

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAŞAYAN POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİ İÇEREN DÖNÜŞÜM
REAKSİYONLARI İLE BLOK VE GRAFT KOPOLİMER SENTEZİ**

DOKTORA TEZİ
Kim.Y. Müh. Ayşegül BAŞKAN DÜZ
(509960003012)

100774

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Şubat 2000
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Mayıs 2000

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf YAĞCI

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Selim KÜSEFOĞLU (B.Ü.)

Prof.Dr. Yurdun Fırat (M.Ü.)

Prof.Dr. Nurseli Uyanık (İ.T.Ü)

Prof. Dr. Metin H. Acar (İ.T.Ü.)

MAYIS 2000

ÖNSÖZ

Bu doktora tez çalışması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı bünyesinde gerçekleştirilmiştir.

Doktora çalışmam süresince;

Doktora Bütünleştirilmiş Burs (BDP) programı çerçevesinde sağlamış olduğu öğrenim bursu için TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubu'na ,

Aktarmış olduğu birikimler, göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı tez danışmanım sayın Prof. Dr. Yusuf Yağcı'ya ,

Tez aşamasında göstermiş oldukları ilgi ve yardımlarından dolayı, sayın Prof. Dr. Gürkan Hızal, Prof. Dr. Aysen Önen, Doç. Dr. Ersin Serhatlı ve Araş. Gör. Yeşim Hepuzer'e ,

Huzurlu bir ortamda çalışmamı sağlayan anne ve babama, bana her konuda destek olan sevgili eşime, sabır ve anlayışından ötürü biricik oğluma,

TEŞEKKÜR EDERİM.

Şubat, 2000

Ayşegül Başkan Düz

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM	
2.1. Katyonik polimerizasyon	2
2.1.1. Katyonik polimerizasyonda kullanılan klasik başlatıcılar	3
2.1.2. Transfer ve sonlanma reaksiyonları	3
2.1.3. Dışarıdan etkilendirilmiş başlatıcılar	4
2.1.3.1. Doğrudan fotopolimerizasyon	5
2.1.3.2. Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon	9
2.1.4. Vinil monomerlerin yaşayan katyonik polimerizasyonu	12
2.1.5. Heterosiklik monomerlerin yaşayan katyonik polimerizasyonu	13
2.1.6. Yaşayan katyonik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerizasyon	16
2.1.6.1. Kontrollü başlama	16
2.1.6.2. Sıralı monomer ilavesi	18
2.2. Anyonik polimerizasyon	19
2.2.1. Halkalı esterlerin yaşayan halka açılması polimerizasyonu	20
2.3. Serbest radikal polimerizasyon	21
2.3.1. Kontrollü/Yaşayan radikal polimerizasyon	23
2.3.1.1. Krom iyonu/Benzoil peroksit sistemi	24
2.3.1.2. Oksijen merkezli türler ile yaşayan radikal polimerizasyon	25
2.3.1.3. İniferter teknikleri	26
2.3.1.4. Kararlı serbest radikal varlığında yaşayan radikal polimerizasyon	30
2.3.1.5. Atom transfer radikal polimerizasyon	38
2.4. Dönüşüm reaksiyonları yoluyla blok ve graft kopolimer sentezi	49
2.4.1. Katyondan anyona doğrudan dönüşüm	51

2.4.2. Radikalden katyona doğrudan dönüşüm	52
2.4.3. Kondenzasyon polimerizasyonunu içeren dönüşüm reaksiyonları	53
2.4.3.1. Kondenzasyon polimerizasyonundan radikal polimerizasyona dönüşüm	54
2.4.3.2. Kondenzasyon polimerizasyonundan yaşayan radikal polimerizasyona dönüşüm	59
2.4.3.3. Makrosiklik polimerizasyon yönteminden kondenzasyon polimerizasyonuna dönüşüm.....	60
2.4.4. Anyonik polimerizasyondan radikal polimerizasyona dönüşüm	60
2.4.4.1. Anyondan fotokimyasal olarak üretilmiş radikale dönüşüm	64
2.4.4.2. Anyondan yaşayan radikal polimerizasyonuna dönüşüm	65
2.4.5. Katyondan radikal polimerizasyona dönüşüm	68
2.4.5.1. Katyondan yaşayan radikal polimerizasyona dönüşüm	71
2.4.6. Radikal polimerizasyondan anyonik polimerizasyona dönüşüm	73
2.4.7. Radikal polimerizasyondan katyonik polimerizasyona dönüşüm	74
2.4.8. Anyonik ve katyonik polimerizasyonları içeren dönüşüm	77
2.4.9. Aktive edilmiş monomer polimerizasyonunu içeren dönüşüm	79
2.4.10. Metal ortamlı polimerizasyonu içeren dönüşüm	81
2.4.11. Ziegler-Natta polimerizasyonunu içeren dönüşüm	82
2.4.12. Grup transfer polimerizasyonunu içeren dönüşüm	84

BÖLÜM 3. ÇALIŞMANIN AMACI 87

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve saflaştırılması	88
4.1.1. Monomerler	88
4.1.2. Çözücüler	89
4.1.3. Başlatıcılar ve diğer kimyasal bileşikler	89
4.2. Kullanılan aletler	90
4.3. Kimyasal bileşiklerin sentezi	92
4.3.1. 4-4'-Azobis (4-siyanopentanoil klorür) sentezi	92
4.3.2. Azo grubu taşıyan politetrahidrofuran (PTHF) sentezi	92
4.3.3. TEMPO sonlu politetrahidrofuran sentezi	92
4.3.4. TEMPO-PTHF ile stirenin blok kopolimerizasyonu	93
4.3.5. 4-4'-Azobis (4-siyanopentanoil)-bis-benzoin sentezi	93
4.3.6. Benzoin akrilat sentezi	93
4.3.7. Benzoin uç gruba sahip poli(metil metakrilat) sentezi	94
4.3.8. TEMPO sonlu poli(metil metakrilat) sentezi	94
4.4.9. Yan zincirde Benzoin içeren poli(metil metakrilat)	

sentezi	94
4.3.10. Yan zincirde TEMPO içeren poli(metil metakrilat) sentezi	94
4.3.11. TEMPO sonlu veya yan zincirde TEMPO içeren prepolimerler ile stiren polimerizasyonu	94
4.3.12. <i>p</i> -Metoksistiren ve stirenin atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile homopolimerizasyonu	95
4.3.13. Radikal/kasyon dönüşüm reaksiyonu yoluyla <i>p</i> -Metoksistiren ve siklohekzen oksit blok kopolimer sentezi	95
4.3.14. Tritel uç grup fonksiyonlu poli(kaprolakton) sentezi	95
4.3.15. Tritel sonlu poli(kaprolakton) ile blok kopolimer sentezi	96
4.3.16. Fenilmaleimid-metilvinilizosiyanat kopolimer sentezi	96
4.3.17. TEMPO içeren Fenilmaleimid-metilvinilizosiyanat kopolimer sentezi.....	97
4.3.18. TEMPO içeren Fenilmaleimid-metilvinilizosiyanat kopolimer ile stirenin radikal polimerizasyonu	97

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Kararlı radikal sonlu politetrahidrofuran ile başlatılan kontrollü radikal polimerizasyon	98
5.2. Fotokimyasal olarak üretilen TEMPO sonlu veya yan zincirde TEMPO grubuna sahip poli(metil metakrilat)	103
5.3. Atom transfer radikal polimerizasyon ve dolaylı kasyonik polimerizasyon yöntemlerinin kullanıldığı blok kopolimer sentezi	108
5.4. Yaşayan halka açılması polimerizasyonundan initer prosese dönüşüm reaksiyonu yoluyla blok kopolimer sentezi	115
5.5. Yan zincirde polistiren içeren <i>N</i> -fenilmaleimid metilvinilizosiyanat kopolimer sentezi	120

SONUÇ VE ÖNERİLER	129
KAYNAKLAR	132
ÖZGEÇMİŞ	147

KISALTMALAR

THF	: Tetrahidrofuran
MMA	: Metil Metakrilat
CHO	: Siklohekzen oksit
St	: Stiren
MOS	: <i>p</i> -Metoksi Stiren
CL	: ϵ -Kapolakton
TEMPO	: 2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidinil-1-oksi
dNbipy	: 4-4'-di-(5-nonil)-2,2'-bipiridin
TFM	: Trifenil Metanol
BPO	: Dibenzoil Peroksit
Al(OⁱPr)₃	: Aluminyum tris(izopropoksit)
EMP⁺PF₆⁻	: N-Etoksi-2-Metilpiridinyum hekzaflorofosfat
Ph₂I⁺PF₆⁻	: Difeniliyodonyum hekzaflorofosfat
ACPC	: 4-4'-Azobis(4-siyanopentanoil klorür)
ACPB	: 4,4'-Azobis(4-siyanopentanoil)-bis-benzoin
BA	: Benzoin Akrilat
CuBr	: Bakır Bromür
SFRP	: Kararlı serbest radikal polimerizasyonu
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
SEC	: Büyüklük Dağılım Kromatografisi
¹H-NMR	: Proton-Nükleer Manyetik Rezonans
UV-VIS	: Ultraviole-Görünür Bölge Spektrofotometresi

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 5.1. Merkezde azo grubu taşıyan PTHF sentezi	98
Tablo 5.2. TEMPO sonlu PTHF sentezi	99
Tablo 5.3. TEMPO sonlu PTHF ile stirenin blok kopolimer sentezi	101
Tablo 5.4. Fotoaktif prepolimer sentezi	105
Tablo 5.5. TEMPO sonlu ve yan zincirde TEMPO grubu içeren prepolimer sentezi	105
Tablo 5.6. Fotokimyasal olarak üretilen TEMPO sonlu veya yan zincirde TEMPO grubuna sahip poli(metil metakrilat) varlığında St polimerizasyonu	107
Tablo 5.7. MOS ve St'in 1-(PE)-Br/dNbipy/CuBr sistemi ile başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu	109
Tablo 5.8. Onyum tuzları varlığında PSt ve PMOS ile siklohekzen oksitin blok kopolimerizasyonu	111
Tablo 5.9. Onyum tuzlarının indirgenme potansiyelleri	112
Tablo 5.10. Tritel uç gruba sahip PCL sentezi	117
Tablo 5.11. BPO ve PMCP-TEMPO polimerik eş başlatıcı varlığında stirenin radikal polimerizasyonu	124
Tablo 5.12. Graft kopolimerlerin termal davranışları	126

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1.	ATRP yöntemi ile sentez edilebilen çeşitli polimerik malzemeler 48
Şekil 4.1.	Philips lambalara ait emisyon spektrumu 91
Şekil 5.1.	PTHF1-TEMPO makrobaşlatıcıya ait ¹ H-NMR spektrumu 100
Şekil 5.2.	Azo bağlı PTHF, TEMPO sonlu PTHF ve PTHF-PSt blok kopolimere ait SEC eğrileri 102
Şekil 5.3.	PTHF-PSt blok kopolimerin ¹ H-NMR spektrumu 102
Şekil 5.4.	Benzoin'in TEMPO içeren CH ₂ Cl ₂ 'deki çözeltisinin (a) aydınlatmadan önce ve (b) aydınlatmadan sonraki UV spektrumu 106
Şekil 5.5.	TEMPO ve Benzoin'e ait UV spektrumları 106
Şekil 5.6.	(a) PSt zincir büyümesi ve (b) TEMPO sonlu PSt prepolimere ait SEC eğrileri 109
Şekil 5.7.	Poli(MOS- <i>b</i> -CHO)'a ait ¹ H-NMR spektrumu 113
Şekil 5.8.	(a) PMOS ve (b) Poli(MOS- <i>b</i> -CHO) blok kopolimerin SEC eğrileri 113
Şekil 5.9.	Poli(St- <i>b</i> -CHO)'a ait ¹ H-NMR spektrumu 114
Şekil 5.10.	(a) PSt ve (b) Poli(St- <i>b</i> -CHO) blok kopolimerin SEC eğrileri 114
Şekil 5.11.	Polimerik termal initerin ¹ H-NMR spektrumu 117
Şekil 5.12.	PCL polimerik initere ait UV spektrumu 118
Şekil 5.13.	Poli(CL- <i>b</i> -St)'in ¹ H-NMR spektrumu 119
Şekil 5.14.	(a) PCL ve (b) Poli(CL- <i>b</i> -St)'e ait SEC eğrileri 120
Şekil 5.15.	(a) Reaksiyon öncesi ve (b) TEMPO ile reaksiyonundan sonra PMCP kopolimere ait FT-IR spektrumu 122
Şekil 5.16.	PMCP-TEMPO'a ait ¹ H-NMR spektrumu 123
Şekil 5.17.	PMCP-TEMPO'a ait UV spektrumu 123
Şekil 5.18.	(a) PMCP-TEMPO (5) ve (b) graft kopolimerin (6b) SEC eğrileri 125
Şekil 5.19.	(a) PMCP-PSt (6b)'ye ait ¹ H-NMR spektrumu 125
Şekil 5.20.	(a) PMCP-TEMPO (5) ve (b) graft kopolimere (6b) ait DSC eğrileri 126
Şekil 5.21.	PMCP-St (6b) graft kopolimere ait DSC eğrisi 127
Şekil 5.22.	(a) PMCP-PSt graft kopolimer ve (b) ısıtma işleminden sonra elde edilen PMCP-PSt graft kopolimere ait SEC eğrileri 128

SEMBOL LİSTESİ

$h\nu$: Işık
Δ	: Isıtma
λ	: Dalgaboyu
I	: Başlatıcı
M	: Monomer
$R\cdot$: Radikal
C^+	: Katyon
C^-	: Anyon
$C^{+\cdot}$: Radikal Katyon
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
M_n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w/M_n	: Molekül ağırlık dağılımı

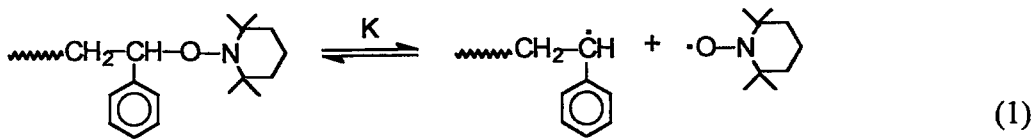
YAŞAYAN POLİMERİZASYON SİSTEMLERİNİ İÇEREN DÖNÜŞÜM REAKSİYONLARI İLE BLOK VE GRAFT KOPOLİMER SENTEZİ

ÖZET

Yeni özelliklere sahip polimerlerin dizaynı ve sentezi polimer kimyasında gittikçe artan bir öneme sahiptir. Yaşayan polimerizasyon, kontrol edilebilen moleküler ağırlık ve düşük moleküler ağırlık dağılımı ile polimer sentezi için önemli bir tekniktir. Fakat bütün istenen özelliklerin bir homopolimer üzerinde sağlanması olanaksızdır. Bu amaçla istenen özellikleri içeren uygun homopolimer ile makrofaz ayrımı olmaksızın blok ve graft kopolimerler sentezlenebilir. Yaşayan iyonik polimerizasyon teknikleri, safsızlıklara karşı hassas olması yanında iyonik olarak polimerleşebilen monomerler ile sınırlıdır.

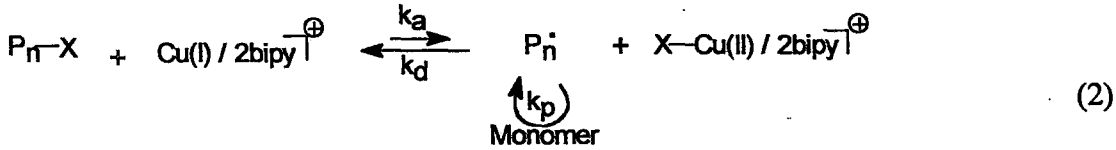
Blok kopolimer sentezinde kullanılan monomer sayısını artırmak için, polimerizasyon mekanizmasının birinden diğerine değiştirildiği dönüşüm reaksiyonları oldukça önem kazanmıştır. En yaygın ve en çok üzerinde çalışmalar yapılan metod çeşitli polimerizasyon mekanizmalarının kullanıldığı dolaylı dönüşüm reaksiyonlarıdır. Kararlı fakat ikinci polimerizasyon mekanizması için potansiyel olarak aktif fonksiyon taşıyan grup, ilk monomerin polimerizasyonu sırasında başlama yada sonlanma aşamasında zincire ilave edilir. Polimer izole edilir ve saflaştırılır, sonuç olarak fonksiyonel gruplar aydınlatma, ısıtma veya kimyasal reaksiyon gibi dışardan bir etki ile başka türlere dönüştürülür.

Çalışmamızda dönüşüm reaksiyonlarını kullanarak çeşitli yaşayan polimerizasyon mekanizmalarını içeren blok ve graft kopolimerler sentezlemeyi amaçladık. İlk olarak, yaşayan katyonik polimerizasyon ve kararlı radikal polimerizasyon (Stable Free Radical Polymerization-SFRP) yöntemlerinin birleştirilmesi ile stiren ve tetrahidrofuran blok kopolimerleri hazırlanmıştır. Yaşayan katyonik polimerizasyon yöntemi ile elde edilen kararlı radikal sonlu polimerik başlatıcı, stirenin SFRP'da kullanılmıştır. Böylece her iki blok kısmı kontrollü polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Kararlı radikal sonlu PTHF, TEMPO varlığında azo bağının ısısal bozunması ile elde edilmiştir. TEMPO-PTHF ve stirenin 125 °C'deki polimerizasyonu, blok kopolimer oluşumu ile sonuçlanmıştır. Bu proses (SFRP) kendiliğinden başlama ve kararlı serbest radikal (Stable Free Radical-SFR) ile polimer radikalini geri dönüşümlü sonlanması şeklinde gerçekleşir.



Yukarıda açıklanan sisteme benzer olarak, TEMPO grubu içeren prepolimerler fotokimyasal olarak da elde edilmiştir. Benzoin ve türevleri UV kaplama teknolojisinde kullanılan oldukça iyi bilinen başlatıcılardır. Özellikle benzoin grubu taşıyan polimerler graft ve blok kopolimer sentezi için büyük öneme sahiptir. Bu amaçla benzoin sonlu veya yan zincirde benzoin grubuna sahip poli(metil metakrilat)'lar sentezlenmiş ve aşırı TEMPO varlığında 350 nm'de aydınlatılmıştır. Kararlı nitroksil radikali hem polimerik hidroksibenzil hemde düşük molekül ağırlıklı benzoil radikalının her ikisiyle de reaksiyona girer. Böylece kararlı radikal ile benzoil radikalının birleşmesi ile oluşan ve homopolimer oluşumuna neden olan ürün, THF'de çözümlenip tekrar metanole çöktürme işlemi sırasında ortamdan uzaklaştırılır. Daha sonra TEMPO içeren prepolimerler stirenin radikal polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanıldı. Oysa blok ve graft kopolimerizasyon sırasında uç grupta ve yan zincirde fonksiyon taşıyan her iki polimerin molekül ağırlığında azalma olduğu görülmüştür, yani PMMA bozunmaya uğramıştır. Sonuç olarak metakrilatların kararlı radikal ortamı yaşayan radikal polimerizasyonu hem proton transfer reaksiyonu ile sonlanma hemde yüksek sıcaklıkta polimer zincirinin bozunması yüzünden başarısız olmuştur. Molekül ağırlığındaki azalmanın polimerin yapısına bağlı olup olmadığını kontrol etmek için, benzer yolla TEMPO sonlu polistiren ($M_n:56500$, $M_w/M_n:2.4$) hazırlanmıştır. Prepolimerin stirenin radikal polimerizasyonunda kullanılması ile zincir büyümesinin gerçekleşmesi ($M_n:76000$, $M_w/M_n:2.5$) fotokimyasal olarak hazırlanan ve TEMPO içeren PSt prepolimerin radikal polimerizasyon sırasında bozunmaya uğramadığını göstermiştir.

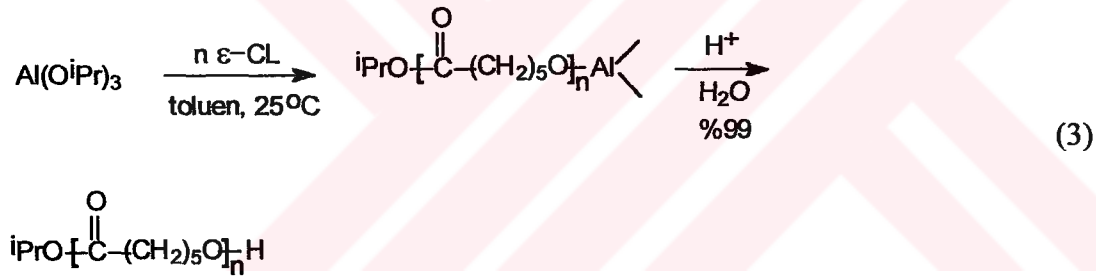
Bir diğer transformasyon reaksiyonu atom transfer radikal polimerizasyon ve radikal etkili katyonik polimerizasyon mekanizmalarının birleştirilmesi ile gerçekleştirildi. *p*-Metoksi stiren ve stiren ile siklohekzen oksit blok kopolimerleri, ATRP'dan ve radikal etkili katyonik polimerizasyon yöntemleri ile hazırlanmıştır. ATRP Cu(I)/Ligand sistemi ile katalizlenen yaşayan radikal polimerizasyon yöntemlerinden biridir. Bu polimerizasyon yöntemi, organik halojen ile Cu(I) tuzları gibi geçiş metalleri arasındaki redoks reaksiyonu yoluyla karbon-halojen bağının geri dönüşümlü homolitik bölünmesini içerir. MOS ve St'in bulk polimerizasyonu, 1-Bromoetilbenzen başlatıcı varlığında, CuBr katalizör ve kompleks yapıcı ligand olarak dNbipy kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Monomer olarak MOS kullanıldığı zaman, yalnızca düşük molekül ağırlıklı ürünler ($M_n: 1300$, $M_w/M_n:1.19$) elde edilmiştir. Değişik reaksiyon şartları denenmesine rağmen, yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşumu başarısız olmuştur. Diğer yandan, yüksek molekül ağırlıklı polimerler monomer olarak stiren kullanıldığında elde edilmiştir. Bu monomer, güçlü elektron verici gruplara olmadığı için ATRP daha iyi çalışır.

ATRP yöntemi ile elde edilen polimer, ikinci aşamada alkil halojenür olarak kullanıldı. Katyona yükseltgenmeden önce, polimerik radikal üretim prosesi Cu(I) ve dNbipy varlığında yine ATRP mekanizması ile gerçekleştirildi. Poli(metoksi stiril) (veya polistiril) radikallerinden onyum iyonuna elektron transfer reaksiyonu sonucu oluşan polimerik kation ile CHO'nun katyonik polimerizasyonu başlatıldı. Blok kopolimere (Tablo 5.8, deney no.1) ait ¹H-NMR spektrumunda 3.8 ppm'de OCH₃ protonları ve 3.4 ppm'de OCH₂ protonlarına ait sinyaller MOS ve CHO segmentlerinin her ikisinin varlığını göstermektedir. Blok kopolimerin mol kompozisyonu, MOS'un aromatik protonlarının CHO'nun (CH-O) protonlarına oranından % 23 MOS ve % 77 CHO olarak hesaplanmıştır. Bu oran SEC'den % 18 MOS ve % 82 CHO olarak bulunmuştur. Şekil 5.10'da ise PCHO bloğuna uygun sinyallere ilave olarak 6.4-7.0 ppm'deki PSt'nin aromatik protonlarına ait sinyaller görülmektedir.

Ayrıca yaşayan halka açılması polimerizasyonundan initer prosese transfer reaksiyonu yoluyla CL ve St blok kopolimerleri hazırlanmıştır. Polikaprolakton (PCL), biyokimyasal olarak parçalanabilir ve biyolojik olarak uyumlu bir malzeme olarak tıbbi uygulamalarda büyük öneme sahiptir. Aluminyum alkoksitler, laktonların polimerizasyonu için oldukça etkili başlatıcılar olarak bilinir. Halka açılması polimerizasyonu koordinasyon-araya girme mekanizması üzerinden yürür ve seçici olarak monomerin açıl-oksijen bağının bölünerek, başlatıcıdaki Al-O bağı arasına girmesini içerir.



İstenilen molekül ağırlığı ve düşük molekül ağırlık dağılımına sahip yaşayan ϵ -Kapolakton (PCL), bu mekanizma ile elde edilebilir.

İniferter tekniği (iniciator-transfer agent-terminator) Otsu ve grubu tarafından ileri sürülen yaşayan radikal polimerizasyon yöntemlerinden biridir.

Çalışmamızda blok kopolimer sentezi için ilk adım, başlatıcı olarak trifenil metanol (TPM) ve Aluminyum izopropoksit kullanılarak trifenil metil (tritol) sonlu PCL hazırlanmasıdır. Tritol sonlu PCL, ¹H-NMR, UV analizleri ve SEC ölçümleri ile karakterize edilmiştir. PCL'in ¹H-NMR spektrumunda, 7.4 ppm'deki aromatik protonlara ait zayıf sinyallere ilave olarak, 4.05 ve 2.3 ppm'deki sırasıyla (CH₂-O) ve (-COCH₂) protonlarına ait pikler görülmektedir. ¹H-NMR spektrumundaki sinyallerin oranından hesaplanan molekül ağırlığı (M_n: 3300) ile SEC metodundan bulunan molekül ağırlığı (M_n:6000) uyumludur (polistiren standartlara göre kalibre edilmiş SEC'de ölçülen PCL'nin molekül ağırlığı, mutlak molekül ağırlığının iki katını vermektedir Daha sonra tritol sonlu PCL stiren polimerizasyonunda termal initer olarak kullanılmıştır.

Isıtma işlemi boyunca tritol uç gruba sahip polimer dönüşümlü olarak bölünmeye uğrar. Oksijen merkezli radikal, monomerle reaksiyona girerken, kararlı trifenilmetil (tritol) radikali yalnızca büyüyen zinciri sonlandırır.

Sonuç polimerin FT-IR, NMR ve SEC analizleri ile blok kopolimer (M_n :100 000, M_w/M_n :1.3) oluşumu kanıtlanmıştır. CL ve St blok kopolimerin FT-IR spektrumunda, 1730 cm^{-1} 'de PCL'un karbonil grubu ve 3080 cm^{-1} (=C-H, aromatik), 1600-1452 cm^{-1} 'de (C-C, aromatik) PSt'in aromatik gruplarına ait karakteristik pikler görülmektedir. Blok kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, PCL'in karakteristik sinyallerine ilave olarak 6.4-7.5 ppm'de PSt'in aromatik protonlarına ait sinyaller her iki segmentin varlığını kanıtlamaktadır.

Bir diğer çalışmada ise yan zincirde TEMPO içeren yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip *N*-fenilmaleimid-metilvinilizosiyanat kopolimeri, graft kopolimer sentezi için stirenin radikal polimerizasyonunda polimerik eş başlatıcı olarak kullanıldı. *N*-fenilmaleimid polimerleri ve türevlerinin ana zincir üzerindeki rijid imid halkalarından dolayı yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip oldukları bilinmektedir. Vinilizosiyanat ve maleik anhidritin polimerizasyonu ile bu monomerlerin alternatif kopolimeri elde edildiği ve bu kopolimerin maleimid sisteme benzer özellikler gösterdiği bilinmektedir. Kopolimerin her bir tekrarlanan biriminde bir tane reaktif izosiyanat grubu vardır ve 4-hidroksi TEMPO gibi OH fonksiyonuna sahip bir bileşik ile kolayca reaksiyon verebilir. Bu amaçla, kopolimerin (PMCP) THF'deki çözeltisine 4-hidroksi TEMPO ve katalizör olarak dibutil-kalay(IV)-dilaurat ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 5 gün azot atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon FT-IR spektroskopisi ile takip edildi ve 2254 cm^{-1} 'de görülen siyano grubuna ait pik kayboluncaya kadar reaksiyona devam edildi. Polimerin beklenen yapısı IR ve $^1\text{H-NMR}$ ile ispatlanmıştır. Yan zincirde TEMPO içeren kopolimerin NMR ölçümü, paramanyetik etkiyi önlemek için fenil hidrazin varlığında gerçekleştirildi. Böylece kararlı nitroksil radikali, hidrazin yardımıyla uygun hidroksilamine indirgendir. TEMPO fonksiyonlu kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 1.26, 1.42, 1.62 ve 1.86 ppm'de TEMPO'ya ait sinyaller görülmektedir. Bu sinyaller sırasıyla axial ve ekvatoryal olmak üzere 2 çeşit metil ve 2 çeşit metilen protonuna aittir. 5.17 ppm'deki sinyal ise TEMPO'nun OH (hidroksil amine ait OH) protonundan kaynaklanmaktadır. Bu sinyalin D_2O dönüşümü sırasında kaybolması OH protonuna ait olduğunu doğrulamıştır.

Son aşamada, BPO ve TEMPO fonksiyonlu polimerik eş başlatıcı varlığında stirenin radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı önce 3.5 saat 95 °C'de ve takiben 24 saat 125 °C'deki termostatlı banyoda ısıtıldı. NMR'dan graft polistirenin varlığının anlaşılmasına rağmen, fenilizosiyanat ve stirenin aromatik protonları sinyallerinin örtüşmesinden dolayı graft kopolimerin kompozisyonunun hesaplanması mümkün olmamıştır. Graft kopolimerlerin DSC ölçümleri sonucunda, zincir ve graft zincire ait iki ayrı geçiş sıcaklığı elde edilmiştir. Bu, iki segmentin uyumlu olmadığını göstergesidir. Sonuç olarak, yan zincirde TEMPO içeren fenilmaleimid-metilvinilizosiyanat kopolimeri sentezlenmiş ve bu polimerler stirenin radikal polimerizasyonunda polimerik eş başlatıcı olarak kullanılmıştır.

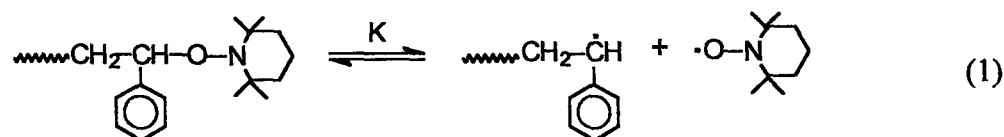
THE SYNTHESIS OF BLOCK AND GRAFT COPOLYMERS BY USING TRANSFORMATION REACTIONS INVOLVING LIVING POLYMERIZATION SYSTEMS

SUMMARY

Design and synthesis of materials with novel properties is becoming an increasingly important aspect of polymer chemistry. Living polymerization is an essential technique for synthesizing polymers with well defined structure (i.e., polymers with controlled molecular weight and narrow molecular weight distributions). Quite often desired properties are not attainable by the properties of a single homopolymer. Most notably, block and graft copolymers consisting of several types of monomer sequences are of special interest because they combine the properties of the corresponding homopolymers without macrophase separation. Living ionic polymerization is elegant method for the controlled synthesis of block copolymers.

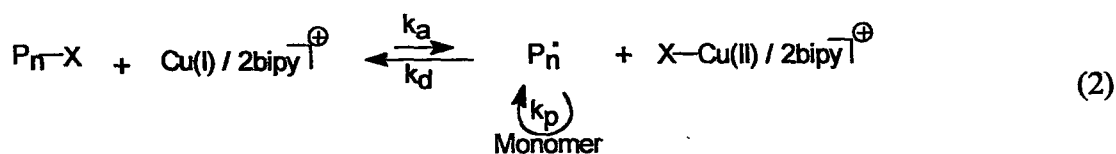
In order to extend the range of monomers for synthesis of block copolymers, transformation approach was postulated by which the polymerization mechanism could be changed from one to another which is suitable for the respective monomers. The most popular and best documented method is indirect transformation which uses various polymerization modes. The stable but potentially reactive function group for the second polymerization mode is introduced to the chain ends either in the initiation or the termination steps of the polymerization of the first monomer. The polymer is isolated and purified, and finally the functional groups are converted to another kind of species by external stimulation such as photoirradiation, heating or chemical reaction.

Our work describes the synthesis of block and graft copolymers consisting of living polymerization systems by transformation reactions. Firstly, we have combined living cationic polymerization and stable free radical polymerization (SFRP) methods for the preparation of block copolymers of tetrahydrofuran and styrene. Transformation of the initiating sites was achieved by the thermal decomposition of an azo-linked polytetrahydrofuran, obtained by means of cationic polymerization, in the presence of TEMPO. By the polymerization of bulk styrene with TEMPO terminated PTHFs at 125 °C, the corresponding block copolymers were obtained. SFRP is based on the simultaneous initiation and the reversible termination of the polymer radical with the SFR.



Similarly, TEMPO incorporated prepolymers were also obtained by photochemically. Benzoin and its derivatives are well known photoinitiators which find commercial application in UV curable coatings. Especially, polymers with benzoin groups are of great importance for the synthesis of block and graft copolymers. For this purpose, poly(methyl methacrylate)s possessing side chain or terminal TEMPO units were prepared by irradiating corresponding benzoin-containing polymers at $\lambda=350$ nm in the presence of the excess TEMPO. The stable radical reacts with both polymeric hydroxybenzyl and low molar mass benzoyl radicals. The combination product of TEMPO with a benzoyl radical was removed by reprecipitation from THF solution into methanol. In a subsequent reaction the polymers with TEMPO units were subjected to heating at 125 °C in the presence of styrene. However it turned out that poly(methyl methacrylate)s underwent degradation, which was concluded from the fact that the molecular weight of the polymers reduced with both side chain and terminally functionalized polymers. As a result, stable radical mediated living radical polymerization of methacrylates is not successful, not only because of an irreversible termination but also because of chain scission of the polymeric chains formed at elevated temperatures. In order to check if the reduction in the molecular weight was due to the nature of polymer, TEMPO-terminated polymers of styrene were prepared in a similar way ($M_n:56500$, $M_w/M_n:2.4$). Interestingly, under similar experimental conditions, chain extension way ($M_n:76000$, $M_w/M_n:2.5$) and grafting reaction upon thermolysis in the presence of St occurred.

We have demonstrated another novel method for radical/cation transformation which combines the atom transfer radical polymerization (ATRP) with promoted cationic polymerization and utilized it for the preparation of block copolymers of St monomers with cyclohexene oxide. ATRP involves the reversible homolytic cleavage of a carbon-halogen bond by a redox reaction between an organic halide (R-X) and transition metal. Bulk polymerization of MOS and St was performed using 1-bromoethyl benzene, as an initiator, CuBr as a catalyst and dNbipy (4-4'-di-(5-nonyl)-2,2'-bipyridine) as a complexing ligand.

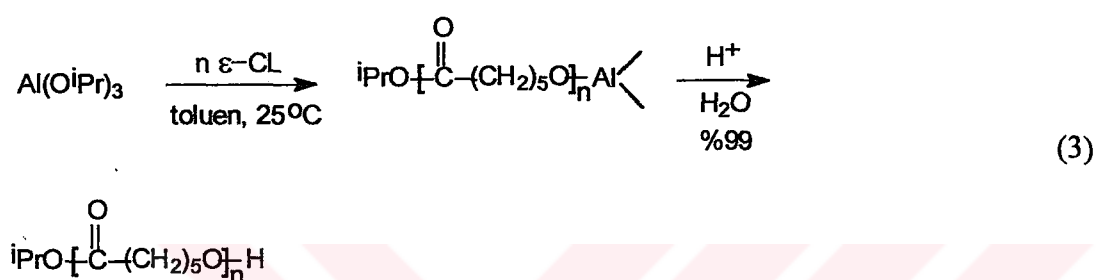


In the case of *p*-methoxystyrene (MOS) monomer only low molecular weight products were formed ($M_n:1300$, $M_w/M_n:1.19$). Further attempts, by changing various reaction conditions, to obtain polymers with higher molecular weight failed. On the other hand, high molecular weight polymers were obtained with styrene monomer. This monomer does not possess a strong electron donating substituent and ATRP works better.

Polymers obtained by ATRP acted as alkyl halide to generate radicals in the presence of Cu(I) and dNbipy in the second step. Electron transfer reaction from polymethoxy styryl (or polystyryl) radicals to onium ions gives polymeric cations capable of initiating polymerization of CHO. The ¹H-NMR spectrum of the block copolymer (Table 5.8, run 1) displays signals corresponding to -OCH₃ protons at 3.8 ppm and to -OCH₂ protons at 3.4 ppm, indicating the existence of both MOS and CHO segments. The mole composition of the block copolymer (%23 MOS and %77 CHO)

determined by the ratio of aromatic protons of the PMOS to O-CH protons of the PCHO segment. This ratio determined by SEC, % 18 MOS % 82 CHO. Scheme 5.10 shows the signals of the aromatic protons of PSt 6.4-7.2 ppm in addition to the signals corresponding to PCHO segments.

Moreover, the synthesis of well defined block copolymers of CL and St has been prepared by transformation of living ring opening polymerization into initer process. Poly(ϵ -caprolactone) has a great importance with respect to their uses as biodegradable and biocompatible materials in medical applications. It is well known that aluminum isopropoxide is a very effective initiator of ϵ -CL polymerization. The ring opening polymerization proceeds through a coordinative insertion of the CL into the Al-O bond of the initiator and involves the selective cleavage of the oxygen-carbonyl bond of ϵ -CL.



The polymerization in the propagating step is actually a living process that leads to a polymer with a narrow molecular weight distribution.

The concept of iniferter (initiator-transfer agent-terminator) was proposed by Otsu et al. for the design of the polymer chain end structure.

In the first step, ring opening polymerization of CL was carried out by using triphenyl methanol as the initiator and aluminum alkoxide as the promoter, respectively, to give triphenylmethyl (trityl) terminated polymer. Trityl terminated poly(ϵ -CL) was characterized by $^1\text{H-NMR}$, UV spectral analysis and SEC measurements. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCL exhibits weak signals at 7.4 ppm corresponding to protons in addition to peaks at 4.05 and 2.3 ppm for ($\text{CH}_2\text{-O}$) and (COOCH_2), respectively. The molecular weight (M_n : 3300) which was determined from the integration ratios of the signals was in good agreement with that obtained by the SEC method (M_n : 6000, the PSt equivalent molecular weight). Trityl terminated PCL was used as a thermal initer in the polymerization of St.

Upon heating, the active chain end group undergoes reversible dissociation. The oxygen centered radical reacts with the monomer whereas the trityl radical reacts only with the propagating radical. The resulting polymer was confirmed as a block copolymer after examination of IR and NMR spectra and SEC trace of the polymer. FT-IR spectrum of the CL and St block copolymer exhibits bands characteristic of the carbonyl group of PCL at 1730 cm^{-1} and the aromatic group of PSt at 3080 cm^{-1} , 1600 , 1452 cm^{-1} . The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the block copolymer displays signals corresponding to the aromatic protons in the range of 6.4-7.5 ppm in addition to the characteristic PCL signals.

Finally, the synthesis of a high glass transition temperature (T_g) *N*-substituted maleimide-methylvinylisocyanate copolymer with TEMPO moiety at the side chain, and the application of this polymer as a polymeric counter radical in the radical polymerization of styrene to yield corresponding graft copolymers. The polymers of *N*-phenylmaleimide and its derivatives have been known to exhibit high T_g due to the rigid imide rings in the backbones. The polymerization of vinyl isocyanate with maleic anhydride is known to be alternating and similar tendency for the maleimide systems is also observed. There is one reactive isocyanates group in every repeating unit of the copolymer. In a subsequent process, the polymers can be functionalized by reaction with hydroxy group of 4-hydroxy TEMPO. For this purpose, to solution of the maleimide-methylvinylisocyanate copolymer, in dry THF was added 4-hydroxy-TEMPO (2.34 mmol) and 2 mol % of dibutyl-tin-dilaurate as a catalyst. The mixture was stirred at 50 °C for 5 days under nitrogen atmosphere. Decomposition of NCO group was followed by the change in intensity of the peak at 2254 cm^{-1} in the IR spectra of the polymer during the reaction. The IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra prove the expected structure of the polymer. The $^1\text{H-NMR}$ measurement of the TEMPO incorporated product was performed in the presence of phenylhydrazine since TEMPO moiety can easily be reduced by hydrazines to the corresponding hydroxylamine. According to the $^1\text{H-NMR}$ spectrum, the signals originating from TEMPO were discerned at 1.26, 1.42, 1.62 and 1.86 ppm. These signals were assigned to two types of methyl protons, axial and equatorial and two methylene ones axial and equatorial, respectively. The signal at 5.17 ppm also originates from TEMPO and assigned to the OH protons.

Radical polymerization of styrene was performed with BPO as an initiator in the presence of the above obtained prepolymer. Usual stable radical mediated polymerization procedure was followed i.e., 125 °C after being held at 95 °C for 3.5 h. Although the presence of polystyrene graft was evidenced by $^1\text{H-NMR}$ spectra, estimation of the composition of the graft copolymers was not possible since the peaks of the aromatic protons of styrene overlap with those of the phenyl isocyanate groups. As can be seen from DSC measurements, two distinct glass transition temperatures representing those of the backbone and graft chains are observed indicating incompatibility of the both segments. In conclusion, the synthesis of phenylmaleimide-methyl vinylisocyanate copolymers with nitroxyl radicals at the side chains was achieved. The resulting polymers were able to serve as polymeric counter radicals in the polymerization of styrene to give the corresponding graft copolymer.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Sentetik polimer kimyasında üstün özellikli yeni polimerik malzemelerin tasarımı özellikle ileri teknoloji malzemelerinin hazırlanmasında oldukça büyük önem taşımaktadır. Yaşayan polimerizasyon, kontrol edilebilen moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı ile polimer sentezi için önemli bir tekniktir. Fakat bütün istenen özelliklerin bir homopolimer üzerinde sağlanması olanaksızdır. Bu amaçla istenen özellikleri içeren uygun homopolimer ile faz ayrımı olmaksızın blok ve graft kopolimerler sentezlenebilir. Yaşayan polimerizasyon teknikleri, makromonomer, makrobaşılatıcı, fonksiyonel polimerler, blok ve graft kopolimerler ve yıldız polimerler hazırlanmasına olanak sağlar. Yaşayan polimerizasyon ile karmaşık yapının kontrolü anyonik, katyonik ve grup transfer polimerizasyon tekniklerinin kullanılması ile başarılmıştır. Oysa bu teknikler daha kolay gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyona göre daha az ilgi çekicidir. İyonik teknikler birkaç vinil monomeri ile sınırlı olmasına rağmen bütün vinil monomerleri serbest radikal mekanizma ile polimerleştirilebilirler. Bununla birlikte serbest radikal polimerizasyon yönteminde, monomerin reaktivitesinin ve sonuç polimerin yapısının kontrolü gibi bazı dezavantajları vardır. Kontrollü radikal polimerizasyon üzerine yoğunlaşan birçok çalışmalar sonucunda bazı metodlar önerilmiştir. Bunlar arasında kararlı radikal polimerizasyon (Stable Free Radical Polymerization-SFRP) ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) en ilgi çekici olanlarıdır.

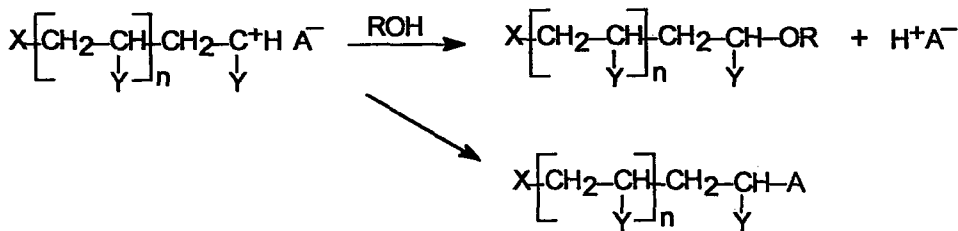
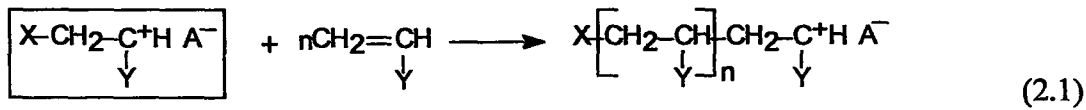
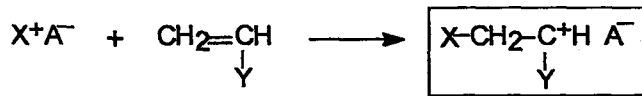
Çeşitli kopolimer yapılarını içeren, istenilen malzeme özelliklerine sahip blok ve graft kopolimer sentezinde kullanılan monomer sayısını artırmak için, polimerizasyon mekanizmasının birinden diğerine değiştirildiği dönüşüm reaksiyonları oldukça önem kazanmıştır.

BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

2.1. KATYONİK POLİMERİZASYON

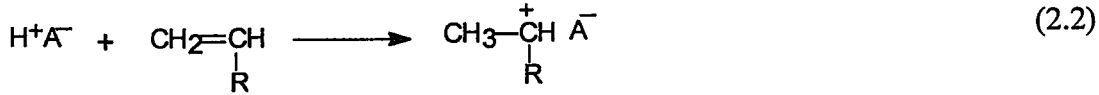
Alkil vinil eterler ve endüstriyel önemi olan epoksitler gibi birçok vinil ve halkalı monomer radikal mekanizma ile polimerleştirilemez. Polimerizasyon iyonik başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilir. Katyonik polimerizasyonda genellikle elektrofilik gruplar içeren Brønsted veya Lewis asitleri, karbokasyonlar ve trialkiloksonyum tuzları başlatıcı olarak kullanılırlar. Katyonik polimerizasyonu başlatan aktif merkezler, karşı iyonları ile birlikte karbenyum, oksonyum ve bazı durumlarda amonyum iyonlarıdır. Karbenyum iyonları çok reaktiftir ve pek çok yan reaksiyon verebilirler. Bu sebeple seçilen anyonun büyüyen zincirden proton koparmayacak ve karbenyum iyonu ile birleşmeyecek kadar düşük bir nükleofillğe sahip olması gerekmektedir. Genel olarak onyum [1,2] ve metal tuzları [3] ile gerçekleştirilen fotokimyasal katyonik polimerizasyonda molekül ağırlığı ve polimerizasyon verimi, karşı iyona bağlı olarak şu şekilde artmaktadır:

$\text{BF}_4^- \ll \text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < \text{SbF}_6^-$. Vinil monomerler için önerilen reaksiyon mekanizması reaksiyon (2.1)'deki gibidir.

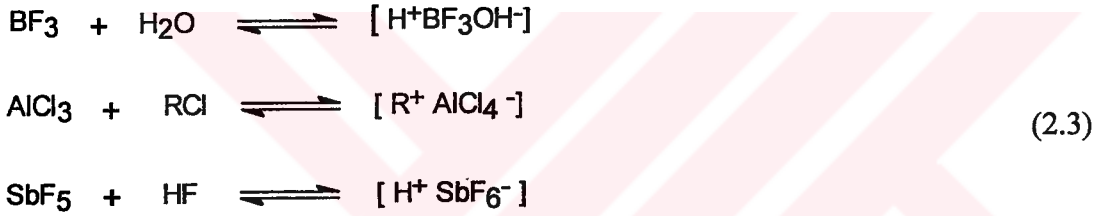


2.1.1. Katyonik Polimerizasyonda Kullanılan Klasik Başlatıcılar

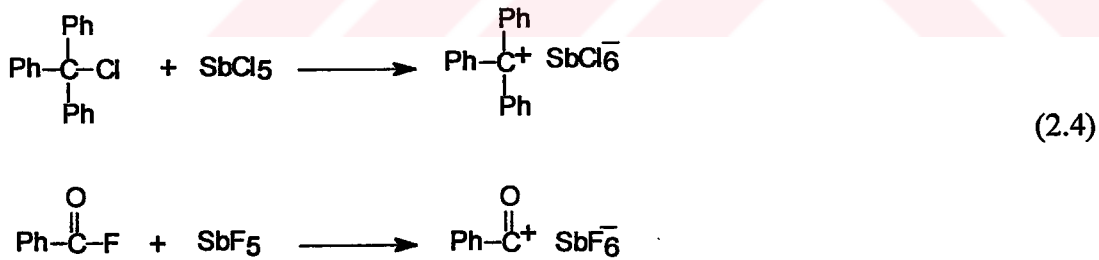
a) *Protonik asitler*: Bu asitlerin anyonları, yeterli yük dağılımı için hacimli ve kararlılığını sağlamak için simetrik olmalıdır. Sülfirik asit (H₂SO₄), perklorik asit (HClO₄), florosülfonik asit (FSO₃H), triflorometilsülfonik asit (CF₃SO₃H) ve hatta bazı durumlarda trifloroasetik asit (CF₃COOH) başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Başlama aşaması protonlama ile gerçekleşir.



b) *Lewis asitleri*: SnCl₄, AlCl₃, BF₃ gibi asitler nükleofilik bir bileşikle reaksiyona girdiklerinde katyonik polimerizasyonu başlatabilirler. Bu başlatıcı/eş başlatıcı sistemlerine aşağıda örnekler verilmiştir.



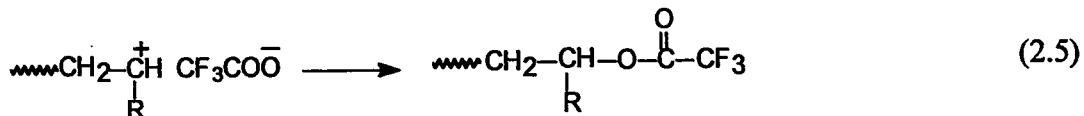
c) Katyonik polimerizasyon karbenyum tuzları ile de başlatılabilir:



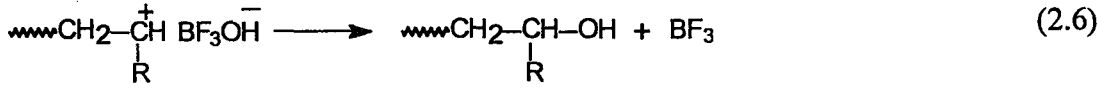
Çoğalma aktif merkezin monomere elektrofilik atağı ile gerçekleşir. Büyüyen zincir monomer, karşı iyon, polimer yada çözücüye transfer reaksiyonları ile sonlanır.

2.1.2. Transfer ve Sonlanma Reaksiyonları

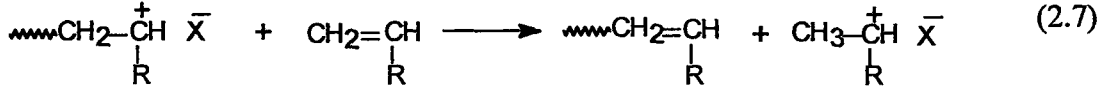
a) *Anyon katyon birleşmesi*: Aktif merkez karşı iyon ile birleşerek ester oluşturur ve büyüyen zincir sonlanır.



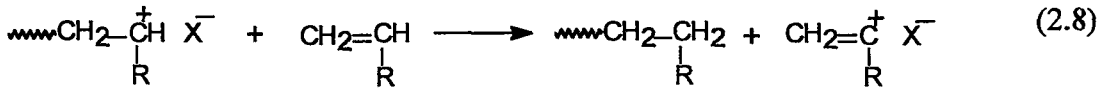
b) *Anyon transferi*: karbenyum iyonunun karşı iyonun en zayıf kısmına atağı ile gerçekleşir. Bu yüzden yük dağılımı iyi, simetrik anyonlar tercih edilir.



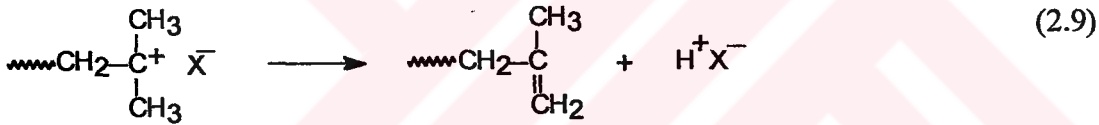
c) *Monomere transfer*: Büyüyen zincirden monomere proton transferini içerir.



Ya da monomerden büyüyen zincir ucuna proton transferi gerçekleşebilir.



Ayrıca büyüyen zincir ucundan proton atılarak da yeni polimer zincirini başlatabilen aktif merkezler oluşabilir.



Eterler, tersiyer aminler ve esterler gibi bileşikler, karbenyum iyonları ile reaksiyona girerek daha düşük reaktivitede katyonik türler oluştururlar ve böylece zincir büyümesi engellenmiş olur.

2.1.3. Dışarıdan Etkilendirilmiş Başlatıcılar

Klasik başlatıcıların kullanıldığı katyonik polimerizasyonda, aktif merkez başlatıcı ortama ilave edildiği anda oluşmaktadır. Oysa dışarıdan etkilendirilmiş başlatıcılar ancak uygun ısı ya da ışık altında katyon oluşturmaktadır. Böylece başlatıcının ilave edilmesi ile başlama aşaması arasındaki zaman saniyelerle haftalar arasında seçilebilir. Polimerleşme süresi ve hızının kontrolüne imkan veren bu başlatıcılar kaplamacılık teknolojisinde önemli rol oynamaktadır.

Başlatıcı katyon konsantrasyonu (büyüyen zincir konsantrasyonu), gerekli olan ışık yoğunluğu ya da ısı ayarlanarak kontrol edilebilir. Ancak elde edilen polimerin molekül ağırlık dağılımında farklılıklar gözlenir. Dışarıdan etkilendirilmiş başlatıcılar

polimerizasyon süresince aktif merkez oluşturur. Bu durumda çok farklı uzunluklara sahip polimer zincirleri oluşur ve geniş molekül ağırlık dağılımı elde edilir.

Dışardan etkilendirilmiş başlatıcılar, kimyasal yapılarına bağlı olarak ısı ya da ışık etkisi ile uyarılabilir. Benzilsülfonyum ya da fosfonyum tuzları hem ısı hem ışık etkisiyle başlatıcı katyonları verirler.

Dışarıdan etkilendirilmiş başlatıcı sistemlerinden olan onyum tuzları doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntemle etkinlik kazanabilirler. Fakat, bu iki yöntemde ortaya çıkan aktif merkezler birbirinin aynı değildir. Doğrudan etkilendirilmiş sistemde, enerji onyum tuzu tarafından absorplanır ve onyum tuzu parçalanır. Oysa dolaylı sistemde enerji sisteme ilave edilen bir başka bileşik tarafından absorplanır. Enerji absorplayan bileşik, ya onyum tuzu ile reaksiyona girerek başlatıcı parçacıkların oluşumuna neden olur ya da enerjisini onyum tuzu moleküllerine transfer eder.

Katyonik fotobaşlatıcılar arasında en çok kullanılan onyum tuzlarıdır. Bu tuzlar heteroatomları üzerinde katyonik merkez içerirler. Karşı iyon olarak çoğunlukla inorganik metal kompleksleri kullanılır.

2.1.3.1. Doğrudan Fotopolimerizasyon

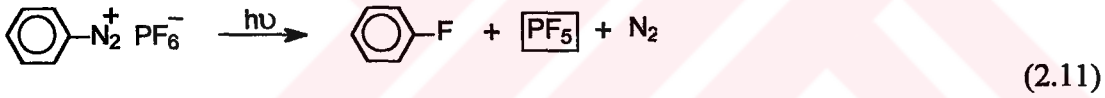
Başlatıcı onyum tuzları (I) ışığı absorpladıklarında, uyarılmış hale (I*) geçerler. Oluşan bu ara yapı ya homolitik ya da heterolitik olarak parçalanır ve (C+) katyon veya (C⁺) katyon radikal oluşturur.



Genellikle C⁺ veya C⁺ katyonik polimerleşecek monomerin polimerizasyonunu başlatamazlar. Bu da çoğunlukla oluşan katyon ya da radikal katyonun etrafındaki hacimli gruplardan dolayı sterik olarak uygun olmamasından kaynaklanmaktadır. Ancak hem katyon hemde radikal katyon ortamdaki monomer veya çözücü molekülleri ile reaksiyona girerek Brønsted asiti H⁺ meydana getirebilirler. Katyonik olarak polimerleşen tüm monomere karşı oldukça reaktif olan bu protonlar, başlatıcı olarak rol oynayacaklardır.

Arildiazonyum, diariliyodonyum, sülfonyum ve fosfonyum tuzları fotokimyasal katyonik polimerleşmede kullanılan etkin fotobaşlatıcılardır. Bu tuzlar teknolojik uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmalarına rağmen, sentetik güçlükleri ve uygun olmayan spektral özellikleri sebebiyle bir takım dezavantajlara sahiptirler. Bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kullanılan aydınlatma kaynakları genellikle 350 nm dalga boyu civarında ışın yaymaktadır. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan katalizler ise ancak 300 nm civarında ışığı absorplamaktadır.

a) *Arildiazonyum Tuzları*: Kompleks anyonları ile birlikte bu tuzlar aydınlatıldıklarında, ya katyonik polimerizasyonu doğrudan başlatabilen Lewis asitlerini ya da polimerizasyon karışımındaki hidrojen verici bir bileşen ile reaksiyona girerek protonlar oluştururlar. Benzildiazonyum tuzları sadece 300 nm'nin altındaki ışığı absorplarlar. Benzen halkasına bağlı olan gruplar arttıkça absorpsiyon yakın UV ve hatta görünür bölgeye bile kayabilir. Arildiazonyum tuzlarının bozunma kuantum verimi oldukça yüksektir, genellikle 0.3 ve 0.6 arasındadır [4].

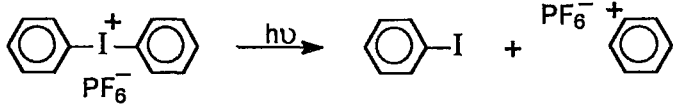


Ancak ısıl kararsızlıklarından dolayı uzun süre saklanamazlar, bu sebeple pratik uygulamalarda kullanılmazlar. Bir diğer dezavantaj azot gazı çıkışı olmasıdır. Oluşan gaz baloncukları malzemenin gözenekli olmasına yol açar.

b) *Diariliyodonyum Tuzları*: Diariliyodonyum tuzlarının spektral duyarlılıkları nispeten zayıftır. Difenil iyodonyum tuzu 227 nm'de maksimum absorpsiyona sahiptir. Difenil iyodonyum tuzları aydınlatıldığında Ar-I bağı hem homolitik hem de heterolitik olarak bölünür. Heterolitik parçalanma ile fenil katyonu ve iyodobenzen molekülü oluşurken (I), homolitik parçalanma ile fenil radikali ve iyodobenzen radikal katyonu oluşur (II). Her iki mekanizma, hidrojen verici gruba sahip çözücü veya monomer ile etkileşim sonucu polimerizasyonu başlatabilen Brønsted asiti H^+ oluşumunu içerir. Alternatif bir yol, reaksiyona girmemiş fenil katyonu veya fenil

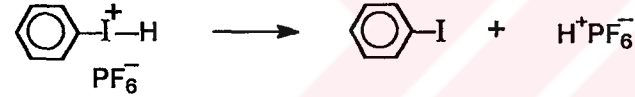
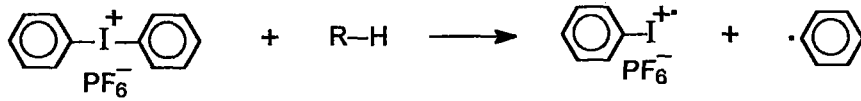
radikallerinin komşu iyodobenzenler ile reaksiyona girerek, proton ve çeşitli iyodobenzen türevleri oluşturmasıdır.

I: Heterolitik parçalanma



(2.12)

II: Homolitik parçalanma



Fenil iyodonyum radikal kationunun oluşumu 660 ve 310 nm'de verdiği maksimum absorpsiyon spektrumu ile kanıtlanmıştır [5,6]. Diariliyodonyum tuzlarının aydınlatılmasındaki en baskın mekanizma, ürün analizi çalışmalarından heterolitik bağ bölünmesi olarak bulunmuştur.

Diariliyodonyum tuzuna bağlı olan çeşitli gruplar sadece UV absorpsiyon spektrumunu değiştirmeyip, polimerizasyonu başlatma etkinliğini de etkiler [7]. Örneğin elektron verici metil gruplarına sahip tuzlar varlığında daha yüksek polimerizasyon hızı elde edilmiştir.

c) *Sülfonyum Tuzları*: Katyonik polimerizasyon dikkate alındığında, sülfonyum tuzları içinde en baskın olanları triaril ve alkilaril sülfonyum tuzlardır. Trialkil sülfonyum tuzları ısısal olarak daha az dayanıklıdır ve reaktif monomerlerin polimerizasyonunu kendiliğinden başlatır [8].

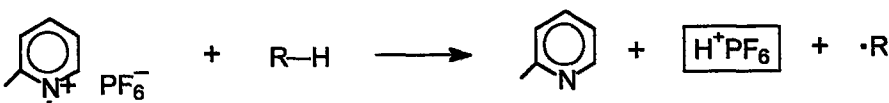
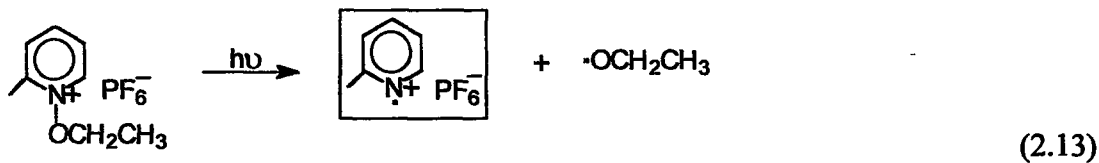
Trialkil sülfonyum tuzlarının fotoliz mekanizması dikkate alındığında , C-S bağının hem heterolitik hemde homolitik bölündüğü görülmüştür. Trifenil sülfonyum tuzları doğrudan aydınlatıldığında , uyarılmış singlet halle başlayan heterolitik bağ bölünmesi tercih edilen reaksiyon mekanizmasıdır. Diariliyodonyum tuzlarındaki gibi reaksiyonun ikinci aşamasında güçlü elektrofilik Brønsted asiti oluşur ve katyonik polimerizasyon başlar.

d) Fosfonyum Tuzları : Fosfonyum tuzları klorometillenmiş ya da bromometillenmiş aril bileşiklerinin uygun fosfinlerle reaksiyonu sonucu elde edilir [9,10]. Benzil ya da prenilmetil grupları içeren fosfonyum tuzları heterolitik bağ yarılması ile C merkezli katyonları oluştururlar. Bu katyonların katyonik polimerizasyonu başlattığı düşünülmektedir.

Prenilmetil grupları içeren fosfonyum tuzlarının epoksit ve vinil monomerlerinin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldıkları bilinmektedir [11,12]. Butilvinil eterin polimerizasyonunda %100 dönüşüm elde edilmiştir. UV-VIS ve ¹H-NMR spektrumları aromatik grupların varlığını göstermekte ve böylece gerçekten aromatik grupların bağlı olduğu karbokasyonların zincir reaksiyonunu başlattığı kanıtlanmaktadır.

e) N-alkoksi Piridinyum Tuzları : Piridinyum içeren fotobaşlatıcıların absorpsiyonu uzak UV bölgesindedir. Fenil grupları absorpsiyon maksimumunu (~ 40nm) daha yüksek dalga boylarına kaydırır.

Katyonik polimerleşebilen monomerler varlığında UV ışığı absorplayan piridinyum tuzları kolayca polimerizasyonu başlatır [13,14]. N-etoksi-2-metil piridinyum hekzaflorofosfat (EMP⁺PF₆⁻) için iki başlatma mekanizması aşağıdaki gibidir.



Fotoliz yoluyla N-O bağı bölünür ve piridinyum radikal katyonu ile bir alkoksi radikali oluşur. Piridinyum radikal katyonunun çeşitli nükleofilik monomerlere karşı

oldukça reaktif olduğu laser flaş fotoliz çalışmaları ile bulunmuştur. Monomer ve çözücü gibi hidrojen verici bileşenler varlığında oluşan Brønsted asitleri de polimerizasyonu başlatabilir.

