

75198

**FOTOUYARILMIŞ KATYONİK POLİMERİZASYONDAN
KARARLI SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONA
DÖNÜŞÜM İLE BLOK KOPOLİMER SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager TUBA GİRGİN YILDIRIM

75198

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Haziran 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Haziran 1998

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Yusuf YAĞCI

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Ahmet AKAR

Doç.Dr.Gürkan HIZAL

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

HAZİRAN 1998

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans çalışması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

İlk başta tez danışmanlığımı üstlenen ve çalışmamın her aşamasında engin bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen , değerli hocam Prof.Dr.Yusuf Yağcı'ya, göstermiş olduğu yakın ilgisinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Doç.Dr. Ayşen Önen'e ve Doç.Dr. Gürkan Hızal'a da yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Laboratuardaki samimi, herkesin çalışmalarında birbirine yardım ettiği, çalışmayı motive eden ortamı paylaştığım çalışma arkadaşlarıma ; bana her aşamada destek olan Araş.Gör. Yeşim Hepuzer'e, ilgi ve yardımlarından dolayı Yük.Kim.Müh. Ayşegül Başkan Düz'e, tezimi bir iddia ile daha kısa zamanda yazmamı sağlayan Erol Daniel Günersel'e, yardımlarından dolayı Levent Atmaca ve Peter Fritz'e en içten duygularla teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi manevi desteğini esirgemeyen babama, gösterdiği özveriden dolayı anneme, anneanneme, kardeşime, ayrıca bana her konuda destek olan Sevgili eşim Melih Yıldırım'a da teşekkür ederim.

Haziran,1998

Tuba GİRGIN YILDIRIM

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	ii
SEMBOL LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 Sentetik Polimer Kimyasında Genel Yöneliş	2
BÖLÜM 2 TEORİK BÖLÜM	3
2.1 Katyonik Polimerizasyon	3
2.1.1 Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu	5
2.1.2 Katyonik Başlatıcılar	7
2.1.3 Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon	7
2.1.3.1 Klasik, ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar	9
2.1.3.2 Fotopolimerizasyon sisteminde ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar	10
2.1.3.2.1 Diariliyodonyum tuzları	11
2.1.3.2.2 Piridinyum tuzları	12
2.1.3.2.3 N-alkoksi piridinyum tuzları	12
2.1.3.3 Doğrudan başlatılan fotopolimerizasyon	14
2.1.3.4 Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon	15
2.1.3.4.1 Temel haldeki yük transfer kompleksleri	17
2.1.3.4.2 Klasik enerji transferi	18
2.1.3.4.3 Serbest radikallerin oksidasyonu	19
2.1.3.4.4 Eksipleks oluşumu	21
2.2 Serbest Radikal Polimerizasyon	22
2.2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonda Başlatıcılar	26
2.2.1.1 Kovalent bağın homolitik bozunması ile radikal veren başlatıcılar	26
2.2.1.2 Elektron transferi ile radikal oluşturan başlatıcılar	27

2.2.2 Isısal (Termal) Polimerizasyon	27
2.2.3 Kontrollü Radikal Polimerizasyon	28
2.2.3.1 Başlatıcı sistemleri	29
2.2.3.1.1 Krom iyonu / benzoil peroksit sistemi	29
2.2.3.1.2 Oksijen merkezli türler ile yaşayan radikal polimerizasyon	30
2.2.3.1.3 İniferter Teknikleri	31
2.2.3.2 Kararlı serbest radikal polimerizasyon	33
2.2.3.3 Atom transfer radikal polimerizasyon	37
2.3 Dönüşüm (Transformasyon) Reaksiyonları	40
2.3.1 Katyonik Mekanizmadan Radikalik Mekanizmaya Dönüşüm	41
BÖLÜM 3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	45
3.2 Kullanılan Aletler	47
3.3 Kullanılan Teknikler ve Polimerizasyon Yöntemleri	48
3.3.1 Fotopolimerizasyon Yöntemi ile Alkoksiamin Fonksiyonlu Polisikloheksen Oksit Sentezi	48
3.3.2 Blok Kopolimer Sentezi	48
3.4 Analiz	48
BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	50
SONUÇ VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	70

SEMBOL LİSTESİ

- M_n** : Sayıca ortalama moleköl ağırlığı
- M_w/M_n** : Ağırlıkça ortalama moleköl ağırlığının, sayıca ortalama moleköl ağırlığına oranı
- λ** : Dalga boyu
- PCHO** : Polisikloheksen oksit
- PSt** : Polistiren
- C** : Dönüşüm



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.1 Dönüşüm reaksiyonları	47
Şekil 4.2 $EMP^+PF_6^-$ varlığında sikloheksen oksitin polimerizasyonunu başlatmada fotouyarıcı olarak antrasenin rolü	48
Şekil 4.3 Polimerik radikalın kararlı serbest radikal ile aktif hale getirilmesi ve sonlanması	49
Şekil 4.4 TEMPO varlığında sikloheksen oksitin katyonik polimerizasyonu	50
Şekil 4.5 TEMPO varlığında sikloheksen oksit ve stirenin kütle blok kopolimerizasyonu	52
Şekil 4.6 Alkoksiamin sonlu polisikloheksen oksit ve stiren ile blok kopolimerinin Büyüklük Dağılım Kromatografileri (GPC)	57
Şekil 4.7 Alkoksiamin sonlu prepolimerin (PCHO1) IR spektrumu	59
Şekil 4.8 Blok kopolimerinin(PCHO-PS _t 1) IR Spektrumu	60
Şekil 4.9 Alkoksiamin sonlu prepolimerin (PCHO1) ¹ H-NMR spektrumu	61
Şekil 4.10 Blok kopolimerin(PCHO-PS _t 1) ¹ H-NMR spektrumu	62

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1 TEMPO varlığında sikloheksen oksitin fotouyarılmış polimerizasyonu	54
Tablo 4.2 Stiren ile polisikloheksen oksitin blok kopolimerizasyonu	56



ÖZET

Onyum tuzları yaygın şekilde katyonik polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanımının yanısıra, serbest radikal polimerizasyon başlatıcı olarak da kullanılabilir. Bu amaçla endüstride en çok kullanılan dalga boyu olan 350 nm'nin üzerindeki dalga boylarında ışığı absorblayan fotouyarıcılardan yararlanılmıştır. Genel olarak bu tür polimerizasyonlarda onyum tuzu doğrudan etkin olmamakta, fotouyarıcı yardımıyla aktif merkezleri oluşturmaktadır. Bu dolaylı polimerizasyonda fotouyarıcı varlığında onyum tuzunun absorpsiyonu daha uzun dalga boyuna kaydırılır.

