

55622

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİTETRAHİDROFURAN MAKROBAŞLATICI VE  
MAKROİNİMER SENTEZİ VE REAKSIYONLARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Müh. Ayşegül BAŞKAN**

**Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Ocak 1996**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Ocak 1996**

**Tez Danışmanı**

**: Prof. Dr. Yusuf YAĞCI**

**Diğer Jüri Üyeleri**

**: Prof. Dr. Ahmet AKAR**

**Prof. Dr. Niyazi BIÇAK**

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 1996**

## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalında gerçekleştirilmiştir. Yüksek lisans çalışmam süresince sağlamış oldukları öğrenim bursu için TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubu'na teşekkür ederim.

Tez danışmam Prof. Dr. Yusuf Yağcı'ya çalışmam boyunca göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı sonsuz teşekkürler...

Ayrıca bu çalışmanın tez aşamasında her türlü desteği esirgemeyen Doç.Dr.Ayşen Önen, Doç.Dr.Selçuk Denizligil, Yard.Doç.Dr. Ersin Serhatlı'ya ve Yük.Kimyager Yeşim Hepuzer'e yardımları için teşekkür ederim.

Beni manen destekleyen aileme ve Av.Hüseyin Düz'e teşekkür ederim.

Ocak,1996

Ayşegül BAŞKAN

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ÖZET .....	vi
SUMMARY .....	vii
BÖLÜM 1. GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM .....	4
2.1. Blok Kopolimerler .....	4
2.1.1. Anyonik Yaşayan Polimerizasyon Yöntemi ile Blok Kopolimer Sentezi .....	5
2.1.2. Katyonik Polimerizasyon Yöntemi ile Blok Kopolimer Sentezi .....	6
2.1.2.1. Kontrollü Başlama .....	6
2.1.2.2. Sıralı Monomer İlavesi .....	8
2.1.2.3. Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu .....	9
2.1.3. Radikal Polimerizasyon Yöntemi ile Blok Kopolimer Sentezi .....	11
2.1.4. Kondenzasyon Polimerizasyonu ile Blok Kopolimer Sentezi .....	13
2.1.5. Koordinasyon Katalizörleri Kullanarak Blok Kopolimer Sentezi .....	14
2.1.6. Grup Transfer Polimerizasyonu .....	15
2.2. Polimerizasyon Mekanizması Değişimiyle Blok Kopolimer Sentezi .....	16

2.2.1. Anyonik Mekanizmadan Katyonik Mekanizmaya	
Dönüşüm	16
2.2.2. Katyonik Mekanizmadan Anyonik Mekanizmaya	
Dönüşüm	17
2.2.3. Anyonik Mekanizmadan Radikalik Mekanizmaya	
Dönüşüm	18
2.2.4. Katyonik Mekanizmadan Radikalik Mekanizmaya	
Dönüşüm	20
2.2.5. Radikalik Mekanizmadan Katyonik Mekanizmaya	
Dönüşüm	21
2.2.6. Radikalik Mekanizmadan Anyonik Mekanizmaya	
Dönüşüm	22
2.3. Makrofotobaşlatıcılar	22
2.3.1. Makrofotobaşlatıcıların Blok Kopolimerizasyonda	
Kullanımı	23
2.3.1.1. Azo-Benzoin Başlatıcılar	23
2.3.1.2. Azo-Açiloksim Ester Başlatıcılar	24
2.3.1.3. Amino-Azo Başlatıcılar	25
2.3.1.4. Trikloroasetil-Azo Başlatıcılar	26
2.3.1.5. Aktive Edilmiş Monomer ile Hazırlanan	
Makrofotobaşlatıcılar	26
2.3.1.6. Polisilan Makrofotobaşlatıcılar	26
2.3.1.7. Piridinyum Tuzu Makrofotobaşlatıcılar	27
2.3.1.7.1. Doğrudan Polimerizasyon	27
2.3.1.7.2. Dolaylı Polimerizasyon	28
2.4. Makroinimer, Makroiniter ve Makroinifers	30
2.4.1. Makroinimer	31
2.4.2. Makroiniter	32
2.4.3. Makroinifer	34

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	36
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	36
3.2. Kullanılan Aletler .....	38
3.3. Kullanılan Teknikler ve Polimerizasyon Yöntemleri .....	39
3.3.1. N-Alkoksipiridinyum Sonlu Politetrahidrofurana	
Sentezi .....	39
3.3.2. Politerahidrofurana Makroinimer Sentezi .....	39
3.3.3. PTHF Makroinimerin Homopolimerizasyonu .....	39
3.3.4. PTHF Makroinimerin Metil Metakrilat ile	
Kopolimerizasyonu .....	40
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	41
4.1. N-Alkoksipiridinyum Sonlu Politetrahidrofurana Sentezi .....	41
4.2. Politetrahidrofurana Makroinimer Sentezi .....	44
4.3. PTHF Makroinimer Homo ve Kopolimerizasyonu .....	47
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	51
KAYNAKLAR .....	52
ÖZGEÇMİŞ .....	56

## ÖZET

Bu çalışmada öncelikle uç grupları modifiye edilmiş politetrahidrofuran (PTHF) polimerleri sentezlenmiştir. Azo-oksokarbenyum tuzu ve gümüşhekzafloraantimonat ( $\text{AgSbF}_6$ ) ile yaşayan katyonik polimerizasyon yöntemiyle elde edilen PTHF piridinyum N-oksit türevleri ile sonlandırılmıştır. N-alkoksi piridinyum tuzlarının, doğrudan veya dolaylı olarak aktif hale getirilmesiyle vinil monomerlerin serbest radikal polimerizasyonlarını başlatacak alkoksi radikallerinin üretimini sağladığı bilinmektedir. Elde edilen bifonksiyonel politetrahidrofuran makrobaşlatıcı, sıralı olarak fotokimyasal ve termal başlatma özelliğine sahiptir.

Bir diğer makrobaşlatıcı olarak aynı yöntemle elde edilen yaşayan PTHF metakrilat anyonu ile sonlandırılmıştır. PTHF makroinimer, hem başlatma hemde monomer özelliğine sahip olduğundan, termal olarak homo ve metil metakrilat (MMA) ile kopolimerizasyonu yapıldı. Makroinimer ile MMA polimerizasyonu dallı ve çapraz bağlı MMA-THF blok kopolimerlerini vermektedir.

## SUMMARY

### THE SYNTHESIS OF POLYTETRAHYDROFURAN MACROINITIATORS AND MACROINIMER AND THEIR REACTIONS

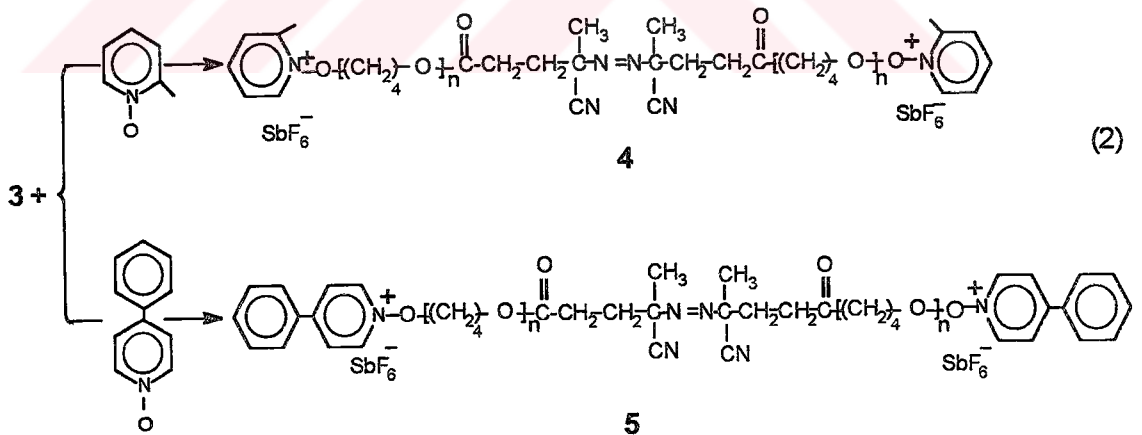
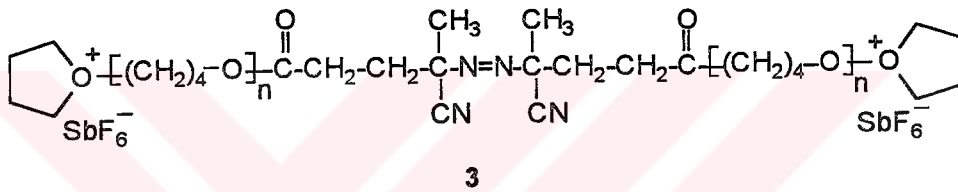
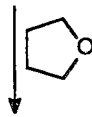
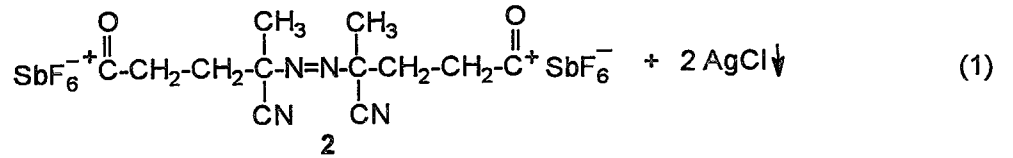
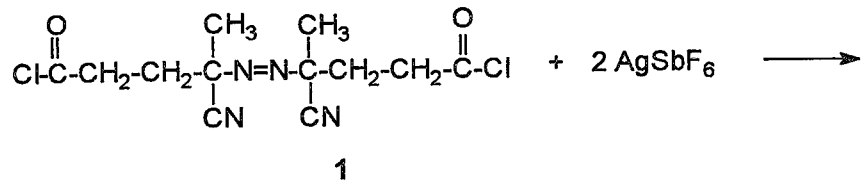
Block copolymers find a very large number of disparate applications. They are used as thermoplastic elastomers, adhesives and sealants, surface modifiers and binders. Currently, block copolymer synthesis is a very active and expanding field. Various methods have been proposed and used for the synthesis of block copolymers. These methods are generally based on the sequential monomer addition in living systems and the use of macroinitiators.

Polytetrahydrofuran macroinitiators were synthesized by means of cationic polymerization of tetrahydrofuran, initiated by azo-oxocarbenium salt, followed by termination with pyridinium *N*-oxide derivatives. The resulting PTHF-macroinitiators possess both a thermally and photochemically labile group.

It is well known that initiation of THF polymerization by oxo-carbenium salts is quantitative, rapid and proceeds by addition mechanism. Moreover, polymerization is considered to be living since it proceeds without chain transfer and termination reactions under closely controlled conditions. In this work, we have employed in situ generated azo-oxocarbenium salt initiator for the polymerization of THF according to reaction (1), which ensures incorporation of thermolabile functionality.

The second functionality, photofunctionality was introduced by taking advantage of quantitative deactivation of this polymerization. The quenching the living ends of polymer with *N*-oxides according to reaction (2) resulted in the formation of *N*-Alkoxy pyridinium ion terminated polytetrahydrofurans. The structure of the resulting polymers was confirmed by <sup>1</sup>H NMR, UV and GPC measurements. The results are summarized in Table 1.

The <sup>1</sup>H NMR spectrum of a typical 4 sample (Figure 1) exhibits signals in the range of 7-9 ppm corresponding to the aromatic protons of the pyridine ring in addition to characteristic PTHF signals.





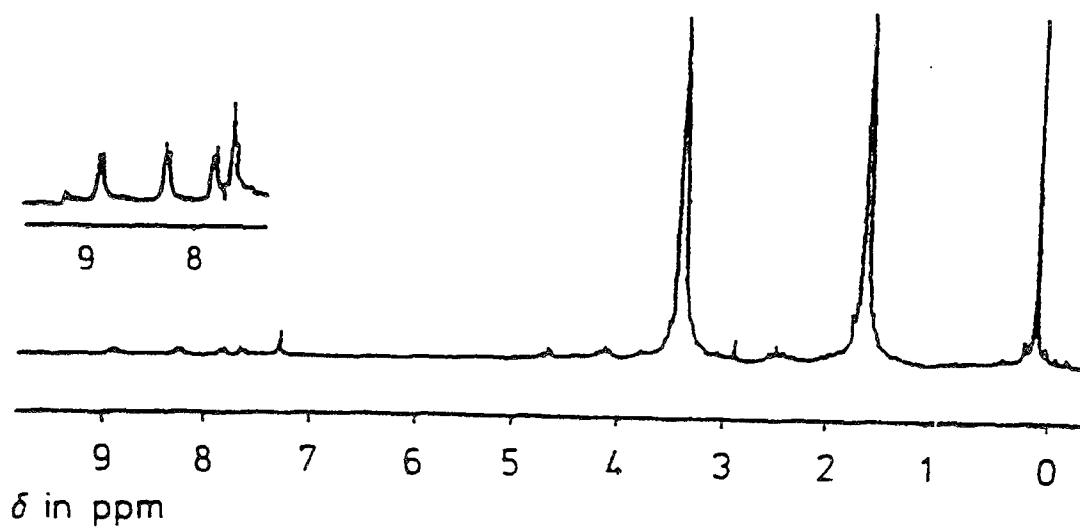


Figure 1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 5

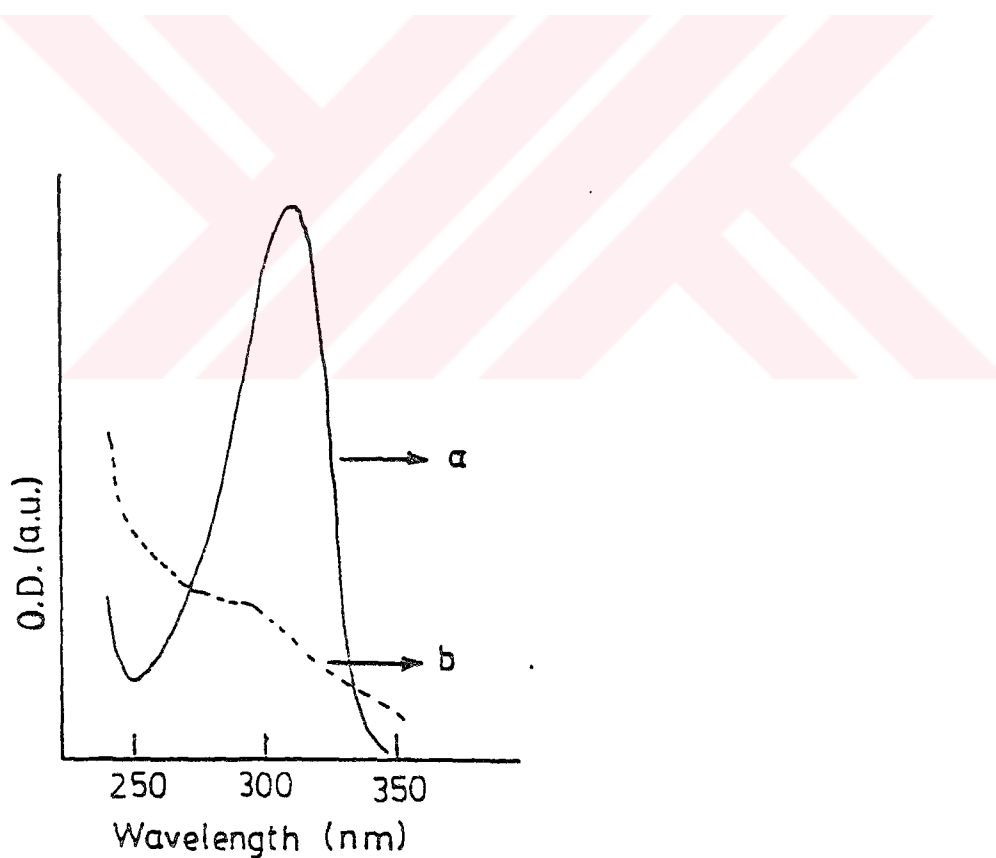


Figure 2. UV spectra of 5 ( $8.4 \text{ g l}^{-1}$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a) before and b) after irradiation at  $\lambda=300 \text{ nm}$  for 1h.

Table1. Preparation<sup>a</sup> and characterization of *N*-alkoxy pyridinium ion terminated PTHF

Denotation	Polymerization Time(min)	Conversion (%)	$M_n^b$	$M_n^c$	$M_n^d$
4	30	23.5	9900	10000	8300
5	30	22.4	9200	9500	8500

a) [ACPC]= $7.3 \times 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>, [AgSbF<sub>6</sub>]= $14.6 \times 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>

b) Determined by UV measurement.

c) Determined by <sup>1</sup>H-NMR comparing the content of the aromatic protons and -OCH<sub>2</sub>- protons of PTHF.

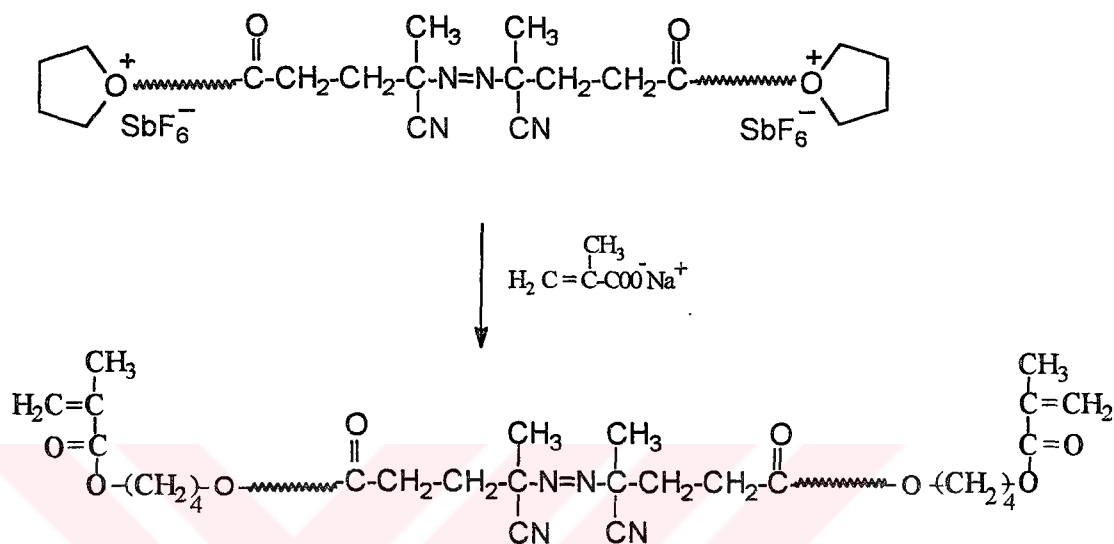
d) Obtained by GPC based on the calibration with PTHF standart

The UV spectra of the polymers show absorption bands characteristic of those of the corresponding low molecular weight pyridinium salts. Terminal pyridinium ions decompose photochemically as was shown for 5 sample (Figure 2). Upon irradiation of 5 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at  $\lambda = 300$  nm, maximum absorption band of the pyridinium ion dissapeared. *N*-Alkoxy pyridinium salts are known to generate alkoxy radicals which are capable of initiating the free radical polymerization of vinyl monomers by direct and sensitized irradiation. Previous degradation studies revealed that polymer obtained via azo-oxocarbenium initiation possess one azo linkage per macromolecule chain. Undoubtly, the most important characteristic of main chain azo initiators is their ability to form polymeric radicals at elevated temperature for the synthesis of block copolymers.

The attachment of structurally related pyridinium ions and azo groups to the polymer main chain would afford a convenient procedure for ABC triblock copolymer formation by sequential photo-induced and thermal processes. Spectral selectivity of pyridinium ion decomposition at variable wavelengths by using sensitizers makes this method particularly useful since azo group remain undecomposed for the subsequent thermal process.

The second part of the work was related to the preparation and characterization of macroinimers. Recently, macromonomeric initiators refered to as macroinimers have been synthesized and applied to prepare block and graft copolymers and crosslinked networks. Macroinimer is a polymer molecule which possesses both monomer and initiator functionalities in the chain.

Polytetrahydrofuran macroinimers were synthesized by means of cationic polymerization of tetrahydrofuran by the same initiator, followed by termination with methacrylate anion. PTHF macroinimers were prepared by nucleophilic substitution of the living ends of the polymer with sodium methacrylate according to Scheme 1. The  $S_N$  reaction of an oxonium end group with sodium methacrylate was reported to proceed fast and quantitatively.



**Synthesis of polytetrahydrofuran macroinimer**  
Scheme 1

The macroinimers obtained were characterized by  $^1\text{H-NMR}$  analysis and GPC measurements. The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of a typical macroinimer in Figure 3 exhibits weak signals at 5,6 and 6,2 ppm corresponding to vinylic protons in addition to the characteristic PTHF signals. The molecular weight ( $M_n$ :22500), which was determined from the integration ratios, of the signals was in good agreement with that by the GPC method ( $M_n$ :21000). This result indicates that the macroinimer obtained by this method was highly pure and possesses two vinyl groups per macromolecule.

Macroinimers were thermally homo and copolymerized with methylmethacrylate (MMA) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 60 °C. Macroinimers yielded only crosslinked products in the absence of MMA, since macroinimers possess both initiating and polymerizing functionalities. Polytetrahydrofuran macroradicals formed upon thermolysis react with polymerizable acrylate to the following reaction (Scheme 2).