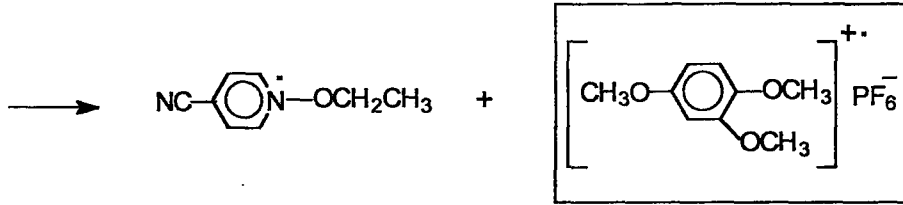
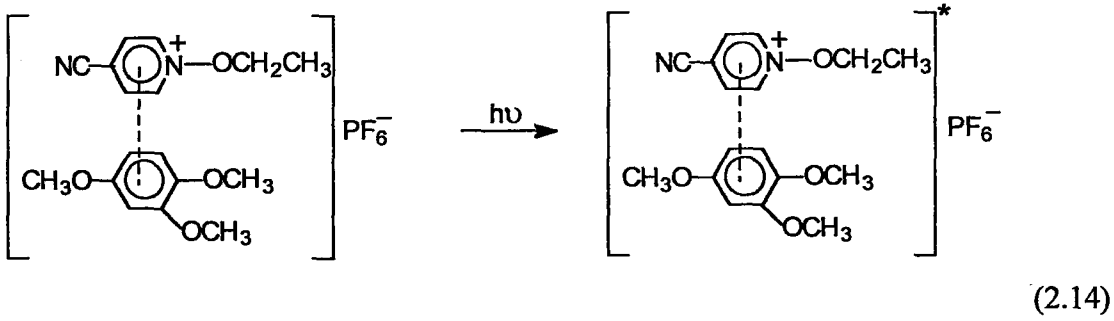
2.1.3.2. Dolaylı Olarak Başlatılan Fotopolimerizasyon

Pratik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan orta ve yüksek basınçlı civa lambaları 313 ve 366 nm'de ışık yayarlar. Eğer ışık kaynağı olarak gün ışığı kullanılacaksa, 400 nm' nin üstünde ışığın absorplanması gerekmektedir.

Basit onyum tuzlarının absorpsiyon dalga boyları pratik uygulamalarda kullanılmalrı için çok yeterli değildir. Kromoforik gruplar ilave edilerek onyum tuzlarının absorpsiyon aralıkları daha yüksek dalga boylarına kaydırılabilir. Ayrıca 1,2,4-trimetoksibenzen yada hekzametilbenzen gibi aromatik bileşikler piridinyum tuzu ile yük transfer kompleksleri oluşturabilirler. Oluşan bu kompleksler piridinyum tuzundan daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon gösterirler. Bunun yanında çok güçlü ışık absorplayan bileşikler polimerizasyon karışımına eklenebilir. Polimerizasyon için seçilen dalga boyunda onyum tuzu etkisizdir. Işık bütünüyle eklenen bileşik tarafından absorplanır. Oluşan bu sistem katyonik polimerizasyonu başlatır. Başlama aşağıdaki mekanizmalardan biriyle açıklanabilir.

- a) Temel haldeki yük transfer kompleksleri
- b) Klasik enerji transferi
- c) Serbest radikallerin oksidasyonu
- d) Eksipleks oluşumu
- e) Katılma-parçalanma reaksiyonları

a) Temel Haldeki Yük Transfer Komleksleri : Metil ve metoksi grupları taşıyan benzen gibi elektronca zengin bileşikler, piridinyum tuzları ile temel halde yük transfer kompleksleri oluştururlar [15]. Bu kompleksler oldukça yüksek dalga boylarında ışık absorplarlrlar. Örneğin, N-etoksi-4-siyanopiridinyum hekzaflorofosfat ve 1,2,4-trimetoksibenzen arasında oluşan kompleks 420 nm'de maksimum absorpsiyona sahiptir. Piridinyum ve trimetoksibenzen için sırasıyla maksimum absorpsiyon 270 ve 265 nm'dir. Piridinyum tuzları ile metil metoksi gruplara sahip benzenin oluşturduğu kompleksler siklohekzenoksit ve 4-vinil siklohekzenoksitin katyonik polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılırlar. Katyonik polimerizasyonun başlama aşaması için (2.14)'deki mekanizma önerilmektedir.



b) *Klasik Enerji Transferi*: Bu mekanizma , uygun absorpsiyon spektrumuna sahip bir molekülün elektronik olarak uyarılmasını içerir. Uyarıcı moleküldeki (S*) enerji , onyum tuzuna (I) rezonans uyarılması yada enerji transferi ile aktarılır. Bu iki bileşiğe bağlı olarak , enerji transferi ya uyarılmış singlet ya da triplet halde gerçekleşir.



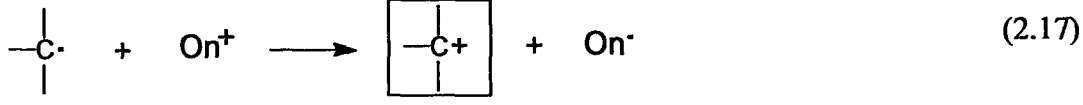
Transfer sonrası uyarıcı molekül temel hale , onyum tuzu uyarılmış hale (I*) geçer. Daha sonraki reaksiyonlar ise, onyum tuzu ışığı kendi absorpladığında gerçekleşen reaksiyonlardan farklı olabilir. Bu sonuca yapılan ürün analizlerine dayanarak varılmıştır [16,17].

Enerji transferinin gerçekleşmesi için uyarıcı molekülün uyarılma enerjisinin $E^*(\text{S})$, en azından fotobaşlatıcının uyarılma enerjisine $E^*(\text{I})$ eşit olması gerekir.

$$E^*(\text{S}) \geq E^*(\text{I}) \quad (2.16)$$

Onyum tuzlarının kullanıldığı fotopolimerizasyonlarda çoğunlukla fotouyarıcı olarak asetofenon ya da naftalin kullanılır. Ancak, pek çok durumda bu reaksiyon enerji transferiyle gerçekleşmez. Çünkü onyum tuzlarının çoğu fotouyarıcıyı, uyarıcı ve onyum tuzu arasında oluşan eksipleks yapıya yükseltgeyebilir.

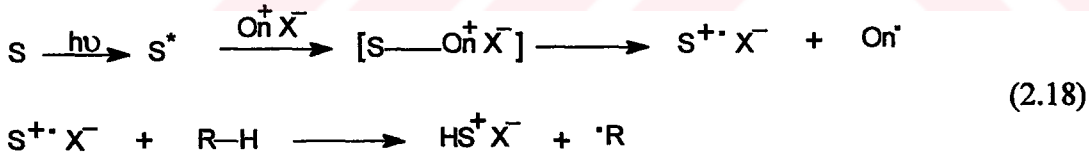
c) *Serbest Radikallerin Oksidasyonu*: Onyum tuzları katyon olmalarına rağmen, nadiren katyonik polimerizasyonu tek başlarına başlatabilirler. Ancak serbest radikalleri katyona yükseltgeyebilirler [18].



Serbest radikaller yoluyla başlatılan katyonik polimerizasyon, tercih edilen bir dışarıdan etkilendirilmiş katyonik polimerizasyon yöntemi olmuştur. Serbest radikaller, fotokimyasal veya ısısal yolla, ya da yüksek enerjili ışınlarla sistem aydınlatılarak üretilebilirler. Bu yolların her biri için uygun radikal kaynakları vardır.

Benzoin türevleri, yüksek kuantum verimleri ile en etkili fotobaşlatıcılardır [19]. Benzoin tuzlarının fotolizi sonucu güçlü elektron donör radikaller oluşur. Oluşan radikaller onyum tuzları tarafından kolayca yükseltgenerek başlatıcı parçacıkları oluştururlar. Onyum tuzlarının yükseltgen olarak etkinliği, elektron alma eğilimlerine bağlıdır.

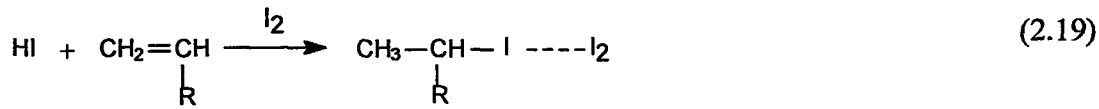
d) *Eksipleks Oluşumu*: Aromatik hidrokarbonların çoğu, onyum tuzlarının elektron transfer yoluyla eksipleks adı verilen uyarılmış komplekslere bozunmasına neden olurlar. Bu tarzda başlatılan katyonik polimerizasyon için (2.18)'deki mekanizma yazılabilir.



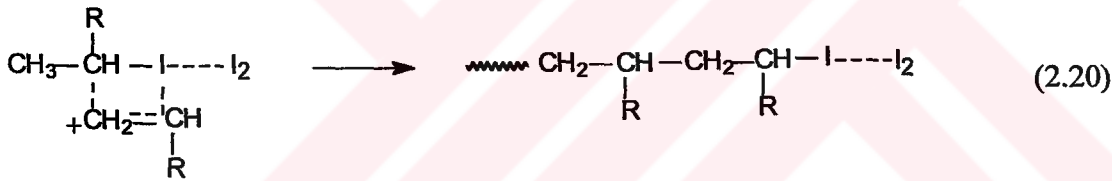
Uyarıcının ışık etkisiyle aktif hale getirilmesinden sonra temel halde bulunan onyum tuzu ile uyarılmış halde bulunan uyarıcı molekülleri arasında kompleks oluşumu meydana gelir. Kompleks içinde uyarıcı molekülden onyum tuzuna bir elektron transferi sonucu uyarıcı radikal katyonu oluşur. Bunlar tek başlarına polimerizasyonu başlatabilecekleri gibi polimerizasyon karışımındaki çözücü yada monomer gibi hidrojen veren bir bileşikten hidrojen kopararak Brønsted asitlerinin oluşumu ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

2.1.4. Vinil Monomerlerin Yaşayan Katyonik Polimerizasyonu

Doymamış monomerlerin katyonik polimerizasyonu transfer reaksiyonları ile engellenir. Bu yan reaksiyonlara yüksek reaktiviteye sahip karbenyum iyonu neden olmaktadır. Sonuç olarak, düşük sıcaklıklarda bile polimerin molekül ağırlığı kontrol edilemez ve molekül ağırlığı ile dönüşüm arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Aktif merkezlerin reaktivitesini azaltarak, transfer reaksiyonları olasılığını en aza indiren çeşitli yöntemler denenmiştir. Elektrofilitesi daha düşük aktif merkezler içeren HI/I₂ gibi başlatıcı sistemlerini ilk olarak Higashimura [20] kullanmıştır.



Bu sistemde aktif merkezler iyonik değil, elektron çekici iyot varlığında aktif hale getirilen karbon-iyot bağlarıdır. Çoğalma reaksiyonu karbon-iyot bağı bölünmesiyle monomerin katılmasını içerir ve her katılma aşamasından sonra uç grupta C-I bağı tekrar oluşur.



Sonuç olarak;

- Dönüşümle molekül ağırlığı doğrusal olarak artar.
- Polimerizasyon derecesi, monomer molar konsantrasyonunun başlatıcı molar konsantrasyonu oranına eşittir.
- Elde edilen polimerlerin molekül ağırlık dağılımı oldukça düşüktür.

Elde edilen bu sonuçlar, bu tür bir sistemde sonlanma ve transfer reaksiyonlarının ihmal edilebilir olduğunu göstermektedir.

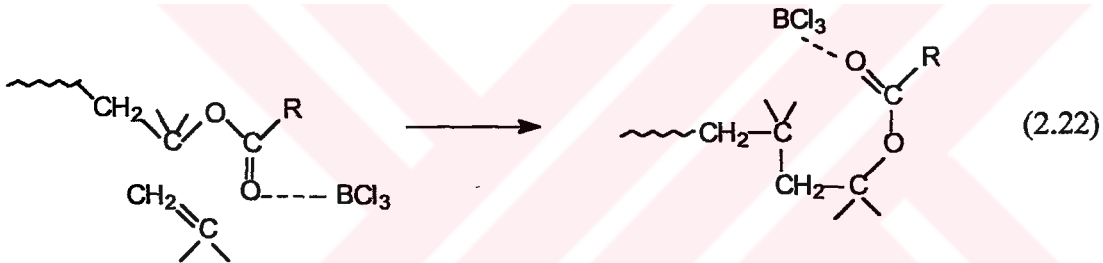
Zincir ucunda bulunan C-I bağının uygun nükleofillerle reaksiyonu yada polimerizasyonu başlatmak için fonksiyonel gruba sahip iyodun kullanılmasıyla fonksiyonel uç gruba sahip polimerler elde edilebilir. Bu metod sınırlı sayıda, vinil eter gibi nükleofilik monomere uygulanabilir.

Bu sisteme ilave olarak, yine nükleofilik karşı anyon kullanımı esasına dayanan HI/ZnX₂ başlatıcı sistemi de Sawamoto tarafından kullanılmıştır [21].

Diğer bir psödo-katyonik polimerizasyon metodu Kennedy [22] tarafından izobuten gibi ekonomik önemi olan pek çok monomere uygulanmıştır. Bu metod, Lewis asiti tarafından aktive edilen ester fonksiyonlu aktif merkez oluşumunu içerir.



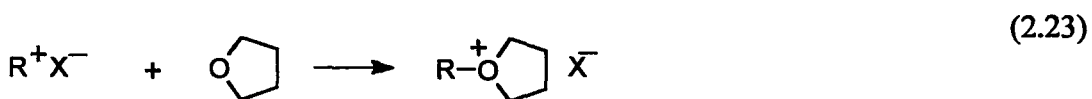
Bu aktivasyon aşaması, esterin O-R bağının elektrofilik bir monomerle reaksiyonu ile sonuçlanır, monomerin her katılma aşamasından sonra aktif merkez uç grupta oluşur.



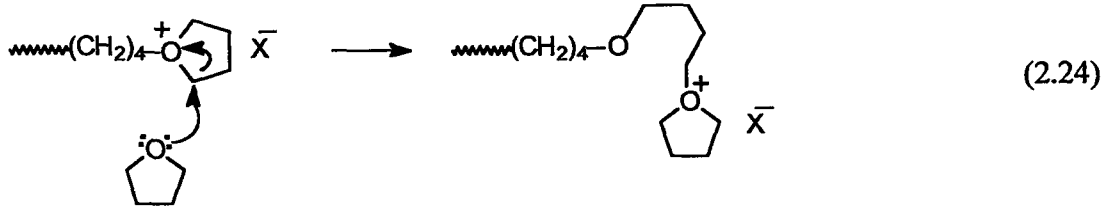
Polimerizasyonun dönüşümle molekül ağırlığı artar. Karışımın ısıtılması veya trietilamin, piridin veya metanol ilavesi ile aktif uç grup bozunur, klor sonlu polimer elde edilir. İzobuten ve bazı izopren monomerlerin rastgele kopolimerleri de bu metodla hazırlanmıştır.

2.1.5. Heterosiklik Monomerlerin Yaşayan Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu

Katyonik halka açılması polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar vinil monomerlerin katyonik polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar ile aynıdır. Kuvvetli elektrofilik katyon (R⁺) ve düşük nükleofilik güçte anyon (X⁻) içeren bir iyon çifti ile eter oksijeni arasındaki reaksiyon heterosiklik monomerlerin polimerizasyonunda başlama aşamasını oluşturur. Başlama hem protonlama hem de alkilleme reaksiyonları sonucu oluşan oksonyum iyonu yardımıyla olur.



Reaksiyon mekanizması monomer oksijeninin, oksonyum iyonuna göre α -pozisyonundaki karbon atomuna nükleofilik atağını içerir. Bu sırada halka açılır ve yeni bir oksonyum iyonu oluşur. Başlama aşamasında olduğu gibi monomerin oksonyum iyonunun α -karbonuna tekrarlanan nükleofilik atakları ile polimer zinciri ilerler.



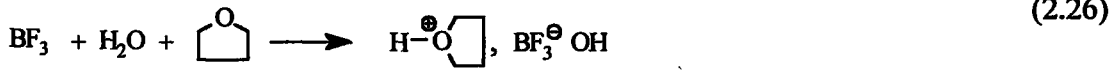
Büyüyen zincir ucundaki oksonyum iyonu ortamdaki nükleofilik taneciklerle halka açılması reaksiyonu sonucunda kovalant bağ yaparak kararlı bir yapı oluşturur ve polimerizasyon sonlanır.



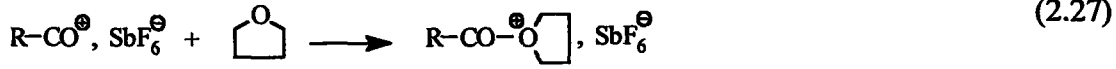
Çeşitli halkalı monomerler ve olefinler seçilen polimerizasyon şartları altında, istenmeyen sonlanma ve yan reaksiyonlar olmaksızın yaşayan katyonik polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmektedir.

Başlama aşaması alkilleme, açilleme veya hidrür transferi ile gerçekleşir [23].

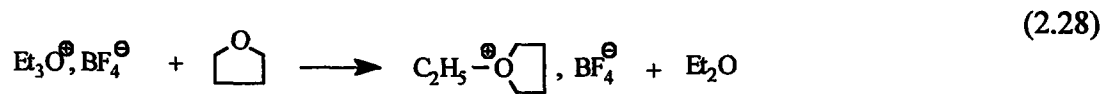
Protonlama



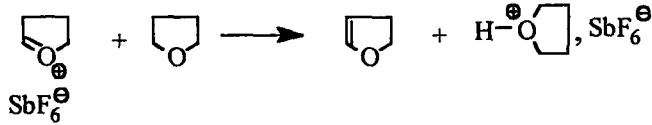
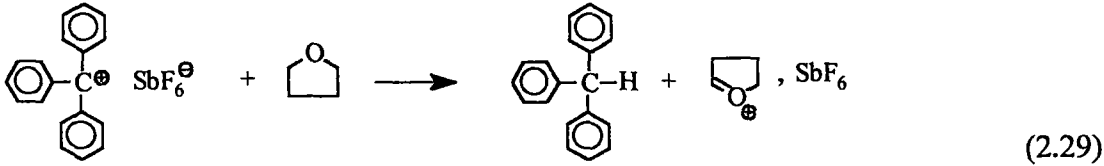
Açilleme



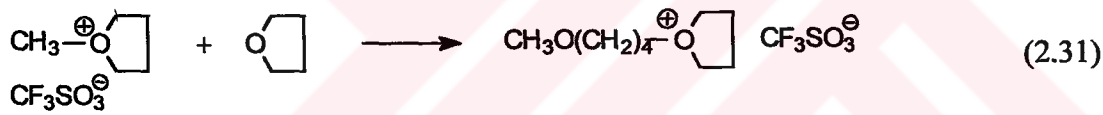
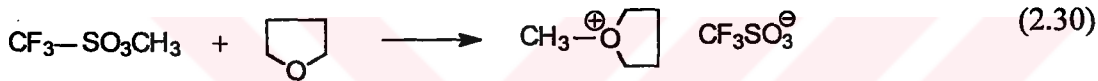
Alkilleme



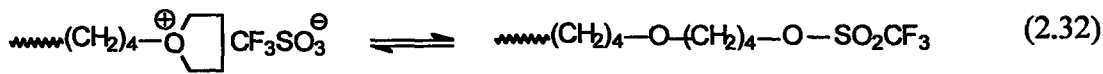
Hidrojen transferi



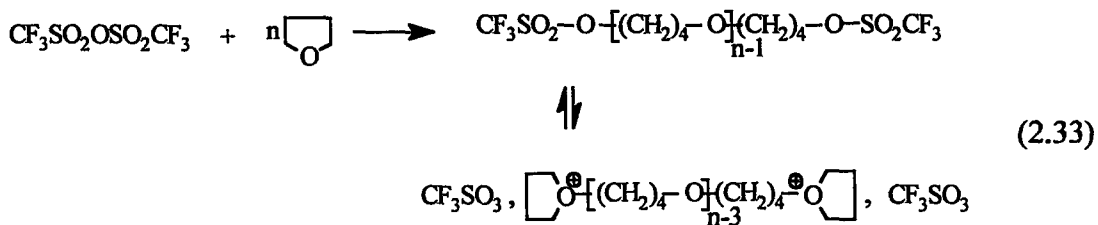
Başlatıcı olarak triflorometilsülfonik asit türevleri gibi trifilik başlatıcılar kullanılabilir (2.30). Bu durumda, kation ve anyon arasındaki birleşme reaksiyonu sonucunda dönüştürülebilir olarak ester oluşur. Başlama alkilleme ile gerçekleşir, daha sonra zincir büyümesi devam eder.



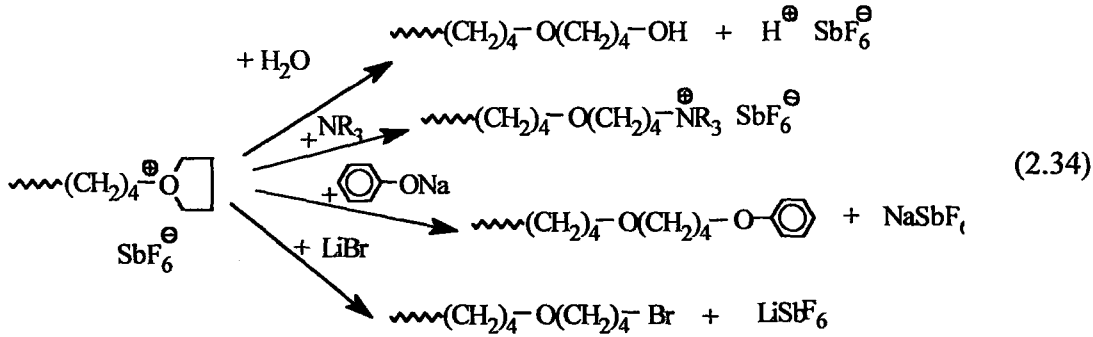
Denge halinde iyon çiftleri ester oluşturur.



Başlatıcı olarak bifonksiyonel başlatıcı trifilik anhidrit kullanıldığı zaman, zincirin her iki ucunda aynı reaksiyon gerçekleşir [23].



Asit klorür ile gümüş tuzlarının reaksiyonu ile elde edilen adipoil hekzafloroantimonat gibi dioksokarbenyum tuzları da bifonksiyonel başlatıcı olarak kullanılır. Yaşayan halka açılması polimerizasyonu mekanizması başlama ve çoğalma aşamalarını içerir, tamamıyla yaşayan bir sistemdir. Aktif zincir ucu su, tersiyer amin veya LiBr gibi nükleofil ilavesi ile fonksiyonlandırılabilir [23].



2.1.6. Yaşayan Katyonik Polimerizasyon Yöntemi ile Blok Kopolimerizasyon

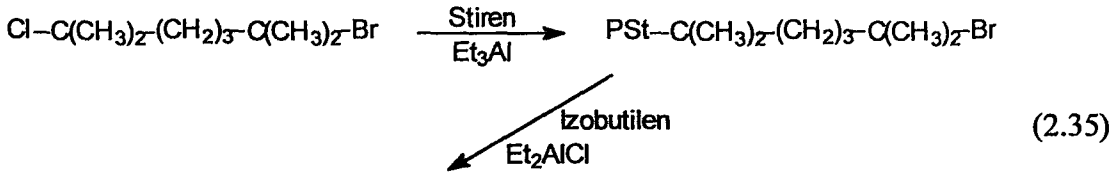
Karbokatyonik polimerizasyonun aşamalarının ve kontrol edilebileceğinin anlaşılması blok ve graft kopolimer sentezi için pek çok metod geliştirilmesine yardımcı olmuştur. İstenilen özellikte blok kopolimerler yaşayan sistemler ile,

1) Kontrollü başlama, 2) Sıralı monomer ilavesi teknikleri kullanılarak hazırlanmaktadır.

2.1.6.1. Kontrollü Başlama

İlk blok kopolimer, polistiren-poliizobutilen (PSt-PIB) diblok olarak Peyrot ve grubu [24,25] tarafından poliizobutilen makrobaşlatıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Sentez üç aşamalıdır: 1) C₆H₅CH₂Cl/Et₂AlCl başlatıcı sistemi ile izobutilenin polimerizasyonu, 2) Klorometilleme, ClCH₂C₆H₄CH₂ uç grublu PIB eldesi, 3) Stirenin kopolimerizasyonu. Ancak ürün tamamıyla karakterize edilememiştir.

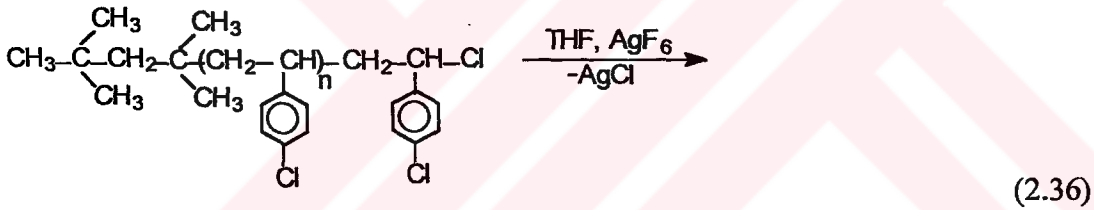
Kennedy ve Melby [26], polistiren makrobaşlatıcı kullanarak PSt-b-PIB blok kopolimerini hazırladılar. Brom uç gruba sahip polistiren, Et₃Al ile 2-Brom-6-Klor-2,6 dimetil heptan kullanılarak stiren polimerizasyonu yoluyla sentezlenmiştir.



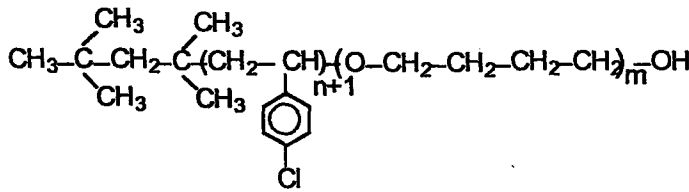
(2.35)

Ayrıca $\text{H}_2\text{O}/\text{BCl}_3$ başlatıcı sistemini kullanarak klor uç gruplu PSt veya PIB hazırlamışlardır [27]. Klor sonlu polimer, Et_2AlCl varlığında IB veya St'in blok kopolimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Blok kopolimer yanında homopolimer oluşumu da söz konusudur.

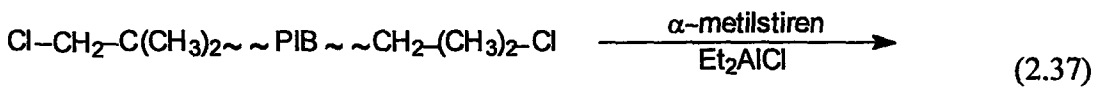
Bir diğer makale Kennedy ve Kurian [28] tarafından bildirilen poli(*p*-stiren klorür)-blok-politetrahydrofuran blok kopolimeridir. Sentez, 1-klor-2,4,4 trimetilpentan/ TiCl_4 başlatıcı sistemi ile *p*-stiren klorür (*p*-ClSt)'ün yaşayan polimerizasyonunu ve AgPF_6 'ın THF'deki çözeltisi varlığında sec-benzilik klorür sonlu P(*p*-ClSt)'in tetrahydrofuran ile blok kopolimerizasyonu aşamalarını içerir. Blok verimi % 100'e yakındır.



(2.36)



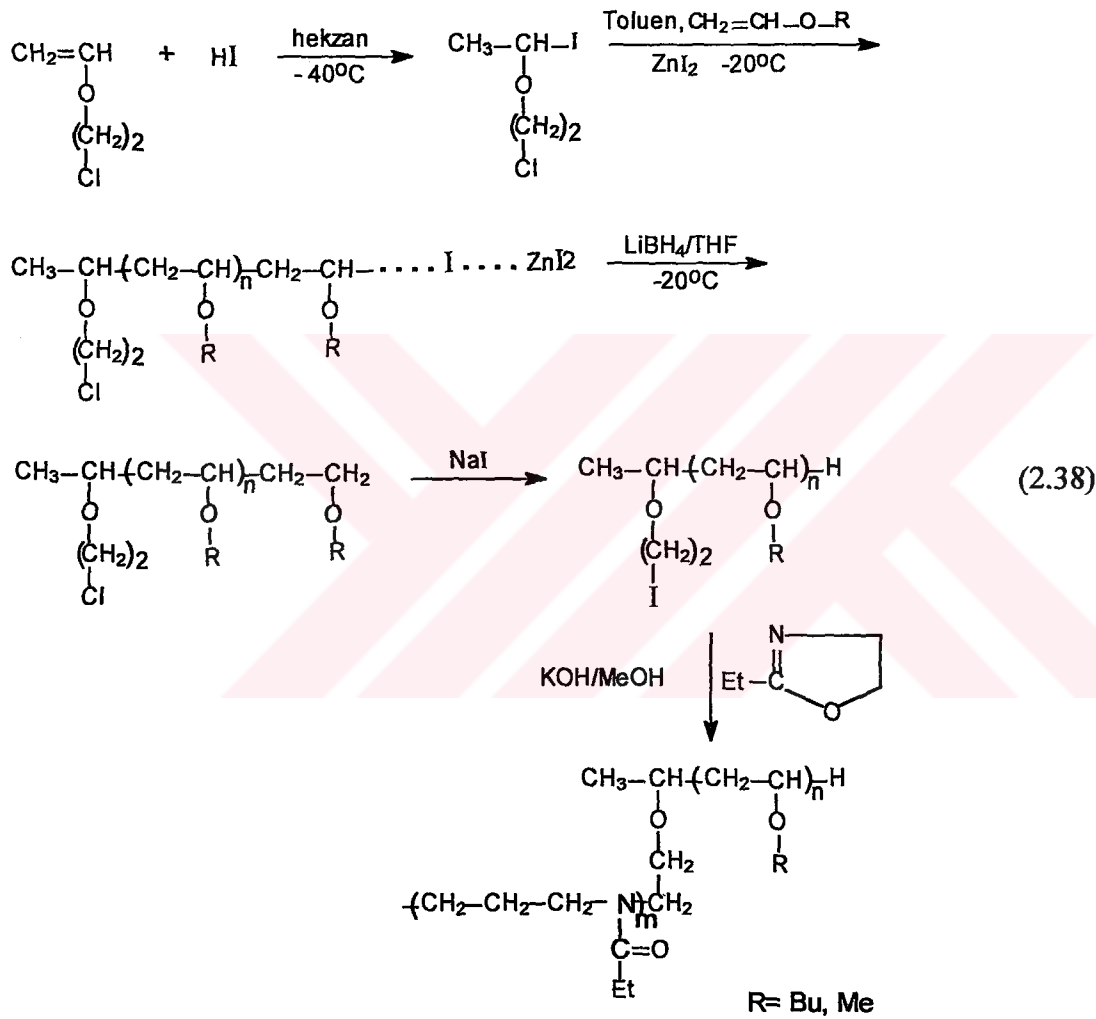
Bir diğer yaklaşım, yine Kennedy [29] tarafından makrobaşlatıcı olarak asimetric α,ω -diklorotelekelik PIB kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bir ucunda neopentil-klor ile diğer ucunda *ter*-klor olan PIB, Et_2AlCl varlığında, α -metil stirenin polimerizasyonu başlatır ve PIB-b-P α MeSt blok kopolimeri elde edilir.



(2.37)



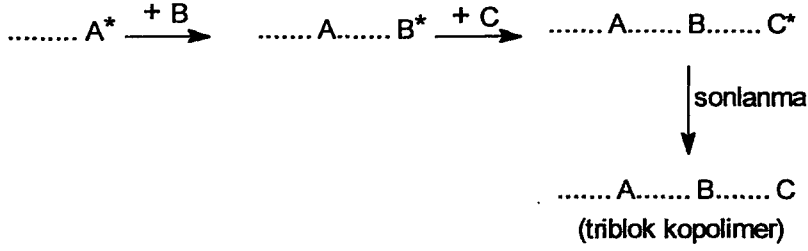
Son zamanlarda, Liu ve grubu [30] tarafından poli(alkil vinil eter-2-etil-2-oxazolin) diblok kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. HI/ZnI₂ ile kloro etil vinil eter başlatıcı sistemi ve sonlanma vasıtası olarak lityum bor hidrür kullanılarak, yaşayan kationik polimerizasyon metoduyla monofonksiyonel poli(alkil vinil eter) oligomerleri hazırlanmıştır. Bu oligomerler, sodyum iyodür varlığında 2-etil-2-oxazolinin blok kopolimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. (2.38)'de reaksiyon şeması gösterilmiştir.



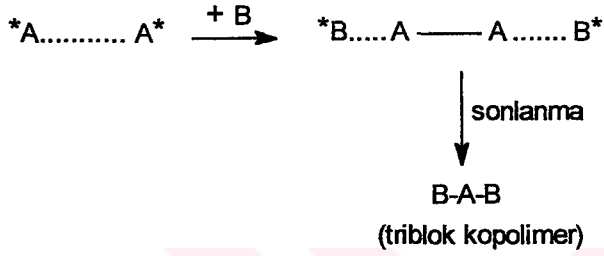
2.1.6.2. Sıralı Monomer İlavesi

Yaşayan polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi için sıralı monomer ilavesi (Sequential Monomer Addition) "SMİ" tekniği en basit ve en uygun medotlardan biridir. Bu teknikte blok kopolimerler, ilk olarak monomer A' dan yaşayan polimer (.....A*) üretilmesi daha sonra ikinci monomer B'nin yaşayan polimerA*'ya ilave edilmesi yoluyla hazırlanır.A.....B* yaşayan

polimeri ya diblok polimer üretmek için sonlandırılır yada üçüncü bir monomer C ilavesi ile $A_xB_xC_x$ triblok kopolimeri elde edilebilir.



(2.39)



2.2. ANYONİK POLİMERİZASYON

Szwarc'ın [31] yaşayan anyonik mekanizma ile istenilen molekül ağırlığına sahip polimerler sentezlenmesinden sonra, yeni ve yüksek performanslı malzemelerin üretimine olanak sağlayan bu tip polimerizasyon yöntemi ile ilgili büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Fakat yaşayan anyonik polimerizasyon yönteminde kullanılacak sınırlı sayıda monomer vardır. En uygun monomerler 1,3-bütadien, izopren, stiren ve bazı türevleridir. Vinil piridinler ve alkil metakrilatlar ancak belirli şartlar altında yaşayan anyonik polimerizasyon yöntemi ile polimerleşebilirler [32].

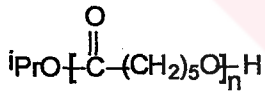
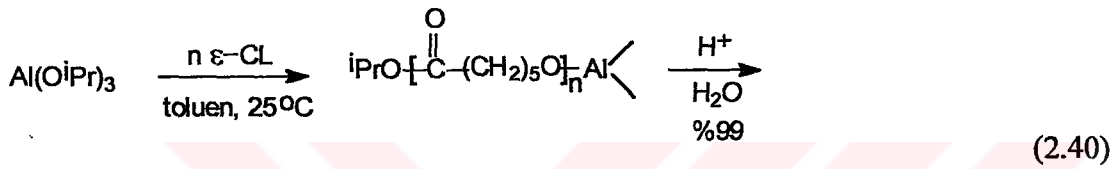
Telekelik polimerler, fonksiyonel grup içeren bileşikler ile ya başlama aşamasında yada polimerik anyonların sonlandırılması ile hazırlanırlar. Transfer ve sonlanma reaksiyonları olmadığı için düşük molekül ağırlık dağılımına sahip polimerler sentezlenebilir.

SMİ tekniği, yaşayan anyonik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi için oldukça yaygın olarak kullanılır. Ayrıca dönüşüm reaksiyonları kullanılarak da istenilen özellikte blok kopolimerler sentezlenebilir.

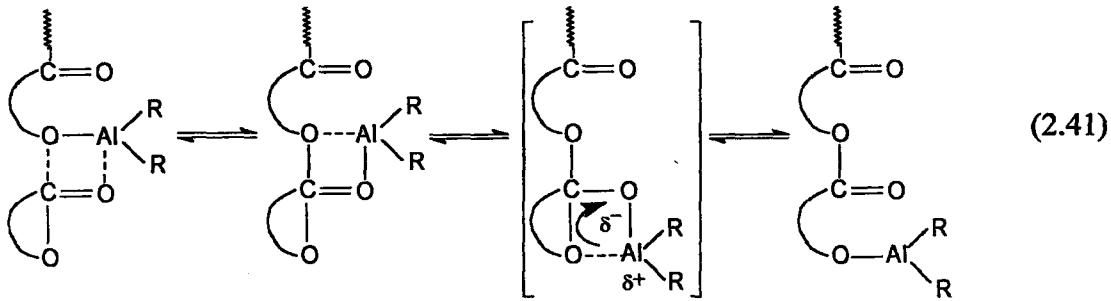
2.2.1. Halkalı Esterlerin Yaşayan Halka Açılması Polimerizasyonu

Aluminyum alkoksitler, laktonların polimerizasyonu için oldukça etkili başlatıcılar olarak bilinir. Teyssie ve grubu tarafından Al-izopropoksit [33] ve μ -okso bimetalik Al-alkoksitlerin [34] laktonların polimerizasyonunu açıl-oksijen bağının bölünmesi ile başlattığı gösterilmiştir. Başlatıcıdaki alkoksit grubunun polimer ucunda olması bu mekanizmanın kanıtıdır.

Halka açılması polimerizasyonu koordinasyon-araya girme mekanizması üzerinden yürür ve seçici olarak monomerin açıl-oksijen bağının bölünerek, başlatıcıdaki Al-O bağı arasına girmesini içerir. Bir Aluminyum atomundan büyüyen üç PCL zinciri aktif merkezin HCl ile deaktive edilmesinden sonra elde edilir.



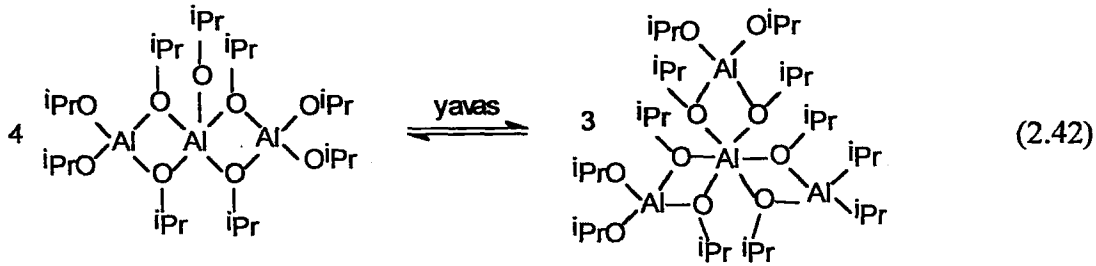
(2.41)'de gösterildiği gibi başlatıcı ile ϵ -kaprolakton arasındaki koordinasyon neticesinde monomer üzerindeki açıl-oksijen bağı kırılarak monomer metal-alkoksit bağı arasına girer.



İstenilen molekül ağırlığı ve düşük molekül ağırlık dağılımına sahip yaşayan ϵ -Kapolakton (PCL), bu mekanizma ile elde edilebilir. Ayrıca biyokimyasal olarak parçalanabilir ve biyolojik olarak uyumlu bir malzeme olan PCL'in endüstriyel önemi de çok büyüktür.

En çok kullanılan başlatıcı olan Aluminyum *tris*-izopropoksit (ϵ -CL) polimerizasyonunda trimer (A_3) ve/veya tetramer(A_4) yapıda bulunmaktadır. Bu

bileşenler farklı başlama hızlarına sahiptir. A₃ ve A₄ tek başlarına veya karışımlarından ayrılarak hazırlanabilirler. Çünkü A₃ bazı çözücülerde çözünebilirken A₄'ün çözünürlüğü yoktur. Dahası dönüşüm reaksiyon hızı oldukça düşüktür. Oda sıcaklığında, % birkaç A₄'ün (reaktif olmayan) A₃'e (reaktif) dönüşümü için gerekli süre ε-CL polimerizasyonunu tamamlanması için gerekli süreden 1000 kat daha büyüktür. Bu sebeple A₃ reaksiyon süresi sonunda tükenirken A₄ reaksiyona girmeden kalır.



Halkalı esterlerin metal alkoksitler varlığındaki polimerizasyonunda, molekül içi ve moleküller arası transesterifikasyon reaksiyonları olduğu bilinmektedir. Transesterifikasyon etkinliği kalay için yüksek, Al için düşük olarak bulunmuştur. Aluminyum izopropoksitler 150 °C sıcaklıkta bile transesterifikasyon reaksiyonlarından etkilenmemektedirler [35].

Fonksiyonel alkoksi grubuna sahip aluminyum alkoksitler (X=Br, CH₂NEt₂, CH₂CH=CH₂, CH₂OC(O)C(Me)=CH₂), ω- ve α,ω-fonksiyonel poliesterler hazırlanmasında kullanılmıştır [36,37].

2.3. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON

Sonlanma ve transfer reaksiyonları olmadan, önceden belirlenen polimerizasyon derecesine ($DP_n = \Delta[M]/[I]_0$) ve düşük molekül ağırlık dağılımına ($1.1 < M_w/M_n < 1.5$) sahip polimer ve blok kopolimerler genellikle yaşayan sistemlerle hazırlanır. İstenilen özellikte polimer sentezi için transfer reaksiyonlarının olmaması yeterli şart değildir. Örneğin yavaş başlama aşaması beklenenden daha yüksek molekül ağırlığı ve daha geniş molekül ağırlık dağılımına yol açabilir.

Serbest radikal polimerizasyon 4 temel reaksiyon aşaması içerir:

1. Peroksit, diazo veya diğer benzer bileşiklerin yavaş homolitik bölünmesi;

$$k_d < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$



İlk olarak oluşan radikal ile monomerin hızlı reaksiyonu birincil radikalleri oluşturur, çünkü $k_d < k_o [M]$, parçalanma başlama aşamasındaki hız belirleyen adımdır.

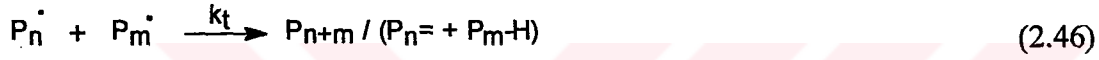


2. Hızlı ilerleme; $k_p \approx 10^{3+} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$



3. Büyüyen zincirler arasındaki orantısız veya birleşme yoluyla çok hızlı sonlanma;

$$k_t \approx 10^{7+} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1},$$



4. Monomer, başlatıcı, çözücü, polimer ve özellikle eklenen transfer vasıtalarına transfer reaksiyonları;



Serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile genellikle yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilir. Başlama aşaması yavaştır, büyüyen radikal sabit konsantrasyonu ($[P\cdot]$) düşüktür ve bimoleküler sonlanmalar söz konusudur. İlerleme 1. dereceden fakat sonlanma $[P\cdot]$ 'a göre 2. dereceden olduğu için büyüme hızının sonlanma hızına oranı $[P\cdot]$ ile azalır. Halbuki sonlanmış zincirlerin oranı zincir uzunluğu ile artar. Bu sebeple eğer zincirler oldukça kısa ve serbest radikal konsantrasyonu yeterli derecede düşük olursa kontrollü radikal polimerizasyon sağlanabilir. Bu iki gerek şart arasında çelişki olduğu açıktır. Genellikle radikal konsantrasyonunun azalması daha yüksek molekül ağırlığına neden olur. Fakat bu iki şart aktif ve dormant (uyuyan-polimerizasyonu yeniden başlatabilecek fonksiyon taşıyan gruplar) merkezler arasında geri dönüşüm reaksiyonu olan sistemlere uygulanabilir [38].

2.3.1. Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyon

Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon terimi transfer ve sonlanma reaksiyonlarının olmadığı gerçek yaşayan sistemden ayırmak için Matyjaszewski tarafından kullanılmaktadır [39]. Tam anlamıyla yaşayan radikal polimerizasyon gerçekleşemez, çünkü büyüyen zincirler arasındaki bimoleküler sonlanma reaksiyonları tamamıyla engellenemez. Ancak sonlanmanın katkısı büyük oranda azaltılabilirse, önceden tahmin edilen molekül ağırlığı ve düşük molekül ağırlık dağılımına sahip polimer ve blok kopolimerler elde edilir, böylece kontrollü radikal polimerizasyon sağlanabilir [40].

Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon için üç ayrı yöntem uygulanmaktadır.

a) Kovalent Bağlı Aktif Merkezlerin Geri Dönüşümlü Homolitik Bölünmesi



Kovalent bağlı P-R geri dönüşümlü ve homolitik olarak P[·] ve R[·]'ye bölünür (2.48). R[·] ne monomer nede kendi ile reaksiyona girmez, yalnızca P[·] ile reaksiyon verir. P[·] ise sadece M ve R[·] ile değil aynı zamanda bir başka P[·] ile de reaksiyona girerek sonlanabilir. Çünkü sonlanma hızı [P[·]]² ile çoğalma hızı [P[·]] ile orantılıdır.

R[·], olarak ditiyokarbamat [41], nitroksil radikalleri [42] ve triaril metil ve substitüye diaril metil türevleri [43] gibi hacimli organik radikalleri kullanılabilir. Bunların çoğunun kendi kendilerine polimerizasyon başlatması ve yan reaksiyonlara neden olması gibi problemleri vardır.

b) Organometalik Bileşikler Varlığında Radikal Polimerizasyon



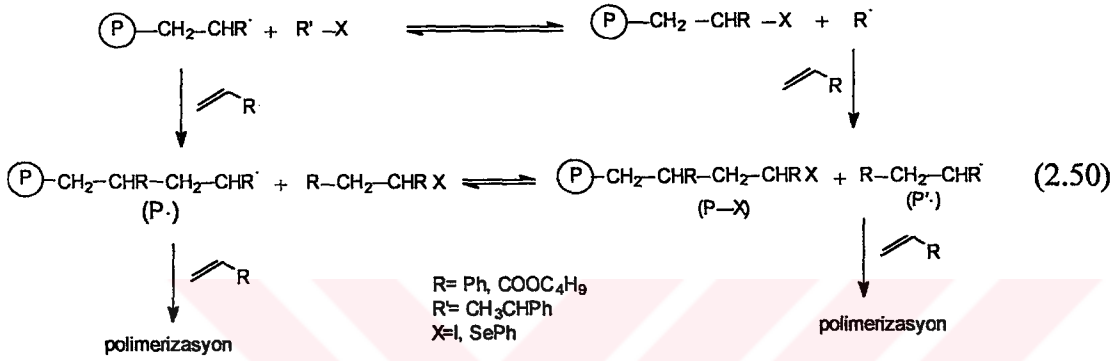
Kararlı radikal [P-X][·] homolitik olarak bölünerek P[·] ve X türleri oluşturur, X monomer ile reaksiyona girmez, yalnızca P[·] ile reaksiyona girer. Büyüyen radikal daha önce anlatıldığı gibi X, M ve P[·] ile reaksiyona girebilir.

Bazı organik elementler veya elektronlara sahip organo metalik bileşikler X olarak kullanılabilirler. Co [44] ve Cr 'un [45] organo metalik türevleri ve diğer geçiş metalleri kadar alüminyum, fosfor gibi XIII ve XV. grup elementlerinin kullanıldığı da bilinmektedir.

Bazı durumlarda yalnızca radikal polimerizasyon değil aynı zamanda iyonik ve /veya koordinasyon polimerizasyonu da oluşabilir. Bazen de her iki mekanizma kendiliğinden gerçekleşir. Bu olay aynı anda hem homolitik hemde heterolitik bölünme olduğunda meydana gelir. Değişik mekanizmaların olma olasılığı ligand, metal veya elementin yapısına bağlıdır.

c) Dejeneratif Transfer (Dönüşümlü transfer)

Dejeneratif transfer yöntemi, transfer ajanının dönüşümlü reaksiyonunu içerir [46].



Dejeneratif transfer dormant ve aktif merkezler arasındaki termodinamik olarak nötral değişim reaksiyonu esasına dayanır. (2.50)'de görüldüğü gibi transfer vasıtası $\text{R}'-\text{X}$, P' büyüyen radikal ile reaksiyona girer ve P-X dormant polimer zinciri oluşur. P' , AIBN, BPO ve redoks sistemi gibi klasik radikal başlatıcılar ile üretilir. R' , polimerizasyonu yeniden başlatır ve yeni oluşan P' , P-X dormant polimer zinciri ile reaksiyona girer, $\text{P}'-\text{X}$ ve P' oluşur.

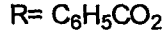
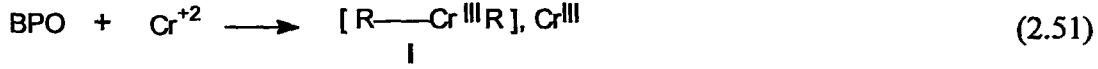
Eğer transfer vasıtasının konsantrasyonu başlatıcıdan çok fazla olursa $[\text{P-R}]_0 \gg [\text{I}]_0$, deaktive olmuş zincirlerin oranı yeter derecede düşük olacak ve kontrollü polimerizasyon gerçekleşecektir. Ayrıca büyüyen radikal ile dormant türler arasındaki değişimin hızlı olması gereklidir. Bu değişim hızlı olursa düşük molekül ağırlık dağılımına sahip polimerler hazırlanabilir.

Aşağıda bazı yaşayan sistemler ve son yıllardaki bazı gelişmeler hakkında bilgi verilmektedir.

2.3.1.1. Krom İyonu/Benzoil Peroksit Sistemi

Vinil monomerlerin yaşayan radikal polimerizasyonunda Cr^{+2} ve benzoil peroksit (BPO) sistemi kullanılır. $\text{Cr}^{+2} \rightarrow \text{Cr}^{+3} + e$ dönüşür.

Başlama



N,N'-dimetil formamid (DMF) içindeki BPO ve Cr^{+2} karışımına monomer ilavesi ile polimerizasyon başlar.

Çoğalma

Monomer ilavesi ile, I polimerizasyonu başlatır ve kompleks polimer radikal II oluşur.

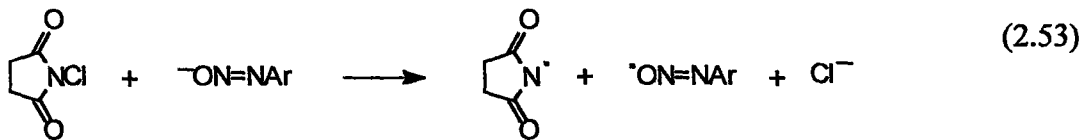


Geçiş metal kompleksi Cr^{+3} büyüyen radikali stabilize eder. Bir başka deyişle polimerizasyon dönüşümlü olarak radikal oluşumu için, kompleks ile büyüyen radikallerin reaksiyonuna dayanır. Kompleks radikal Cr^{III} ile perdelendiğinden monomer dönüşümü ile polimerizasyon derecesi artar ve bimoleküler sonlanmalar önlenir [47].

Krom iyonu/BPO başlatıcı sisteminin stiren, vinil asetat ve vinil klorür gibi bazı monomerlere karşı reaktivitesi oldukça düşüktür.

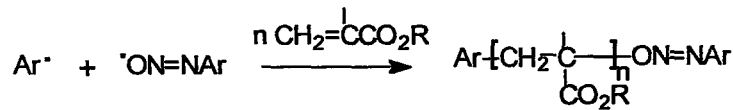
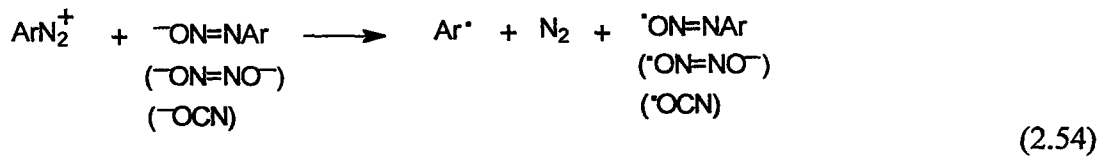
2.3.1.2. Oksijen Merkezli Türler ile Yaşayan Radikal Polimerizasyon

Oksijen merkezli radikaller, arendiazonyum veya aktive edilmiş alkil halojenürler gibi elektron çekici gruplar ile siyanat anyonları, hiponitrit veya arendiazoatın reaksiyonu ile oluşur. Oksijen radikali içeren başlatıcı türleri iki yolla oluşturulabilir. Birincisi, aktive edilmiş karbon-halojen bileşikleri ile arendiazoat anyonu arasındaki transferi içerir. Böylece oluşan karbon merkezli radikal polimerizasyonu başlatır, daha sonra arilazoksi radikalleri ($\cdot\text{ON}=\text{NAr}$), büyüyen zincir ucu ile birleşir. Örneğin, N-halosüksinimit monomer varlığında arendiazoat, hiponitrit veya siyanat anyonu ile reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatır [48].



Yaşayan radikal polimerizasyon yönteminin, aktive edilmiş halojen ile arendiazoatın birlikte kullanılmasıyla oluşması beklenir. Aktive edilmiş halojenin ester, asit, keton veya nitril grupları gibi en az bir tane α -elektron çekici grup içermesi uygun olur.

İkinci metod, arendiazoat, hiponitrit veya siyanat anyonlarının, arendiazonyum iyonları ile oksidasyonunu içerir. Aril radikalleri monomerin polimerizasyonu başlatır ve kararlı oksil radikali büyüyen zinciri sonlandırır.



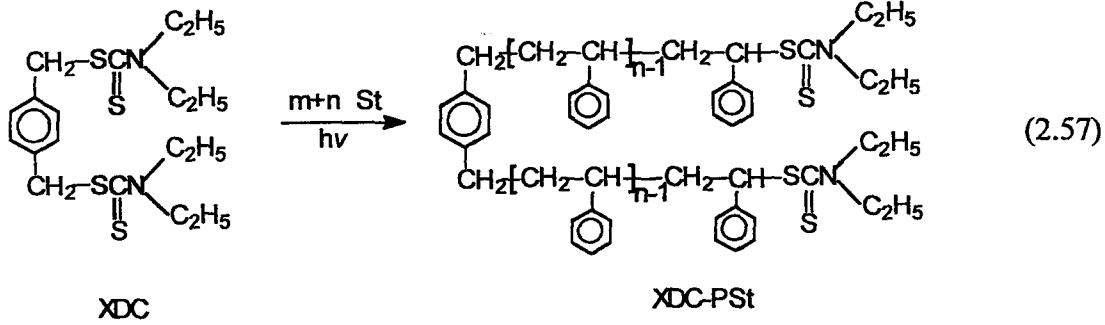
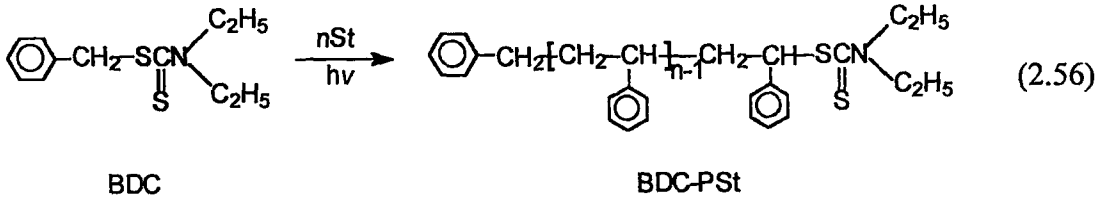
$^1\text{H-NMR}$ ve kütle spektroskopisi PMMA'nın C_6H_5 grubu içerdiğini göstermiştir. Polimerizasyonun yaşayan sistem olduğu sayıca molekül ağırlığının (M_n), dönüşümle artmasından anlaşılmıştır. Diğer bir kanıtta, polimerizasyon durdurulduktan sonra (düşük basınç altında monomer çıkarılır), ikinci bir monomer varlığında polimerizasyonun devam ettiğinin blok kopolimer oluşumu ile gözlenmesidir.

2.3.1.3. İniferter Teknikleri

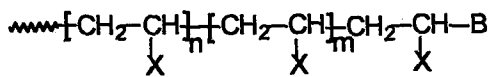
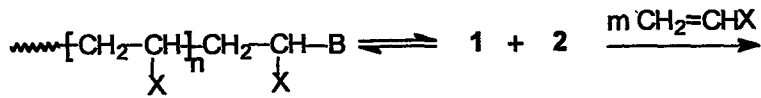
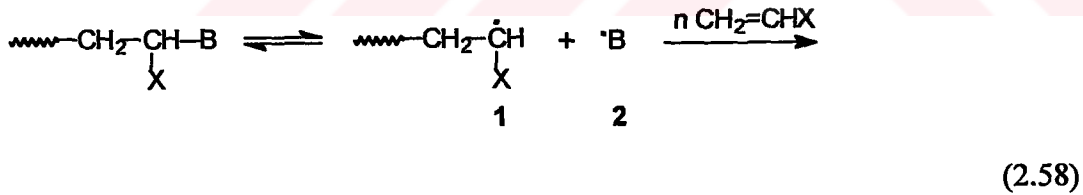
Homojen sistemdeki radikal polimerizasyonda büyüyen radikallerin ömürleri çok kısadır ve hareketliliği azalmadıkça uzun ömürlü yaşayan bir radikal elde edilemez. Buna bağlı olarak 1982'de iniferter (initiator-transfer agent-terminator) tekniği Otsu ve Yoshida [49] tarafından geliştirilmiştir. İniferter sistemi (2.55)'de gösterildiği gibi açıklanmaktadır.



a) *Fotoiniferterler*: Monofonksiyonel fotoiniferter BDC (Benzil-N,N-dietil ditiyokarbamat) ve bifonksiyonel fotoiniferter XDC (Ksilen bis N,N-dietil ditiyokarbamat) stiren ve metil metakrilatın yaşayan radikal polimerizasyonu için kullanılmıştır [50].



Oluşan polimerin verimi ve molekül ağırlığı zamanın fonksiyonu olarak artmaktadır. Bu da polimerizasyonun yaşayan radikal mekanizma üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Ayrıca başlatıcı olarak BDC ve XDC'nin kullanıldığı St'in fotopolimerizasyonunda belirlenen uç grup sayısı yaşayan sisteme uymaktadır. Herbir polimer molekülünün reaksiyon süresinden bağımsız olarak $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSS}$ - uç grup sayısı BDC için 1 ve XDC içinde 2 olarak bulunmuştur. Reaksiyonun mekanizması Otsu tarafından (2.58)'de gösterildiği gibi açıklanmıştır.



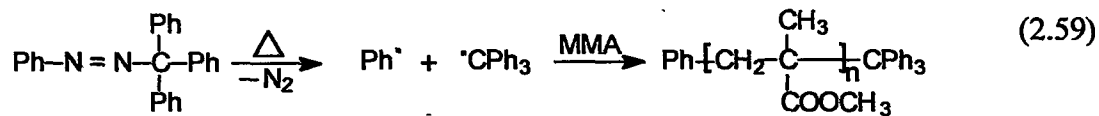
Büyüyen zincir ucu ısısal veya fotokimyasal olarak parçalanırsa, büyüyen radikal (1) ve küçük bir radikal (2) oluşur. 2, yeni bir polimerizasyon başlatacak kadar kararlı değildir, kolayca büyüyen radikali sonlandırır. Bölünme, monomer katılması ve yeniden birleşme aşamalarının tekrarlanması ile yaşayan polimerizasyonun gerçekleştiği söylenebilir.

XDC ve BDC başlatıcıları ile elde edilen polimerik fotoiniferterler yaşayan radikal polimerizasyon sisteminde makrofotobaşlatıcı olarak kullanılmış ve AB ve ABA tipi blok kopolimerler kolayca sentezlenmiştir. Bu teknik üç veya dört fonksiyon içeren fotoiniferterlere de uygulanmıştır. Örneğin tetrafonksiyonel fotoiniferter olarak 1,2,4,5-tetrakis (N,N-dietil ditiyokarbamil (metil)benzen)'nin kullanılması ile MMA'ın yıldız polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [51].

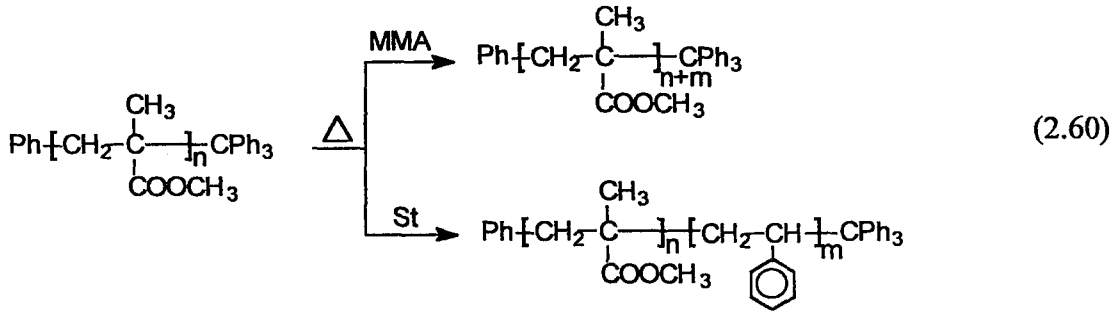
b) *Ultrasonik polimerizasyon* : Liu ve çalışma arkadaşları [52] tarafından, başlatıcı olarak dietil-tiyokarbamat sonlu PSt iniferterin kullanıldığı St polimerizasyonu, ultrasonik polimerizasyon yoluyla gerçekleştirilmiştir. Polimerik iniferter varlığında St'in ultrasonik polimerizasyonu yaşayan radikal polimerizasyon mekanizması üzerinden yürümektedir. Başlatıcı polimerik radikal, iniferter uç grubunun ultrasonik olarak bölünmesi ile oluşur.

Polimerizasyon derecesi (DP) reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak artar. Ultrasonik aydınlatma boyunca, polimer zinciri ve polimerik iniferterin uç grubu arasındaki zayıf bağ bölünür, büyüyen bir zincir ve kararlı bir radikal üretilir. Sürekli ultrasonik aydınlatma ile bu bölünme, çoğalma ve yeniden birleşme prosesi tekrarlanır.

c) *Termal ve Redoks Sistemler*: Otsu ve Tazaki [53] fenil azotrifenilmetan tipi bileşiklerin termal iniferter olarak kullanılabileceklerini göstermişlerdir. Fenil radikali polimerizasyonu başlatırken, kararlı trifenilmetil (tritol) radikali yalnızca büyüyen zinciri sonlandırır. Isıtma işlemi boyunca tritol uç gruba sahip polimer geri dönüşümlü olarak bölünmeye uğrar. Elde edilen polimerin molekül ağırlığı dönüşüm ile doğru orantılı olarak artmaktadır.



Tritol uç gruba sahip polimer, bir sonraki aşamada blok kopolimer eldesi için makroiniter olarak kullanılmıştır.



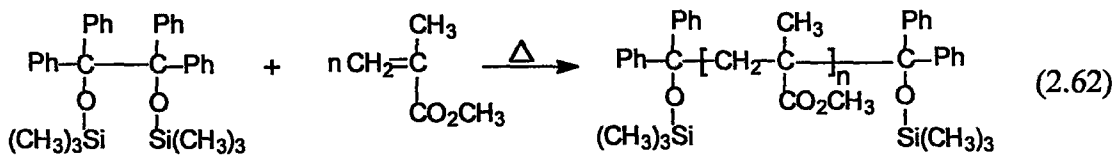
Ayrıca silil pinakol eter ve hacimli grupların bağlı olduğu ethan gibi bileşiklerde termal iniferter olarak kullanılmıştır. Tetrafeniletan bileşiğinde olduğu gibi, sterik olarak engelli C-C tekli bağı termal olarak kolayca tritil radikallerini vermek üzere parçalanır. Çeşitli tetrafeniletan bileşiklerinin MMA ve St için başlatıcı karakteristikleri Bledzki ve Braun [54] tarafından incelenmiştir. Bu bileşikler ısısal olarak parçalandığında oluşan iki difenil metil radikali ya monomer molekülü yada büyüyen zincir ile birleşir. Birinci aşamada, birincil sonlanma reaksiyonu ile her iki ucunda difenil grubu taşıyan oligomerler oluşur.



X=OPh, CN

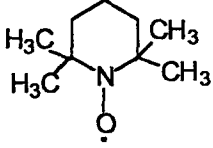
İkinci aşamada, başlatıcı miktarının yaklaşık hepsi tükenir ve oluşan oligomerler, birincil sonlanma reaksiyonu ile oluşan C-C bağının termal bozunması sonucunda polimerizasyonu başlatırlar.

Benzpinakolün bistrilalkil silileter türevleri de hem başlatıcı hemde sonlanma vasıtası olarak davranmaktadırlar.



2.3.1.3. Kararlı Serbest Radikal Varlığında Yaşayan Radikal Polimerizasyon

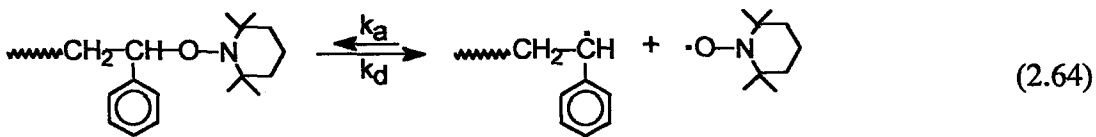
2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) gibi kararlı nitroksil radikallerinin polimerizasyon önleyici olarak kullanıldığı bilinmektedir.



TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoksi) (2.63)

Çeşitli vinil monomerlerin radikal polimerizasyonu için nitroksil radikalleri ve alkoksi aminlerin ilk kullanımı Solomon ve Rizzardo [42] tarafından bildirilmiştir, fakat elde edilen polimerler oligomer şeklinde veya düşük molekül ağırlığına sahiptir.