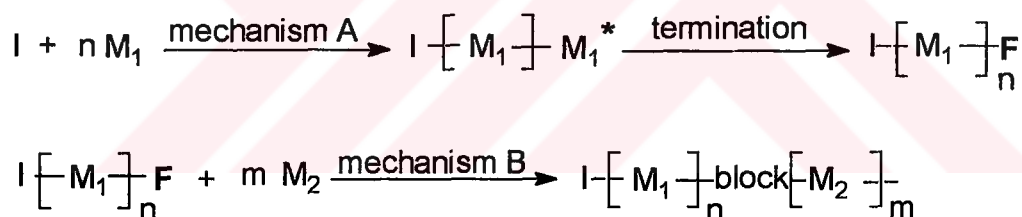
Çalışmamızda sikloheksen oksitin fotouyarılmış katyonik polimerizasyonu TEMPO varlığında antrasen fotouyarıcı ve onyum tuzları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uyarılmış hale geçen antrasen onyum tuzuyla elektron transferine uğrar ve antrasen radikal katyonu oluşur. Oluşan antrasen radikal katyonları TEMPO ile kolayca tutulur. Böylece oluşan alkoksi amin fonksiyonlu dihidroantiril katyonları sikloheksen oksitin katyonik polimerizasyonunu başlatmıştır. Daha sonra alkoksi amin uçlu PCHO, stirenin blok kopolimerizasyonu için kararlı serbest radikal polimerizasyon yönteminde polimerik başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Elde edilen polimerlerin yapıları IR, UV ve ¹H-NMR spektral analizleri ile aydınlatılmıştır.

SUMMARY

SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS BY TRANSFORMATION OF PHOTSENSITIZED CATIONIC POLYMERIZATION TO STABLE FREE RADICAL POLYMERIZATION

The various approaches may be used for the synthesis of block copolymers of the many methods investigated, the transformation approach is an elegant way to cover a wide range of monomer combinations. Transformation reactions involve synthesis in which two (or more) mutually exclusive polymerization mechanisms are sequentially combined. The transformation approach, involves different propagating species and allows multiple combination of monomers. In this approach monomer 1 is polymerized by a mechanism 'A' to produce a polymer with a functional group F that is capable of initiating polymerization by a different mode / mechanism 'B' (Scheme 1).

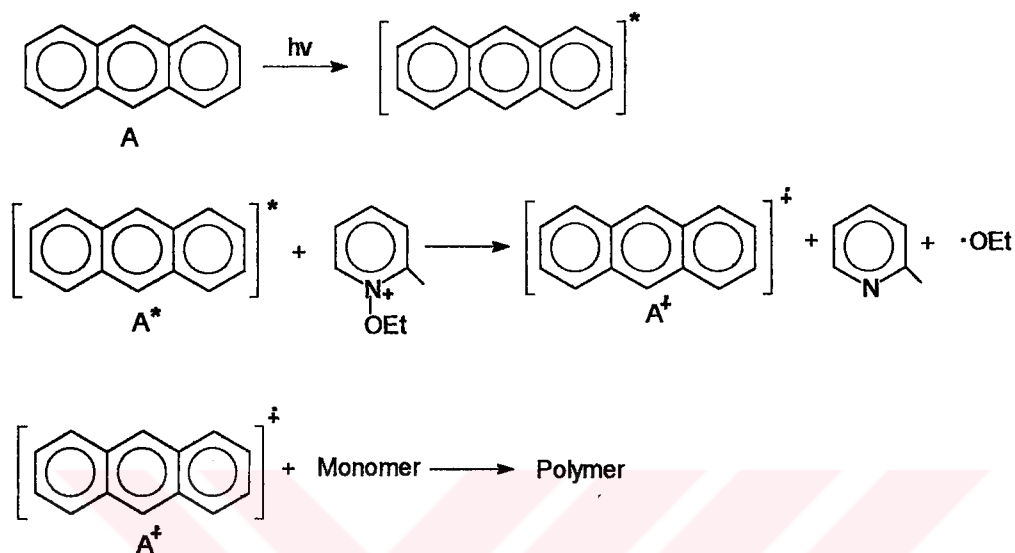


Scheme 1. Transformation reactions

Many examples concerning the use of transformation reactions in block copolymers were reported.

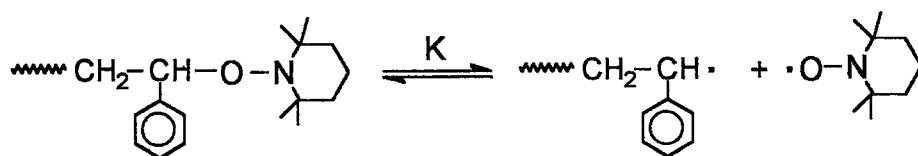
N-alkoxy pyridinium salts are effective initiators for the cationic polymerization of cyclic ethers such as cyclohexene oxide and vinyl ethers such as n-butyl vinyl ether. Their photoactivity can be tuned to a broad wavelength range by the use of free radical sources, charge transfer complexes and photosensitizers.

Photosensitized cationic polymerization attracted particular interest since the triggering of the initiation may be extended to much longer wavelengths, where pyridinium salt are transparent and photosensitizers such as anthracene, perylene and phenothiazines absorb the light. The electron transfer mechanism has been postulated as demonstrated for the case of anthracene ;



Scheme 2. The action of anthracene as a photosensitizer for the initiation of the polymerization in conjunction with $\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$

'Living' stable free radical polymerization has recently been a study of increasing interest. This type polymerization can be realized through reversible deactivation of growing radicals by stable radical (such as 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-oksi (TEMPO)).



