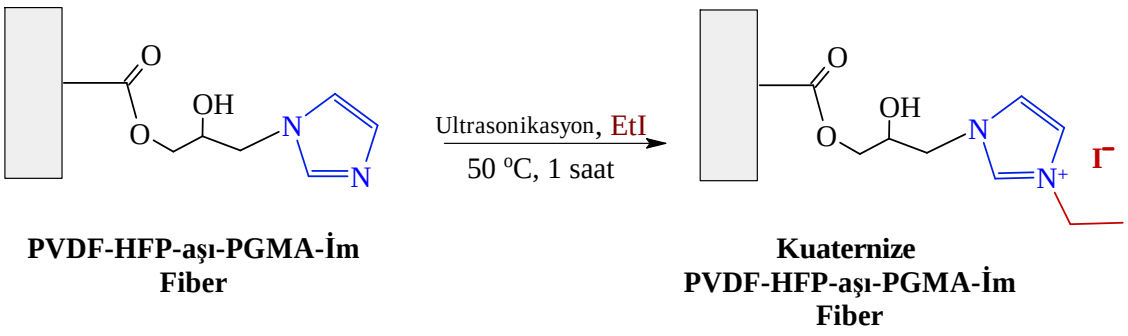
Kuru ve temiz bir balon içerisindeki %10'luk imidazol çözeltisi (1 g imidazol/10 mL metanol) içerisine 3x3 cm ebatındaki PVDF-HFP-aşı-PGMA fiber daldırılarak 65 ºC'de yağ banyosunda 24 saat boyunca bekletildi. 24 saat sonunda fiber, temiz metanol ile birkaç defa yıkanarak 50 ºC'taki vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon şeması Şekil 2.17'de gösterilmiştir.



Şekil 2.17. PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm sentez gösterimi

2.3.2.5. İyonik sıvı destekli PVDF-HFP-aşı-PGMA polielektrolitlerin hazırlanması

Kuru ve temiz bir balon içerisinde, %20'lik etiliyodür çözeltisi (2 mL EtI/ 8 mL metanol) içerisine 1x1 ebatında PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm fiber daldırılarak, 50 ºC'de ultrasonik banyoda 1 saat boyunca bekletildi. 1 saat sonunda fiber, temiz metanol ile yıkanarak 50 ºC vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon şeması Şekil 2.18'de gösterilmiştir.



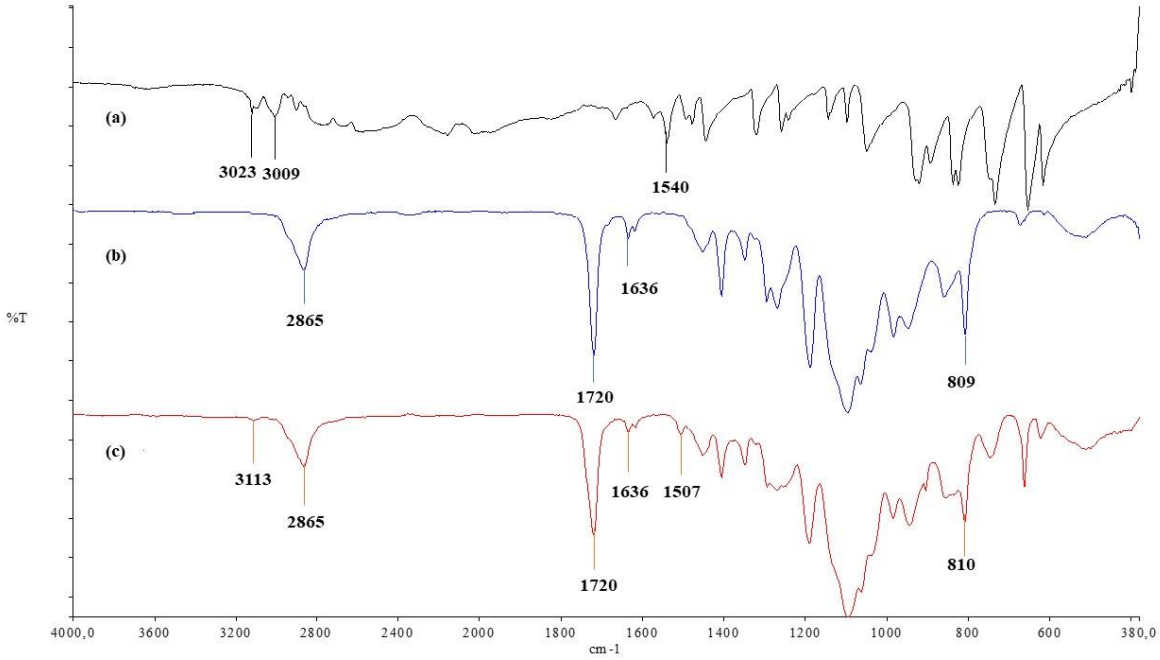
Şekil 2.18. Kuaternize PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm sentez gösterimi

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Birinci Bölüm İçerisindeki Karakterizasyon Çalışmaları

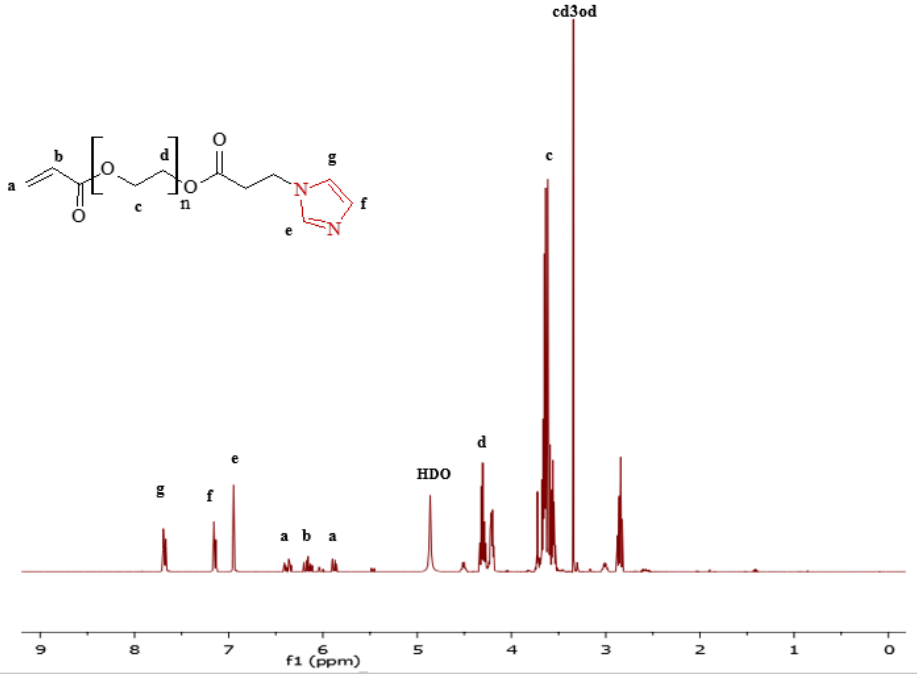
3.1.1. PEGA-İm ve PVDF-HFP-aşı-PEGA-İm'in yapısal karakterizasyonu

PEGA-İm monomer ve PEGA-İm modifiye edilmiş PVDF-HFP-aşı-PEGA-İm nanofiberin yapısal aydınlatması FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopi teknikleri ile gerçekleştirildi. Şekil 3.1'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde; (spektrum a) 3023 cm^{-1} ve 3009 cm^{-1}'deki pikler imidazolun aromatik -CH germe titreşimlerine, 1540 cm^{-1}'deki pik ise imidazol halkası (C-C ve C=N) gerilmelerinden ileri gelmektedir [98]. PEGDA'ya ait, 2865 cm^{-1}'de alifatik C-H grupları, 1720 cm^{-1}' de C=O gerilmesi, 1636 cm^{-1} ve 809 cm^{-1}'de ise CH_2=CH- gerilme pikleri gözlenmektedir (spektrum b) [99]. PEGA-İm spektrumu incelendiğinde (spektrum c), PEGDA'nın karakteristik 1720 cm^{-1} C=O gerilmesi, 1636 cm^{-1} ve 810 cm^{-1} CH_2=CH- gerilme piklerinin varlığı ile imidazol halkasının 1506 cm^{-1}'de ve 3100 cm^{-1}'de halka C-H gerilmesinden kaynaklı yeni pikler gözlenmektedir. Bu da imidazol gruplarının, PEGDA'nın vinil grubuna başarılı bir şekilde katıldığını göstermektedir.



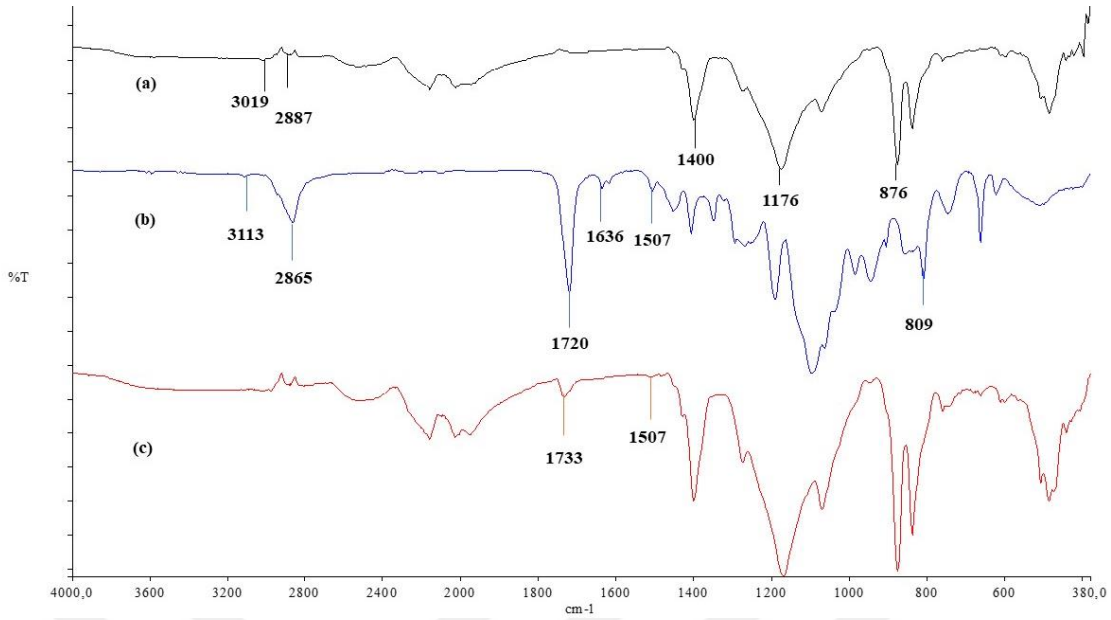
Şekil 3.1. (a) İmidazol, (b) PEGDA ve (c) PEGA-İm FT-IR spektrumları

Şekil 3.2'de ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 6.4-5.7 ppm'deki sinyaller PEGDA'nın karakteristik terminal akrilat -CH=CH$_2$ fonksiyonel grubu protonlarını göstermektedir. 3.6 ppm ve 4.3 pmm de görülen sinyaller ise PEGDA ana zincirdeki metilen gruplarının protonlarıyla ilişkilendirilmektedir [100]. 6.9 -7.7 ppm'deki sinyaller imidazol halkasının protonlarına aittir [101].