Georges ve grubu [55], TEMPO varlığında stiren polimerizasyonu ile istenilen özellikte ve düşük molekül ağırlık dağılımına sahip polimerler sentezlemişlerdir. Alkoksi aminler ile stiren polimerizasyonunun başlatılması şu üç yolla sağlanır. Birincisi, Rizzardo ve Solomon'un çalışmalarına benzer olarak istenilen özellikte alkoksi amin oluşturulmasıdır. İkinci olarak, nitroksil radikalleri ile diazo bileşikler veya peroksitler kullanılarak alkoksi aminler hazırlanmaktadır. Bu durumda radikal tutucu konsantrasyonunun daha fazla olması önemlidir. Üçüncü yol ise ısısal olarak kendiliğinden başlayan polimerizasyon sırasında nitroksil radikalleri varlığında alkoksi amin elde edilmesidir.



Bu proses kendiliğinden başlama ve kararlı serbest radikal (Stable Free Radical-SFR) ile polimer radikalın geri dönüşümlü sonlanması şeklinde gerçekleşir [56]. Mekanizma TEMPO uç gruba sahip yapının polimerik radikal ve kararlı serbest radikal (TEMPO)'yu vermek üzere reversibl homolitik bölünmesini içerir. Bu polimerizasyon sistemi monomer, monomer karışımı, serbest radikal başlatıcı, kararlı serbest radikal (SFR) varlığında yüksek sıcaklıkta gerçekleşir.

ESR çalışmaları % 75 polimerizasyon dönüşümü için 100 zincirde yalnızca 2 tane tersinir olmayan sonlanma olduğunu göstermiştir. Bir başka deyişle 100 zincirin sadece ikisi TEMPO fonksiyonuna sahiptir [57].

TEMPO ile yaşanan radikal polimerizasyon yöntemi, stiren monomeri için daha uygundur. (Metil) akrilatlar ve diğer polar monomerlerin polimerizasyonunda etkin olarak kullanılamamaktadır.

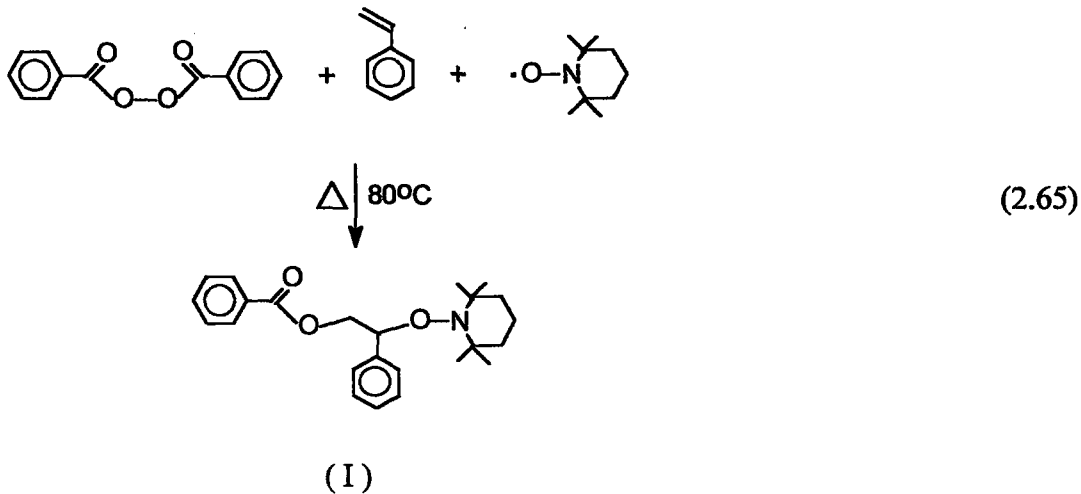
Alkoksini aminlerin C-O bağının homolitik bölünme hızı polar, sterik ve elektronik faktörlere bağlıdır. Bunlardan en önemlisi nitroksilin yapısı ve bölünme sonucunda karbon merkezli radikal oluşumudur. Primer alkoksini radikalleri MMA polimerizasyonu için sekonder ve tersiyer alkoksini aminlere göre daha seçicidir. Sekonder ve tersiyer alkoksini radikaller daha büyük oranda H abstraksiyonu yaparlar. Nitroksid radikali veya oluşan radikal heteroatom içeriyorsa (F, S, CN) polar etkiler önemli rol oynar.

Kararlı nitroksil radikali varlığında BPO ile St polimerizasyonu argon atmosferinde, 95 °C'de 3.5 saat ve takiben 125 °C'de 69 saat ısıtılarak gerçekleştirilmiş ve 1.26 gibi düşük molekül ağırlık dağılımına sahip polimerler elde edilmiştir. Polimerizasyon yüksek dönüşümlerde bile düşük molekül ağırlık dağılımı göstermektedir. Benzer sonuçlar 125 °C ve 150 °C arasındaki daha yüksek sıcaklıklarda da elde edilmiştir.

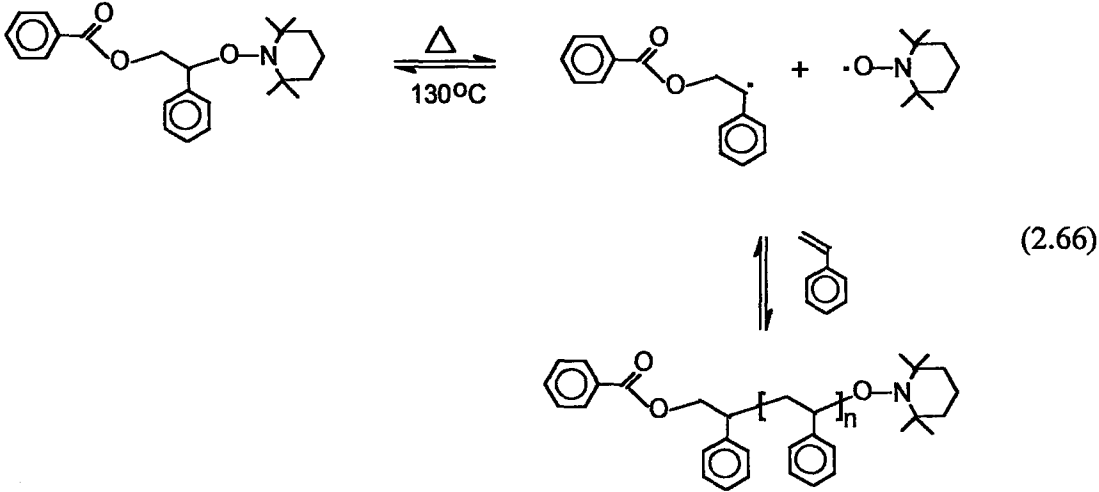
TEMPO varlığında BPO ile butadien ve St'in kopolimerizasyonunda 1.36 molekül ağırlık dağılımına sahip kopolimer ele geçmiştir. TEMPO'nun olmadığı aynı polimerizasyon sisteminde ise polidispersite 4.21 olarak bulunmuştur [42].

İniferter sistem ile karşılaştırıldığında, nitroksitlerin kullanımının polimerizasyonu başlatmak için değil inhibite etmek için avantaj sağladığı görülmüştür. Kararlı radikaller, yeni bir polimer zinciri başlatamazlar.

Hawker tarafından unimoleküler bir başlatıcı, (I), sentezlenmiştir [58].



(I) ve St karışımı 130 °C’de 72 saat ısıtıldığında molekül ağırlığı 13 000 ve molekül ağırlık dağılımı 1.1 olan polistiren sentezlenmiştir. Molekül ağırlığı başlatıcı/monomer oranı ile ayarlanmış ve her iki zincir ucu, başlatıcıdan türetilmiştir.

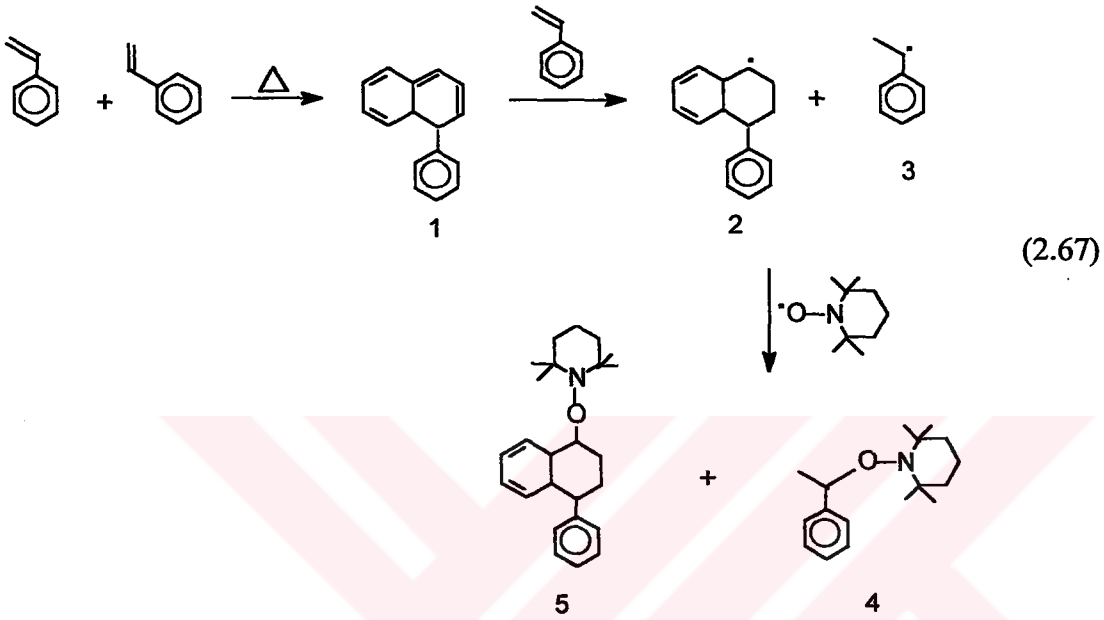


TEMPO ve BPO’in molar oranları hem polimerizasyon hızını hemde molekül ağırlık dağılımını etkiler. Yüksek TEMPO/BPO oranında daha yavaş reaksiyon fakat daha düşük molekül ağırlık dağılımı elde edilmiştir. Nitroksidin büyüyen zincire bağlanma etkinliği (germination efficiency), nitroksil ve başlatıcı miktarına bağlıdır. Başlama sırasında aşırı miktardaki nitroksid miktarı germination etkinliğini artırır. Genellikle başlatıcı/nitroksid oranı St/TEMPO/BPO sistemi için 1.3/1 ve 1.1/1 olarak kullanılır. Stiren sistemi için başlatıcıya göre az miktarda nitroksid kullanıldığında tamamıyla yaşayan polimerizasyon gerçekleşmez. Stirenin kendiliğinden polimerizasyonu nitroksid ve başlatıcı olmadan gerçekleştirildiğinde, 3 saat otopolimerizasyon sonunda % 43 dönüşüm, 315 000 molekül ağırlığı ve 2,0 polidispersiteye sahip polimer ele geçmiştir. 0.5/1 TEMPO/BPO oranı kullanılan SFRP sonunda %73 dönüşüm, 27500 molekül ağırlığı ve 1.5 polidispersiteye sahip polimerler elde edilmiştir. St ve BPO karışımı 135 °C’de 30 dakika gibi kısa bir sürede çok viskoz hale gelmiştir. Oluşan polimerler 3.45 molekül ağırlık dağılımına sahiptir. Bu deneyler, küçük miktardaki nitroksid konsantrasyonunda bile TEMPO’nun büyük bir etkinliği olduğunu göstermiştir [59].

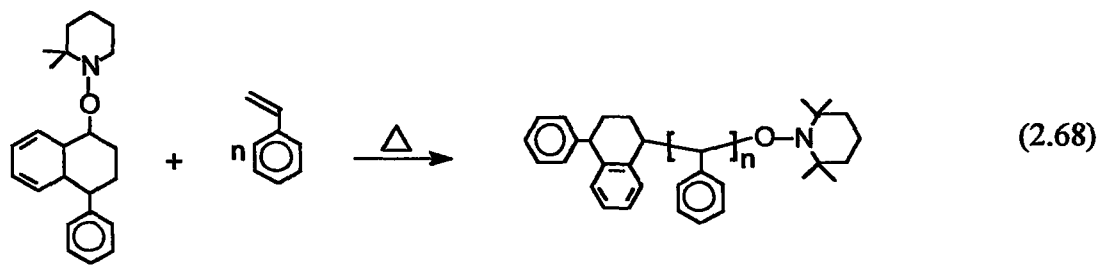
Stiren ve stiren türevlerinin ısısal kendiliğinden polimerizasyonu (100 °C’nin üzerinde) 1839’dan beri bilinmektedir. Stiren monomerinden kendiliğinden radikal oluşumu için kabul edilen en yaygın mekanizma, ilk olarak 1968’de Mayo tarafından

ileri sürülmüştür. Bu mekanizma, iki stiren molekülü arasındaki [4+2] Diels-Alder reaksiyonunu içerir ve aromatik olmayan Mayo ürünü verir (1).

Normal termal koşullar altında 2 ve 3 kontrolsüz polimerizasyon verir. Stiren ve türevleri veya stiren/metil(metakrilat) monomer karışımının kararlı serbest radikal varlığında polimerizasyonu, yaşayan polimerizasyon özellikleri göstermiştir.



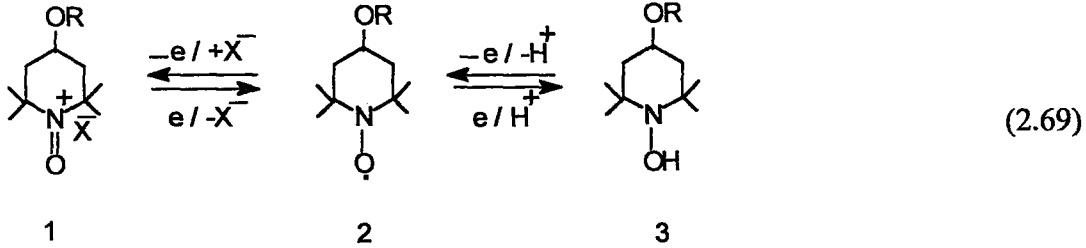
4 ve 5 ürünleri izole edilip saflaştırıldıktan sonra, düşük molekül ağırlık dağılımı ve kontrollü molekül ağırlığına sahip polimer eldesi için bu ürünlerin oldukça etkili başlatıcılar olduğu görülmüştür.



Polimerizasyon hızını artırmak ve stirenin kendiliğinden polimerizasyonunu önlemek için güçlü organik asitler kullanılır [60]. Camfor sülfonik asit (CSA) gibi organik asitler ile TEMPO konsantrasyonu azaltılır. Düşük nitroksil konsantrasyonu, büyüyen zincir ile dormant (uyuyan) polimer arasındaki dengeyi etkiler, aktif merkez sayısı ve dolayısıyla polimerizasyon hızı artar. Bu etki, dormant merkezdeki C-O bağının protonlanması ile açıklanabilir. Benzer şekilde polimerizasyon hızının artırılması CSA olmadan, başlatıcı nitroksil konsantrasyonu azaltılarak da yapılır.

Ancak CSA varlığında hem daha düşük molekül ağırlık dağılımı hemde daha hızlı polimerizasyon elde edilmektedir.

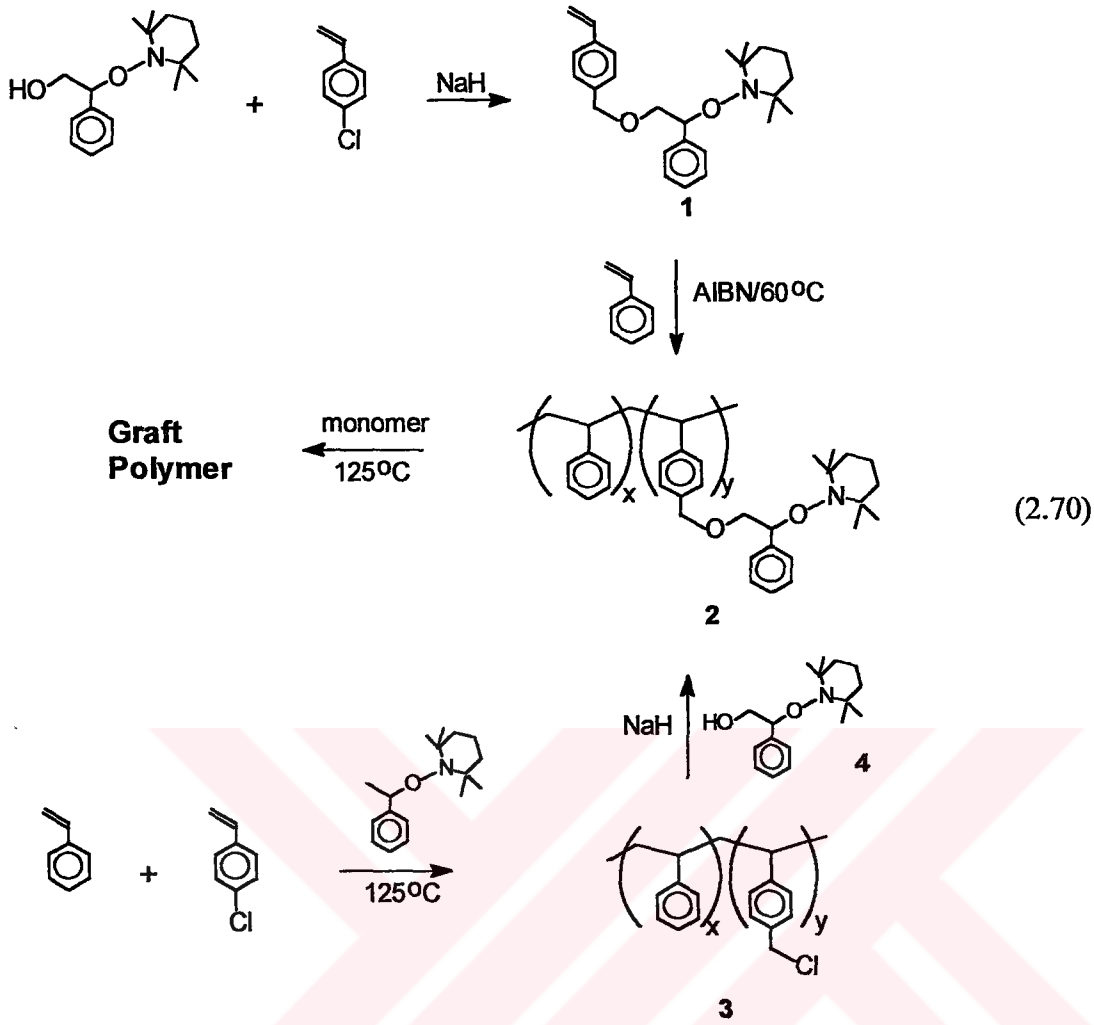
Nitroksil radikali ile yeni polimerik malzemelerin sentezi



Sterik engelli oxoamonyum tuzu (1-oxo-2,2,6,6-tetrametil piperidinyum tuzu), tersinir redoks reaksiyon sistemiyle 4-metoksi-2,2,6,6- tetrametil piperidin-1-oksil (MTEMPO) ve hidroksil amine dönüşebilir. Primer ve sekonder monoalkoller 1 tarafından, aldehit ve ketonlara yükseltgenebilir. Ayrıca düşük nükleofiliteye sahip eş anyon ile birlikte vinil eter gibi elektronca zengin olefinlerin polimerizasyonunu başlatabilir ve N-O-C uç gruba sahip polimerler elde edilebilir. N-O-C sonlu polimerler ise blok kopolimerizasyon için başlatıcı olarak kullanılabilir [61].

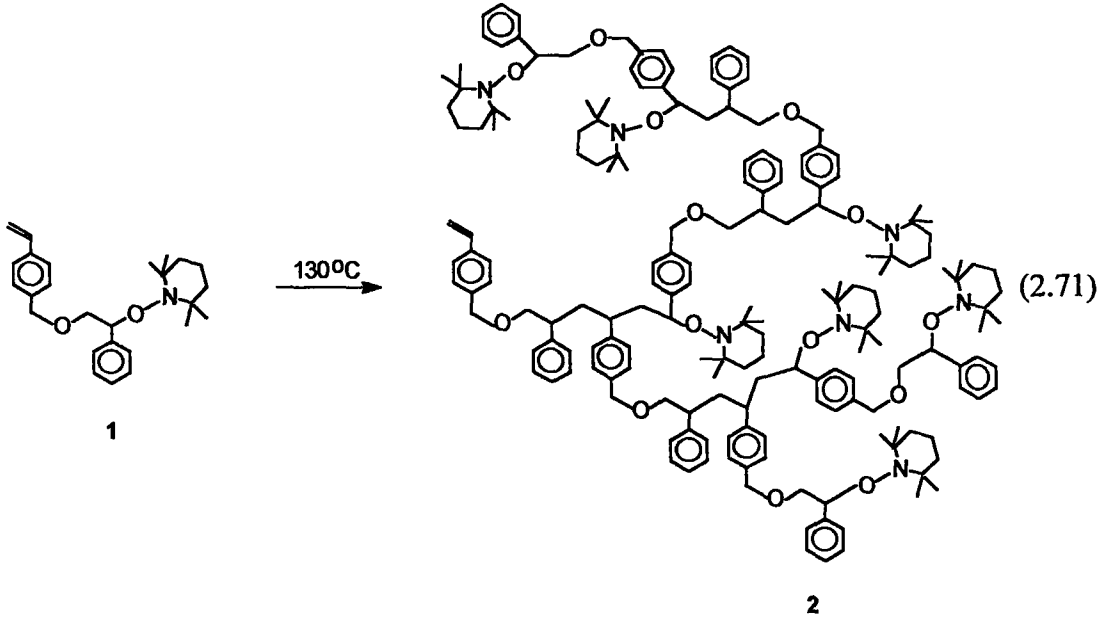
Nitroksit ortamlı yaşayan radikal polimerizasyon prosedürü dallanmış polimer sentezi için pek çok strateji geliştirilmesine imkan vermektedir. Bu dallanmış makromoleküler yapılar graft kopolimerden çok yüksek dallanmış makromoleküler yapılar ve dendritik lineer blok kopolimerlere kadar değişmektedir.

St ve *p*-klorometilstiren karışımı 1 başlatıcısı kullanılarak polimerleştirilir ve klorometil grubu içeren kopolimer elde edilir (2.70). 3 ve hidroksi fonksiyonlu alkoksi aminin, 4, sodyum tuzu ile reaksiyonu polimerik başlatıcı 2'yi verir. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı yaşayan radikal polimerizasyon yöntemiyle kontrol edilebilmektedir [62].

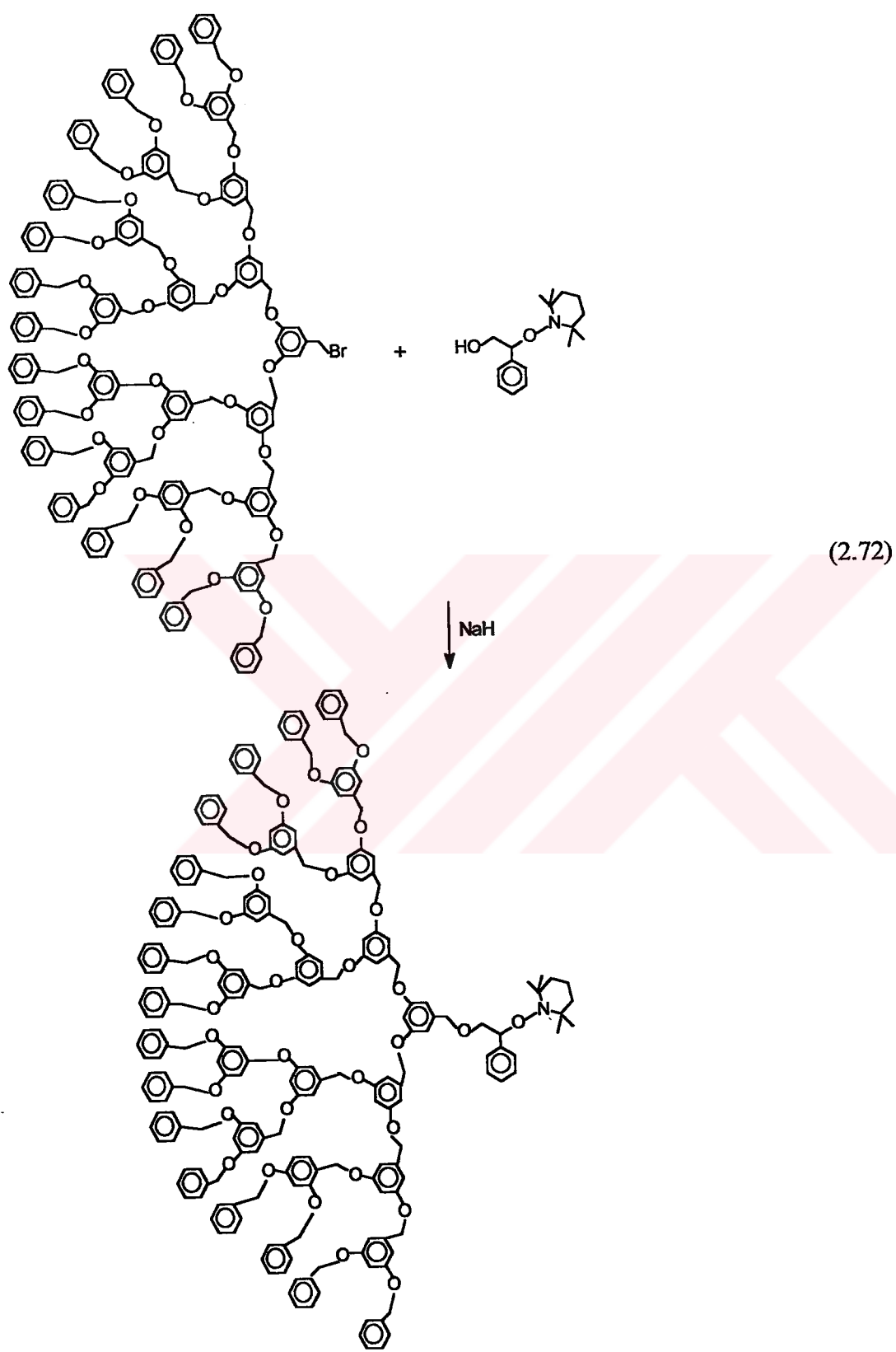


Ayrıca, hem vinil grubuna hemde TEMPO fonksiyonuna sahip başlatıcı alkoksi amin (1), çok dallanmış makromolekül sentezinde kullanılmıştır (2.171). 130 °C'deki 1'in polimerizasyonu ile elde edilen dallanmış yapı NMR ve IR ile doğrulanmıştır. Çözünebilir ve çapraz bağ içermeyen bir yapı elde edilmiştir.

Alkoksi amin gruplarına sahip 2, zincir büyüme başlatabilir ve dallanmış çekirdeğe sahip yıldız polimer elde edilebilir [63]. Alternatif olarak vinil grubuna sahip 2, bir diğer vinil monomeri ile kopolimerleştirilir ve rastgele dallanmış makromoleküler yapı içeren kopolimer sentezlenebilir.

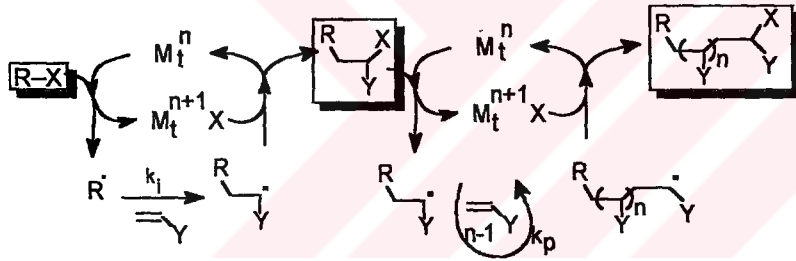


Bir diğ er ç alışmada, TEMPO fonksiyonuna sahip dendrimer sentezlenmiştir. Bromometil grubu içeren dendritik lineer polieter makromolekül ile alkoksiaminin, (1), NaH varlığında reaksiyonu sonucu dendritik başlatıcı elde edilmiştir (2.172) [64].

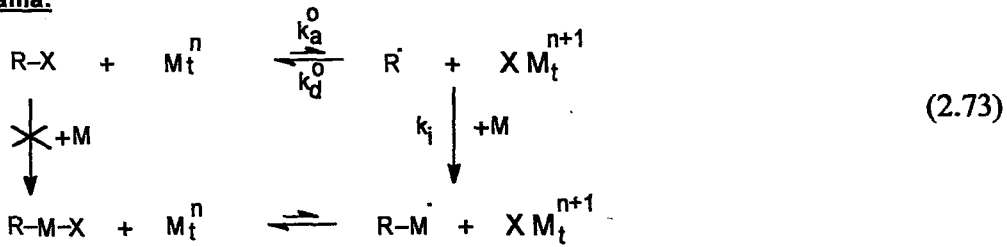


2.3.1.5. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

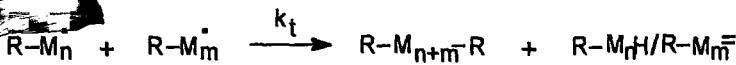
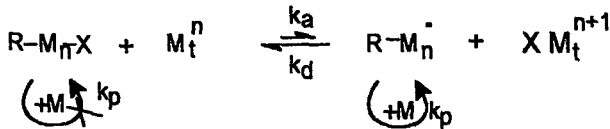
Son yıllara kadar, katılma ve substitüsyon ürünlerinin düşük verimle elde edilmesine neden olan sonlanma reaksiyonları yüzünden, radikal reaksiyonlar organik sentezlerde sınırlı olarak uygulama alanı bulmuştur. Radikal reaksiyonların önemi, sonlanma reaksiyonlarını en aza indiren ve ortamdaki radikalın sabit konsantrasyonunun azaltılmasında kullanılabilen kararlı radikallerin keşfinden sonra önem kazanmıştır. Bu konuda kullanılan en etkili methodlardan biri atom transfer radikal addition (ATRA)- atom transfer radikal katılmadır. ATRA, organik halojenden geçiş metal kompleksine atom transferi ile oluşan radikalın, bir alkene katılması ve geçiş metalinden sonuç radikale geri transferi şeklinde gerçekleşir. ATRA'da metal katalizör olarak genellikle bakır(I) halojenür (Ni, Pd, Ru, Fe) ve 2,2'-bipridil kompleksi kullanılır. ATRA'da yalnızca bir katılma aşaması vardır. Eğer birden fazla katılma aşaması mümkün olursa atom transfer katılma, atom transfer radikal polimerizasyonuna (ATRP) dönüştürülebilir. ATRA'dan uyarlanan ATRP'nin genel mekanizması (2.73)'de gösterilmiştir.



Başlama:

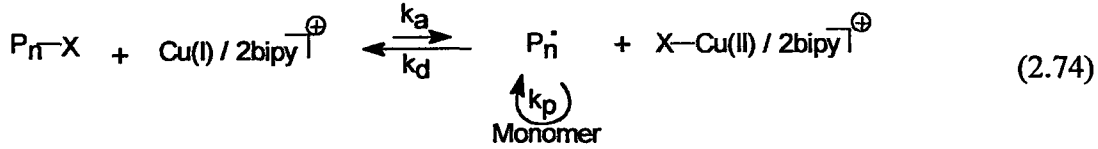


Çoğalma:



a) ATRP'nin Kinetik ve mekanizması

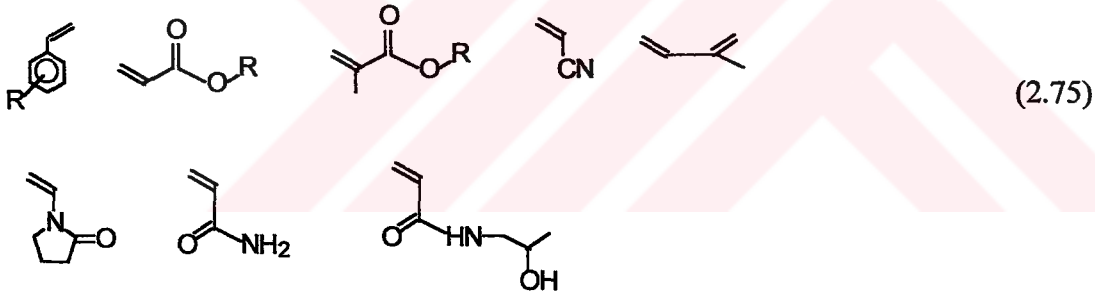
ATRP, Cu(I), Co, Rh, Fe,.../Ligand sistemi ile katalizlenen yaşayan radikal polimerizasyon sistemlerinden biridir. Organik halojen ile Cu(I) tuzları gibi geçiş metali arasındaki redoks reaksiyonu yoluyla karbon-halojen bağının geri dönüşümlü homolitik bölünmesini içerir [65].



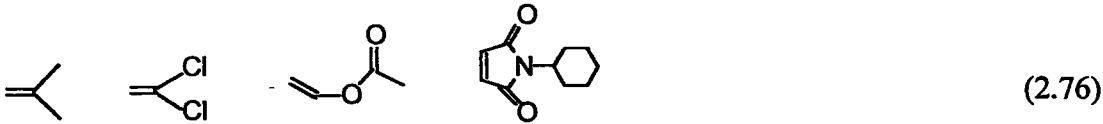
Bakır kompleksli ATRP sistemleri, stiren, akrilat, metakrilat, akrilonitril, izopren, akrilamid ve diğer bazı monomerlerin kontrollü/yaşayan (ko)polimerizasyonu için başarılı olarak kullanılmaktadır.

ATRP yöntemiyle polimerleşebilen veya kopolimerleşebilen monomerler:

Homo & Kopolimerizasyon

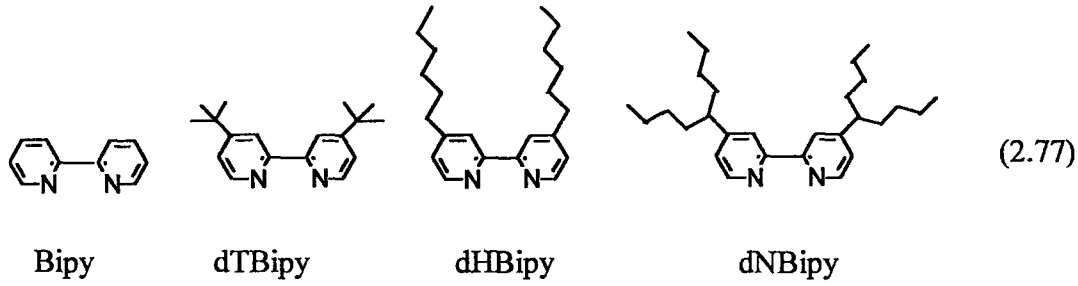


Yalnızca kopolimerizasyon:

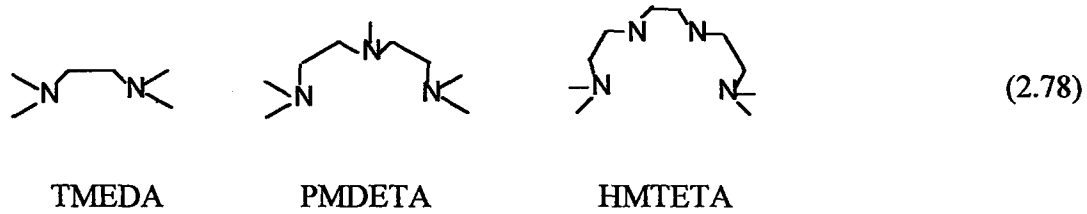


Başlatıcı ve bakır(I) halojenürdeki her iki halojen atomunun aynı olması gerekmez. ATRP için en çok kullanılan ligandlar 2,2'-bipridin [66] türevleri veya basit amin ligandlarıdır [67].

Pridin türevi olan ligandlar:



Basit amin ligandlar:



Katalizör büyüyen zincirle reaksiyona girmediği için ATRP hem homojen [(4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipridin)-dNBipy] hemde heterojen [2,2'-bipridin-bipy] sistemin her ikisinde de benzer davranış gösterir. Bipridin ligandın 4,4' pozisyonundaki uzun alkil zincirleri, bakır kompleksinin çözünürlüğü için gereklidir. 2,2' bipridin ile Cu(I) halojenür kompleksinin ise benzer şartlarda çözünürlüğü yoktur [68].

Yavaş deaktivasyon ve katalizör konsantrasyonunun düşük olmasından dolayı heterojen sistemde daha yüksek molekül ağırlık dağılımı bulunmuştur. Buna rağmen iki sistem arasındaki fark fazla değildir. Örneğin stirenin kütle polimerizasyonunda 0.5 mol % CuBr / 2 dNBipy'in kullanıldığı homojen sistemde molekül ağırlık dağılımı 1.1 iken 0.5 mol % CuBr / 2 bipy'in kullanıldığı heterojen sistemde polidispersite 1.3 olarak bulunmuştur.

ATRP için hız denklemi, sonlanmanın katkısının ihmal edilmesi, başlama aşamasında başlatıcı moleküllerinin tamamen tükendiğinin farzedilmesi ve düşük molekül ağırlık dağılımı eldesi için gerekli şart olan hızlı dengeye ulaşmanın kullanılması ile (2.79)'de türetilmiştir.

$$R_p = k_{app} [M] = k_p [P^*] [M] = k_p K_{eq} [In] \frac{[Cu(I)]}{[Cu(II)X]} [M]$$

$$K_{eq} = \frac{k_{act}}{k_{deact}} = \frac{[P^*][Cu(II)X]}{[Cu(I)][PX]} \quad (2.79)$$

Homojen kataliz sistemlerinin kullanıldığı polimerizasyon reaksiyonlarının kinetik çalışmaları sonuçları, polimerizasyon hızının monomer, başlatıcı (alkil halojenür) ve Cu(I) kompleks konsantrasyonuna göre birinci dereceden olduğunu göstermiştir [69].

Polimerizasyonun ve sonuç polimerin kontrolü, yalnızca büyüyen radikal konsantrasyonuna değil aynı zamanda büyüme ve deaktivasyon hızlarına da bağlıdır. Eğer deaktivasyon prosesi olmuyor veya çok yavaşsa ($k_p \gg k_d$), ATRP bilinen redoks başlatılmış radikal polimerizasyonu haline dönüşür, transfer ve sonlanma reaksiyonları olabilir. Prosesin kontrolünün iyi sağlanması için, her aktivasyon aşamasında bir veya birkaç monomer ünitesinin katılması istenir. Sistemin molekül ağırlık dağılımı aşağıdaki eşitlikte gösterilmiştir.

$$M_w / M_n = 1 + \left(\frac{k_p [RX]_0}{k_d [XCu^{II}]_p} \right) (2 - 1) \quad (2.80)$$

p: polimerizasyon verimi

[RX]₀: Fonksiyonel polimer zincirlerinin konsantrasyonu

[XCu^{II}]: Deaktivatör konsantrasyonu

p=1 olduğunda yani %100 verime ulaşıldığında bu eşitlikten yararlanılarak aşağıdaki sonuçlar söylenebilir:

a) Daha kısa polimer zincirleri için daha yüksek molekül ağırlık dağılımı elde edilir. Çünkü kısa polimer zinciri daha az aktivasyon-deaktivasyon aşaması içerir, dolayısıyla daha az kontrol sağlanır.

b) k_p/k_{deact} oranı yüksekse daha yüksek molekül ağırlık dağılımı elde edilir. Akrilatların k_p değeri stireninkinden daha büyük olduğu için akrilatların polimerizasyonunda stirene göre daha yüksek molekül ağırlık dağılımı elde edilir.

c) Sonuç molekül ağırlık dağılımı deaktivatör konsantrasyonu arttıkça azalır.

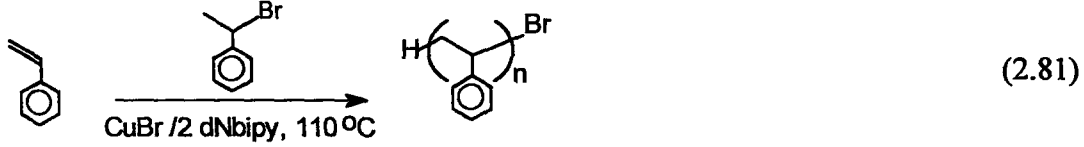
ATRP çok komponentli bir başlatıcı sistemidir. Bütün bileşenlerin konsantrasyonu ve yapısı polimerizasyon hızını ve sonuç polimerin özelliklerini etkiler.

b) ATRP'deki Reaksiyon Koşulları ve Bileşenlerin Rollerini

A. Monomer: Stiren, akrilatlar, metakrilatlar, akrilonitril ve dienler gibi pek çok vinil monomeri ATRP için kullanılabilir. Büyüme hız sabitinin düşük olmasından

dolayısı ile etilen, α -olefinler, vinil klorür ve vinil asetat gibi monomerler ise sadece kopolimerleştirilebilirler.

Stiren: Stirenin ATRP'ü genellikle halojen olarak brom kullanıldığında 110 °C, klor kullanıldığında ise 130 °C'de gerçekleştirilir. Başlatıcı olarak ise çoğunlukla 1-feniletill halojenür kullanılır [70,71].



Ayrıca benzilik, allilik halojenürler, α -bromoesterler, çoklu halojene sahip alkanlar ve arensülfonil klorürler gibi çeşitli bileşiklerde başlatıcı olarak kullanılmıştır. Stirenin ATRP'ü için çözücü kullanılabilir, fakat çözücüye bağlı olarak halojen uç grubun kararlılığının etkilendiği görülmüştür. Bu yüzden polar olmayan çözücüler önerilir.

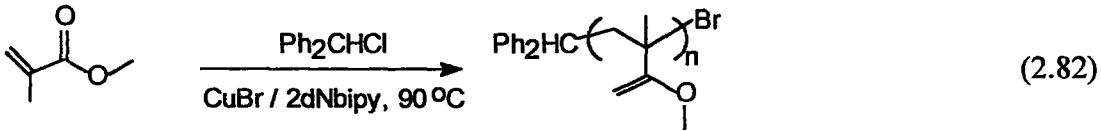
Molekül ağırlığı 1000-90000 arasında, istenilen özellikte polistiren hazırlanabilir. Molekül ağırlık dağılımı ise molekül ağırlığı 1000 ile 30000 arasında (M_w/M_n)<1.1, 30000 üzerinde ise $1.1 < M_w/M_n < 1.5$ 'dir. Stiren türevleri, ATRP ile kontrollü olarak polimerleştirilebilir, ancak monomer yapısı ile ilgili bazı sınırlamalar vardır. Örneğin *p*-metoksistirenin polimerizasyonunda yan reaksiyonlar meydana gelir. Karbon-halojen bağı homolitik olarak bölünebileceği gibi heterolitik olarak da bölünebilir. Alternatif olarak, elektronca zengin büyüyen radikal bakır katalizör tarafından uygun katyona yükseltgenebilir. Genellikle elektron çekici grublara sahip stiren, daha hızlı polimerleşebilir [72].

Brom halojenürlü 110 °C'deki stirenin kütle polimerizasyonunda elde edilen hız sabiti $k=1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($[CuBr]_0 = [dNbipy]_0/2 = [1-PEBr]_0 = 0.087 \text{ M}$)'dir. Bilinen büyüme hız sabiti ($k_p=1.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 110 °C'de) kullanılarak, büyüyen radikal konsantrasyonu: $[P^*]=1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ hesaplanabilir.

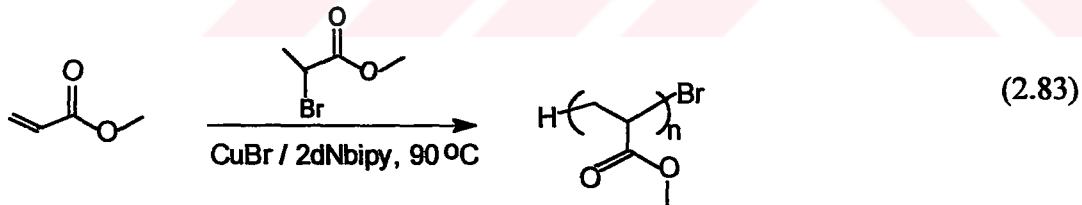
Metil Metakrilat: Metil metakrilatın ATRP için standart şartlar, daha az bakır (I) kullanılması ve polimerizasyonun 90 °C'de gerçekleştirilmesi dışında stiren polimerizasyonu ile benzerdir [73]. MMA için büyüme hızı ($k_p=1.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 90 °C) stiren radikalının büyüme hızından ($k_p=8.95 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 90 °C) daha büyüktür.

Başlama hızı büyüme hızından çok daha büyük olduğu için MMA'ın ATRP'da kullanılan en iyi başlatıcılar p-toluensulfonil klorür, 2-bromo-2-metil malonat ve benzhidril klorürdür.

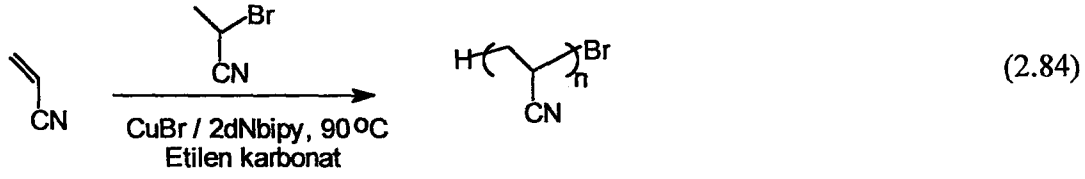
Molekül ağırlığı 1000 ile 180000 arasında istenilen özellikte polimetil metakrilat hazırlanabilir. Molekül ağırlık dağılımı ise molekül ağırlığı 1000 ile 90000 arasında ($M_w/M_n < 1.1$, 90000 üzerinde ise $1.1 < M_w/M_n < 1.5$ arasındadır.



Metil Akrilat: Metil metakrilatın ATRP için standart şartlar, polimerizasyonun 90°C'de gerçekleştirilmesi dışında stiren polimerizasyonu ile benzerdir [74]. Polimer uç grubunun homoloğu olduğu için genellikle başlatıcı olarak alkil bromopropionat kullanılır. 1.1'den az molekül ağırlık dağılımına sahip istenilen özellikteki poli(metil akrilat) 1000-80 000 molekül ağırlığı aralığında hazırlanabilir. 90 000'in üzerinde molekül ağırlık dağılımı 1.3 civarındadır. Alkol, epoksid, vinil grupları ve primer, sekonder, tersiyer alkil gruplarına sahip akrilatlarla ATRP yöntemi başarılı bir şekilde uygulanmıştır.



Akrilonitril: Akrilonitrilin ATRP için çözücü kullanılması gereklidir, çünkü poliakrilonitril kendi monomerinde çözünmez. Bu yüzden akrilonitril % 33 etilen karbonat çözeltisi içinde % 0.1 mol 2-bromopropionitril başlatıcı ve % 0.01-0.05 mol bakır (I) katalizör kullanılarak polimerleştirilebilir. Polimer uç grubunun homoloğu olduğu için genellikle başlatıcı olarak α -halopropionitril kullanılır. 1.05'den az molekül ağırlık dağılımına sahip istenilen özellikteki poliakrilonitril 1000-10 000 molekül ağırlığı aralığında hazırlanabilir [75].



B. Alkil halojenür : ATRP’de polimerizasyon hızı, (R-X) başlatıcı konsantrasyonuna göre birinci derecedendir. X halojen grup, hızlı ve seçici bir şekilde büyüyen zincir ve geçiş-metal kompleksi arasında göç etmelidir. Bu dönüşüm için Brom ve Klor en uygun halojenlerdir. Alkil Florür de Flor-karbon bağı atom transferinin oluşması için oldukça güçlü bir bağdır. İyot ise iyi ayrılan grup olmasına rağmen yan reaksiyonlara neden olur [76] (I akrilatların polimerizasyonunda iyi çalışmasına rağmen, St polimerizasyonunda HI heterolitik eliminasyonuna neden olmaktadır). Ayrıca tiyosiyanatlar da akrilat ve stiren polimerizasyonunda başarılı olarak kullanılmıştır. İyi bir başlatıcı seçimi için başlama hız sabitinin $k_i.K_o$ (k_i , başlatıcı radikalın alkene katılma hız sabiti ve K_o , başlatıcı merkezlerin atom transfer denge sabiti) çoğalma hız sabitine $k_p.K_{eq}$ (K_{eq} dormant zincir için atom transfer denge sabiti) oranı göz önüne alınmalıdır. Eğer $k_i.K_o$, $k_p.K_{eq}$ ’den küçük ise başlama aşaması polimerizasyon boyunca tamamlanamaz ve molekül ağırlığı ile molekül ağırlık dağılımı çok yüksek olur.

Başlatıcıdaki alkil grubun yapısı, R, polimer uç grubu ile benzer yapıda olmalıdır. Örneğin, 1-feniletıl türevleri polistiren zincir ucu, α -halopropionatlar akrilat uç grubu ile benzerdir. Başlatıcı seçimi polimer zincir ucu ile yapısal olarak ilgili değildir. Örneğin alkil 2-kloroizobutirat ve arensülfonil klorür, stiren, alkil akrilat ve alkil metakrilatın ATRP için iyi başlatıcılarıdır, fakat kloroasetat, 2-kloropropionat ve 1-feniletıl klorür MMA polimerizasyonu için zayıf başlatıcı özelliği gösterirler. Genelde α karbonunda aril, karbonil veya alkil grubu taşıyan alkil halojenürler, ATRP başlatıcısı olarak kullanılabilir. Çoklu halojenli bileşikler (CCl_4 ve $CHCl_3$) ile N-X, S-X ve O-X gibi zayıf R-X bağına sahip bileşikler de ATRP başlatıcısı olarak davranırlar [70,71]. Küçük moleküllerde olduğu gibi polimerik alkil halojenür başlatıcılar kullanılarak graft ve blok kopolimerlerde elde edilebilir. Başlatıcı radikallerin kararlılığında önemlidir, örneğin tritil halojenür ATRP için uygun başlatıcı değildir.

ATRP için başlatıcı seçilirken önemli bir faktörde, R'de bağlı olan gruplara, X'in nükleofilitesine, geçiş-metal kompleksinin Lewis asitliğine, çözücü ve polimerizasyon sıcaklığına bağlı olarak R-X bağının homolitik olarak bölündüğü gibi heterolitik olarak da bölünebileceğidir.

Başlatıcının etkinliğini artırmak birkaç yolla mümkündür. Birincisi ligand değişimini içerir. Benzil klorür başlatıcı ve CuBr/2dNbpy katalizör sistemi ile başlatılmış MMA polimerizasyonunda elde edilen molekül ağırlığı tahmin edilenden 10 kere daha fazladır ve $M_w/M_n=3.2$ ' dir. Diğer yandan benzil bromür başlatıcı ile CuCl/2dNbpy katalizör sistemi için molekül ağırlığı tahmin edilen değerle büyük bir uyum içindedir ve molekül ağırlık dağılımı ($M_w/M_n=1.3$) oldukça düşüktür. Bu alkil bromürün, başlama aşamasında alkil klorürden daha kolay aktive olmasındandır [72].

Başlatıcı etkinliğini artırmak için ikinci yol reaksiyon karışımına başlatıcıyı yavaşça ilave etmektir. Benzil klorür MMA polimerizasyonunun başında hızlıca ilave edildiği zaman yavaş polimerizasyon gözleniyor. Düşük molekül ağırlık dağılımı ($M_w/M_n=1.1$) ve molekül ağırlığı ile dönüşümün lineer olmasına rağmen, molekül ağırlığı tahmin edilenden daha yüksek olarak bulunmuştur. Bunun sebebi başlama aşamasındaki denge sabitinin çok büyük olması ve benzil radikalinin polimerizasyonu başlatması yerine bir başka benzil radikali ile reaksiyona girmeyi tercih etmesidir. Beş dakikadan daha az bir sürede yaklaşık olarak % 40 oranında 1,1,2,2,-tetrafeniletan oluşmaktadır. Alkil halojenür çözeltisi (R-Cl) 10 dakikanın üzerinde bir sürede yavaşça ilave edilirse, bu sistem kontrollü polimerizasyona dönüştürülebilir. Oluşan radikal konsantrasyonu büyük oranda azaltılır.

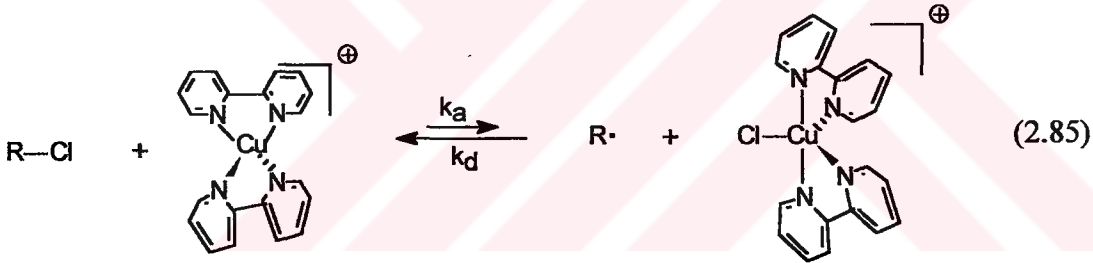
Başlatıcı etkinliğini artırmak için üçüncü yol, yavaş katalizör ilavesidir. Bu, Cu(I) merkezler ile malonat veya trikloroetil radikalleri gibi güçlü elektron çekici grupları olan organik radikaller arasında oluşan elektron transferi reaksiyonu ile ilgilidir. Büyük miktardaki Cu(I) varlığında, malonat veya CCl_3 radikalleri kolayca anyona indirgenebilir. Oysa katalizör çözeltisi monomer ve başlatıcıyı içeren reaksiyon karışımına yavaşça ilave edilirse, istenilen özellikte polistiren eldesi ile polimerizasyon gerçekleşir [72].

C. Geçiş Metali ve Ligandlar: Polimerizasyon hızı, CuX/2dNbipy konsantrasyonuna göre 1. derecedendir ve molekül ağırlığı CuX/2dNbipy konsantrasyonuna bağlı değildir. Bakır bromür ve dNbipy konsantrasyon oranının

optimum koşulu St ve akrilat polimerizasyonu için 1:2 olarak belirlenmiştir. Aynı oran CuPF₆ katalizörü varlığında MMA polimerizasyonu içinde bulunmuştur [72].

ATRP katalizörü seçerken veya dizayn ederken atom transfer dengesinin pozisyonu ve aktif ve dormant merkezler arasındaki dönüşüm reaksiyonu önemlidir. Atom transfer dengesinin yönü metal ve ligandın yapısına bağlıdır. Genellikle elektron verici gruplara sahip ligandlar metalin yükseltgenme aşamasını daha kararlı kılar ve polimerizasyonu hızlandırır. Başarılı bir metakrilat, stiren, akrilat ve akrilonitrilin ATRP için denge sabiti 10⁻⁶-10⁻¹⁰ değerleri arasında olmalıdır. Kontrollü/yaşayan polimerizasyon için yalnızca denge sabiti değeri değil aynı zamanda dormant ve aktif merkezler arasındaki dönüşüm reaksiyonu da önemlidir. Deaktivasyon aşaması veya bakır(II) kompleksi ile polimerik radikal arasındaki reaksiyon çok hızlı olmalıdır ($k_d \approx 10^{7+1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), aksi takdirde kontrollü polimerizasyon gerçekleşmez.

Cu(I)/bipy₂ katalizör sisteminin tetrahedral koordinasyon ve XCu(II)/bipy₂'in trigonal bipiramid yapısının X-ray'den çıkarılan basit resmi (2.85)'de gösterilmiştir.



D. Çözücü ve Diğer Reaktifler: ATRP genellikle kütle polimerizasyonu olarak gerçekleştirilir, fakat çözücü de kullanılabilir. Polimerizasyon için aynı miktarda reaktan kullanılsa bile, çözelti polimerizasyonu kütle polimerizasyonuna kıyasla, her bir komponentin konsantrasyonunun reaksiyon hızına olan etkisinden dolayı daha yavaştır.

Çözücü olarak benzen, *p*-dimetoksibenzen ve difenileter gibi polar olmayan çözücüler kullanıldığı gibi, etilen karbonat, propilen karbonat gibi polar çözücüler de kullanılmaktadır. Çözücü seçimi pek çok faktöre bağlıdır. İlk olarak, bazı çözücüler transfer sabitine bağlı olarak zincir transferine neden olur. İkinci olarak, katalizör sisteminin çözücü molekülleri ile çevrenmesi veya ligandın yerdeğiştirmesi gibi çözücü ile katalizör sistemi arasındaki etkileşimler düşünülmelidir. Örneğin halojen olarak bromun kullanıldığı stirenin DMF veya asetonitrildeki ATRP'ü daha yavaştır ve kütle veya polar olmayan çözücüdeki polimerizasyona göre molekül ağırlığı

kontrolünün daha az olduğu görülmüştür. Üçüncü olarak, polistiril halojen gibi bazı polimer uç grupları (110 °C-130 °C arasında) birçok polar çözücü içinde HX eliminasyonuna uğrayabilir veya solvolize olabilir [72].

E. Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi: ATRP'de çoğalma ve atom transfer denge sabitlerinin her ikisinde sıcaklığın artırılmasıyla büyüdüğünden gözlenen polimerizasyon hızı yüksektir. Çoğalma aşamasındaki aktivasyon enerjisi birleşme ve bölüşme ile sonlanma aşamasındakinden oldukça yüksektir. Dolayısıyla k_p/k_t oranı daha yüksektir ve bu yüzden yüksek sıcaklıkta daha iyi polimerizasyon kontrolü sağlanır. Fakat yüksek sıcaklıkta zincir transferi ve yan reaksiyonların oluşumu da daha hızlı olur. Bu yüzden her ATRP sistemi için monomer, katalizör sistemi ve istenen molekül ağırlığı gibi etkenlere bağlı olarak optimum sıcaklık bulunmalıdır.

Reaksiyon süresinin etkisinde oldukça önemlidir. Yüksek dönüşümlerde çoğalma hızı monomer konsantrasyonuna bağlı olarak çok yavaştır.

c) ATRP Yönteminin Yeni Malzemeler Hazırlanmasında Kullanımı

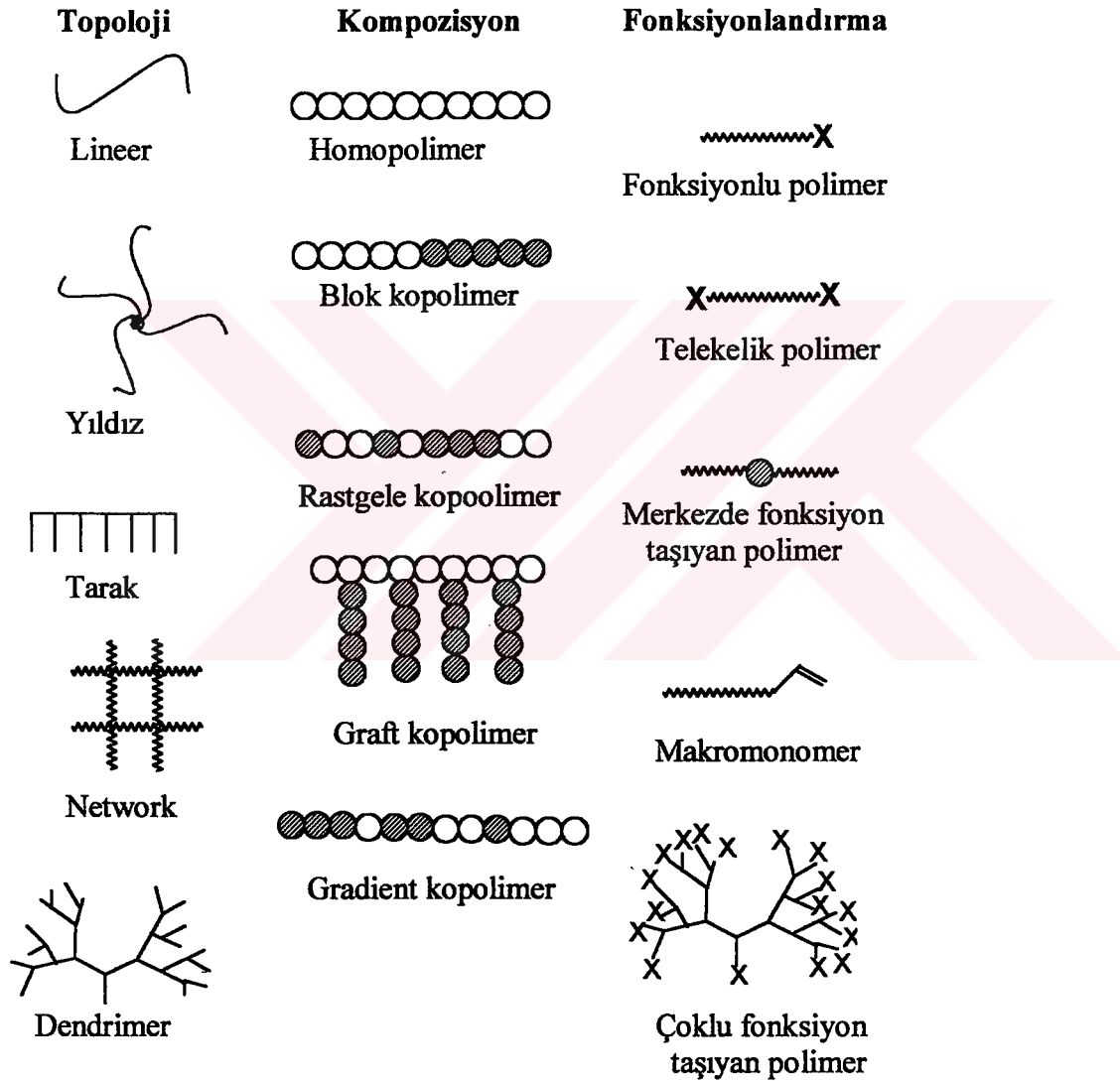
ATRP yöntemi karmaşık kompozisyona sahip, çeşitli fonksiyonel gruplar taşıyan yeni polimerik malzemelerin sentezinde kullanılmıştır.

Homopolimer: Atom transfer radikal polimerizasyonuna ait ilk makaleler stiren, metil metakrilat ve metil akrilat polimerizasyonunu içermektedir [77]. Daha sonra akrilonitril, çeşitli fonksiyona sahip akrilatlar, akrilamidler, metakrilamidler, N-vinilpirolidinon ve dienler [78] ATRP yöntemi ile başarılı bir şekilde polimerleştirilmiş ve düşük molekül ağırlık dağılımına sahip polimerler elde edilmiştir ($1.1 < M_w/M_n < 1.5$).

Blok Kopolimer: Diblok kopolimerler, ATRP yöntemi kullanılarak iki ayrı yolla sentez edilmiştir. İlk metod, iki monomerin polimerizasyon ortamına sıralı ilavesi ve ikinci yol elde edilen homopolimerin ikinci aşamada makrobaşlatıcı olarak kullanılmasıdır. ABA tipi blok kopolimerler, benzer metodlarla ve iki fonksiyonlu ATRP başlatıcısı kullanılarak sentezlenir.

Blok kopolimer sentezi, diğer polimerizasyon tekniklerinden ATRP'ye dönüşüm reaksiyonu ile de gerçekleştirilmiştir. Örneğin, izobütenin katyonik polimerizasyonu

kısa stiren zinciri ile sonlandırılmıştır. İzole edilen polimer, stiril halojen uç grup içerdiği için, ATRP'da makrobaşılatıcı olarak kullanılabilir [79]. Benzer yaklaşım nonbornen ve disiklopentadienin halka açılması metatez polimerizasyonundan, ATRP yöntemine dönüşüm reaksiyonuna uygulanmıştır [80]. Kondenzasyon polimerleride ATRP için bifonksiyonel makrobaşılatıcı olarak ABA triblok kopolimer sentezinde kullanılmaktadır [81]. Yeni lineer/dendritik blok kopolimer sentezi için dendrimerler de ATRP için başlatıcı olarak kullanılmıştır [82].



Şekil 2.1. ATRP yöntemi ile sentez edilebilen çeşitli polimerik yapılar

Hiperdallanmış/Dallanmış Polimerler: Vinil grubu, A, ve halojen atom, B*, içeren AB* monomeri ATRP yöntemi ile homopolimerleştirilebilir ve hiperdallanmış polimerler elde edilir. AB* monomeri ile diğer bilinen monomerlerin kopolimerizasyonu dallanmış yapıya sahip makromolekül oluşturur. Akrilik AB*

monomer, 2-(2-bromopropioniloksi)etil akrilat (BPEA) piridin varlığında, 2-hidroksietil akrilat ve 2-bromopropionil Bromür'ün reaksiyonu ile hazırlanmıştır. ATRP'den sonra viskoz katı elde edilmiştir [81]. $M_{n,GPC}=4800$, $M_w/M_n=2.8$, $M_{n,NMR}=19600$.