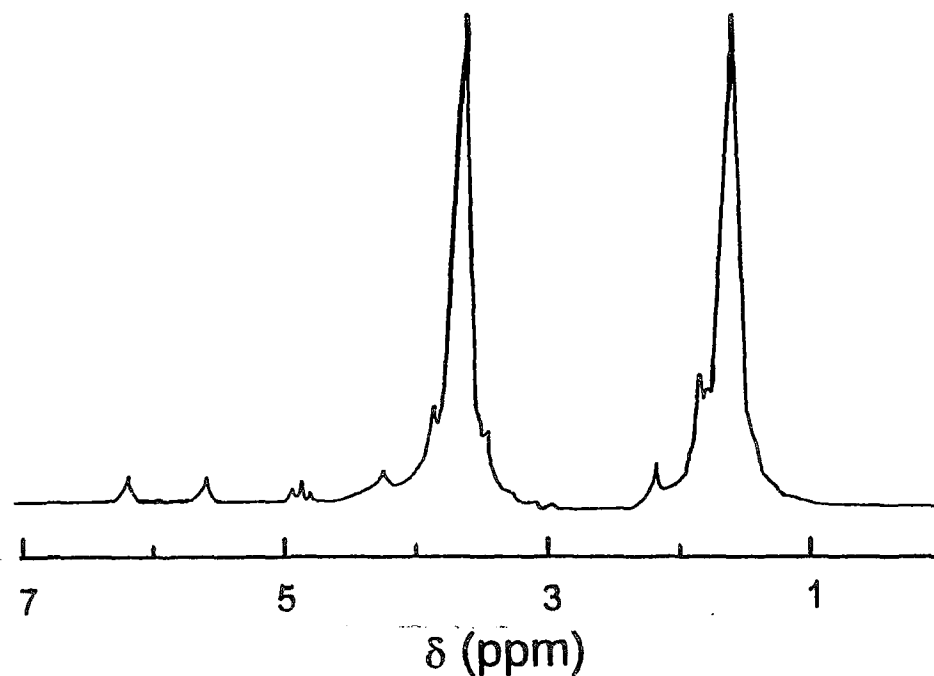
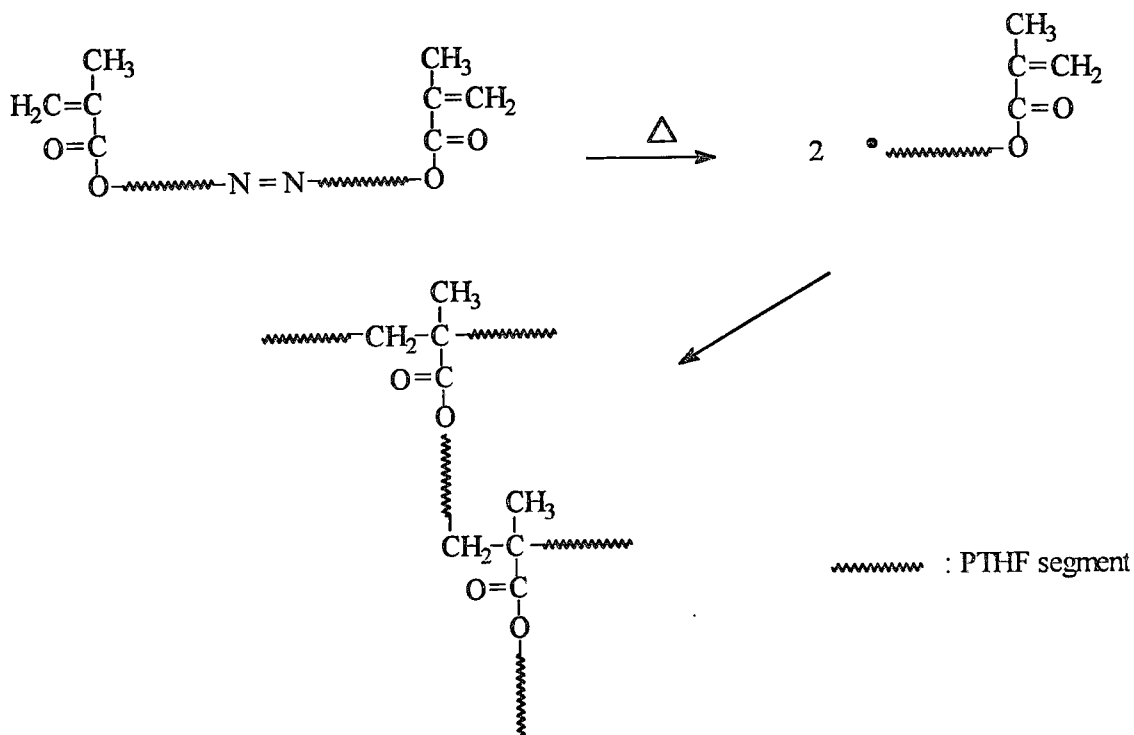


Figure 3. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PTHF-1 macroinimer

Polymerization of MMA with macroinimers gave branched and crosslinked MMA-PTHF block copolymer. Soluble fraction of the products increased with increasing monomer concentration. Notably, a control experiment without PTHF macroinimer failed to produce any precipitable polymer after the same heating time at 60°C. Both soluble and crosslinked block copolymers possess PTHF segments. Notably, the percentage of PTHF segment is high in the crosslinked product whereas soluble polymers contain mainly PMMA segments. The precursor PTHF macroinimers dissolve in methanol at room temperature and precipitate at low temperature, i.e. 0°C. The temperature dependent solubility behaviour of low molecular weight PTHFs makes it possible to separate resulting block copolymers from precursor macroinimer.

In Figure 5, the FT-IR spectrum of the soluble branched THF-MMA block copolymer exhibits bands characteristics of carbonyl group of PMMA at 1730 cm<sup>-1</sup> and of ether group of PTHF at 1190 cm<sup>-1</sup>.



Scheme 2

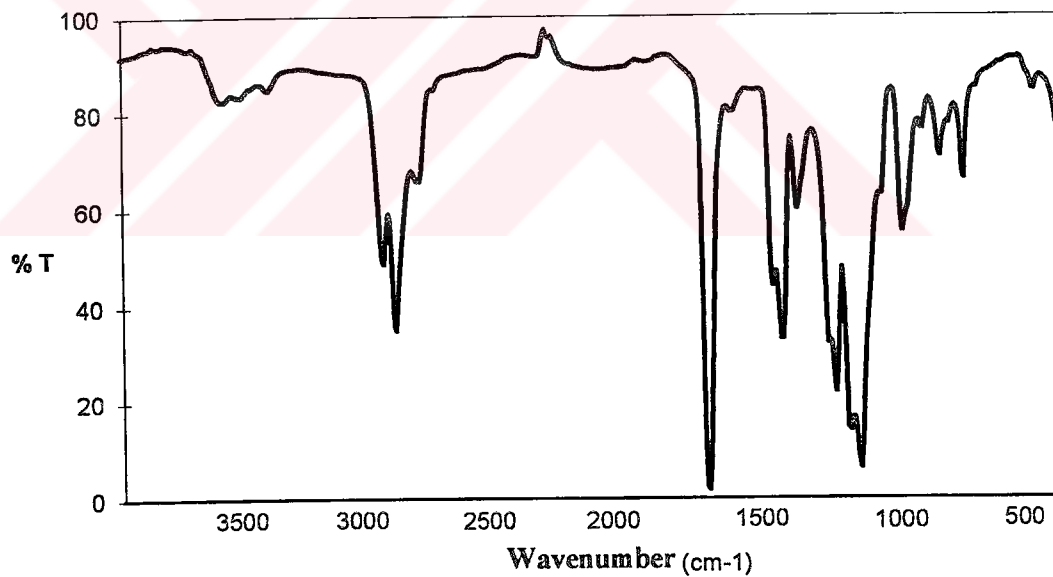


Figure 5. IR spectrum of the soluble fraction of branched MMA-THF block copolymer

## BÖLÜM 1 - GİRİŞ

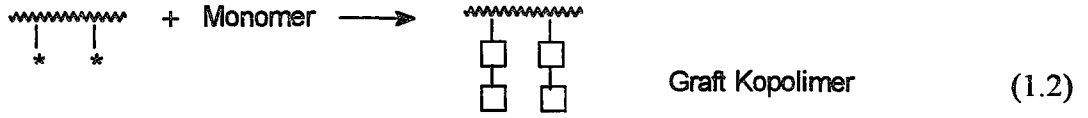
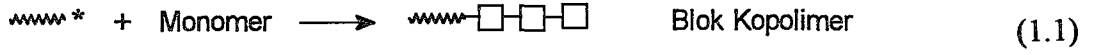
Blok kopolimerler çok sayıda farklı uygulama alanına sahiptir. Termoplastik elastomer, baskı mürekkebi, yüzey kaplayıcı ve yapıştırıcı olarak kullanılır. Son yıllarda istenilen özellikte, terzi yapımı (tailor-made) blok ve graft kopolimer eldesi büyük bir önem kazanmıştır. Heterozincirler içeren bu tür polimerler, içerdikleri homopolimerlerden çok daha farklı özelliklere sahiptirler. Molekül ağırlığı, molekül yapısı, polimerizasyon derecesi gibi parametrelerin kontrolü çeşitli sentetik yöntemler kullanılarak sağlanmaktadır [1].

Mevcut olan malzemeler genellikle ihtiyaçları karşılayamadığından, üstün özellikli yeni polimerik malzemelere özellikle yüksek teknoloji "high tech" uygulamalar için gereksinim duyulmaktadır.

Yaşayan polimerizasyon (Living) sistemine monomerlerin sıralı eklenmesi, fonksiyonlu (telechelic) polimerlerin başlatıcı olarak kullanıldığı polimerizasyon reaksiyonları, multi-mode polimerizasyonlar, makromonomer, makroinifer ve makrobaşlatıcıların kullandıkları polimerizasyon sistemleri, üstün özellikte makromolekül eldesi için kullanılmaktadır.

Makromoleküldeki fonksiyonel gruplar makromolekül üzerinde zincir polimerizasyonunu başlatabilecek gruplardan türetilir veya makromolekülün sentezi sırasında oluşturulur. Bir makromoleküldeki fonksiyonel gruplar, kimyasal, ısısal ve UV ışınları ile aktif hale getirilebilirler. Bu aktif merkezler (radikaller, kationlar veya anyonlar) polimerizasyonu başlatabilirler.

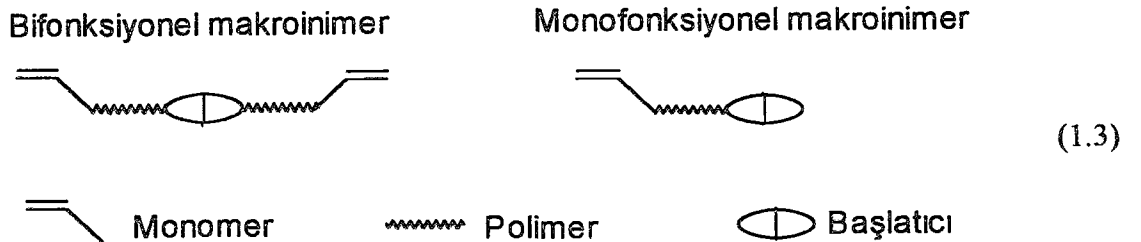
Makrobaşlatıcılar blok ve graft kopolimerlerin sentezine olanak sağlarlar.



Makrobaşlatıcılar kullanılarak elde edilen graft ve blok kopolimerlerin özellikleri fonksiyonel grubun reaktivitesi, fonksiyonel grup sayısı ve polimerizasyon tipi, polimerizasyonun sonlanma şekli, makrobaşlatıcının molekül ağırlığı ve aktif merkezin oluşumu sırasında molekül ağırlığındaki değişim gibi faktörlere bağlıdır.

Makrobaşlatıcılar, düşük molar ağırlıklı başlatıcılarla karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir. İlk olarak, düşük mol ağırlıklı başlatıcılar yüksek uçuculuğa sahiptirler. İkinci avantaj, polimerizasyon sırasında reaksiyona girmeyen başlatıcılar elde edilen polimerde koku gibi istenmeyen özelliklere neden olabilir. Makrobaşlatıcıların kullanılmasıyla bu tür etkiler ortadan kalkar.

Son zamanlarda, makroinimer olarak adlandırılan makromonomerik başlatıcılar sentez edilmiş ve çapraz bağlı, blok ve graft kopolimer hazırlamak için kullanılmıştır [2]. Makroinimer polimer zinciri üzerinde hem monomer hemde başlatıcı fonksiyonu bulunan makromoleküldür.



Blok ve graft kopolimer sentezi için makrobaşlatıcı kullanılmasında bazı sakıncalar vardır. Bu sakıncalar esas olarak serbest radikal mekanizmasıyla elde edilen blok ve graft kopolimer yanında homopolimerizasyon oluşumu ile ilgilidir. Bu yüzden ürünler karakterize edilmeden önce saflaştırılmalıdır. Diğer yandan makrobaşlatıcıdaki fonksiyonel grup bir iyon oluşumuna neden olup, ikinci polimerizasyon iyonik mekanizma ile gerçekleşirse, homopolimerizasyon oluşmaz. Serbest radikal polimerizasyonlarda monomer seçiciliği az olduğu için radikal makrobaşlatıcılar iyonik makrobaşlatıcılara oranla daha çok tercih edilirler.

Bu çalışmada blok kopolimer yapımı için üzerinde termal ve fotokimyasal olarak aktif grup taşıyan politetrahidrofuran (PTHF) makrobaşlatıcılar sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca dallı ve çapraz bağlı blok kopolimer sentezine olanak sağlayacak, yapısında aynı zamanda monomerik özelliği de bulunan makroinimerler elde edilmesi ve yapılarının aydınlatılması düşünölmüştür.



## BÖLÜM 2 - TEORİK BÖLÜM

### 2.1. Blok Kopolimerler

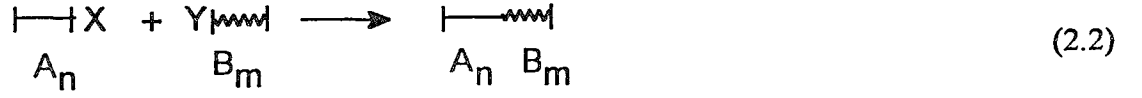
Blok kopolimerler, bir monomer zincirinin diğer farklı monomer zinciri tarafından izlendiği ve bu iki yapı zincirinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu yapılardır. Monomer yapı zincirlerinin polimer içindeki dizilişlerine göre blok kopolimerler -A-B-, -A-B-A- ve (AB)<sub>n</sub> şeklinde üçe ayrılırlar.

İlk blok kopolimer sentezi, 1938 yılında Bolland ve Meluille [3] tarafından yaşayan makroradikaller yolu ile gerçekleştirilmiştir. Ancak 1956 yılında Szwarc ve ekibinin [4] yaşayan makroanyonlar yolu ile istenilen özelliklere sahip blok kopolimer sentez etmesinden sonra, blok kopolimerlerin endüstriyel önemi artmıştır.

Blok kopolimerlerin, moleküler yapısının bir sonucu olarak çözeltide ve katı halde kendilerine has özelliklere sahip olmaları blok kopolimerin öneminin artmasına neden olmuştur.

Blok kopolimer sentezi için iki genel metod vardır. Birinci yöntemde monomer polimerizasyonunu başlatacak olan aktif bölgeler makromoleküler zincir üzerinde oluşturulur. Polimerizasyon anyonik, radikal veya katyonik olabilir.





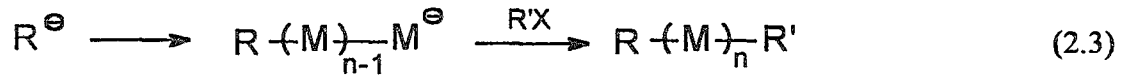
Aynı reaksiyon iki fonksiyonlu polimerler arasında gerçekleştirildiğinde ise multiblok kopolimerler elde edilebilir [5,6,7].

### 2.1.1. Anyonik Yaşayan Polimerizasyon Yöntemi ile Blok Kopolimer Sentezi

Blok kopolimer sentezi için yaşayan anyonik polimerizasyon tekniği en iyi yöntemdir. Yaşayan anyonik polimerizasyon zincir uzunluğu iyi ayarlanmış makromonomer sentezi için kullanılır.

Szwarc'ın [8] anyonik mekanizma ile istenilen molekül ağırlığına sahip yaşayan polimerler sentez etmesinden sonra yeni ve yüksek performanslı malzemelerin üretimine olanak sağlayan bu tip polimerizasyon yöntemi ile ilgili büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Yaşayan polimerik karbanyonlar hem fonksiyonel uç grupları içeren bileşiklerle hemde başlangıç makromolekülüne bağlanmış fonksiyonel gruplarla yıldız (star-branched) polimerler oluşturmak üzere reaksiyon verebilirler.

Anyonik metod temel olarak anyonik başlama ve polimerik anyonların sonlandırılması olarak ikiye ayrılır. Heriki durumda fonksiyonel gruplar ya doğrudan yada uç grupların kimyasal dönüşümüyle oluşturulur.



Anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında transfer ve sonlanma reaksiyonları olmadığı için dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerler elde edilebilir [9].

Anyonik blok kopolimerler içinde en ilginç ve en önemli olanları -ABA- tipi kopolimerlerdir. Bu kopolimerler termoplastik elastomer adı verilen yeni malzemelerin hızlı bir şekilde gelişmesine sebep olmuşlardır.

### 2.1.2. Katyonik Polimerizasyon Yöntemi ile Blok Kopolimer Sentezi

Yıllardır, katyonik polimerizasyon mekanizması ile hazırlanan blok kopolimerler istenilen özelliklere sahip olmayıp büyük miktarlarda homopolimer içermekte idi. Bu nedenle son zamanlara kadar katyonik mekanizma ile blok kopolimer sentezi tercih edilmemiştir [10].

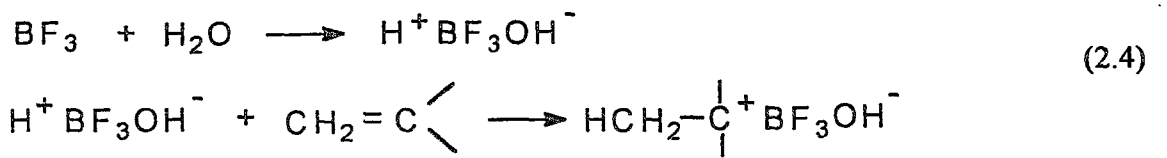
Olefin ve monomerlerin katyonik polimerizasyonları, genelde zincir transfer ve zincir sonlanma reaksiyonları ile sınırlandırılmıştı. Oysa halkalı eterlerin katyonik polimerizasyonunda hazırlanan yaşayan polimerler, sonradan ortama ilave edilen daha az bazik olefinik ve vinil monomerleri için yeterli elektrofilik güce sahip değillerdi. Bununla beraber 1960'dan bu yana yapılan çalışmalar katyonik polimerizasyon üzerinde yoğunlaştırılmış ve son on yıl içinde çalışmalar hızlandırılarak kesin ilerlemeler kaydedilmiş ve yeni kavramlar geliştirilmiştir.

Karbokatyonik polimerizasyonda makrobaşılatıcı kullanılarak graft ve blok kopolimer sentezi uygun bir yoldur. Makrobaşılatıcı kullanılarak blok/graft kopolimer sentezi ikiye ayrılır.

- 1) Kontrollü başlama
- 2) Sıralı monomer ilavesi

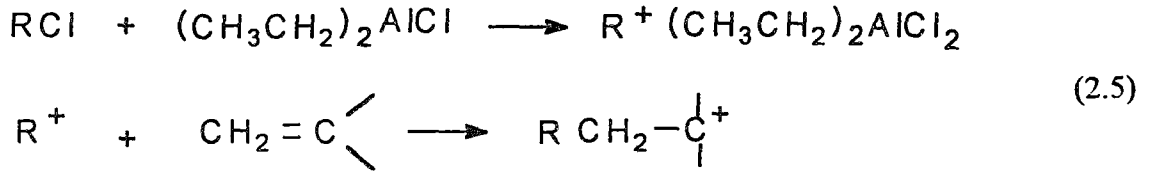
#### 2.1.2.1. Kontrollü Başlama

Genelde, katyonik polimerizasyonda başlama aşaması,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ , gibi bir Friedel-Crafts asidi ile proton içeren ( $\text{H}_2\text{O}$  gibi) bir bileşiğin reaksiyonunu içerir.



Bu tür başlamanın kontrolü imkansızdır. Aynı zamanda ortamdaki nem miktarına da bağlıdır. Bu yüzden reaksiyonun verimi düşüktür ve ortamda ürün veremeyen  $-\text{CH}_3$  grubu bulunmaktadır.

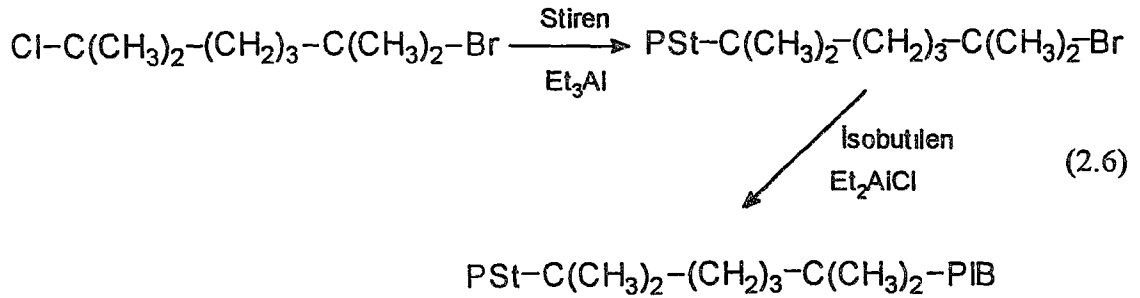
Alternatif olarak  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{AlCl}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  gibi belirli alkilalüminyum bileşikleri, tersiyer benzil veya allilik klorürler gibi aktif katyonik türlerle bir arada katyonik polimerizasyonu başlatabilir.