Şekil 3.2. PEGA-İm monomer ^{1}H-NMR spektrumu

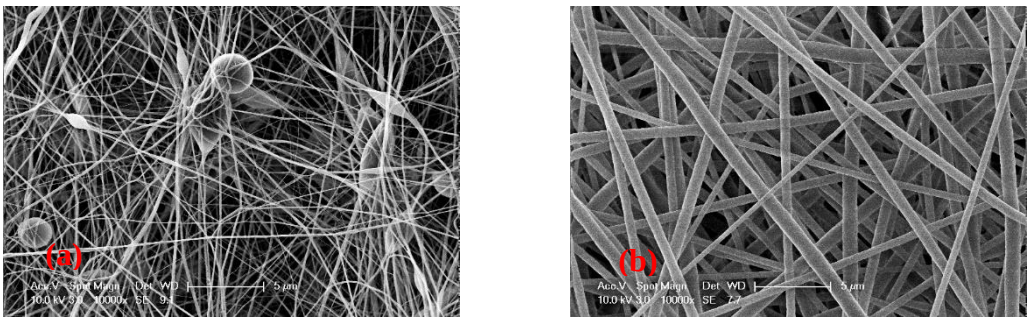
Şekil 3.3'teki FT-IR spektrumu incelendiğinde ise, (a) karakteristik PVDF-HFP pikleri–CF$_3$, –CF$_2$– ve –CF– germe titreşimleri sırasıyla 876 cm^{-1}, 1176 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1}'de gözlenmektedir. 2886 cm^{-1} ve 3016 cm^{-1}'deki pikler ise sırasıyla metilen (–CH$_2$) gruplarının -CH simetrik ve antisimetrik gerilme titreşimine aittir [102]. PVDF-HFP-aşı-PEGA-İm FT-IR spektrumu incelendiğinde (spektrum c), 1733 cm^{-1}'de -C=O karbonil grubunun ve 1506 cm^{-1}'de gözlenen imidazol halkasının karakteristik piklerinin varlığı PVDF-HFP fiber üzerinde yüzey modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

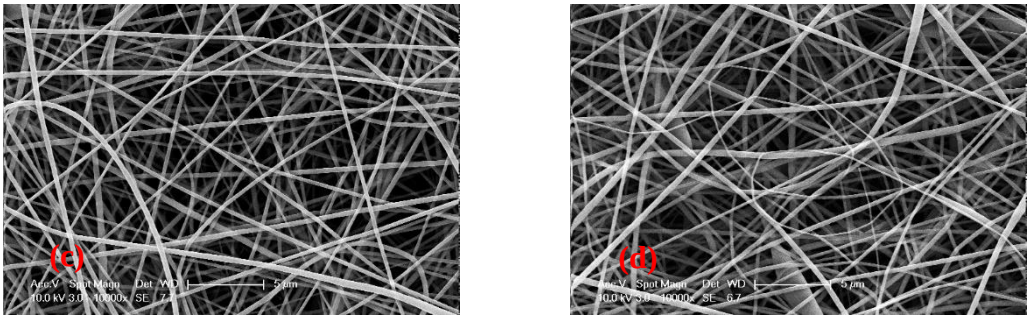


Şekil 3.3. (a) PVDF-HFP, (b) PEGA-İm, (c) PVDF-HFP-aşı-PEGA-İm FT-IR spektrumları

3.1.2. PVDF-HFP nanofiberlerin morfolojik analizleri

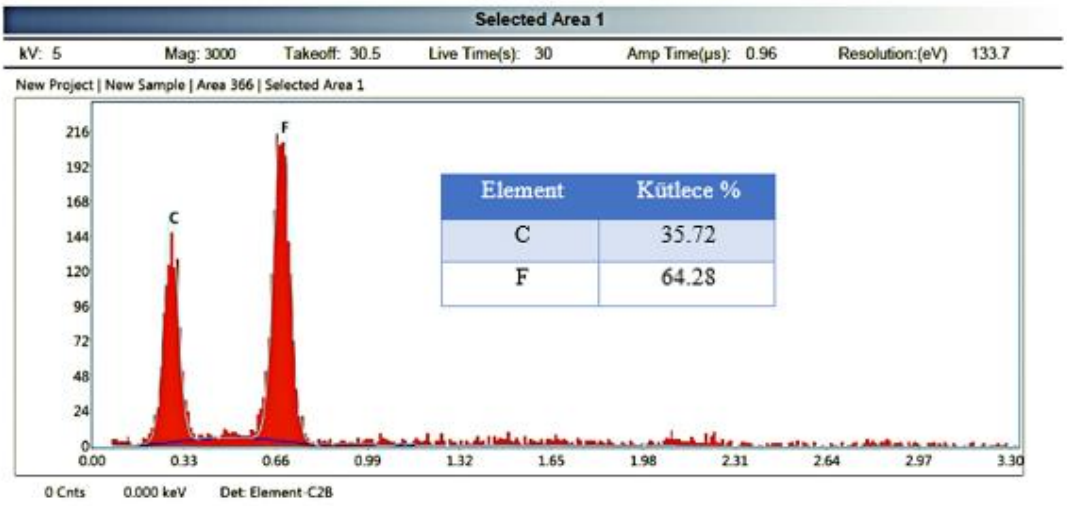
Elektrospin tekniği ile hazırlanan PVDF-HFP fiberlerin morfolojisi ve lif çapları SEM analizleriyle incelendi. Şekil 3.4'te görüldüğü gibi homojen ve boncuksuz nanofiber yapısı PVDF-HFP_5 örnek numaralı çözelti ile elde edildi. ATRP ile yüzey modifikasyonu işlemi bu fiber üzerinden gerçekleştirildi.



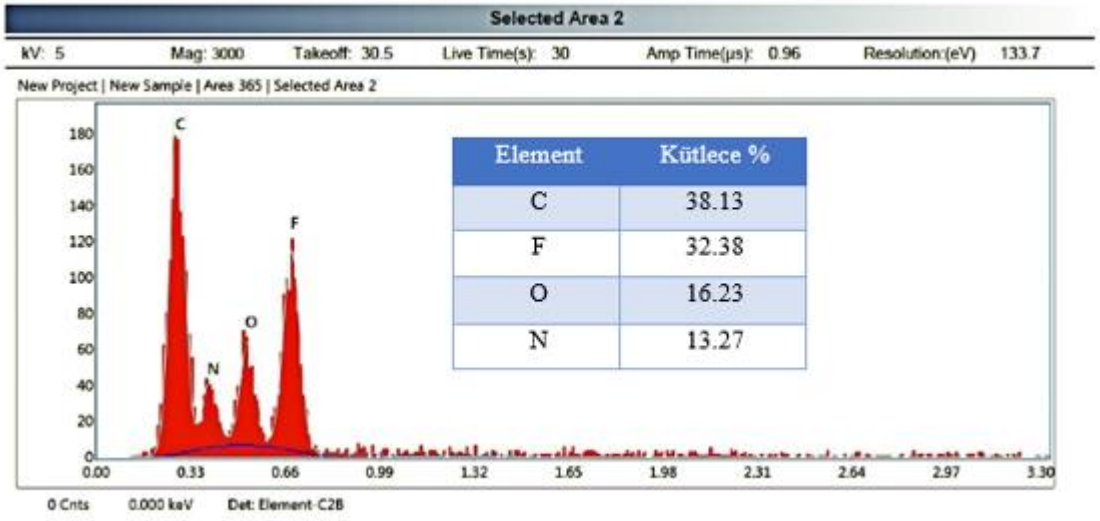


Şekil 3.4. (a) PVDF-HFP$_1$, (b) PVDF-HFP$_3$, (c) PVDF-HFP$_5$ ve (d) PVDF-HFP$_7$ örneklerine ait SEM görüntüleri

SEM-EDX tekniği ile PVDF-HFP$_5$ fiber ve ATRP ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen PVDF-HFP$_5$-aşı-PEGA-İm örneğinin elementel analizi yapıldı. Şekil 3.6 dikkate alındığında modifikasyon sonucu, oksijen (O) ve azot (N) elementlerinin yapıya bağlandığını ve PVDF-HFP$_5$ fiber yüzeyinde ATRP'nin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmektedir.



Şekil 3.5. PVDF-HFP$_5$'in SEM-EDX sonuçları

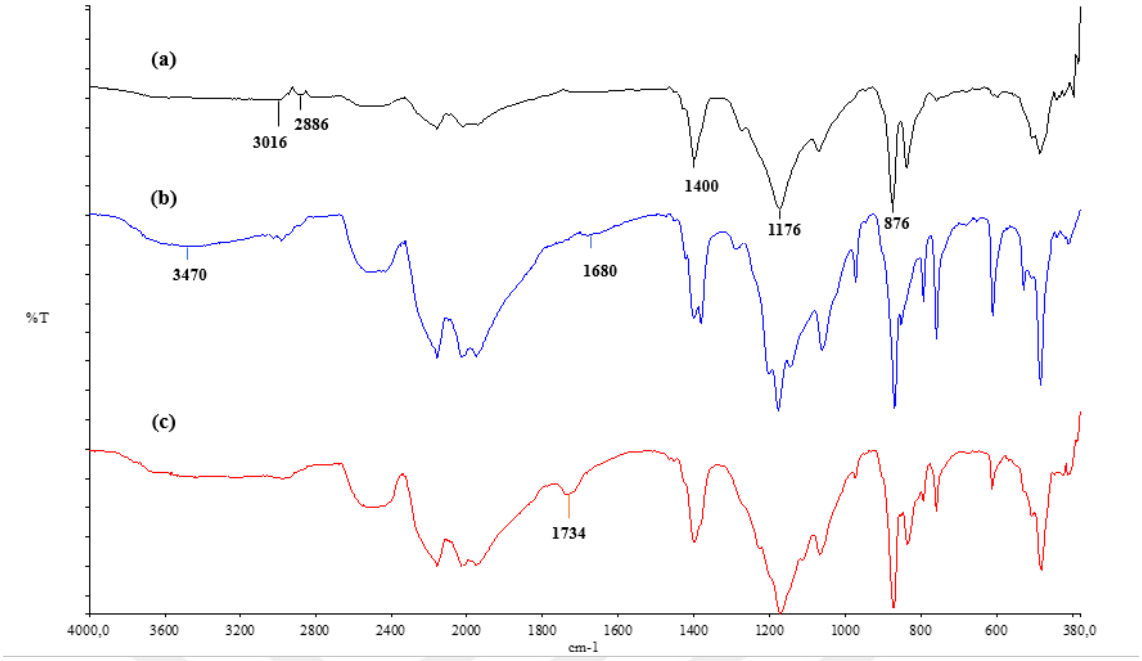


Şekil 3.6. PVDF-HFP$_5$-aşı-PEGA-İm'ün SEM-EDX sonuçları

3.1.3. PVDF-HFP-OH ve PVDF-HFP-Br Yapısal Analizi

PVDF-HFP-OH ve PVDF-HFP-Br'un yapısal analizi, FT-IR spektroskopisi ile yapıldı. Şekil 3.7'deki IR spektrumu incelendiğinde, PVDF-HFP polimer sırasıyla $–CF_3$, $–CF_2–$ ve –CF– germe titreşimleri 876 cm^{-1}, 1176 cm^{-1} ve 1400 cm^{-1}'de görülmektedir. 2886 cm^{-1} ve 3016 cm^{-1}'deki pikler ise sırasıyla metilen ($–CH_2$) gruplarının C–H simetrik ve antisimetrik gerilme titreşimine aittir [102]. PVDF-HFP-OH için FT-IR spektrumu durumunda, polimer ana zinciri boyunca C=C oluşumunu doğrulayan 1680 cm^{-1} civarında yeni bir pik oluşmuştur. 3470 cm^{-1}'de geniş absorpsiyon bandı -OH gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. Bu pikler PVDF-HFP'de hidroksillenmenin başarılı bir şekilde meydana geldiğini doğrulamaktadır [103].