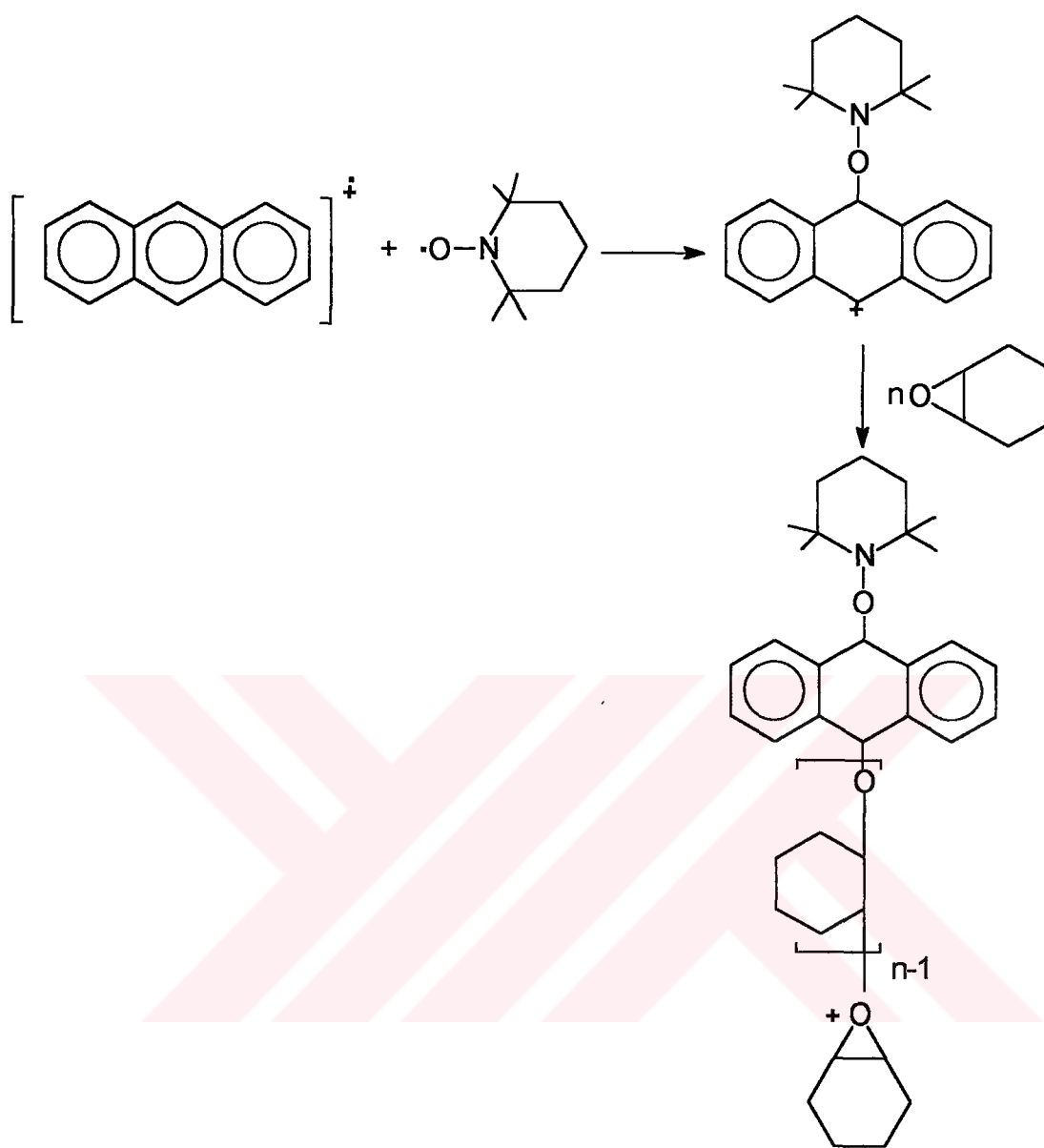
Scheme 3. Reversible termination and activation of growing free-radical chains by using a stable free radical

In the present work, a block copolymer of cyclohexene oxide and styrene was prepared by sequential polymerization of photosensitized cationic polymerization and stable free radical polymerization.

Firstly, photosensitized cationic polymerization of cyclohexene oxide by using anthracene two different onium salts, namely; N-ethoxy-2-methyl pyridinium hexafluorophosphate ($\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$), diphenyl iodonium hexafluorophosphate ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$), redox couples were performed in the presence of TEMPO .

Previously, polytetrahydrofuran with anthracene terminal units were employed to elucidate the mechanism of photoinitiation in these system. Formation of block copolymers and U.V spectral analysis revealed that anthracene radical cations react with ethoxyl radicals stemming from the decomposition of EMP^+ radicals.

By utilizing TEMPO in the photosensitized polymerization , alkoxyamine with TEMPO coupled to polycyclohexene oxide was synthesized. Electron transfer between anthracene and onium salt yield anthracene radical cations which are quickly trapped by the nitroxide radicals to give consequently alkoxyamine functional dihydroanthryl cations capable of initiating cationic polymerization of CHO as depicted in Scheme 4.



Scheme 4. Photosensitized cationic polymerization of cyclohexene oxide in the presence of TEMPO

Table 1. Photosensitized polymerization^a of cyclohexene oxide by the presence of TEMPO

Code	EMP ⁺ PF ₆ ⁻ × 10 ⁺³ (mol/l)	Ph ₂ I ⁺ PF ₆ ⁻ × 10 ⁺³ (mol/l)	Irradiation Time (min)	Postpoly. Time (hours)	C (%)	M _n ^b × 10 ⁻³	M _w /M _n
PCHO1	7	–	90	–	10.3	3.2	1.5
PCHO2	7	–	180	–	16	2.9	2.5
PCHO3	–	7	90	–	17.5	3.1	2.6
PCHO4	7	–	90	24	41.8	3.5	2.6