Alkilalüminyum bileşikleri veya  $\text{BCl}_3$  yada her ikisi ile birlikte, halojen grupları içeren polimerlerin kontrollü başlatılan reaksiyonları diblok, triblok, bigraft ve graft-blok gibi yeni tür kopolimerlerin keşfine yol açmıştır.

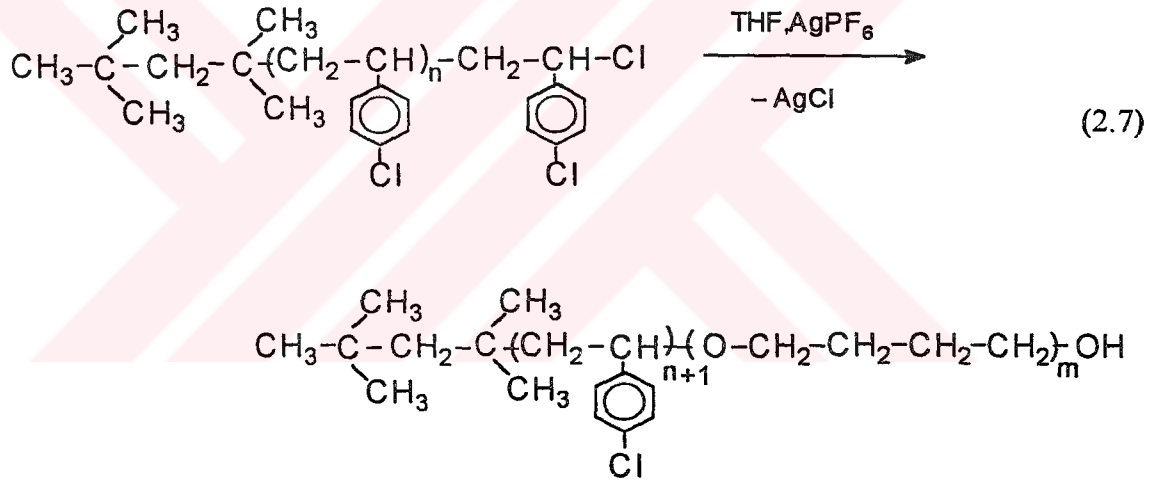
İlk blok kopolimer polistiren-poliisobutilen (PSt-PIB) diblok Peyrot ve arkadaşları tarafından poliisobutilen makrobaşlatıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Ancak ürün tamamıyla karakterize edilememiştir.

Kennedy ve Molby polistiren makrobaşlatıcı kullanarak PSt-b-PIB blok kopolimerini hazırladılar. Brom uç gruplu polistiren makrobaşlatıcı 2-Brom-6-Klor-2,6 dimetil heptan ile  $\text{Et}_3\text{Al}$  varlığında stirenin polimerizasyonu yoluyla hazırlanmıştır.



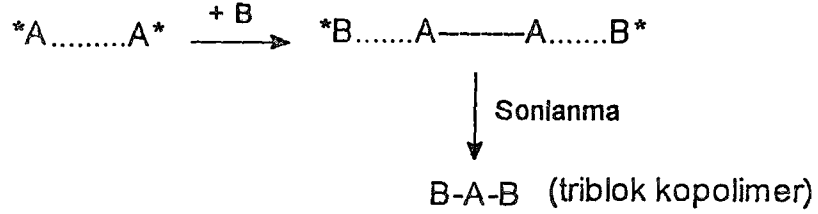
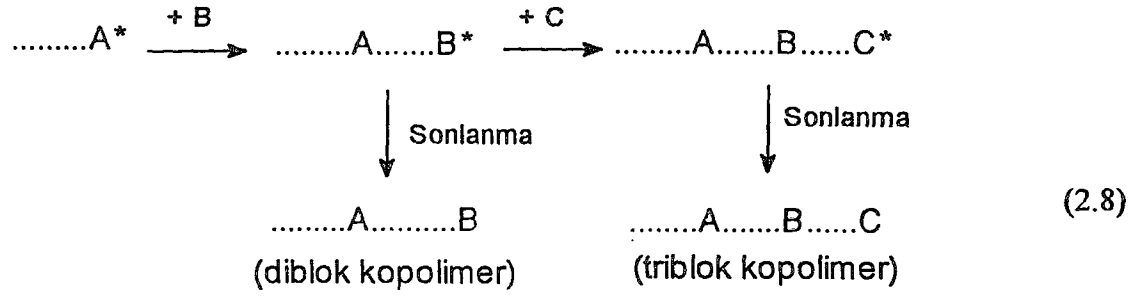
Son zamanlarda Liu ve arkadaşları poli(alkil vinil eter-2-etil-2-oxazolin) diblok kopolimeri sentezini yapmışlardır. Başlatıcı sistem olarak HI/ZnI<sub>2</sub> ile birlikte kloro etil vinil eter, sonlanma vasıtası olarak lityum bor hidrür kullanarak yaşayan kationik polimerizasyon metoduyla monofonksiyonel poli(alkil vinil eter) oligomerleri hazırladılar. Bu oligomerler sodyum iyodür varlığında makrobaşlatıcı olarak 2-etil-2-oxazolin ile diblok kopolimer oluşturacak yetenektedir.

Kennedy ve Kuran poli(*p*-stiren klorür)-blok-politetrahydrofuran blok kopolimer sentezlemişlerdir. Sentez, 1-klor-2,4,4 trimetilpentan/TiCl<sub>4</sub> başlatıcı sistemiyle *p*-stiren klorür (*p*-ClSt)'ün yaşayan polimerizasyonunu ve AgPF<sub>6</sub>'ın THF'deki çözeltisi varlığında sec-benzilik klorür sonlu poli(*p*-ClSt)'in tetrahydrofuran ile blok kopolimeri aşamalarını içerir.



### 2.12.2. Sıralı Monomer İlavesi

Sıralı monomer ilavesi (Sequential Monomer Addition) "SMA" tekniği kullanılan yaşayan polimerizasyon yoluyla blok kopolimer sentezi en basit ve uygun metodlardan biridir. Bu teknikte blok kopolimerler ilk olarak monomer A'dan yaşayan polimer (.....A\*) üretilmesi daha sonra ikinci monomer B'nin yaşayan polimer .....A\*'ya ilave edilmesi yoluyla hazırlanır. ....A.....B\* yaşayan polimeri ya diblok polimer üretmek için sonlandırılabilir yada üçüncü bir monomer C ilavesi ile A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>C<sub>z</sub> triblok kopolimeri elde edilebilir.



### 2.1.2.3. Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu

Çeşitli heterohalkalı monomerlerin katyonik polimerizasyonu monomerin alkillenmesi sonucu oluşan oksonyum iyonu yardımıyla olur.

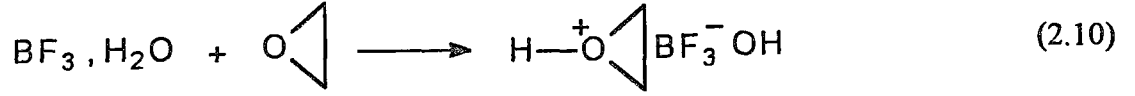
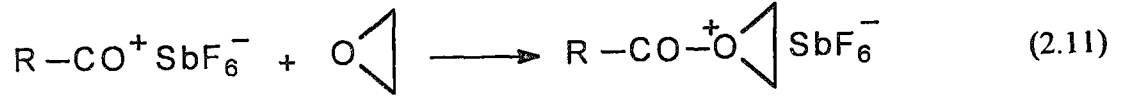
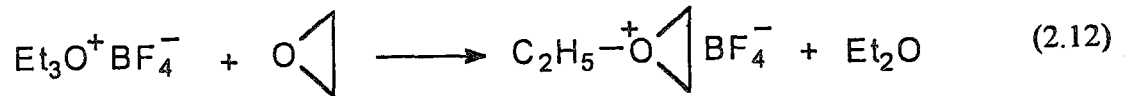
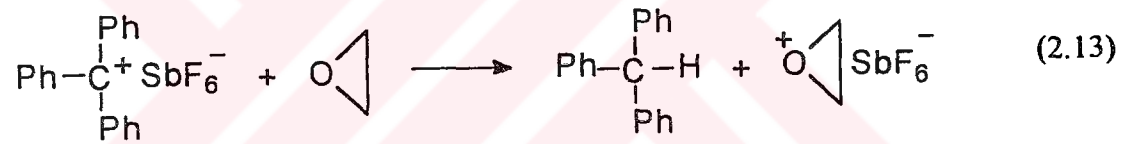


Zincir büyüme mekanizması monomerin oksijeninin, oksonyum iyonunun  $\alpha$ -pozisyonundaki karbonuna nükleofilik atağı ile gerçekleşir, halka açılır ve yeni bir oksonyum iyonu oluşur.

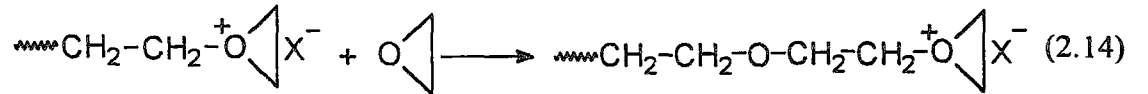
Katyonik halka açılması polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar vinil monomerlerin katyonik polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılarla aynıdır.

#### Başlama

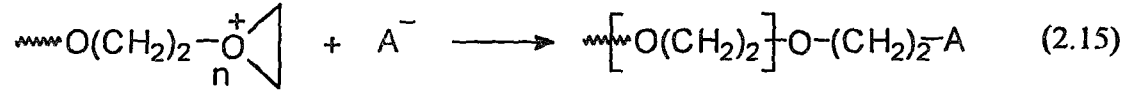
Kuvvetli elektrofilik katyon ( $R^+$ ) ve düşük nükleofilik güçte anyon ( $X^-$ ) içeren bir iyon çifti ile eter oksijeni arasındaki reaksiyon heterohalkalı monomerlerin polimerizasyonunda başlama aşamasını oluşturur. Başlama, hem protonlama hem de alkilleme reaksiyonları ile gerçekleşebilir. Bazı durumlarda hidrojen iyon transferi reaksiyonu ile de olur.

**Protonlama****Açılma****Alkilleme****Hidrojen Transferi****Çoğalma**

Başlama aşamasında olduğu gibi monomerin, oksanyum iyonunun  $\alpha$ -karbonuna tekrarlanan nükleofilik atakları ile polimer zinciri oluşur.

**Sonlanma**

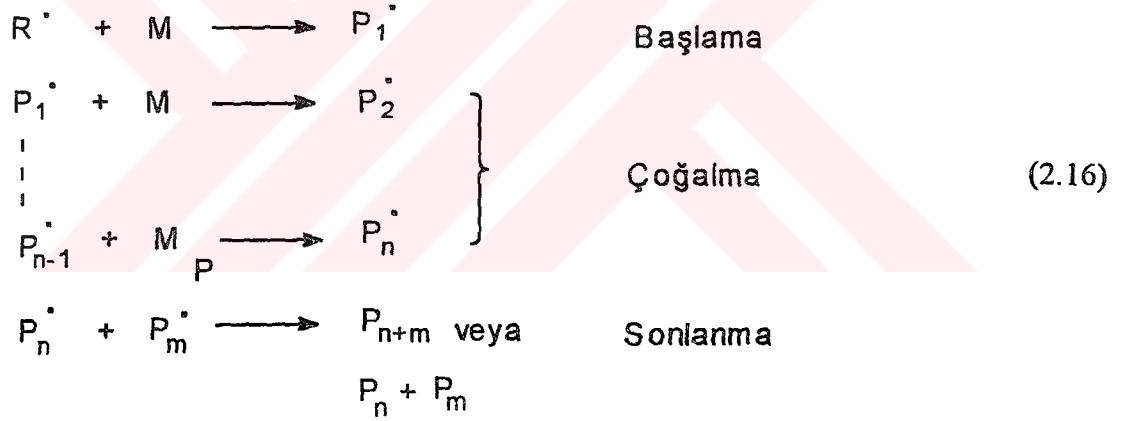
Büyüyen zincir ucundaki oksanyum iyonu ortamdaki nükleofilik taneciklerle halka açılması reaksiyonu sonucunda kovalent bağ vererek kararlı bir yapı oluşturur ve polimerizasyon sonlanır.



### 2.1.3. Radikal Polimerizasyon Yöntemi ile Blok Kopolimer Sentezi

Serbest radikal mekanizması ile blok kopolimer sentez yöntemleri, çok sayıda monomerin serbest radikal mekanizması ile polimerleştirilebilmesi ve özellikle anyonik mekanizma ile polimerleştirilemeyen polar monomerlerinde bu yolla polimerleştirilebilmesinden dolayı çok çeşitli blok kopolimer sentezine olanak sağlar [11].

Radikal polimerizasyon safsızlıklara karşı, iyonik tekniklerden daha az duyarlılık gösterirler. Radikal polimerizasyon mekanizması (2.16)'da gösterilmiştir.

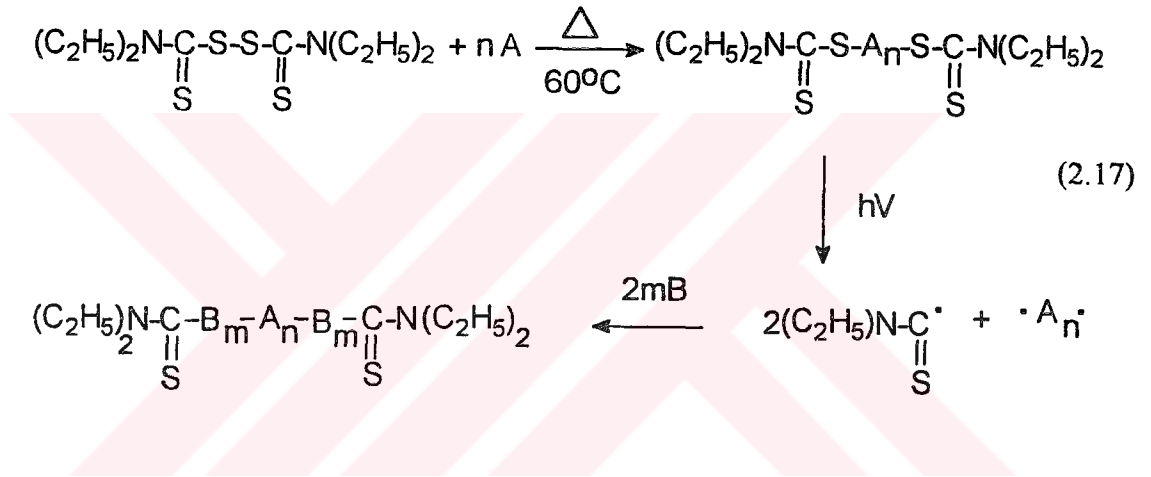


Radikal polimerizasyonundaki başlama, transfer ve sonlanma reaksiyonları, ürünlerin bileşiminde ve kalitesinde farklılıklara yol açarlar. Reaksiyon koşullarını, monomer konsantrasyonunu, başlatıcı veya çözücüyü değiştirmek suretiyle bu tür reaksiyonların ürün üzerindeki olumsuz etkileri azda olsa azaltılabilir. Bu tür reaksiyonlardaki homopolimerizasyon oluşumu yüzünden, blok kopolimer karakterize edilmeden önce, homopolimerlerin sonuç üründen ayrılması gerekir.



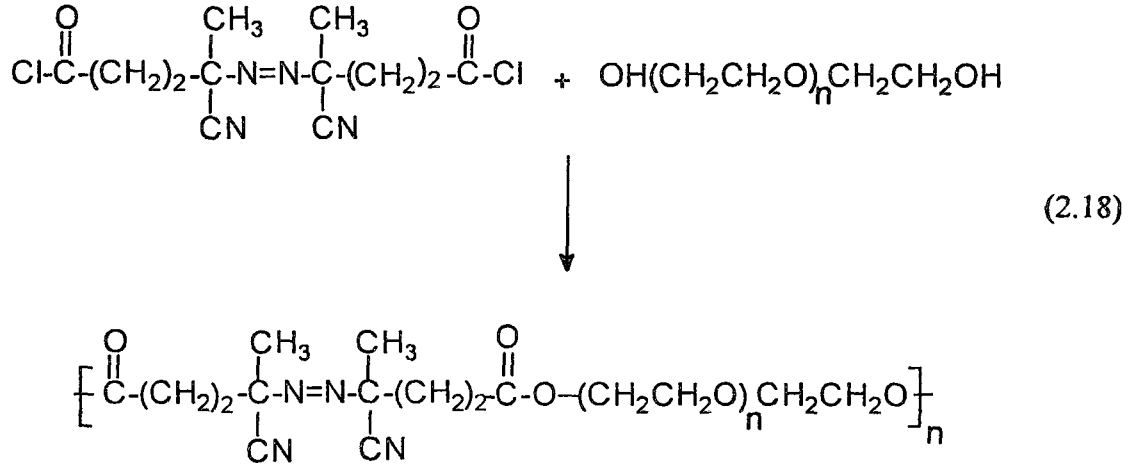
Monomer karışımlarının radikal polimerizasyonları genelde, blok kopolimer oluşturmaz. Serbest radikal üretilmesi veya bir polimer zincirinde azo ve peroksit gibi radikal oluşturabilen grupların bulunması ile ikinci bir monomerin polimerizasyonunu başlatabilir. Başlatıcıların aktif uç grupları bir polimer zincirine ilave edilerek polimerizasyonu başlatacak radikaller vermesi sağlanır. Bir diğer yaklaşımda, başlatıcı-transfer (inifer) gruplar ve başlatıcı-sonlandırıcı (initer) gruplar olarak tanımlanan başlatıcı-transfer-sonlandırıcıların (iniferter) kullanılmasını esas alır.

Isısal başlatıcı olarak, tetraetil disülfid alınarak iki fonksiyonlu oligomerleri sentez edilir ve ikinci bir monomer varlığında fotokimyasal bölünmeye uğratılırlar.



S-A bağı fotokimyasal olarak bölünebilir. Monomer B'nin zincir büyümesi sadece makroradikalde oluşur. Mikroradikaller ise zinciri sonlandırır.

Başlatıcı grupların zincir sonunda olmasından ziyade zincir içinde bulunduğu poli-azo türevleri gibi polibaşlatıcılar blok kopolimerlerin sentezi için kullanılabilir. Azo gruplarının ikinci bir monomer varlığında bozunmaları blok kopolimer oluşumuna yol açar. Hidroksil sonlu polietilenoksidin 4,4'-azo-bis (4-siyano pentanoil kloür) ile birleştirilmesiyle elde edilen polibaşlatıcıya örnek (2.18)'de verilmiştir.



#### 2.1.4. Kondenzasyon Polimerizasyonu ile Blok Kopolimer Sentezi

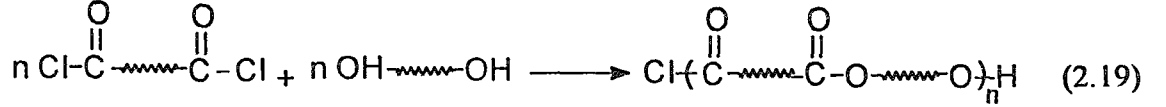
Son yıllarda kondenzasyon polimerizasyonu ile blok kopolimer sentezi önem kazanmıştır. Bu metodla elde edilen düşük molekül ağırlığına sahip segmentlerden oluşan blok kopolimerler genelde (A-B) konfigürasyonunda düzenlenirler. Ancak (A-B-A) konfigürasyonunda da blok kopolimerler sentez edilebilir.

Bu tip bir blok kopolimerde genelde, molekül ağırlıkları birkaç bin ile sınırlandırılmasına rağmen faz ayrımını sağlayan bir etki oluşturmak için, düşük çözünürlüğe sahip segmentlerle yüksek polariteye sahip segmentler (poliester, poliamid, polikarbonat, poliüretan) birleştirilir.

Kondenzasyon polimerleşmesi ile istenilen molekül ağırlığında blok kopolimer eldesi mümkündür. Ayrıca blok kopolimerizasyon için saf bir reaksiyon ortamına da gerek yoktur.

Kondenzasyon polimerleşmesine örnek olarak asit klorürler ile alkoller arasındaki esterleşme reaksiyonu verilebilir.