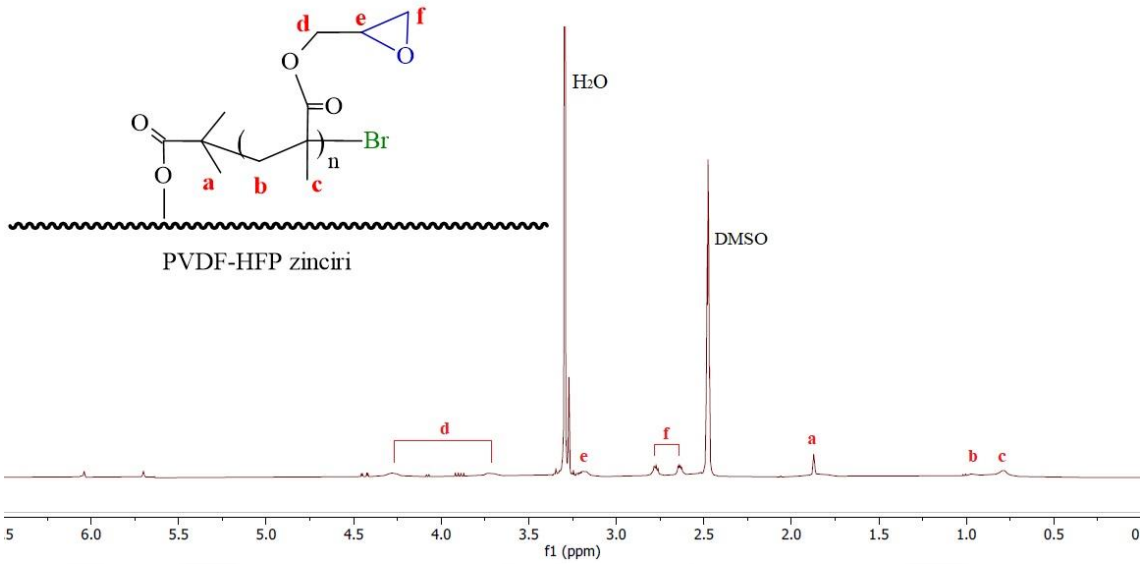
PVDF-HFP ile PVDF-HFP-Br'nin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, 1734 cm^{-1}'de BİBB'den kaynaklı C=O germe titreşimine ait olan yeni bir karakteristik pik gözlenmektedir. Bu da açil bromür grupları ile PVDF-HFP-OH hidroksil gruplarının başarılı bir şekilde esterleştiğini gösterir [104].



Şekil 3.7. (a) PVDF-HFP, (b) PVDF-HFP-OH, (c) PVDF-HFP-Br FT-IR spektrumları

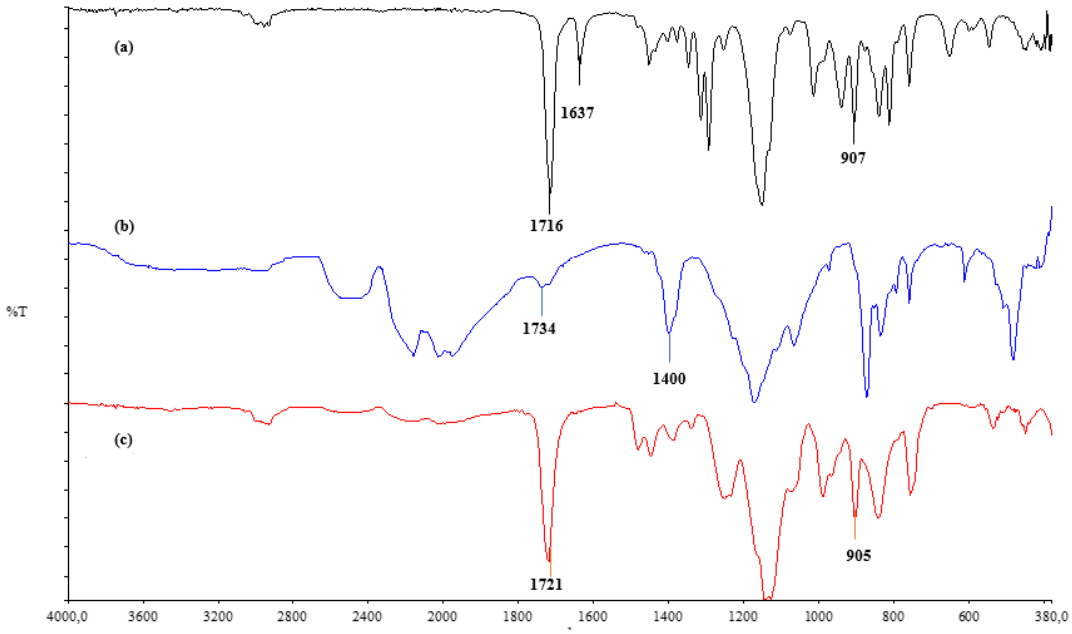
3.1.4. PVDF-HFP-aşı-PGMA'nın yapısal analizi

PVDF-HFP-Br ve PVDF-HFP-aşı-PGMA'nın kimyasal yapı aydınlatması FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopi teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 3.8'deki ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 3.30 ppm'de DMSO ve 2.50 ppm'de su solvent sinyalleri gözlenmektedir [105]. Ayrıca 1.85 ppm'deki sinyaller α-bromoizobütiril grubundan ait -CH_3 gruplarını göstermektedir [106]. 0.93 ppm ve 0.81 ppm'deki sinyaller GMA'nın -CH_3 grubu protonlarına aittir. 3.20, 2.80 ve 2.66 ppm'deki pikler ise karakteristik oksiran halkası ile ilişkilendirilmektedir. 4.35 ve 3.75 ppm de görülen 2 sinyal ise -$COOCH_2$- grubundaki protonları göstermektedir [105]. Tüm bu pikler makrobaşlatıcının PVDF-HFP-OH'a başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.



Şekil 3.8. PVDF-HFP-aşı-PGMA ^{1}H-NMR spektrumu

Şekil 3.9'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, (a) 1637 cm^{-1} ve 907 cm^{-1}'de gözlenen pikler sırasıyla GMA'ın vinil -CH=CH_2 grubuna ve epoksi halkasına aittir [107]. Vinil grubunun 1637 cm^{-1}'de gözlenen piklerinin kaybolması ve 905 cm^{-1}'de gözlenen karakteristik epoksi halkasının varlığı ATRP'nin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

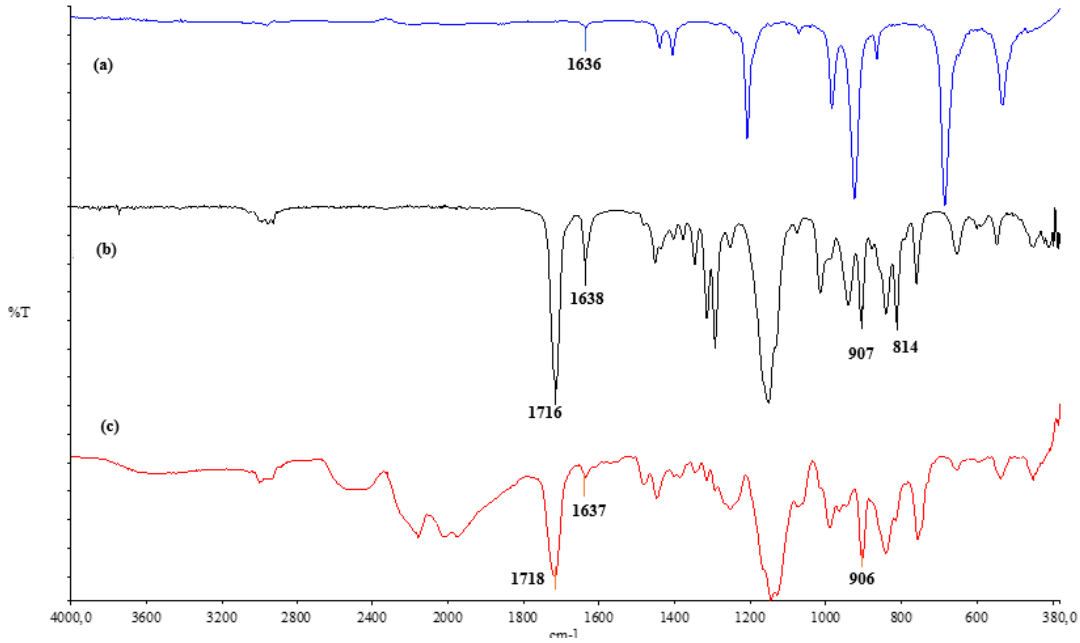


Şekil 3.9. (a) GMA, (b) PVDF-HFP-Br ve (c) PVDF-HFP-aşı-PGMA FT-IR spektrumu

3.2. İkinci Bölüm İçerisindeki Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.1. Allil-PGMA yapısal analizi