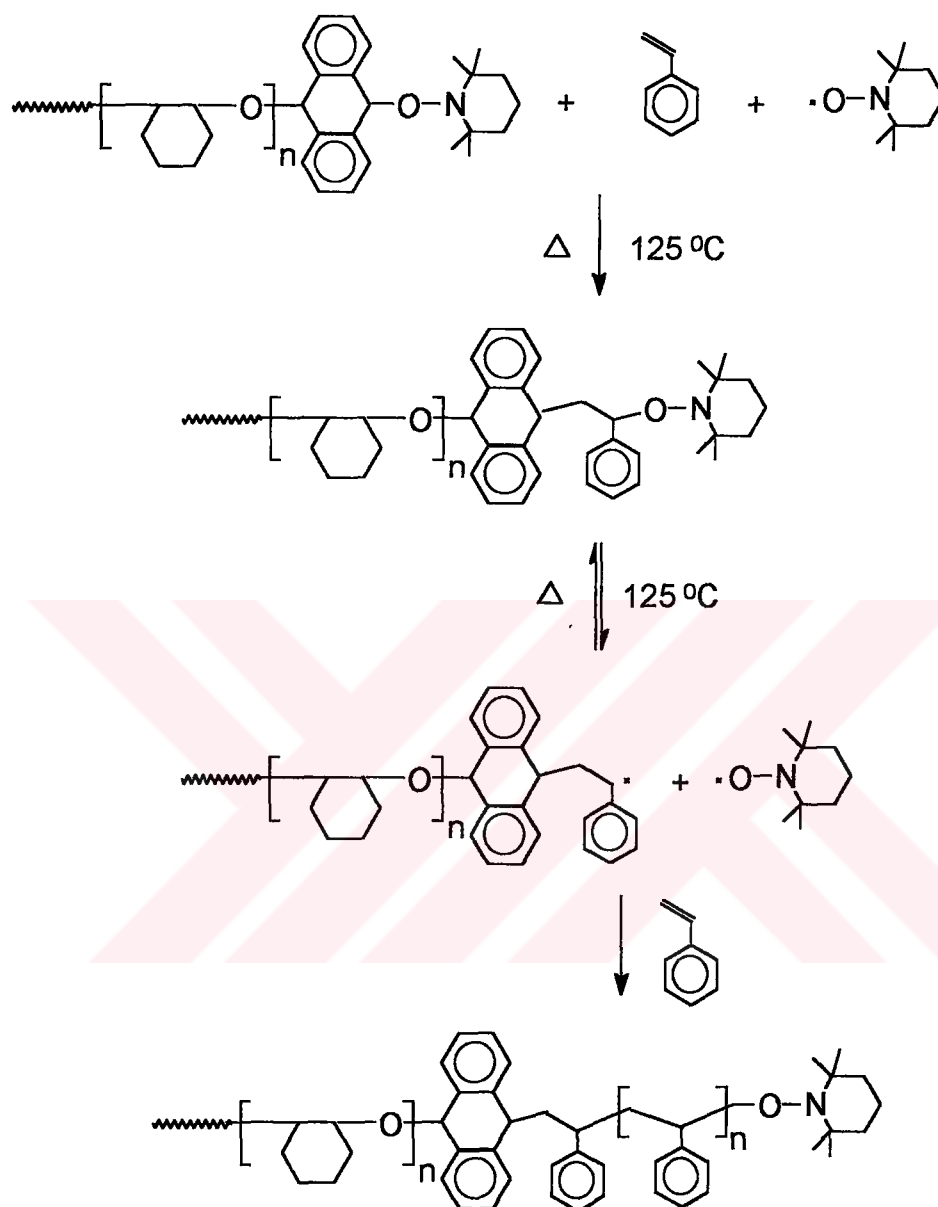
^b M_n measurement determined by GPC λ=350 nm

^a [Anthracene]= 5×10⁻³ mol/l
 [TEMPO] = 2×10⁻² mol/l
 [Cyclohexene oxide]= 6.58 mol/l
 [Dichlor methane] = 0.5 ml

It is worth noting that with Ph₂I⁺ salts higher polymer yields, are obtained. This reflects their readiness to act as electron acceptors since the reduction potential of diphenyliodonium ions are thermodynamically more favorable (E^{1/2}_{red} for Ph₂I⁺ = -0.2V, E^{1/2}_{red} for EMP⁺ = -0.7V)

Secondly, alkoxyamine terminated polymers were used successfully as polymeric initiator for SFRP of styrene to afford block copolymers.

Mechanism of block copolymerization is shown in scheme 5.



Scheme 5. Bulk block copolymerization of cyclohexene oxide and styrene in the presence of TEMPO

Subsequently, bulk polymerization of styrene using above obtained PCHO was carried out at 125 °C. The results are shown Table 2.

Table 2. Block copolymerization^a of polycyclohexene oxide with styrene.

Code	Prepolymer (g/l)	[PCHO]/[PSt] × 10 ⁺⁴ (mol/mol)	Time (hours)	C (%)	Mn ^b × 10 ⁻³	M _w /M _n
PCHO-PSt1	(PCHO1) 26	6.3	20	75	40	1.5
PCHO-PSt2	(PCHO4) 19	6.3	15	41	22	1.6

^b Mn measurement determined by GPC

^a [Styrene] = 8.73 mol/l

[Tempo] = 1.6 × 10⁻² mol/l

T = 125 °C

Lastly, alkoxyamine terminated polymers were used successfully as polymeric initiator for SFRP of styrene to afford block copolymers.

Figure 1 shows the GPC traces of alkoxyamine terminated PCHO and block copolymer. The new peak at higher molecular weight is ascribed to the block copolymer.

The block copolymer structure was also assigned by means of IR and NMR spectral measurements. The IR spectra of block copolymer shows the characteristic ether bond of the PCHO segment at 1090 cm⁻¹. In addition to the usual Pst bonds, i.e. 1600 cm⁻¹ (Figure 2,3).

The NMR spektrum of the block copolymer displays signals at 0.8-2.2 ppm CH₂, CH (PSt, PCHO), 3-3.6 ppm OCH (PCHO), and 6.5-7.2 ppm Ph (PSt) (Figure 4).

In conclusion, block copolymerization via photosensitized cationic and SFRP routes provides a versatile two-stage method applicable to cyclic ethers and styrene monomers.

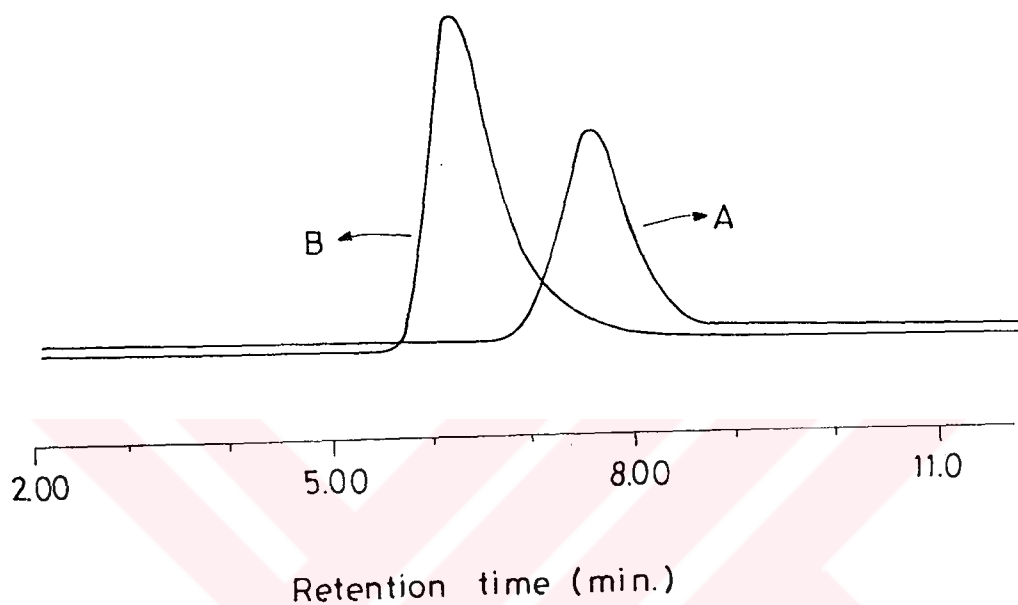


Figure 1. Gel Permeation Chromatograms (GPC) of alkoxyamine terminated polycyclohexene oxide and block copolymer