Polioksoetilen sentezi için, dikarboksilli asit klorür sonlu polistiren veya polibutadien ile hidroksil sonlu polieterler, aromatik veya alifatik poliesterler reaksiyona sokulur. [12,13,14,15]



### 2.1.5. Koordinasyon Katalizörleri Kullanarak Blok Kopolimer Sentezi

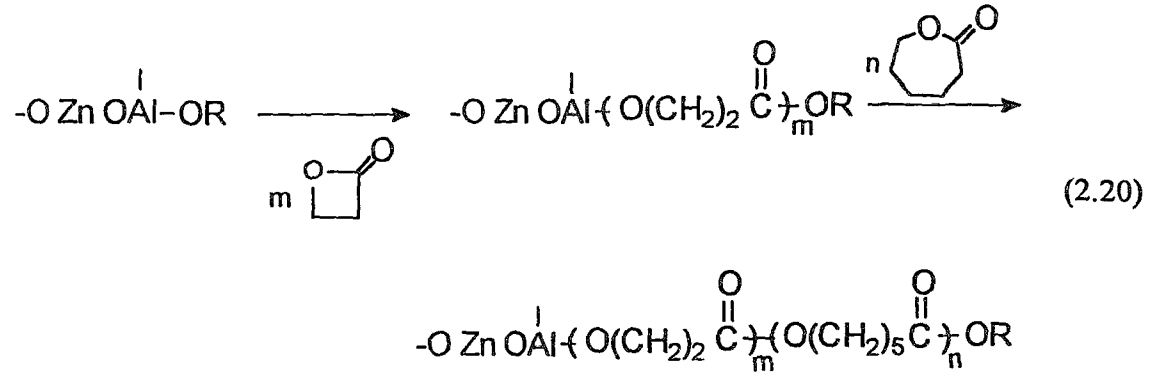
Ziegler-Natta katalizörleri ile 1,3 dienlerin polimerizasyonlarından stereospesifiklik yüzdesi çok yüksek polimer zincirleri elde edilmiştir. Bu yöntemde blok kopolimer sentez etmek için kullanılan katalizör monomerlerin ard arda eklenmesine izin verecek yeterli ömüre sahip olmalıdır (özellikle  $(AB)_n$  ve ABA tipi kopolimerde). Reaksiyonda, homopolimer oluşumunu önlemek için zincir transfer reaksiyonları minimum olmalıdır.

Gaz fazda,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\text{TiCl}_3$  kuru katalizör sistemi kullanılarak yapılan polimerizasyonda, A isotaktik propilen, B polietilen ve (A.B) gelişigüzel propilen-etilen kopolimer olmak üzere A-(A.B)-A, B-(A.B)-B, (A.B),  $(AB)_n$  ve BAB kopolimerleri sentez edilmiştir [16].

Bir başka katalizör sistemi  $\text{V}(\text{asetilasetonat})_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  aniso, dar molekül ağırlık dağılımına sahip A-(A.B)-B konfigürasyonunda triblok kopolimerlerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Tetrafenilporfirin ile dietil aluminyum klorür'ün reaksiyonu sonucu elde edilen TPPAICI epoksitlerin, kontrol edilebilen molekül ağırlığında homo ve blok polieterleri veren yaşayan polimerizasyonlarında etkili bir katalizördür.

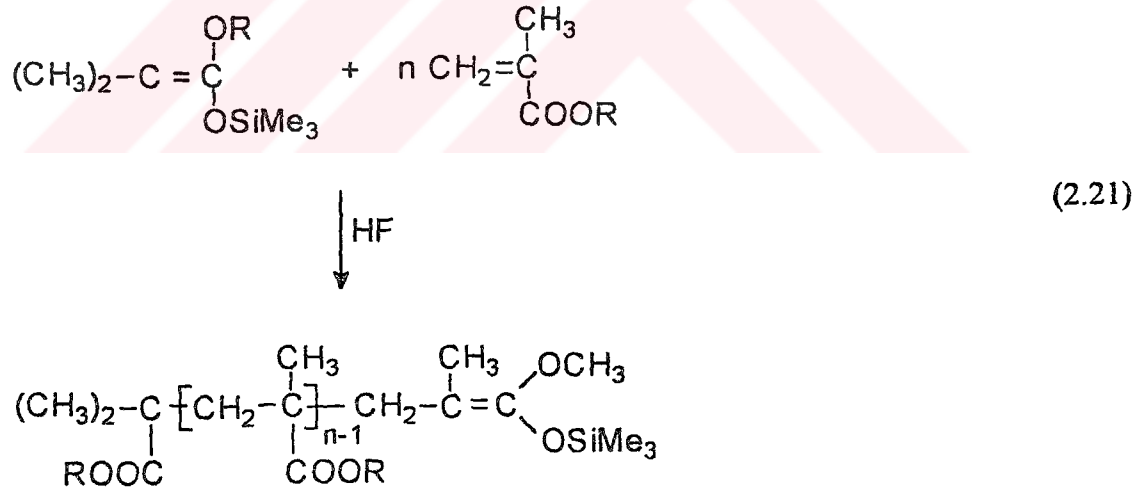
Laktonların blok kopolimerlerin sentezinde yeni bir yaklaşımda bimetalik oksoalkoksitlerden oluşan katalizörlerin kullanımını içerir. Farklı laktonların sıralı eklenmesiyle poliester-blok-poliester kopolimerleri sentez edilebilir.



Bu sistemlerde blok kopolimerlerin homopolimer içerip içermedikleri bilinmemektedir.

### 2.1.6. Grup transfer Polimerizasyonu

Grup transfer polimerizasyonu yeni bir polimerizasyon yöntemi olup, lineer ve monodispers polimerlerin oluşumuna olanak sağlar. Polimerizasyon yöntemi, silli keten asetal başlatıcının doymamış  $\alpha,\beta$  ester, keton ve nitrillere Michael katılması esasına dayanmaktadır.



Polimerizasyon birçok bakımdan anyonik polimerizasyon yöntemine benzemektedir. Her iki polimerizasyon yönteminde özellikle akrilat monomerlerinin polimerizasyonunda başarıyla kullanılmaktadır. Ayrıca, benzer aktivasyon ve entropi değerlerine sahiptir ve aynı taktisiteye sahip polimerleri oluştururlar. Ancak anyonik

polimerizasyon süresi çok uzundur ve sadece düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Grup transfer polimerizasyonunda ise son derece hızlı bir reaksiyon sonucu polimerler oluşur ve polimerizasyon oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir [17].

## 2.2. Polimerizasyon Mekanizması Değişimiyle Blok Kopolimer Sentezi

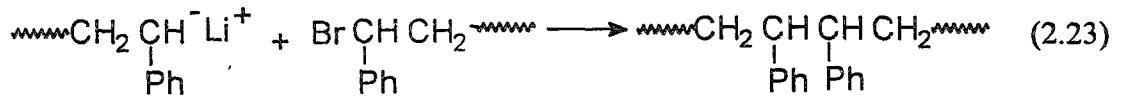
### 2.2.1. Anyonik Mekanizmadan Katyonik Mekanizmaya Dönüşüm

Anyonikten katyonığe dönüşüm reaksiyonları literatürde yer alan transfer reaksiyonlarından ilk ve en önemlisidir. Bu dönüşüm reaksiyonlarının en büyük avantajı hem anyonik hemde katyonik hazırlanabilen blok kopolimerlerin yaşayan polimerizasyon koşulları altında hazırlanabilmesidir.

Richards ve ekibi ksilendibromid veya brom ile yaşayan polimer zincirinin direkt reaksiyonu ile brom sonlu polimerler hazırlamışlardır [18].



Yarışan reaksiyon olan Wurtz birleşme reaksiyonlarının Grignard bileşiği kullanılarak önlendiği bulunmuştur [19]. İstenilen brom sonlu polistiren % 95'in üzerinde bir verimle elde edilmiştir.



Fonksiyonel brom grubunu içeren polistiren uygun gümüş tuzları ile reaksiyonda karbokasyon ara ürünü üzerinden blok kopolimer sentezinde kullanılmıştır.

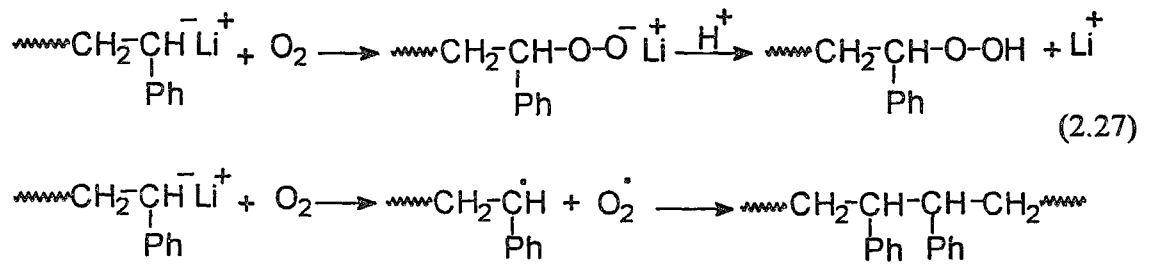
Butillityum kullanılarak hazırlanan makrobaşılatıcı heksametilciklotrisiloksan monomerinin polimerizasyonunda kullanılmıştır.

### 2.2.3. Anyonik Mekanizmadan Radikalik Mekanizmaya Dönüşüm

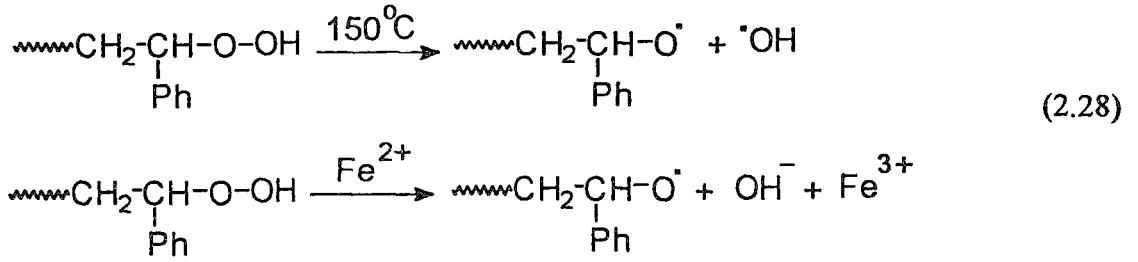
Anyonik olarak polimerleşebilen monomerlerin (stiren, dienler vb) ve serbest radikal polimerleşebilen monomerlerin (akrilatlar, metakrilatlar, akrilonitriller ve diğer vinil monomerler) blok kopolimerleri bu yöntemle hazırlanabilir. Bu prosesin önemli bir özelliği, sonuçta elde edilen blok kopolimerin tüm yapısının, anyonik başlatıcının fonksiyonlitesi ve radikal proseste alınan belirli monomerin sonlanma şekli ile saptanabilmesidir.

Önceleri, anyonik büyüyen zinciri radikale dönüştürebilmek için oksijenle fonksiyonlandırma [21,22] veya azo [23,24] yada peroksi bileşikleri ile sonlandırma [25] metodları kullanılmıştır. Örnek olarak, yaşayan polistiren zincirleri, hidroperoksit uç grupları oluşturmak için oksijen ile reaksiyona sokulur.

Oksijene elektron transferi ile oluşan birleşme reaksiyonları sonucunda fonksiyonel grup içermeyen polimer zincirlerinin oluşumu aşırı oksijen kullanımıyla önlenabilir.

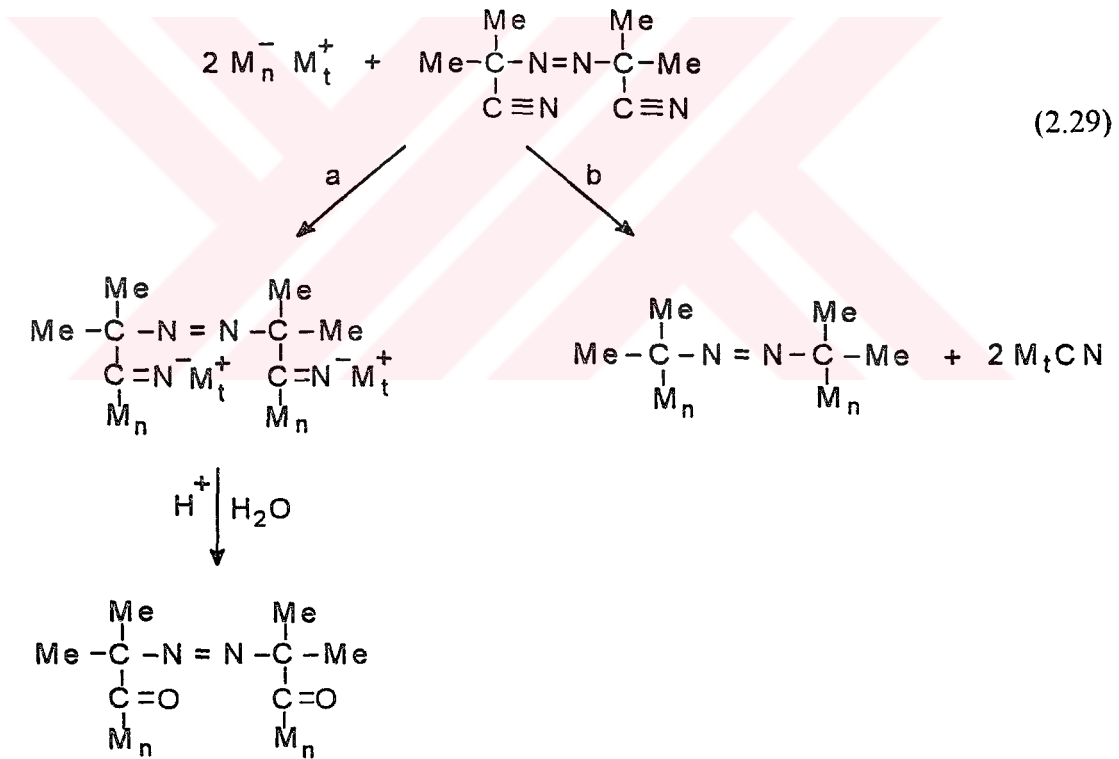


Isıtına veya polimerik hidroperoksit ile Demir(II) Sülfat'ın redox reaksiyonu ile ikinci bir monomer varlığında blok kopolimerler sentez edilmiştir.



Bu dönüşüm reaksiyonlarına bir diğer örnek 2-2'-azo-bisizobutilonitril (AIBN) yaşayan polimer zincirlerini deaktive etmek için kullanılmıştır.

Yöntemlerin her ikisinde de sonuçta azo gruplarının polimere bağlanmasına rağmen  $\text{C}^{14}$  izotopu içeren nitril gruplarının bulunduğu AIBN kullanılarak yapılan sonlanma reaksiyonu incelendiğinde (b) yolunun daha baskın olduğu görülmüştür.



Richards ve ekibi izopren ve stireni anyonik yaşıyan mekanizma ile polimerleştirdikten sonra sonuç polimeri trialkil kurşun halojenür ile reaksiyona sokmuşlardır. Kurşun içeren polimerler  $AgNO_3$ ,  $AgCN$  ve  $AgClO_4$  gibi çözülebilir gümüş tuzları ile reaksiyonda yada ısısal olarak başlatıcı radikallerini vermek üzere bozunabilirler.

Dönüşüm reaksiyonlarına diğeri bir önemli yaklaşımda son yıllarda Yağcı tarafından geliştirilmiştir [26]. Bu çalışmada organometalik bir başlatıcı kullanılarak anyonik segmentlerde azo grupları oluşturulmuştur.

#### **2.2.4. Katyonik Mekanizmadan Radikalik Mekanizmaya Dönüşüm**

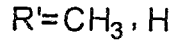
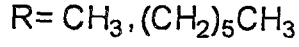
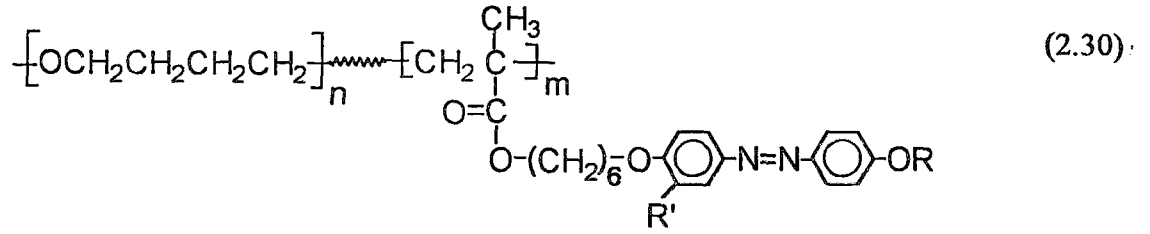
Makrobaşlatıcıların hazırlanmasında, her bir polimer zincirinin fonksiyonel grup içerebilmesi için gerekli olan yaşıyan polimerizasyon koşullarına tam anlamıyla tetrahidrofuran polimerizasyonu uygunluk gösterdiği bilinmektedir. Bu yüzden bugüne kadar rapor edilmiş katyondan radikale dönüşüm mekanizmasının çoğunda katyonik segment olarak poliTHF alınmıştır.

Bu tip dönüşüm mekanizmasına ilk örnek, peroksit gibi radikal polimerizasyon başlatıcısının PTHF zincirlerinin merkezinde oluşturulmasıdır. Bu polimer ısıtıldığında iki radikalik zincir verir ve bunlar AB ve ABA tipi blok kopolimer sentezi için uygun monomerlerin polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmıştır.

Yağcı ve arkadaşları [27,28] THF'in nükleofilik iyon içermeyen gümüş tuzu varlığında 4,4'-azobis(siyanopentanoilklorür) ile başlatılan katyonik halka açılma polimerizasyonu ile zincir ortasında azo grubu içeren PTHF sentez etmişlerdir.

Kristal ve sıvı kristal segmentler içeren yeni blok kopolimerler [29] sentezi bu yöntemle mümkün olmaktadır.





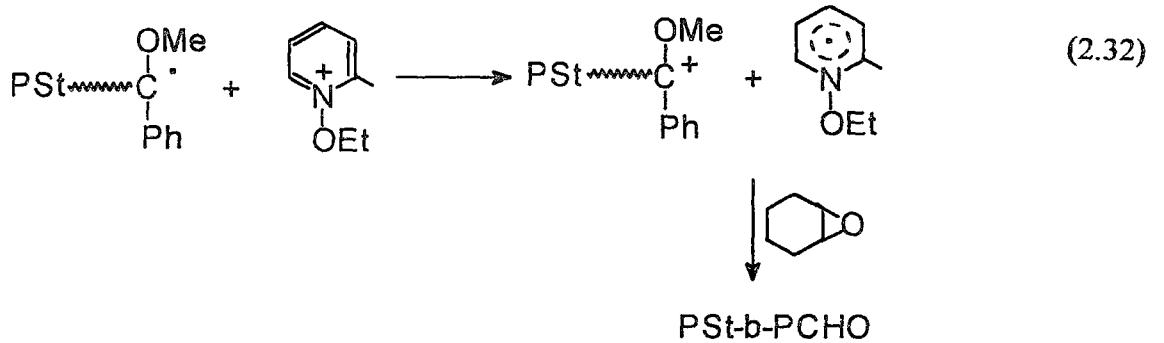
Azo grupları, stiren ve metilmetakrilat varlığında 60°C'nin üzerinde ısıtıldığında makroradikaller vererek, blok kopolimer oluşturur. Oluşan blok kopolimerler iyonik mekanizma ile elde edilen PTHF ve radikal mekanizma ile elde edilen stiren ve metilmetakrilat segmentlerini içerir.

### 2.2.5. Radikalik Mekanizmadan Katyonik Mekanizmaya Dönüşüm

Epoksit, halkalı eter ve alkil vinil eter gibi bileşiklerin katyonik polimerizasyonları, elektron veren radikallerin ilgili katyonlara yükseltgenmesi ile başlatılır. Yükseltgen madde olarak genelde onyum tuzları [30] ve pridinyum tuzları tercih edilir [31].



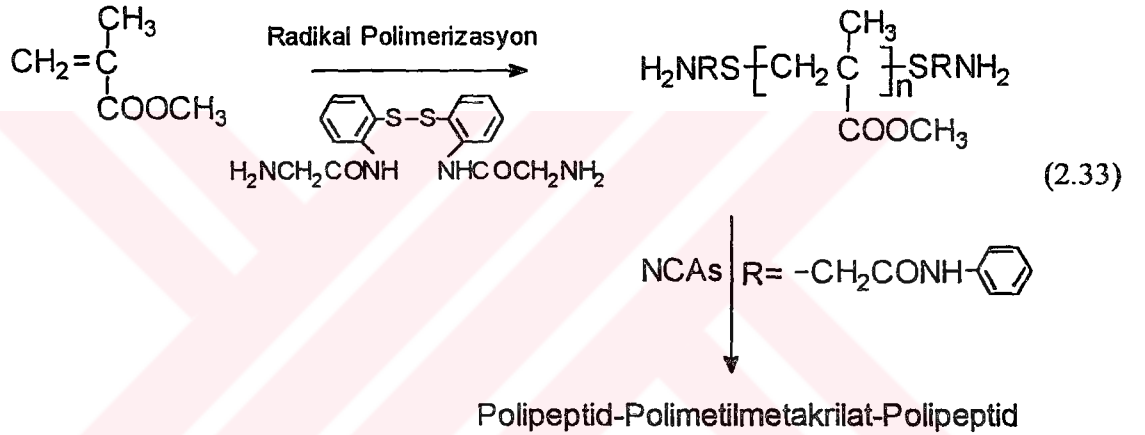
Sikloheksinoksit gibi katyonik polimerleşebilen bir monomer varlığında, pridinyum tuzu ile benzoin uç grupları içeren polimerler aydınlatıldığında farklı kimyasal yapıya sahip blok kopolimerler oluşur.



### 2.2.6. Radikalik Mekanizmadan Anyonik Mekanizmaya Dönüşüm

Valsova ve ekibi [32] amino uç gruplarını içeren polimetilmetakrilat sentezi için, bis(2-glisilamino fenol) disülfid gibi iki fonksiyonlu bir başlatıcıyı MMA'ın polimerizasyonu için kullanmıştır.