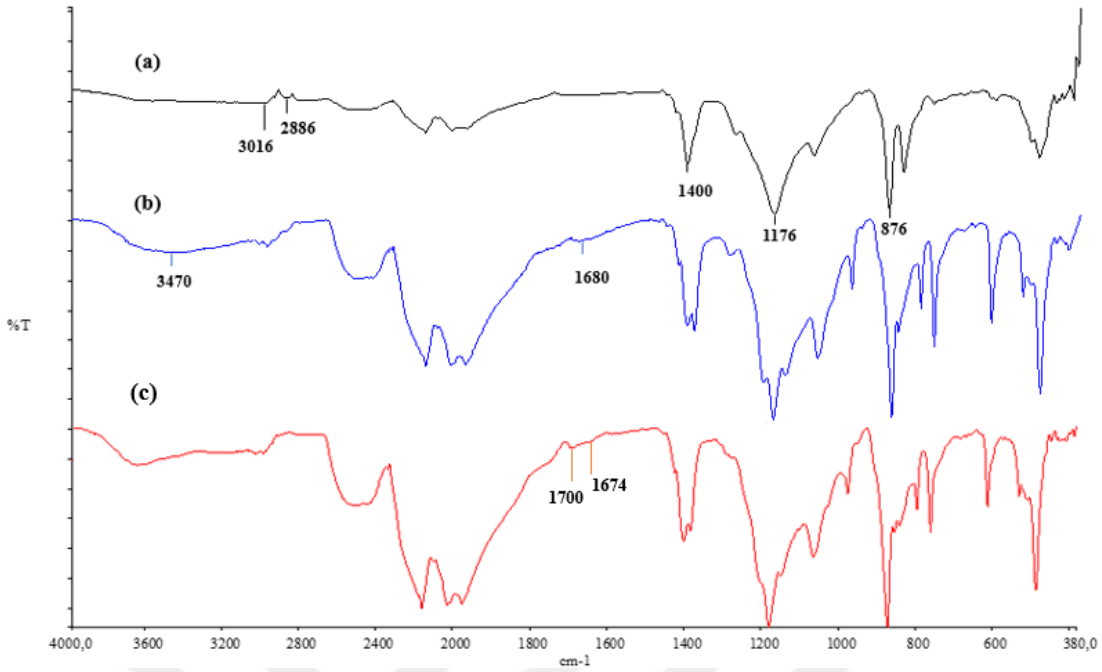
Allil–PGMA'nın yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.10'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde, GMA'ya ait karakteristik 1716 cm^{-1} -C=O, 907 cm^{-1} epoksi halka, 1638 cm^{-1} ve 814 cm^{-1} -CH=CH_2 grup pikleri gözlenmektedir. Allil-PGMA FT-IR spektrumunda ise (c), GMA'dan gelen 906 cm^{-1} epoksi pikinin varlığı ve 814 cm^{-1} 'deki alifatik -CH=CH_2 vinil gruplarının kaybolması, Allil-PGMA'nın kontrollü polimerizasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir [107].



Şekil 3.10. (a) Allil bromür, (b) GMA, (c) Allil-PGMA FT-IR spektrumları

3.2.2. PVDF-HFP-SH yapısal analizi

PVDF-HFP-SH'ın yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 11'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, 1700 cm^{-1}'de gözlenen ester karbonil piki, PVDF-HFP-OH'ın hidroksil grubu ile MPA'nın karboksil grubu arasında esterleşme reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir [108].

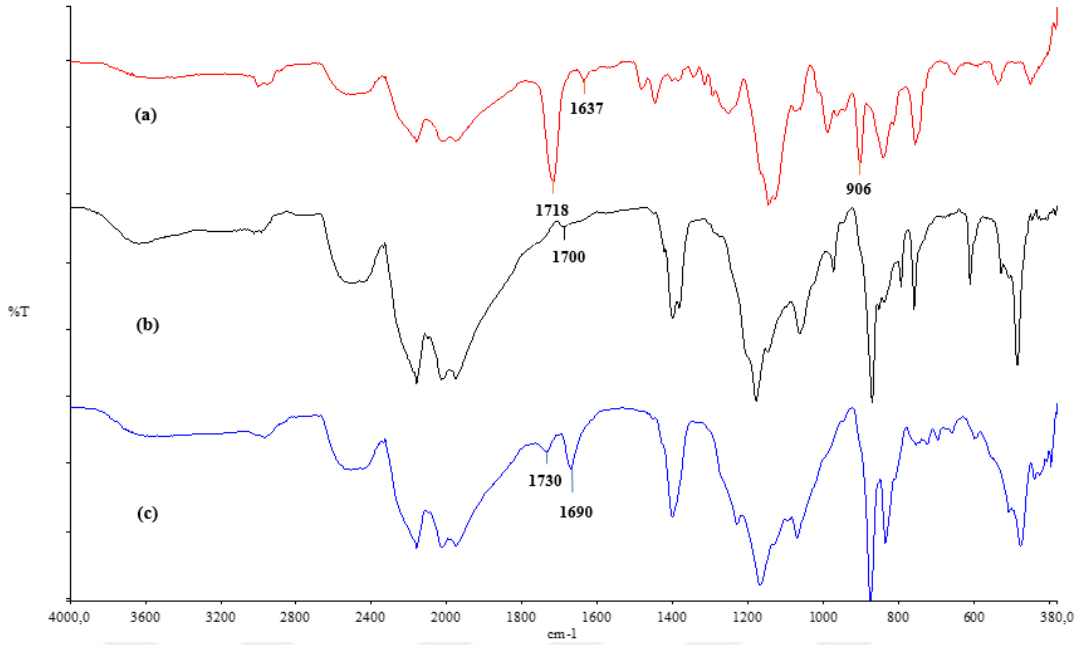


Şekil 3.11. (a) PVDF-HFP, (b) PVDF-HFP-OH, (c) PVDF-HFP-SH FT-IR spektrumları

3.2.3. Reaktif Elektrospining ile Hazırlanan Nanofiberin Karakerizasyonu

3.2.3.1. PVDF-HFP-aşı-PGMA yapısal analizi

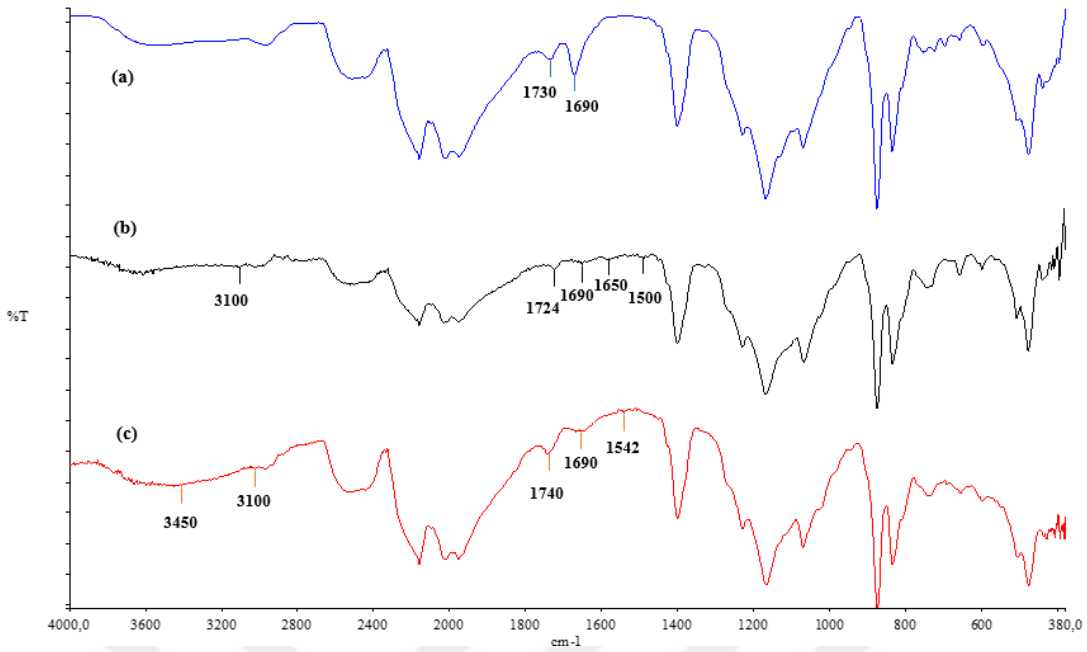
PVDF-HFP-aşı-PGMA yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.12'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde, Allil-PGMA'daki 1637 cm^{-1} C=C allil gerilme pikinin kaybolması, tiyol gruplarının allil gruplarıyla etkileştiğini göstermektedir. Allil-PGMA ve PVDF-HFP-SH'tan gelen -C=O gerilme piklerinin sırasıyla 1730 cm^{-1} ve 1690 cm^{-1}'de gözlenmesi tiyol-en klik reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir



Şekil 3.12. (a) Allil-PGMA, (b) PVDF-HFP-SH, (c) PVDF-HFP-aşı-PGMA FT-IR spektrumları

3.2.3.2. PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm ve Kuaternize PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm'in yapısal analizi

PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm ve kuaternize PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm'in yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.13'teki FT-IR spektrumu incelendiğinde, PVDF-HFP-aşı-PGMA ile karşılaştırıldığında, PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm'de gözlenen 3100 cm^{-1}, 1650 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1}'deki yeni pikler sırasıyla imidazol halkası C-H gerilme piki, C=C ve C-N-C halkasal gerilme piklerini göstermektedir. Protonasyon işleminden sonra 1542 cm^{-1} C-C ve C-N halka gerilme pikinin varlığı kuaternizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 3450 cm^{-1}'deki OH grubunun varlığı iyonik sıvıların eser miktarda su absorblamasından kaynaklanmaktadır [98], [109].