A : Alkoxyamine terminated prepolymer (PCHO1)

B : Block copolymer (PCHO-PSt1)

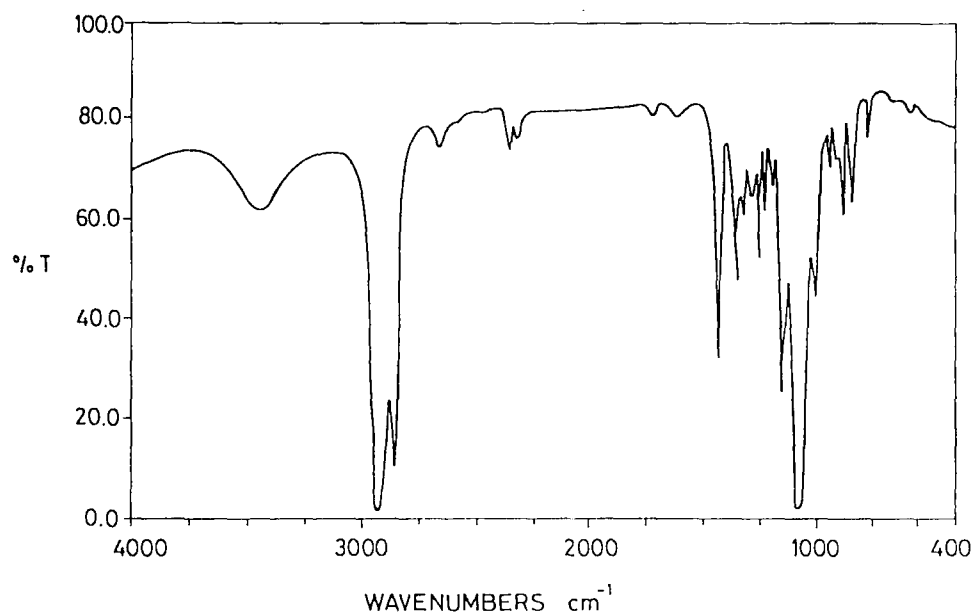


Figure 2. IR spectrum of prepolymer (PCHO1)

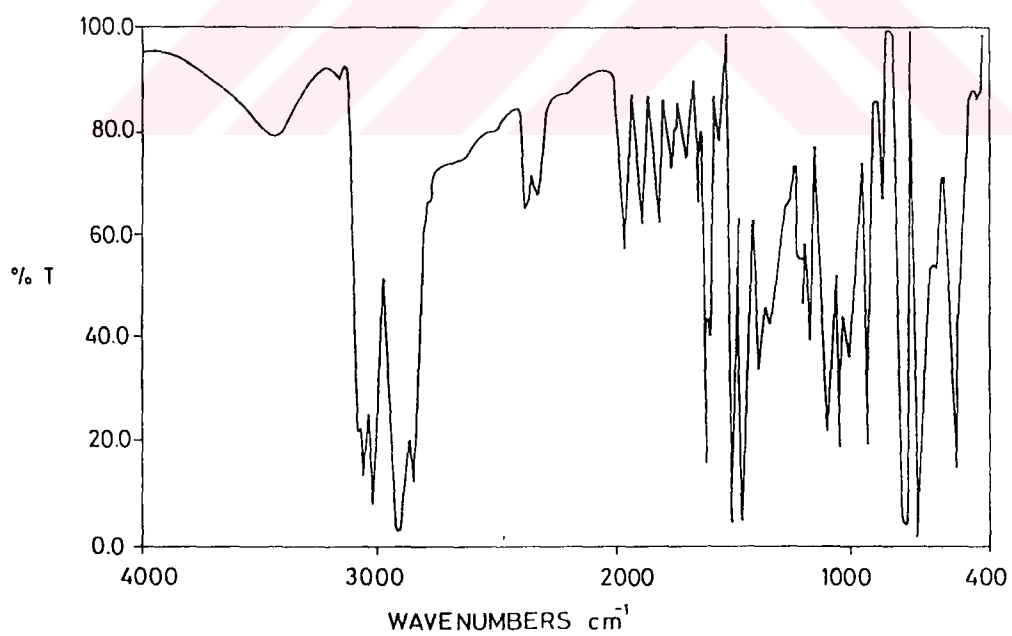


Figure 3. IR spectrum of block copolymer (PCHO-PSt1)