Amino uç grupları, aktif büyüyen zincirin sonlandırılması sırasında zincirin her iki ucunda da oluşturulur. Bu amino uç grupları içeren PMMA, ABA tipi polipeptid-polimetilmetakrilat-polipeptid sentezi için amino asit N-karboksianhidrit (AANCAs)'in anyonik polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmıştır.



### 2.3. Makrofotobaşlatıcılar

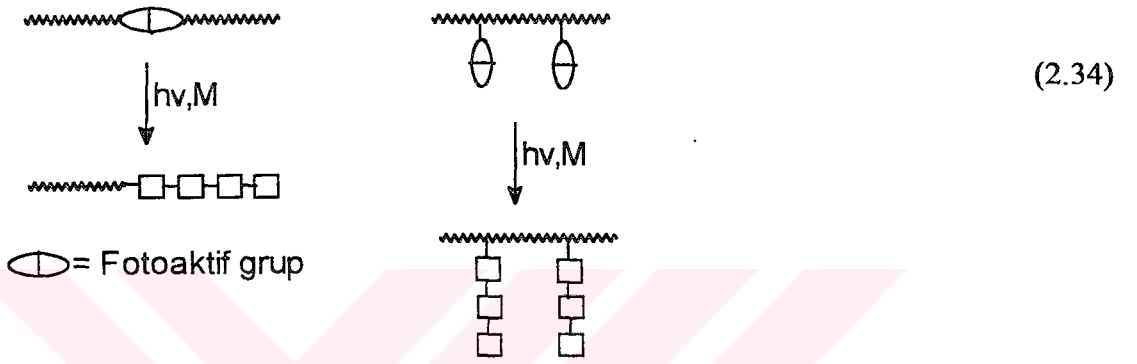
Polimerik fotobaşlatıcıların düşük molekül ağırlıklı olanlara göre daha az uçucu olmaları, toksik etkilerinin olmaması gibi üstünlükleri vardır.

Polimerik fotobaşlatıcıların UV kaplamada özellikle yiyecek ambalaj sanayiinde kullanımı bu tip sistemlerde '0' uçuculuk gerektirdiğinden ileriki yıllarda daha fazla önem kazanacaktır. UV kaplama uygulamalarının yanısıra blok ve graft kopolimerlerde polimerik fotobaşlatıcılar kullanılarak hazırlanabilir.

Bu sistemlerde, fotokimyasal reaksiyonlarla zincir ucunda veya yan zincirde oluşturulan aktif gruplar vasıtasıyla ikinci bir monomerin polimerizasyonunu başlatır.

Sistemin düşük sıcaklıklarda özellikle oda sıcaklığında uygulanabilir olması homopolimer oluşumuna yol açan yan reaksiyonları önleyerek yüksek blok veya graft verimlerine ulaşılmasını sağlar.

Elde edilen polimerin molekül ağırlık dağılımı radikal polimerizasyonunun karakteristik özelliklerini taşır ve yaşayan polimerizasyon sistemlerindeki homojenlik artık görülmez. Sentetik açıdan ışığa hassas gruplar polimer molekülleri üzerine çeşitli yollarla bağlanabilir [33].



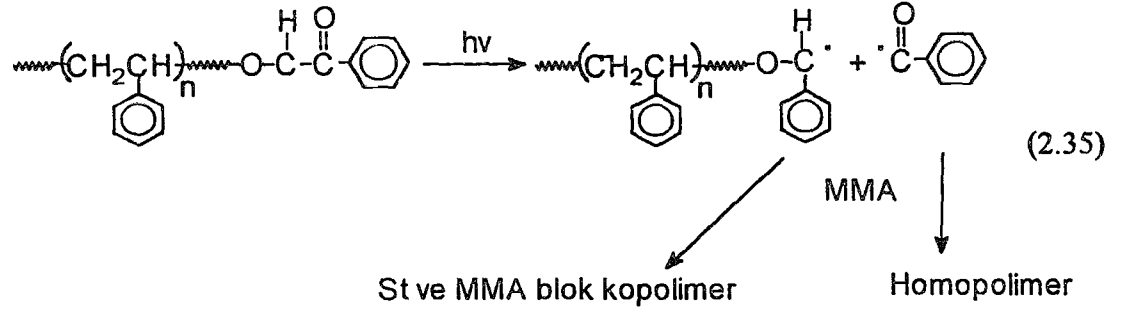
### 2.3.1. Makrofotobaşlatıcıların Blok Kopolimerizasyonda Kullanımı

#### 2.3.1.1. Azo-Benzoin Başlatıcılar

Azo-benzoin başlatıcılar, benzoin veya  $\alpha$ -metilolbenzoinmetileter'in asit klorür ile kondenzasyonu ile elde edilmiştir. Bu başlatıcılar ilk aşamada stirenin radikal polimerleşmesinde kullanılmış ve transfer reaksiyonları dışında genel azo-başlatıcılara benzer başlatıcı özellikler göstermişlerdir.

Azo-benzoin başlatıcılar ile başlatılan polimerizasyonlarda sonlanma mekanizmasına bağlı olarak bir veya iki benzoin uç grup içeren fotoaktif polimerler sentez edilir. Elde edilen prepolimerler aydınlatıldığında, fotoaktif uç gruplar  $\alpha$ -

bölünmesine uğrayarak benzoil ve polimerik radikalleri oluşturur. Bu radikallerin biri veya her ikisi ikinci bir monomer polimerizasyonunu başlatabilir.



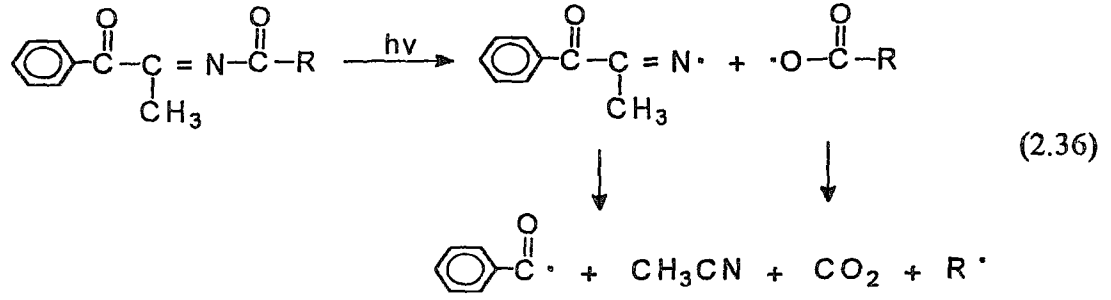
Blok kopolimer yanında homopolimer oluşumunda sözkonusudur. Homopolistiren, polimerik alkoksi benzil radikallerinin birleşmesinden oluşabilir. (2.35)'de gösterildiği şekilde elektron veren radikallerin oksidasyonu sonucu oluşan karbokatyonlar, halkalı eterlerin ve alkil vinil eterlerin katyonik polimerizasyonlarını başlatabilirler.

Pridinyum tuzu ile birlikte benzoin uç gruplu polimerler, sikloheksinoksit varlığında farklı kimyasal yapıya sahip blok kopolimerler sentez edilebilir.

### 2.3.1.2. Azo-Açiloksim Ester Başlatıcılar

Açiloksim esterlerin fotokimyasal olarak serbest radikal üretiminde etkili olduğu kanıtlanmıştır. Açiloksim esterlerinin fotolizinin N-O bağının parçalanmasını takiben ikinci bölünme ile oluştuğu saptanmıştır.

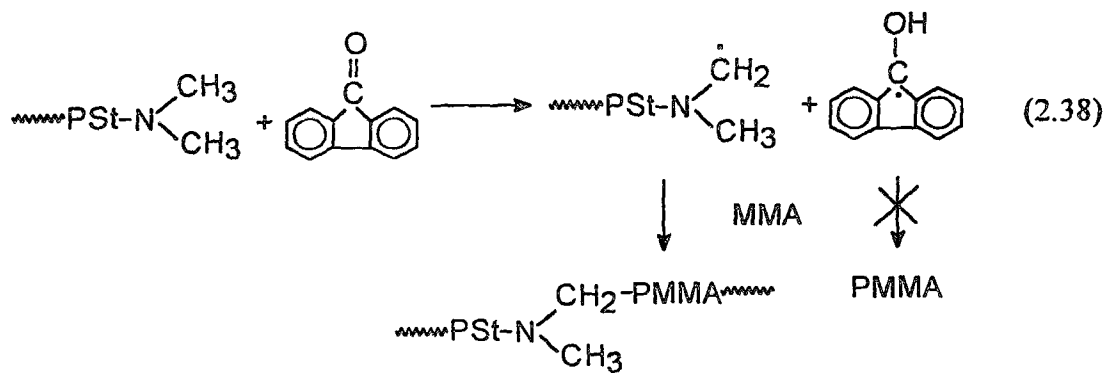
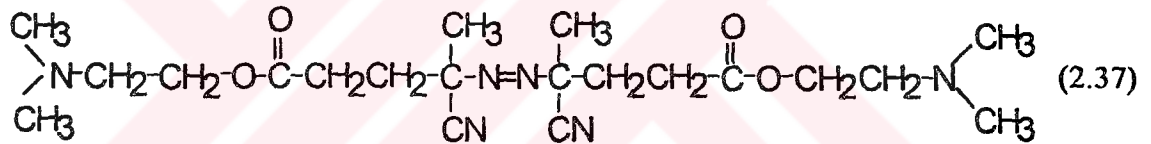
Ana zincirde bu grupları içeren polimerler blok kopolimerizasyonda fotokimyasal makrobaşlatıcı olarak kullanabilirler.



### 2.3.1.3. Amino Azo Başlatıcılar

İstenilen özellikte blok kopolimer sentezi aromatik keton ve vinil monomerlerin varlığında uygun amin grupları içeren prepolimerlerin UV aydınlatılmasıyla gerçekleştirilebilir.

Aminoazo başlatıcı olarak, 4,4'-azobis (N,N-dimetilaminoetil-4-siyanopentaoat) kullanılarak tersiyer amin uç gruplu polimerler hazırlanabilir.

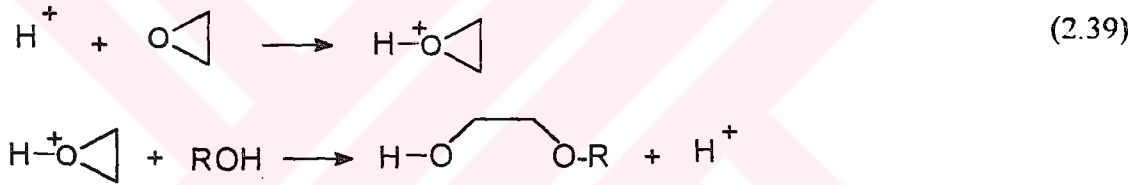


#### 2.3.1.4. Trikloroasetil-Azo Başlatıcılar

Bamford'a göre makroradikallerinin  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CHX}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{X}$  (X halojen atom) gruplu polimerlerin,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  ve  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  gibi geçiş metallerinin karbonil bileşikleri varlığında aydınlatılmasıyla oluşur. Bu bileşikler oldukça uzun dalga boyunda absorpsiyon yaparlar. Ana radikal oluşum mekanizmasının ilk aşamasında metalden halojene bir elektron transferi gerçekleşir.

#### 2.3.1.5. Aktive Edilmiş Monomer ile Hazırlanan Makrofotobaşlatıcılar

Oksiranların hidroksil içeren bileşikler varlığında aktive edilmiş monomer mekanizması (AM) ile polimerleştirilebileceği Penczek ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir. Sistemdeki ilerleme aşaması (2.39)'da sunulmuştur.

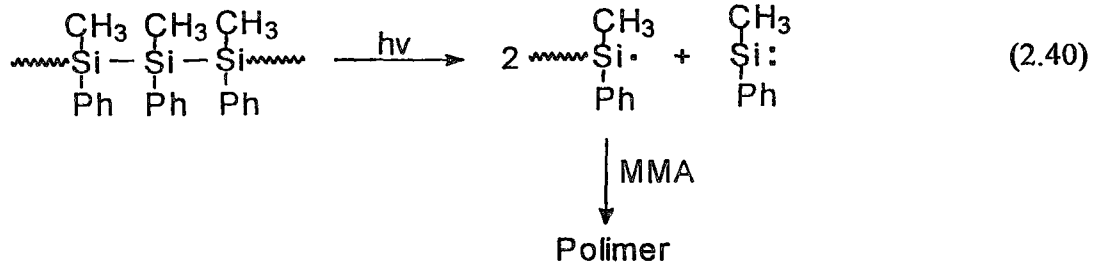


Hidroksil grupları içeren fonksiyonlu moleküller, monomerler ve polimerler sırasıyla telekelik, makromonomer ve blok kopolimer sentezinde başlatıcı olarak kullanılırlar.

#### 2.3.1.6. Polisilan Makrofotobaşlatıcılar

Yüksek molekül ağırlığına sahip, çözünebilir, şekillendirilebilir polisilanlar fotorezist malzemeler, fotoiletkenler ve radikal polimerizasyonlarda uygulama alanı bulmuşlardır.

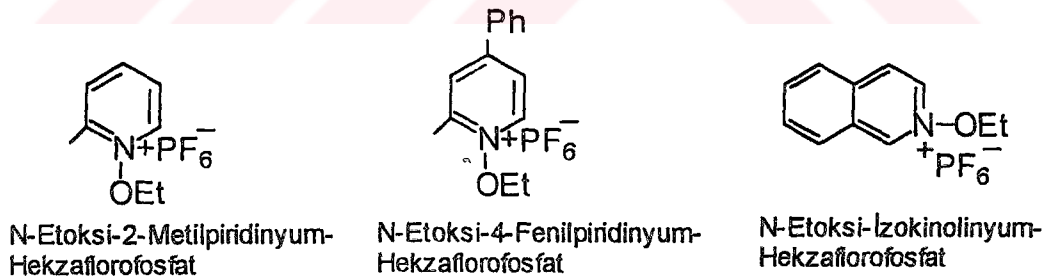
Başlama aşamasında polisilanların vinil monomerlerle 300-350 nm aralığında fotolize uğraması sonucu bölünmesiyle siliil radikalleri oluşur.



Polisilanlar piridinyum veya iyodonyum tuzlarıyla birlikte siklik eterlerin ve vinil eterlerin katyonik polimerizasyonlarında fotobaşlatıcı olarak kullanılabilirler.

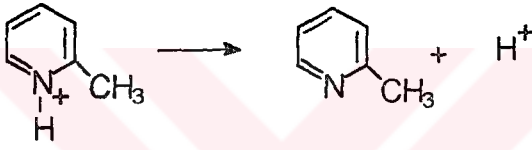
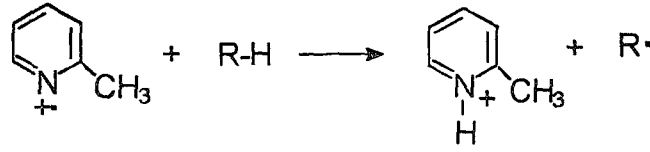
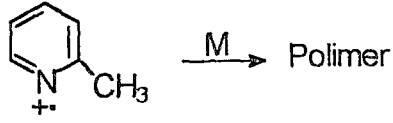
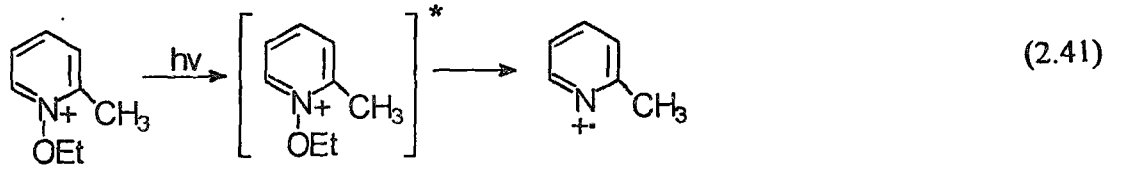
### 2.3.1.7. Piridinyum Tuzu Makrofotobaşlatıcılar

Katyonik polimerizasyonun diğerlerine oranla daha çok avantajları olmasına rağmen günümüzde serbest radikal polimerizasyon daha çok gelişme gösterdi. Serbest radikal başlatılmış polimerizasyonun daha çok tercih edilmesinin başlıca sebebi çok sayıda uygun fotobaşlatıcının bulunması ve özelliklerinin pratik uygulamalara uyum göstermesidir. Diğer yandan diariyliodonyum ( $\text{Ar}_2\text{I}^+$ ), triarilsülfonyum ( $\text{Ar}_3\text{I}^+$ ) iyonları teknolojik olarak sadece katyonik fotobaşlatıcı olarak kullanılmış ve bu tuzların fotokimyasaları detaylı olarak incelenmiştir. N-alkoksi piridinyum ve N-alkoksi kinolinium tuzları katyonik polimerizasyon için fotobaşlatıcı olarak kullanılabilir. Bunların genel yapıları şu şekildedir:



#### 2.3.1.7.1. Doğrudan Polimerizasyon

Piridinyum tuzları kendi absorpsiyon bandlarına tekabül eden dalga boyunda ışınlandırırsa doğrudan fotobaşlatıcı olarak davranırlar. Eğer piridinyum halkasına sübstütüentler bağlı ise absorpsiyon bandı daha uzun dalga boyuna kayar. N-Etoksi-2-metilpiridinyum-hekzaflorofosfat'ın polimerleşme mekanizması (2.41)'de gösterilmiştir.

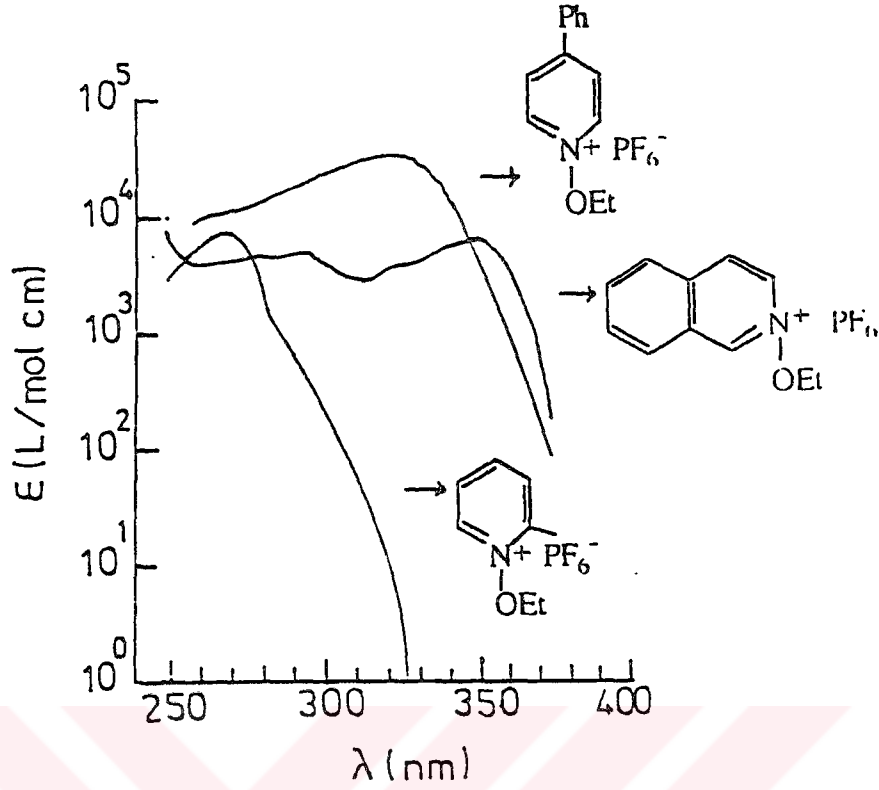


Bu mekanizmaya göre, fotoliz sonunda oluşan radikal kation veya hidrojen abstraksiyonu sonucunda ortaya çıkan proton polimerizasyonu başlatabilir. Bu mekanizma yakın zamanda flaş-fotoliz çalışmaları ile doğrulandı [34].

### 2.3.1.7.2. Dolaylı Polimerizasyon

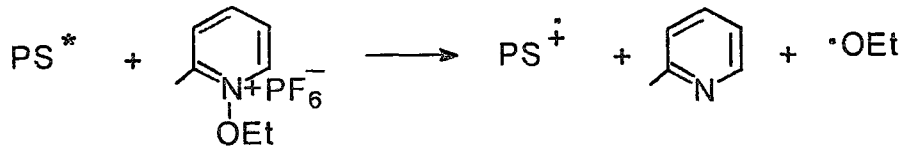
Pratik uygulamalarda fotobaşlatıcıların uygun konsantrasyonlarda 350 nm'nin üzerinde absorpsiyon göstermeleri gerekir. Piridinyum tuzlarının bu istenen dalga boylarında absorpsiyon göstermediği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle piridinyum tuzunun absorpsiyonunu daha uzun dalga boyuna kaydırmak için çeşitli sistemler geliştirilmiştir.





Şekil 2.1. Piridinyum Tuzlarının Absorbsiyon Spektraları

Reaktif radikal katyonlar fotouyarıcılar kullanılarak üretilebilir. Bu yöntemle başlama sisteminin spektral seçiciliği UV kaplama uygulamalarında kullanılan daha uzun dalga boyuna kayar.



Hem dolaysız hemde piridinyum iyonlarının uyarıcı varlığında dekompozisyonu sonucu oluşan etoksi radikalleri uygun monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunu başlatabilir.