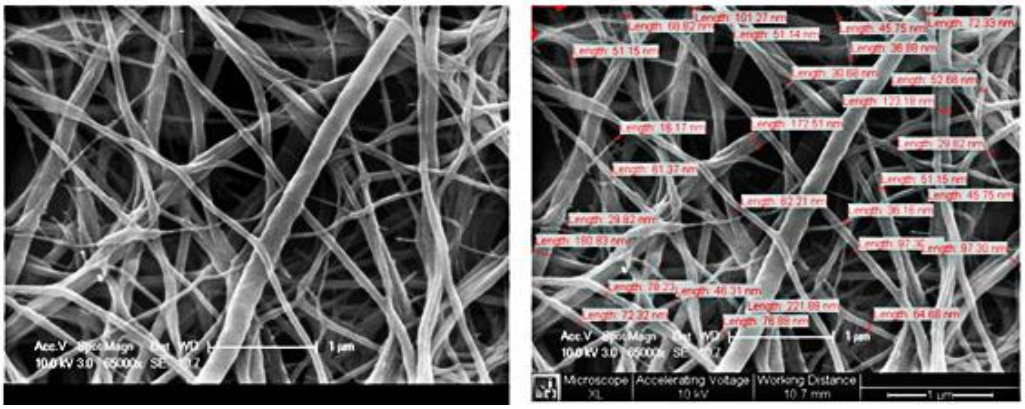


Şekil 3.13. (a) PVDF-HFP-aşı-PGMA, (b) PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm, (c) Kuaternize PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm FT-IR spektrumları

3.2.3.3. PVDF-HFP-aşı-PGMA ve PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm'in morfolojik analizi

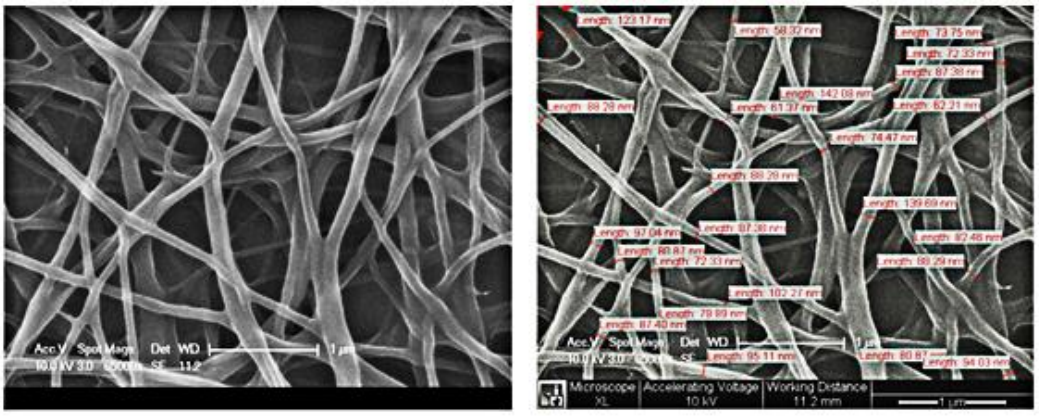
PVDF-HFP-aşı-PGMA ve PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm'in morfolojik analizi SEM ile gerçekleştirildi.

Şekil 3.14'teki SEM görüntüleri incelendiğinde, tiyol fonksiyonel PVDF-HFP-SH ile allil fonksiyonel Allil-PGMA'ın reaktif elektrospin işlemi sonucunda elde edilen fiberleri homojen dağılımlı ve boncuksuz morfolojisi sergilediği görülmektedir. Fiber çapları 60-180 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.14. PVDF-HFP-aşı-PGMA nanofiberin 6500 büyütmede SEM görüntüsü

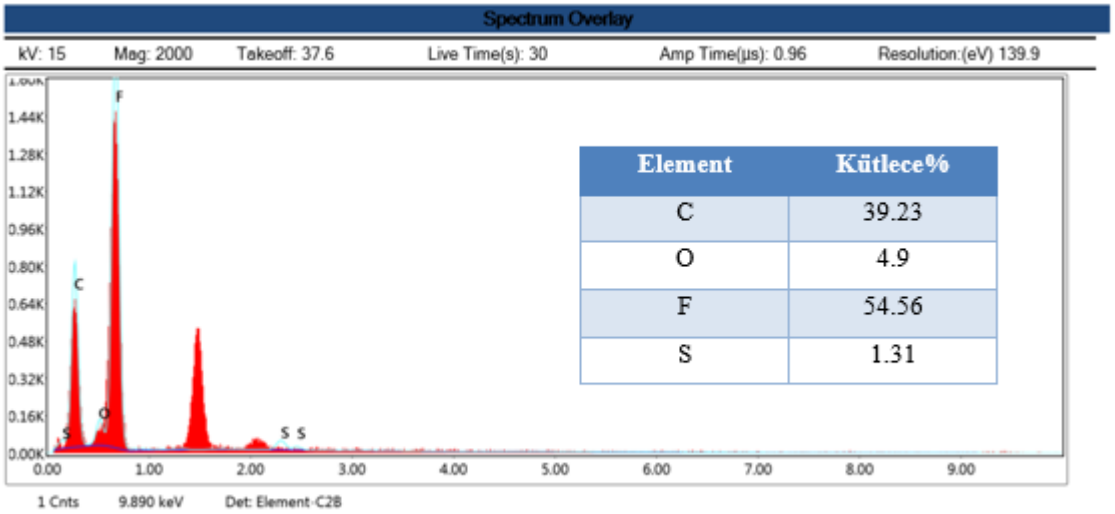
Şekil 3.15'te imidazol modifikasyonu sonrasında PVDF-HFP-aşı-PGMA nanofiberlerinin SEM görüntüleri yer almaktadır. İmidazol modifikasyon öncesine göre fiber morfolojisinde fazla bir değişim olmadığı görülmektedir. Ancak beklenildiği şekilde çap boyutlarında bir miktar artış olduğu gözlenmiştir. Boyutlarının artması PVDF-HFP-aşı-PGMA yüzeyinin imidazol ile kovalent olarak modifiye edildiğini göstermektedir.



Şekil 3.15. İmidazol modifiye PVDF-HFP-aşı-PGMA nanofiberin 6500 büyütmede SEM görüntüsü

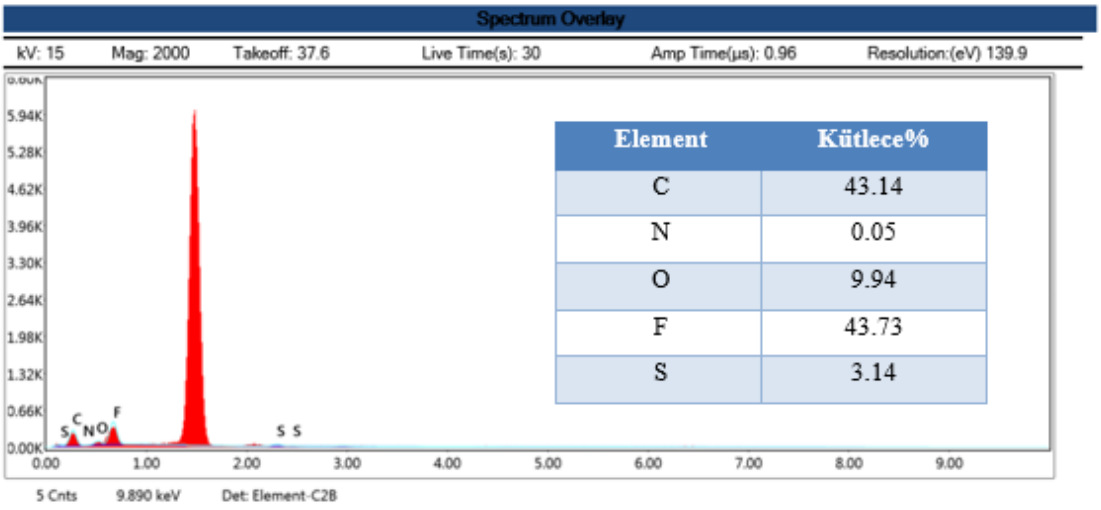
Aynı zamanda imidazol modifikasyonu öncesi (PVDF-HFP-aşı-PGMA) ve sonrası (PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm'i) nanofiber yüzeylerinin SEM-EDX tekniği ile elementel analizi gerçekleştirildi. Şekil 3.16'da karbon (C) ve flor (F) kütlece yüzde değerleri PVDF-HFP ana yapısından dolayı diğerlerine göre daha yüksektir. PGMA'dan kaynaklanan oksijen (O) ve PVDF-HFP-SH'dan kaynaklanan kükürt (S) yüzdeleri sırasıyla % 4.9 ve % 1.31 olarak bulunmuştur.

Nanofiber yüzeylerinin imidazol ile modifikasyonundan sonra EDS sonuçlarına bakıldığında (Şekil 3.17) C,F, O ve S elementlerine ek olarak %0.05 azot (N) piki görülmektedir. N elementinin varlığı naofiber üzerinde epoksi gruplarının açılarak imidazol halkasının başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.



Element	Kütlece%
C	39.23
O	4.9
F	54.56
S	1.31

Şekil 3.16. PVDF-HFP-aşı-PGMA'nın SEM EDX sonuçları



Element	Kütlece%
C	43.14
N	0.05
O	9.94
F	43.73
S	3.14

Şekil 3.17. PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm'in SEM EDX sonuçları

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, poli(viniliden florür-ko-heksafloropropilen) (PVDF-HFP) esaslı imidazol modifiyeli iyonik sıvı destekli polielektrolitlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın birinci bölümünde, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan PVDF-HFP çözeltileri ile elektrospin yöntemiyle nanofiber sentezi gerçekleştirildi. Hazırlanan PVDF-HFP_5 nanofiber örneğinin SEM ile analizinde morfolojik yapısının diğer örneklere göre daha homojen dağılım ve boncuklanma göstermediği belirlendi. Hazırlanan PEGA-İm monomerinin yapısal analizi FT-IR ve ^{1}H-NMR spektrokopi teknikleri ile karakterize edildi. PEGDA'nın karakteristik 1720 cm^{-1} C=O gerilmesi, 1636 cm^{-1} ve 810 cm^{-1} CH_2=CH- gerilme piklerinin varlığı ile imidazol halkasının 1506 cm^{-1} ve 3100 cm-^{1}'de halkasal -C-H gerilmesinden kaynaklı pikler gözlendi. ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 6.4-5.7 ppm'deki sinyaller PEGDA'nın karakteristik terminal akrilat -CH=CH_2 fonksiyonel grubu protonlarına, 6.9 -7.7 ppm'deki sinyaller ise imidazol halkasının protonlarını göstermektedir. PEGA-İm'un PVDF-HFP nanofiber yüzeyinde başlatılan ATRP sonrasında SEM-EDS sonuçlarında azot ve oksijen elementlerinin varlığı modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Ayrıca bu bölümde PVDF-HFP üzerinde ATRP ile daha yüksek oranlarda polimerizasyonun gerçekleştirilebilmesi için, PVDF-HFP polimeri bir makrobaşlatıcıya dönüştürüldü. Elde edilen PVDF-HFP-Br'un yapısal analizleri ^{1}H-NMR ve FT-IR spektroskopi yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi. BİBB'den gelen 1734 cm^{-1} C=O piki ve 1.85 ppm (-CH_3) sinyalinin görülmesi makrobaşlatıcının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

PVDF-HFP-Br yüzeyinde, GMA monomerinin polimerizasyonu ATRP ile gerçekleştirildi. Hazırlanan PVDF-HFP-aşı-PGMA polimerin yapısal analizi FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopi yöntemleri ile gerçekleştirildi. Epoksi halkasından gelen 3.20, 2.80 ve 2.66 ppm'deki sinyaller ve 905 cm^{-1}'de gözlenen piklerin varlığı, polimerizasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 1637 cm^{-1} ve 814 cm^{-1}' de gözlenen vinil piklerinin kaybolması da yapıyı desteklemektedir.

Çalışmanın bu bölümünde, elde edilen veriler ile literatüre katkıda bulunulmuştur.