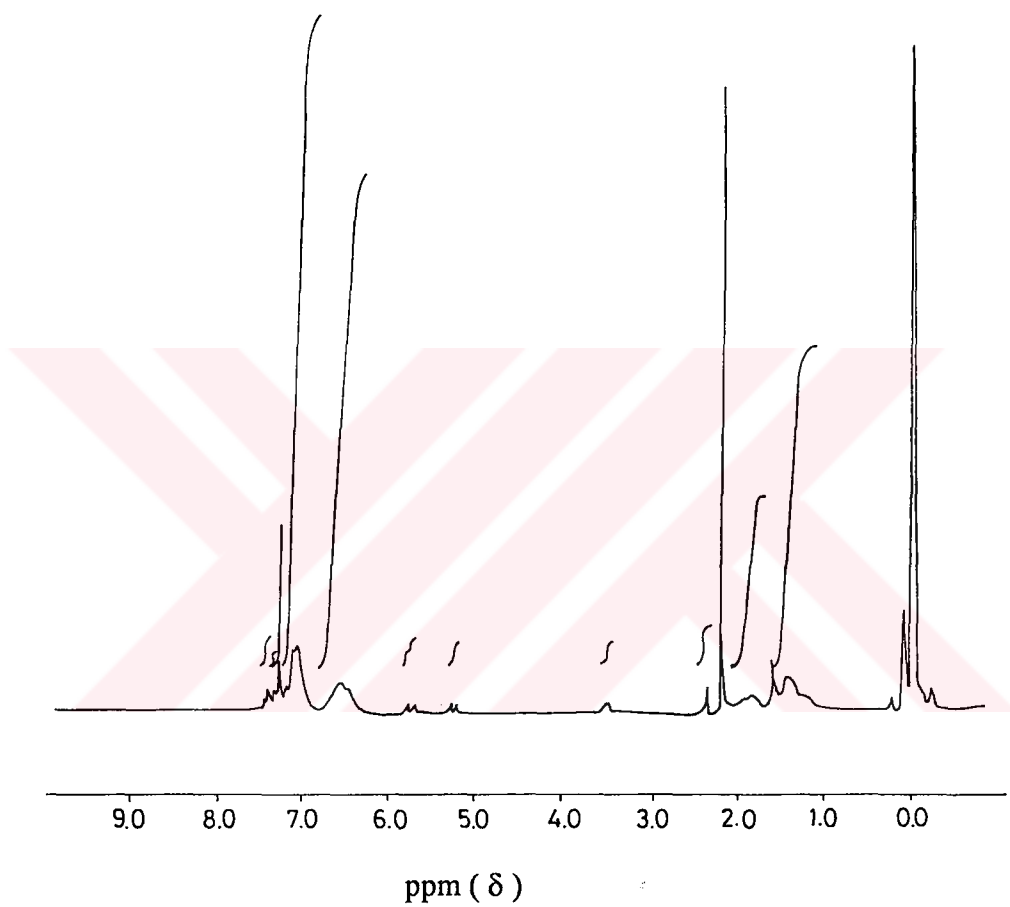


Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of block copolymer (PCHO-PSt1)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yeni özelliklere sahip polimerlerin dizaynı ve sentezi polimer kimyasında gittikçe artan bir öneme sahiptir.

Radikal polimerizasyon geniş çapta çeşitli vinil polimerlerini hazırlamak için çok kullanılan bir metoddur. Plastiklerin % 50' den fazlası endüstriyel olarak radikal polimerizasyon metodu ile üretilmektedir. Çünkü bu metodla gerçekleştirilen vinil polimer sentezinin iyonik ve koordinasyon polimerizasyonuna göre daha fazla avantajları vardır. Bununla birlikte radikal polimerizasyon hala çözümlenmemiş problemler içerir. Bunlardan birisi elde edilen polimerin yapısal kontrolüdür. Monomerlerin ve radikallerinin reaktivitesinin kontrolü polimerin yapısal dizaynında, dallandırma, zincir uç grupları, monomer sıralaması, moleküler ağırlık dağılımı ve kontrolü moleküler ağırlık ile bazı problemler taşımaktadır. Szwarc'ın anyonik polimerizasyonundaki yaşayan polimerin keşfinden itibaren yaşayan radikal polimerizasyon sistemini bulmak için bazı girişimler yapılmıştır. Homojen sistemdeki radikal polimerizasyonda büyüyen radikal çok kısa ömürlüdür ve hareketliliği keskin bir şekilde azalmadıkça uzun ömürlü yaşayan bir radikal elde edilemez. Buna bağlı olarak iniferter tekniği geliştirilmiştir. Gerçek anlamda polimerizasyon sistemindeki büyüyen radikaller; çöktürme, mikrojel, mikroküre, yüksek vizkoz ortam ve donmuş halde saptanabilir.

Yaşayan polimerizasyon sistemi tahmin edilebilir molekül ağırlığı ve dar moleküler ağırlık gibi istenen özellikte makromonomer sentezi için oldukça iyi bir metoddur. Kontrollü yapı üzerine yoğunlaşan bir çok çalışma ile kararlı radikal ortamda polimerizasyon (Stable Free Radical Polymerization – SFRP)

ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerle zincir uzunlukları aynı yaşayan, kontrollü polimerler elde edilmeye başlanmıştır.

1.1 SENTETİK POLİMER KİMYASINDA GENEL YÖNLENİŞ

Doğal polimerik maddelerin endüstriyel kullanımında ortaya çıkan problemlerin başında hammaddenin işlenmesindeki zorluklar ve ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersiz olması sayılabilir. Ayrıca doğal polimerlerin eldesi oldukça zordur. Bu ve diğer olumsuzluklar nedeni ile doğal polimerler yerlerini sentetik polimerlere bırakmışlardır.

Bir polimerin molekül ağırlığı ve dağılımı polimerik malzemenin özellikleri yönünden çok önemlidir. Genellikle, molekül ağırlığının artmasıyla yapıda griflik ve moleküller arası çekim kuvvetleri artar, bu da polimerik yapının mekanik ve ısı özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik, ve kimyasal özelliklerini önemli oranda değiştirir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler hazırlanarak yapının mekanik özelliklerinde önemli bir gelişme sağlanırken, işlenebilirlikleri son derece zorlaşmaktadır. Hem işlenebilir hem de yeterli mekanik özelliklere sahip ticari polimerik ürünlerde molekül ağırlığının 10^4 - 10^6 arasında olması istenir. Sentetik polimerlerde molekül ağırlığı 10 milyona kadar olan ürünler hazırlanabilir. Doğal ve biyopolimerlerin molekül ağırlıkları ise çok daha yüksek değerlerdedir. Ayrıca polimerlerin çeşitli özellikleri, polimerin ucunda bulunan fonksiyonel gruplar yardımıyla değiştirilebilmektedir. Bu değişim genellikle fonksiyonel grubun diğer polimerizasyonun başlatılmasında kullanımıyla ya da başka uyumlu bir fonksiyona sahip polimerlerle reaksiyon sonucunda gerçekleştirilmektedir. Bu nedenlerle son yıllarda polimerlerin kontrollü bir polimerizasyon sonucu iyi tanımlanmış, dar molekül ağırlığına sahip ve istenen fonksiyonel grupların yapıya ilave edilmesine olanak sağlayan polimerizasyon yöntemleri üzerinde yoğun çalışmalar gerçekleştirilmektedir.

BÖLÜM 2

TEORİK BÖLÜM

2.1 KATYONİK POLİMERİZASYON

Katyonik polimerizasyon, karbonyum (R_3C^+), karboksonyum ($RO^+=CR_2$), oksonyum (R_3O^+), sülfonyum (R_3S^+) veya imonyum ($R_2N^+=CR_2$) iyonlarının adım adım büyümeyi sağlayan bir mekanizma ile düşük molekül ağırlıklı monomer moleküllerinden yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde kullanılır [1].

Olefinik monomerin elektron verici sübstitientlere sahip olması, oluşan karbonyum iyonunu kararlı hale getirerek polimerizasyonun katyonik mekanizma üzerinden yürütmesine yardımcı olur.

Polimerizasyonun çoğalma hız sabitinin büyüklüğü ve çoğalma reaksiyonunun mekanizması başlıca dört etkenle belirlenir, monomerin yapısı (rezonans, sterik ve polar etkiler), karşı iyonun türü, çözücü (polarlık ve hidrojen bağı oluşturma yeteneği) ve sıcaklık [2].