Aşı/Tarak Kopolimer: ATRP kullanılarak graft/tarak polimer hazırlanması için bir çok yaklaşım kullanılmıştır [82,83]. Örneğin ATRP'ni için başlatıcı fonksiyon taşıyan monomerin polimerizasyonu yapılır. BPEA (2-(2-bromopropioniloksi)etilakrilat)) ile bütül akrilat veya diğer monomerlerin klasik serbest radikal kopolimerizasyonu sonucu α -bromoester grupları taşıyan lineer kopolimer elde edilir. Kopolimer, graft/tarak kopolimer eldesi için ATRP'de makrobaşlatıcı olarak kullanılır. Ana zincirde yumuşak segment (n -bütül akrilat, 2-etilhekzil akrilat veya metil akrilat) ve yan zincirde sert segment (metil metakrilat veya stiren) içeren termoplastik elastomerler elde edilir. Graft/tarak kopolimer hazırlamak için diğer bir yaklaşım, ATRP için başlatıcı fonksiyonu olan bir bileşiğin, sonradan polimer ana zincirine ilave edilerek makrobaşlatıcı hazırlanmasıdır [84].

Fonksiyonel polimerler: Uç grupta fonksiyonel grup taşıyan polimerler, ATRP ile de hazırlanabilir [85]. Hidroksi, amino, ester, amid, epoksi, vinil ve allil grup içeren α -haloesterler, benzil halojenler gibi fonksiyonel grup taşıyan başlatıcılar ile başlama aşaması sırasında polimer uç grubu fonksiyonlandırılabilir. Sonlanma aşaması sırasında da fonksiyonlandırma yapılmaktadır. Örneğin, ATRP ile hazırlanan polistirenin brom uç grubu, tetra- n -butilamonyum florür varlığında trimetilsillil azid ile reaksiyona sokulur ve azide dönüştürülür. Azid uç grubu $LiAlH_4$ ile indirgenir ve amin sonlu polistiren elde edilir [86].

2.4. DÖNÜŞÜM REAKSİYONLARI YOLUYLA BLOK VE GRAFT KOPOLİMER SENTEZİ

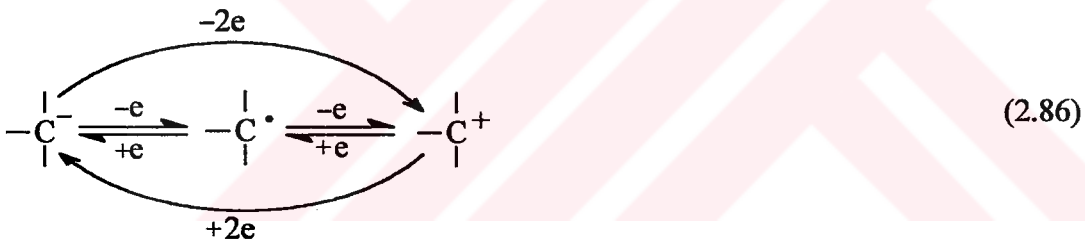
Çeşitli kopolimer yapılarını içeren blok ve aşı kopolimerler ileri teknoloji ürünleri olarak istenen malzeme özelliklerine sahiptir [87-89]. Blok kopolimer hazırlanması için birçok teknik geliştirilmiştir. Kontrollü blok kopolimer sentezi için yaşayan iyonik polimerizasyon teknikleri kullanılmaktadır [90-92]. Fakat bu teknik, safsızlıklara karşı hassas olması yanında iyonik olarak polimerleşebilen monomerler ile sınırlıdır.

İyonik olarak polimerleşebilen iki monomerin blok kopolimerizasyonu, monomer ve aktif merkezin reaktivitesine ve yapısına bağlı olarak ya gerçekleşir ya da gerçekleşmez. Örneğin ; anyonik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer hazırlanması için yalnızca birkaç uygun monomer vardır. Aynı durum katyonik polimerizasyon içinde geçerlidir. Ayrıca yapısal olarak farklı olan kondenzasyon ve vinil polimerleri ile blok kopolimer sentezi kendi polimerizasyon mekanizmalarından dolayı oldukça zordur. Bu nedenle, blok kopolimer sentezinde kullanılan monomer sayısını artırmak için polimerizasyon mekanizmasının birinden diğerine değiştirildiği dönüşüm reaksiyonları oldukça önem kazanmıştır. Dönüşüm reaksiyonları

A. Doğrudan dönüşüm

A. Doğrudan Dönüşüm Reaksiyonları

Polimerizasyon karışımındaki ilk olarak oluşmuş olan blok kısmındaki uç grubun, sonlanma ve izolasyon olmaksızın, redoks proses yoluyla polimerizasyon mekanizması birinden diğerine dönüştürülür.



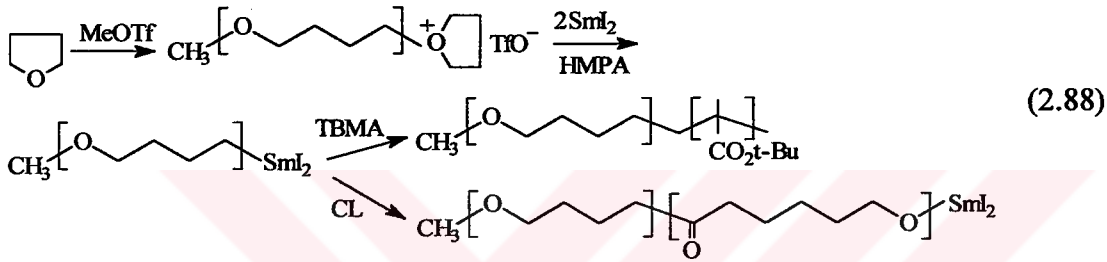
Büyüyen aktif merkezler farklı polariteye sahip, bir başka aktif merkeze dolaysız olarak dönüştürülür. Bu dönüşüm, anyonik ve katyonik sistemleri içeren dönüşümde (2.87) gösterildiği gibi bir elektron transferi ile oluşur.



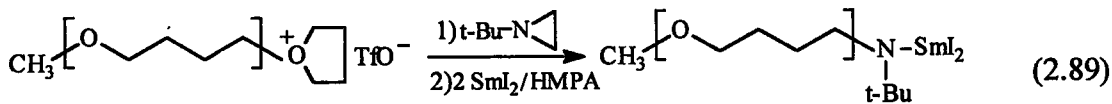
Doğrudan dönüşüm polimerizasyon reaksiyonları üzerine ilgi azdır, çünkü büyüyen aktif zincir ucu bilhassa radikal türlerde olduğu gibi çok kısa yaşam süresine sahiptir. Aktif merkez, dönüşüme izin verecek kadar yeterli yaşam süresine sahip olmalıdır. Dahası büyüyen türler ile yükseltgeyici ve indirgeyici bileşiklerin redoks potansiyellerinin uygun olmaması başarılı bir redoks prosesi için termodinamik sınırlamalara neden olur.

2.4.1. Katyondan Anyona Doğrudan Dönüşüm

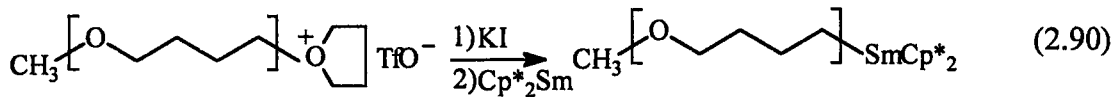
Doğrudan dönüşüm reaksiyonları ile ilgili ilk çalışma Endo ve grubu tarafından bildirilmiştir [93,94]. Bu proses politetrahydrofuran (PTHF)'ın katyonik olarak büyüyen zincir ucunun SmI_2/HMPA tarafından anyona indirgenmesini içerir. Büyümekte olan oksanyum iyonunun iki elektron indirgenmesi ile kantitatif olarak organosamaryum uç gruba sahip PTHF elde edilir. Dönüştürülen anyonik türler, *ter*-Butil metakrilat [95], ϵ -kaprolakton (CL) [96] ve σ -valerolakton (VL) [97] monomerleri ile reaksiyona girer ve bu monomerlerin THF ile blok kopolimerleri sentezlenir.



Daha önceki çalışmalarda, ester grubuna sahip metakrilatların samaryum iyodür ile polimerleştirilemediği bildirilmiştir, buda samaryum iyodür ile oluşturulan dönüşüm reaksiyonlarının sentetik yararlarını sınırlandırır. Bu sınırlama polimer ucundaki karbanyonun, monomerin karbonil karbonuna atak etmesinden dolayıdır. Bununla beraber, bazı modifikasyon metodları ile bu sakıncalar önlenebilir. İlk metod, politetrahydrofuranın yaşayan katyon ucunun N-ter-butylaziridin ile reaksiyonu sonucu samaryum amide dönüştürülmesini ve sonraki aşamada samaryum iyodür ile indirgenmesini içerir [98].



Alternatif olarak, indirgenme aşamasında samaryum iyodür yerine bis(pentametil siklodienil)samaryum (Cp^*_2Sm) da kullanılmıştır.

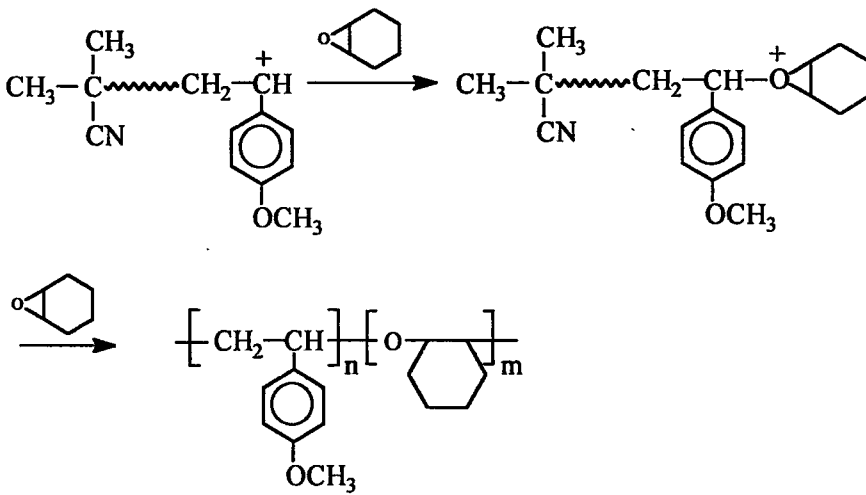
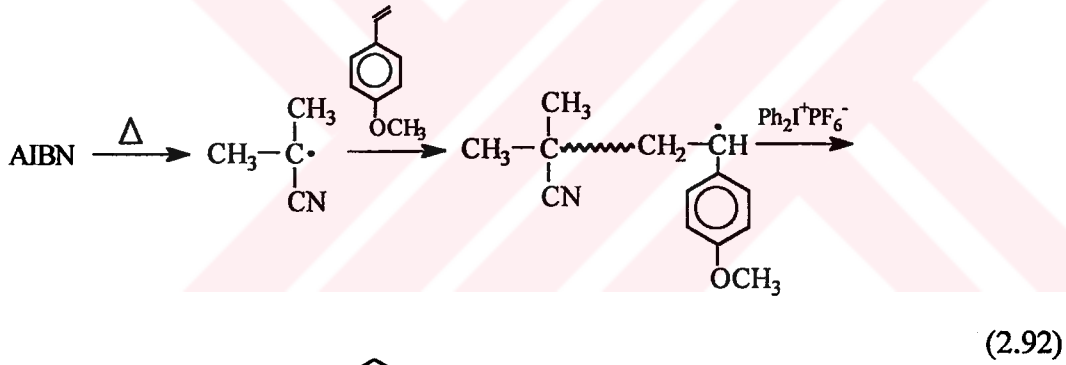


Ayrıca son zamanlarda, kantitatif olarak metil metakrilatın polimerizasyonunu başlatan samaryum enolat uç gruba sahip politetrahydrofuran sentezlenmiştir. Samaryum enolat sonlu PTHF, yaşayan zincir ucunun sodyum 2-bromisobütirat ile reaksiyonuyla elde edilir ve bunu karbon-brom bağının samaryum iyodür ile indirgenmesi takip eder [99].



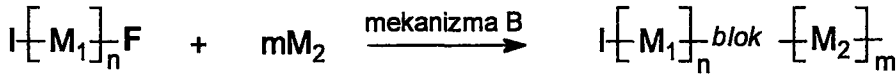
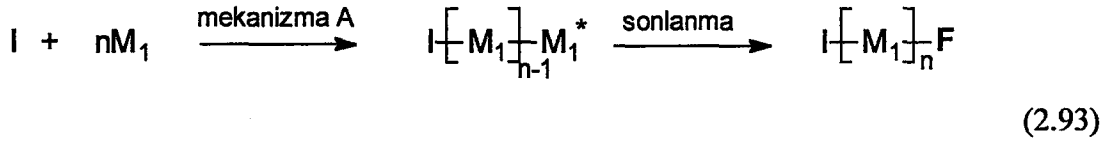
2.4.2. Radikalden Katyona Doğrudan Dönüşüm

Radikalden katyona dönüşüm reaksiyonları, onyum tuzları gibi elektron transfer ajanları varlığında gerçekleştirilmiştir [100]. Dönüşüm reaksiyonu model radikalın ESR çalışmaları ile doğrulanmış ve aşağıdaki reaksiyona göre siklohekzenoksid ve *p*-metoksistirenin blok kopolimerleri hazırlanmıştır.



B. Dolaylı Dönüşüm Reaksiyonları

Bu tip dönüşüm reaksiyonu, genellikle birden fazla reaksiyon aşaması gerektirir. Kararlı fakat ikinci polimerizasyon mekanizması için potansiyel olarak aktif fonksiyon taşıyan grup, ilk monomerin polimerizasyonunda başlama yada sonlanma aşamasında zincire ilave edilir. Polimer izole edilir ve saflaştırılır, daha sonra fonksiyonel gruplar aydınlatma, ısıtma veya kimyasal reaksiyon gibi dışardan bir etki ile başka bir mekanizmaya dönüştürülür.



En yaygın ve en çok üzerinde çalışmalar yapılan metod çeşitli polimerizasyon mekanizmalarının kullanıldığı dolaylı dönüşüm reaksiyonlarıdır. Dolaylı dönüşüm reaksiyonları aktif merkezlerin dönüşümünü sağlayan bir çok aşamayı içermesine rağmen, doğrudan dönüşüm reaksiyonlarına göre daha kolay gerçekleştirilir.

2.4.3. Kondenzasyon Polimerizasyonunu İçeren Dönüşüm Reaksiyonları

AB ve ABA tipi, di ve triblok kopolimerlerin katılma polimerizasyonu yoluyla sentezlenmesine karşılık, adım büyüme polimerizasyon yöntemi ile $(AB)_n$ tipinde çoklu blok kopolimerler elde edilir. Adım büyüme ve katılma polimerleri arasındaki blok kopolimer sentezi kendi polimerizasyon mekanizmalarından dolayı daha zordur. Kondenzasyon polimerleri iki aktif merkezin birden fazla birleşme aşaması reaksiyonu ile oluşurken, katılma polimerizasyonundaki zincir büyümesi monomerin az sayıdaki aktif merkeze hızlı katılmasıyla gerçekleşir. Bu iki metod arasında köprü oluşturacak bir çok metod geliştirilmiştir. Bu metodlar, zincir büyüme veya adım büyüme polimerlerinden önce birinin hazırlanmasını içerirler. Önce katılma polimerleri sentezlenirse polimerin zincir uçlarında bir veya iki aktif merkeze sahip olması gereklidir. Tek fonksiyonlu zincir polimerleri adım büyüme polimerizasyonunda makromonomer olarak kullanılırsa, A=zincir ve B=adım-büyüme polimerleri olmak üzere ABA tipi blok kopolimerler elde edilir. İki

fonksiyonlu makromonomer kullanıldığında ise $(AB)_n$ tipinde çoklu blok kopolimer oluşur.

Telekelik polimerler, yaşayan polimerizasyon yöntemleri yada fonksiyonel grup taşıyan transfer vasıtaları kullanılarak hazırlanabilir. Oysa adım büyüme polimerizasyonu (i) stokiyometri kontrolü ve dolayısıyla reaktif oligomerlerin saflığının ve fonksiyonlitesinin kontrolü, (ii) özellikle yüksek sıcaklıkta molekül ağırlığının azalması ve istenmeyen yapılara yol açan yan reaksiyonların kontrolü gibi önemli sakıncalara sahiptir. Bu sakıncalar esas olarak blok kopolimer oluşumunu engeller.

2.4.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonundan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm

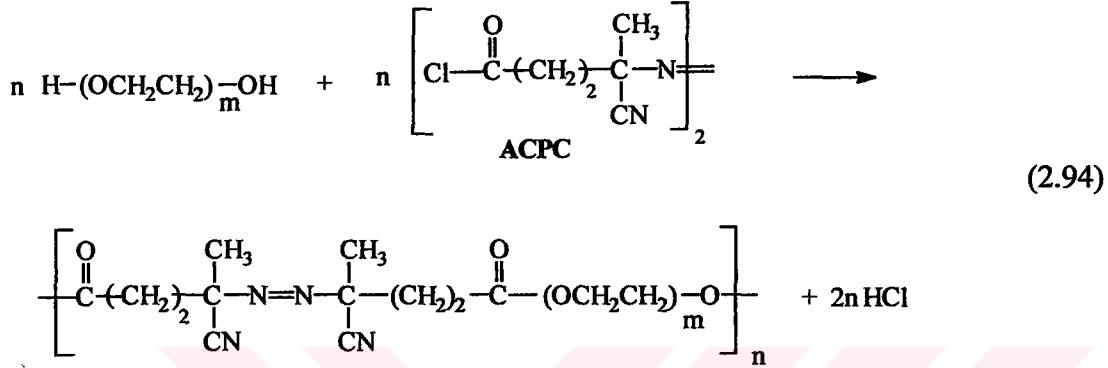
Adım-büyüme polimerleri ilk olarak hazırlanırsa, bu polimerlerin aktive edildiğinde zincir polimerizasyonunu başlatabilecek fonksiyonel gruplara sahip olması gereklidir [101,102]. Zincir polimerizasyonu, büyüyen zincir ve adım-büyüme polimerindeki fonksiyonel gruplar arasındaki yan reaksiyonları önlemek için genellikle radikal mekanizmalıdır.

a) Azo-başlatıcılar ile Dönüşüm Reaksiyonları

Adım-büyüme ve radikal polimerizasyon yöntemlerinin birleştirilmesine imkan veren yapısal olarak uygun azo-başlatıcılar, transformasyon ajanı olarak sınıflandırılabilir. Yayınlanan pek çok sayıdaki makalede, radikal başlatıcı olarak iyi bilinen asit veya asit klorür uç gruba sahip AIBN'in, polimerin ucunda önceden oluşturulmuş alkol, amin, asit klorür ve asid grupları veya monomer ile kondenzasyon reaksiyonları yapılmıştır.

Asit klorür uç gruba sahip düşük molekül ağırlıklı azo-bileşiklerini içeren polikondenzasyon reaksiyonları gözönüne alındığında, ACPC, 4,4'-azobis-4-siyanopentanoil klorür en çok kullanılan bileşiktir. Çok reaktif olması ve kolay sentezlenmesi ACPC sistemini çok çekici kılmaktadır. ACPC, ACPA ile PCl_5 [103] veya $SOCl_2$ 'nin reaksiyonu ile elde edilir. Yüksek reaktivitesinden dolayı ACPC, termal olarak aktif poliester ve poliamid eldesi için diol ve amidler ile kondenzasyon reaksiyonunda kullanılmıştır.

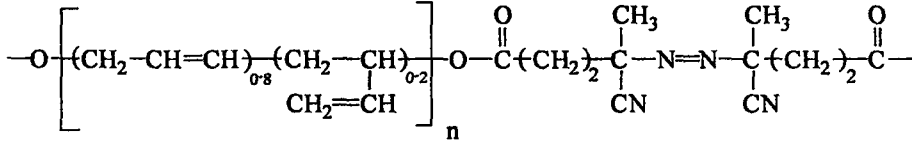
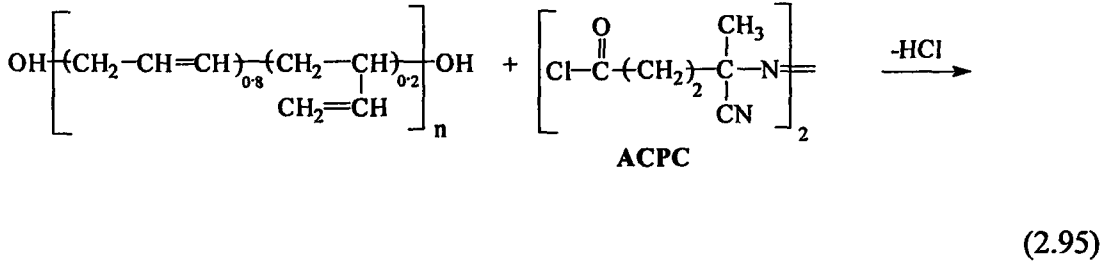
ACPC ile diollerin reaksiyonunda, en çok poli(etilen glikol) (PEG) kullanılmaktadır [103,104]. Ueda ve grubu [105] tarafından her bir molekülde $6 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^4$ etilen glikol yapısı içeren, önceden hazırlanmış PEG ile ACPC'nin reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Termal olarak aktif grup taşıyan PEG ile poli(vinil klorür), polistiren, poli(metil akrilat), poli(vinil asetat) ve poliakrilonitril'in blok kopolimerleri elde edilmiştir.



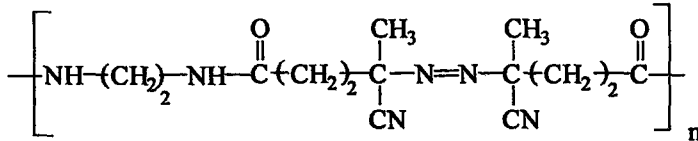
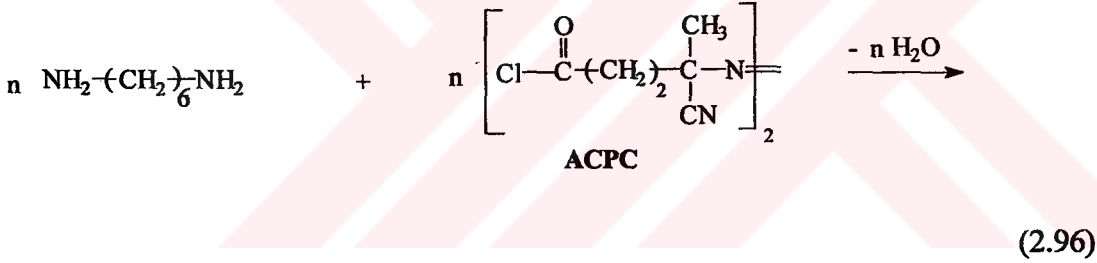
Hazer tarafından, azo grubuna sahip poli(etilen glikol)'ün $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ varlığında metakriloil klorür ile reaksiyonu sonucu uç grubunda çift bağa sahip poliester makroinimer sentezlenmiştir [104]. Makroinimer, stirenin ısısal polimerizasyonunda kullanıldığında çözünmeyen bir malzeme elde edilmiştir. Muhtemelen bu yapı C-C çift bağı ile azo bağının reaksiyonu sonucu oluşmuştur.

Poli(etilen glikol)'den başka, diğer hidroksi sonlu polimerler ve düşük molekül ağırlıklı bileşikler de ACPC ile kondenzasyon reaksiyonu verirler. İlginç bir diğer örnek [103] önceden oluşturulmuş OH sonlu poli(bütadien) ile ACPC' nin reaksiyonudur (2.95). Reaksiyon kloroform içinde gerçekleştirilmiş ve katalizör olarak $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ kullanılmıştır. Elde edilen poli(bütadien) makroinimer, stirenin [105] ısısal blok kopolimerizasyonunda kullanılmıştır.

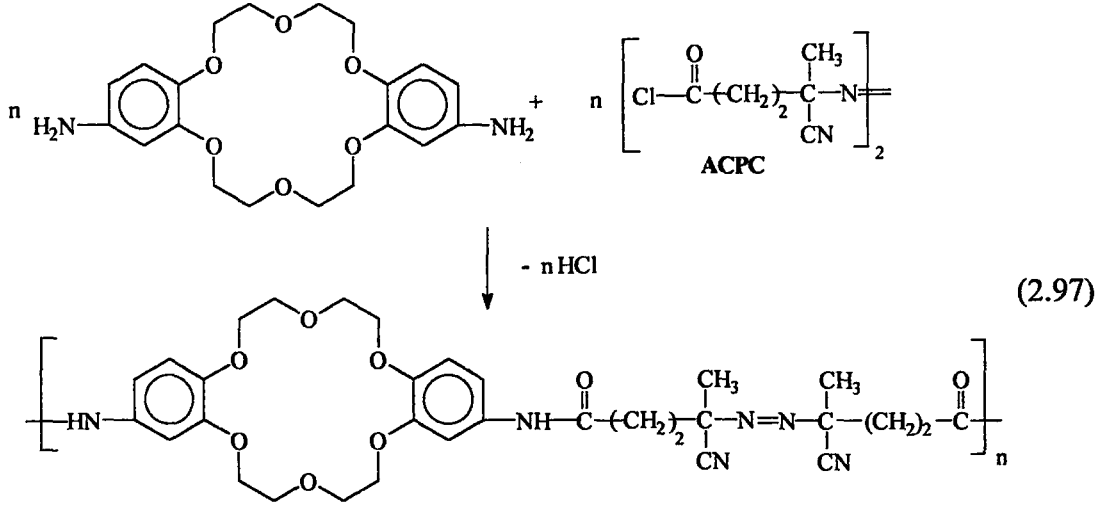
Ayrıca UV ve ısısal kararlılığını kaybetmeden poliakrilatın işlenebilirliğini artırmak için azo içeren poliakrilat ile stiren blok kopolimerleri hazırlanmıştır [106].



Ueda'nın birkaç makalesinde, doğrusal alifatik aminler ile ACPC'nin reaksiyonu incelenmiştir [107,108]. Bu çalışmada ACPC ile hexametil diamin'in oda sıcaklığındaki polikondenzasyon reaksiyonu yapılmıştır. Polimerik malzeme tekrarlanan her bir ünitesinde bir azo grubu taşımakta ve yüksek sıcaklık reaktivitesi göstermektedir. Makrobaşlatıcı St veya MMA varlığında ısıtılırsa blok kopolimer elde edilmektedir.



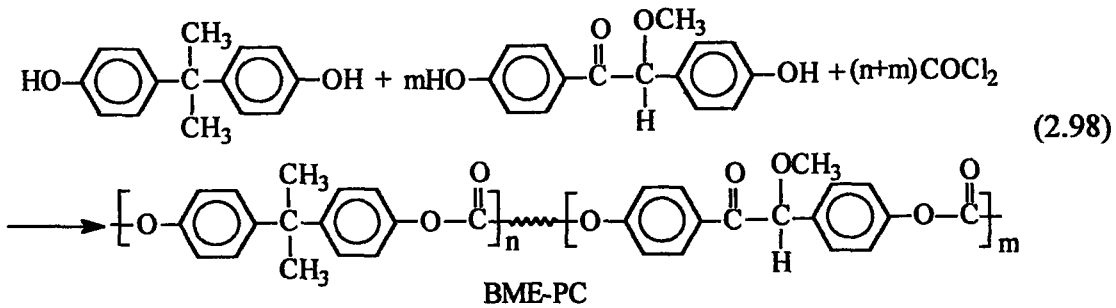
Crown eter grubu içeren makroazo-başlatıcı Yağcı ve grubu tarafından [109] ACPC ile *cis* veya *trans* 4,4'-diaminodibenzo-18-crown-6'nın kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Elde edilen polimerik başlatıcı, poli(metil metakrilat) ve polistirenin ısısal polimerizasyonu için kullanılmıştır. Crown eter bileşiklerinin polimer içine dahil edilmesi, crown eterlerin kompleks yapıcı olarak katyon değişimi için kullanılmasında yeni bir yol açmıştır. Kovalent olarak bağlı crown eter içeren polimer membranlar kolayca rejenere edilebilir ve böylece pek çok defa kullanılabilirler. Polimer matrise bağlı crown eterlerin bir diğer avantajı oldukça hacimli katyonların değişimine imkan veren sandviç tipi kompleksleri kolayca oluşturabilmeleridir.



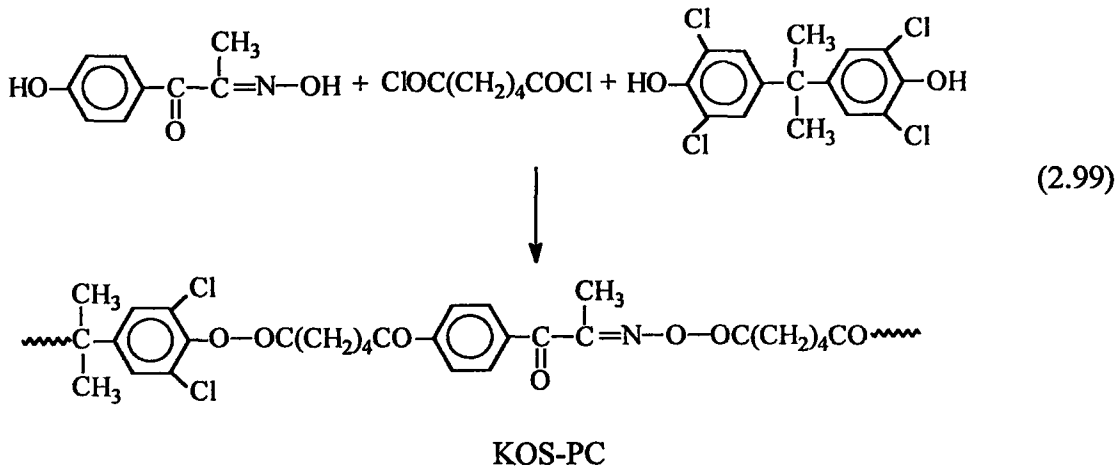
Poli(etilen adipat) ve poli(peroksi karbamat) blok kopolimerleri ise isosiyanat sonlu prepolimerin poliazoestere katılmasıyla, Hazer tarafından [110] hazırlanmıştır. Vinil monomer varlığında, ısısal olarak kütle ve çözelti polimerizasyonlarının her ikisiyle de çoklu blok kopolimer oluşturulmuştur.

b) Fotobaşlatıcılar ile Dönüşüm Reaksiyonları

Azo bileşikleri gibi, uygun fonksiyonel grup taşıyan bazı fotobaşlatıcılar blok kopolimer sentezinde transformasyon ajanı olarak kullanılmıştır [111]. Bu amaçla fotokimyasal başlatıcı benzoin metil eterler, polikarbonat zincirine ilave edilmiştir [112]. 4,4'-dihidroksibenzoin metil eter varlığında, bisfenol A ile fosgenin adım-büyüme polimerizasyonu yapılmıştır.



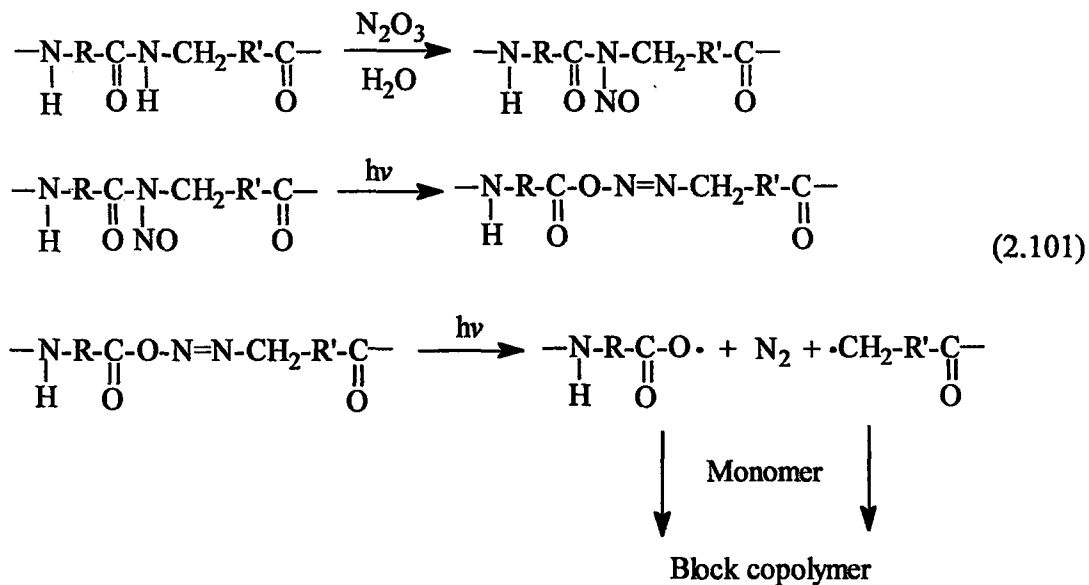
Diğer bir fotobaşlatıcı grubu olan açıl oksimler de poliester zincirine ilave edilmişlerdir [113].



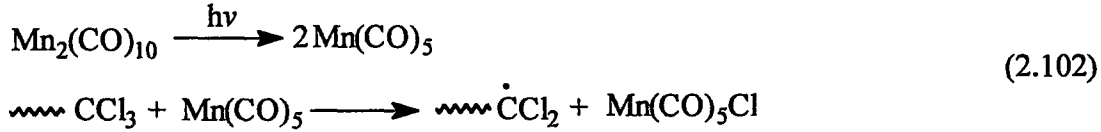
Bu polimerlerin vinil monomerler varlığında 365 nm'de aydınlatılması ile blok kopolimer elde edilmektedir.



N-nitroso grupları içeren polimerler de, makrofotobaşlatıcı olarak rol oynayabilirler [114]. Nylon 6,6 ve nylon 6,10 gibi çeşitli poliamid ve poliüretanların N_2O_3 ile muamele edilmesi ile N-nitros polimerleri elde edilir. Aydınlatma ile bu polimerlerin yapısı yeniden düzenlenir, N_2 açığa çıkar ve oluşan makroradikal olefinik monomerler ile poliamidin blok kopolimerizasyonunu başlatır. Makroradikal üretimi iki foton absorpsiyonu ile gerçekleşir. Önerilen mekanizma (2.101)'de gösterilmiştir.



Bamford'a [115] göre $-CX_3$, $-CHX_2$ veya $-CH_2X$ uç gruba sahip polimerler, dimangan deka karbonil ($Mn_2(CO)_{10}$) varlığında aydınlatılırsa karbon merkezli radikal oluştururlar. $Mn_2(CO)_{10}$ ışığı absorblar, $Mn(CO)_5$ olarak parçalanır, daha sonra polimerin CCl_3 uç grubu ile reaksiyona girerek makroradikaller oluşturur.



Makroradikal ise ortamdaki ikinci monmerin polimerizasyonunu başlatabilir. Bu proses sırasında homopolimerizasyon oluşumuna neden olan düşük molekül ağırlıklı radikallerin oluşmaması dikkate değerdir.



Bu metodun uygulanabilirliği, halojen uç gruba sahip prepolimerlerin hazırlanmasına bağlıdır. Bamford ve grubu [116] CCl_3 grubunun OH , NH_2 veya $COOH$ sonlu polimerlere trikloroisosiyanat ile reaksiyonu yoluyla bağlanabileceğini göstermişlerdir. Prensip olarak, bu proses uygun uç gruba sahip adım-büyüme polimerleri ile de gerçekleştirilebilir.

2.4.3.2. Kondenzasyon Polimerizasyonundan Yaşayan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm

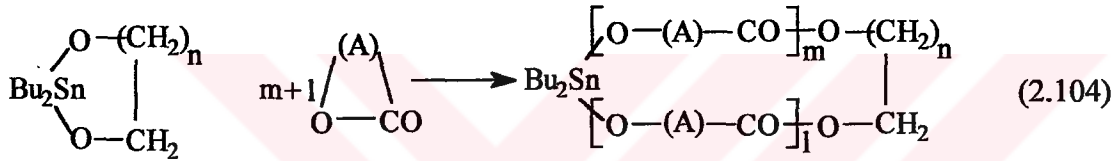
Klasik radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerlerin yapısı vinil monomerin birleşme ve/veya bölüşme ile sonlanma şekline bağlıdır. AB , ABA , $(AB)_n$ tipi polimerler, fonksiyonel grup sayısına ve bazı monomerleri içeren polimerizasyonların sonlanmasına göre oluşturulabilir. Serbest radikal polimerizasyonun yapısından dolayı vinil bloklar istenilen özellikleri taşımaz ve transfer reaksiyonlarının neden olduğu homopolimer oluşumu engellenemez. Yaşayan veya kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinin gelişmesi ile bu problemler aşılmaktadır [117-119]. Bunlar arasından Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) yöntemi ve adım-büyüme polimerizasyon yöntemlerinin birleştirilmesiyle, vinil monomerler ile polisülfonların istenilen özellikteki blok kopolimerleri hazırlanmaktadır [82].

Halojen grup ile aktive edilmiş polisülfon, ATRP yönteminde makrobaşılatıcı olarak kullanılmıştır. İlk olarak fenolik uç gruba sahip polisülfon hazırlanmış ve piridin varlığında 2-bromopropionil bromür ile reaksiyonu sonucunda halojen sonlu polimer elde edilmiştir. Daha sonra ATRP yöntemi kullanılarak polisülfon (B) ile St veya butil akrilat'ın ABA tipi blok kopolimeri sentezlenmiştir.

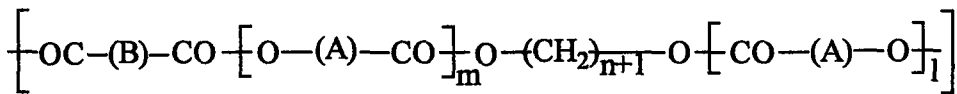
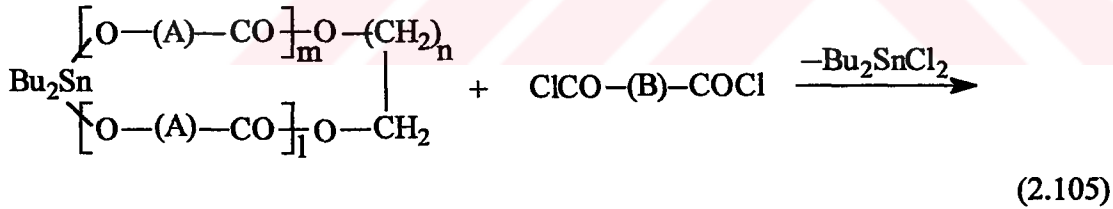
2.4.3.3. Makrosiklik Polimerizasyon Yönteminden Kondenzasyon

Polimerizasyonuna Dönüşüm

Kricheldorf ve grubu, halkalı kalay bileşiklerinin araya girme mekanizmasıyla laktonların halka açılması polimerizasyonunu gerçekleştirdiklerini göstermişlerdir [120,121]. Makrohalkalı polimerizasyon olarak adlandırılan proses, yaşayan polimerizasyon özellikleri göstermektedir.



Makrohalkalı polimerler, dikloro dikarboksilik asit varlığında adım-büyüme polimerizasyonunda çift fonksiyonlu monomer olarak kullanılabilir.



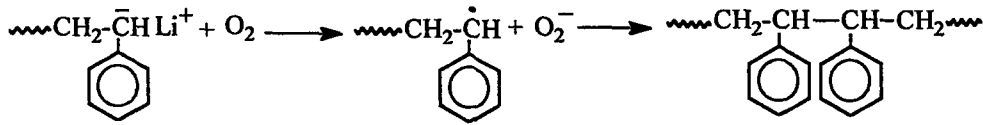
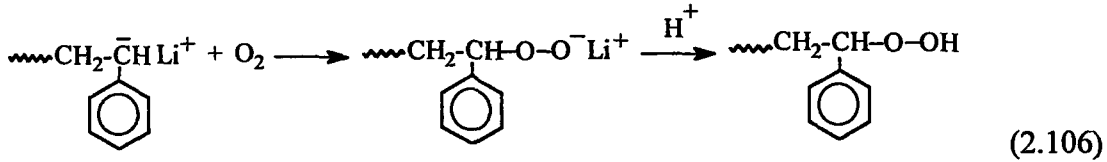
Son zamanlarda, benzer yaklaşım silikon ortamlı polikondenzasyon reaksiyonuna uygulanmıştır [122]. Bu durumda, ε-CL'in kalay içeren makrohalkalı polimeri aynı anda izoftaloil klorür aşırısı ile reaksiyona sokulur ve sonraki aşamada silanlanmış bisfenol A ile polikondenzasyonu yapılır.

2.4.4. Anyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm

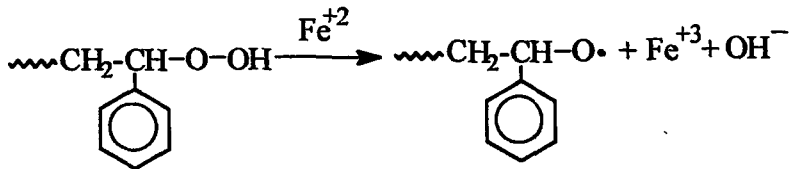
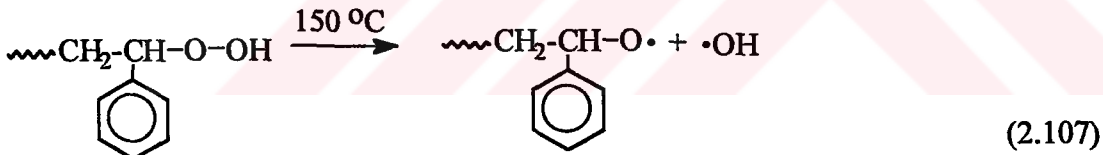
Bu dönüşüm prosesi çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu prosesin en önemli karakteristiği anyonik başlatıcı fonksiyonuna ve radikal procesteki monomerin sonlanma şekline bağlı olarak sonuç blok kopolimerin yapısının belirlenmesidir.

Uygun olarak seçilmiş birleşme reaksiyonları ile di-, tri- ve çoklu blok kopolimerler hazırlanabilir.

Daha önceki çalışmalarda, büyüyen aktif merkezi anyondan serbest radikale dönüştürmek için iki metod uygulanmaktadır; (1) oksijen ile fonksiyonlandırma, (2) azo veya peroksi bileşikleri ile sonlanma. Örneğin hidroperoksit uç grubu oluşturmak için yaşayan PSt zinciri ile oksijenin reaksiyonu yapılır.

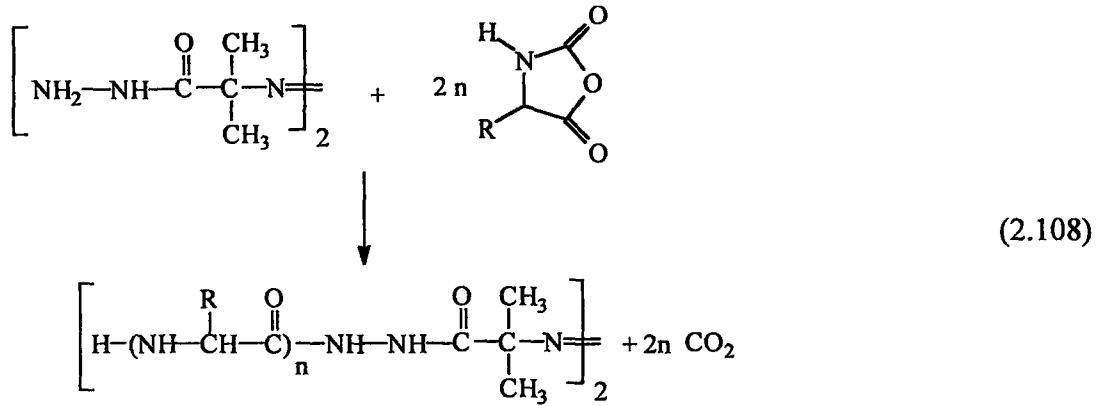


İkinci monomer varlığında ısıtma yoluyla veya polimerik hidroperoksit ile demir sülfatın reaksiyonu (redoks sistem) sonucu blok kopolimer elde edilir. Özellikle ilk aşamada üretilen hidroksil radikalinden dolayı, blok kopolimerden başka homopolimer de oluşmaktadır.

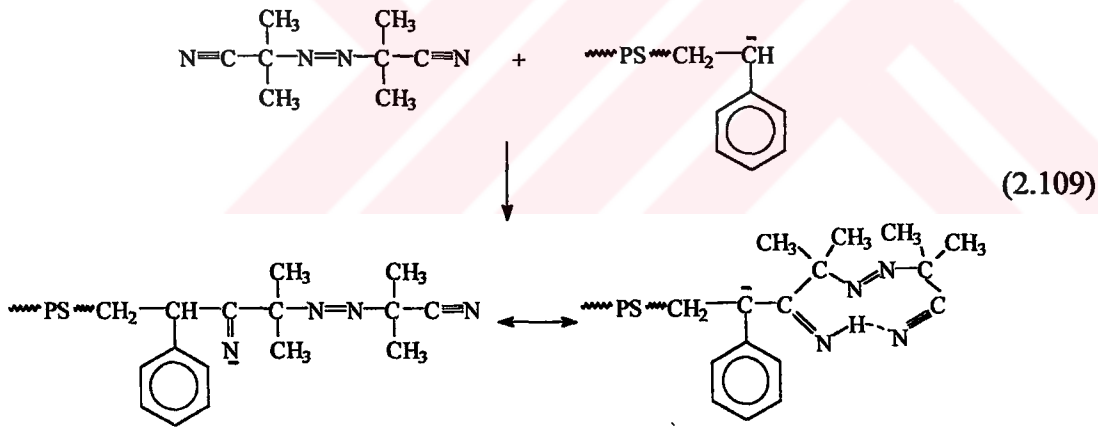


Polistiril anyonun nükleofilitesinin difenil etilen ilavesi ile azaltılması gereklidir. Bu anyonik sonlanma aşaması sırasında fonksiyonlu olmayan polimer oluşumuna neden olan perester karboniline nükleofilik hücumu önlemek için yapılır.

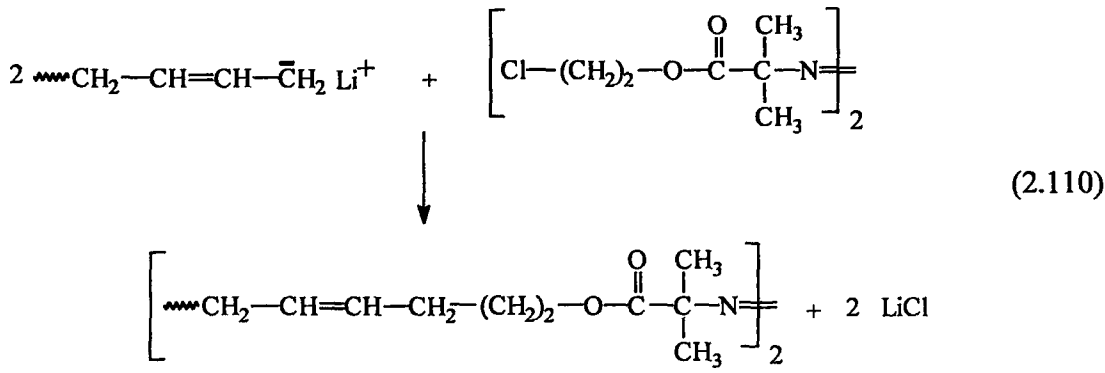
Anyon-radikal transfer vasıtaları olarak azo bileşikleri anyonik polimerizasyon için başlatıcı olarak kullanıldığı gibi daha sık olarak büyüyen anyon zincirinin sonlandırılmasında da kullanılmıştır. Merkezde azo grubuna sahip polipeptid, 2,2-azodimetil propiohidrazid varlığında N-karboksi anhidritin polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir.



Diğer bir örnek yaşayan anyonik PSt zincirinin AIBN'in nitril grubuna katılması ile azo fonksiyonlu polimer eldesidir [123]. Stiril anyon uç grubunun ikinci nitril grubuna katılmasını engellemek için azo bileşiği ile pseudo halka oluşturması beklenir. Dolayısıyla bir tane azo uç gruba sahip PSt sentezlenir. Eğer yaşayan polistiren zincirine α -metil stiren veya 1,1-difenil etilen ilave edilirse, merkezde azo grubu taşıyan dimer elde edilir.

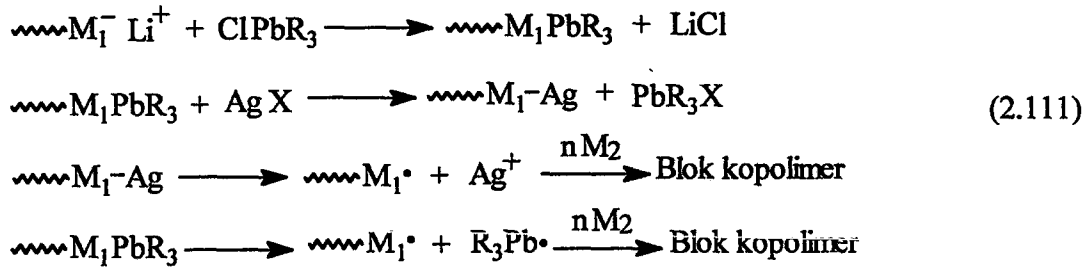


Ren ve grubu [124] tarafından anyonik olarak başlatılan polibütadien zincirini sonlandırmak için, bis(2-kloroetil),2,2'-azodiisobutirat kullanılmıştır. Azo bileşiği anyonik zinciri sonlandırabilecek iki fonksiyonel gruba sahip olduğu için merkezinde azo grubuna sahip polibütadien elde edilmiştir. Bu prepolimer, ikinci aşamada poli(bütadien-*b*-metil metakrilat) blok kopolimeri eldesinde kullanılmıştır.



Benzer olarak iki adet yaşayan PSt zinciri asit klorür, ACPC ile sonlandırılmış ve merkezinde azo bağına sahip PSt elde edilmiştir. 1,1-difenil etilen uç grublu yaşayan zincir, ACPC ile sonlandırıldığında dimerizasyon verimi daha yüksek olarak bulunmuştur.

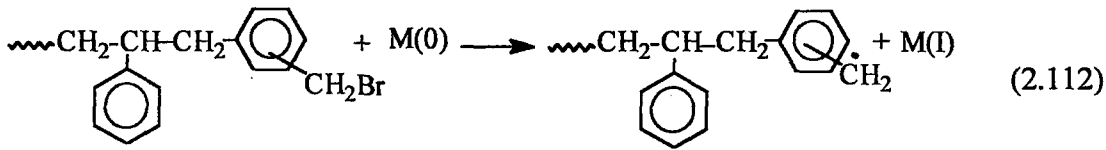
Bir diğer yaklaşım, kararlı olmayan karbon-metal bağı içeren yaşayan anyonik polimerizasyon sentezidir. Richards ve grubu [125] tarafından, isopren ve stirenin yaşayan anyonik polimerizasyonu yapılmış ve sonuç polimer ile trialkil kurşun halojenürün reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon verimi kantitatifdir. Kurşun içeren polimerler termal olarak veya AgNO_3 , AgCN , AgClO_4 gibi çözünebilir gümüş tuzlarının reaksiyonu ile başlatıcı radikalleri vermek üzere parçalanırlar. Özellikle PSt zincirinde olduğu gibi polimerik radikalın aktivitesinin kaybolduğu β -eliminasyonu gibi yan reaksiyonlardan dolayı, bu prosesin daha düşük blok verimine sahip olduğu bulunmuştur.



Dönüşüm etkinliğini artırmak için crown eter gibi kompleks vasıtaları kullanılabilir. Kurşun içeren PSt ile gümüş tuzu arasındaki reaksiyon Crown eterler tarafından geciktirilir ve polimerik radikal oluşumu artırılır. Diğer yandan, kurşun içeren poliizoprenin karbon-kurşun bağının termal olarak homolitik bölünmesi ile [125] başlatılan blok kopolimerin yüksek verime sahip olduğu bulunmuştur. Trialkil

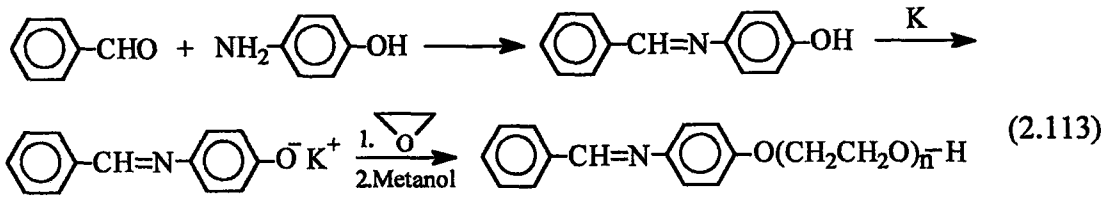
kurşun radikalinin neden olduğu homopolimer oluşumu ihmal edilebilir, bu radikallerin hızlı birleşmesi ile inert ürünler elde edilir.

Daha önce bahsedilen Manganiz karbonil metodu, aktif merkezin anyondan radikale dönüşüm reaksiyonuna da uygulanabilir. Eastmond [126] tarafından, anyonik polimerizasyon yoluyla brom sonlu PSt sentezlenmiş ve daha sonra $Mn_2(CO)_{10}$ varlığında vinil monomerlerin radikal polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Makrobaşlatıcıdan radikal üretim prosesi (2.112)'de gösterilmiştir. Üretilen radikal ortamdaki monomerin polimerizasyonunu başlatır.

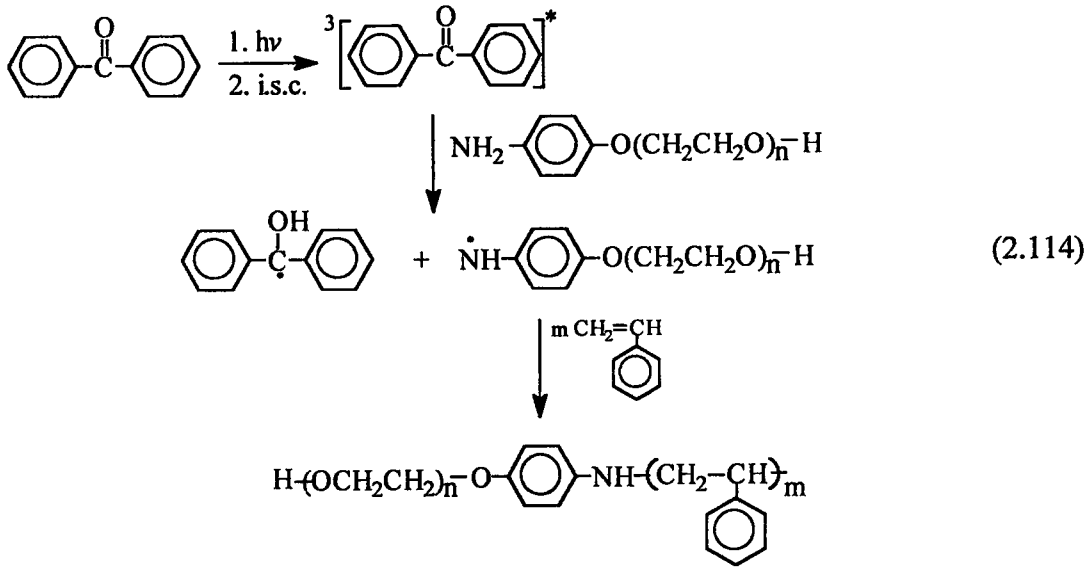


2.4.4.1. Anyondan Fotokimyasal Olarak Üretilmiş Radikale Dönüşüm

Kristal yapıya sahip PEO ve kristal olmayan PSt'in blok kopolimeri fotokimyasal olarak oluşturulan yük-transfer polimerizasyonu ve anyonik polimerizasyon tekniklerinin birleştirilmesi ile hazırlanmıştır [127]. Bu süreçte, metalik potasyum ile reaksiyonundan önce *p*-aminofenol'ün amino grubu korunmuştur. Böylece oluşan fenoksi anyonu etilen oksitin polimerizasyonunu başlatmaktadır.

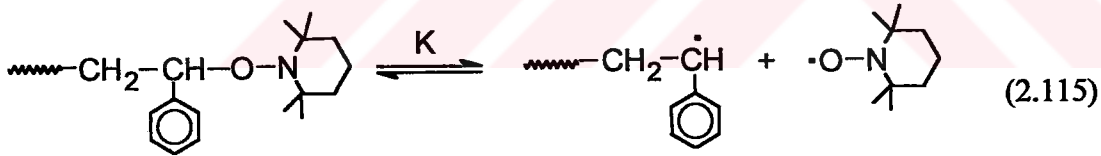


Poli(etilen oksit) prepolimerin shift baz uç grubu ile asetik asitin reaksiyonu gerçekleştirilir. Yeniden elde edilen amino uç grubu ile benzofenon UV-aydınlama sonucu yük-transfer kompleksi oluşturur ve stirenin serbest radikal polimerizasyonunu başlatırlar.

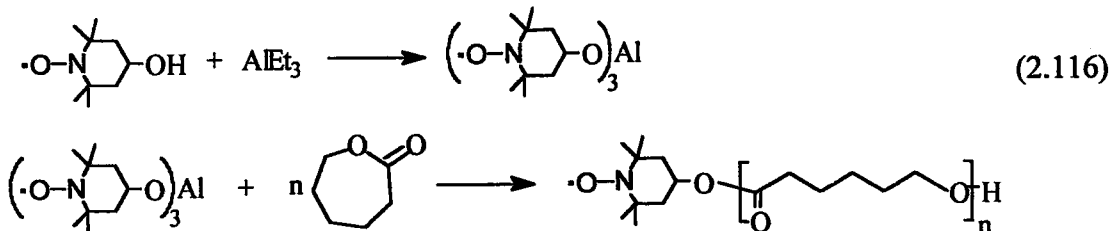


2.4.4.2. Anyondan Yaşayan Radikal Polimerizasyonuna Dönüşüm

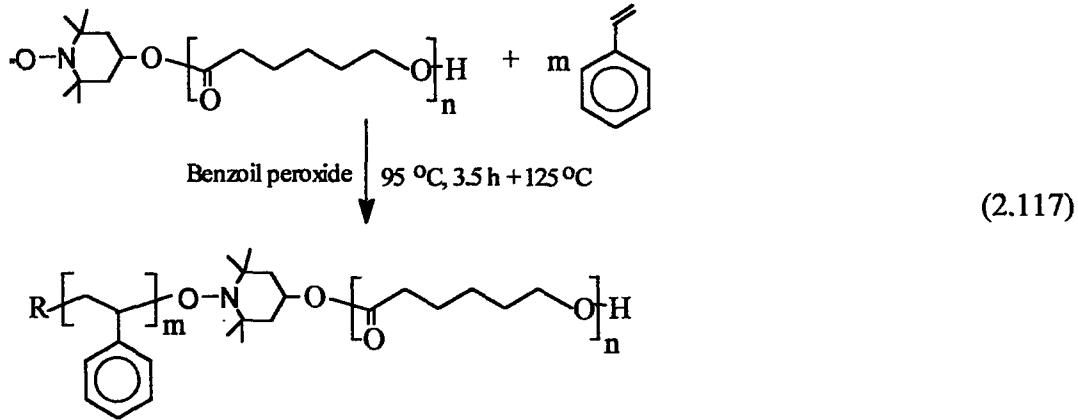
Serbest radikal polimerizasyon yönteminde yaşayan polimerizasyon şartlarını sağlamak için TEMPO gibi kararlı nitroksil radikallerinin kullanımı ilk olarak Rizzardo ve grubu tarafından başarılmıştır [55,128,129,130]. Kararlı radikal ortamı polimerizasyon polimer radikal ile TEMPO'nun reversibl sonlanma reaksiyonunu içerir.



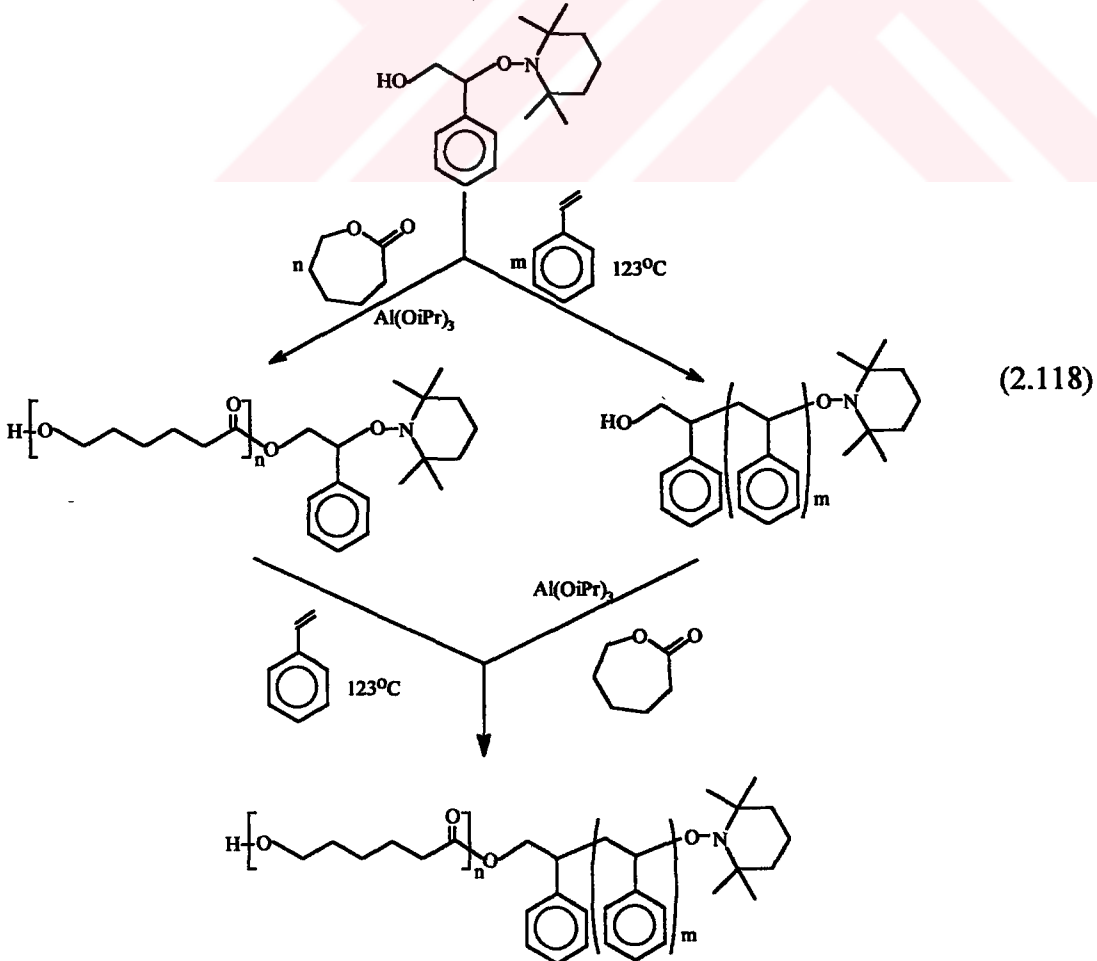
Organik kalay bileşikleri yanında, bazı yeni başlatıcılar kullanılarak da poli(ϵ -kaprolakton) esaslı polimerler sentezlenebilir. [131,132]. Bunlar arasından, metalik alkoksidler bilhassa zincir ucunda fonksiyonel grup taşıyan poli(ϵ -CL) sentezi için uygundurlar [34,133,134]. Bu amaçla trietil alüminyum ve 3 ekimolar miktarda 4-hidroksi TEMPO'nun reaksiyonu ile alüminyum tri(4-oksi-TEMPO) hazırlanmış ve ϵ -CL'in anyonik polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır.



TEMPO sonlu poli(ϵ -CL), stirenin radikal polimerizasyonunda polimerik eş başlatıcı olarak davranır ve sonuç ürün poli(ϵ -CL-*b*-St) 'dir. Radikal polimerizasyon aşamasının yan reaksiyonlar olmadan, yaşayan mekanizmaya göre ilerlediği bulunmuştur.