Çalışmanın ikinci bölümünde, reaktif elektrospinning tekniği kullanılarak tiyol fonksiyonel PVDF-HFP-SH ile allil fonksiyonel Allil-PGMA arasında tiyol-en klik katılma reaksiyonu ile nanofiberler hazırlandı. Sentezlenen polimerlerin analizleri FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirildi

PVDF-HFP-SH'ın FT-IR spektrumu incelendiğinde, 1700 cm^{-1}'de gözlenen ester karbonil piki, PVDF-HFP-OH'ın hidroksil grubu ile MPA'nın karboksil grubu arasında esterleşme reaksiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. GMA'dan gelen 906 cm^{-1} epoksi pikinin varlığı ve 814 cm^{-1} 'deki alifatik -$CH=CH_2$ vinil gruplarının kaybolması ise Allil-PGMA'nın kontrollü polimerizasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Nanofiber yüzeyinde imidazol modifikasyonu sonrasında PVDF-HFP-aşı-PGMA-İm'de gözlenen 3100 cm^{-1}, 1650 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1}'deki yeni pikler sırasıyla imidazol halkası C-H gerilme piki, C=C ve C-N-C halkasal gerilme piklerini göstermektedir. Protonasyon işleminden sonra 1542 cm^{-1} C-C ve C-N halka gerilme pikinin varlığı kuaternizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Bu kısımda elde edilen yapıların morfolojik analizi SEM ve SEM-EDS ile gerçekleştirildi. SEM-EDS ile azot ve oksijen yüzde değerleri bulundu ve SEM analizi ile modifikasyonla beraber fiber çaplarındaki ve dağılımındaki değişim incelendi. Fiber morjolosinde bir değişim gözlenmezken, fiber çaplarında çok az boyut artışı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, PVDF-HFP-aşı-PGMA yüzeyinin imidazol ile kovalent olarak modifiye edildiğini desteklemektedir.

Bu tez çalışmasının tüm sonuçları değerlendirildiğinde, kontrollü polimerizasyon tekniği (ATRP) kullanılarak PVDF-HFP üzerinde iyi tanımlanmış iyonik sıvı destekli polimer zincirleri tezin amacına uygun olarak modifiye edilmiştir. Bu tez çalışmasında hazırlanan polielektrolitler ile yüksek performanslı ve dayanımlı elektrolitler sentezlenerek ileride yapılacak olan araştırmalara altyapı oluşturulması hedeflenmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Egorova, K.S., Gordeev, E.G., Ananikov, V.P. (2017) Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceutics and Medicine. Chem. Rev., 117, 7132-7189.

[2] Greer, A.J., Jacquemin, J., Hardacre, C. (2020) Industrial Applications of Ionic Liquids. Molecules, 25, 5207.

[3] Wang, J., Luo, J., Feng, S., Li, H., Wan, Y., Zhang, X. (2016) Recent development of ionic liquid membranes. Green Energy & Environment 1, 43-61.

[4] Harada, L.K., Pereira, J.F.B., Campos, W. F., Silva, E.C., C.G. Moutinho, M.M.D.C. Vila, Oliveira Jr., J.M., Teixeira, J.A., Balcão, V.M., Tubino, M. (2018) Insights into Protein-Ionic Liquid Interactions Aiming at Macromolecule Delivery Systems. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 29, No. 10, 1983-1998.

[5] Plechkova, N.V. , Seddon, K. R. (2008) Applications of ionic liquids in the chemical industry. Chem. Soc. Rev., 37, 123-150.

[6] Shi, R., Wang, Y. (2015) Dual Ionic and Organic Nature of Ionic Liquids, Scientific Reports. 1-12.

[7] Singh, M.P., Singh, R.K., Chandra, S. (2014) Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications, Progress in Materials Science. 64,73-120.

[8] Walden, P. (1914) Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. Bull Acad Imp Sci Saint Petersburg, 1800, 405-422.

[9] Caparica, R., Júlio, A., Mota, J.P., de Almeida, C.R.T.S. (2018) Applicability of Ionic Liquids in Topical Drug Delivery Systems: A Mini Review. J of Pharmacol & Clin Res, 4(5), 555649.

[10] Kudłak, B., Owczarek, K. & Namieśnik, J. (2015) Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents-a review. Environ Sci Pollut Res, 22, 11975-11992.

[11] Pernak, J., Rzemıenıeckı, T., Materna, K. (2016) Ionic liquids "in a nutshell" (history, properties and development). Chemık, 70(9), 471-475.

[12] Silva, W., Zanatta, M., Ferreira, A.S., Corvo, M.C., Silva, W. (2020) Revisiting Ionic Liquid Structure-Property Relationship: A Critical Analysis. Int.J.Mol.Sci., 21(20), 7745.

[13] Hakala, U. (2009) Ionic Liquids and Microwaves in Promotion of Organic Synthesis: Friedel-Crafts reaction, deuterolabelling and O-Demethylation.

[14] Pinkert, A., Marsh, K.N., Pang, S., Staiger, M.P. (2009) Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose. Chem. Rev., 109, 6712-6728.

[15] Singh, S. K., & Savoy, A. W. (2020) Ionic liquids synthesis and applications: An overview. Journal of Molecular Liquids, 297, 112038.

[16] Vekariya, R. L. (2017) A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. Journal of Molecular Liquids, 227, 44-60.

[17] Boros, E., Seddon, K. R., & Strauss, C. R. (2008) Chemical processing with microwaves and ionic liquids. Chim. Oggi–Chem. Today, 26, 28-30.

[18] Fouchet, J., Douce, L., Heinrich, B., Welter, R., & Louati, A. (2009) A convenient method for preparing rigid-core ionic liquid crystals. Beilstein journal of organic chemistry, 5(1), 51.

[19] Namboodiri, V. V., & Varma, R. S. (2002) Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids. Organic letters, 4(18), 3161-3163.

[20] Srour, H., Rouault, H., Santini, C. C., & Chauvin, Y. (2013) A silver and water free metathesis reaction: a route to ionic liquids. Green Chemistry, 15(5), 1341-1347.

[21] MacFarlane, D. R., Abbott, A. P., & Endres, F. (Eds.), (2008). Electrodeposition from ionic liquids, Weinheim: Wiley-vch.

[22] Endres, F., Abedinw, S.Z.E. (2006) Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 2101-2116.

[23] Ohno, H., (2008). Physical Properties of ionic liquids for electrochemical applications, Electrodeposition from ionic liquids, 47-82.

[24] Shukla, M., & Saha, S. (2013) A comparative study of piperidinium and imidazolium based ionic liquids: thermal, spectroscopic and theoretical studies. Ionic Liquids-New Aspects for the Future, 61-84.

[25] Wasserscheid, P., Keim, W. (2000) Ionic Liquids-New ‘’Solutions‘’ for Transition Metal Catalysis. Angew.Chem.Int.Ed., 39, 3772-3789.

[26] Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X., & Zhang, X. (2006) Physical properties of ionic liquids: database and evaluation. Journal of physical and chemical reference data, 35(4), 1475-1517.

[27] Earle, M.J., Gilea, M.A., Seddon, K.R. et al (2006) The distillation and volatility of

ionic liquids, Nature, Vol 439, 831-834.

[28] Kubisa,P. (2004) Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. Prog. Polym. Sci. 29, 3-12.

[29] Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W.M., Willauer, H.D., Broker G.A and Rogers, R.D. (2001) Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. Green Chemistry, 3, 156-164.

[30] Maton, C., De Vos, N., & Stevens, C. V. (2013) Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. Chemical Society Reviews, 42(13), 5963-5977.

[31] Sanchez-Ramirez, N., Assresahegn, B. D., Bélanger, D., & Torresi, R. M. (2017) A Comparison among Viscosity, Density, Conductivity, and Electrochemical Windows of N-n-Butyl-N-methylpyrrolidinium and Triethyl-n-pentylphosphonium Bis (fluorosulfonyl imide) Ionic Liquids and Their Analogues Containing Bis (trifluoromethylsulfonyl) Imide Anion. Journal of Chemical & Engineering Data, 62(10), 3437-3444.

[32] Chiappe, C., Pieraccini, D. (2005) Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. J. Phys. Org. Chem., 18, 275-297.

[33] Mohammad, A. (Ed.) (2012) Green solvents II: properties and applications of ionic liquids (Vol. 2). Springer Science & Business Media.

[34] Hapiot, P., Lagrost, C. (2008) Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquid. Chem. Rev., 108, 2238-2264.

[35] Ong, S.P., Andreussi,O., Wu,Y., Marzari, N., Ceder, G. (2011) Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations. Chem. Mater, 23, 2979-2986.

[36] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Morvan, D. (2010) Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. Applied Catalysis A: General 373(1-2), 1-56.

[37] Mantz, R.A.,Trulove, P.C. (2003) In Ionic Liquids in Synthesis, ed. Wasserscheid,P., Welton, T. Wiley-VCH, Weinheim, 56-68.

[38] Hess, M., Jones, R. G., Kahovec, J., Kıtayama, T., Kratochvíl, P., Kubısa, P., Mormann, W., Stepto, R. F. T., Tabak, D., Vohlídal, J., Wılks, E. S. (2006) Termınology

of Polymers Contaınıng Ionızable or Ionıc Groups and of Polymers Contaınıng Ions. Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 11, 2067-2074.

[39] Stephan, A. M. (2006) Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. European polymer journal, 42(1), 21-42.

[40] M. Shanthi, P., J. Hanumantha, P., Albuquerque, T., Gattu, B., & Kumta, P.N. (2018) Novel composite polymer electrolytes of PVdF-HFP derived by electrospinning with enhanced Li-ion conductivities for rechargeable lithium–sulfur batteries. ACS Applied Energy Materials, 1(2), 483-494.

[41] Kumar, D., & Hashmi, S. A. (2010) Ionic liquid based sodium ion conducting gel polymer electrolytes. Solid State Ionics, 181(8-10), 416-423.

[42] Ye, L., & Feng, Z. (2010) Polymer electrolytes as solid solvents and their applications. In Polymer Electrolytes (pp. 550-582). Woodhead Publishing.

[43] Yuan, J., Antonietti, M. (2011) Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles. Polymer 52 1469-1482.

[44] Ajjan, F.N., Ambrogi, M., Tiruye, G.A., Cordella, D., Fernandes, A.M., Grygiel, K., ... & Yuan, J. (2017) Innovative polyelectrolytes/poly (ionic liquid) s for energy and the environment. Polymer International, 66(8), 1119-1128.

[45] Zhang, S.Y., Zhuang, Q., Zhang, M., Wang, H., Gao, Z., Sun, J.K., & Yuan, J. (2020) Poly (ionic liquid) composites. Chemical Society Reviews, 49(6), 1726-1755.

[46] Mecerreyes, D. (2011) Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. Progress in Polymer Science, 36, 1629-1648.

[47] Shaplov, A.S., Ponkratov, D.O., Vygodskii, Y.S. (2016) Poly(ionic liquid)s: Synthesis, Properties, and Application. Polymer Science, Series B, Vol. 58, No. 2, pp. 73-142.