## 2.4. Makroinimer , Makroiniter ve Makroinifer

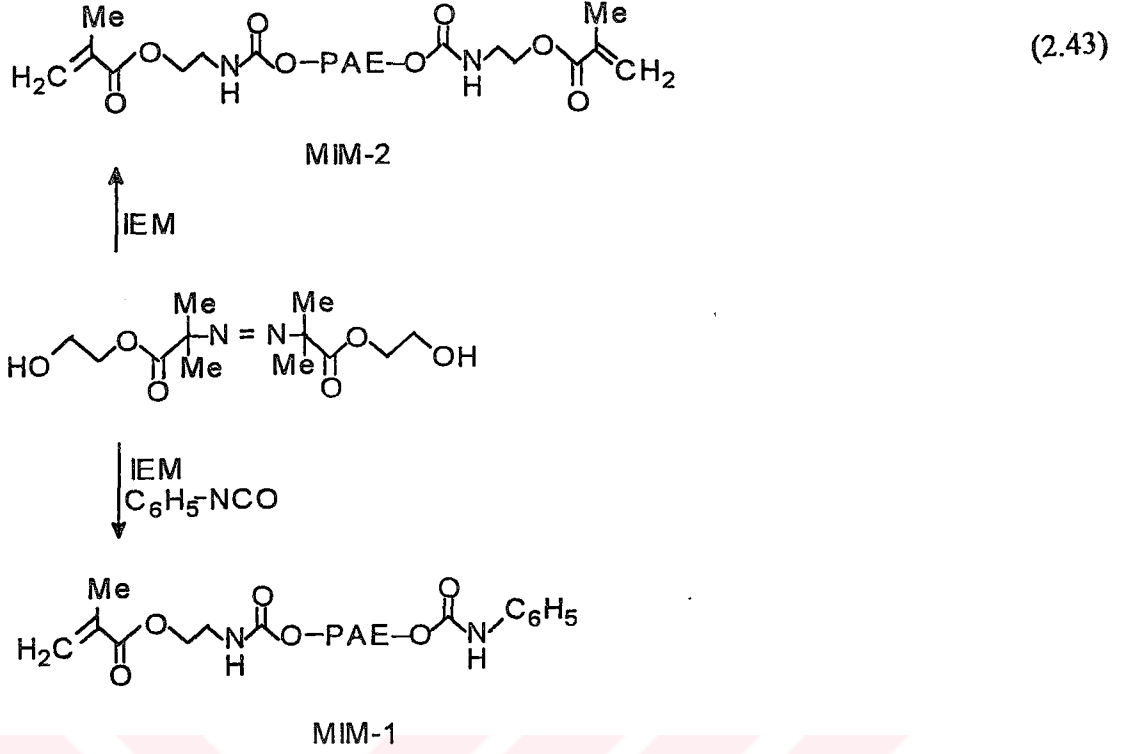
Son yıllarda istenilen özellikte, blok ve graft kopolimer eldesi büyük bir önem kazanmıştır. Molekül ağırlığı, molekül yapısı, polimerizasyon derecesi gibi parametrelerin kontrolü çeşitli sentetik teknikler kullanılarak sağlanmaktadır [35].

### 2.4.1. Makroinimer

Makroinimer bir polimerizasyon reaksiyonunda hem monomer hemde başlatma görevi olan bir makromoleküldür. Makroinimerler termal polimerizasyonlarda, kendi aralarında veya vinil monomer/monomerlerle kopolimerizasyon yoluyla, makrobaşlatıcı, makromonomer ve makroçapraz bağlayıcı olarak davranırlar. Çoğu durumda polimerize olan vinil gruplarıdır.

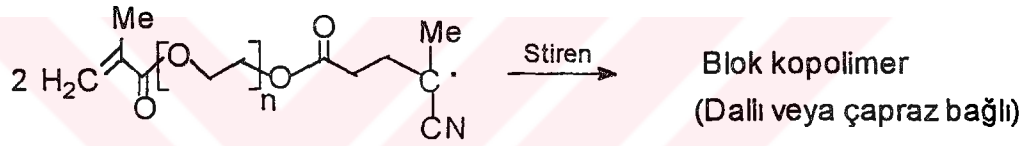
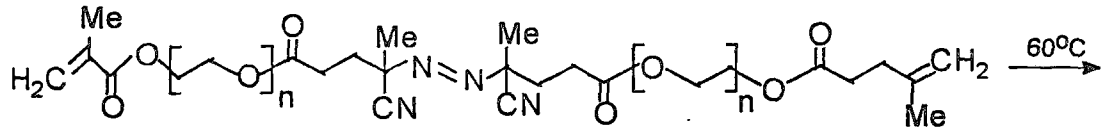
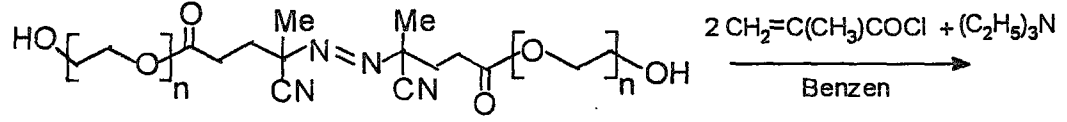
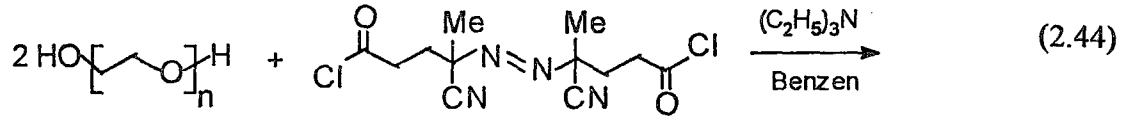
İki vinil (MIM 2) gruba sahip makroinimer sentezi dibütil kalay dilaurat (DBTDL) varlığında izosiyano etil metakrilat (IEM) ve poliazoesterin reaksiyonuyla gerçekleştirilir. Benzer olarak bir vinil gruba sahip (MIM 1) makroinimer, poliazoesterin bir hidroksil ucunun IEM, diğer hidroksil ucunun da fenil izosiyanat ile reaksiyonuyla sentez edilmiştir.

Stiren ve MMA'nın bir vinil grup sonlu makroinimer ile polimerizasyonu aynı blok kopolimeri verir. Halbuki iki vinil grup sonlu makroinimer ile stiren veya MMA'nın polimerizasyonu sonucunda sadece çapraz bağlı/blok kopolimer oluşur. Makroinimerin reaktivitesi molekül ağırlığına ve/veya vinil grup içeriğine bağlıdır. Makroinimerin vinil grup sayısı azalır ve molekül ağırlığı artarsa reaktivitesi azalır.



Hazer, 4,4'-azobis (4-siyano pentanoil) klorür polietilen glikol ve metakrilolil klorür'ün reaksiyonuyla elde edilen ester tipi makroinimerler elde etmiştir. Farklı molekül ağırlıklı polietilen glikol içeren farklı molekül ağırlığına sahip makroinimerler sentez edilmiştir. Makroinimer sentezi oda sıcaklığında ve az metakrilolil klorür fazlası kullanılmak ve reaksiyon süresi azaltılmak yoluyla yan reaksiyonların olma ihtimali azaltılarak gerçekleştirilmiştir. Benzer olarak poliazoester ile 4-vinil benzoil klorür kullanılarak da makroinimerler hazırlanmıştır.

200, 400, 1000 molekül ağırlıklı polietilen glikol içeren makroinimerlerin 60°C'de termal homo polimerizasyonunda sırasıyla %38.3 , %21.1 ve %21.9 oranında çapraz bağlı PEG oluşmaktadır. Oysa makroinimerin stirenle polimerizasyonu dallanmış ve çapraz bağlı stiren-PEG blok kopolimer vermektedir.



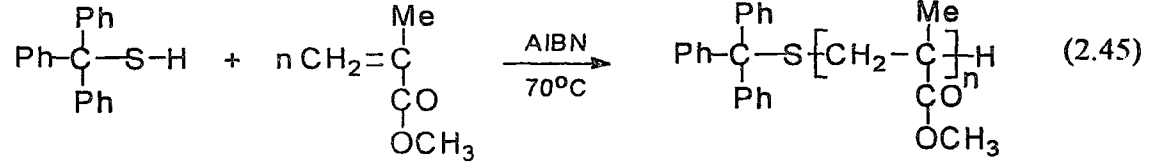
## 2.4.2. Makroiniter

Bu polimerik bileşikler polimerizasyonu hem başlatabilecek hemde sonlanma reaksiyonunu gerçekleştirebilecek yetenektedir. Bu alandaki araştırmalar tam olarak tanımlanamamaktadır.

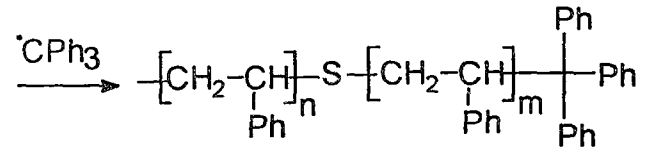
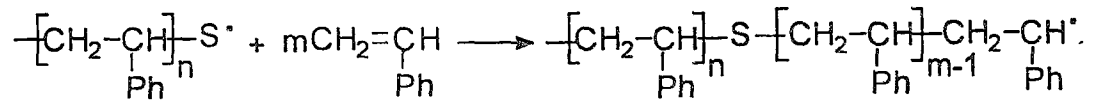
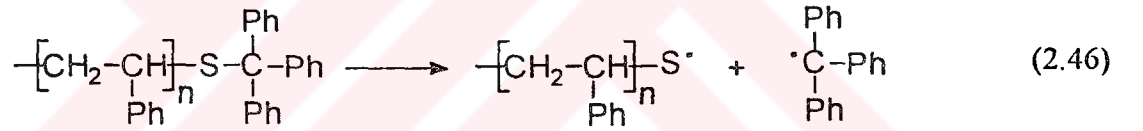
Radikal transfer polimerizasyonu fonksiyonel uç gruplu polimerlerin hazırlanmasında başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Yamashita ve ekibi son yıllarda uygun merkaptto bileşiğini kullanarak karboksil ve krown eter sonlu poli(metil metakrilat) hazırlamışlardır.

Ayrıca Yağcı ve ekibi benzer zincir transfer bileşiği trifenil metil merkaptan (TPMM) kullanarak tritil(trifenil metil) grup sonlu polimerler sentezlemişlerdir. Bu polimerlerin termal bir 'initer' (initiator-terminator) olarak blok kopolimer hazırlanmasında kullanılabileceğini belirlemişlerdir.

Başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) ve zincir transfer ajanı olarak kullanılan TPMM varlığında stiren veya metil metakrilat polimerleştirilerek tritil grup sonlu polimerler elde edilir. MMA polimerizasyon reaksiyonu (2.45)'de gösterilmiştir.



Tritil sonlu polistiren (TPM-PS) stirenin polimerleştirilmesinde kullanılmıştır. Otsu ve arkadaşları tarafından ortaya atılan quasi-yaşayan radikal mekanizmasıyla yürüyen polimerizasyonda olduğu gibi sayıca ortalama molekül ağırlığı  $M_n$  dönüşümle doğru orantılı olarak artar. Polimerizasyon tritil sonlu polimerlerin yüksek molekül ağırlıklı polimer vermek üzere bölünerek radikaller oluşturmasını içerir. Bölünmenin S-CPh<sub>3</sub> bağında olması beklenir. Thiyl radikali monomerle reaksiyona girerken tritil radikal yalnız büyümekte olan zincirle reaksiyon verir.



Tritil sonlu polimerler blok kopolimer sentezinde polimerik başlatıcı 'initer' olarak kullanılmasına rağmen özel reaksiyon koşullarında polimerik 'inifer' olarak kullanılabilirler.

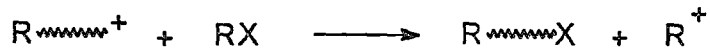
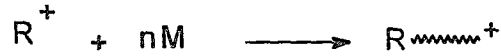
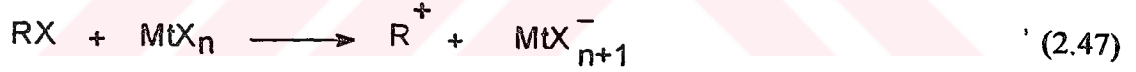
### 2.4.3. Makroinifer

Telekelikler, radikal, anyonik veya kondenzasyon polimerizasyon yöntemleri kullanılarak sentez edilebilen fonksiyonel uç gruplu oligomerlerdir.

Genellikle vinil monomerlerin katyonik polimerizasyonu, baş ve kuyruk katılması ile oluşan ürünlerin karışımına yol açan sonlanma, izomerizasyon ve transfer reaksiyonlarının baskın olmasından dolayı telekelik sentezi için uygun bir yöntem değildir.

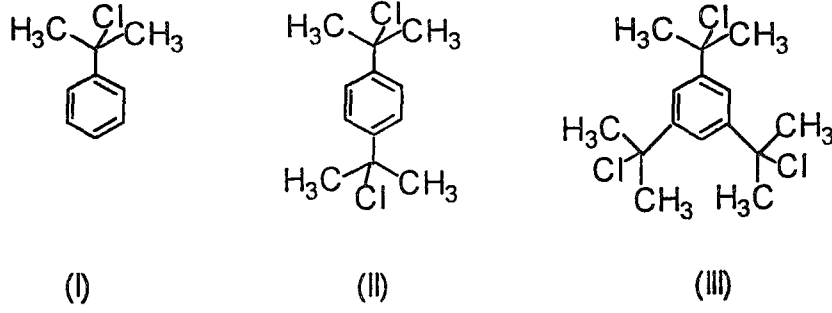
İnifer tekniği, Kennedy ve arkadaşları tarafından telekelik polimerlerin sentezinde kullanılan, yeni bir yöntem olarak geliştirilmiştir.

Esas olarak, telekelikler gibi terzi yapımı polimerler sentez etmek için, başlama, gelişme ve sonlanma (veya transfer) reaksiyonlarının kontrol edilmesi gerekir. Böylece, başlama, ilerleme ve sonlanma (veya transfer) aşamalarının kontrol edilmesi sırasıyla ana grupların, molekül ağırlığı ve uç grupların kontrol edilmesine olanak sağlar.

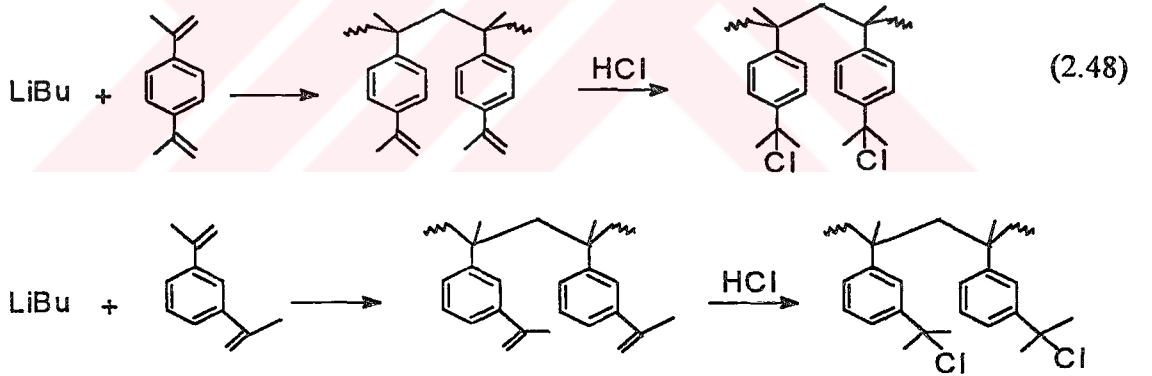


(2.47)'de istenilen uç grupların polimer zinciri üzerinde hem sonlanma hemde transfer reaksiyonlarıyla oluşturulabileceği görülmektedir. Bu transfer reaksiyonu büyüyen zincirden, termodinamik olarak daha kararlı karbokasyon oluşturmak üzere halojen değişimini içerir.

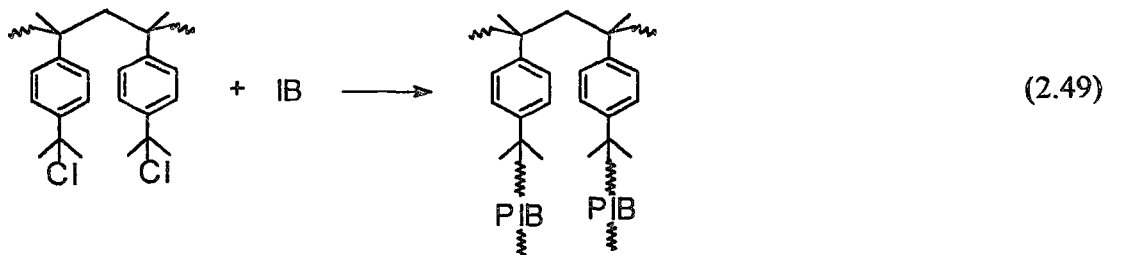
Başlıca üç temel inifer 1-klor-1-metil etil benzen (I), 1,4-bis(1-klor-1-metil etil benzen (II), 1,3,5-tri(1-kloro-1-metil etil benzen)'dir. Bunlar mono- (I), bi- (II), tri (III) fonksiyonlu iniferler olarak adlandırılırlar. Bu iniferler  $\text{BCl}_3$  varlığında - $\text{C}(\text{CH}_2)\text{Cl}$  sonlu poliizobütülen sentezlemek için izobütülenin polimerizasyonunu başlatırlar.



Nuyken ve arkadaşları makroinifer kullanarak w-ter-klor-poliisobütülen graft kopolimerini sentez etmişlerdir. Makroinifer (2.48)'de gösterildiği gibi 1,3 veya 1,4-diisopropenil benzenin anyonik polimerizasyonu sonucu elde edilen ürünün klorlanmasıyla elde edilmiştir.



Nuyken bu makroiniferi izobütülenin katyonik polimerizasyonunda da kullanmıştır.



## BÖLÜM 3 - DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

#### (a) Monomerler

##### Metil Metakrilat (MMA)

Hidrokinon inhibitörünü ortamdan uzaklaştırmak için %5'lik NaOH çözeltisi ile ekstrakte edildi. Daha sonra destile su ile yıkandı. Kalsiyum klorürde kurutma işleminden sonra vakum destilasyonu yapıldı. Orta fraksiyon toplandı ve buzdolabında 0° C'de saklandı. (46°C/100 mm-Hg)

##### Tetrahidrofuran (THF)

Tetrahidrofuran, potasyum hidroksit üzerinden destile edilerek ortamdaki peroksitler uzaklaştırıldı. İkinci kez sodyum teli üzerinden tekrar destile edildi. Son olarak metalik sodyum ve bezofenon ilavesiyle kompleks oluşturularak inhibitörler vakum destilasyonu ile ortamdan uzaklaştırıldı.

#### (b) Çözücüler

##### Diklorometan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Merck firmasından sağlandı. Asit faz renksizleşinceye kadar seyreltik sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ile ekstrakte edildi. Daha sonra sırasıyla destile su , %5'lik sodyum hidroksit çözeltisi ve tekrar destile su ile yıkandı. Kalsiyum klorür ile yapılan ön kurutma



çözeltisi ve tekrar destile su ile yıkandı. Kalsiyum klorür ile yapılan ön kurutma işleminden sonra destilasyon yapılarak temizlendi. 4-A moleküler elek üzerinden ışıktan korunarak saklandı. (k.n. 40°C/760 mm-Hg)

### **Metanol**

Metanol damıtılmadan kullanıldı.

### **n-Hekzan**

Teknik saflıkta sağlanan n-hekzan Na teli üzerinden destile edildi. (68.7 °C/760 mm-Hg)

## **(c) Başlatıcılar ve Fotouyarıcılar**

### **4,4'-Azobis(4-siyano- pentanoil klorür) (ACPC)**

10 g 4,4'-azobis(4-siyano pentonoik asit) ACPA, 100 ml SOCl<sub>2</sub> içinde 30 dakika reflaks edildi ve n-hekzanda çöktürüldü. Süzülen ACPC hekzan ile yıkandı ve azot ortamda kurutuldu. Elde edilen ACPC azot ortamda, soğukta saklandı.

### **α-Pikolin N-oksit ve 4-Fenilpiridin N-oksit**

Aldrich firmasından sağlandı. Hiçbir işlem yapılmadan kullanıldı.

### **Sodyum Metakrilat**

Sodyum metakrilat, aşırı miktarda metakrilik asit ve sodyum hidroksit reaksiyonuyla elde edildi. Sodyum tuzu metanolden aşırı miktarda asetona yeniden çöktürülmek suretiyle saflaştırıldı. Havan içinde mümkün olduğunca dövülerek inceltildi, oda sıcaklığında vakumda kurutuldu [36].

### **(d) Diğer Kimyasallar**

Gümüş hekzafloraantimonat saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. Metakrilik asit vakum distilasyonu ile saflaştırıldı.

### **3.2. Kullanılan Aletler**

#### **Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)**

Elde edilen polimerlerin ağırlık ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının ölçülmesi amacıyla kullanıldı. Polimerlerin jel geçirgenlik kromatografileri, Waters pompa (model 600E), politetrahidrofuran standartlara göre kalibre edilmiş poroziteleri sırasıyla  $10^4$ , 500 ve  $100 \text{ \AA}$  olan üç ultrastyrigel kolon ve Waters diferansiyel refraktometre (model 410) içeren GPC kullanılarak saptandı. Taşıyıcı faz olarak,  $35^\circ\text{C}$  'de akış hızı 1 ml/dakika olan tetrahidrofuran kullanıldı.