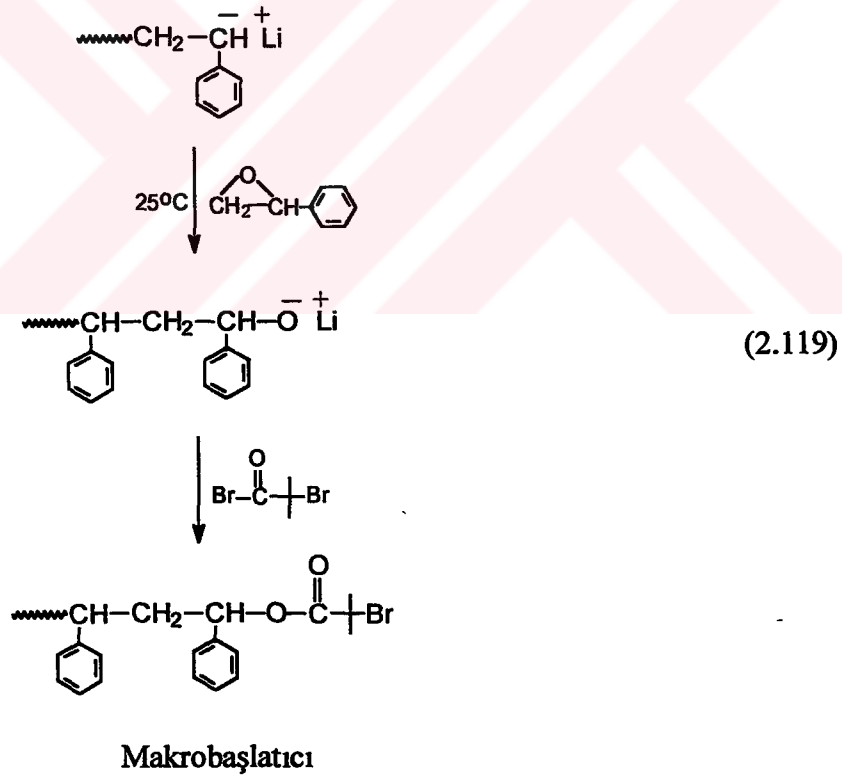


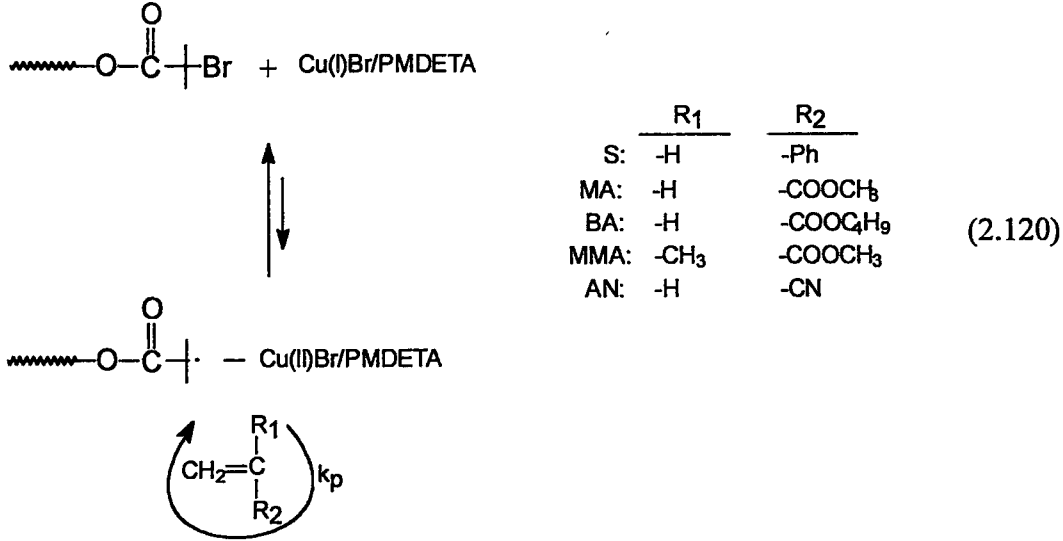
Bu yöntem Hawker ve grubu tarafından daha da geliştirilmiştir. Başka ilave reaksiyona gerek olmadan tek bir başlatıcı molekülü ile iki ayrı yaşayan polimerizasyon yöntemini birleştirmişlerdir [135].



Atom transfer radikal polimerizasyon veya kararlı serbest radikal polimerizasyon ile ϵ -CL'in yaşıyan halka açılması polimerizasyonu yöntemlerinin birleştirilmesi sonucu, istenilen özellikte blok kopolimerler sentezlenmiştir. Blok kopolimerin her iki blok kısmında molekül ağırlık kontrolü sağlanmış ve dar polidispersite elde edilmiştir.

Diğer bir dönüşüm polimerizasyonu yaşıyan anyonik polimerizasyondan kontrollü/yaşıyan atom transfer radikal polimerizasyona dönüşüm yoluyla hazırlanmıştır [136]. Bu amaçla, ilk olarak 2-bromizobutiril sonlu polistiren ve polistiren-blok-poliizopren kopolimer makrobaşlatıcılar, anyonik polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır (2.119). Daha sonra bu makrobaşlatıcılar, stiren, metil akrilat, butil akrilat, metil metakrilat ve stiren/akrilonitril karışımı monomerlerin atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Bütün monomerlerin polimerizasyonu blok kopolimer oluşumu ile sonuçlanmıştır (2.120).

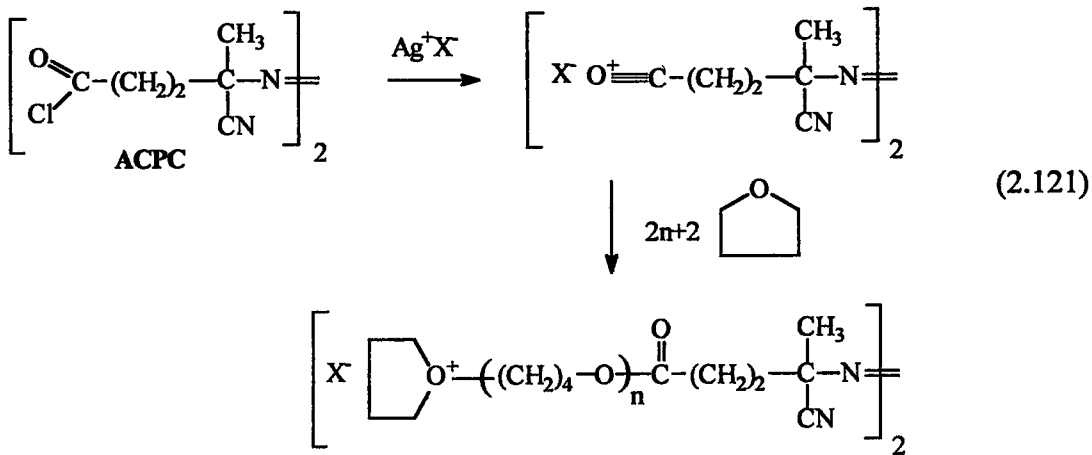




2.4.5. Katyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm

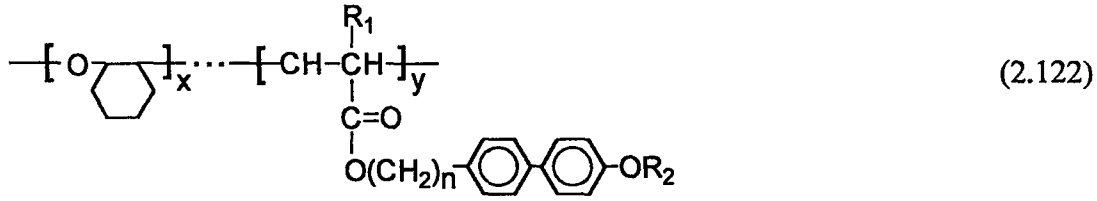
Azo bileşikleri, katyonik polimerizasyonda azo grubu içeren polimer sentezi için sık olarak kullanılmaktadır. Böylece iyonik ve radikalik olarak polimerleşebilen monomerlerin blok kopolimer içinde birleştirilmesi sağlanmaktadır.

Klor sonlu azo bileşiği ve çeşitli gümüş tuzlarının reaksiyonuyla katyonik zincir polimerizasyonunun başlatılması tam olarak incelenmiştir. Ag^+X^- 'nin $\text{X}^- \text{BF}_4^-$ [137,138] veya SbF_6^- [139] olmak üzere ACPC ile reaksiyonu yapılmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda katyonik polimerizasyon için uygun başlatıcılar olan iki oksikarbenyum katyonu oluşur. Böylece her molekülde merkezde bir azo grubu içeren $3 \cdot 10^3$ ve $4 \cdot 10^4$ molekül ağırlığına sahip PTHF sentezlenmiştir.

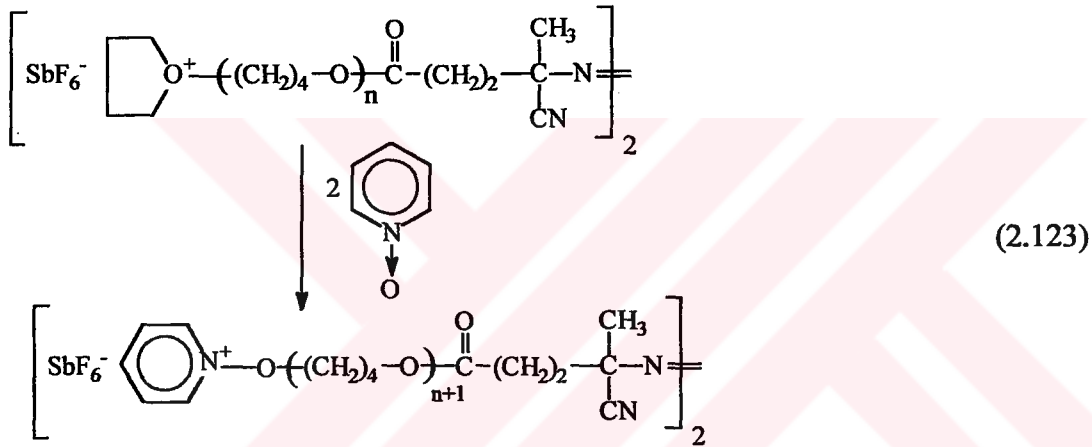


Oksonyum iyonları siklohekzen oksit'in polimerizasyonu için uygun başlatıcılar değildirler. Azo içeren poli(siklohekzen oksit) dolaylı katyonik polimerizasyon

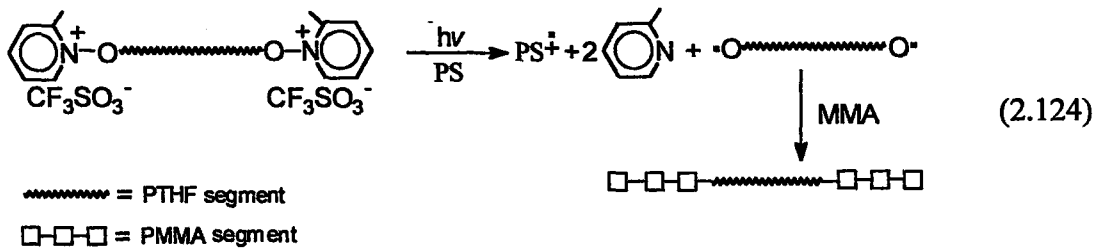
yöntemiyle sentezlenebilir [140]. Sonraki radikal polimerizasyona dönüşüm reaksiyonu likit kristal blok kopolimer hazırlanmasında kullanılmıştır.



Trifilik anhidrit veya azo-oksokarbenyum tuzu ile başlatılan THF polimerizasyonunun yaşayan katyonik ucu piridinyum N-oksit türevleri ile sonlandırılabilir [139].

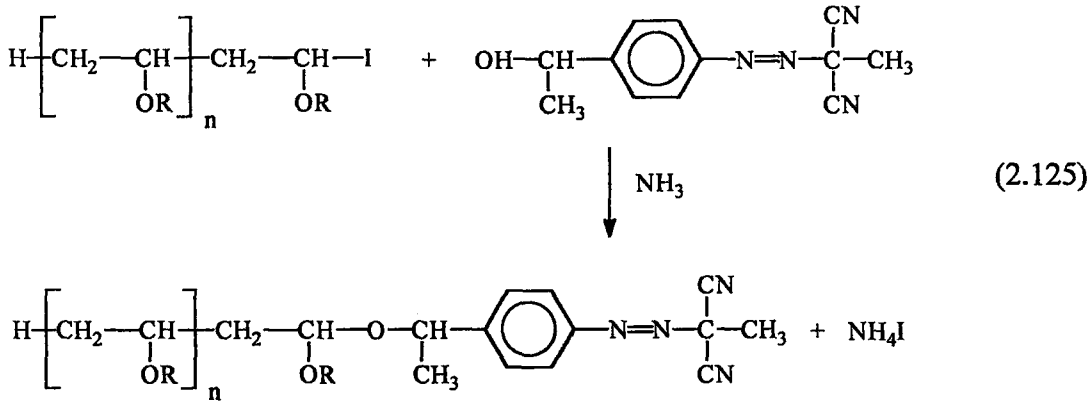


Trifilik başlatıcıdan elde edilen N-alkoksi pridinyum sonlu PTHF, fotokimyasal olarak oluşan elektron transfer reaksiyonu sonucu fotouyarılmış radikal kation ve makroradikal oluşturur. Daha sonra makroradikal MMA'nın polimerizasyonunu başlatır ve kantitatif olarak THF ve MMA blok kopolimer oluşumu ile sonuçlanır.

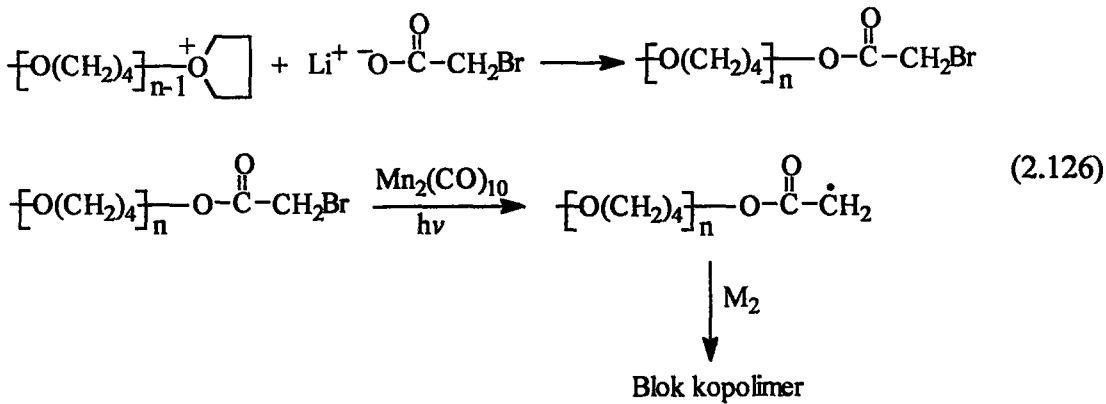


Termal olarak aktif azo grupları ve fotokimyasal olarak aktif pridinyum iyonlarına sahip prepolimer, ABC tipi triblok kopolimer sentezi için uygundur.

Azo bileşikleri başlatıcı olarak kullanılmaları yanında, katyonik polimerizasyonu sonlandırmak için de kullanılabilir. İzobutil vinil eterin yaşayan katyonik polimerizasyonu HI/eşbaşlatıcı sistemi ile başlatılmış ve amonyak varlığında azo grubu içeren bir alkol ile sonlandırılmıştır [141].

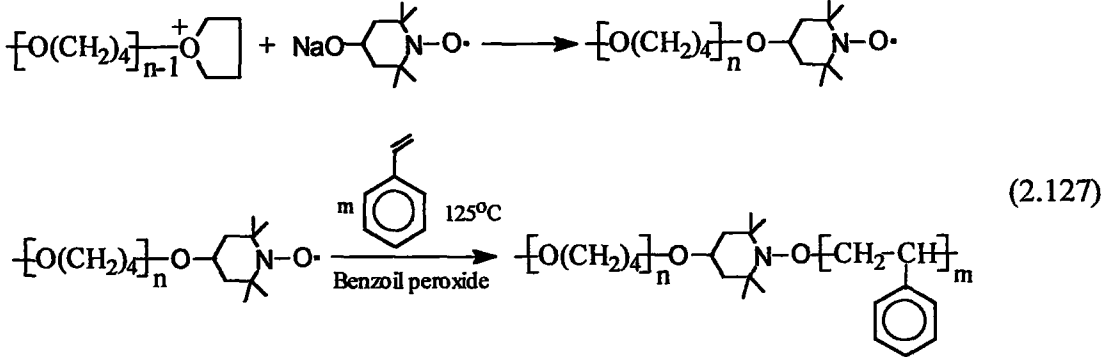


Katyondan radikale bir diğer dönüşüm reaksiyonu katyonik polimerizasyon yoluyla elde edilen brom sonlu politetrahydrofuranın St ve/veya MMA'nın radikal polimerizasyonda kullanılması ile gerçekleştirilir. Brom sonlu PTHF, yaşayan politetrahydrofuran zincirinin lityum bromoasetat ile sonlandırılmasıyla elde edilmiştir. Karbonil grubu tarafından aktive edilen bromo metil grupları metal karbonil/halojenür sistemi kullanılarak gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonda radikal üretebilirler. 20 000 molekül ağırlığına sahip brom sonlu PTHF'in, mangan bileşiği ile birlikte kullanıldığında etkili bir makrobaşlatıcı olduğu görülmüştür. Başlama aşaması için St ve MMA'nın polimerizasyon kinetikleri, düşük molekül ağırlıklı başlatıcıların kinetiğine çok benzerdir [142].

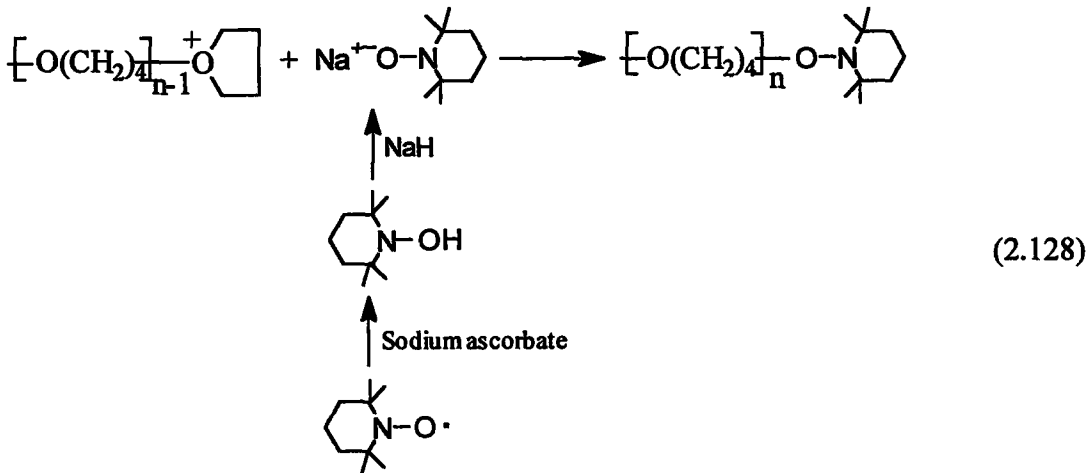


2.4.5.1. Katyondan Yaşayan Radikal Polimerizasyonuna Dönüşüm

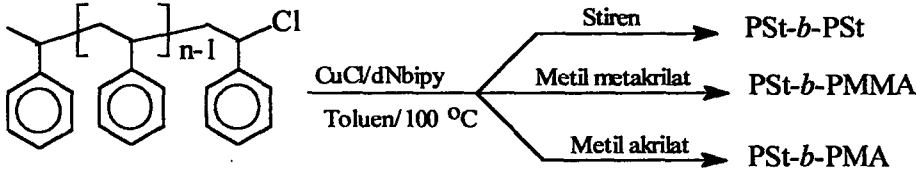
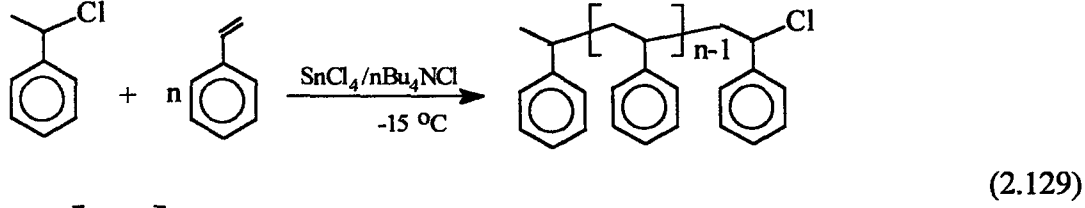
Yoshida ve Sugida yaşayan PTHF zincirinin sodyum 4-oksi TEMPO ile sonlandırılması ile nitroksil radikal uç gruba sahip PTHF sentezlemiştirler [143]. Bu yolla elde edilen polimer serbest radikal başlatıcı varlığında stirenin radikal polimerizasyonunda eş başlatıcı olarak rol oynar, polistiren-*b*-politetrahidrofuran elde edilir.



Diğer bir yol PTHF'in yaşayan zincir ucunun daha önceden hazırlanan sodyum 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksilat ile sonlandırılmasıdır [144]. Bir sonraki aşamada alkoksi amin sonlu PTHF ile stirenin radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon süresi ile dönüşümün artmasına rağmen blok kopolimerin polidispersitesi prepolimerinkine yakındır. ω-alkoksi amin PTHF'in başlatma etkinliği oldukça zayıftır. Bu substitüye olmayan metilen gruplara sahip alkoksiaminlerin başlama ve deaktivasyon aşamalarının oldukça yavaş olmasından dolayıdır. Son birkaç makalede substitüye olmayan karbon içeren alkoksiaminlerin çok yavaş dekompoze olduğu bildirilmiştir ve α-metil grubu serbest radikal polimerizasyonun gerçek yaşayan polimerizasyon özellikleri göstermesi açısından gereklidir.

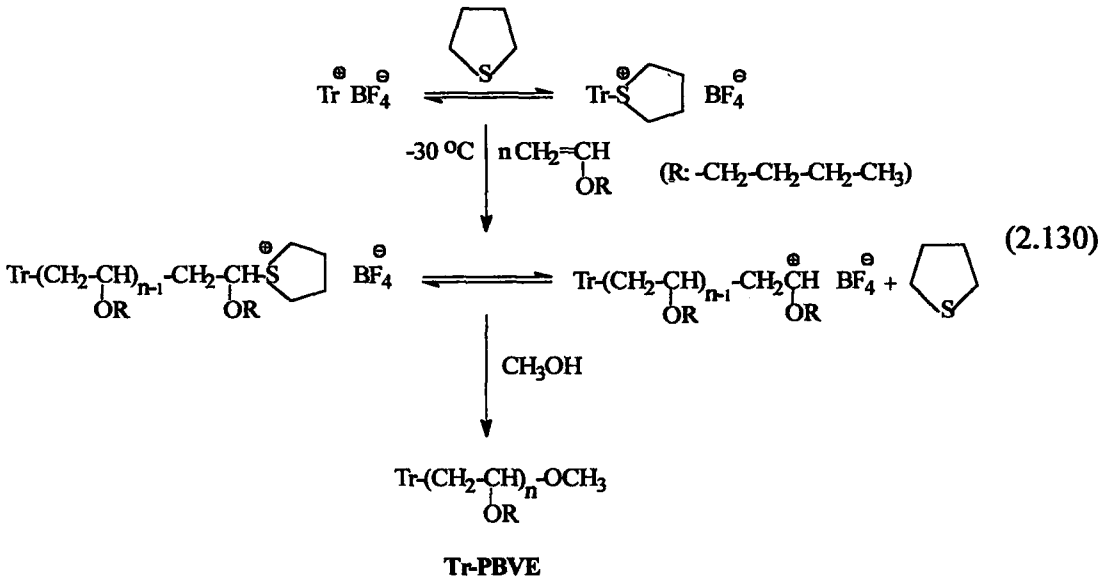


Yaşayan kationik polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen klor uç gruba sahip PSt, MMA ve St'in atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi için etkin bir makrobaşlatıcıdır.

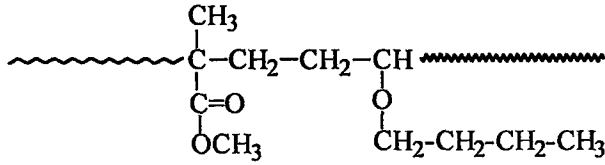
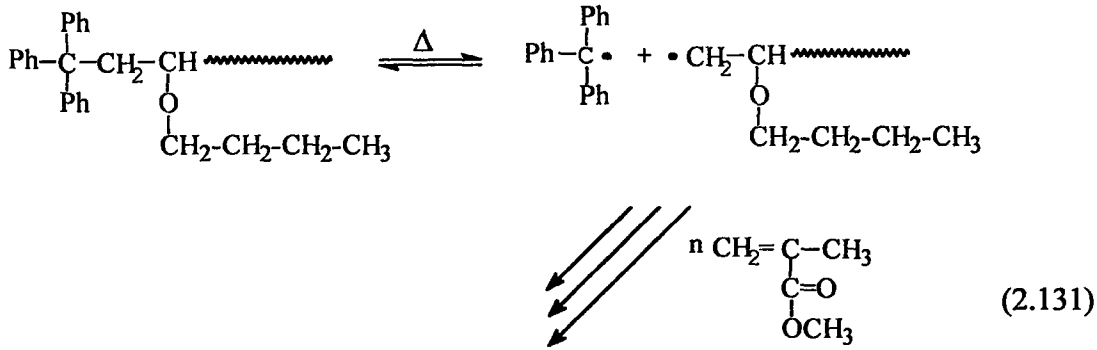


Bu dönüşüm reaksiyonu ortada poliizobutilen içeren triblok kopolimer sentezinde de kullanılmıştır. Bu malzemeler bilhassa elastomer olarak önemli uygulama alanına sahiptir. Elde edilen poliizobutilen ATRP'da çift fonksiyonlu makrobaşlatıcı olarak davranır [145].

Bir başka dönüşüm reaksiyonu kationik ve initer radikal polimerizasyon teknikleri arasında gerçekleştirilir. Uygun kationik başlatıcı kullanılarak tritil uç gruplu polimer sentezlenir ve daha sonra blok kopolimer hazırlanması için serbest radikal polimerizasyonda kullanılır. Bu amaçla butil vinil eterin polimerizasyonu trifenil karbonyum tetrafloro borat-tiolan başlatıcı sisteminin birleştirilmesi ile gerçekleştirilir.



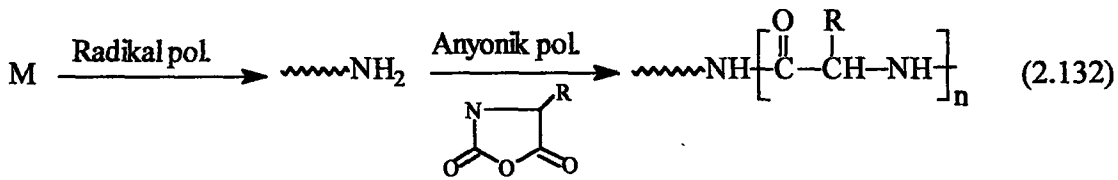
Tritil sonlu poli(vinil eter) bir sonraki aşamada initer mekanizma ile MMA'ın radikal polimerizasyonunda kullanılır [146].



Blok kopolimer

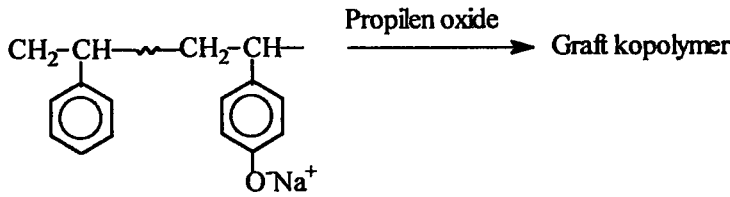
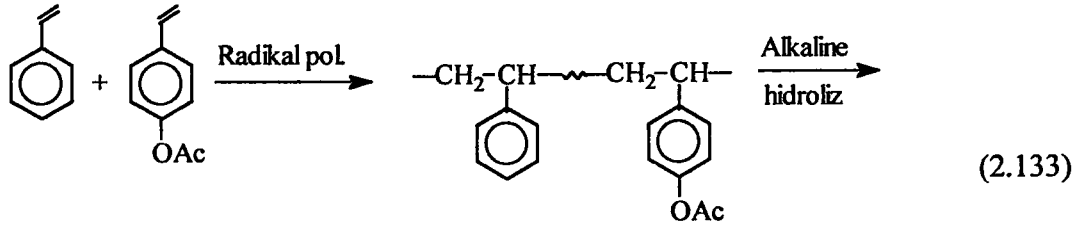
2.4.6. Radikal Polimerizasyondan Anyonik Polimerizasyona Dönüşüm

Bu tip dönüşüm reaksiyonu için amino telekellikler, makrobaşlatıcı olarak amino asit N-karboksi anhidritlerin anyonik polimerizasyonunda kullanılır. Amino uç gruba sahip polimer bu dönüşüm reaksiyonu için uygundur.

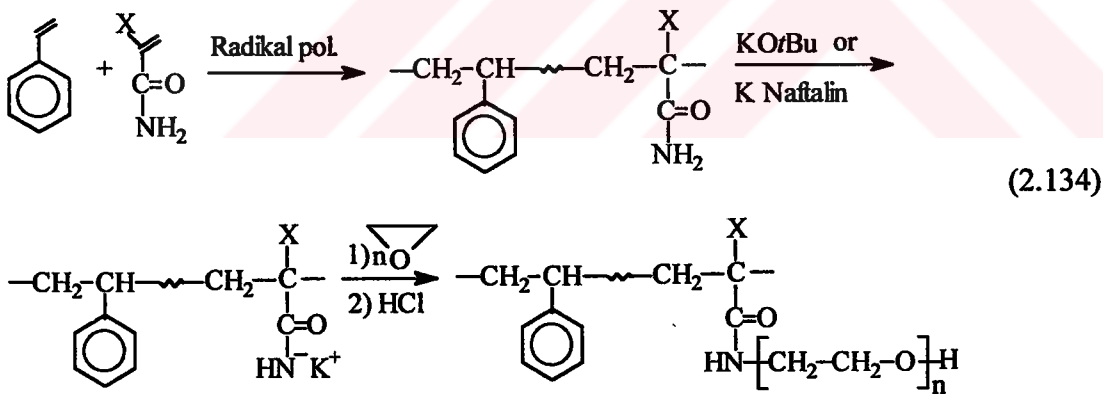


Radikalden anyona dönüşüm reaksiyonu, radikalik olarak üretilen α -asetoksi stiren kopolimerinin BuLi ile reaksiyonundan sonra başlatılan metil metakrilatın anyonik polimerizasyonu yapılarak da gerçekleştirilir. Kopolimerdeki asetat grubunun hidroksil grubuna dönüşümü % 90 verimle olur.

Diğer bir örnek, stiren graft propilen oksit kopolimeridir [147].



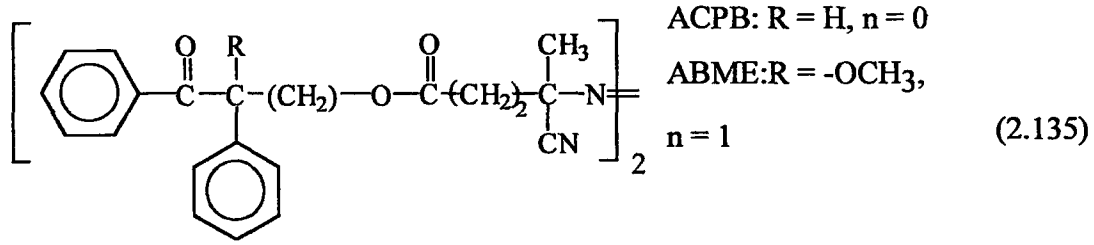
Jannash ve Wesslen [148] ise dönüşüm reaksiyonu yoluyla yan zincirde polistiren içeren polietilen oksit graft kopolimeri sentezlemişlerdir. % 5-15 oranında akrilamid ve metakrilamid içeren stiren kopolimer, AIBN başlatıcı varlığında serbest radikal polimerizasyon mekanizması ile hazırlanmıştır. Kopolimerdeki amid grubu, potasyum-ter-butoksit veya potasyum naftalen kullanılarak iyonlarına ayrılır. Amin anyonu 2-etoksietil eter içinde 65 °C'de etilen oksitin polimerizasyonunu başlatabilir ve graft kopolimer elde edilir, graft etkinliği çok yüksektir. Graft kopolimer hazırlanmasında genel yöntem (2.134)'de gösterilmiştir.



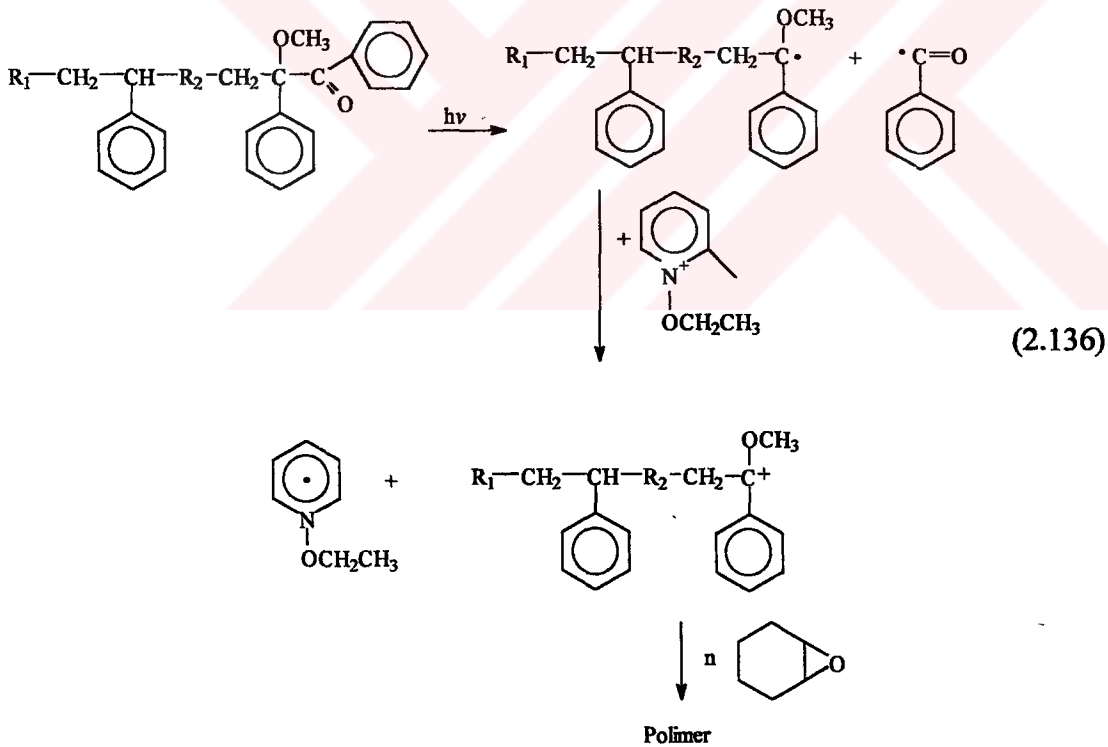
2.4.7. Radikal Polimerizasyondan Katyonik Polimerizasyona Dönüşüm

Radikalden katyonige dönüşüm polimerizasyonlarının çoğu radikal proses sırasında redoks veya transfer vasıtaları kullanarak polimerizasyonu fonksiyonlandırmak esasına dayanır. Alkil veya açıl halojenür gibi fonksiyonlu gruba sahip polimerler ile AgClO₄, AgPF₆ veya AgSbF₆ gibi gümüş tuzlarının reaksiyonu karbokatyon oluşturur ve bu karbokatyon kopolimerizasyonu başlatır.

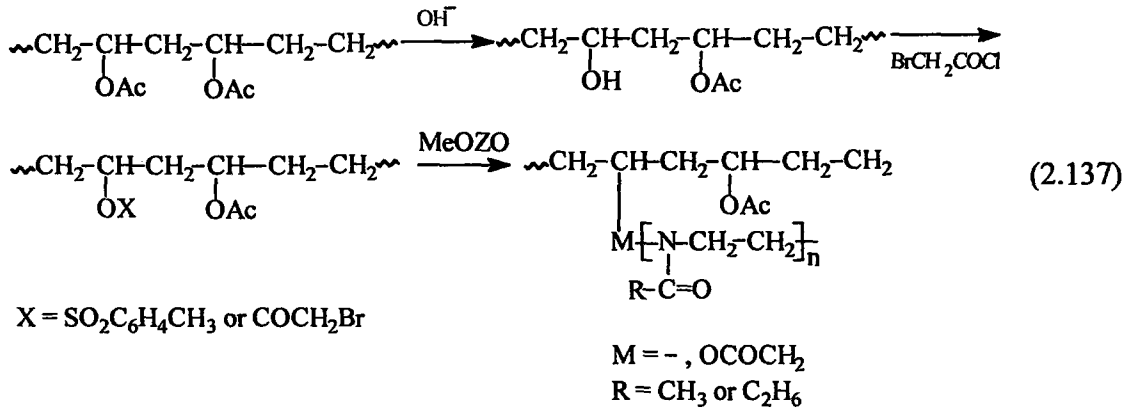
Yağcı ve grubu [149] bu tip dönüşüm reaksiyonunu kullanarak CHO ve St içeren blok kopolimerler sentezlemişlerdir. Fotoaktif benzoin uç gruba sahip PSt, St monomer varlığında azo-benzoin başlatıcının ısısal parçalanması ile hazırlanmıştır.



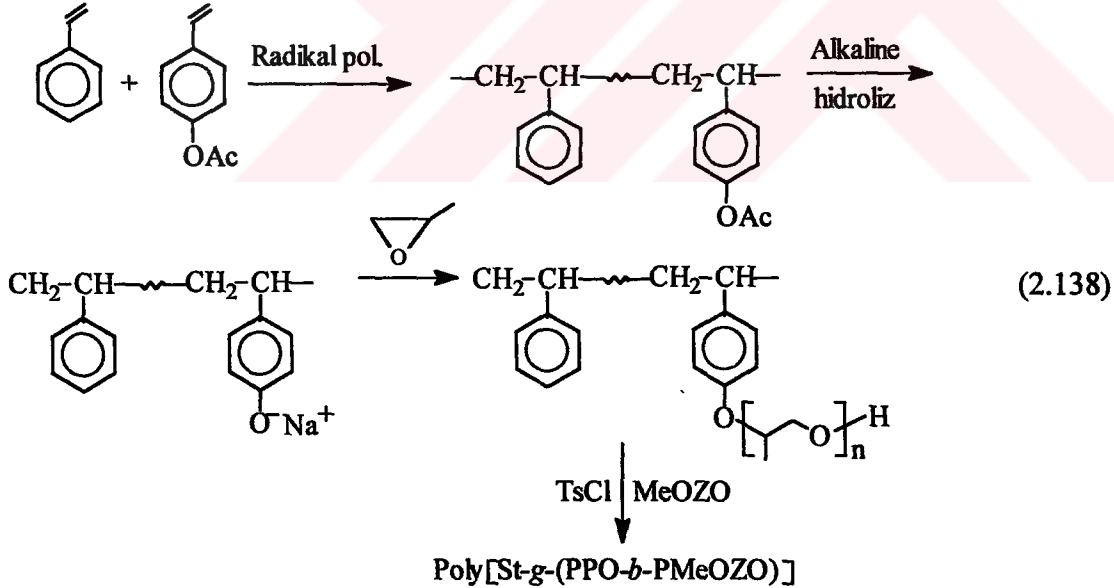
Bu polimerin aydınlatılması ile polimerik alkoksi radikalleri oluşur. Alkoksi radikalleri pridinyum tuzları tarafından karbokatyona yükseltgenir ve kationik polimerizasyonu başlatırlar. Böylece A; poli(siklohekzen oksit) ve B; polistiren olmak üzere ABA tipi blok kopolimer oluşur.



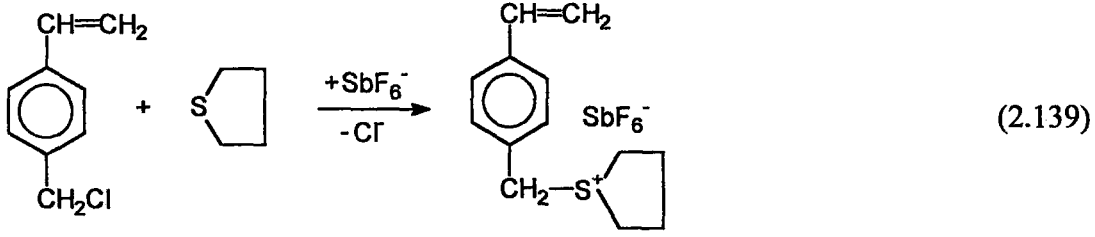
Kobayashi [150] tosil veya bromoaçil fonksiyonu taşıyan etilen ve vinilasetat kopolimerini kullanarak 2-metil-2-oksazolin (MeOZO) veya 2-etil-2-oksazolin (EOZO) polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Asetat grubu veya bromoaçil kopolimeri hidroksil gruba dönüştürülür, bir sonraki aşamada tosillendirilir veya



Stiren ve *p*-asetoksi stirenin rastgele kopolimeri radikal kopolimerizasyon yöntemi ile hazırlanmaktadır. Asetoksi grubu alkali hidrolizi ile kısmen sodyum fenoksida dönüştürülür. Kopolimerin sodyum fenoksid grubu propilen oksitin polimerizasyonunu başlatır, her propilen oksitte hidroksil uç grup oluşmuştur. Daha sonra hidroksil grupları MeOZO'un kationik polimerizasyonunu başlatan tosilat gruplarına dönüştürülür, poli{St-*g*-[polipropilen oksit-*b*-poli(2-metil-2-oksazolin)]} elde edilir.



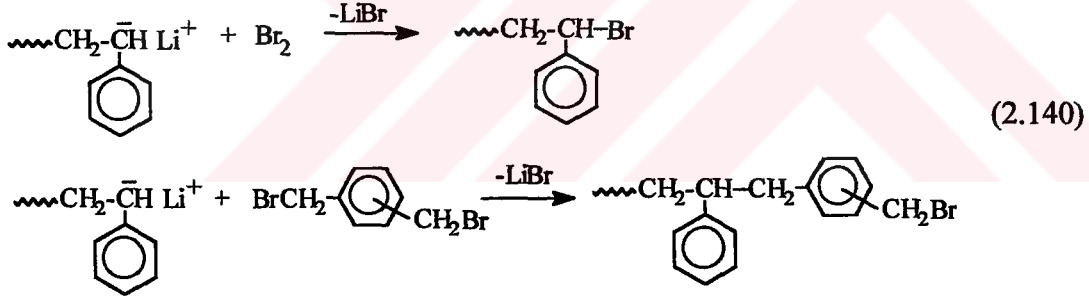
Ayrıca polimere bağlı sülfonyum tuzları grafit kopolimer hazırlanmasında kullanılmaktadır [151]. İlk aşamada sülfonyum içeren St esaslı monomer hazırlanır.



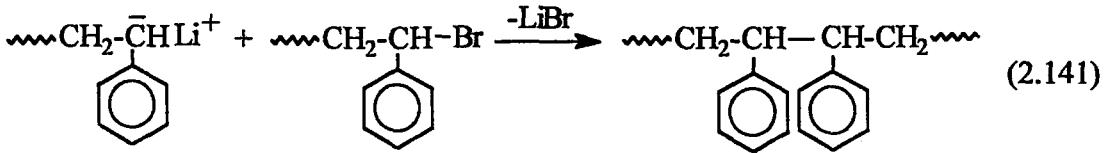
Bu monomer 60 °C'de AIBN varlığında St ile polimerleştirilir veya kopolimerleştirilir. Bu makrobaşlatıcı ve katyonik olarak polimerleşebilen monomer varlığında graft kopolimer elde edilir.

2.4.8. Anyonik ve Katyonik Polimerizasyonları İçeren Dönüşüm

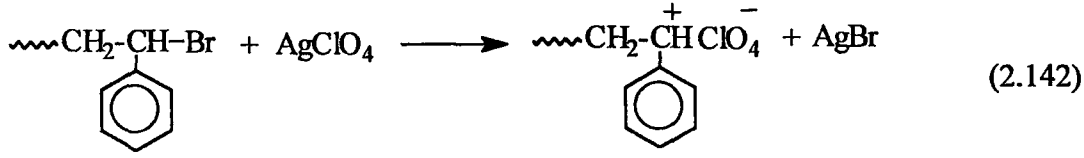
Bu dönüşüm reaksiyonunun en büyük avantajı, anyonik ve katyonik blok kısımlarının her ikisinin de yaşayan polimerizasyon şartlarına göre hazırlanabilmesidir. Richards ve grubu bu konudaki çalışmalara öncülük etmişlerdir [152,153]. Yaşayan uç grup ile ksilen diBromür veya aşırı bromun reaksiyonuyla brom sonlu polistiren hazırlamışlardır.



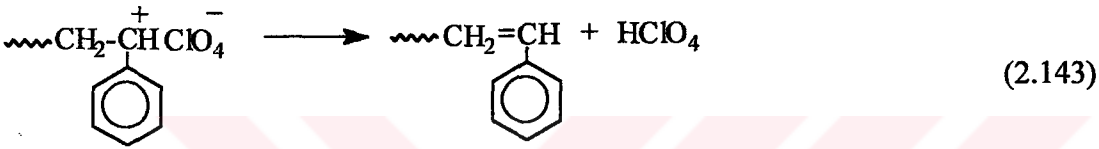
Brom fonksiyonlu polistiren % 95'in üzerinde verimle elde edilmiştir. Wurtz birleşme reaksiyonlarının Grignard bileşikleriyle önlenebileceği bulunmuştur.



Brom sonlu polimer ile uygun gümüş tuzlarının reaksiyonu ile üretilen karbokatyonlar blok kopolimer hazırlanmasında kullanılır.

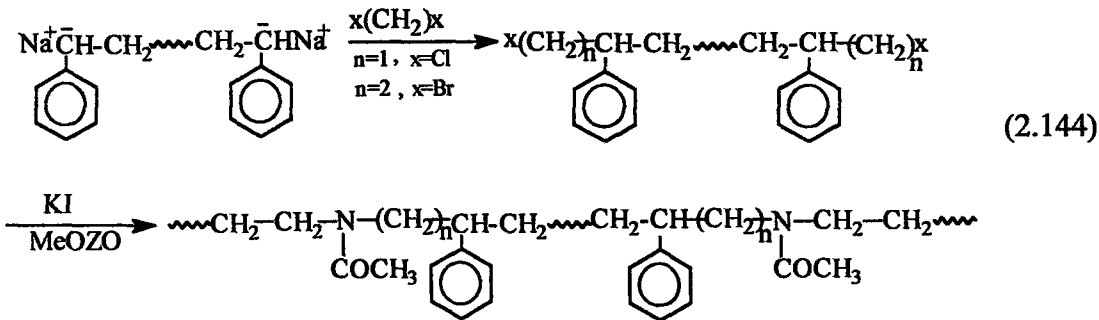


Düşük molekül ağırlık dağılımına sahip blok kopolimer elde edilmesine rağmen, β-proton eliminasyon reaksiyonları yüzünden dönüşüm reaksiyonu kantitatif olarak düşük sıcaklıkta bile başarılmaz (2.143). β-proton eliminasyon reaksiyonu halojenleme prosesinde ksilen dibromür kullanılarak engellenebilir. Fakat bu, dönüşüm etkinliğini artırmaz.

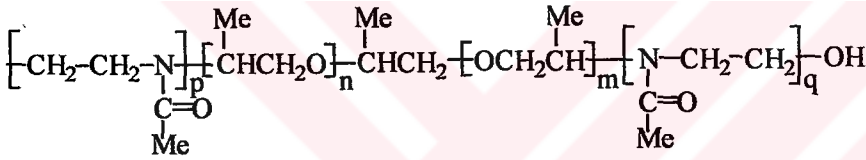
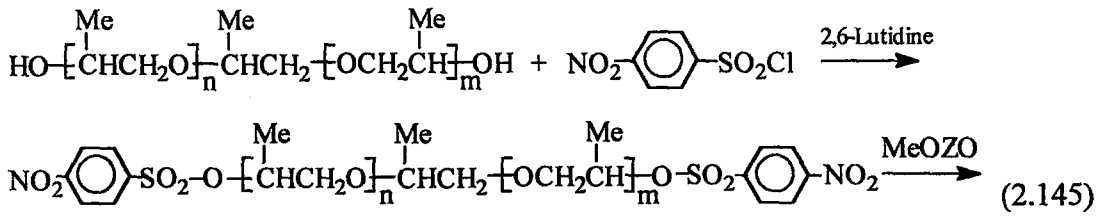


Siklik aminlerin katyonik polimerizasyonu iyi bilinen bir yöntemdir [154,155]. 1.ter-butilaziridin gibi siklik eterlerin polimerizasyonu etil tosilat başlatıcılar ile gerçekleştirilir. Kazama tarafından [156] makrobaşlatıcı olarak tosilat uç gruba sahip poli(dimetil siloksan) kullanılarak ter-butil aziridin'in polimerizasyonu yapılmıştır. Fakat makrobaşlatıcı kullanıldığında polimerizasyon olmamıştır.

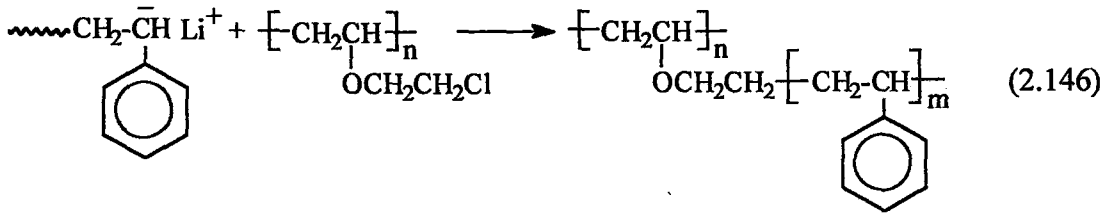
Anyonik polimerizasyon fonksiyonel uç grup taşıyan polimer hazırlamak için en iyi metoddur. Bir ucunda alkil halojenür olan vinil polimerleri, anyonik polimerizasyon mekanizması kullanılarak yaşayan anyonik uç grubun 1,2-dikloroetan veya 1,4-dibromobütan aşırısı ile sonlandırılarak hazırlanmıştır [157]. Bu polimerler MeOZO ve aromatik vinil monomerlerin polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak davranır.



Simionescu [158] 2-metil-2-oksazolin'in katyonik polimerizasyonu için, makrobaşılatıcı olarak iki ucunda tosilat grup taşıyan polietilenglikol adipat kullanmış ve ABA tipi blok kopolimer elde etmiştir. Ayrıca poli(oksipropilen) ve poli(2-metil-2-oksazolin) içeren blok kopolimerler polipropilenglikol-*p*-nitrobenzen sülfonat makrobaşılatıcı varlığında 2-metil-2-oksazolin'in katyonik polimerizasyonu yoluyla hazırlanmıştır. Sülfonat fonksiyonuna dönüşüm kantitatifken, makrobaşılatıcı ile 2-metil-2-oksazolin polimerizasyonunda AB ve ABA tipi blok kopolimer karışımı ele geçmektedir.



Diğer bir uygulama Deffieux ve Schappcher [159] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada poli(kloroetil vinil eter) üzerine polistiril lityum grafit yapılarak tarak şeklinde polimer elde edilmiştir.



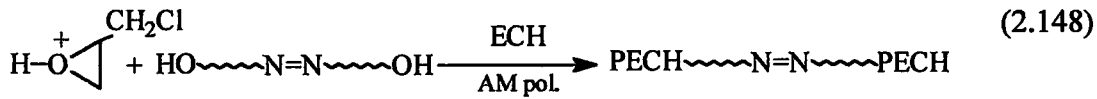
Her iki blok kısmının yaşayan mekanizma ile hazırlanması bu sistemin avantajıdır.

2.4.9. Aktive Edilmiş Monomer Polimerizasyonunu İçeren Dönüşüm

Aktive edilmiş monomer mekanizması ile polimerizasyon, dönüşüm reaksiyonları için yeni bir yol açmıştır. Penczek ve Kubisa [160-162] oksiranların katyonik polimerizasyonu için hidroksil içeren bileşikler varlığında aktive edilmiş monomer (AM) mekanizmasının kullanılabileceğini bildirmişlerdir.



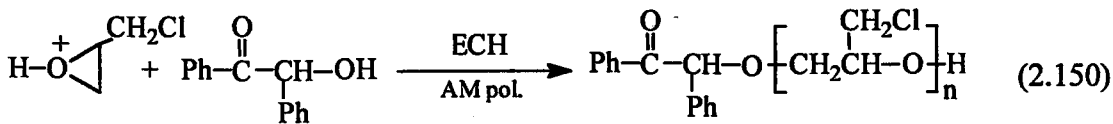
İlerleme aşaması büyüyen nötral makromoleküldeki nükleofil ile aktive edilmiş monomer molekülünün reaksiyonunu içerir. Yağcı ve grubu [163] bu prosedürü dönüşüm reaksiyonlarına uygulamıştır. 4,4'-azobis(4-siyanopentanol), epiklorhidrin'in (ECH) AM polimerizasyonunda kullanılmış ve ana zincir üzerinde azo bağına sahip polimer elde edilmiştir.



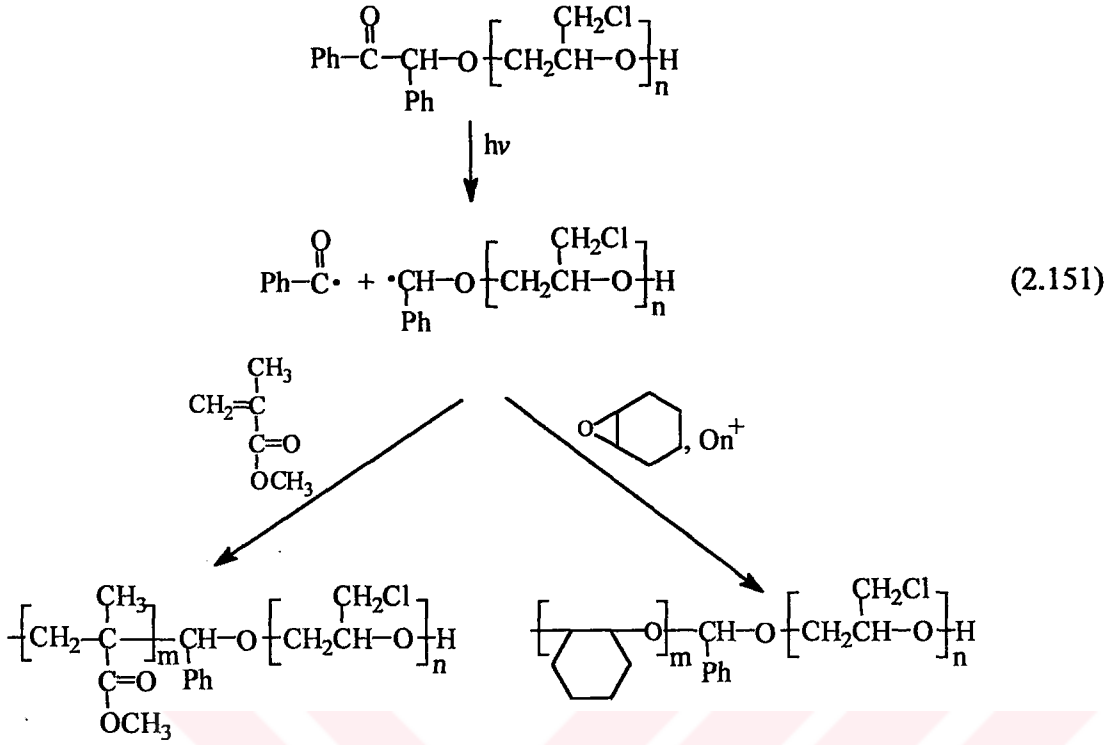
Polimerizasyon benzer şartlarda, katalizör içeren başlatıcı çözeltisine ECH'in yavaş ilave edilmesi ile gerçekleştirilir. Polimerizasyon basit dioller (etilen glikol) varlığındaki reaksiyona göre çok daha yavaştır ve yalnızca % 28 dönüşüm elde edilir. Bu yolla elde edilen PECH, blok kopolimer eldesi için stirenin polimerizasyonunda kullanılmıştır.



Çeşitli fotokromoforik gruplara sahip polimerler blok ve graft kopolimer sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda hidroksil grubu içeren benzoin türevleri ECH'in AM polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılır ve sonuç polimerler fotoaktif benzoin uç grubu içerir [164].

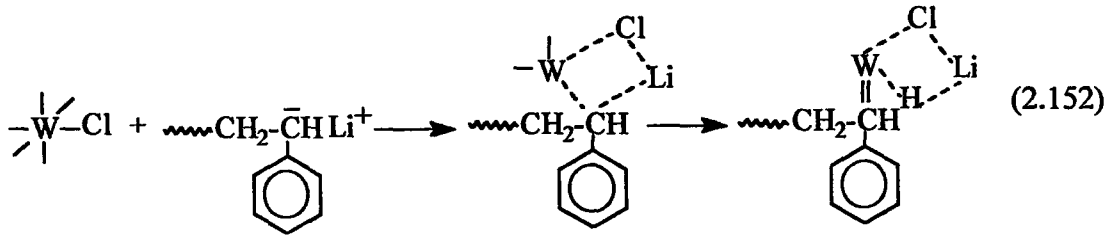


Radikalden kationiğe dönüşüm reaksiyonlarında gösterildiği gibi akrilatların ve siklik eterlerin polimerizasyonu, polimere bağlı benzoin grubu ile fotokimyasal olarak başlatılabilir. Sonraki aşamada, CHO'nun kationik polimerizasyonu için onyum tuzları gibi organik yükseltgeyici bileşikler ile oluşan radikal kationa yükseltgenmesi esastır [165].



2.4.10. Metal Ortamlı Polimerizasyonu İçeren Dönüşüm

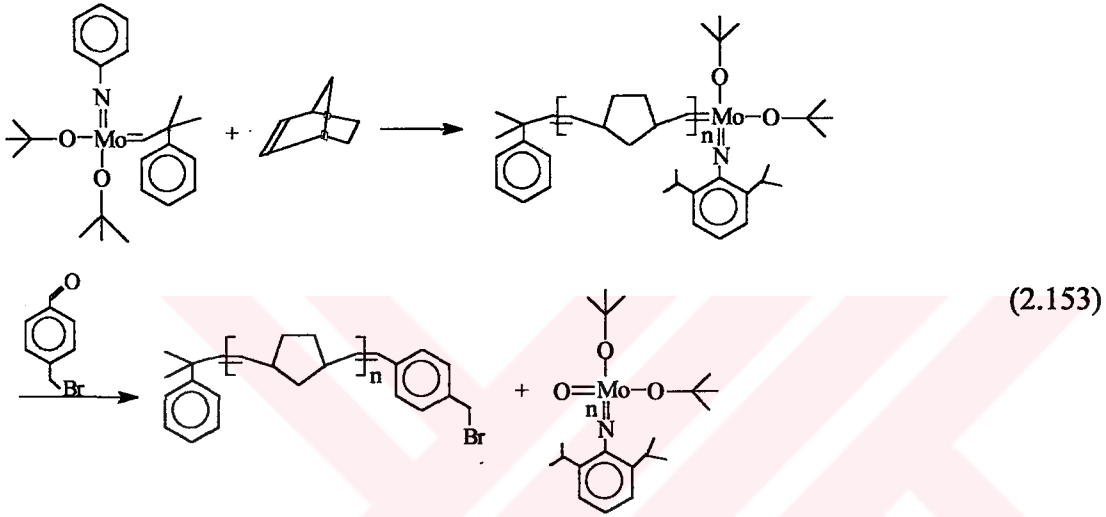
Ti, Mo, W, Ta, R, Ru kompleksleri ile başlatılan halka açılması polimerizasyonu istenilen özellikte polimer hazırlamak için uygun bir yoldur. Fakat bu tip polimerizasyon norbornen, norbondien, disiklopentadien gibi oldukça gergin sikloolefinler ve diğer gergin polisiklik bileşikler ile sınırlıdır [166]. Metatez polimerizasyonunu içeren dönüşüm reaksiyonları çok sayıda blok kopolimer hazırlanmasına imkan verir. Bu konudaki ilk çalışma St ve siklopentenin blok kopolimerizasyonunu içerir. Polistiril anyon tungsten hexaklorür ile birlikte kullanıldığı zaman, büyüyen anyon kovalent hale dönüşür ve büyüyen merkezler ikinci monomerin polimerizasyonu için köprülü yapılar oluşturabilir.



Grubbs ve grubu [167,168] blok kopolimer sentezi için iki ayrı dönüşüm reaksiyonu bildirmişlerdir. İlk çalışma, halkalı halkan bileşiklerinin yaşayan metatez

dönüşümünü içerir. İkinci olarak, metatez ve Ziegler-Natta polimerizasyon mekanizmalarının birleştirilmesi ile norbornen ve etilen blok kopolimerlerini hazırlamışlardır.

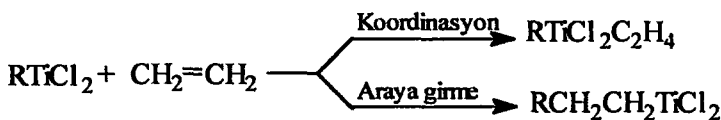
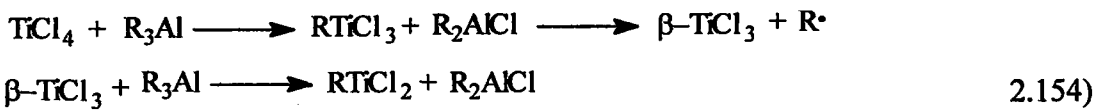
Son zamanlarda Matyjaszewski, [169] yaşayan metatez polimerizasyondan kontrollü/yaşayan atom transfer radikal polimerizasyona dönüşümü içeren genel bir metod bildirmiştir. Brom sonlu poli(disiklopentadien) ve polinorbornen, yaşayan zincir ucu ile benzil bromürün reaksiyonuyla sentezlenmiştir (2.153).



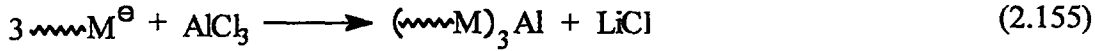
Bu polimerler MMA ve St'in homojen kontrollü/yaşayan atom transfer radikal polimerizasyonu için etkili makrobaşlatıcılardır.

2.4.11. Ziegler-Natta Polimerizasyonunu İçeren Dönüşüm

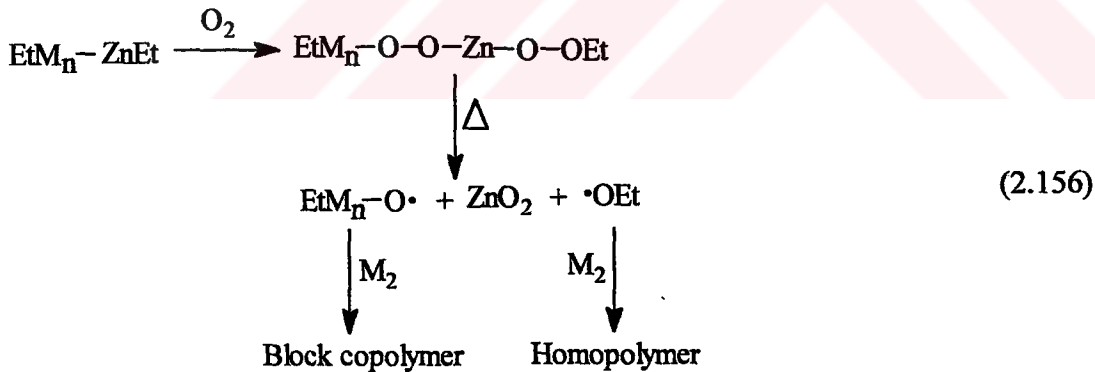
Ziegler-Natta polimerizasyonu iki aşamalı bir prosestir. İlk aşamada trialkil alüminyum gibi alüminyum alkiler ile $TiCl_4$ 'ün reaksiyonu sonunda $\beta-TiCl_3$ aktif merkezleri oluşur. Bu reaksiyon sırasında oluşan alkil radikalleri birleşme ile sonlanır ve reaksiyona etkisi olmayan inert ürünler elde edilir. Bir sonraki aşamada $\beta-TiCl_3$ 'ün alkillenmesi ile üretilen, etilen gibi olefinlerin polimerizasyonunu başlatabilen titanyum aktif merkezleri oluşur.