[48] Nikolaeva, D., Luis, P., (2020) Top-Down Polyelectrolytes for Membrane-Based Post-Combustion CO_2 Capture. Molecules, 25, 323.

[49] Kang, G.D., & Cao, Y.M. (2014) Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes–A review. Journal of membrane science, 463, 145-165.

[50] Feng, C.Y., Khulbe, K.C., Matsuura, T., & Ismail, A.F. (2013) Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications. Separation and Purification Technology, 111, 43-71.

[51] Wang, X., Xiao, C., Liu, H., Huang, Q., & Fu, H. (2018) Fabrication and properties

of PVDF and PVDF-HFP microfiltration membranes. Journal of Applied Polymer Science, 135(40), 46711.

[52] Ngai, K.S., Ramesh, S., Ramesh, K., & Juan, J.C. (2016) A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications. Ionics, 22(8), 1259-1279.

[53] Saika D, Kumar A (2004) Ionic conduction in (PVdFHFP)PC + DEC-$LiClO_4$ polymer gel electrolytes. Electrochim Acta 49, 2581-2589.

[54] Pal, D.B., Giri, D.D. (2020) Green Synthesis of Nanofiber and Its Affecting Parameters. In Nanofibers. IntechOpen.

[55] Soltani, S., Khanian, N., Choong, T. S. Y., Rashid, U. (2020) Recent progress in the design and synthesis of nanofibers with diverse synthetic methodologies: characterization and potential applications. New Journal of Chemistry, 44(23), 9581-9606.

[56] Martin, C.R. (1996) Membrane based synthesis of nanomaterials. Chem. Mater., 8, 1739-1746.

[57] Ma P.X., Zhang, R. (1999) Synthesis nanoscale fibrous extracellular matrix. J. Biomed. Mater. Res., 46, 60-72.

[58] Ondarcuhu, T., Joachim, C. (1998) Drawing a single nanofiber over hundres of microns. Europhys. Lett., 42:215-220.

[59] Whitesides, G.M., Grrzybowski, B. (2002) Self assemmle at all scales. Science., 295, 2418-2421.

[60] Bera, B. (2017) Preparation of polymer nanofiber and its application. Asian journal of physical and chemical sciences, 1-4.

[61] Park, J.S. (2010) Electrospinning and its applications Adv. Nat. Sci., Nanosci. Nanotechnol 1 043002 (5pp).

[62] Mulholland, E.J. (2020) Electrospun Biomaterials in the Treatment and Prevention of Scars in Skin Wound Healing, Front. Bioeng. Biotechnol. 8:481.

[63] Esentürk, İ., Erdal, M.S., Güngör, S. (2016) Electrospinning method to produce drug-loaded nanofibers for topical/ transdermal drug delivery applications, İstanbul Ecz. Fak. Derg. / J. Fac. Pharm. Istanbul 46(1), pp.49-69.

[64] Immich, A.P.S., Tornero, J.A., Casas, F.C., Arias, M.J.L. (2017) Electrospun PLLA Membranes for Caffeine Delivery: Diffusional Approach, J. Biomedical Science and Engineering, Vol. 10, (No. 12), pp: 563-574.

[65] Alharbi, A.R., Alarifi, I.M., Khan, W.S., Asmatulu, R. (2016) Highly Hydrophilic

Electrospun Polyacrylonitrile/ Polyvinypyrrolidone Nanofibers Incorporated with Gentamicin as Filter Medium for Dam Water and Wastewater Treatment. Journal of Membrane and Separation Technology, 5, 38-56.

[66] Mehdipour-Ataei S., Oroujzadeh M. (2017) Electrospun Nanocomposite Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. In: Inamuddin D., Mohammad A., Asiri A. (eds) Organic-Inorganic Composite Polymer Electrolyte Membranes. Springer, Cham., pp 341-358.

[67] Shi, X., Zhou, W., Ma, D., Ma, Q., Bridges, D., Ma, Y., Hu, A. (2015) Electrospinning of Nanofibers and Their Applications for Energy Devices. Journal of Nanomaterials, 1-21.

[68] Li Z., Wang C. (2013) Effects of Working Parameters on Electrospinning. In: One-Dimensional nanostructures. SpringerBriefs in Materials. Springer, Berlin, Heidelberg.PP 15-28.

[69] Ray, S.S., Chen, S.S., Li, C.W., Nguyen, N.C., Nguyen, H.T. (2016) A comprehensive review: electrospinning technique for fabrication and surface modification of membranes for water treatment application. RSC Adv., 6, 85495-85514.

[70] İlman, N. (2018) Flame Retardant Nanofibers From Acrylonitrile, Methylacrylate and Vinylphosphonic Acid Terpolymers with Using Electrospinning Technique, M.Sc. Thesis Istanbul Technical University, Department of Polymer Science and Technology , Istanbul, Turkey, 1-83.

[71] Nazir, A. (2016) Modelling and optimization of electrospun materials for technical applications, PhD Thesis, Université de Haute Alsace - Mulhouse; National Textile University, Pakistan.

[72] Sirin, Ş., Çetiner, S., Saraç, A.S. (2013) Polymer Nanofibers Via Electrospinning: Factors Affecting Nanofiber Quality. Journal of Engineering Sciences, 16(2).

[73] Oktay, B. (2015) Elektrospin Tekniği ile Hazırlanan Biyopolimer Nanoliflerin Yüzey Modifikasyonları ve Uygulamaları, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[74] Okutan, N., Terzi, P., Altay, F. (2014) Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers. Food Hydrocolloids 39, 19-26.

[75] Mohammadi, M.A., Hosseini, S.M., Yousefi, M. (2020) Application of

electrospinning technique in development of intelligent food packaging: A short review of recent trends. Food Sci Nutr.;8:4656-4665.

[76] Matyjaszewski, K., Spanswick, J. (2005) Controlled/livingradical polymerization. Materialstoday, 26-33.

[77] Szwarc, M. (1956) Nature., 178(4543), 1168-1169.

[78] Rao, K.K., & Rao, K.M. (2011) A Review on Radical Polymerization Used for Design and Development of Biomaterials.

[79] Hawker, C.J., Bosman, A.W., & Harth, E. (2001) New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. Chemical reviews, 101(12), 3661-3688.

[80] Davis, T.P., & Matyjaszewski, K. (Eds.). (2002) Handbook of radical polymerization. Wiley-Interscience.

[81] Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P., ... & Thang, S. H. (1998). Living free-radical polymerization by reversible addition− fragmentation chain transfer: the RAFT process. Macromolecules, 31(16), 5559-5562.

[82] Oktay, B., Demir, S., & Kayaman-Apohan, N. (2015) Immobilization of α-amylase onto poly (glycidyl methacrylate) grafted electrospun fibers by ATRP. Materials Science and Engineering: C, 50, 386-393.

[83] Xia, J., Matyjaszewski, K., (1997) Controlled/“Living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands. Macromolecules, 30, 7697-7700.

[84] Wang J.S., Matyjaszewski K. (1995) Controlled/‘‘Living’’ radical polymerization – atom transfer radical polymerization in the presence of transition metal complexes. J Am Chem Soc.117(20):5614.

[85] Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., & Higashimura, T. (1995) Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium (II)/methylaluminum bis (2, 6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. Macromolecules, 28(5), 1721-1723.

[86] Hansen, N.M.L. , Jankova, K., Hvilsted, S., (2007) Fluoropolymer materials and architectures prepared by controlled radical polymerizations. European Polymer Journal, 43, 255-293.

[87] Matyjaszewski, K., Davis , K.A., (2000) Atom Transfer Radical Polymerization of tert-Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers. Macromolecules,33, 4039-47.

[88] Çolak, Göen, D., (2010) PhD. Thesis, Synthesıs and Characterızatıon of Reactıve Intermedıates and Macromolecules by Controlled Polymerızatıon and Couplıng Processes, Istanbul Technıcal Unıversıty Instıtute of Scıence and Technology, Istanbul, Turkey.

[89] Matyjaszewski, K., & Spanswick, J. (2012). Copper-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization.

[90] Matyjaszewski, K., & Xia, J. (2001) Atom transfer radical polymerization. Chemical reviews, 101(9), 2921-2990.

[91] Patten, T.E., Matyjaszewski, K., (1998) Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials. Adv. Mater., 10, No. 12, 901-915.

[92] Matyjaszewski, K., Coessens, V.M.C., (2010) Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization. Journal of Chemical Education ,Vol. 87 No. 9 , 916-919.

[93] Avcı, Ç., (2017) Yl. Tezi, Bakır Esaslı Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunda 2,6-Bis (Benzimidazol-2-il) Piridin ve Türevlerinin Etkinliğinin İncelenmesi. Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, Türkiye.

[94] Demir, A.Y., (2015) M.Sc. Thesıs, Poly(vınylıdene fluorıde) Based Graft Copolymer, Istanbul Technıcal Unıversıty Graduate School of Scıence Engıneerıng and Technology, Istanbul, Turkey.

[95] Xia, L., Vemuri, B., Saptoka, S., Shrestha, N., Chilkoor, G., Kilduff, J., & Gadhamshetty, V. (2019) Antifouling membranes for bioelectrochemistry applications. In Microbial Electrochemical Technology (pp. 195-224). Elsevier.

[96] Matyjaszewskı, K., (2002) New Catalysts for Controlled/Living Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Science and Technology in Catalysis, 3-10.

[97] Koçal, G., (2020) Yl.Tezi, Çekirdek Kabuk Tipi Poliakrilat Hidroksi Apatit İlaç Taşıyıcıların Kontrollü Polimerizasyon ile Sentezi ve Karakterizasyon Çalışmaları. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[98] Pekel, N., & Güven, O. (2002). Synthesis and characterization of poly (N-vinyl imidazole) hydrogels crosslinked by gamma irradiation. Polymer international, 51(12), 1404-1410.

[99] Rajkumar, T., & Rao, G. R. (2008). Synthesis and characterization of hybrid

molecular material prepared by ionic liquid and silicotungstic acid. Materials Chemistry and Physics, 112(3), 853-857.

[100] Lyu, J., Johnson, M., Creagh-Flynn, J., Zhou, D., Lara-Sáez, I., Xu, Q., ... & Wang, W. (2020). Instant Gelation System as Self-Healable and Printable 3D Cell Culture Bioink Based on Dynamic Covalent Chemistry. ACS Applied Materials & Interfaces, 12(35), 38918-38924.

[101] Roy, M. (2015). Synthesis of ionic liquid and its application in rubber modification and polymerisation (Doctoral dissertation, TU Dresden India).

[102] Li, D., & Liao, M. (2018). Study on the dehydrofluorination of vinylidene fluoride (VDF) and hexafluoropropylene (HFP) copolymer. Polymer Degradation and Stability, 152, 116-125.

[103] Jakriya, S. P., Syed, A. M., Pillai, S. K., & Rahim, D. B. (2018). High-performance poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) based electrospun polyelectrolyte mat for lithium-ion battery. Materials Express, 8(1), 77-84.