#### **Ultraviolet-Visible Spektrofotometre (UV)**

Perkin-Elmer Lamda 2 spektrofotometresi kullanıldı. Çözücü olarak diklormetan kullanıldı.

#### **Proton-Nükleer Manyetik Rezonans ( $^1\text{H-NMR}$ )**

$^1\text{H-NMR}$  spektrumu, standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  kullanılarak Bruker 200 aletinde alındı.

#### **Infrared Spektrofotometre (IR)**

Infrared ölçümleri için JASCO model FT/IR 5300 spektrometresi kullanıldı.

### 3.3. Kullanılan Teknikler ve Polimerizasyon Yöntemleri

#### 3.3.1. N-alkoksi Piridinyum Sonlu Politetrahidrofuran Sentezi

Tetrahidrofuranın polimerizasyonu, 0°C'de 3 ml AgSbF<sub>6</sub> (14,7 x 10<sup>-2</sup> M)'nin THF'deki çözeltisi, 2 ml ACPC (7,3 x 10<sup>-2</sup> M)'nin THF'deki çözeltisine eklenerek başlatıldı. 30 dakika sonra karakterizasyon için şırınga ile bir miktar örnek çıkarıldı ve metanol ilavesiyle sonlandırıldı. Yaşayan PTHF'in kalan kısmı 4-fenilpiridin N-oksit çözeltisi ilavesiyle sonlandırıldı. Polimerizasyon karışımı 0°C'de 30 dakika karıştırıldı ve metanole döküldü. Çözelti gümüş tuzunu ayırmak için santrifüj edildi. Kalan kısım metanolde çöktürüldü ve -20°C'ye kadar soğutuldu. Oluşan polimerler filtre edildikten sonra oda sıcaklığında vakumda kurutuldu.

Aynı yöntem α-pikolin N-oksit sonlu polimer elde etmek için de kullanılmıştır.

#### 3.3.2. Politetrahidrofuran Makroinimer Sentezi

Yukarıdaki yöntemde olduğu gibi azo-oksokarbenyum tuzları ile başlatılan THF polimerizasyonu ile yaşayan PTHF hazırlandı. 30 dakika sonunda THF'deki aşırı sodyum metakrilat çözeltisi (0°C'de) 0°C'de karıştırılan polimerizasyon karışımına eklendi. Daha sonra 0°C'de metanol/su (3/1, v/v) karışımında çöktürüldü. Elde edilen polimerler THF'de çözülüp, suda yeniden çöktürülmesiyle sodyum tuzundan arındırıldı ve oda sıcaklığında vakumda kurutuldu.

#### 3.3.3. PTHF Makroinimerin Homopolimerizasyonu

Zincir içinde azo grubu ve vinil türü uç gruplar içeren makroinimer, blok ve graft kopolimer ve çapraz bağlı polimer hazırlanmasında kullanıldı. Bu amaçla belirli miktarda makroinimer diklormetan çözeltisi içinde çözüldü, azot geçirmek suretiyle oksijeni uzaklaştırıldı. Termostatlı banyoda 60°C'de 1 saat ısıtıldı. Oluşan polimerler metanolde çöktürüldü. Süzülen polimerler oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu.

### 3.3.4. PTHF Makroinimerin Metil Metakrilat ile Kopolimerizasyonu

Belirli miktardaki PTHF makroinimer ve metil metakrilat (MMA) polimerizasyon tüpünde diklormetan içinde çözüldü. Tüp içindeki hava, azot gazı geçirilerek uzaklaştırıldı. Havaşı uzaklaştırılan polimerizasyon tüpü 1saat 60°C'deki termostatlı banyoda bekletildi ve oluşan polimer metanolde çöktürüldü. Süzülen polimerler vakumda kurutuldu.

Kopolimerizasyon işlemi, MMA konsantrasyonu artırılarak, değişik hacimlerdeki MMA için denendi. Polimerler CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edilerek çözünen kısımlar ayrıldı.

Yüzde dönüşüm aşağıdaki eşitlikten hesaplandı:

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{w}{M} \times 100$$

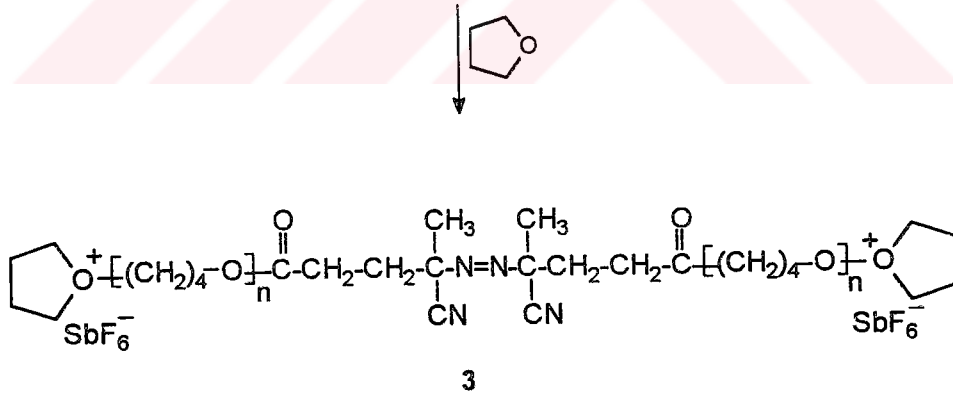
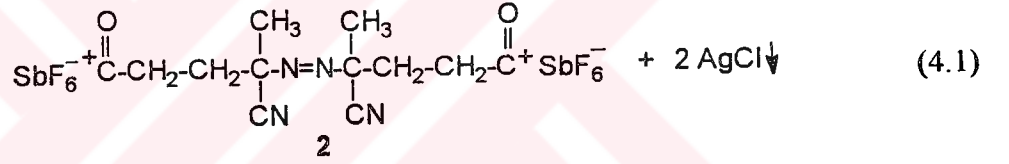
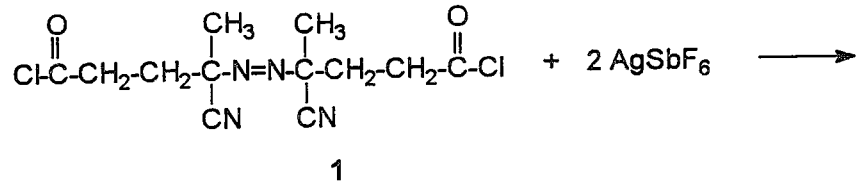
w = Elde edilen polimerin ağırlığı

M = Başlangıçta alınan monomerin ağırlığı

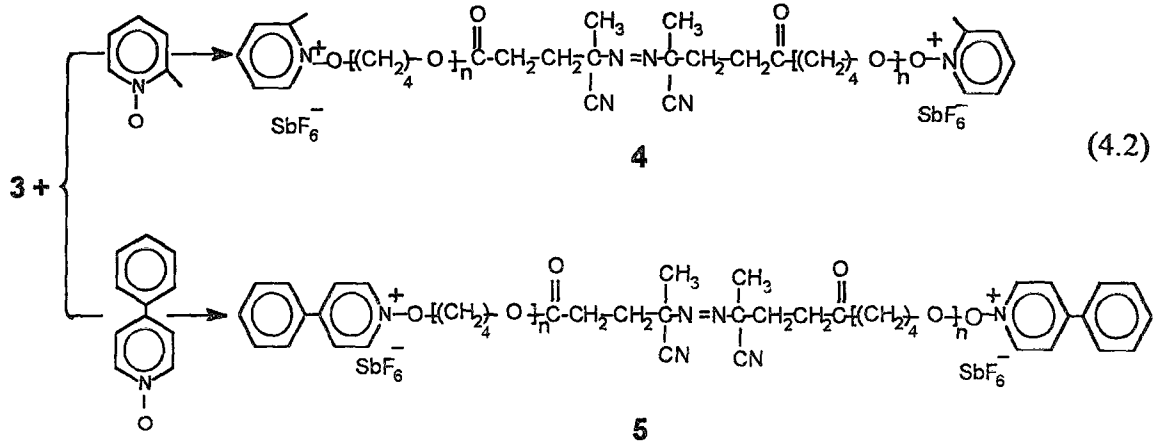
## BÖLÜM 4 - SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. N-Alkoksi Piridinyum Sonlu Politetrahidrofuran Sentezi

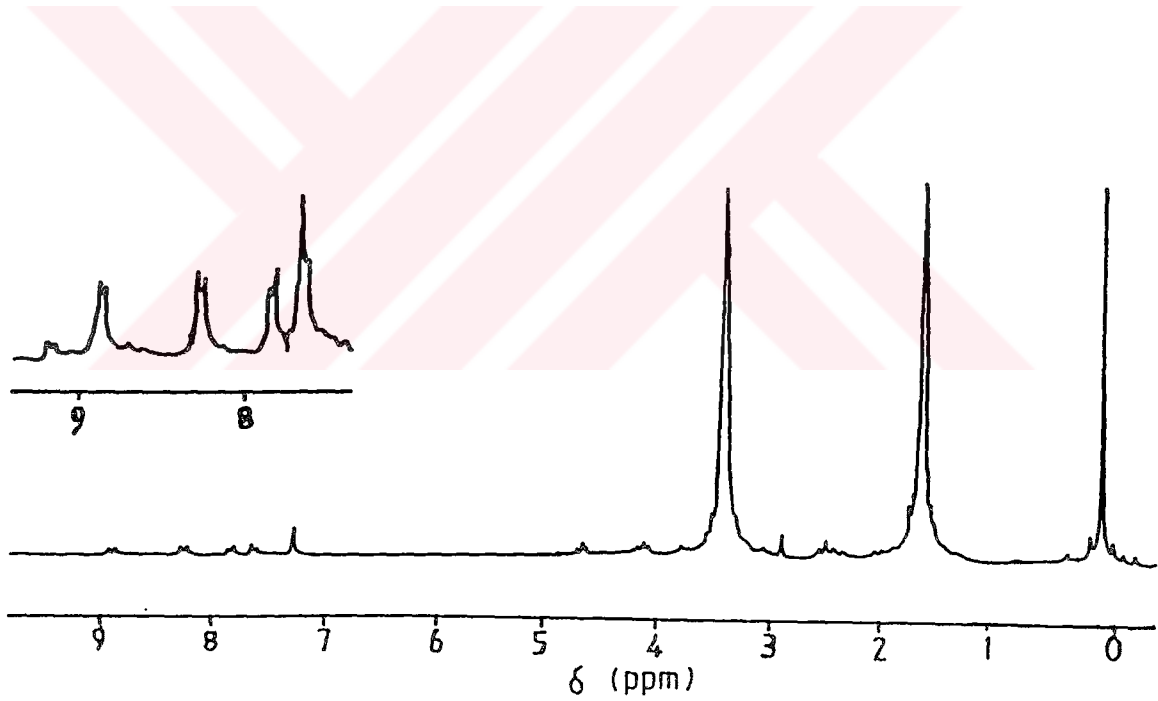
Çalışmada amaçlandığı üzere öncelikle uç grupları modifiye edilmiş PTHF polimerleri sentez edilmiştir. THF polimerizasyonu için azo-oxokarbenyum başlatıcı kullanılarak, yaşayan PTHF (4.1) reaksiyonuna göre elde edilmiştir.



N-alkoksi piridinyum sonlu PTHF reaksiyon (4.2)'ye göre yaşayan uç gruplu polimerin N-oksitler ile sonlandırılması ile elde edildi. Sonuç polimerin yapısı <sup>1</sup>H-NMR, UV ve GPC ölçümleri ile belirlendi ve sonuçlar Tablo (4.1)'de gösterilmiştir.



4-Fenilpiridin N-oksit sonlu makrobaşlatıcının, 5,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda Şekil (4.1) karakteristik PTHF sinyaline ek olarak, piridin halkasının aromatik protonuna ait 7-9 ppm aralığındaki sinyaller görölmektedir.



Şekil 4.1. 4-fenilpiridin N-oksit sonlu PTHF'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Tablo 4.1. *N*-Alkoksipiridinyum sonlu PTHF'in hazırlanması<sup>a</sup> ve karakterizasyonu

PTHF	Polimerizasyon Süresi (dak.)	Dönüşüm (%)	$M_n^b$	$M_n^c$	$M_n^d$
4	30	23.5	9900	10000	8300
5	30	22.4	9200	9500	8500

a)  $[ACPC]=7.3 \times 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>,  $[AgSbF_6]=14.6 \times 10^{-2}$  mol l<sup>-1</sup>

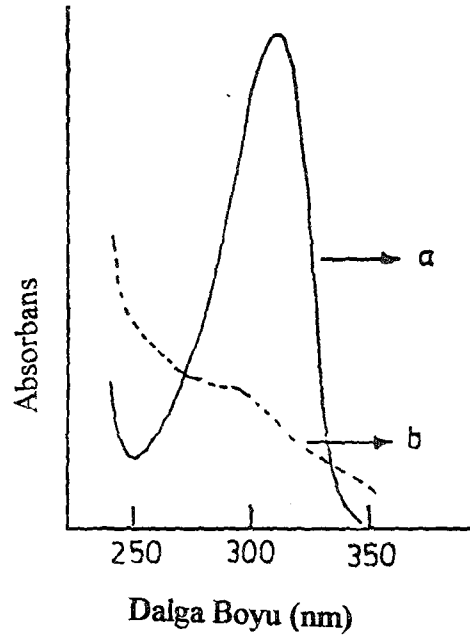
b) UV spektrumundan belirlenen molekül ağırlığı

c) <sup>1</sup>H-NMR spektrumundan belirlenen molekül ağırlığı

d) PTHF standartlara göre kalibre edilmiş GPC'den elde edilen molekül ağırlığı

Polimerlerin UV spektrumları düşük moleküler ağırlıklı piridinyum tuzlarına uyan karakteristik absorpsiyon bantlarını gösterir. Şekil (4.2)'de piridinyum uç grubunun fotokimyasal olarak bölünmesi gösterilmiştir. 4-fenil piridinyum N-oksit sonlu örnek, 5, diklormetan içinde  $\lambda = 300$  nm'de aydınlatıldığında piridinyum iyonunun maksimum absorpsiyon bandının yok olduğu görülmüştür. N-alkoksipiridinyum tuzlarının, doğrudan veya dolaylı olarak aktif hale getirilmesiyle vinil monomerlerin serbest radikal polimerizasyonlarını başlatacak alkoksiradikallerini oluşturduğu bilinmektedir. Daha önceki çalışmalar azo-oxokarbenyum başlatıcılar kullanılarak elde edilen polimerlerin, her bir zincirde bir azo grubuna sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır

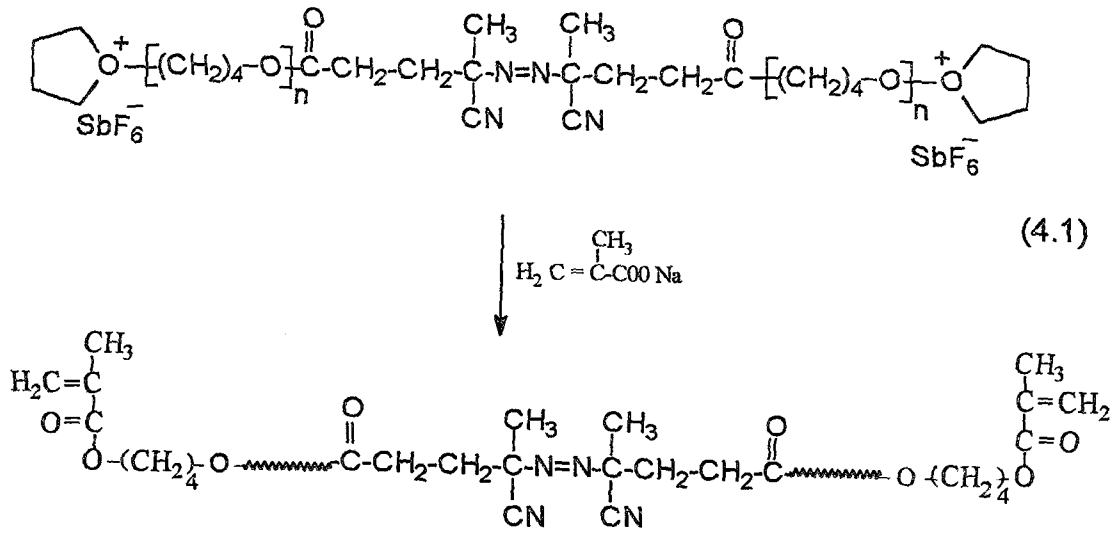
Ana polimer zincirindeki piridinyum iyonları ve azo grupları, sıralı olarak fotokimyasal ve termal proses yoluyla ABC tipi triblok kopolimer oluşumunu sağlayacak yetenektedir. Azo grupları sonraki termal proses için bozunmadan kaldığından, piridinyum iyonunun spektral seçiciliği, uyarıcı kullanarak değişik dalga boylarında bölünmesi bu metodu kısmen kullanışlı hale getirir.



Şekil 4.2. 4-Fenilpiridin N-oksit sonlu PTHF'in ( $8.4 \text{ gl}^{-1} / \text{CH}_2 \text{ Cl}_2$ ) (a) aydınlatmadan önce, (b)  $\lambda=300 \text{ nm}$ 'de 1 saat aydınlatma sonunda elde edilen UV spektrumu

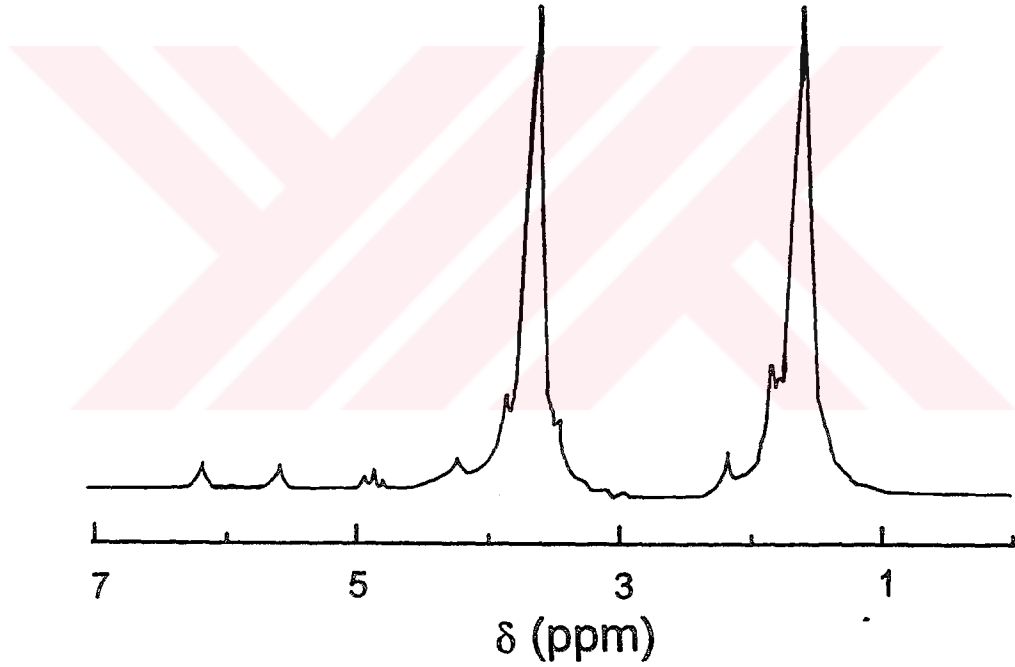
#### 4.2. Politetrahidrofuran Makroinimer Sentezi

Bir diğer makrobaşlatıcı olan PTHF makroinimer, azo-oxokarbenyum tuzları ile başlatılan yaşayan PTHF zincirinin metakrilat anyonu ile sonlandırılması ile elde edildi. PTHF makroinimer, (4.1)'e göre sodyum metakrilat ile yaşayan uç gruplu polimerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile hazırlandı. Tablo (4.2)'de PTHF makroinimerin sentez sonuçları gösterilmiştir.