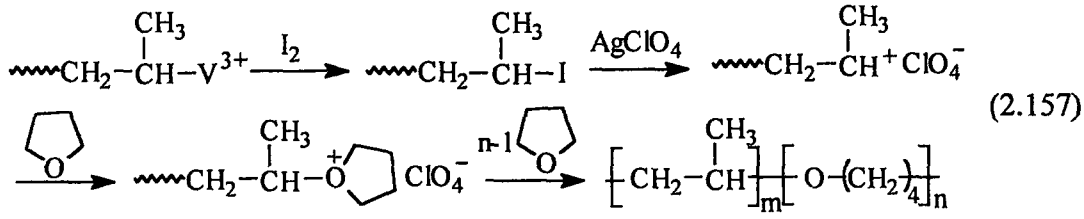
Aluminyum fonksiyonlu polimerler (2.155)'de gösterildiği gibi yaşayan anyonik polimerler ile aluminyum halojenürün alkilenmesi yoluyla sentezlenmiştir. Bu metod St ile etilen ve asetilen blok kopolimerlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Aşırı derecede düşük dönüşüm verimi elde edilmiştir. Sonraki proseste saf olarak elde edilen blok kopolimer elektroaktif polimer olarak potansiyel kullanıma sahiptir [170].



Ziegler-Natta'dan radikale aktif merkezin bir başka dönüşüm metodu Agnuri ve grubu [171] tarafından başarılmıştır. Kristal ve amorf yapılar içeren alken-vinilik tip blok kopolimerler bu dönüşüm metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Ziegler-Natta polimerizasyonu geçiş metal kompleksi dietil çinko'nun kullanılmasıyla gerçekleştirilir ve peroksi grupları karbon-çinko bağının yükseltgenmesi ile kristal polimere bağlanır. Makrobaşlatıcının ısısal olarak bozunması bir çift radikal üretimi ile sonuçlanır. Her iki radikalde vinil monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilir. Bu nedenle blok kopolimer yanında etoksi radikalinden dolayı homopolimer oluşumu da söz konusudur.

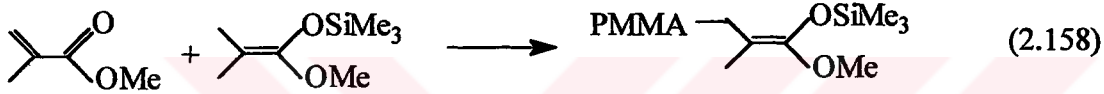


Dietilaluminyum klorür ve vanadyum asetilaktenat'dan oluşan çözünebilir Ziegler-Natta katalizör sistemi ile propilenin yaşayan koordinasyon polimerizasyonu Doi ve grubu [172,173] tarafından yapılmıştır. Yaşayan propilen zincir ucu, iyodun toluendeki çözeltisi ile muamele edilerek, iyot grubuna dönüştürülür. İyot içeren polimer ile AgClO₄'ın reaksiyonu sonucu karbokatyon oluşur ve 0 °C'de THF'in kationik polimerizasyonunu başlatır. Oysa 20 °C'de blok verimi ihmal edilecek kadar azdır.

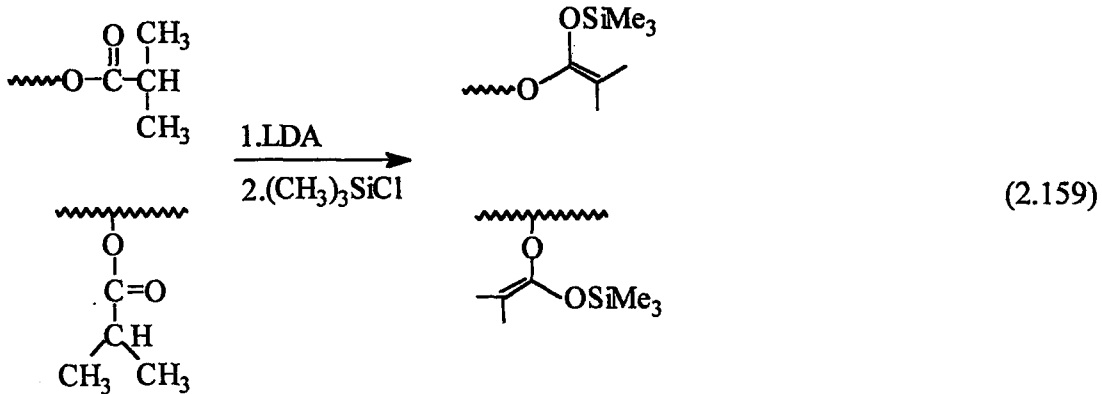


2.4.12. Grup Transfer Polimerizasyonunu İçeren Dönüşüm

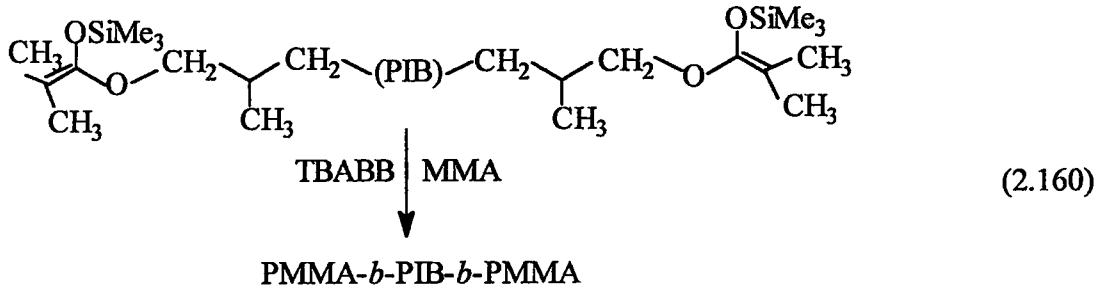
Grup transfer polimerizasyonu, nükleofilik veya elektrofilik katalizörler varlığında sillil keten asetallerin aktivasyonu ile istenilen özellikte akrilik polimer sentezi için yeni geliştirilmekte olan bir yöntemdir. Bu tip polimerizasyon her bir monomer biriminin katılması sırasında zincir ucunda keten asetal yapısının oluşumunu içerir.



Yaşayan anyonik polimerizasyonun tersine grup transfer polimerizasyonu oda sıcaklığı veya oda sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Grup transfer polimerizasyon mekanizması kullanılarak blok kopolimer sentezi metakrilat tipi polimerler ile sınırlıdır. Grup transfer polimerizasyonu ve diğer polimerizasyon mekanizmalarının kullanılmasıyla akrilik olmayan monomerler ile metakrilatların blok ve graft kopolimerleri dönüşüm reaksiyonları ile gerçekleştirilebilir. Polimerizasyon mekanizmasından bağımsız olarak uç veya yan zincirde sillil keten asetal gruplarına sahip polimerler grup transfer polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak rol oynarlar. Makrobaşlatıcıdaki ester grupları klorometilsilan ve lityum diisopropil amid (LDA) ile reaksiyonu sonucu sillil keten asetale dönüştürülür.

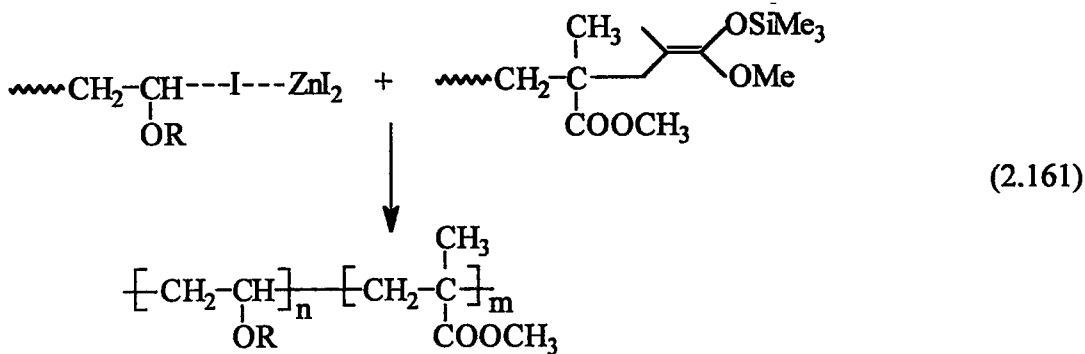


Bu prosedürün tipik bir örneği Ruth ve grubu tarafından bildirilmiştir [174]. Yaşayan katyonik polimerizasyon yöntemiyle α,ω -dihidroksi poliisobutilen hazırlanmıştır. İlk olarak hidroksil uç grubu ester grubuna dönüştürülmüş ve yukarıda açıklandığı gibi silyl keten asetal fonksiyonuna sahip makrobaşılatıcı elde edilmiştir. Polimerik silyl keten asetal ile MMA'nın tetrabutil amonyum dibenzoat varlığındaki polimerizasyonu sonucu blok kopolimer hazırlanmıştır.

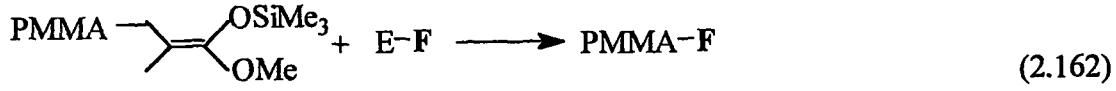


MMA veriminin kantitatif olmasına rağmen, önemli oranda reaksiyona girmemiş poliisobutilenin varlığı bu yazarlar tarafından bildirilmiştir, yani sistemin safsızlık problemi vardır. İki yaşayan homopolimerin birleşme reaksiyonu ile de blok kopolimer elde edilir. Birleşme verimi % 80'in üzerinde olabilmektedir. Fakat her iki yöntem de termoplastik elastomerlerin hazırlanmasında dönüşüm reaksiyonlarının kullanılabilceğini doğrulamaktadır.

Bu teknoloji diğer yaşayan polimerizasyon sistemlerine de uygulanmıştır. Bu amaç için HI/ZnI₂ başlatıcı sistemi kullanılarak bir ucunda silyl keten asetal fonksiyonu içeren polialkil vinil eter sentezlenmiştir [175]. Yaşayan alkil vinil eter polimerizasyonu, grup transfer polimerizasyon yöntemiyle hazırlanan keten asetal uç gruplu poliakrilatlar ile sonlandırılarak blok kopolimer elde edilmiştir.



Diğer bir yol olarak metakrilatların yaşayan grup transfer polimerizasyonu uygun bir elektrofilik bileşik ile sonlandırılır ve ikinci polimerizasyon mekanizması için fonksiyonel grup taşıyan polimer elde edilir.



Ayrıca hidroksil, karboksil, tiol, halojenür ve syano gruplarına sahip polimerler grup transfer polimerizasyon yöntemiyle hazırlanabilir. Bu gruplar adım-büyüme polimerizasyonu için kullanılabilir veya kimyasal reaksiyonlar yardımıyla zincir polimerizasyonunu başlatabilecek fonksiyonel gruplara dönüştürülebilir.

BÖLÜM 3. ÇALIŞMANIN AMACI

Sentetik polimer kimyasında, üstün özellikli yeni polimerik malzemelerin tasarımı özellikle ileri teknoloji malzemelerinin hazırlanmasında oldukça büyük önem taşımaktadır. Yaşayan polimerizasyon teknikleri, kontrol edilebilen molekül ağırlık ve düşük molekül ağırlık dağılımı ile bu tür malzemelerin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. Fakat bütün istenen özelliklerin bir homopolimer üzerinde sağlanması olanaksızdır. Bu nedenle istenilen özellikleri içeren, homopolimerinden çok daha farklı özelliklere sahip blok ve graft kopolimerler sentezlenmektedir.

Blok ve graft kopolimer sentezinde kullanılacak monomerlerin çeşitliliğini artırmak amacı ile polimerizasyon mekanizmasının birinden diğerine dönüştürülebildiği “dönüşüm reaksiyonu” yaklaşımı oldukça önem kazanmıştır. En yaygın ve en çok üzerinde çalışmalar yapılan metod, çeşitli polimerizasyon mekanizmalarının kullanıldığı dolaylı dönüşüm reaksiyonlarıdır.

Çalışmamızda, dönüşüm reaksiyonlarını kullanarak çeşitli yaşayan polimerizasyon mekanizmalarını içeren blok ve graft kopolimerlerin sentezi amaçlanmıştır. Blok ve graft kopolimerlerin sentezinde, son yıllarda gelişmekte olan yaşayan radikal polimerizasyon sistemlerinden olan, kararlı sebest radikal (SFRP) ve atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemlerine ilave olarak, yaşayan halka açılması polimerizasyonu, initer proses yöntemleri kullanılacak ve böylece blok ve graft kopolimeri oluşturan birimlerden en az birinin yaşayan polimerizasyon yöntemi ile hazırlanabilmesi sağlanacaktır.

Bu yöntemler, özellikle istenilen özellikte malzeme sentezine yönelik eksikliklerin giderilmesi ve bu tür kombinasyonların gerçekleştirilmesi bakımından ileri teknoloji malzemelerinin sentezine katkı sağlayacaktır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Saflaştırılması

4.1.1. Monomerler

Tetrahidrofuran (THF)

İçerdiği peroksitleri ortamdan uzaklaştırmak için KOH ile birlikte 1 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra sodyum teli üzerinden damıtıldı (66,5 °C/ 760 mm Hg) Son olarak, kullanılmadan önce sodyum ve benzofenon kompleksi üzerinden damıtıldı (Merck).

Metil metakrilat (MMA)

İçerdiği hidrokinonu ortamdan uzaklaştırmak için sırasıyla, %5'lik NaOH ve damıtılmış su ile yıkandı, CaCl₂ ile kurutma işleminden sonra vakum damıtması ile saflaştırıldı ve soğukta saklandı, (46 °C / 100 mmHg) (Akril Kimya)

Stiren (St)

İçerdiği hidrokinonu ortamdan uzaklaştırmak için sırasıyla, %5'lik NaOH ve damıtılmış su ile yıkandı, CaCl₂ ile kurutma işleminden sonra vakum damıtması ile saflaştırıldı ve soğukta saklandı.(41-42 °C / 18 mmHg) (Akril Kimya).

p-Metoksi Stiren (MOS)

CaH₂ üzerinden vakum damıtması ile saflaştırıldı ve soğukta saklandı (38-40 °C / 10 mmHg) (Aldrich).

Siklohekzen oksit (CHO)

CaH₂ üzerinden fraksiyonlu damıtma ile saflaştırıldı ve soğukta saklandı, (131-133 °C / 760 mmHg).

ε-Kaprolakton (ε-CL)

24 saat CaH₂ ile kurutma işleminden sonra vakum damıtması ile saflaştırıldı (60 °C/10 mmHg) (Aldrich).

T.C. Milli Eğitim Bakanlığı
Orman, Kırsal ve Deniz İşleri Bakanlığı
Orman İşleri Genel Müdürlüğü
Orman Ürünleri İşleri Genel Müdürlüğü
Orman Ürünleri İşleri Genel Müdürlüğü

4.1.2. Çözücüler

Diklor metan (CH_2Cl_2)

Sırasıyla, seyreltik H_2SO_4 , su, %5'lik NaOH ve tekrar su ile yıkandıktan sonra CaCl_2 ile kurutuldu. Daha sonra, CaH_2 üzerinden damıtılarak saflaştırıldı ($40\text{ }^\circ\text{C} / 760\text{ mm Hg}$). 4A moleküler elek üzerinde karanlıkta saklandı (Merck).

Metanol

Fraksiyonlu damıtma ile saflaştırıldı (Teknik).

Toluen

Damıtma ile ön kurutma işleminden sonra, Na teli üzerinden damıtılarak saflaştırıldı, ($110\text{ }^\circ\text{C} / 760\text{ mm Hg}$). Son olarak, kullanılmadan önce sodyum ve benzofenon kompleksi üzerinden damıtıldı (Carlo-Erba).

Tiyonil klorür (SOCl_2)

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı (Fluka).

4.1.3. Başlatıcılar ve diğer kimyasal bileşikler

Gümüş hekzafloroantimonat (AgSbF_6)

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı (Aldrich).

4,4'-Azobis(4-siyano pentanoik asit) (ACPA)

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı (Fluka).

2-2'-Azobisizobutironitril (AIBN)

Etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı (E.n:103 $^\circ\text{C}$)

Di Benzoilperoksit (BPO)

Etil eterden kristallendirilerek saflaştırıldı (E.n:103-105 $^\circ\text{C}$).

Benzoin

Etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı (Fluka).

2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidinil-1-oksi (TEMPO)

Süblimleştirme işlemi ile saflaştırıldı (Aldrich).

4-Hidroksi-2,2,6,6-tetrametil piperidinoksi (4-Hidroksi TEMPO)

Safılaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı (Aldrich).

N-Etoksi-2-metilpiridinyum hekzaflorofosfat (EMP⁺PF₆⁻)

Reichardt [13] tarafından izlenen metod kullanılarak sentezlendi .

Difenilyodonyum hekzafloro fosfat (Ph₂I⁺PF₆⁻)

Crivello [176] tarafından izlenen metod kullanılarak sentezlendi .

1-Bromoetil benzen (1-(PE)Br)

Safılaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı (Aldrich).

Bakır bromür (CuBr)

Glacial asetik asit içinde 1 gece karıştırılarak bekletilen CuBr, metanol ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu (Aldrich).

4-4'-di-(5-nonil)-2,2'-bipiridin (dNbipy)

Pd/C katalizör ile 4-(5-nonil)-2,2'-bipiridin birleşme reaksiyonu ile hazırlanmıştır, daha sonra vakum damıtması ile safılaştırılmıştır [177].

Trifenil metanol (TFM)

Etanolden kristallendirilerek safılaştırıldı (Aldrich).

Aluminyum tris(izopropoksit) (Al(OⁱPr)₃)

Safılaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı (Fluka).

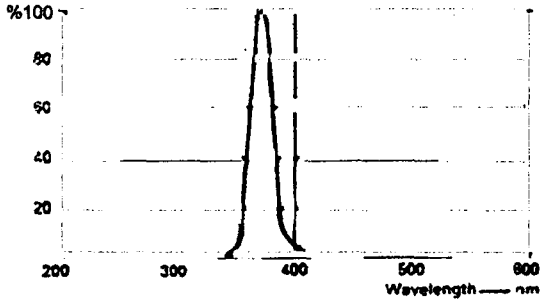
4.2. Kullanılan Aletler

Termostatlı banyo

Kontakt termometreli magnetik karıştırıcılı ısıtıcı banyo kullanıldı.

Fotoreaktör

16 tane Philips lambaya sahip Merry-go-round tipi fotoreaktör kullanıldı.



Şekil 4.1. Philips lambalara ait emisyon spektrumu

Büyüklik Dağılım Kromatografisi (SEC)

Elde edilen polimerlerin ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının ölçülmesi amacıyla kullanıldı. Polimerlerin büyüklik dağılım kromatografileri Waters pompa (model 610E), polistiren standartlara göre kalibre edilmiş poroziteleri sırasıyla 10^4 , 500 ve 100 °A olan üç ultrastyrigel kolon ve Waters diferansiyel refraktometre (model 410) kullanılarak saptandı. Ayrıca Knauer M64 pompa, polistiren standartlara göre kalibre edilmiş Hewlett Packard Mixed-C PL gel kolon ve Knauer diferansiyel refraktometre içeren SEC’de kullanılmıştır. Hareketli faz olarak akış hızı 35 °C’de 1 ml/dk olan tetrahidrofur kullanıldı.

Ultraviole-Visible Spektrofotometre (UV/VIS)

Perkin-Elmer Lambda 2 spektrofotometresi kullanıldı.

Proton-Nükleer magnetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$)

$^1\text{H-NMR}$ spektrumları Bruker 200 MHz ve Bruker 250 MHz’lik NMR cihazları kullanılarak saptandı.

Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FT-IR)

Infrared spektrumları için JASCO FT/IR-5300 model spektrofotometresi kullanıldı.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Polimerlerin ısısal özellikleri, 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında Perkin-Elmer DSC 6 cihazı kullanılarak incelendi.

4.3. Kimyasal Bileşiklerin Sentezi

4.3.1. 4-4'-Azobis (4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) Sentezi

10 gr (37,5 mmol) 4-4' azobis (4-siyanopentanoik asit) ile 100 ml SOCl_2 içeren karışım 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra hacminin 10 katı soğuk n-hekzan içersine boşaltıldı. Oluşan çökelti vakumda süzüldü ve soğuk n-hekzan ile yıkandı. Ele geçen katı vakumda kurutulduktan sonra azot altında, soğukta ve karanlık bir ortamda saklandı. E.n: 94-96 °C.

4.3.2. Azo grubu taşıyan Politetrahidrofuran (PTHF) Sentezi

Deneyler azot atmosferinde ve kuru bir ortamda gerçekleştirildi. Yeni damıtılmış THF, içinden kuru azot gazı geçen bir Schlenk tüp içersine aktarıldı. THF üzerine sırasıyla, stokiometrik miktarlarda ACPC ve AgSbF_6 'ın THF'daki stok çözeltilerinden 0 °C'de etkin bir karıştırma ile ilave edildi. Polimerizasyon karışımı 20 dakika karıştırıldıktan sonra başlatıcı konsantrasyonunun 2 katı metanol ilavesi ile polimerizasyon sonlandırıldı. Reaksiyon sırasında oluşan AgCl 'ü uzaklaştırmak için santrifüj edildi. Elde edilen polimerler -30 °C de metanolde çöktürüldü. Çöken polimerler soğukta süzülerek vakum etüvünde kurutuldu.

4.3.3. TEMPO Sonlu Politetrahidrofuran Sentezi

Elde edilen merkezde azo grubuna sahip PTHF'in aşırı TEMPO içeren toluendeki çözeltilisi içinden kuru azot gazı geçen bir Schlenk tüp içersine konuldu. Reaksiyon karışımı 72 saat süreyle 60 °C'deki termostatlı banyoda ısıtıldı. Reaksiyon sonunda çözelti soğuk metanole döküldü. Oluşan çökelti THF'de çözülüp tekrar metanolde çöktürülerek reaksiyon ortamında aşırısı bulunan TEMPO giderildi. TEMPO uç gruplu PTHF (TEMPO-PTHF) süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu.

IR (KBr Pellet) : ν (cm^{-1}) = 2940 (CH_2), 2858 (CH_2), 2241 (CN), 1109 (C-O-C), 1050 (C-N).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 1.14, 1.23 (CH_3 -TEMPO), 1.62 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, alifatik), 3.4 ($-\text{OCH}_2$).

4.3.4. TEMPO-PTHF ile Stirenin Blok Kopolimerizasyonu

Prepolimer (TEMPO-PTHF) (65 g.l^{-1}) ve St'in (7.13 mol.l^{-1}) toluendeki çözeltisi içinden kuru azot gazı geçen bir Schlenk tüp içersine konuldu. Reaksiyon karışımı 24 saat $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki termostatlı banyoda ısıtıldı. Reaksiyon sonunda polimer metanolde çöktürüldü, filtre edildi ve vakum etüvünde kurutuldu. THF'de çözülüp tekrar heksanda çöktürülerek saflaştırıldı.

IR (KBr Pellet) : $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3200 \text{ (C-H Ar)}$, $2958 \text{ (CH}_2\text{)}$, $2892 \text{ (CH}_2\text{)}$, 1140 (C-O-C) , 818 (C-H Ar) .

$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)}$: $\delta \text{ (ppm)} = 1.25\text{-}2.3 \text{ (m, PSt ve PTHF-CH}_2\text{, alifatik)}$, $3.4 \text{ (t, OCH}_2\text{)}$, $6.5\text{-}7.2 \text{ (m, PSt-Ar H)}$.

4.3.5. 4,4'-Azobis (4-siyanopentanoil)-bis-benzoin (ACPB) Sentezi

2,75 g (12,72 mmol) benzoin, 1.005 g (12,72 mmol) piridin ve 50 ml kloroform içeren 250 ml'lik bir balon manyetik karıştırıcı üzerinde bulunan $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki buz banyosuna yerleştirildi. Karışmakta olan çözeltiliye, 2,02 g (6,36 mmol) ACPC'nin 25 ml kloroform içindeki çözeltisi azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 5 saat $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra bir kısım kloroform uçurularak çözelti daha konsantre hale getirildi. Derişik çözelti $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de metanolde çöktürüldü. Elde edilen beyaz kristaller vakumda kurutuldu. Verim = % 20. e.n. = $128 \text{ }^\circ\text{C}$ [178].

4.3.6. Benzoin Akrlat Sentezi (BA)

0,05 mol benzoin, 6,9 ml trietilamin ve 250 ml susuz THF $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu ve 0,055 mol akrilol klorür azot atmosferinde damla damla ilave edildi. 2 saat $5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 20 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Çözelti 200 ml su içersine döküldü ve dietileter ($3 \times 100 \text{ ml}$) ile ekstrakte edildi. Eter fazları NaCl çözeltisi, sonra su ile yıkandı ve NaHCO_3 üzerinden kurutuldu. Çözücü uçurulduktan sonra, çökeltili silika jel kolondan geçirilerek saflaştırıldı [179].

4.3.7. Benzoin Uç Gruba Sahip Poli(metil metakrilat) (BMMA) Sentezi

Fotoaktif prepolimer, azo-benzoin başlatıcı (ACPB) ($5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) varlığında uygun monomerin (9.43 mol.l^{-1}) ısısal radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Belirli miktarda ACPB ve MMA içeren çözelti içinden kuru azot gazı geçen bir Schlenk tüp

içersine aktarıldı. Reaksiyon karışımı 1 saat 60 °C'deki termostatlı banyoda ısıtıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen polimerler metanolde çöktürülerek süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu.

4.3.8. TEMPO Sonlu Poli(metil metakrilat) (TEMPO-MMA) Sentezi

Elde edilen benzoin uç gruba sahip BMMA'nın (28 g.l⁻¹) aşırı TEMPO (21 mmol.l⁻¹) içeren toluendeki çözeltisi pyrex bir tüp içersine konuldu ve çözelti içinden kuru azot gazı geçirildi. Reaksiyon karışımı 6 saat süreyle oda sıcaklığında 350 nm civarında fotoreaktörde aydınlatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti metanole döküldü. Oluşan çökelti THF'de çözülüp tekrar metanolde çöktürülerek reaksiyon ortamında aşırı bulunan TEMPO giderildi. TEMPO uç gruplu PMMA (TEMPO-MMA) filtre edildi ve vakum etüvünde kurutuldu.

4.3.9. Yan zincirde Benzoin İçeren Poli(metil metakrilat) (BAMMA) Sentezi

BA (5.10⁻² mol.l⁻¹) ve MMA'nın (9.43 mol.l⁻¹) kopolimerizasyonu, AIBN (5.10⁻³ mol.l⁻¹) başlatıcı kullanılarak ısısal serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Belirli miktarda BA ve MMA içeren çözelti içinden kuru azot gazı geçen bir Schlenk tüp içersine aktarıldı. Reaksiyon karışımı 1 saat 60 °C'deki termostatlı banyoda ısıtıldı. Elde edilen polimerler metanolde çöktürüldü, süzülerek vakum etüvünde kurutuldu.

4.3.10. Yan zincirde TEMPO içeren Poli(metil metakrilat) (TEMPO-BAMMA) Sentezi

Yan zincirde benzoin içeren BAMMA'nın (53 g.l⁻¹) aşırı TEMPO (15 mmol.l⁻¹) içeren toluendeki çözeltisi pyrex bir tüp içersine konuldu ve çözelti içinden kuru azot gazı geçirildi. Reaksiyon karışımı 6 saat süreyle oda sıcaklığında 350 nm'de fotoreaktörde aydınlatıldı. Reaksiyon sonunda çözelti metanolde çöktürüldü. Oluşan çökelti THF'de çözülüp tekrar metanolde çöktürülerek reaksiyon ortamında aşırı bulunan TEMPO giderildi, süzülerek vakum etüvünde kurutuldu.

4.3.11. TEMPO Sonlu veya Yan Zincirde TEMPO İçeren Prepolimerler ile Stiren Polimerizasyonu

TEMPO sonlu veya yan zincirde TEMPO içeren prepolimer (417 g.l⁻¹,PSt) ile stirenin toluendeki (7.1 mol.l⁻¹) çözeltisi içinden kuru azot gazı geçen bir Schlenk tüp

içersine konuldu. Reaksiyon karışımı 5 saat 125 °C'deki termostatlı banyoda ısıtıldı. Reaksiyon sonunda kopolimer metanolde çöktürüldü, filtre edildi ve vakum etüvünde kurutuldu. Tekrar CH₂Cl₂'de çözümlenip metanolde çöktürülerek saflaştırıldı.

4.3.12. *p*-Metoksi Stiren ve Stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Yöntemi ile Homopolimerizasyonu (PMOS veya PSt)

CuBr (0.0105 mol.l⁻¹), dNbipy (0.021 mol.l⁻¹), MOS (7.7 mol.l⁻¹) (veya St) ve 1-bromoetil benzen içeren çözelti içinden kuru azot gazı geçen bir Schlenk tüp içersine aktarıldı. Reaksiyon karışımı 5 saat 115 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Elde edilen polimer metanolde çöktürüldü, filtre edildi ve vakum etüvünde kurutuldu. Polimer CH₂Cl₂'de çözüldü ve heksanda çöktürülerek saflaştırıldı.

4.3.13. Radikal / Katyon Dönüşüm Reaksiyonu Yoluyla *p*-Metoksi Stiren ve Siklohekzen oksit Blok Kopolimer Sentezi

Belirli miktarlarda PMOS (13.6 g.l⁻¹) veya PSt (8.7 g.l⁻¹) makrobaşlatıcı, CuBr, (0.0105 mol.l⁻¹), dNbipy (0.021 mol.l⁻¹), CHO (9.9 mol.l⁻¹) ve Ph₂I⁺PF₆⁻ (0.021 mol.l⁻¹) (veya EMP⁺PF₆⁻) içeren çözelti içinden kuru azot gazı geçen bir Schlenk tüp içersine aktarıldı, 5 (1 saat PSt için) saat 115 °C'de karıştırılarak ısıtıldı. Elde edilen polimer metanole döktüldü. Elde edilen polimer süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. n-hekzan ile ekstraksiyon yapılarak CHO homopolimeri uzaklaştırıldı.

IR (KBr Pellet) : ν (cm⁻¹) = 3100 (C-H Ar), 2924 (CH₂), 2830 (CH₂), 1454 (C=C, Ar), 1160 (C-O-C), 818 (C-H Ar).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.25-2.1 (m, PMOS ve PCHO-CH₂, alifatik), 3.4 (O-CH, PCHO), 3.8 (OCH₃, PMOS), 6.4-7.0 (m, PMOS-Ar H).

4.3.14. Tritel Uç Grup Fonksiyonlu Poli(Kaprolakton) Sentezi

Trifenilmetanolün susuz toluendeki çözeltisini (0,6 mmol, 3 ml toluen) içeren, içinden kuru azot gazı geçen iki boyunlu 250 ml'lik bir balon manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Karışmakta olan çözeltiye, Alüminyum tris(izopropoksit)'in susuz toluendeki çözeltisi (2,4 mmol, 10 ml) azot altında damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı ve sonra kuruluğa kadar tolueni uçuruldu. (Reaksiyon sırasında açığa çıkan izopropil alkol, reaksiyon dengesinin değişmesine neden olduğu için reaksiyon sırasında toluen/izopropil alkol

tekrarlandı. Daha sonra susuz toluen (20 ml) ile sentezlenen başlatıcı yeniden çözüldü ve reaksiyon karışımına ε-kaprolakton (31,5 mmol, 3,5 ml) ilave edildi. Polimerizasyon karışımı 25 °C'de 18 saat karıştırıldı. Polimerizasyon Al'a göre aşırı asetik asit ilavesi ile sonlandırıldı. Polimerizasyon karışımındaki toluenin 2/3'si uçuruldu ve heksanda çöktürüldü. Oluşan çökelti THF'de çözülüp tekrar metanolde çöktürüldü, filtre edilerek vakum etüvünde kurutuldu.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.2-2.0 (CH₂-CH₂, alifatik), 2.3 (COCH₂), 4.05 (OCH₂), 7.4 (zayıf, Ar H-Tritil).

4.3.15. Tritil sonlu PCL ile Blok Kopolimer Sentezi

Polimerik termal initer, tritil sonlu PCL (10 g.l⁻¹) ve St (7.3 mol.l⁻¹) içeren toluen çözeltisi içinden kuru azot gazı geçen bir Schlenk tüp içersine aktarıldı, 70 °C'de 28 saat ısıtıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı metanolde çöktürüldü ve vakumda kurutuldu. THF'de çözülüp heksanda çöktürülerek saflaştırıldı.

IR (KBr Pellet) : ν (cm⁻¹) = 3080-3026 (C-H Ar), 2924 (CH₂), 2851 (CH₂), 1736 (COO), 1452 (C=C Ar), 1068 (C-O-C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.2-2.1 (PCL ve PSt-CH₂, alifatik), 2.3 (COCH₂), 4.05 (OCH₂), 6.4-7.5 (PSt-Ar H).

4.3.16. Fenil maleimid-metilvinilizosiyanat Kopolimer Sentezi (PMCP)

Polimerizasyon azot atmosferinde ve kuru bir ortamda gerçekleştirildi. İçinden kuru azot geçen 250 ml'lik bir balon içinde N-fenilmaleimid (2 g, 11,5 mmol) ve metilvinilizosiyanat (1,15 g, 13,86 mmol) susuz toluende çözülerek, % 2 mol AIBN ilave edildi. Polimerizasyon karışımı 60 °C'de 17 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda susuz dietileterde çöktürüldü, filtre edildi ve vakumda kurutuldu. (% verim: % 93)

Elementel analiz: Hesaplanan (C₁₄H₁₂N₂O₃)_n : C:65,62; H:4,72; N:10,93; O:18,73

Bulunanan : C:65,65; H:5,03; N:10,74; O:18,58

IR (NaCl) : ν (cm⁻¹) = 3100 (C-H Ar), 2976 (CH₂), 2254 (NCO), 1703 (C=O), 1452 (C=C Ar).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 7-7,5 (m, 5H, aromatik protonlar), 1,5-3,6 (s, m, CH₃, CH₂, CH, 7H alifatik).

4.3.17. TEMPO içeren Fenil maleimid-metilvinilizosiyanat Kopolimer Sentezi (TEMPO-PMCP)

PMCP'nin (0,3 g) susuz THF (10 ml)'deki çözeltisine 4-hidroksi TEMPO (2,34 mmol) ve katalizör olarak dibutil-kalay-dilaurat (0,005 ml) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 5 gün azot atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon sırasında, polimerden alınan numunelerin FT-IR spektrumları alındı ve 2254 cm⁻¹'de görülen siyano grubuna ait pik kayboluncaya kadar takip edildi. Daha sonra çözelti dietileterde çöktürüldü, filtre edildi ve vakumda kurutuldu. Elde edilen polimer CH₂Cl₂'de çözülüp tekrar dietileterde çöktürülerek reaksiyon ortamında aşırı bulunan TEMPO giderildi.

IR (NaCl) : ν (cm⁻¹) = 3100 (C-H, Ar), 2935 (CH₂), 1770,1703 (C=O, Amid), 1452 (C=C Ar), 1362 (N-O, nitroksil radikali).

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.26, 1.42 (CH₃, TEMPO), 1.62, 1.86 (CH₂, TEMPO), 3.5 (CHC=O), 5.17 (OH-TEMPO, hidroksil amin), 6.7-7.3 (PhNHNH₂, Ar-H)

4.3.18. TEMPO-PMCP ile Stirenin Radikal Polimerizasyonu

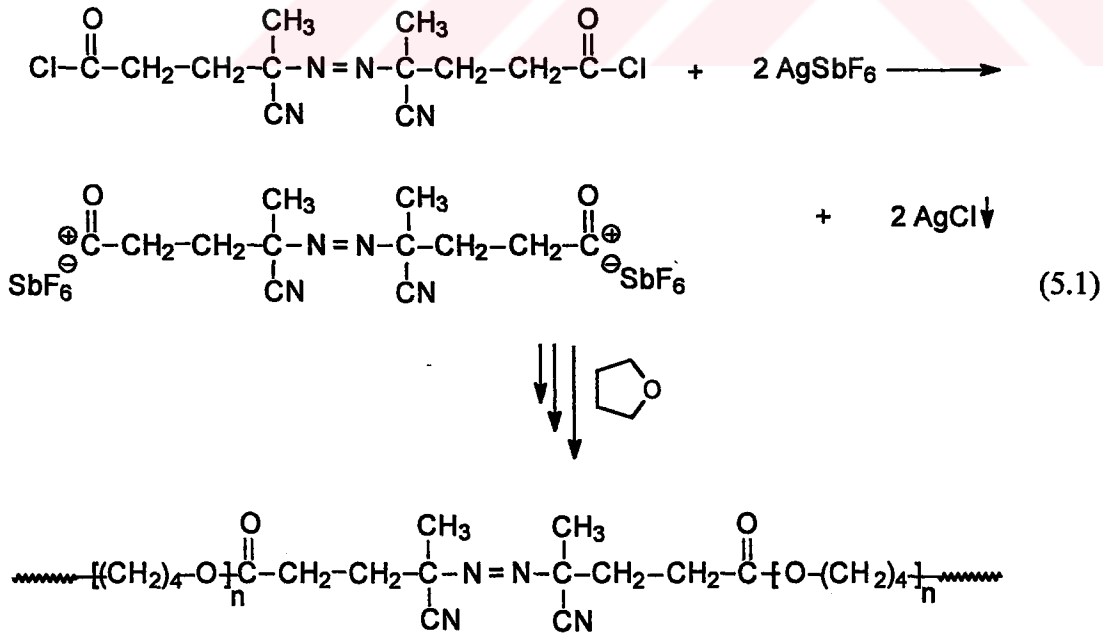
St (8,73 mol), BPO (58.5 10⁻² mol.l⁻¹) ve TEMPO-PMCP (5 g.l⁻¹)'in toluendeki çözeltisi içinden kuru azot gazı geçen bir Schlenk tüp içersine konuldu. Reaksiyon karışımı önce 3,5 saat 95 °C'de ve takiben 24 saat 125 °C'deki termostatlı banyoda ısıtıldı. Reaksiyon sonunda polimer metanolde çöktürüldü, filtre edildi ve vakum etüvünde kurutuldu.

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.2-2.2 (m, CH₂), 3.5 (CHC=O), 6.4-7.5 (m, Maleimid kopolimer ve PSt, Ar-H)

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Kararlı Radikal (TEMPO) Sonlu Politetrahidrofuran ile Başlatılan Kontrollü Radikal Polimerizasyon

İlk olarak yaşayan katyonik polimerizasyon ve kararlı ortamda radikal polimerizasyon (Stable Free Radical Polymerization-SFRP) yöntemlerinin birleştirilmesi ile stiren ve tetrahidrofuran blok kopolimerleri hazırlanmıştır [180]. Yaşayan katyonik polimerizasyon yöntemi ile elde edilen kararlı radikal sonlu polimerik başlatıcı stirenin SFRP’da kullanılmıştır. Böylece her iki blok kısmı kontrollü polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu amaçla ana zincirde azo grubu taşıyan PTHF, azo-oksokarbenyum iyonları ile başlatılan THF’in katyonik polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanmıştır. Polimerizasyon mekanizması (5.1)’de gösterilmiştir. Azo fonksiyonuna sahip polimerlerin molekül ağırlıkları ve sentez koşulları Tablo 5.1’de verilmiştir.



SEC'den belirlenen molekül ağırlığının teorik molekül ağırlığı ile uyumlu olmaması, bizim şartlarımız için başlatıcı etkinliğinin düşük olduğu anlamına gelebilir.

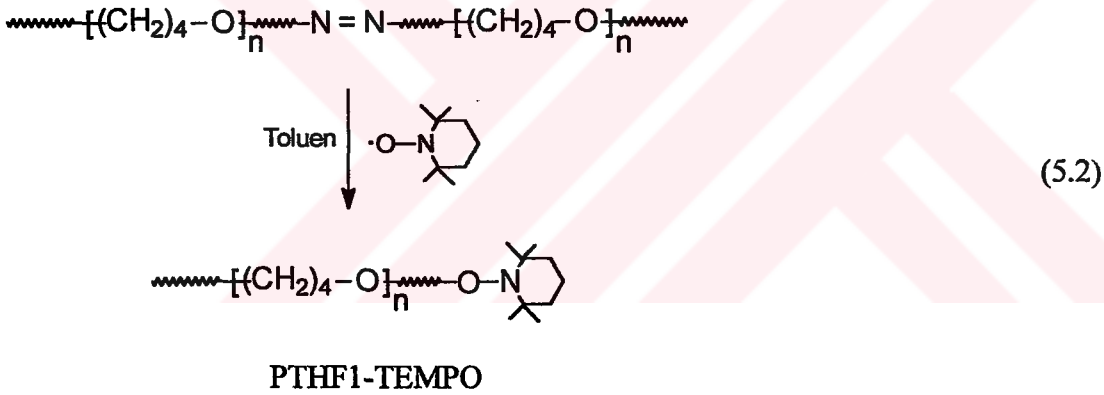
Tablo 5.1. Merkezde azo grubuna sahip PTHF Sentezi^a

Deney adı	ACPC (mol l ⁻¹)	AgSbF ₆ (mol l ⁻¹)	Süre (dakika)	Dönüşüm (%)	M _n ^b (g mol ⁻¹)	M _w /M _n
PTHF1	7x10 ⁻²	14x10 ⁻²	20	14.7	14 000	1.4
PTHF2	3.5x10 ⁻²	7x10 ⁻²	20	12	31 000	1.3

^aTHF (20 ml) 0 °C'de ve kütle polimerizasyonu ile polimerleştirildi.

^bMolekül ağırlıkları SEC ile belirlendi. M_{n(THF)}=0,592 M_{n(SI)} eşitliği kullanıldı [181].

Azo bağına sahip PTHF aşırı TEMPO varlığında 60 °C'de 72 saat ısıtıldı. Azo bağının ısısal bozunması ile TEMPO sonlu politetrahydrofuran elde edildi.



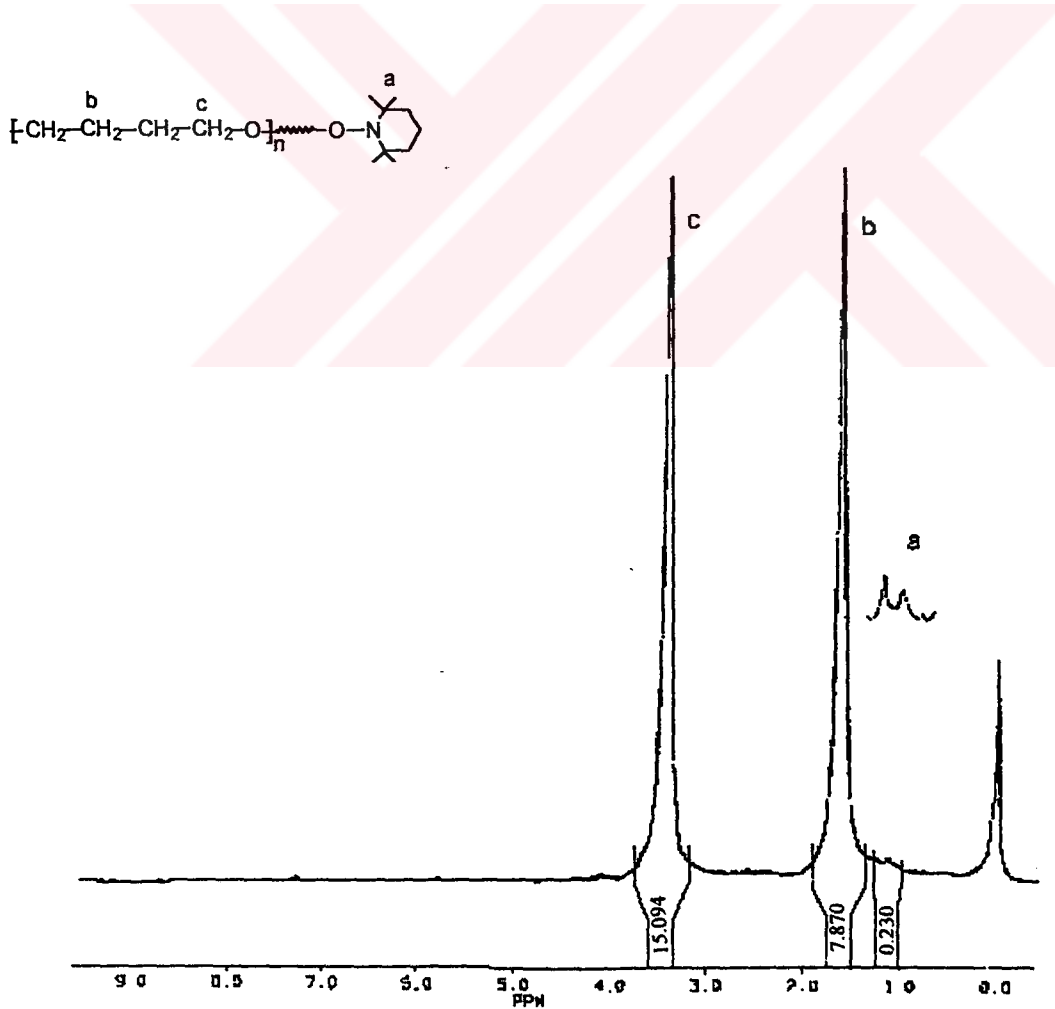
Tablo 5.2. TEMPO sonlu PTHF sentezi^a

Deney adı	M _n ^b (g mol ⁻¹)	M _w /M _n
PTHF1-TEMPO	8500	1.3
PTHF2-TEMPO	17000	1.3

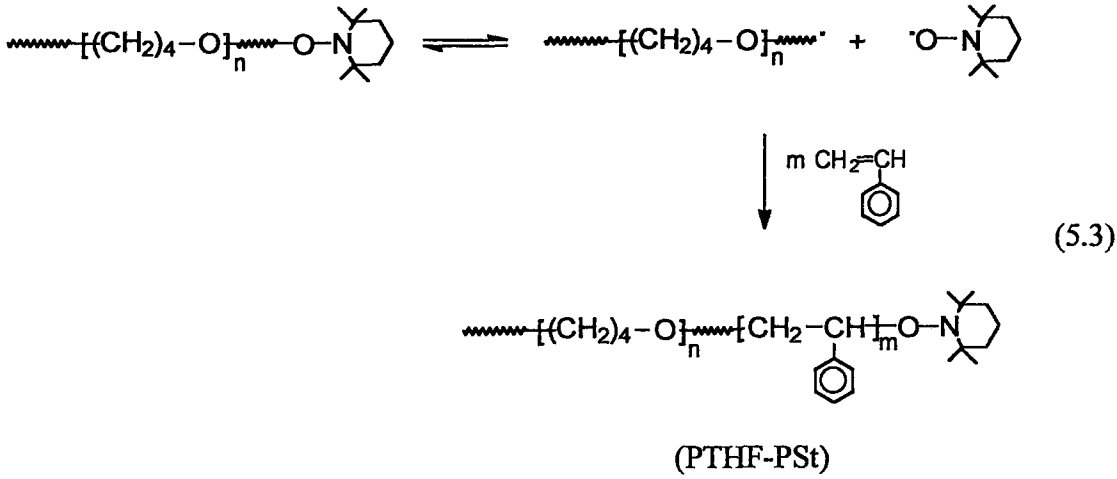
^aPTHF ve TEMPO aşırısı içeren toluendeki çözelti 60 °C'de 72 saat ısıtıldı.

^bMolekül ağırlıkları SEC ile belirlendi. M_{n(THF)}=0.592 M_{n(SI)} eşitliği kullanıldı [181].

Metanolde tekrar çöktürülerek TEMPO aşırısı giderilen PTHF'in her bir zincir ucunda bir TEMPO molekülünün olması beklenmektedir. Blok kopolimer oluşumu bize PTHF'in TEMPO uç gruba sahip olduğunu göstermiştir. PTHF1-TEMPO'ya ait ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.1), PTHF'in karakteristik piklerine ilave olarak, 1.14 ve 1.23 ppm'de TEMPO'nun metil protonlarına ait zayıf sinyaller mevcuttur. TEMPO'nun metil protonları ile PTHF'nin -OCH₂ protonlarına ait piklerin integral oranlarından hesaplanan molekül ağırlığı M_n=7400'dür. Bu sonuç SEC'den bulunan değerle (M_n=8500) uyumludur ve her bir prepolimer zinciri yaklaşık olarak, bir TEMPO molekülü içermektedir. Daha sonra kararlı serbest radikal sonlu PTHF, stirenin SFRP'da makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. TEMPO-PTHF ve stirenin 125 °C'de toluen içindeki polimerizasyonu (5.3)'e göre blok kopolimer oluşumu ile sonuçlanmıştır (Tablo 5.3). Blok kopolimerin molekül ağırlıkları teorik molekül ağırlığı ile yaklaşık olarak uyumludur.



Şekil 5.1. PTHF1-TEMPO makrobaşlatıcıya ait ¹H-NMR spektrumu



Bu proses (SFRP) kendiliğinden başlama ve kararlı serbest radikal (Stable Free Radical-SFR) ile polimer radikalın geri dönüşümlü sonlanması şeklinde gerçekleşir. Mekanizma TEMPO uç gruba sahip yapının polimerik radikal ve kararlı serbest radikal (TEMPO)'yu vermek üzere geri dönüşümlü homolitik bölünmesini içerir.

Tablo 5.3. TEMPO sonlu PTHF ile St blok kopolimer sentezi^a

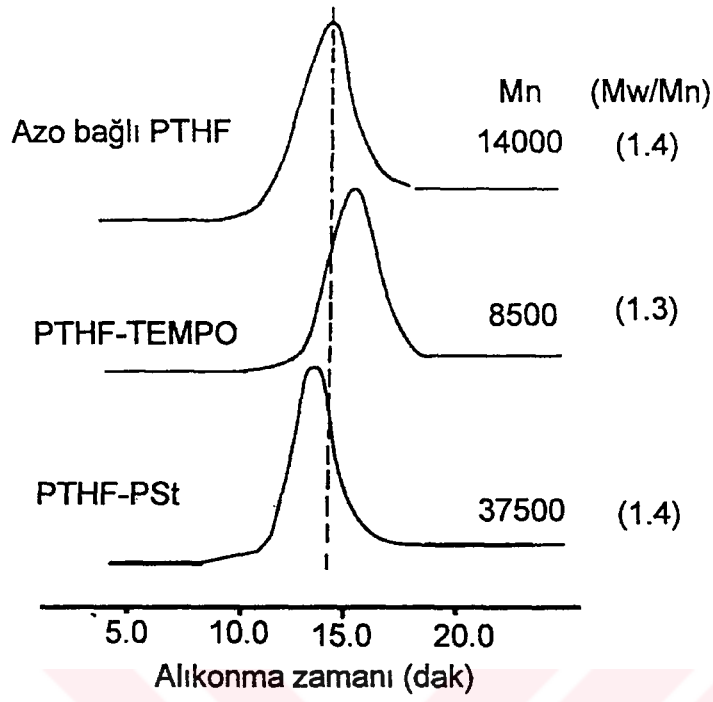
Deney adı	Dönüşüm (%)	M _n ^b	M _n ^c	M _w /M _n
PTHF1-St	27	34000	37500	1.4
PTHF2-St	36	87000	96000	1.3

^a[St]=7.13 mol l⁻¹;prepolimer= 65 gl⁻¹;çözücü=toluen; Süre=24 saat; Sıcaklık=125 °C

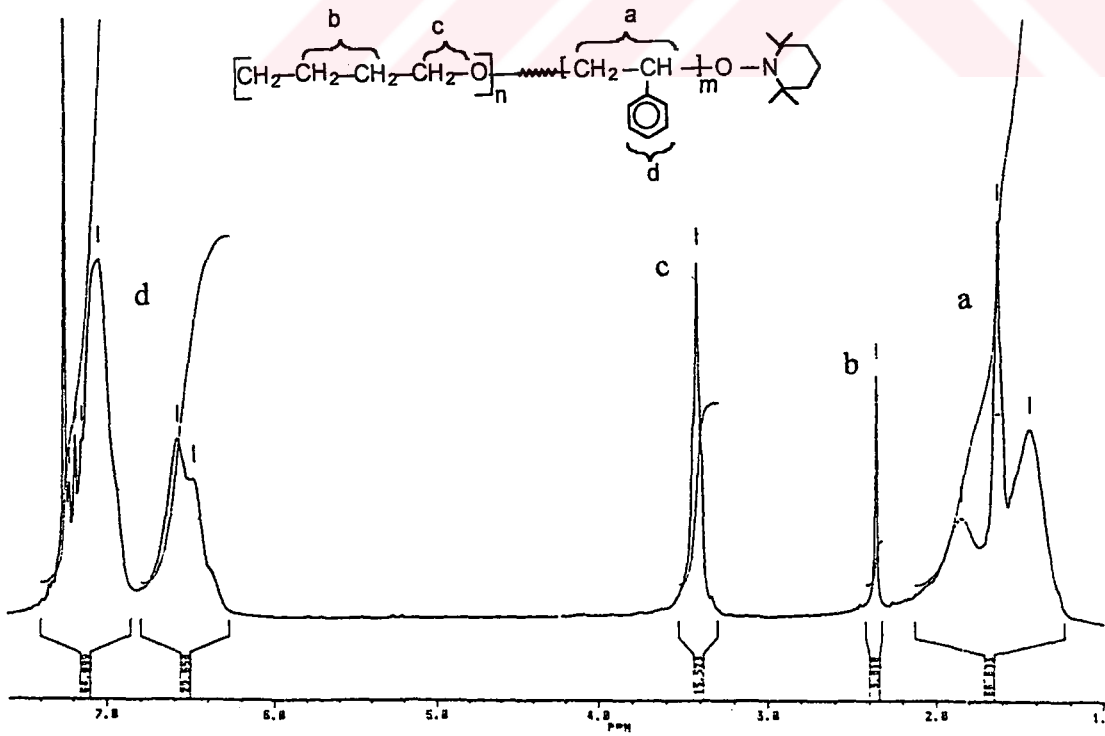
^bM_nTeorik=[M]₀/[I]₀. %Dönüşüm. MA_{monomer}+M_{n,prepolimer}

^cMolekül ağırlıkları SEC ile belirlendi.

Şekil 5.2'de azo bağlı PTHF1, TEMPO sonlu PTHF1 ve PTHF1-PSt blok kopolimere ait SEC eğrileri gösterilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi, ne TEMPO sonlu nede blok kopolimere ait spektrumlar azo bağlı polimere ait pik içermemektedir, buda prosesin yüksek etkinliğe sahip olduğunu gösterir. Dahası her iki reaksiyon aşaması sırasında polidispersite sabit kalmıştır. Blok kopolimerin, 3.4 ppm'deki PTHF'e ait OCH₂ protonları ve 6.5-7.2 ppm'deki PSt'e ait aromatik protonların integral oranlarından % 18 THF, % 82 St içerdiği bulunmuştur (Şekil 5.3). Bulunan değer, SEC ile belirlenen % 22 THF ve % 78 St (% ağırlık) değerle yakındır.



Şekil 5.2. Azo bağılı PTHF1, TEMPO sonlu PTHF1 ve PTHF1-PSt blok kopolimere ait SEC eğrileri

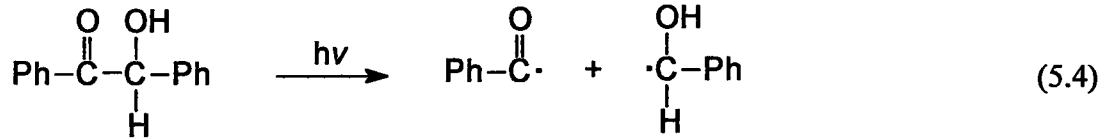


Şekil 5.3. PTHF1-PSt blok kopolimere ait ¹H-NMR spektrumu

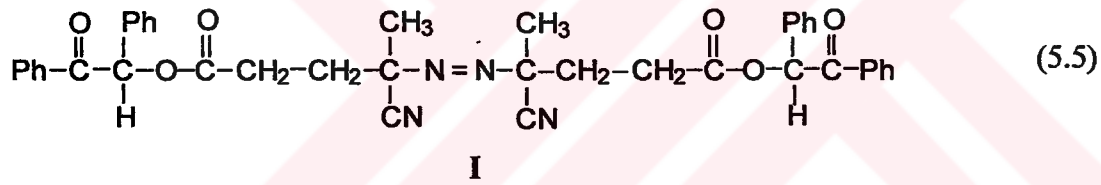
5.2. Fotokimyasal Olarak Üretilen TEMPO Sonlu veya Yan Zincirde TEMPO Grubuna Sahip Poli(metilmetakrilat)

Yukarıda açıklanan sisteme benzer olarak TEMPO grubu içeren prepolimerler fotokimyasal olarak elde edilmiştir [182].

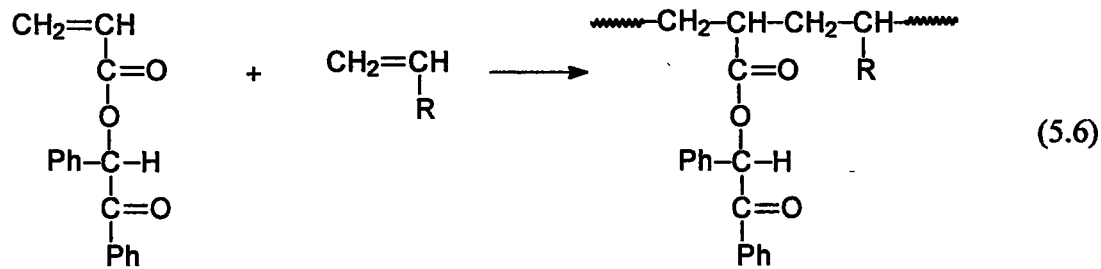
Benzoin ve türevleri UV kaplama teknolojisinde kullanılan oldukça iyi bilinen başlatıcılardır. Proses, fotokimyasal olarak üretilen benzil ve benzoil radikaller ile uygun monomerin polimerizasyonu esasına dayanır.



Özellikle benzoin grubu taşıyan polimerler graft ve blok kopolimer sentezi için büyük öneme sahiptir. Azo-benzoin başlatıcılar, I, ile ısısal radikal polimerizasyon benzoin sonlu polimer hazırlamak için oldukça iyi bir yoldur.



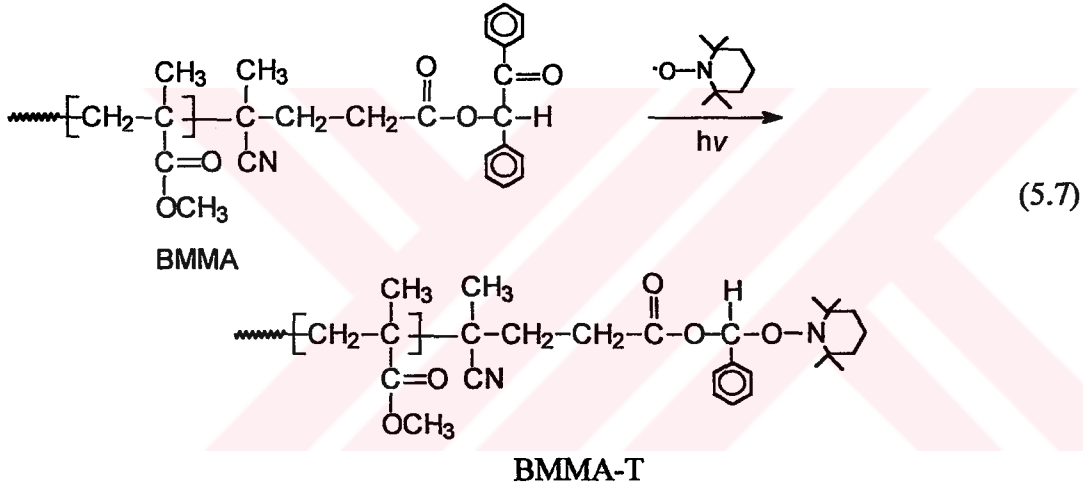
Yan zincirde benzoin fonksiyonuna sahip polimer sentezi için ise benzoin akrilat kullanılmıştır.



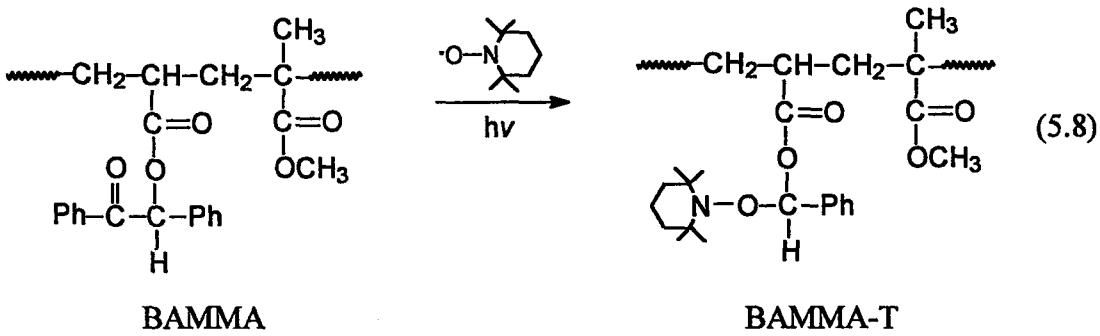
Aydınlatma sırasında polimerik radikaller yanında düşük molekül ağırlıklı benzoil radikalleri de oluşmaktadır. Benzoil radikalleri homopolimer oluşumuna neden olduğu için benzoin fonksiyonlu polimerlerin blok ve graft kopolimer sentezinde kullanımı oldukça azalmıştır. Çünkü başlama, yalnızca polimerik radikaller ile olmalıdır.

Bu amaçla benzoin sonlu veya yan zincirde benzoin grubuna sahip poli(metilmetakrilat), aşırı TEMPO varlığında 350 nm’de aydınlatılmıştır. Kararlı nitroksil radikali hem polimerik hidroksibenzil hemde düşük molekül ağırlıklı benzoil radikalinin her ikisiyle de reaksiyona girer. Böylece kararlı radikal ile benzoil radikalinin birleşmesi ile oluşan ürün, II, THF’de çözülüp tekrar metanole çöktürme işlemi sırasında ortamdan uzaklaştırılır. Bu uygulama, polimerlerin molekül ağırlık dağılımı ve molekül ağırlığı üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır (Tablo 5.4, Tablo 5.5).

ACPB başlatıcı kullanılarak MMA’ın ısısal radikal polimerizasyonu ile hazırlanan benzoin uç gruba sahip PMMA prepolimer kullanılarak, TEMPO sonlu poli(metil metakrilat) (5.7) sentezlenmiştir.



Yan zincirde benzoin grubu içeren prepolimer, AIBN başlatıcı varlığında benzoin akrilat (BA) ve MMA’ın ısısal radikal kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Bu, fotoaktif grup taşıyan prepolimer aşırı TEMPO varlığında 350 nm’de aydınlatıldığında yan zincirde TEMPO içeren makrobaşlatıcı sentezlenmiştir.



Tablo 5.4. Fotoaktif prepolimer sentezi^a

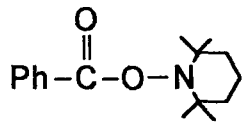
Deney Adı	Monomer (mol l ⁻¹)	Başlatıcı (mol l ⁻¹)	Dönüşüm (%)	M _n ^b (g mol ⁻¹)	M _w /M _n
BMMA	MMA (9.43)	ACPB (5x10 ⁻³)	20.8	195 000	2.6
BAMMA	BA (5x10 ⁻²) MMA (9.43)	AIBN (5x10 ⁻³)	22.3	242 500	2.3
PSt	St (8.73)	ACPB (5x10 ⁻³)	25.6	59 500	2.4

^aSıcaklık: 60 °C; Süre: 60 dakika^bMolekül ağırlıkları SEC ile belirlendi.**Tablo 5.5.** TEMPO sonlu veya yan zincirde TEMPO grubu içeren prepolimer sentezi^a

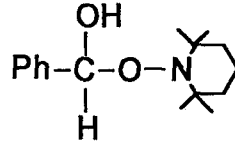
Deney Adı	Prepolimer (g l ⁻¹)	TEMPO (mmol l ⁻¹)	M _n ^b (g mol ⁻¹)	M _w /M _n
BMMA-T	BMMA (28)	21	176 000	2.6
BAMMA-T	BAMMA (53)	15	227 000	2.4
PSt-T	PSt (55)	25	56 500	2.4

^a Çözücü: toluen; λ=350 nm; Süre: 6 saat^bMolekül ağırlıkları SEC ile belirlendi.