[104] Yan, C. N., Liu, Q., Xu, L., Bai, L. P., Wang, L. P., & Li, G. (2019). Photoinduced metal-free surface initiated ATRP from hollow spheres surface. Polymers, 11(4), 599.

[105] Arslantas, A., Sinirlioglu, D., Eren, F., Muftuoglu, A. E., & Bozkurt, A. (2014). An investigation of proton conductivity of PVDF based 5-aminotetrazole functional polymer electrolyte membranes (PEMs) prepared via direct surface-initiated AGET ATRP of glycidyl methacrylate (GMA). Journal of Polymer Research, 21(5), 1-11.

[106] Qian, Y., Zhang, Q., Qiu, X., & Zhu, S. (2014). CO_2-responsive diethylaminoethyl-modified lignin nanoparticles and their application as surfactants for CO_2/N_2-switchable Pickering emulsions. Green Chemistry, 16(12), 4963-4968.

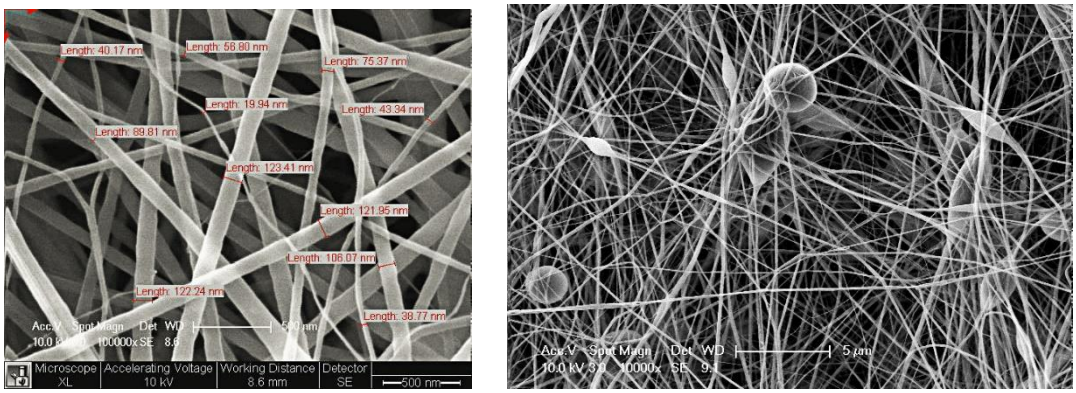
[107] Liu, J., Wang, S., Su, Q., He, J., Li, Y., Xie, J., & Yi, G. (2021). Synthesis of a novel hyperbranched polyester with carboxyl end groups applied to UV-curable waterborne coating. Journal of Coatings Technology and Research, 18(1), 259-269.

[108] Oktay, B., Baştürk, E., Kahraman, M. V., & Apohan, N. K. (2018). Thiol-yne photo-clickable electrospun phase change materials for thermal energy storage. Reactive and Functional Polymers, 127, 10-19.

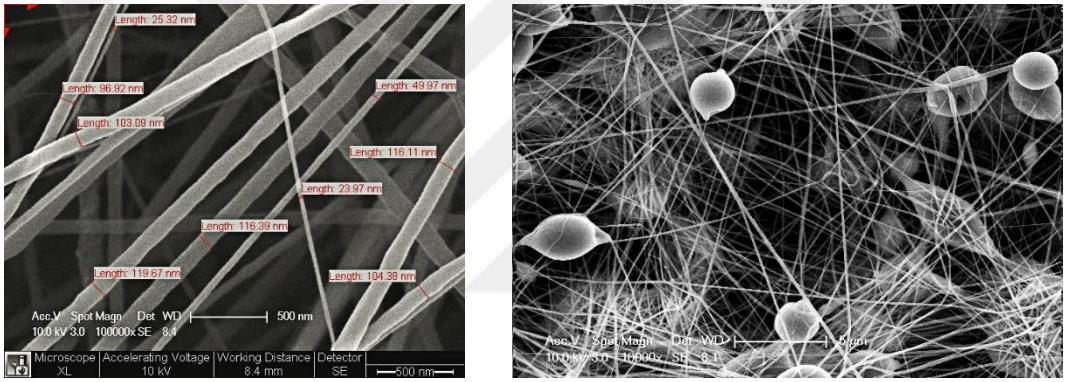
[109] Sahiner, N., & Yasar, A. O. (2016). Imidazolium based polymeric ionic liquid microgels as an alternative catalyst to metal catalysts for H_2 generation from methanolysis of NaBH4. Fuel Processing Technology, 152, 316-324.

EKLER

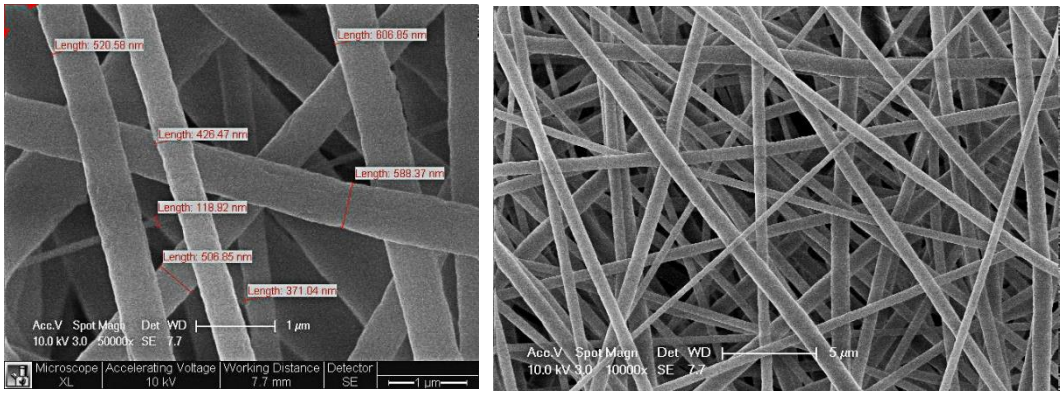
Ek-1 Şekil 1. PVDF-HFP$_1$'in farklı büyütmelerdeki SEM Görüntüsü



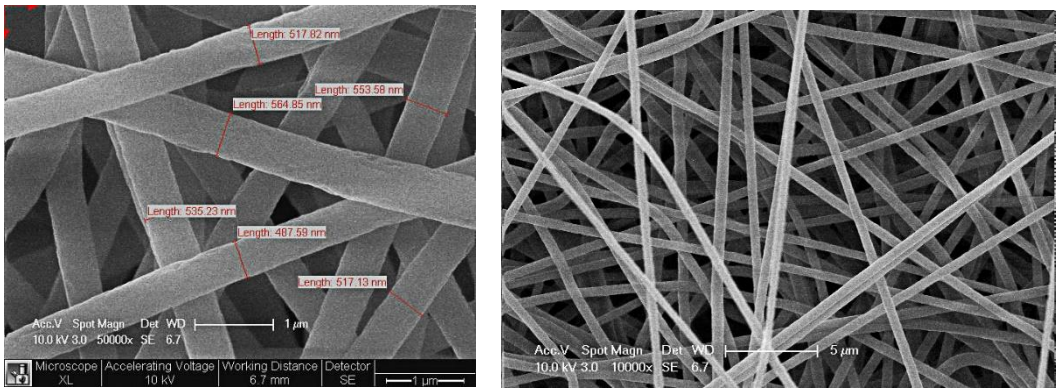
Ek-1 Şekil 2. PVDF-HFP$_2$'nin farklı büyütmelerdeki SEM Görüntüsü



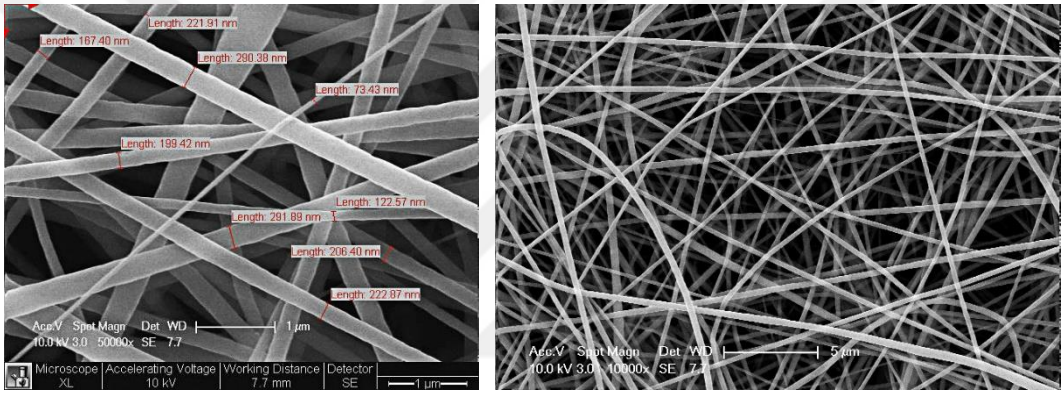
Ek-1 Şekil 3. PVDF-HFP$_3$'ün farklı büyütmelerdeki SEM Görüntüsü



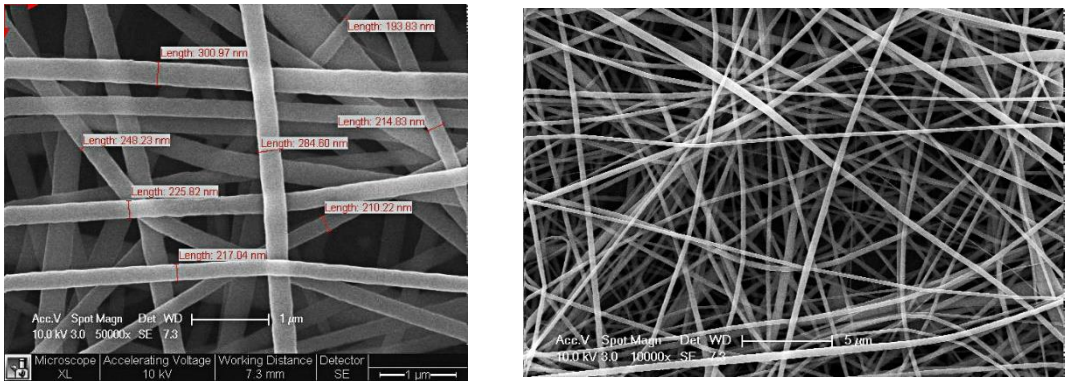
Ek-1 Şekil 4. PVDF-HFP_4'ün farklı büyütmelerdeki SEM Görüntüsü



Ek-1 Şekil 5. PVDF-HFP_5'in farklı büyütmelerdeki SEM Görüntüsü



Ek-1 Şekil 6. PVDF-HFP_6'nın farklı büyütmelerdeki SEM Görüntüsü



Ek-1 Şekil 7. PVDF-HFP_7'nin farklı büyütmelerdeki SEM Görüntüsü