Tablo (4.2)'de de görüldüğü gibi PTHF makroinimerin moleküler ağırlık dağılımı oldukça düşüktür. Makroinimerin karakterize edilmesi GPC ölçümleri ve  $^1\text{H-NMR}$  analizi ile yapıldı. Şekil (4.3)'de makroinimerin  $^1\text{H NMR}$  spektrumu karakteristik PTHF sinyallerine ek olarak vinilik protonlara ait 6,2 ppm ve 5,6 ppm'de zayıf sinyaller verir. Sinyallerin integrasyon oranlarından belirlenen molekül ağırlığı ile ( $M_n=22500$ ), GPC metoduyla (21000) belirlenen molekül ağırlığı uygunluk sağlamaktadır. Bu sonuç bu metodla elde edilen makroinimerin oldukça saf ve her makromolekülde iki vinil grup bulunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. PTHF-1 Makroinimerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

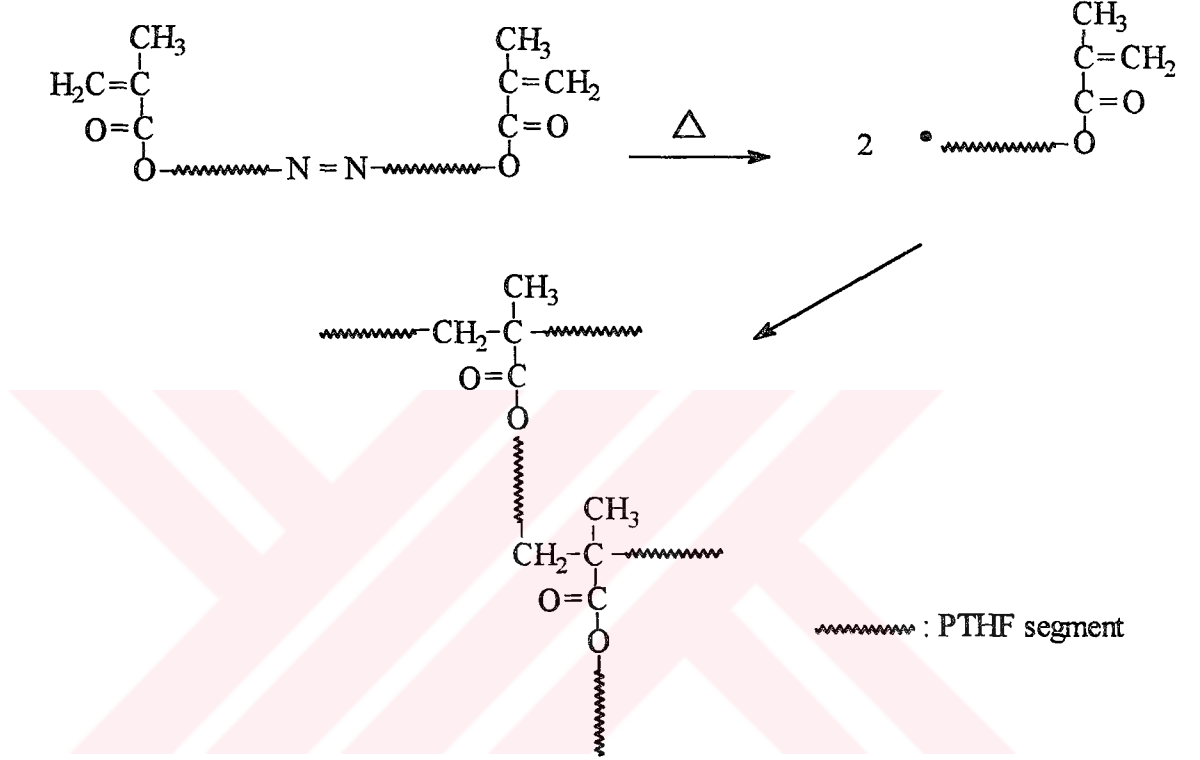
Tablo 4.2. PTHF Makroinimer Sentezi

PTHF	Yaşayan PTHF		Sonlanma		Dönüşüm (%)	$M_n^b \times 10^{-3}$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w / M_n$
	ACPC (mol.l <sup>-1</sup> )	AgSbF <sub>6</sub> (mol.l <sup>-1</sup> )	Zaman (dak.)	$\frac{[Na-MA]}{[O]}$			
PTHF-1	$7 \times 10^{-2}$	$14 \times 10^{-2}$	30	2,13	60	21	1,2
PTHF-2	$14 \times 10^{-2}$	$28 \times 10^{-2}$	30	1,75	60	5,4	1,3

<sup>a</sup>Oksonyum iyonu konsantrasyonu<sup>b</sup>GPC' den belirlenen molekül ağırlığı

### 4.3. PTHF Makroinimerin Homo ve Kopolimerizasyonu

PTHF makroinimer, hem başlatma hemde monomer özelliğine sahip olduğundan, 60°C'de diklormetan içinde termal olarak homo ve metil metakrilat ile kopolimerizasyonu yapıldı. Politetrahydrofuran makroradikaller, akrilat grupların termal olarak parçalanmasıyla oluştuğu aşağıdaki reaksiyonda gösterilmiştir.



Makroinimer ile MMA'nın polimerizasyonu dallı ve çapraz bağlı MMA-THF blok kopolimerlerini vermektedir. Ürünlerin çözünebilir fraksiyonu monomer konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. PTHF makroinimer olmadan yapılan kontrol deneyinde, 60°C'de ve aynı ısıtma süresinde, ele geçen polimer olmamıştır. Çözünebilir ve çapraz bağlı blok kopolimerlerin her ikisinde PTHF segmentleri taşımaktadır. Tablo (4.3)'de görüldüğü gibi çapraz bağlı üründe PTHF segment yüzdesi yüksektir, oysa çözünebilir ürün fraksiyonu esas olarak PMMA segmentlerini içermektedir.

Tablo 4. 3. PTHF Makroinimerin Homo ve MMA ile Kopolimerizasyonu  
(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde 60°C 'de ve 1saat)

Deney No	PTHF makroinimer (g / l)	MMA (mol.l <sup>-1</sup> )	Dönüşüm <sup>a</sup> (%)	Çapraz bağlı Ürünler (%)	PTHF <sup>b</sup> (%)
1	PTHF-1 (100)	--	--	100	
2	PTHF-1 (100)	1,9	2,2	97,2	95 <sup>c</sup>
3	PTHF-1 (100)	4,7	23,9	87,8	9 <sup>d</sup>
4	PTHF-1 (100)	7,5	12	38,6	
5	PTHF-1 (28)	23	57,2	--	
6	PTHF-2 (100)	--	--	100	
7	PTHF-2 (100)	1,9	51,2	89,3	54 <sup>c</sup>
8	PTHF-2 (100)	4,7	51,8	49,1	28 <sup>d</sup>
9	PTHF-2 (100)	7,5	36,3	32,1	
10	PTHF-2 (28)	23	70,9	4,5	

<sup>a</sup> MMA verimi

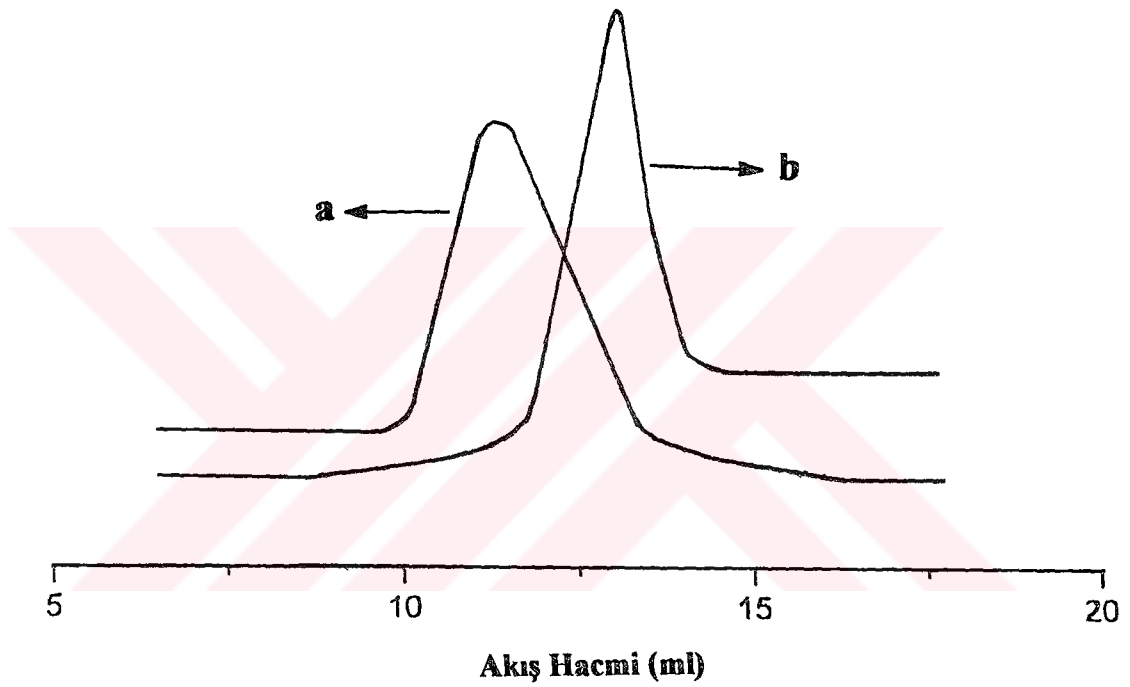
<sup>b</sup> Elemental analiz ile belirlendi.

<sup>c</sup> Çözünmeyen fraksiyon

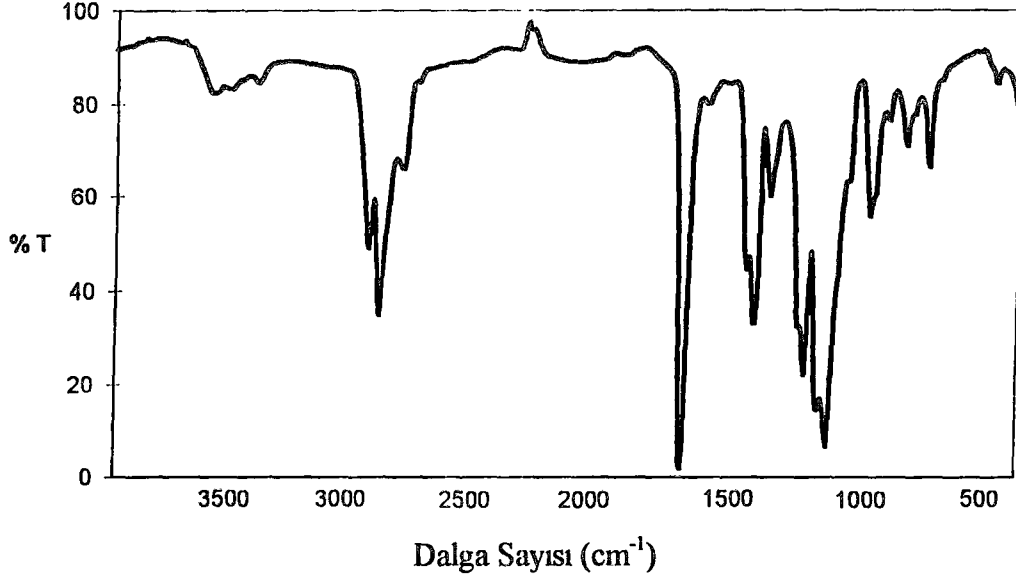
<sup>d</sup> Çözünebilir fraksiyon

PTHF makroinimer, oda sıcaklığında metanolde çözüldü ve düşük sıcaklıkta (0°C) çöktürüldü. Düşük molekül ağırlıklı PTHF'in sıcaklığa bağlı çözünürlük davranışı, PTHF makroinimerden sonuç blok kopolimerin ayrılmasını mümkün kılmaktadır. PTHF-1 makroinimer ve oda sıcaklığında çöktürülen blok kopolimerin GPC spektrumları Şekil (4.4)'de gösterilmiştir. Blok kopolimer fraksiyonunun makroinimer fraksiyonu içermediği görülmektedir. Şekil(4.5)'de çözünebilir, dallı THF-MMA blok

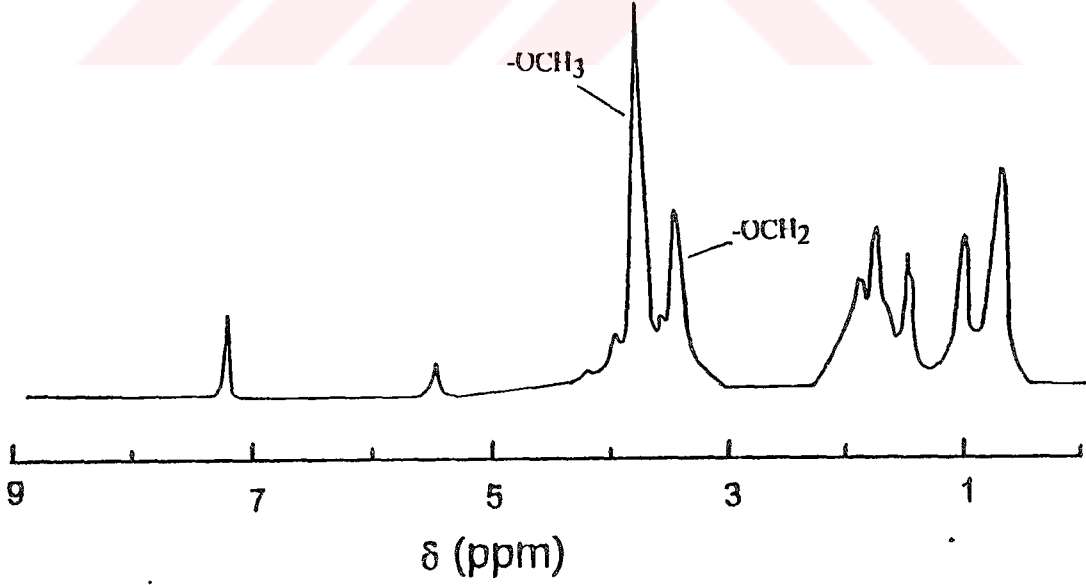
kopolimerinin FT-IR spektrumu,  $1190 \text{ cm}^{-1}$ 'de PTHF'e ait eter grubu bandını ve  $1730 \text{ cm}^{-1}$ 'de PMMA'ya ait karakteristik karbonil grubu bandını göstermektedir. Blok kopolimerin  $^1\text{H-NMR}$  analizleri bu sonuçları doğrulamaktadır. Aynı polimere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu, Şekil (4.6)'da  $3,4 \text{ ppm}$ 'de  $-\text{OCH}_2$  protonlarına,  $3,6 \text{ ppm}$ 'de  $-\text{OCH}_3$  protonlarına ait sinyaller THF ve MMA segmentlerinin varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.4 (a) MMA-THF blok kopolimerin çözünebilir fraksiyonu ( Tablo 4.3'de deney no 3 ) ve ( b) PTHF-1 Makroinimerin GPC spektrumları



Şekil 4.5. MMA-THF blok kopolimerin çözünebilir fraksiyonunun IR spektrumları ( Tablo 4.3'de deney no 3 )



Şekil 4.6 MMA-THF blok kopolimerin çözünebilir fraksiyonunun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

## SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yaşayan polimerizasyon yönteminin başlama ve sonlanma aşamalarında uygun bileşikler seçimiyle polimerik başlatıcı ve fonksiyonlu moleküllerin sentez edilebileceği gösterilmiştir. Yaşayan polimerizasyon tekniği, polimerlerin kontrollü bir şekilde ve bilinen yapıda olmasına olanak sağlar. Bu tür moleküller özellikle yüksek teknoloji malzemelerin hazırlanmasında büyük önem taşımaktadır. Bu makromoleküller kullanılarak fiziksel özellikleri geliştirilmiş, blok ve graft kopolimer sentezi olasıdır.

Ayrıca, kaplama teknolojisinde önemi olan ısısal çapraz bağlanmanın bu tür moleküller yardımıyla gerçekleştirilebileceği ortaya konmuştur. Ele geçen polimerlerden yararlanarak farklı segmental yapıya sahip blok kopolimer çalışmaları önümüzdeki yıllarda önem kazanacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] YAĞCI, Y. and MISHRA M.K., Macroinitiators for Chain Polymerization, Macroinitiators, chapter 6, pp. 230, (1994).
  - [2] MISHRA, M.K., YAĞCI, Y., Macromolecular Design Concept and Practise, Polymer Front. Int'l Inc., New York, chapter 14, pp. 449-506, (1994).
  - [3] ALLPORT, D.C. and JANES, W.H., Block Copolymers, Applied Sci. Publishers, England, (1973).
  - [4] SZWARC, M., LEVY, M. and MILKOWICH, R., Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. Anew Method of Formation of Block Copolymers, J.Am. Soc., Vol. 78, pp. 2656, (1956).
  - [5] STAHL, A., Copolymerization Parameters of MMA and Acrylic Acid, J.Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Vol.12, pp 371, (1981)
  - [6] GALLOT, Y., Coll. Nat., CNRS, Vol. 938, pp. 149, (1979).
  - [7] GOODMAN, I., Developments in Block Copolymers, Applied Sci., Publ., London, Vol. 1, pp. 130, (1982).
  - [8] YAĞCI, Y. and MISHRA M.K., Macroinitiators for Chain Polymerization, Macroinitiators, chapter 6, pp. 254, (1994).
  - [9] YAMASHITA, Y., Chemistry and Industry of Macromonomers, Macromonomer Synthesis, chapter 2, pp. 39, (1993).
  - [10] YAĞCI, Y. and MISHRA M.K., Macroinitiators for Chain Polymerization, Macroinitiators, chapter 6, pp. 249-253, (1994).
  - [11] LADOUSSE, A., FILLIATRE, C., NAILLORD, B., NANIGOND, C., and VILLENAVE, J.J., Functional Radical Initiators 3, Preparation of Polystyrene, Polyoxyethylene Glycol Copolymers
-



Using Dipercarbonate Macro-initiators, *Eur. Polym. J.*, Vol. 15, pp. 987, (1979).

- [12] POLK, M.B., BOTA, K.B., AKUBUIRO, E.,C., and PHINGBADHI- PAKKIYA, M., Liquid Crystal Block Copolyesters- 2-Preparation of Block Copolyesters Containing Cyclohexane and Benzene Rings, *Macromolecules*, Vol. 4, pp. 1626, (1981).
- [13] MEMAN, N.A., and WILLIAMS, H.L., *Macromolecular Synthesis*, Vol. 8, Wiley, New York, pp. 31, (1982).
- [14] GARLUND, Z.G., and BATOR, M.A.K., Polycarbonate Poly(methyl methacrylate) Block Copolymers, Synthesis and Characterization, *J. Polym. Chem. Ed.*, Vol. 21, pp. 1215, (1983).
- [15] UEDA, A., HIPAKA, Y., and NAGAI, S., Studies on Block Copolymers Derived from ACPA, Synthesis of Block Copolymers from Reactive Polymers Having Terminal Acyl Chloride Groups, *Kabunshi Ronbunshu*, Vol. 36, pp. 123, (1979).
- [16] PARABHU, P., SCHINDLER, A., THEIL, N.H., and GILBERT, T.R.D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*: 19, 523 (1981).
- [17] YAĞCI, Y. and MISHRA M.K., *Macroinitiators for Chain Polymerization*, *Macroinitiators*, chapter 6, pp. 255, (1994).
- [18] STEWART, M.S., *New Methods of Polymer Synthesis*, Transformation Reactions, chapter 4, pp. 113-116, (1983).
- [19] BURGESS, F.J., and RICHARDS, D.H., *Polymer*, 17, 1020, (1976).
- [20] ABADIE, M.J.M., SCHUE, F., SOUEL, Th. and RICHARDS, D.H., *Polymer*, 23, 445, (1982).
- [21] REEB, R., VINCHON, Y., RIESS, G., CATULA, J.M., and BROSSAS, S.,

- [22] CATULA, J.M., RIESS, G., BROSSAS, J., *Macromol. Chem.*, 178, 1249, (1979).
- [23] VINCHON, Y., REEB, R., and RIESS, G., *Eur. Polym. J.*, 12, 317, (1976).
- [24] RIESS, G., and REEB, R., *Polym. Prep.* 21, 55, (1980).
- [25] NANKOVA-NICOLAVA, L., PALACIN, F., RAVIOLA, F., and RIESS, G., *Eur. Polym. J.*, 11, 301, (1975).
- [26] YAĞCI, Y., MENCELOĞLU, Y.Z., BAYSAL, B., and GÜNGÖR, A., *Polym. Bull.*, Preparation of polyacrylonitrile Containig Azo-Link in the Main Chain by Anionic Insertion Polymerization, 21, 259, (1989).
- [27] YAĞCI, Y., *Polymer Commun.*, Block Copolymers by Combinations of Cationic and Radical Routes, 27, 25, (1985).
- [28] SERHATLI, İ.E., HIZAL, G., and YAĞCI, Y., *Turk. J. Chem.*, Synthesis of Tetrahydrofuran-Vinyl Block Copolymers, 16, 91, (1992).
- [29] SOUEL, T., SCHUE, F., ABADIE, M.J.M., and RICHARDS, D.H., *Polymer*, 14, 1292, (1977).
- [30] YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, Light-induced cationic polymerization, 13-14, 161, (1988).
- [31] YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, New aspects on the photoinitiated free radical promoted cationic polymerization, 60, 133, (1992).
- [32] BURGESS, F., M.S. Thesis, University of St. Andrews, (1976).
- [33] YAĞCI, Y., *Macromolecular Engineering Recent advances Macrophotoinitiators*, chapter 11, pp.151-161, (1995).

- [34] YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., *Macromol Reports, A.30 (suppl.3&4)*, 175, (1993).
- [35] MISHRA, M.K., YAĞCI, Y., *Macromolecular Design: Concepts and Practice, An Introduction to Macroinimer, Macroiniter and Macroinifer*, chapter 14, pp. 449,506, (1994).
- [36] TAKAKI, M., ASAMI, R., KUWABARA, T., *Preparation of Methacryloyloxy Polytetrahydrofuran Macromer*, *Polym. Bull.*, Vol 7, pp. 521-525, (1982).



## ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında İstanbul'da doğdu. 1986 yılında Erenköy Kız Lisesinden mezun oldu. Aynı yıl girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 1990 yılında mezun oldu.

1993 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümüne Yüksek Lisans öğrencisi olarak kabul edildi. 1993-1994 yıllarında İngilizce Yüksek Lisans hazırlık sınıfına devam etti. Yüksek Lisans çalışması, TÜBİTAK BİLİM ADAMI YETİŞTİRME GRUBUNUN sağlamış olduğu öğrenim bursu ile desteklendi. Uluslararası dergilerde yayınlanmış iki makalesi bulunmaktadır.

Dr. Mustafa Kemal ÖZGEN