Benzoin grubunun UV ışık altında parçalanması ile oluşan hidroksibenzil ve benzoil radikallerinin nitroksil radikali tarafından tutulup tutulmadığını kontrol etmek için, model reaksiyon gerçekleştirildi. Bu amaçla TEMPO varlığındaki benzoinin (2:1 mol/mol) CH₂Cl₂'deki çözeltisi aydınlatıldı ve reaksiyon UV spektroskopisi ile takip edildi (Şekil 5.4). Aydınlatma işlemine λ_{max}= 460 nm'de nitroksil radikale ait pik kayboluncaya kadar devam edildi. TEMPO ve Benzoinin absorpsiyon aralıklarını görmek için ayrı ayrı alınan UV spektrumları da gösterilmiştir Şekil 5.5'de gösterilmiştir. TEMPO'nun absorpsiyonunun az olduğu dalga boyunda absorpsiyon aydınlatma yapılmıştır. TEMPO radikali ile birleşen reaksiyon ürünleri (II ve III) 125 °C'de 3 saat stiren varlığında ısıtıldığında 1.28 polidispersiteye sahip polistiren (M_n=6800) elde edilmiştir. Aynı reaksiyon koşullarında, başlatıcı olmadan stiren polimerizasyonu sonucu ise, 180 000 molekül ağırlığı ve 2.9 molekül ağırlık dağılımına sahip polistiren elde edilmiştir. Bu, fotokimyasal olarak üretilen radikallerin kararlı radikal ile etkin bir şekilde birleştiği anlamına gelmektedir.

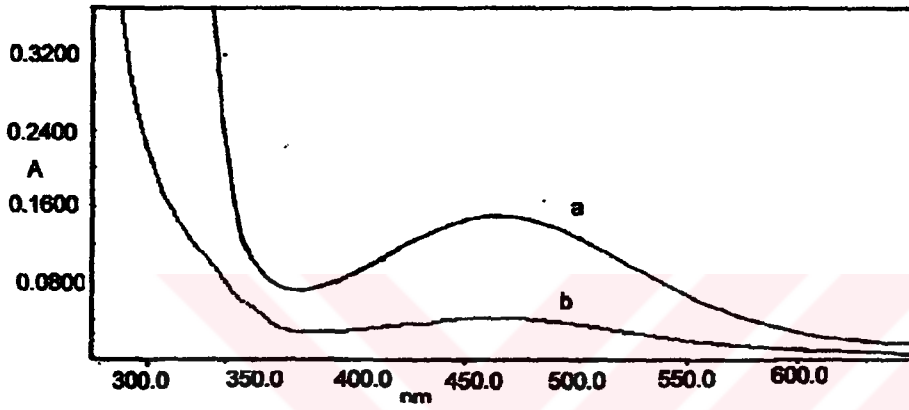


II

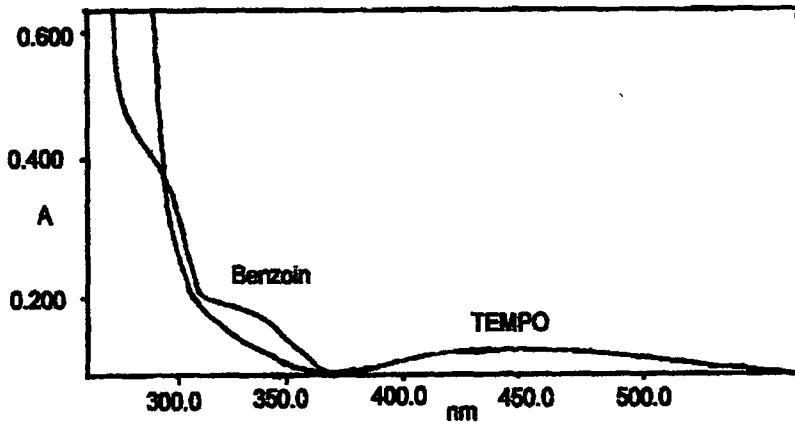


III

(5.9)



Şekil 5.4. Benzoin'in ($5 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$), TEMPO ($10 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) içeren CH_2Cl_2 'deki çözeltisinin (a) aydınlatmadan önce ve (b) aydınlatmadan sonraki UV spektrumu



Şekil 5.5. TEMPO ($10 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) ve Benzoin ($2 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$)'in CH_2Cl_2 'deki çözeltilerine ait UV spektrumları

TEMPO içeren prepolimerler stirenin radikal polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanıldı. Kararlı radikal ortamlı yaşayan radikal polimerizasyon, sınırlı olarak stiren ve stiren türevleri olan monomere uygulanmaktadır. TEMPO ortamlı polimerizasyon, kendiliğinden başlama ve kararlı serbest radikalın geri dönüşümlü sonlanması esasına dayanan, kontrollü zincir büyümesini sağlayacaktır. Oysa blok ve graft kopolimerizasyon sırasında uç grupta ve yan zincirde fonksiyon taşıyan her iki polimerin molekül ağırlığında azalma olduğu görülmüştür, yani PMMA bozunmaya uğramıştır. Bu durumda, büyüyen radikal ile TEMPO arasında proton transfer reaksiyonu gerçekleşir ve polimer zinciri sonlanır. Polimer zincir ucunda doymamış yapı oluşumu, polimer zincirde komşu karbon ile oluşturulmuş bağın bağ enerjisinde 80 kJ'lük bir azalmaya neden olmaktadır. Sonuç olarak metakrilatların kararlı radikal ortamlı yaşayan radikal polimerizasyonu hem proton transfer reaksiyonu ile sonlanma hemde yüksek sıcaklıkta polimer zincirinin bozunması yüzünden başarılamamıştır. Kararlı radikal polimerizasyon sisteminin akrilat tipi monomerler için uygun olmadığı Solomon [130] tarafından da rapor edilmiştir.

Başlatıcı (TEMPO sonlu polimer) olmadan stiren polimerizasyonu sonucunda ise çok yüksek dönüşüm ve molekül ağırlığı elde edilmiştir (Tablo 5.6).

Tablo 5.6. Fotokimyasal olarak üretilen TEMPO sonlu veya yan zincirde TEMPO grubuna sahip poli(metilmetakrilat) varlığında St polimerizasyonu^a

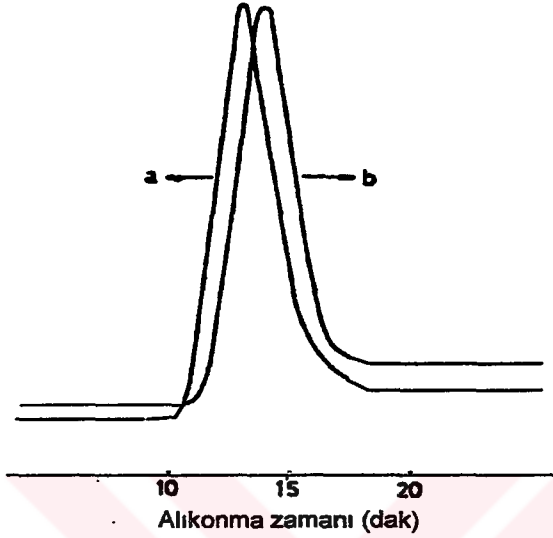
Kod	Prepolimer (g l ⁻¹)	Dönüşüm (%)	M _n ^b (g mol ⁻¹)	M _w /M _n
MMA-St	BMMA-T (57.4)	29.4	126 000	2.9
BAMMA-St	BAMMA-T (54.8)	28.4	116 000	2.8
PSt-St	PSt-T (417)	20.0	76 000	2.5

^a[St]=7.1 mol l⁻¹; Sıcaklık 125 °C; Süre= 5 saat

^bSEC ile belirlendi

Molekül ağırlığındaki azalmanın polimerin yapısına bağlı olup olmadığını kontrol etmek için, benzer yolla TEMPO sonlu polistiren hazırlanmıştır. TEMPO sonlu PSt prepolimer, benzer deneysel koşullar altında yine stirenin blok ve graft kopolimerizasyonunda kullanılmıştır. Şekil 5.6'da PSt prepolimer ve stiren zincir büyümesini içeren polimerlerin SEC kromatogramları gösterilmiştir. Stiren-stiren

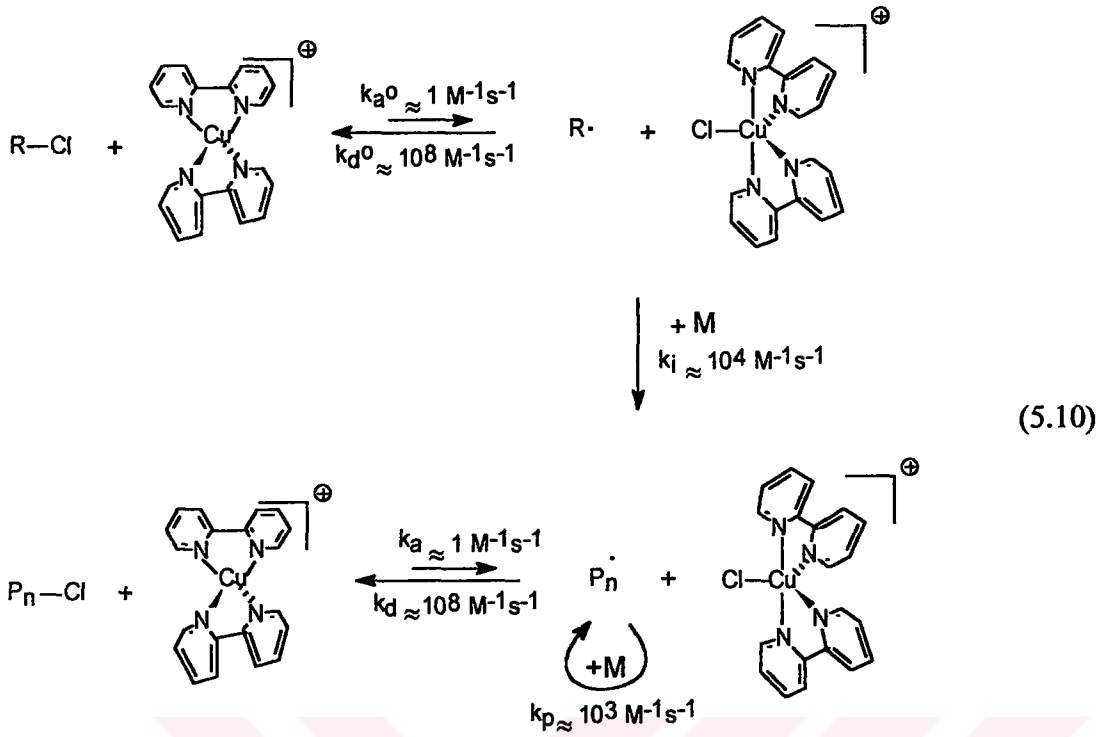
zincir büyümesine ait polimerin molekül ağırlığındaki artış, fotokimyasal olarak hazırlanan ve TEMPO içeren PSt prepolimerin radikal polimerizasyon sırasında bozunmaya uğramadığını göstermiştir.



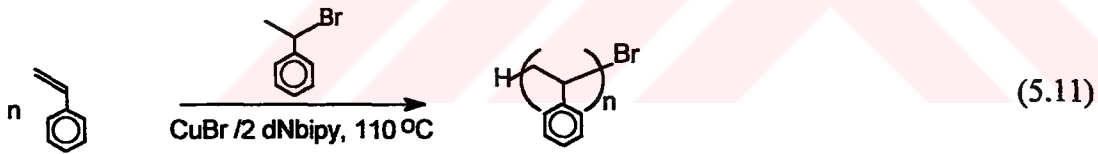
Şekil 5.6. (a) PSt zincir büyümesi (M_n :76 000, M_w/M_n :2.5) (b) TEMPO sonlu PSt (M_n : 56 500, M_w/M_n : 2.4) prepolimere ait SEC eğrileri

5.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) ve Dolaylı Katyonik Polimerizasyon Yöntemlerinin Kullanıldığı Blok Kopolimer Sentezi

p-Metoksi stiren ve stiren ile siklohekzen oksit blok kopolimerleri, ATRP ve dolaylı kationik polimerizasyon yöntemleri ile hazırlanmıştır [183]. ATRP Cu(I)/Ligand sistemi ile katalizlenen yaşayan radikal polimerizasyon yöntemlerinden biridir (5.10). Bu polimerizasyon yöntemi, organik halojen ile Cu(I) tuzları gibi geçiş metalleri arasındaki redoks reaksiyonu yoluyla karbon-halojen bağının geri dönüşümlü homolitik bölünmesini içerir.



MOS ve St'in bulk polimerizasyonu, 1-Bromoetilbenzen başlatıcı varlığında, CuBr katalizör ve kompleks yapıcı ligand olarak dNbipy kullanılarak gerçekleştirilmiştir (5.11). Sonuçlar Tablo 5.7'de gösterilmiştir.



Tablo 5.7. MOS ve St'in 1-(PE)-Br/dNbipy/CuBr^a sistemi ile başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu

Deney adı	Monomer	Dönüşüm (%)	Süre (saat)	M _n ^b	M _n ^c	M _w /M _n
PMOS	MOS	5	5	4900	1300	1,19
PSt	St	7	1	6000	5300	1,20

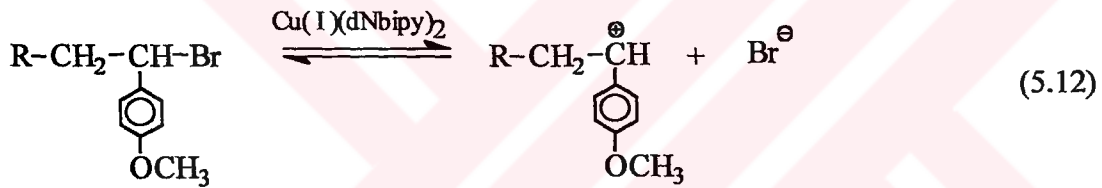
^a[CuBr]= 0,0105 mol l⁻¹; [dNbipy]= 0,021 mol l⁻¹; [1-(PE)-Br]= 0,0105 mol l⁻¹; sıcaklık= 115 °C; [MOS]=7,7 mol l⁻¹; [St]=8,7 mol l⁻¹; Süre= 5 saat.

^bM_nTeorik=[M]₀/[I]₀. %Dönüşüm. MA_{monomer}

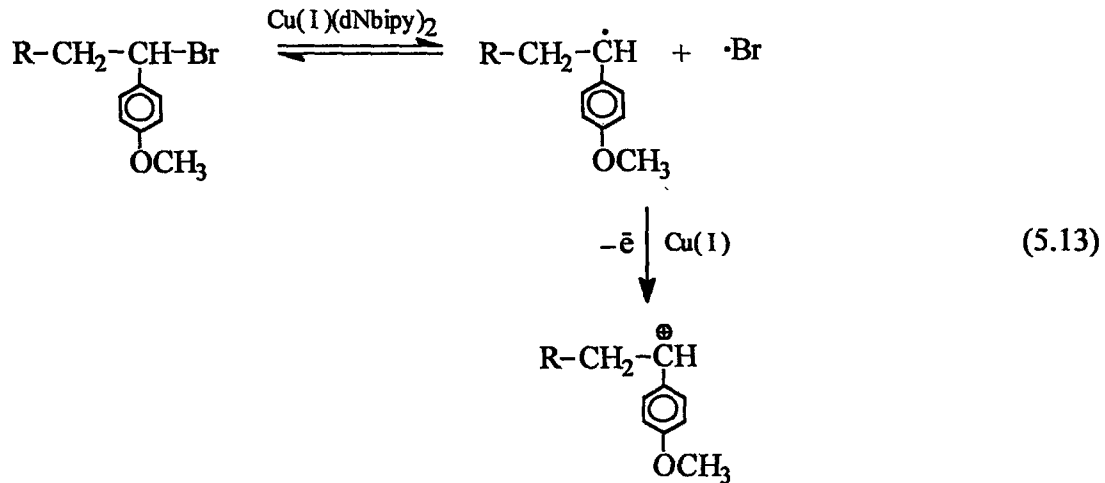
^cSEC ile belirlendi.

Monomer olarak MOS kullanıldığı zaman, yalnızca düşük molekül ağırlıklı ürünler elde edilmiştir. Değişik reaksiyon şartları denenmesine rağmen, yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşumu başılamamıştır. MOS'un ATRP'u ile yalnızca düşük molekül ağırlıklı polimer ele geçmesi Qui ve Matyjaszeswki'nin [184] çalışmalarında da bildirilmiştir. Bu yazarlara göre yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilememesinin sebebi heterolitik bölünme veya elektron transfer reaksiyonudur. Bu durumda büyüyen zincir ucu katyonik yapıya dönüşebilir. Oysa katyonik uç grup oluşsa bile, nükleofilik olmayan karşı anyon eşlik etmediği için bu proses ile zincir büyümesi sağlanamaz. Diğer yandan, yüksek molekül ağırlıklı polimerler monomer olarak stiren kullanıldığında elde edilmiştir. Bu monomer güçlü elektron verici gruplara sahip olmadığı için ATRP yönteminde daha iyi sonuçlar verir.

Heterolitik bölünme:



Elektron transfer reaksiyonu:



İkinci aşamada alkil halojenür olarak ATRP yöntemi ile elde edilen polimer kullanıldı. Katyona yükseltgenmeden önce, polimerik radikal üretim prosesi Cu(I) ve dNbipy varlığında yine ATRP mekanizması ile gerçekleştirildi. Poli(metoksi stiril)

(veya polistiril) radikallerinden onyum iyonuna elektron transfer reaksiyonu sonucu oluşan polimerik kation ile CHO'nun katyonik polimerizasyonu başlatıldı. Böylece onyum tuzları ile nükleofilik olmayan karşı iyon oluşumu da sağlanır. İyodonyum ve N-alkoksi piridinyum tuzlarının elektron verici gruplara sahip olan radikalleri uygun karbokatyona yükseltgedikleri zaten bilinmektedir. Katyon oluşumu, radikalik olarak polimerleşmeyen CHO'nun, PMOS ve EMP⁺ veya Ph₂I⁺ varlığında polimerleşmesi ile de kanıtlanmıştır. Tablo 5.8'de sonuçlar verilmiştir.

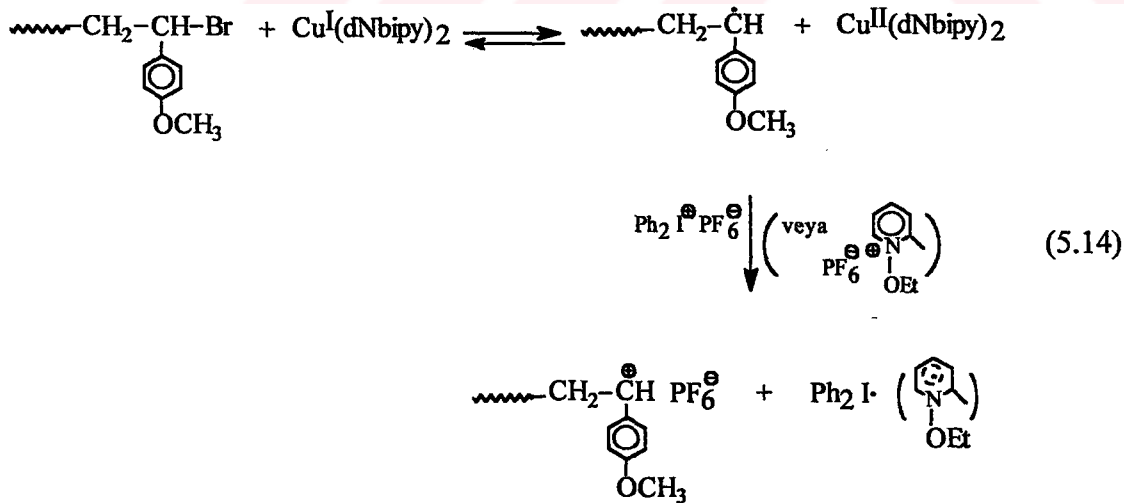
Tablo 5.8. Onyum tuzları varlığında PSt ve PMOS ile sikloheksen oksitin blok kopolimerizasyonu^a

Deney No	Prepolimer (g l ⁻¹)	Dönüşüm (%)	EMP ⁺ PF ₆ ⁻ (mol l ⁻¹)	Ph ₂ I ⁺ PF ₆ ⁻ (mol l ⁻¹)	M _n ^c	M _w /M _n
1	PMOS (13,6)	26	-	0,021	5800	1,6
2 ^b	PMOS (13,6)	21,8	-	0,021	7200	1,8
3	PMOS (13,6)	23	0,021	-	7500	1,9
4	PSt (8,7)	24	-	0,021	7400	1,6

^a[CuBr]= 0,0105 mol l⁻¹; [dNbipy]= 0,021 mol l⁻¹; [CHO]= 9,9 mol l⁻¹; sıcaklık= 115°C; Süre= 8 saat.

^b1 saat 115 °C'de ve 7 saat 25 °C'de karanlıkta post-polimerizasyonu

^cSEC ile belirlendi (n-hekzan ile ekstraksiyon yapıldı).



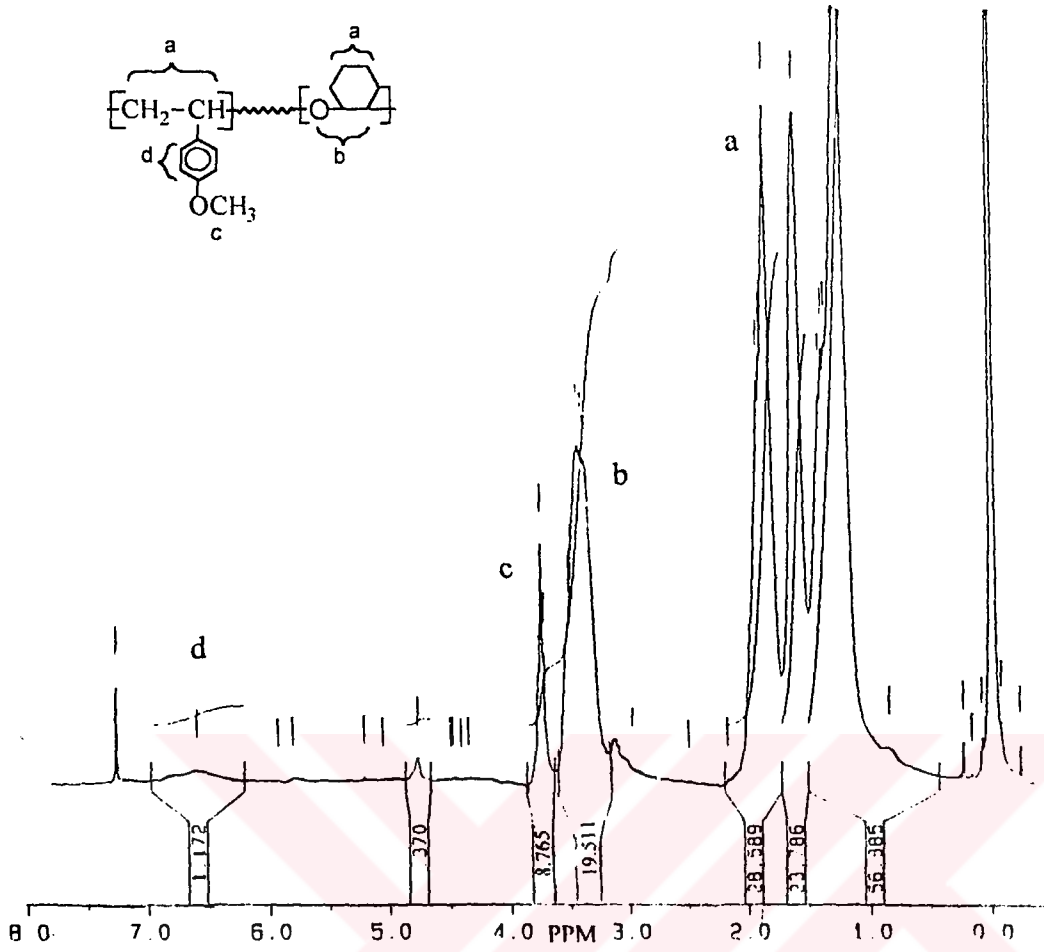
Tablo 5.9'da görüldüğü gibi Ph₂I⁺ varlığında tuzların indirgenme potansiyellerine bağlı olarak daha yüksek verimle polimer elde edilmiştir (Tablo 5.9).

Tablo 5.9. Onyum tuzlarının indirgenme potansiyelleri

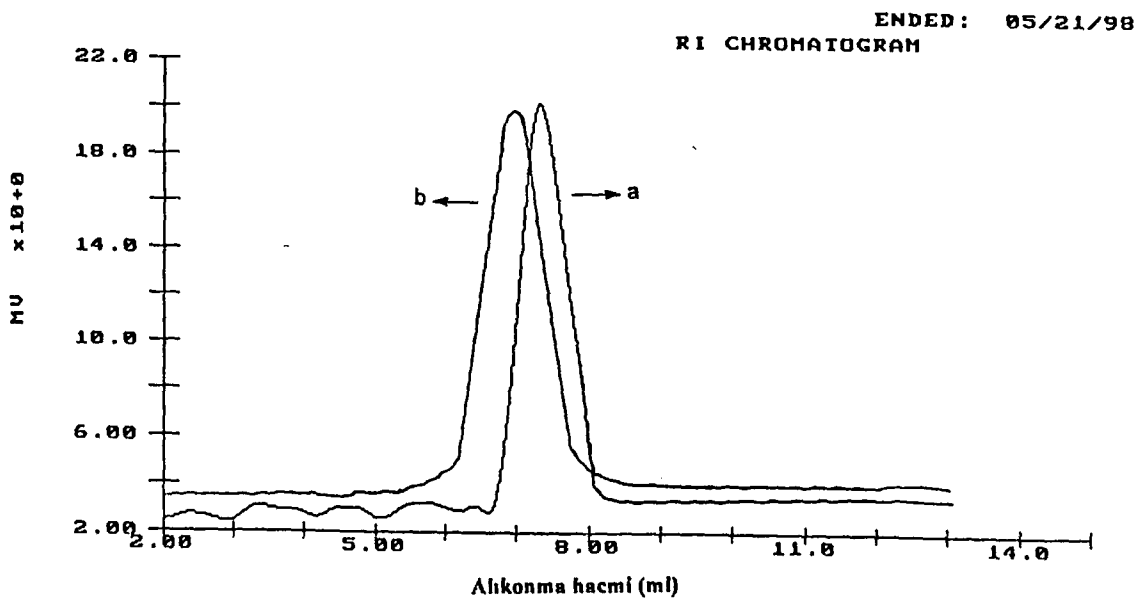
Onyum iyonu	$E_{1/2}^{\text{red}}$ (V)	Ref.
Ph_2I^+	-0,2	[13]
EMP^+	-0,7	[176]

Dönüşüm polimerizasyonunun gerçekleşmesi için polimerizasyon sistemindeki bütün bileşenler gereklidir. Aynı reaksiyon koşulları altında bir veya birden fazla bileşiğin olmaması durumunda ya hiç yada ihmal edilebilir miktarda homopolimer oluştu, n-hekzan ile ekstraksiyon yapılarak ortamdan uzaklaştırıldı. MOS ve CHO blok kopolimerin (Tablo 5.8, deney no.1) FT-IR spektrumunda, 3100 cm^{-1} 'de aromatik C-H, 2920 cm^{-1} 'de alifatik C-H, 1160 cm^{-1} 'de C-O-C titreşim bandları görülmektedir., Şekil 5.7 ve Şekil 5.9'da blok kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları gösterilmiştir. PMOS-*b*-PCHO'ya (Tablo 5.8, deney no.1) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3.8 ppm'de OCH_3 protonları ve 3.4 ppm'de OCH_2 protonlarına ait sinyaller MOS ve CHO segmentlerinin her ikisinin varlığını göstermektedir. Blok kopolimerin mol kompozisyonu, MOS'un aromatik protonlarının CHO'nun (CH-O) protonlarına oranından % 23 MOS ve % 77 CHO olarak hesaplanmıştır. Bu oran SEC'den % 18 MOS ve % 82 CHO olarak bulunmuştur. Şekil 5.10'da ise PCHO bloğuna uygun sinyallere ilave olarak 6,4-7,0 ppm'deki PSt'nin aromatik protonlarına ait sinyaller görülmektedir. Blok kopolimerin mol kompozisyonu (Tablo 5.8, deney no.4), St'in aromatik protonlarının CHO'nun (CH-O) protonlarına oranından % 75 St ve % 25 CHO, SEC'den ise % 70 St ve % 30 CHO olarak hesaplanmıştır.

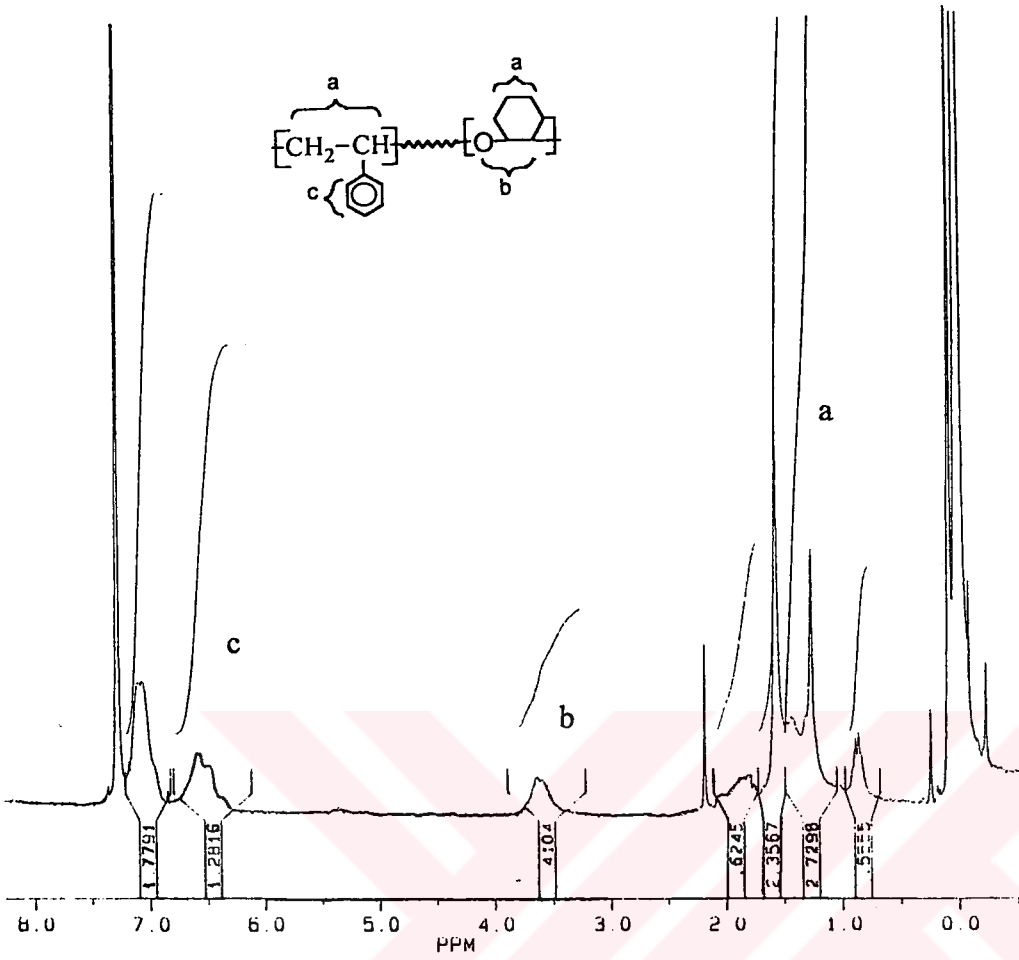
Şekil 5.8 ve 5.10'da prepolimer ve blok kopolimere ait SEC eğrileri verilmiştir. Kısa alıkonma zamanına sahip pikler, blok kopolimerlere aittir. Blok kopolimerlere ait molekül ağırlıklardaki daha belirgin kayma, prepolimer olarak PMOS kullanıldığında elde edilmiştir. Çünkü ilk aşamada kullanılan prepolimerin molekül ağırlığı daha düşüktür ve metoksi grubunun elektron verici yapısından dolayı (daha kolay katyona yükseltgenabilir) daha tercih edilir redoks şartlarına sahiptir.



Şekil 5.7. Poli(MOS-b-CHO)'a (Tablo 5.8, Deney no 1) ait ¹H-NMR spektrumu

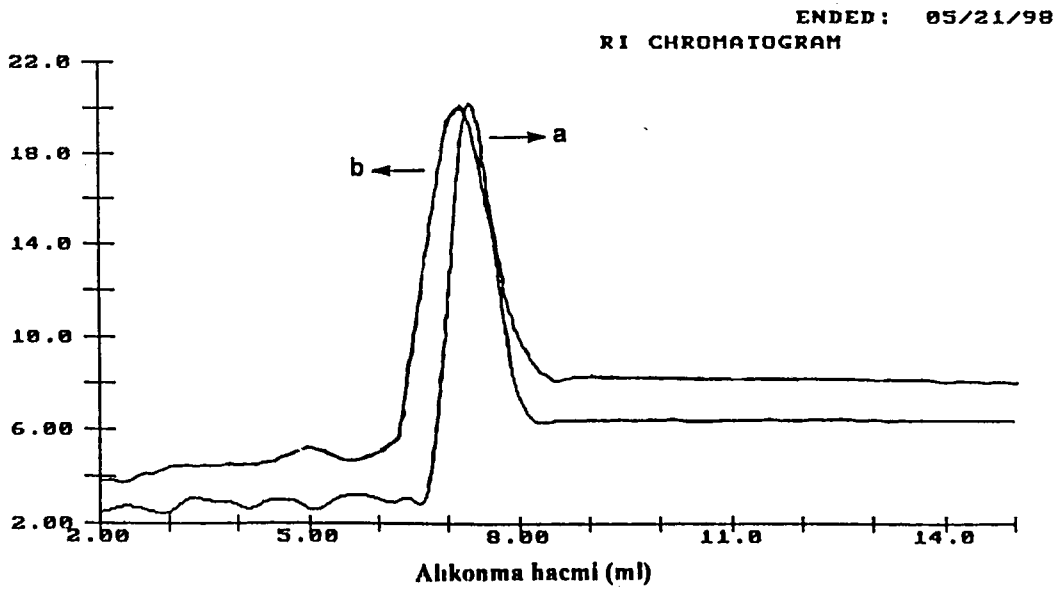


Şekil 5.8. (a) PMOS ve (b)Poli(MOS-b-CHO) (Tablo 5.8, Deney no 1) blok kopolimere ait SEC eğrileri



Şekil 5.9. Poli(St-b-CHO)'a (Tablo 5.8, Deney no. 4) ait ¹H-NMR spektrumu

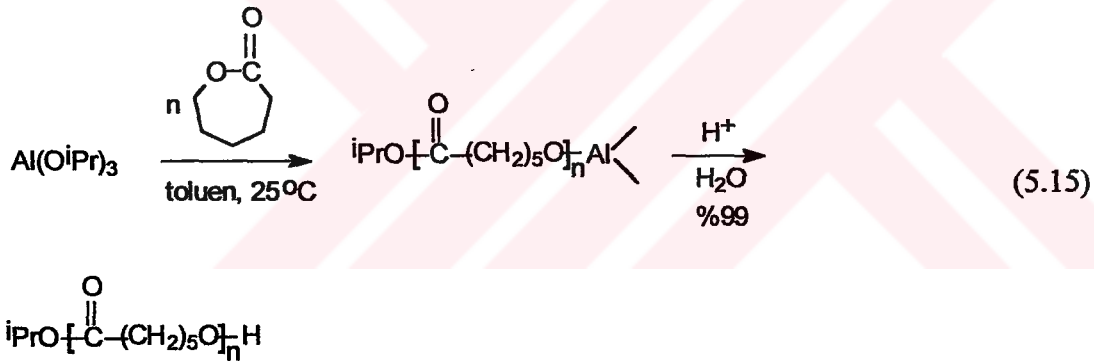
¹H-NMR: % 75 St ve % 25 CHO
SEC: % 70 St ve % 30 CHO



Şekil 5.10. (a) PSt ve (b)Poli(St-b-CHO) (Tablo 5.8, Deney no. 4) blok kopolimere ait SEC eğrileri

5.4. Yaşayan Halka Açılması Polimerizasyonundan İnter Prosesse Dönüşüm Reaksiyonu Yoluyla Blok Kopolimer Sentezi [185]

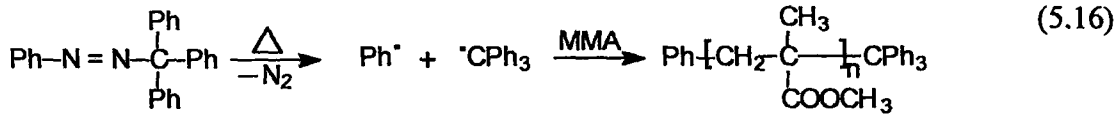
Polikaprolakton (PCL), biyokimyasal olarak parçalanabilir ve biyolojik olarak uyumlu bir malzeme olarak tıbbi uygulamalarda büyük öneme sahiptir. Alüminyum alkoksitler, laktonların polimerizasyonu için oldukça etkili başlatıcılar olarak bilinir. Teysse ve grubu tarafından Al-izopropoksit [33] ve μ -okso bimetallik Al-alkoksitlerin [34] laktonların polimerizasyonunu açıl-oksijen bağının bölünmesi ile başlattığı gösterilmiştir. Başlatıcıdaki alkoksit grubunun polimer ucunda olması bu mekanizmanın kanıtıdır. Halka açılması polimerizasyonu koordinasyon-araya girme mekanizması üzerinden yürür ve seçici olarak monomerin açıl-oksijen bağının bölünerek, başlatıcıdaki Al-O bağı arasına girmesini içerir. Bir Alüminyum atomundan büyüyen üç PCL zinciri aktif merkezin HCl ile deaktive edilmesinden sonra elde edilir.



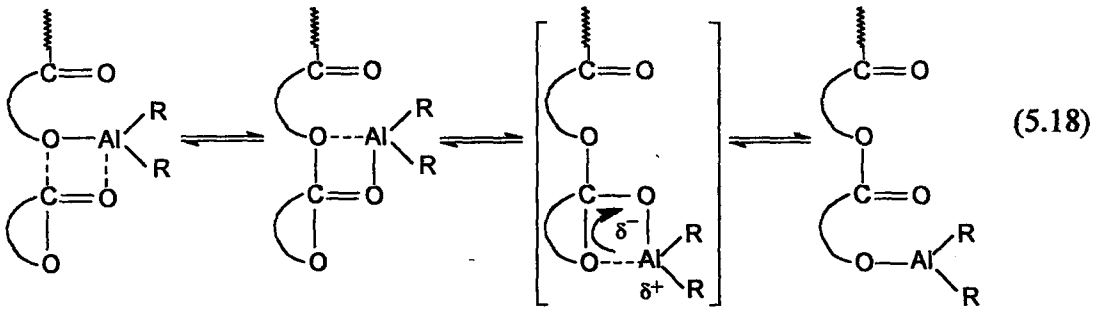
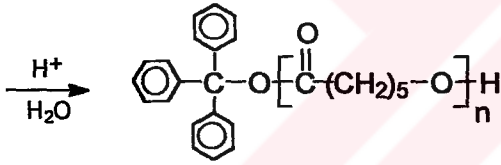
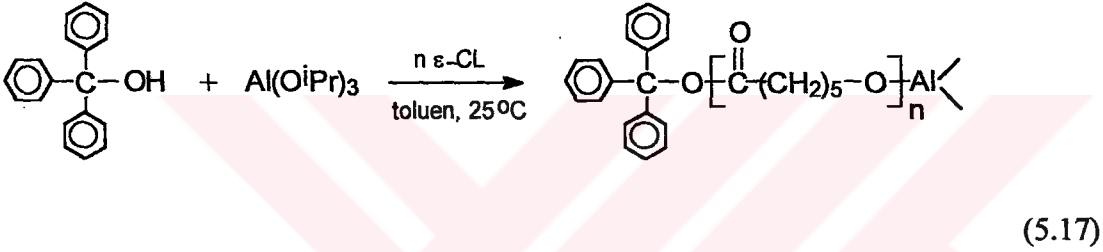
İstenilen molekül ağırlığı ve dar molekül ağırlık dağılımına sahip yaşayan ϵ -Kaprolakton (PCL), bu mekanizma ile elde edilebilir.

İniferter tekniği (initiator-transfer agent-terminator) Otsu ve grubu [53] tarafından ileri sürülen yaşayan radikal polimerizasyon yöntemlerinden biridir. Yine bu yazarlar tarafından, fenil azotriphenilmetan tipi bileşiklerin termal iniferter olarak kullanılabilmesi gösterilmiştir.

Fenil radikali polimerizasyonu başlatırken, kararlı trifenilmetil (tritol) radikali yalnızca büyüyen zinciri sonlandırır. Isıtma işlemi boyunca tritol uç gruba sahip polimer geri dönüşümlü olarak bölünmeye uğrar. Elde edilen polimerin molekül ağırlığı dönüşüm ile artmaktadır.



Çalışmamızda blok kopolimer sentezi için ilk adım, başlatıcı olarak trifenil metanol (TFM) ve Aluminyum izopropoksit kullanılarak trifenil metil (tritol) sonlu PCL hazırlanmasıdır. Bu amaçla, $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ve TFM'ün reaksiyonu ile $\text{Al}(\text{O}^i\text{TFM})_3$ tritol fonksiyonlu başlatıcı sentezlendi. Daha sonra $\text{Al}(\text{O}^i\text{TFM})_3$ ile CL'un 18 saat 25 °C'deki polimerizasyonu sonucu % 52 verime sahip PCL elde edildi (5.17). Halka açılması polimerizasyonu, başlatıcı ile monomerin koordinasyonu neticesinde seçici olarak monomerin açıl-oksijen bağının bölünmesini ve başlatıcıdaki Al-O bağı arasına girmesini içerir (5.18).



Tritol sonlu PCL, $^1\text{H-NMR}$, UV analizleri ve SEC ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 5.11'de PCL'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,4 ppm'deki aromatik protonlara ait zayıf sinyallere ilave olarak, 4,05 ve 2,3 ppm'deki sırasıyla $(\text{CH}_2\text{-O})$ ve (-COCH_2) protonlarına ait pikler görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki sinyallerin oranından hesaplanan molekül ağırlığı (M_n : 3300) ile SEC metodundan bulunan molekül ağırlığı (M_n :6000) uyumludur (polistiren standartlara göre kalibre

edilmiş SEC'de ölçülen PCL'nın molekül ağırlığı, mutlak molekül ağırlığının iki katını vermektedir [134]). Tablo 5.10 'da görüldüğü gibi PCL initer oldukça dar molekül ağırlık dağılımına sahiptir.

Tablo 5.10. Tritel uç gruba sahip PCL sentezi^a

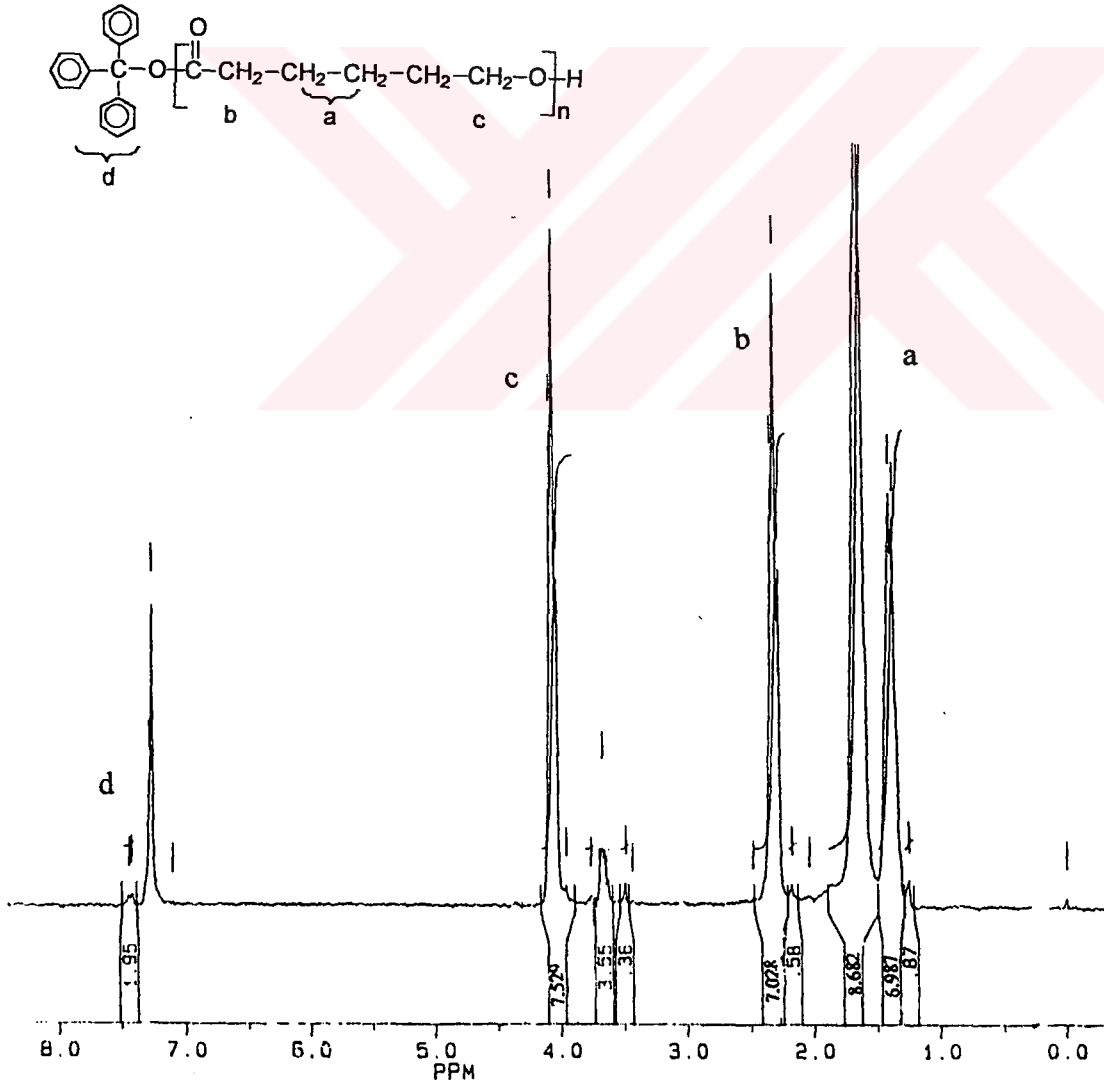
Deney adı	Dönüşüm (%)	M _n ^b	M _n ^c	M _n ^d	M _w /M _n
PCL	52	3180	3100	6000	1.10

^a[TFM]= 0.025 mol l⁻¹; [CL]= 1.34 mol l⁻¹; Al(OⁱPr)₃=2.4 10⁻³ mol

^bM_nTeorik=[M]₀/[I]₀. %Dönüşüm. MA_{monomer}

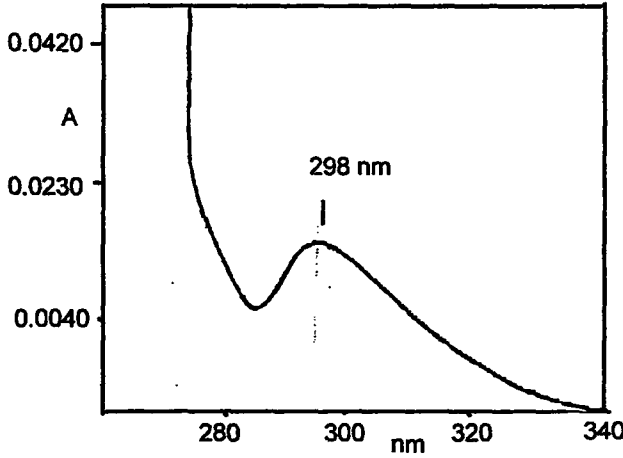
^c¹H-NMR'dan belirlenen molekül ağırlığı

^dSEC ile belirlendi



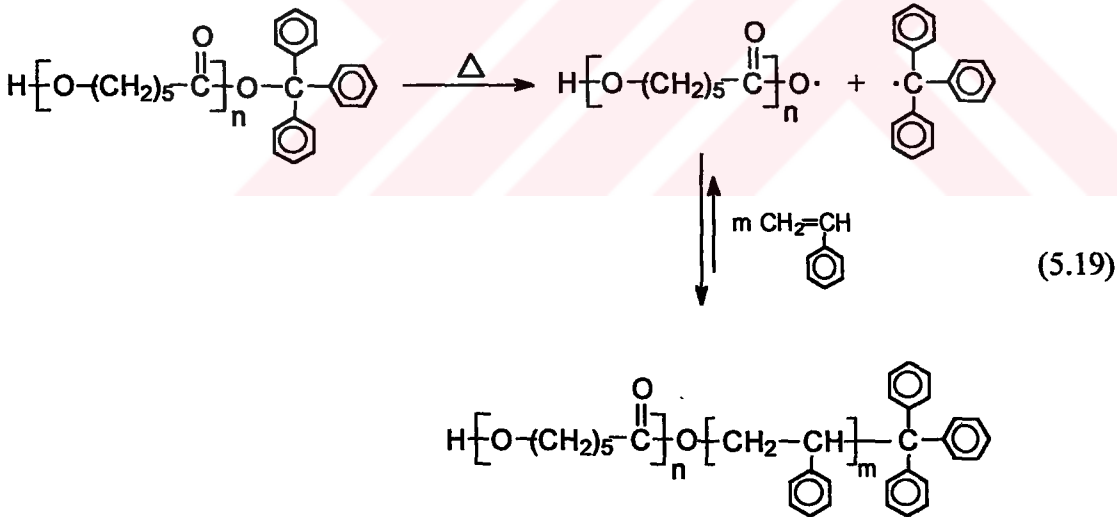
Şekil 5.11. Polimerik titerin ¹H-NMR spektrumu

Ayrıca PCL prepolimerin UV spektrumunda trifenil uç gruba ait 298 nm'deki absorpsiyon bandında görülmektedir (Şekil 5.12).



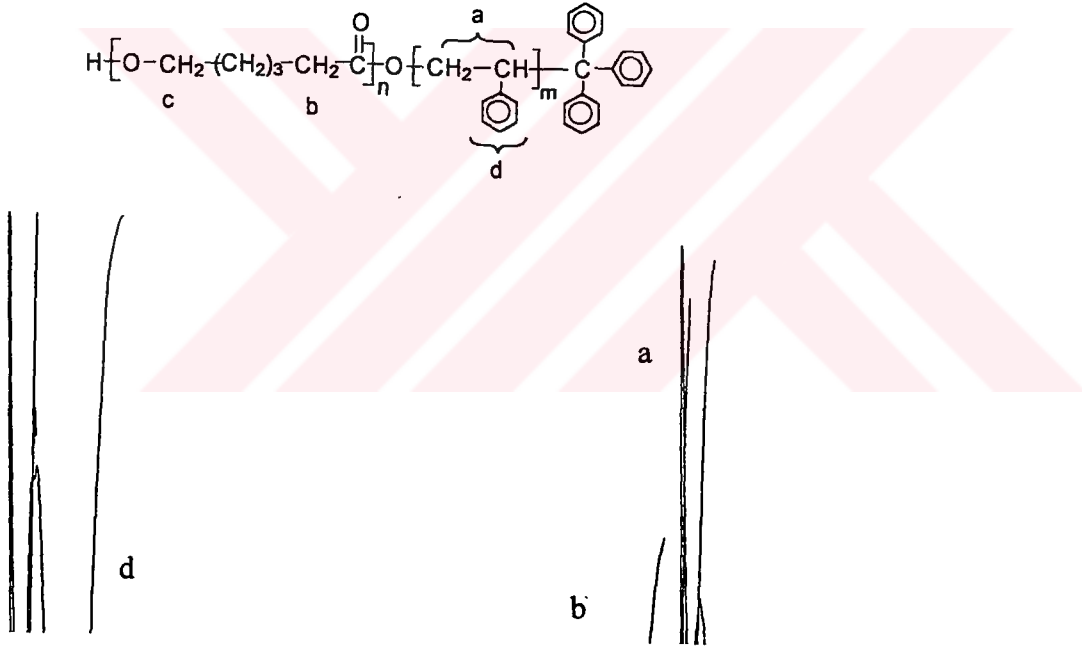
Şekil 5.12. PCL polimerik initere ait UV spektrumu ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, CH_2Cl_2)

İkinci aşamada, tritil sonlu PCL stiren polimerizasyonunda termal initer olarak kullanıldı. Polimerizasyon mekanizması (5.19)'da gösterilmiştir.

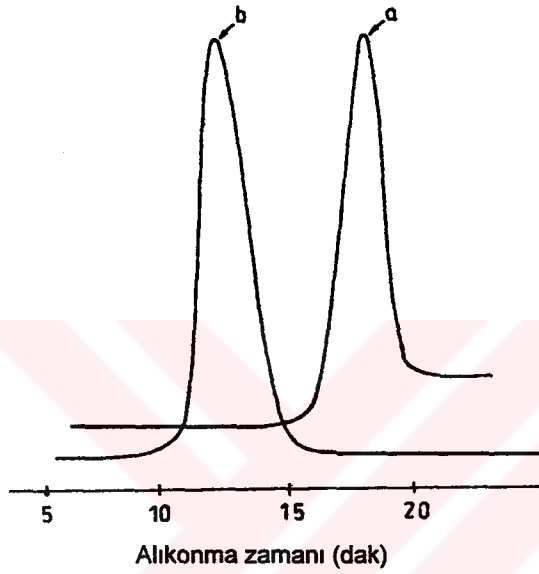


PCL (10 g l^{-1}) içeren stirenin (7.3 mol.l^{-1}) toluendeki çözeltisi $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 28 saat ısıtıldı ve % 35 polimerizasyon verimi elde edildi. Isıtma işlemi boyunca tritil uç gruba sahip polimer dönüşümlü olarak bölünmeye uğrar. Oksijen merkezli radikal, monomerle reaksiyona girerken, kararlı trifenilmetil (tritil) radikali yalnızca büyüyen zinciri sonlandırır.

Sonuç polimerin FT-IR, NMR ve SEC analizleri ile blok kopolimer oluşumu kanıtlanmıştır. CL ve St blok kopolimerin FT-IR spektrumunda, 1730 cm^{-1} 'de PCL'un karbonil grubu ve 3080 cm^{-1} ($=\text{C-H}$, aromatik), 1600-1452 cm^{-1} 'de (C-C, aromatik) PSt'in aromatik gruplarına ait karakteristik pikler görülmektedir. Blok kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5.13'de gösterilmiştir. PCL'ın karakteristik sinyallerine ilave olarak 6.4-7.5 ppm'de PSt'in aromatik protonlarına ait sinyaller her iki segmentin varlığını kanıtlamaktadır. Şekil 5.14'de ise polimerik termal initer ve blok kopolimere ait SEC eğrileri verilmiştir. Blok kopolimer prepolymerden daha kısa alıkonma zamanına dolayısıyla daha yüksek molekül ağırlığına sahiptir (M_n :100 000, M_w/M_n :1.3). Blok kopolimer prepolymer fraksiyonu içermemektedir ve hala oldukça dar molekül ağırlık dağılımına sahiptir.



Blok kopolimerin mol kompozisyonu, ¹H-HMR: % 5 CL ve % 95 St (Stirenin aromatik protonlarının CL'in (CH₂-O) protonlarına oranından hesaplanmıştır.) ; SEC: % 3 CL ve % 97 St olarak bulunmuştur. Teorik molekül ağırlığı ise 86100 olarak hesaplanmıştır. SEC'den bulunan molekül ağırlığının 100 000 olduğu gözönüne alınırsa, çok azda olsa bir kısım polimerin tritil uç gruba sahip olmadığı düşünülebilir.

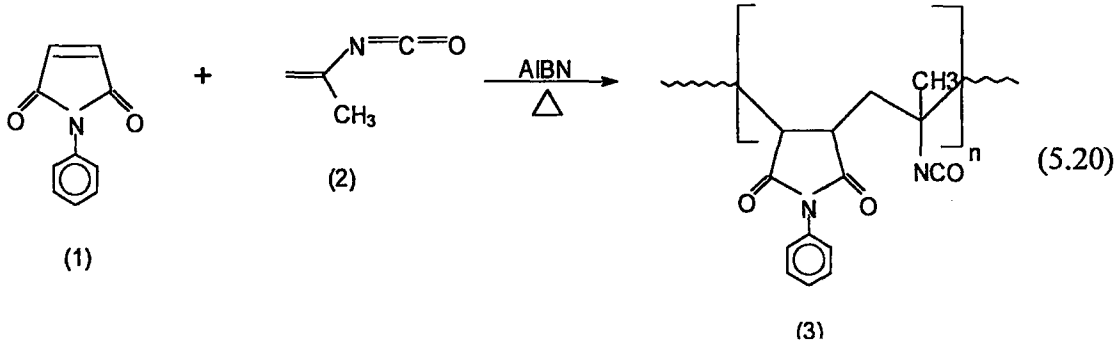


Şekil 5.14. (a) PCL ve (b) Poli(CL-*b*-St)'e ait SEC eğrileri

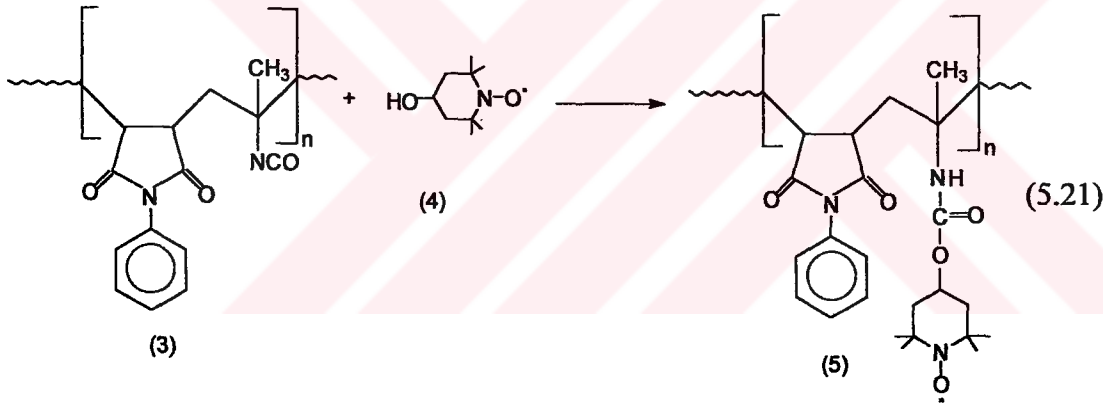
5.5. Yan Zincirde Polistiren İçeren *N*-Fenilmaleimid-Metilvinilizosiyanat Kopolimer Sentezi

Bu çalışmada ise yan zincirde TEMPO içeren yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip *N*-fenilmaleimid-metilvinilizosiyanat kopolimer, graft kopolimer sentezi için stirenin radikal polimerizasyonunda polimerik eş başlatıcı olarak kullanıldı [186].

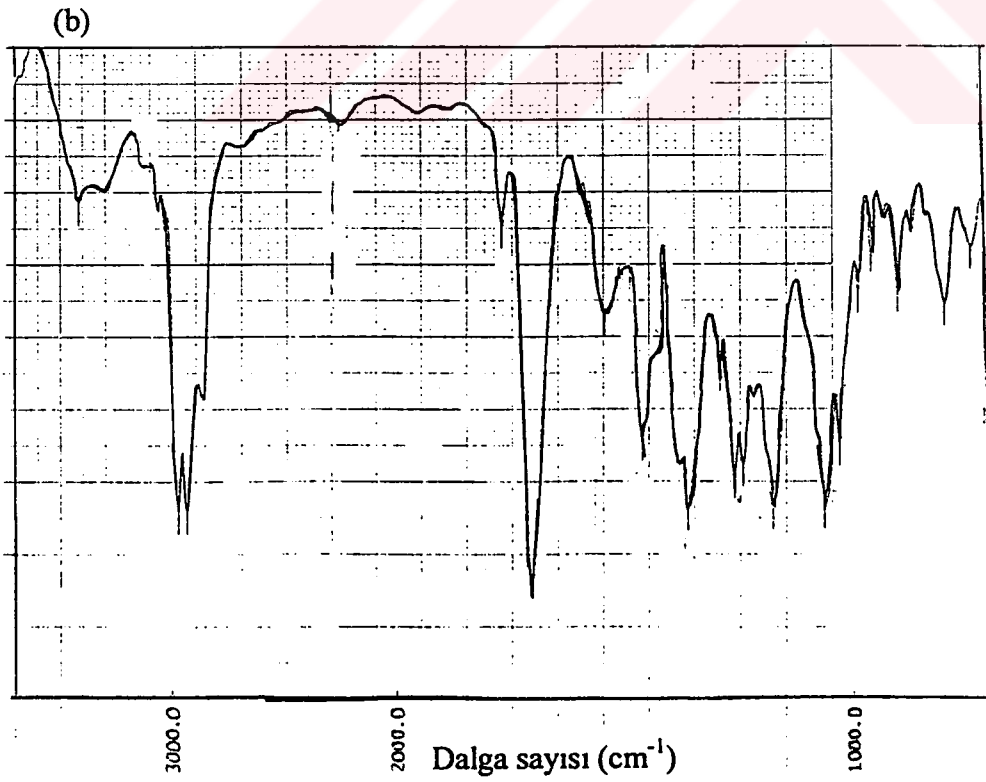
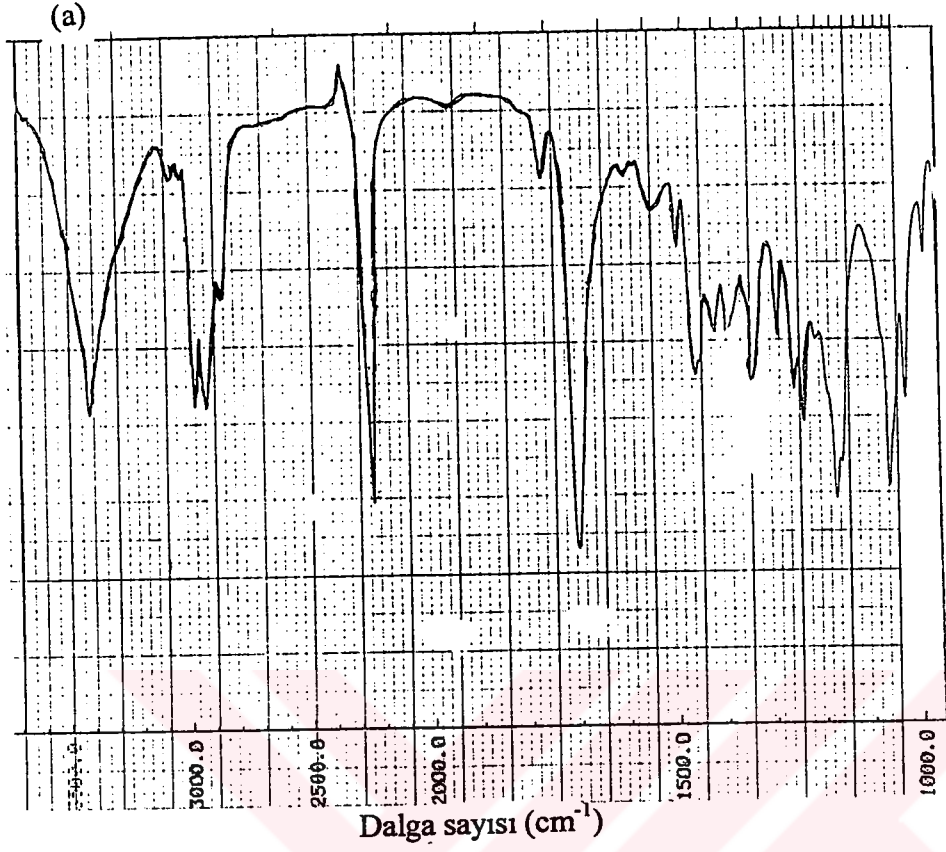
N-fenilmaleimid polimerleri ve türevlerinin ana zincir üzerindeki rijid imid halkalarından dolayı yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip oldukları bilinmektedir. Çünkü maleimidin beş üyeli halkalı yapısı C-C bağı etrafında dönmeyi engeller. Vinilizosiyanat ve maleik anhidritin polimerizasyonu ile bu monomerlerin alternatif kopolimeri elde edilir[187] ve bu kopolimerin maleimid sisteme benzer özellikler gösterdiği bilinmektedir [188]. 1:1 kompozisyona sahip istenilen özellikteki kopolimerin her bir tekrarlanan biriminde bir tane reaktif izosiyanat grubu vardır.



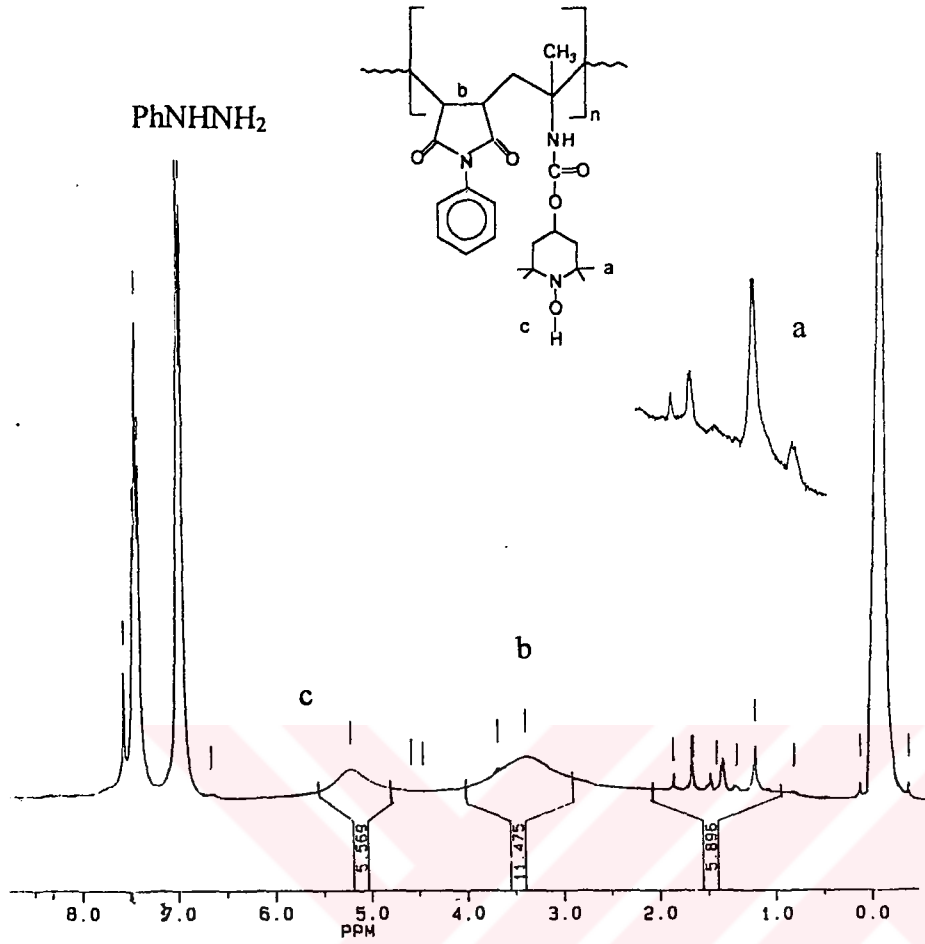
Metilvinilizosiyanat 4-hidroksi TEMPO gibi OH fonksiyonuna sahip bir bileşik ile kolayca reaksiyon verebilir. Bu amaçla, PMCP'nin THF'deki çözeltisine 4-hidroksi TEMPO ve katalizör olarak dibutil-kalay(IV)-dilaurat ilave edildi. Reaksiyon karışımı 50 °C'de 5 gün azot atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon FT-IR spektroskopisi ile takip edildi ve 2254 cm⁻¹'de görülen siyano grubuna ait pik kayboluncaya kadar reaksiyona devam edildi (Şekil 5.15).



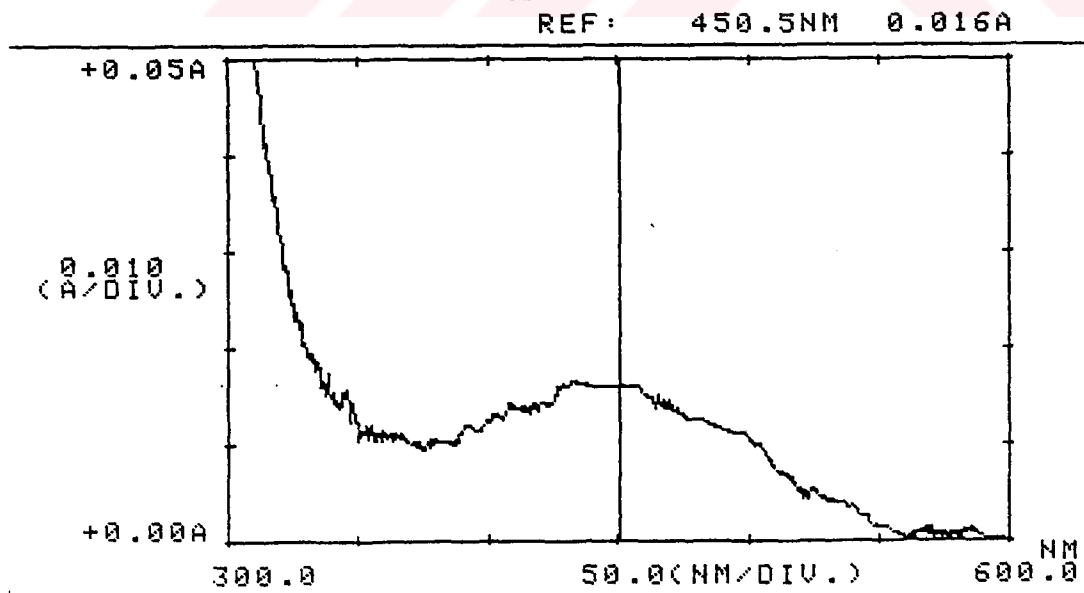
Polimerin beklenen yapısı IR ve ¹H-NMR ile ispatlanmıştır. Yan zincirde TEMPO içeren kopolimerin NMR ölçümü, paramanyetik etkiyi önlemek için fenil hidrazin varlığında gerçekleştirildi. Böylece kararlı nitroksil radikali, hidrazin yardımıyla uygun hidroksilamine indirgendi. TEMPO fonksiyonlu kopolimerin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.16) 1.26, 1.42, 1.62 ve 1.86 ppm'de TEMPO'ya ait sinyaller görülmektedir. Bu sinyaller sırasıyla axial ve ekvatoryal olmak üzere 2 çeşit metil ve 2 çeşit metilen protonuna aittir. 5.17 ppm'deki sinyal ise TEMPO'nun OH (hidroksil amine ait OH) protonundan kaynaklanmaktadır. Bu sinyalin D₂O dönüşümü sırasında kaybolması OH protonuna ait olduğunu doğrulamıştır. Ayrıca prepolimer kararlı nitroksil radikalinden kaynaklanan 460 nm'de karakteristik maksimum absorpsiyona sahiptir (Şekil 5.17).



Şekil 5.15. (a) Reaksiyon öncesi (b) TEMPO ile reaksiyonundan sonra PMCP kopolimere ait FT-IR spektrumu

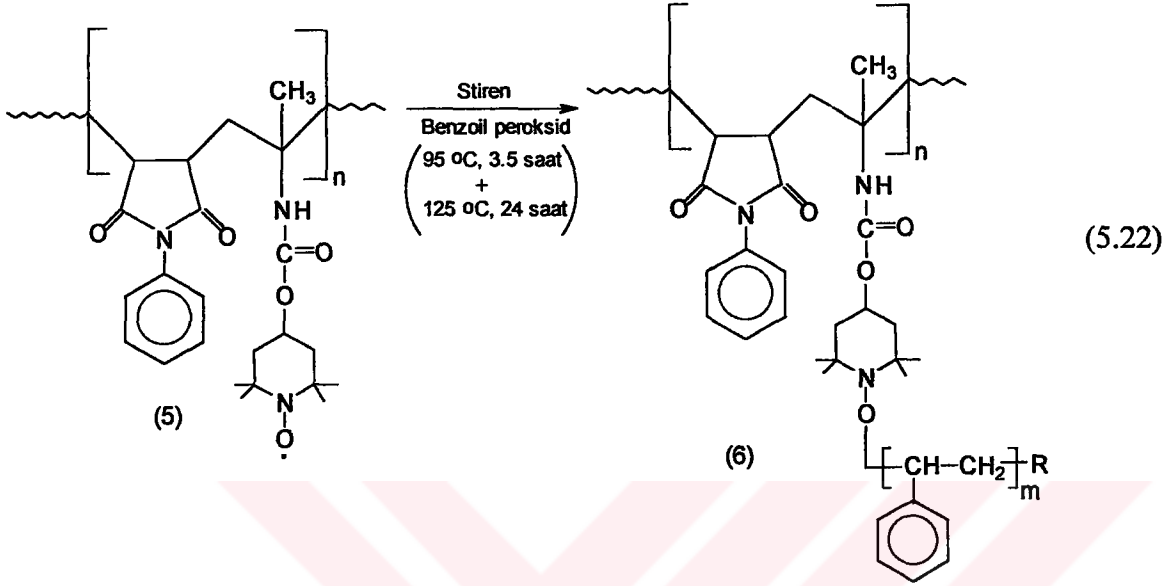


Şekil 5.16. PMCP-TEMPO'ya ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.17. PMCP-TEMPO'ya ait UV spektrumu (0.6 g.l¹/ CH₂Cl₂)

Son aşamada, BPO ve TEMPO-PMCP polimerik eş başlatıcı varlığında, stirenin radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı önce 3.5 saat 95 °C’de ve takiben 24 saat 125 °C’deki termostatlı banyoda ısıtıldı. Sonuçlar Tablo 5.11’de gösterilmiştir.

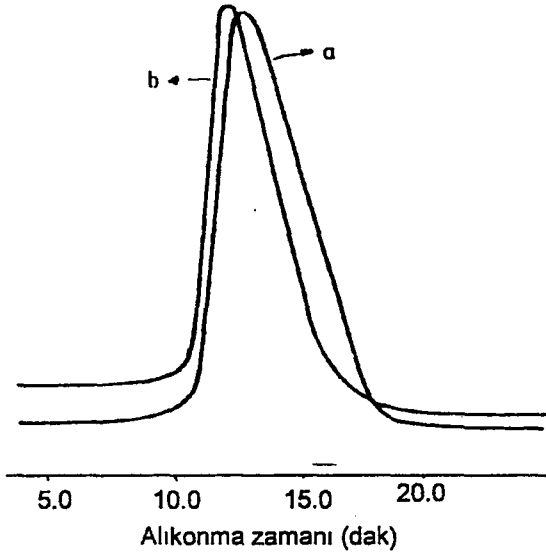


Tablo 5.11. BPO ve TEMPO-PMCP^a polimerik eş başlatıcı varlığında stirenin radikal polimerizasyonu [BPO]=58.5x10⁻² mol l⁻¹

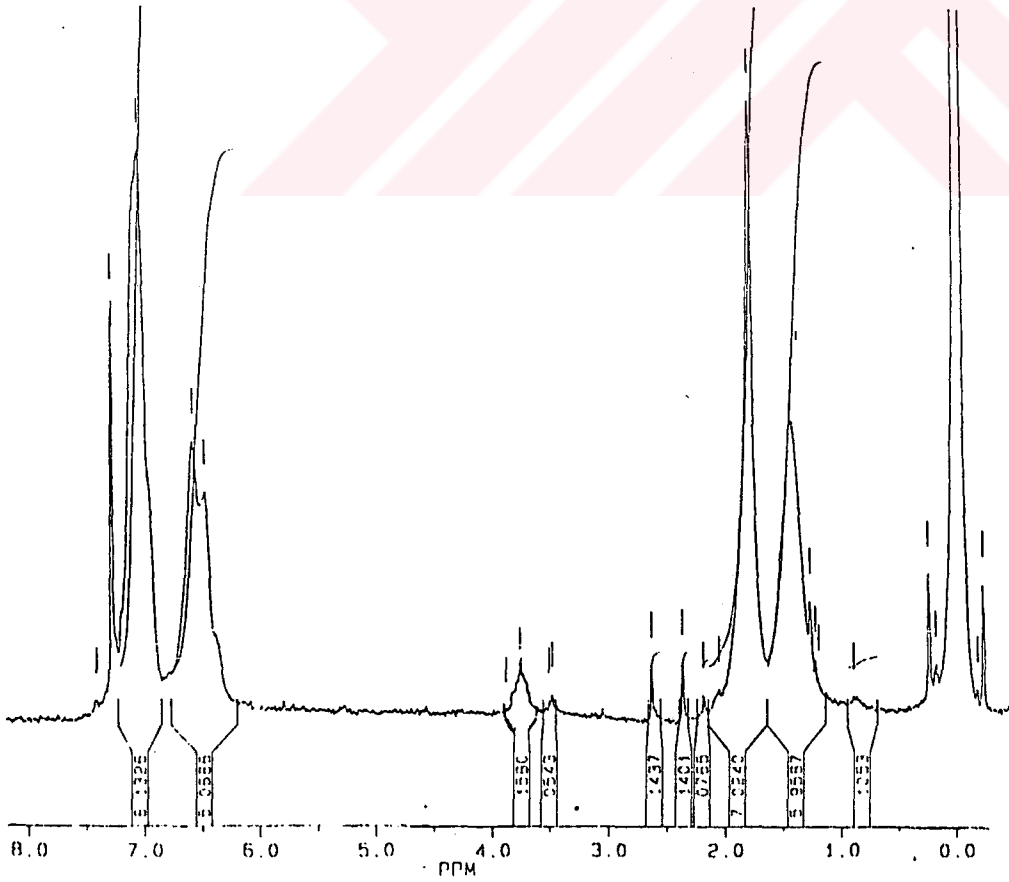
Monomer (mol l ⁻¹)	Polimerizasyon süresi (saat)	Dönüşüm (%)	M _n	M _w /M _n	Polimer
4.4	20	26	34000	1.4	6a
4.4	45	37	41100	1.5	6b
2.2	16	16	31500	1.5	6c

^aM_n=28000, M_w/M_n=1.9; TEMPO-PMCP= 5 g.l⁻¹

Polidispersitenin azalması, polimerizasyonun kontrollü ilerlediğini göstermektedir. Şekil 5.18’de TEMPO fonksiyonlu prepolimer ve radikal polimerizasyon sonunda elde edilen graft kopolimere ait SEC eğrileri görülmektedir. Graft kopolimer daha kısa alıkonma zamanına sahiptir ve özellikle prepolimere ait pik bulunmamaktadır. NMR’dan graft polistirenin varlığının anlaşılmasına rağmen, fenilizosiyanat ve stirenin aromatik protonları sinyallerinin örtüşmesinden dolayı graft kopolimerin kompozisyonunun hesaplanması mümkün olmamıştır (Şekil 5.19).



Şekil 5.18. (a) TEMPO-PMCP(5) ve (b) graft kopolimer (6b) 'e ait SEC eğrileri



Şekil 5.19. PMCP-PSt (6b)'ye ait ¹H-NMR spektrumu

Tablo 5.12’de görüldüğü gibi ana zincir ve graft zincire ait iki ayrı geçiş sıcaklığı elde edilmiştir. Bu iki segmentin uyumlu olmadığını göstergesidir. Şekil 5.20’de TEMPO sonlu PMCP ve PMCP-St graft kopolimere ait DSC eğrisi veilmiştir.

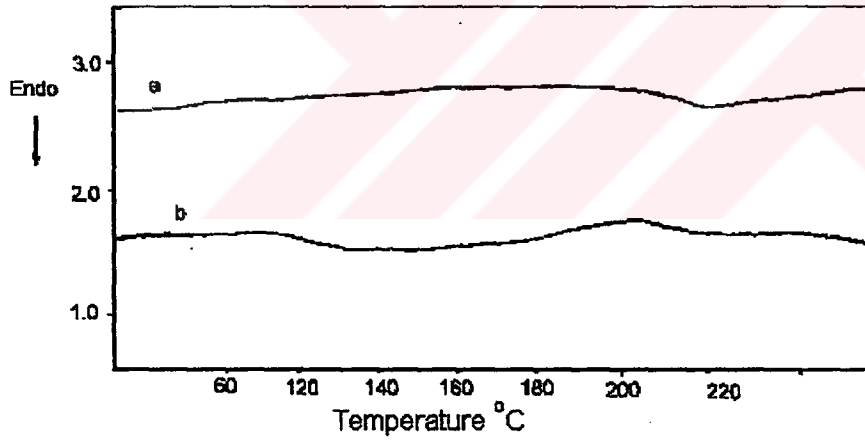
Tablo 5.12. Polimerlerin Termal davranışları

Polimerler	$T_g(^{\circ}\text{C})^{\text{a}}$	$T_d(^{\circ}\text{C})^{\text{b}}$
3	202	280
5	207	278
6a	103-207 ^{c)}	260
6b	103-206 ^{c)}	258
6c	101-205 ^{c)}	255

^{a)}Camsı geçiş sıcaklığı; ısıtma hızı: 10 $^{\circ}\text{C}$ dak⁻¹

^{b)}Bozunma sıcaklığı

^{c)}Polistiren ve poli(N-fenilmaleimid-ko-vinilmetilisosiyanat) birimlere ait camsı geçiş sıcaklıkları



Şekil 5.20. (a) PMCP-TEMPO ve (b) PMCP-St graft kopolimere (6b) ait DSC eğrileri

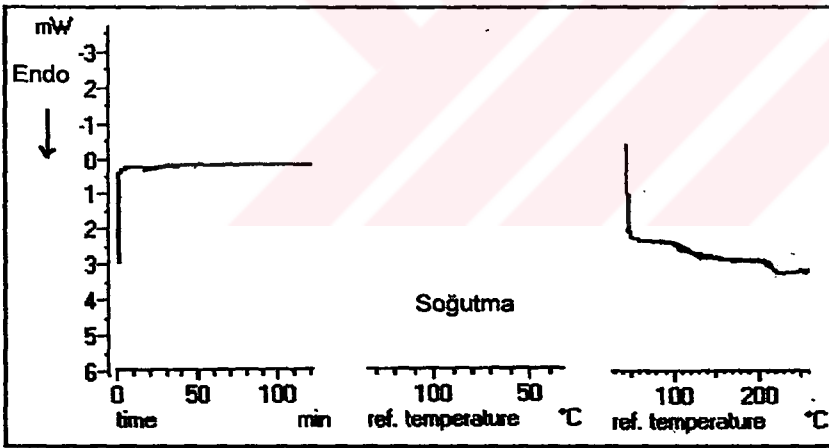
Graft kopolimerin ısıl kararlılığına TEMPO’nun bölünme sıcaklığının etkisi bazı termal ve spektral analizlerle incelenmiştir. Bu amaçla, graft kopolimer DSC ‘de 130 $^{\circ}\text{C}$ ’de 2 saat izotermal şartlar altında ısıtıldı; ikinci aşamada soğutuldu; üçüncü aşamada 30 $^{\circ}\text{C}$ ’den 260 $^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında ısıtıldı.

Graft kopolimerin DSC eğrisinden (Şekil 5.21), maleimid kopolimer ve PSt’e ait T_g ’ler dışında ısıl bozunmasına ait herhangi bir pike rastlanmadı. Eğer graft kopolimer ısıl olarak bozunuyorsa , SEC’de biri ana zincire , diğeri de PSt’e ait iki

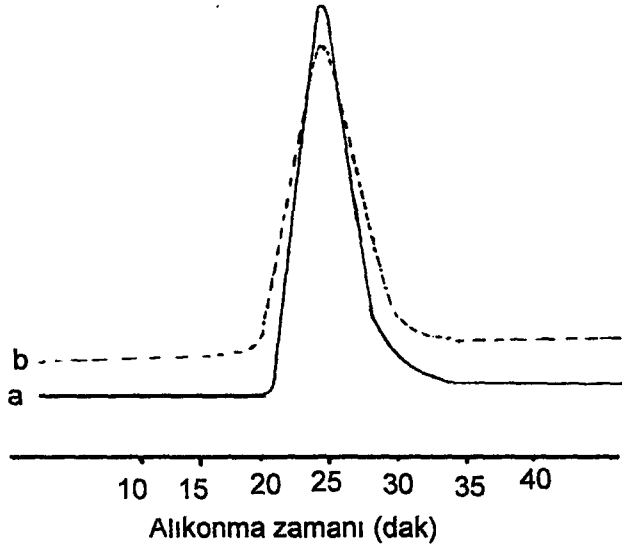
ayrı pik görülmesi gerekirdi. Termal işlemler sonucunda graft kopolimerin aynı SEC eğrisine sahip olduğu görüldü (Şekil 5.22).

Azo bağı içeren polimerlerde olduğu gibi, katı halde veya çözücü içinde polimerlerin farklı davranış gösterdikleri bilinmektedir. TEMPO içeren polimerlerin ısıl kararlılığı hakkında literatürde henüz bir çalışmaya rastlanmamıştır, bu konunun ayrıca araştırılması gereklidir.

Sonuç olarak, yan zincirde TEMPO içeren fenilmaleimid-metilvinilizosiyanat kopolimeri sentezlenmiş ve bu polimerler stirenin radikal polimerizasyonunda polimerik eş başlatıcı olarak kullanılmıştır. SFRP yöntemi ile graft kopolimer sentezini içeren daha önceki makalelerde ya SFRP sistemi içinde makromonomer kullanılmış [189] yada yan zincirde polimere bağlı TEMPO'nun dönüşümlü bölünmesiyle graft kopolimer üretilmesi [190] yöntemleri bildirilmiştir. Bu yüzden bizim çalışmamıza SFRP'de polimerik eş başlatıcı kullanılarak graft kopolimer hazırlanması için ilk denemelerden biri gözüyle bakılabilir.



Şekil 5.21. PMCP-St (6b)'e ait DSC eğrisi



Şekil 5.22. (a) PMCP-St graft kopolimer ve (b) ısıtma işleminden sonra elde edilen PMCP-St graft kopolimere ait SEC eğrileri

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sentetik polimer kimyasında, üstün özellikli yeni polimerik malzemelerin tasarımı özellikle ileri teknoloji malzemelerinin hazırlanmasında oldukça büyük önem taşımaktadır. Yaşayan polimerizasyon teknikleri, kontrol edilebilen moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı ile bu tür malzemelerin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. Fakat bütün istenen özelliklerin bir homopolimer üzerinde sağlanması olanaksızdır. Bu amaçla istenen özellikleri içeren uygun homopolimerlerinden çok farklı özelliklere sahip blok ve graft kopolimerler sentezlenebilir. Özellikle polimerizasyon mekanizmasının birinden diğerine değiştirildiği dönüşüm reaksiyonları kullanılarak blok ve graft kopolimerler sentezlenmektedir.

Çalışmamızda dönüşüm reaksiyonlarını kullanarak çeşitli yaşayan polimerizasyon mekanizmalarını içeren blok ve graft kopolimerler sentezlenmiştir. İlk olarak katyonik polimerizasyon ve kararlı ortamda radikal polimerizasyon (Stable Free Radical Polymerization-SFRP) yöntemlerinin birleştirilmesi ile stiren ve tetrahidrofuran blok kopolimerleri hazırlanmıştır. Katyonik polimerizasyon yöntemi ile elde edilen kararlı radikal sonlu polimerik başlatıcı stirenin SFRP'da kullanılmıştır.

Benzer olarak TEMPO grubu içeren prepolimerler fotokimyasal olarak da elde edilmiştir. Bu amaçla graft ve blok kopolimer sentezi için büyük öneme sahip benzoin sonlu veya yan zincirde benzoin grubuna sahip poli(metilmetakrilat) sentezlenmiş ve aşırı TEMPO varlığında 350 nm'de aydınlatılmıştır. Kararlı nitroksil radikali hem polimerik hidroksibenzil hemde düşük molekül ağırlıklı benzoil radikalinin her ikisiyle de reaksiyona girer. Kararlı radikal ile benzoil radikalinin birleşmesi ile oluşan ürün, THF'de çözülüp tekrar metanole çöktürme işlemi sırasında ortamdan uzaklaştırılır. Böylece benzoin sisteminin dezavantajı olan benzoil radikalinden kaynaklanan homopolimer oluşumu engellenmiştir. TEMPO içeren prepolimerlerin blok ve graft kopolimerizasyonu sırasında her iki polimerin molekül ağırlığında azalma olduğu görülmüştür. Sonuç olarak metakrilatların kararlı radikal ortamı yaşayan radikal polimerizasyonu hem proton transfer reaksiyonu ile

sonlanma hemde yüksek sıcaklıkta polimer zincirinin bozunması yüzünden başarılammıştır. Ancak prepolimer MMA yerine St monomer ile hazırlandığında zincir büyümesinin gözlenmesi monomerin yapısına bağlı olarak bu sistemin etkin olarak kullanılabilceğini göstermiştir.

Bir diğere transformasyon reaksiyonu atom transfer radikal polimerizasyon ve radikal etkili katyonik polimerizasyon mekanizmalarının birleştirilmesi ile gerçekleştirildi. Yaşayan radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan ATRP ile MOS monomerin polimerizasyonu sonucu, yalnızca düşük molekül ağırlıklı ürünler elde edilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilememesinin sebebi heterolitik bölünme veya elektron transfer reaksiyonudur. Bu durumda zincir ucu katyonik yapıya dönüşebilir. Oysa katyonik uç grup oluşsa bile, nükleofilik olmayan karşı anyon eşlik etmediği için bu proses ile zincir büyümesi sağlanamaz. Diğere yandan, yüksek molekül ağırlıklı polimerler monomer olarak stiren kullanıldığında elde edilmiştir. İkinci aşamada, Br uç gruba sahip PMOS ve PSt alkil halojenür olarak kullanıldı. ATRP mekanizması ile yeniden üretilen Poli(metoksi stiril) (veya polistiril) radikalleri onyum tuzları varlığında katyona yükseltgenmiş ve CHO'nun katyonik polimerizasyonu başlatılmıştır (Böylece başlama aşaması kontrollü olarak gerçekleşmiştir).

Ayrıca yaşayan halka açılması polimerizasyonundan initer prosese transfer reaksiyonu yoluyla CL ve St blok kopolimerleri hazırlanmıştır. Kopolimerin her iki blok kısmı farklı yaşayan polimerizasyon mekanizmaları ile hazırlanmıştır. Polikaprolakton, biyokimyasal olarak parçalanabilir ve biyolojik olarak uyumlu bir malzeme olarak tıbbi uygulamalarda büyük öneme sahiptir. Bu yöntem özellikle PCL'nin biodegradasyonda kullanımına yönelik eksikliklerin giderilmesi ve bu tür kombinasyonların gerçekleştirilmesi bakımından ileri malzeme sentezine katkı sağlayacaktır.

Bir diğere çalışmada ise yan zincirde TEMPO içeren yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip *N*-fenilmaleimid-metilvinilizosiyanat kopolimer, stirenin radikal polimerizasyonunda polimerik eş başlatıcı olarak kullanılmış ve grafit kopolimer sentez edilmiştir. *N*-fenilmaleimid polimerleri ve türevlerinin ana zincir üzerindeki rijid imid halkalarından dolayı yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip oldukları bilinmektedir. Vinilizosiyanat ve maleik anhidritin polimerizasyonu ile bu

monomerlerin alternatif kopolimeri elde edilir ve bu kopolimer maleimid sisteme benzer özellikler göstermektedir. Kopolimerin her bir tekrarlanan biriminde bir tane reaktif izosiyanat grubu vardır ve yan zincirde TEMPO fonksiyonu oluşturmak için OH grubuna sahip 4-hidroksi TEMPO ile reaksiyonu yapılmıştır. Son aşamada, BPO ve TEMPO-PMCP polimerik eş başlatıcı varlığında stirenin SFRP gerçekleştirilmiştir. SFRP ile graft kopolimer sentezini içeren literatürdeki çalışmalarda ya SFRP sistemi içinde makromonomer kullanılmış yada yan zincirde polimere bağlı TEMPO'nun dönüşümlü bölünmesiyle graft kopolimer üretilmesi yöntemleri bildirilmiştir. Bu nedenle bizim çalışmamıza SFRP'de polimerik eş başlatıcı kullanılarak graft kopolimer hazırlanması için ilk denemelerden biri gözüyle bakılabilir. Ayrıca bu çalışma bu tür kombinasyonların gerçekleştirilmesi bakımından ileri teknoloji malzemelerinin sentezine katkı sağlayacaktır.



KAYNAKLAR

- [1] **Crivello J.V.**, 1984, Thermally or photochemically induced cationic polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, **62**, 1
- [2] **Bal T.S., Cox A., Kemps T.J., Murphy J.P.**, 1980, Photopolymerization of 1,2-epoxypropane by arenediazonium salts, *Polymer*, **21**
- [3] **Zweifel H., Meier K.**, 1985, Imaging with cationic organometallic photoinitiators, *Polymer Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **26(2)**, 347
- [4] **Smets G., Aerts A., Van Erum**, 1980, New developments and future of synthetic polymer chemistry, *Pure Appl. Chem.*, **52(2)**, 253
- [5] **Pappas S.P., Pappas B.C., Gatechair L.R., Schnabel W.**, 1984, Photoinitiation of cationic polymerization II. Laser flash photolysis of diphenyliodonium salts, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 69
- [6] **Tilley M., Pappas B., Pappas S.P., Yağcı Y., Schnabel W.**, 1989, Laser flash photolysis studies on iodonium and sulphonium salts, *Thomas J.K., J. Imag. Sci.*, **33**, 62
- [7] **Fouassier J.P., Burr D., Crivello J.V.**, 1994, Photochemistry and photopolymerization activity of diaryliodonium salts, *J. Macromol. Chem. Pure Appl. Chem.*, **A31**, 677
- [8] **Hoghsed W.L.**, 1969, *Du Pont de Nemours Co., US Patent No. 3418289* (Prior 24.12.69)
- [9] **Lin M.P., Hayashi Y., Ikeda T., Endo T.**, 1992, Photocrosslinking of polymers initiated by benzylsulphonium salts as cationic initiators, *J. Material Sci.*, **27**, 2896
- [10] **Gupta S., Thijs L., Neckers D.C.**, 1980, Divinylbenzophenone and poly (divinyl benzophenone): on the synthesis of rigid polymeric photosensitizers, *Macromolecules*, **13**, 1037
- [11] **Neckers D.C., Abu Abdoun I.I.**, 1984, p-p'-bis(triphenyl phosphonium methyl) benzophenone salts as photoinitiators of free radical and cationic polymerization, *Macromolecules*, **17**, 2468
- [12] **Takuma T., Takata T., Endo T.**, 1993, Cationic polymerization of epoxide with benzyl phosphonium salts as the latent thermal initiator,

- [13] Reichardt C., 1966, *Chem Ber.*, Patent No:1966:99:1769
- [14] Yağcı Y., Kornowski A., Masonne K., Schnabel W., 1991, *Pending Patent Application*, DP4103906, 8, February
- [15] Hızal G., Yağcı Y., Schnabel W., 1994, Charge- transfer complexes of pyridinium ions and methyl- and methoxy substituted benzenes as photoinitiators for the cationic polymerization of cyclohexene oxide and related compounds, *Polymer*, **35**, 2428
- [16] Dektar J.L., Hacker N.P., 1990, Photochemistry of diaryliodonium salts, *J. Org. Chem.* **55**, 639
- [17] Dektar J.L., Hacker N.P., 1988, Triphenylsulfonium salt photochemistry, *J. Org. Chem.* **53**, 1833
- [18] Yağcı Y., Schnabel W., 1992, Flash photolysis experiments with pyridinium salts regarding the initiators of cationic polymerization, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **60**, 133
- [19] Baumann H., Timpe H.J.Z., 1984, Light initiated polymer and polymerization reactions. Cationic polymerization of isobutyl glycidyl ether with benzoin derivative / aryl onium salt or benzyldimethyl ketal / aryl onium salt initiator systems, *Chem.*, **24**, 18
- [20] Higashimura T., Ishihama Y., Sawamoto M., 1993, Living cationic polymerization of styrene-New initiating systems based on added halide salts and the nature of growing species, *Macromolecules*, **26**, 744
- [21] Sawamoto M., 1991, Modern cationic vinyl polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 111
- [22] Faust R., Kennedy J.P., 1986, Continuous telechelic polymer process, *Polym. Bull.*, **15**, 317
- [23] Remp P., Merrill E., 1986, *Polymer Synthesis*, Huthig and Webf, Basel; Heidelberg; New York, chap. 6, 145
- [24] Peyrot J., 1972, *Ger Pat.*, **2**, 161, 859
- [25] Joliveta Y., Peyrot J., 1973, *Int. Symp. Cationic Polym.*, Ro, France, Abstract C18
- [26] Kennedy J.P., Melby E.G., 1974, Carbenium ion rearrangements in the alkylation of tertiary halides with triethylaluminum, *Polym. Preprints*, **15**, 180

- [27] **Kennedy JP., Feinberg S.C., Huang SY.**, 1978, Boron trichloride rediscovered: an efficient coinitiator for cationic olefin polymerization and for synthesis of isobutylene styrene block copolymers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 243
- [28] **Kennedy JP., Kurian J.**, 1990, Living carbocationic polymerization of p-halostyrene, *Polym. Bull.*, **23**, 259
- [29] **Kennedy JP., Smith RA.**, 1980, Synthesis and characterization of poly(α -methyl styrene-b-isobutylene), *Polym. Prep.*, **20** (2), 310
- [30] **Liu Q., Konas M., Davis RM., Riffle JS.**, 1993, Preparation and properties poly(alkyl vinyl ether-2-ethyl-2-oxazoline) diblock copolymers, *J. Polym. Sci., Polym Chem. Ed.*, **31**, 1709
- [31] **Szwarc, M.**, 1968, Carbanions, Living Polymers and Electron-Transfer Processes; Interscience publishers ;New York, NY
- [32] **Rempp P., Franta E., Herz JE.**, 1988, Synthesis and application of macromonomers, *Adv. Polym. Sci.*, **86**, 145
- [33] **Hamitou A., Teyssie P.**, 1977, Characterization and mechanism of ring opening polymerization of lactones, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1035.
- [34] **Ouhadi T., Bioul JP., Stevens C., Warin R., Hacks L., Teyssie P.**, 1975, Bimetallic μ -oxoalkoxides X. A new class of polynuclear complexes, *Makromol. Chem. Suppl.*, **1**, 191
- [35] **Baran J., libiszawski J., Kowalski A.**, 1998, Nato Science series, E:Applied Sciences, Vol.359
- [36] **Dubois Ph., Jerome R., Teyssie P.**, 1991, Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. 3. Synthesis, characterization and applications of poly(ϵ -caprolactone) macromonomers, *Macromolecules*, **24**, 977
- [37] **Dubois Ph., Degee P., Jerome R., Teyssie P.**, 1992, Macromolecular engineering of polylactones and polylactides 8. Ring opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by primary amines and trialkylaluminum, *Macromolecules*, **25**, 2614
- [38] **Matyjaszewski K.**, 1995, Fundamentals and practical aspects of living radical polymerization, *Macromol. Eng. Edited by Mishra M.K. et al.*, Plenum Press, New York, **11**
- [39] **Matyjaszewski K., Gaynor S., Greszta D., Mardare D., Shigemoto T.**, 1995, Living and controlled radical polymerization, *J. Physical Org. Chem.*, **8**, 306

- [40] Greszta D., Mardare D., Matyjaszewski K., 1994, Living radical polymerization. 1. Possibilities and limitations, *Macromolecules*, **27**, 638
- [41] Otsu T., Yoshida M., Tazaki T., 1982, A model for living radical polymerization, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **3**, 133
- [42] Solomon DH., Waverly G., Rizzardo E., Hill W., Cacioli P., 1986, *US Pat.*, 4 581 429
- [43] Borsig E., Lazar M., Capla M., Florian S., 1969, Reinitiation reactions of poly(methyl methacrylate) with labile bound fragments of initiator, *Angew. Makromol. Chem.*, **9**, 89
- [44] Wayland BB., Poszmik G., Mukerjee SL., Fryd M., 1994, Living radical polymerization of acrylates by organocobalt porphyrin, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7943
- [45] Gaynor S., Mardare D., Matyjaszewski K., 1994, Radical polymerization of vinyl acetate and methyl methacrylate using organo chromium initiators complexed with macrocyclic polyamines, *ACS polymer preprints*, **36(1)**, 700
- [46] Tatemoto M., 1992, Developments of iodine transfer polymerization and its applications to telechelically reactive polymers, *Kobunshi Ronbunshu*, **49**, 765
- [47] Minoura Y., Lee M., 1978, Polymerization of vinyl monomers initiated by chromium(III) acetate and organic peroxides, *J. Chem. Soc, Faraday Trans*, **74**, 1726
- [48] Druliner J.D., 1991, Living radical polymerization involving oxygen-centered species attached to propagating chain ends, *Macromolecules*, **24**, 6079
- [49] Otsu T., Yoshida M. Tazaki, T., 1982, A model for living radical polymerization, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3(2)**, 133
- [50] Otsu T., Kuriyama A., 1985, Polymer design by iniferter technique in radical polymerization, *Polymer J.*, **17**, 97
- [51] Doi T., Matsumoto A., Otsu T., 1994, Radical polymerization of methyl methacrylate by use of Benzyl N, N- diethyldithiocarbamate in combination with tetraethylthiuram disulfide as a two component iniferter, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **32**, 2911
- [52] Liu Z., Yan D., Shen J., 1988, A kind of a living radical polymerization of styrene, initiated by a polymeric iniferter under ultrasonic irradiation, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 27
- [53] Otsu T., Tazaki T., 1986, Living radical polymerization in homogenous

system by using iniferter, *Polym. Bull.*, **16**, 277

- [54] **Bledzki A., Braun D.**, 1981, Polymerization von methylnmethacrylate mit 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-diphenoxyethan, *Makromol. Chem.*, **182**,1047
- [55] **Georges M.K., Veregin R.P.N., Hamer G.K.**, 1993, Narrow molecular weight resins by a free radical polymerization process, *Macromolecules*, **26**, 2987.
- [56] **Fukuda T., Terauchi T.**, 1996, Mechanism of living radical polymerization mediated by stable nitroxyl radicals, *Chem. Lett*, **4**, 293
- [57] **Veregin RPN., Odell PG., Michalak LM., Georges MK.**, 1996, The pivotal role of excess nitroxide radical in living free radical polymerizations with narrow polydispersity, *Macromolecules*, **29**, 2746
- [58] **Hawker CJ.**, 1994, Molecular weight control by a living free radical polymerization process, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11185
- [59] **Maclead PJ, Veregin RPN., Odell PG., Georges MK.**,1997, Stable free radical polymerization of styrene-Controlling the process with low level of nitroxide, *Macromolecules*, **30**, 2207
- [60] **Veregin RPN, Odell PG., Michalak LM., Georges MK.**, 1996, Mechanism of rate enhancement using organic acids in nitroxide mediated living free radical polymerizations, *Macromolecules*, **29**, 4161
- [61] **Yoshida E., Nakamura K., Takata T., Endo T.**, 1993, Oxoaminium salts as initiators for cationic polymerization of vinyl monomers, *J Polym Sci, Polym Chem*, **31**, 1505
- [62] **Hawker CJ, Elce E., Dao J., Volksen W., Russell TP., Barclay GG.**,1996, Well defined random copolymers by a living free radical polymerization process, *Macromolecules*, **29**, 2686
- [63] **Hawker CJ., Frechet JMJ., Grubbs RB., Dao J.**, 1995, Preparation of hyperbranched and star polymers by a living self condensing free radical polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10763
- [64] **Leduc MR., Hawker CJ., Dao J., Frechet JMJ.**, 1996, Dendritic initiators for living radical polymerizations: A versatile approach to the synthesis of dendritic linear block copolymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1111.
- [65] **Matyjaszewski K.**, 1995, Introduction to living polymerization. Living and/or controlled polymerization, *J. Phys Org. Chem.*, **8**, 197
- [66] **Wang JS., Matyjaszewski K.**, 1995, Controlled/living radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence

of transition metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614

- [67] **Haddleton D., Jasieczek CB., Hannon MJ., Shooter AJ.**, 1997, Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate initiated by alkyl bromide and 2-pyridinecarbaldehyde imine copper(I) complexes, *Macromolecules*, **30**, 2190
- [68] **Patten TE., Xia J., Abernathy T., Matyjaszewski K.**, 1996, Polymers with very low polydispersities from atom transfer radical polymerization, *Science*, **272**, 866
- [69] **Matyjaszewski K., Patten TE., Xia JH.**, 1997, Controlled/living radical polymerization-Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 674
- [70] **Wang J S., Matyjaszewski K.**, 1995, Controlled / living radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process, *Macromolecules*, **28**, 7901
- [71] **Percec V., Barboiu B.**, 1995, Living radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})_n\text{Cl}$, *Macromolecules*, **28**, 7970
- [72] **Matyjaszewski K.**, 1997, Controlled radical polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, Washington DC, chap. 16, 258
- [73] **Grimaud T., Matyjaszewski K.**, 1997, Controlled / living radical polymerization of methyl methacrylate by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **30**, 2216
- [74] **Paik H., Matyjaszewski K.**, 1996, Kinetics studies of atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Abstracts of papers of the Am. Chem. Soc.*, **212**, 92
- [75] **Jo SM., Paik H., Matyjaszewski K.**, 1997, Polyacrylonitrile with low polydispersities by atom transfer radical polymerization, *Abstracts of papers of the Am. Chem. Soc.*, **213**, 325
- [76] **Davis K., O'Malley J., Paik HJ., Matyjaszewski K.**, 1997, Effect of the counter anion in atom transfer radical polymerization using alkyl (pseudo) halide initiators, *Abstracts of papers of the Am. Chem. Soc.*, **213**, 320
- [77] **Coca S., Davis K., Miller P., Matyjaszewski K.**, 1997, Polymerization of acrylates by atom transfer radical polymerization.2. Homopolymerization of tert-butyl acrylate and isobornyl acrylate, *Abstracts of papers of the Am. Chem. Soc.*, **213**, 300
- [78] **Matyjaszewski K., Wang JS.**, 1995, Novel (co) polymers and a novel polymerization process based on atom (or group) transfer radical

polymerization, *USA Pat.* 08/414 415;WO 96/30421

- [79] **Coca S., Matyjaszewski K.**, 1997, Block copolymers by transformation of living carbocationic into living radical polymerization, *Macromolecules*, **30**, 2808
- [80] **Gaynor SG., Matyjaszewski K.**, 1997, The synthesis of branched and hyperbranched polystyrenes, *Macromolecules*, **30**, 4241
- [81] **Gaynor SG., Edelman S., Matyjaszewski K.**, 1996, Synthesis of branched and hyperbranched polystyrenes, *Macromolecules*, **29**, 1079
- [82] **Gaynor SG., Matyjaszewski K.**, 1997, Atom transfer radical polymerization. How to make polymer chains of various shapes, composition and functionalities, *Abstracts of papers of the Am. Chem. Soc.*, **213**, 571
- [83] **Beers KL., Kern A., Matyjaszewski K.**, 1997, Graft/comb copolymers by atom transfer radical polymerization-hydrogels, *Abstracts of papers of the Am. Chem. Soc.*, **213**, 324
- [84] **Beers KL., Gaynor SG., Matyjaszewski K.**, 1996, The use of living radical polymerization to synthesize graft copolymers, *Polym. Prepr.*, **37**, 571
- [85] **Matyjaszewski K., Coca S., Nakagawa Y., Xia J.**, 1997, Functional polymers by atom transfer radical polymerization, *Abstracts of papers of the Am. Chem. Soc.*, **213**, 83
- [86] **Nakagawa Y., Gaynor SG., Matyjaszewski K.**, 1996, The synthesis of end functional polymers by living radical polymerization, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **37(2)** 577
- [87] **Noshay A., McGrath JE.**, 1977, Block Copolymers, Overview and Critical Survey, Academic Press, New York
- [88] **Goodman I.**, 1982, Developments in Block Copolymers Applied Science, London
- [89] **Okada M.**, 1994, Macromolecular Design: Concept and Practice, edited by M. K. Mishra, Polymer Frontiers Int., Inc., New York, Chap. 9
- [90] **Hsieh H. L., Quirk RP.**, 1996, Anionic polymerization, Principles and Practical Applications, Marcel Dekker, New York
- [91] **Matyjaszewski K.**, 1996, Cationic Polymerizations, Mechanisms, Synthesis and Applications, Marcel Dekker, New York
- [92] **Matyjaszewski K.**, 1994, From living carbocationic to living radical polymerization, *J. Makromol. Sci. Pure Appl. Chem A*, **31**, 989
- [93] **Nomura R., Endo T.**, 1994, 2-Electron reduction of the cationic propagating

end of poly(tetrahydrofuran) into terminating nucleophiles by samarium iodide, *Macromolecules*, **27**, 5523

- [94] **Nomura R., Narita M., Endo T.**, 1994, Novel transformation reaction of a cationic propagating end into an anionic one via electron-transfer induced by samarium iodide, *Macromolecules*, **27**, 7011
- [95] **Nomura R., Narita M., Endo T.**, 1995, Polarity inversion of cationic growing centers into anionic ones by samarium iodide, *Macromolecules*, **28**, 86
- [96] **Nomura R., Endo T.**, 1995, One-pot transformation of living cationic polymerization into a living anionic one by samarium (II) iodide-Synthesis of poly(tetrahydrofuran-*b*- ϵ -caprolactone) block copolymer, *Macromolecules*, **28**, 1754
- [97] **Nomura R., Shibasaki Y., Endo T.**, 1996, Block copolymerization of tetrahydrofuran with delta-valerolactone by the samarium iodide-induced transformation, *Polym. Bull.*, **37**, 597
- [98] **Nomura R., Narita M., Endo T.**, 1996, Transformation of the cationic growing center of poly(tetrahydrofuran) into samarium amide, *Macromolecules*, **29**, 3669
- [99] **Narita M., Nomura R., Endo T.**, 1998, Transformation of the cationic growing center of poly(tetrahydrofuran) into a samarium enolate, *Macromolecules*, **31**, 2774
- [100] **Guo HQ., Kajiwara A., Morishima Y., Kamachi M.**, 1996, Radical/cation transformation polymerization and its application to the preparation of block copolymers of *p*-methoxystyrene and cyclohexene oxide, *Macromolecules*, **29**, 2354.
- [101] **Rempp PF., Lutz PJ.**, 1989, *Comprehensive Polymer Science*, edited by G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo and P. Sigwalt, Pergamon Press, New York, p. 403
- [102] **Ueda A., Nagai S.**, 1994, *Macromolecular Design: Concept and Practise*, edited by M. K. Mishra, Polymer Frontiers Int., Inc., New York, 7
- [103] **Kabasakal OS., Güner FS., Erciyas AT., Yagci Y.**, 1995, Styrenation of oils based on secondary esters of castor-oil, *J. Coat. Techn.*, **67**, 47
- [104] **Hazer B.**, 1992, New macromonomeric initiators (macroinimers), *Macromol. Chem.*, **193**, 1081
- [105] **Ueda A., Nagai S.**, 1986, Block copolymers derived from azobiscyano pentanoic acid VI. Synthesis of a polyethylene glycol-polystyrene block copolymer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **24**, 405

- [106] Ahn TO., Kim JH., Lee JC., Jeong HM., Park JY., 1993, Polyarylate-polystyrene block copolymer from macroazo-initiator: Synthesis and its thermal properties, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **31**, 435
- [107] Ueda A., Nagai S., 1984, Block copolymers derived from azobiscyano pentanoic acid(III) *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1783
- [108] Ueda A., Nagai S., 1984, Block copolymers derived from azobiscyano pentanoic acid IV. Synthesis of a polyamide-polystyrene block copolymer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1611
- [109] Yagci Y., Tunca U., Bıcak N., 1986, Preparation of the macroazo-initiator by interfacial polymerization, *J. Polym. Sci., Part C: Polym Lett.*, **24**, 491
- [110] Hazer B., Örs Y., Alma MH., 1993, Improvement of wood properties by impregnation with macromonomeric initiators, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1097
- [111] Yagci Y., Mishra MK., 1994, *Macromolecular Design: Concept and Practise*, edited by M. K. Mishra, Polymer Frontiers Int., Inc., New York, 17
- [112] Smets G., 1985, Photocrosslinkable polymers, *Polym. J.*, **17**, 153
- [113] Lanza E., Bergmans H., Smets G., 1973, Photochemical synthesis of block copolymers from polyesters and vinyl monomers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 95
- [114] Craubner H., 1982, Macromolecular N-Nitroso acylamines as photosensitizers for polyreactions. Photochemical synthesis of block copolymers from polycondansates and olefinic monomers, *J. Polym. Sci., Polym. Ed.*, **20**, 1935
- [115] Bamford CH., Han XZ., 1981, Chain reaction polymerization, part V. *Polymer*, **22**, 1299
- [116] Bamford CH., Middleton JP., Al-Lamee KD., Paprotny J., 1987, Routes to bioactive hydrophilic polymers, *Br. Polym. J.*, **19**, 269
- [117] Matyjaszewski K., Gaynor SG., Gresta D., Mardare D., Shigemoto T., Wang JS., 1995, Living and controlled radical polymerization, *J. Physical Org. Chem.*, **8**, 306
- [118] Hawker CJ., 1996, Extending the limits of polymer synthesis with living free radical polymerizations, *94-PMSE meeting abstracts*, **211**, 94
- [119] Sawamoto M., Kamigaito M., 1996, Living radical polymerization via reversible homolytic activation of carbon-halogen bonds with metal complexes *Trends Polym. Sci.*, **4**, 371.

- [120] **Kricheldorf HR., Lee SR., 1995, Polylactones.35. Macrocyclic and stereoselective polymerization of beta-d,l-butyrolactone with cyclic dibutyltin initiators, *Macromolecules*, 28, 6718**
- [121] **Kricheldorf HR., Lee SR., Bush S., 1996, Polylactones.36. Macrocyclic polymerization of lactides with cyclic Bu(2)Sn initiators derived from 1,2 ethandiol 2-mercaptoethanol and 1,2-dimercaptoethane, *Macromolecules*, 29, 1375**
- [122] **Kricheldorf HR., Eggerstedt S., 1998, New polymer synthesis-100. Multiblock copolyesters by combined macrocyclic polymerization and silicon mediated polycondensation, *Macromolecules*, 31, 6403**
- [123] **Vinchon Y., Reeb R., Riess G., 1976, Anionic polymerization of azo macromoleculer promoters: Application to the synthesis of block copolymers, *Eurp. Polym. J.*, 12, 317**
- [124] **Ren Q., Zhang HJ., Zhang XK., Huang BT., 1993, Hydrogenated polybutadiene-polymethyl methacrylate block copolymer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 31, 847**
- [125] **Souel T., Schue F., Abadie MJM., Richards DH., 1981, The synthesis of new copolymers by the transformation of active polymerization centers, *Polymer*, 14, 1292**
- [126] **Eastmond GC., Parr KJ., Woo J., 1988, The synthesis of block copolymers :3.The use of functionalized polystyrene as a macroinitiator for free radical polymerization, *Polymer*, 29, 950**
- [127] **Huang J., Huang X., Zhang S., 1995, Block copolymerization of ethylene oxide and styrene by sequential initiation of an anion and a photoinduced charge transfer complex*Macromolecules*, 28, 4421**
- [128] **Moad G., Rizzardo E., 1987, Alkoxyamine-initiated living radical polymerization, *Macromolecules*, 54, 32**
- [129] **Georges MK., Veregin RP., Kazmaier PM., Hamer GK., 1993, Narrow molecular weight resins by a free radical polymerization process, *Macromolecules*, 26, 2987**
- [130] **Solomon D.H., Rizzardo P., Cacioli P., 1986, Polymerization process and polymers produced thereby, *U.S. Patent*, No:4 581 429**
- [131] **Teyssie P, Ouhadi T., Bioul JP., 1975, New prospects homonogeneous ring opening polymerization of heterocyclic monomers, *Int. Rev. Sci., Phys. Chem.*, edited by Brown CEH., Butterworth: London, 8, 191**
- [132] **Kricheldorf HR., Mang T., Jonte JM., 1984, Polylactones.1. Copolymerization of glycolide and ε-caprolactone, *Macromolecules*, 17, 2173**

- [133] Vion J., Jerome R., Teyssie Ph., Aubin M., Prud'homme RE., 1986, Synthesis, characterization and miscibility of caprolactone random Copolymers, *Macromolecules*, **19**, 1828
- [134] Robson N., Dubois Ph, Jerome R., Teyssie Ph, 1997, Synthesis and characterization of biodegradable homopolymers and block copolymers based on adipic anhydride, *J. Polym.Sci., Polym. Chem Ed.*, **35**, 183
- [135] Hawker C.J., Hedrick J.L., Malmstrom E.E., Trollsas M., Mecerreyes D., Moineau G., Dubois Ph., Jerome R., 1998, Dual living free radical and ring opening polymerizations from a double headed initiator, *Macromolecules*, **31** (2), 213
- [136] Acar MH., Matyjaszewski K., 1999, Block copolymers by transformation of living anionic polymerization into controlled/living atom transfer radical polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1094
- [137] Yagci Y., 1985, Block copolymers by combinations of cationic and radical routes. I. A new difunctional azo-oxocarbenium initiator for cationic polymerization, *Polym. Commun.*, **26**, 8
- [138] Yagci Y., Hizal G., Onen A., Serhatli IE., 1994, Synthetic routes to block copolymerization by changing mechanism from cationic polymerization to free radical polymerization, *Macromol. Symp.*, **84**, 127
- [139] Denizligil S., Baskan A., Yagci Y., 1995, Bifunctional polytetrahydrofuran initiation for sequential photochemical and thermal initiation, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 387.
- [140] Serhatli IE., Galli G., Yagci Y., Chiellini E., 1995, Synthesis of hybrid liquid crystalline block copolymers by combination of cationic or promoted cationic and free radical polymerizations, *Polym. Bull.*, **34**, 539
- [141] Nuyken O., Kröner H., Aechtner S., 1990, Living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether. Initiation by hydrogen/iodide tetraalkyl ammonium salts, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **32**, 181
- [142] Eastmond GC., Woo J., 1990, Synthesis of block copolymers 4. Polytetrahydrofuran as a macroinitiator for free radical polymerization, *Polymer*, **31**, 358
- [143] Yoshida E., Sugita A., 1996, Synthesis of polytetrahydrofuran with a nitroxyl radical at the chain end and its application to living radical polymerization, *Macromolecules*, **29**, 6422.
- [144] Denizligil S., Yagci Y., 1998, *Design. Mon. & Polym.*, **1**, 121

- [145] **Coca S., Matyjaszewski K.**, 1997, Block copolymers by transformation of living carbocationic into living radical polymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **35**, 3597
- [146] **Acar MH., Küçüköner M.**, 1997, Synthesis of block copolymers by combination of cationic and initer polymerization system, *Polymer*, **38**, 2829
- [147] **Ishikawa S., Ishizu K., Fukutomi T.**, 1986, Graft copolymerization of styrene and propylene oxide, *Polym. Bull.*, **16**, 223
- [148] **Jannash P., Wesslen B.**, 1993, Synthesis of poly(styrene-graft-ethylene oxide) by ethoxylation of amide group containing styrene copolymers, *J. Polym. Sci., Polym.Ed.*, **31**, 1519
- [149] **Yagci Y., Önen A., Schnabel W.**, 1991, Block copolymers by combination of radical and promoted cationic polymerization routes, *Macromolecules*, **24**, 4620
- [150] **Kobayashi S., Shimano Y., Kakezawa T.**, 1972, Block copolymers of 2-methyl-2-oxazoline and ethyl vinylacetate, *Makromol. Chem.*, **162**, 285
- [151] **Uno H., Endo T.**, 1988, Graft copolymerization of styrene containing of sulphonium salt, *Chem. Lett.*, 1869
- [152] **Burgess FJ., Cunliffe AV., MacCallum JR., Richards DH.**, 1977, Reaction to effect the transformation of anionic polymerization into cationic polymerization 1. Synthesis and reactivities of anionically generated brom terminated polymers, *Polymer*, **18**, 718
- [153] **Burgess FJ., Cunliffe AV., MacCallum JR., Richards DH.**, 1977, Reaction to effect the transformation of anionic polymerization into cationic polymerization, *Polymer*, **18**, 726
- [154] **Munir A., Goethals EJ.**, 1981, Synthesis of living linear poly(N-tert butyl imino ethylene) with predictable molecular weight, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **190**, 2551
- [155] **Schacht EH., Goethals EJ.**, 1973, Cationic polymerization of cyclic sulfides, *Makromol. Chem.*, **167**, 155
- [156] **Kazama H., Tezuke Y., Imai K., Goethals EJ.**, 1988, Synthesis of polysiloxane/ polyamine block copolymer using uniform size poly (dimethyl siloxane) with reactive end group *Makromol. Chem.*, **189**, 985
- [157] **Morishima Y., Tanaka T., Nozakura S.**, 1981, Block copolymerization by the anionic and cationic mechanism, *Polym. Bull.*, **5**, 19

- [158] Simionescu CI., Rabia I., Crisan Z., 1982, AB and ABA type block copolymers, *Polym. Bull.*, 7, 217
- [159] Schappacher M., Deffieux A., 1998, New comblike copolymers of controlled structure and dimensions obtained by grafting polystyryllithium onto poly(chloroethyl vinyl ether) chains, *Macromol. Chem. Phys.* 198, 3953
- [160] Brezezinska K., Szymanski R., Kubisa P., Penczek S., 1986, Activated monomer mechanisms in cationic polymerization. 1. Etileneoxide, formulation of mechanism, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 7, 1
- [161] Penczek S., Kubisa P., Szymanski R., 1986, Activated monomer propagation in cationic polymerization, *Makromol.Chem., Macromol. Symp.*, 3, 203
- [162] Kubisa P., 1988, Activated monomer mechanisms in the cationic polymerization of cyclic ethers, *Makromol.Chem., Macromol.Symp.*, 13/14, 203
- [163] Yagci Y., Serhatli IE., Kubisa P., Biedron T., 1993, Synthesis of block copolymers by combination of an activated monomer and free radical polymerization mechanism, *Macromolecules*, 26, 2397
- [164] Yagci Y., Hepuzer Y., Onen A., Serhatli IE., Kubisa P., Biedron T., 1994, Photoactive polyepichlorohydrin:1.Synthesis of polyepichlorohydrin with terminal benzoin groups by activated monomer polymerization, *Polym. Bull.*, 33, 411
- [165] Yagci Y., Hepuzer Y., Onen A., Serhatli IE., Biedron T., Kubisa P., 1996, Photoactive polyepichlorohydrin:2.Photoinitiated free radical and promoted cationic polymerization by using polyepichlorohydrin with terminal benzoin groups, *Angew. Makromol. Chem.*, 237, 163
- [166] Novak BM., Risse W., Grubbs RH., 1992, The development of well-defined catalyst for ring opening olefin metathesis polymerizations, *Adv. Polym. Sci.*, 102, 47
- [167] Risse W., Grubbs RH., 1991, Block and graft copolymers by living ring opening metathesis polymerization, *J. Mol. Cat.*, 65, 211
- [168] Tritto I., Sacchi MC., Grubbs RH., 1994, From ROMP to Ziegler Natta polymerization, *Abstracts of the Am. Chem. Soc.*, 207, 348
- [169] Coca S., Paik H., Matyjaszewski K., 1997, Block copolymers by transformation of living ring opening metathesis polymerization controlled/living atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 30, 6513
- [170] Aldissi M., Hou M., Farrel J., 1984, Review of the synthesis of

polyacethylene and its stabilization to ambient atmosphere, *Synt. Met.*, **17**, 229

- [171] **Agnuri E., Favier G., Laputte R., Philardeau T., Rideau J.**, 1972
“Symposium on Block and Graft Copolymerization: Preprints”; GFP,
Mulhouse, France, , p. 55
- [172] **Doi Y., Watanabe Y., Ueki S., Soga K.**, 1983, Synthesis of a propylene-
tetrahydrofuran block copolymer via living coordination
polymerization, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **4**, 533
- [173] **Keii T., Doi Y.**, 1986, Synthesis of living polyolefines with soluble Ziegler-
Natta catalysts and application to block copolymers, *Adv. Polym. Sci.*,
73/74, 201
- [174] **Ruth WG., Moore CG., Brittain WJ., Si J., Kennedy JP.**, 1993, Group
transfer polymerization, *Polym. Prepr.*, **34**, 479
- [175] **Reeb R., Vinchon Y., Riess G., Catula JM., Brossas J.**, 1975, *J. Bull. Soc.
Chim. France*, 11-12, 2717
- [176] **Crivello JV., Lam, J. H W.**, 1977, Hallonium salts photoinitiators,
Macromolecules, **10**, 1307
- [177] **Patten TE., Xia J., Abernathy T., Matyjaszewski K.**, 1996, Radical
polymerization yielding polymers with $M_w/M_n < 1.05$ by homogeneous
atom transfer radical polymerization, *Polym Prepr.*, **37**, 575
- [178] **Pappas S.P.**, 1978, *UV Curing: Science and Technology*, Technology
Marketing Corp., Norwalk/CT
- [179] **Kurusu Y., Nishiyama H., Okawara M.**, 1967, Synthesis of polystyrene
containing verdazyl structure, *J. Chem. Soc., Japon Ind. Chem. Sect.*,
70, 593
- [180] **Yağcı Y., Başkan Düz A., Önen A.**, 1997, Controlled radical polymerization
initiated by stable radical terminated polytetrahydrofuran, *Polymer*,
38, 2861-2863
- [181] **Dawkins JV., Maddock JW.**, 1972, Gel permeation chromatography.
Calibration procedures for linear polymers, *Polym. J.*, **4**, 87
- [182] **Başkan Düz A., Önen A. Yağcı Y.**, 1998, Photoinduced synthesis and
reactions of stable radical incorporated poly(methyl methacrylate),
Angew. Makromol. Chem., **258**, 1-4
- [183] **Başkan Düz A., Yağcı Y.**, 1999, Synthesis of block copolymers by
combination of atom transfer radical and promoted cationic
polymerization mechanisms, *European Polymer Journal*, **35**, 2031

- [184] Qui J., Matyjaszewski K., 1997, Polymerization of substituted styrenes by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **30**, 5643
- [185] Başkan Düz A., Hızal G., Yağcı Y., 2000, Block copolymers by transformation of living ring opening polymerization into inter process, *European Polymer Journal*, **36**, 1373
- [186] İ.E.Serhatlı, A.Başkan Düz, and Y.Yağcı, 2000, Synthesis and Characterization of High Tg *N*-Phenylmaleimide-Methylvinyl isocyanate Copolymers with Polystyrene Side Chains, *Polym. Bull.*, **44**, 261
- [187] Mormann W., Schmalz K., 1992, Polymers from multifunctional isocyanates, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **13**, 377
- [188] Mormann W., Grimm A., 1997, Polymers from multifunctional isocyanates. 13.functional polymers from *N*-substituted poly(maleimide-alt-isopropenyl isocyanate)s, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 1281
- [189] Hawker C.J., Mecerreyes D., Elce E., Dao J., Hedrick J.L., Barakat I., Dubois P., Jerome R., Volksen W., 1997, Living free radical polymerization of macromonomers: preparation of well defined graft copolymers, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 155.
- [190] Hawker C.J., 1995, Architectural control in living free radical polymerizations: preparation of star and graft copolymers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, No.13/14.

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında İstanbul'da doğan Ayşegül Başkan Düz, 1990 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu.

1993 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümüne Yüksek Lisans öğrencisi olarak kabul edildi. 1993-1994 yılları arasında İngilizce Yüksek Lisans hazırlık sınıfına devam etti. 1996 yılında Kimya Yüksek Mühendisi ünvanını aldı. Aynı yıl Doktora çalışmalarına başladı.

Yüksek Lisans ve Doktora çalışması "TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubu" nun sağlamış olduğu öğrenim bursu ile desteklendi.

Uluslararası dergilerde yayınlanmış yedi adet makalesi bulunmaktadır.

Yayınlar:

1. Bifunctional polytetrahydrofuran initiator for sequential photochemical and thermal initiation
S.Denizligil , A.Başkan , Y.Yağcı
Macromol Rapid Commun , 16 , 387-391 (1995)
2. Polytetrahydrofuran Macroinimer
A.Başkan , S.Denizligil , Y.Yağcı
Polymer Bulletin , 36 , 27-34 (1996)
3. Controlled radical polymerization initiated by stable radical terminated polytetrahydrofuran
Y.Yağcı , A.Başkan Düz , A.Önen
Polymer , Vol.38 , No:11 , 2861 (1997)
4. Photoinduced synthesis and reactions of stable-radical-incorporated poly(methyl methacrylate)
A.Başkan Düz , A.Önen , Y.Yağcı
Die Angewandte Makromolekulare Chemie , 258 , 1-4 (1998)
5. Synthesis of block copolymers by combination of atom transfer radical and promoted cationic polymerization mechanisms
A.Başkan Düz , Y.Yağcı
European Polymer Journal , 35 , 2031-2038 (1998)

6. Block copolymers by transformation of living ring opening polymerization into inter process
A. Başkan Düz, G. Hızal, Y. Yağcı
European Polymer Journal, 36, 1373 (2000)
7. Synthesis and Characterization of High Tg *N*-Phenylmaleimide-Methylvinylisocyanate Copolymers with Polystyrene Side Chains
İ.E.Serhatlı, A.Başkan Düz, and Y.Yağcı
Polymer Bulletin, 44, 261 (2000)



10.11.2019
DOKÜMANLARIN KOPYASINDA
KULLANILMASI KAYITLI
DOKÜMANLARIN KOPYASINDA
KULLANILMASI KAYITLI