Katyonik polimerizasyonda, kuvvetli elektron çekici Lewis asitleri ve Friedel-Crafts halojenürleri (BF_3 , $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, R_3Al , PF_5), Protonik asitler (H_2SO_4 , $HClO_4$, Cl_3CCOOH , H_3PO_4) ve kararlı karbonyum iyon tuzları ($C_7H_7^+$) PF_6^- , (C_6H_5) $_3C^+$ $SnCl_6^-$ katalizör olarak kullanılır. Birçok durumda özellikle Lewis asitleri kokatalizör (Lewis bazları veya proton verici bileşikler) ile birlikte kullanılır.

Oluşan karbonyum iyonu polimerizasyon ortamında aşağıda gösterilen şu yapılardan herhangi birinde bulunabilir [2,3].



Kovalent iyon çifti çözücü ile ayrılmış serbest iyon çifti
iyon çifti

İyon çifti, çözücü yardımıyla ne kadar iyi ayrılabilirse, ilerleme hızı o kadar yüksek olur. Bu ise çözücünün dipol momentinin yüksek olması ile sağlanır [3].

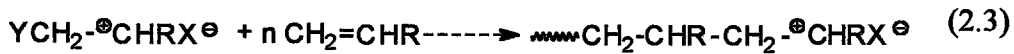
Başlama

Kuvvetli elektrofilik katyon Y ile zayıf nükleofilik anyon içeren bir iyon çifti ile monomer arasındaki reaksiyon katyonik polimerleşmenin başlama aşamasını oluşturur.



Çoğalma

Aktif zincir taşıyıcı merkezin, monomer moleküllerini ardarda katarak büyümesi çoğalma aşamasını oluşturur.

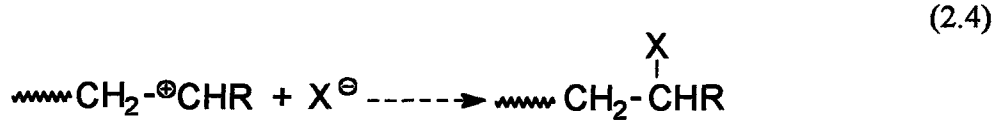


Büyüyen zincir pozitif yük taşır ve başlatıcı türlerin karşıt iyonları ile dengelenir [4]. Bazı monomerlerde, oluşan karbokatyonun kararlılığını arttırıcı yönde molekül içi düzenlenme reaksiyonları gerçekleşir ve bu tür monomerlerin katyonik polimerizasyonunda zincir boyunca farklı düzenlenmiş

birimlerin her ikisinde bulunur (İzomerizasyon Polimerizasyonu). İzomerleşme, monomer biriminin katılmasından önce, büyümekte olan karbonyum iyonundan hidrür (H^-) iyonunun kaymasına dayanır.

Zincir transferi, monomere, karşı iyonla, polimere ya da çözücüye yapılabilir. Etkin bir zincir transferinden, bir polimer zincirinin sonlandığı ve yeni bir polimer zinciri başlatabilen aktif bir türün oluştuğu anlaşılır.

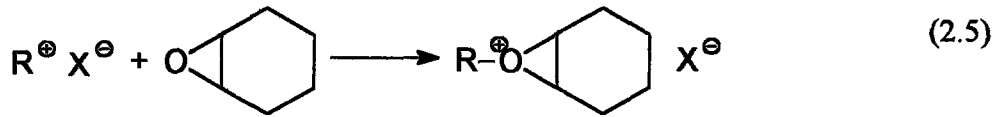
Büyümekte olan karbonyum iyonunun karşı iyonla birleşerek sonlanması karşı iyonun yeterince nükleofilik olmasına bağlıdır.



Sonlanma aşaması sistemdeki safsızlıklardan ya da bilerek katılan H_2O 'dan ileri gelen OH^- anyonundan da olabilir.

2.1.1 Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu

Çeşitli heterohalkalı monomerlerin katyonik polimerizasyonu alkil grubunun halka üzerindeki O atomuna bağlanması sonucu oluşan oksonyum iyonu yardımıyla olur.



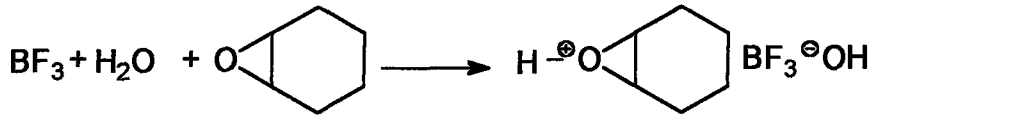
Zincir büyüme mekanizması monomerin oksijeninin, oksonyum iyonunun α pozisyonundaki karbonuna nükleofilik atağı ile gerçekleşir, halka açılır ve yeni bir oksonyum iyonu oluşur.

Katyonik halka açılması polimerizasyonundaki kullanılan başlatıcılar vinil monomerlerinin katyonik polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılarla aynıdır.

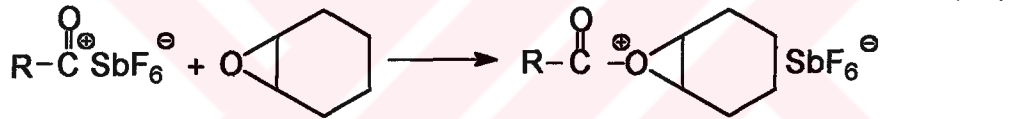
Başlama

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

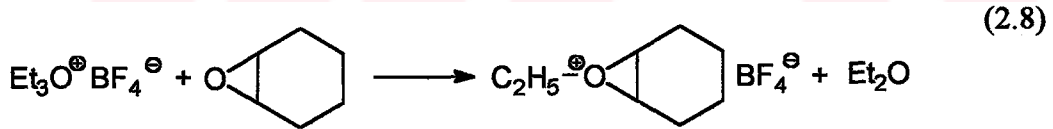
(i) Protonlama :



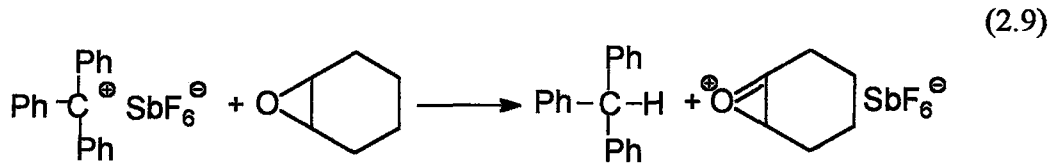
(ii) Açılma :



(iii) Alkimleme:

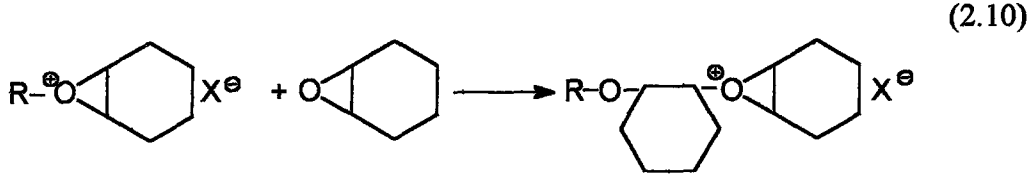


(iv) Hidrojen Transferi:



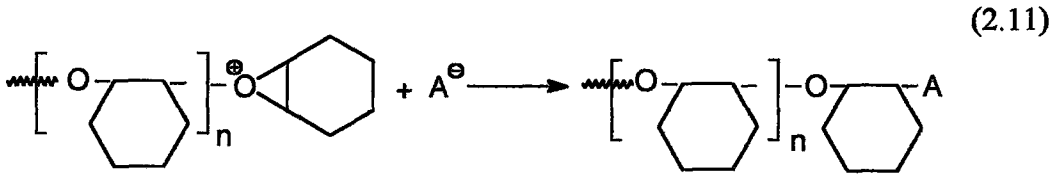
Çoğalma

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



Sonlanma

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



2.1.2 Katyonik Başlatıcılar

Katyonik polimerizasyonda çoğunlukla elektrofilik gruplar içeren Lewis ya da Brønsted asitleri, karbokatyonlar ve trialkiloksonyum tuzları başlatıcı olarak kullanılırlar.

2.1.3 Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon

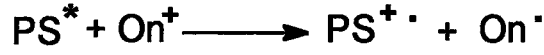
Fotopolimerizasyon ışık altında bir başlatıcının serbest radikal veya katyonik tanecikler oluşturulmasıyla başlar. Isısal ve fotokimyasal olarak onyum tuzları varlığında gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonlar, kaplama, baskı mürekkebi gibi endüstriyel uygulamalarından ve resist teknolojisindeki kullanımlarından dolayı büyük öneme sahiptirler.

Diaril iyodonyum, triaril sülfonyum, N-alkoksi piridinyum tuzları, siklik eter ve alkil vinil eterlerin katyonik polimerizasyonunda etkin bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu tuzlar absorpsiyon dalga boylarının kullanılan ışığın dalga boyuna uygunluğuna göre doğrudan ya da dolaylı polimerizasyonu başlatabilirler. Kullanılan ışığın emisyon dalga boyunda tuzun etkinlik

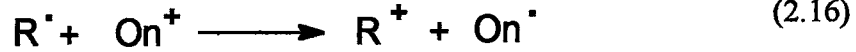
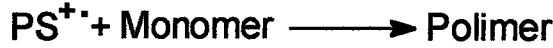
kazanabilmesini sağlamak için fotobaşlatıcılar ve fotouyarıcılar kullanılır. Böylece kullanılan tuzun spektral duyarlılığı daha uzun dalga boylarına kaydırılabilir.



(2.13)



(2.14)



PS= Fotouyarıcı, PI=Fotobaşlatıcı

Dışarıdan ısı ya da ışık gibi bir etki uygulanarak başlatılan katyonik polimerizasyonlar şu avantajlara sahiptir:

(a) Polimerizasyon zamanı istenildiği şekilde ayarlanabilir. Özellikle kaplama teknolojisinde kaplanacak malzeme yüzeye yayıldıktan sonra, sertleştirme işlemi daha sonra gerçekleştirilebilir.

(b) Isısal ya da fotokimyasal polimerizasyonda büyüyen zincir sayısı sırasıyla sıcaklığın ya da ışık yoğunluğunun değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Böylece polimerizasyon hızı da kontrol edilebilir.

Son yıllarda katılma-parçalanma mekanizması ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyon yöntemi önem kazanmıştır.

Başlamanın ilk aşamasında dışarıdan bir etki ile oluşturulan serbest radikaller allil onyum tuzu üzerindeki çift bağa katılırlar. Bunu başlatıcı katyonun

oluşumuna neden olan parçalanma aşaması takip eder. Serbest radikallerin oluşumu için tüm radikal kaynakları uygulama koşullarına uygun olarak kullanılabilir. Bu nedenle, başlama hem ışık etkisiyle hem de ısı etkisiyle gerçekleştirilebilir.

2.1.3.1 Klasik, ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar

Klasik ya da ısısal veya fotokimyasal etkilenmiş başlatıcılar kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilebilir. Ancak, elde edilen polimerin molekül ağırlık dağılımında farklılıklar gözlenir. Isısal veya fotokimyasal başlatıcılar polimerizasyon süresince başlatıcı katyon oluşumuna neden olur. Bu durumda çok farklı uzunlukta büyüyen zincirler ortaya çıkar ve geniş bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilir. Klasik başlatıcılar ise başlatıcı ilavesi ile bütün polimer zincirlerinin aynı anda büyümeye başlamasına neden olur. Böylece sonlanma anında tüm polimer zincirleri hemen hemen aynı uzunluğa sahip olur. Molekül ağırlığı dağılımı yaklaşık 1'dir.

Klasik katyonik başlatıcıların kullanılmasının bazı dezavantajları da vardır:

(a) Bütün klasik başlatıcılar polimerizasyonun başlangıcında katı yada derişik çözelti içine eklenir ve başlama işlemi derhal gerçekleşir. Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu tepkime süresince sabit kalmaz.

(b) Başlatıcının ilavesiyle ortaya çıkan ısı artışı sıkça rastlanan bir durumdur. Bu yüzden olabildiğince düşük ısılarda çalışılmalıdır. Bu durum ise düşük polimerizasyon hızına yol açmaktadır.

Isısal ve fotokimyasal başlatıcılar, klasik başlatıcılar ile ortaya çıkan problemlerle karşılaşılmasını nedeniyle başlatıcı belirlenmesinde iyi bir seçenek olarak görülmüştür.

Dışarıdan etkilenmiş başlatıcı sistemlerinden olan onyum tuzları doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde etkinlik kazanabilirler. Fakat bu iki şekilde

ortaya çıkan başlatıcı kısımlar birbirinin aynı değildir. Doğrudan etkilenmiş sistemde, enerji onyum tuzu tarafından absorplanır ve parçalanır. Bunun aksine dolaylı sistemde enerji, sisteme ilave edilen bir başka bileşik tarafından absorplanır. Enerji absorblayan bileşik, ya onyum tuzu ile reaksiyona girerek başlatıcı parçacıkların oluşumuna neden olur ya da enerjisini onyum tuzu moleküllerine transfer eder. İlave edilen bileşiğin seçimi ile polimerizasyon sistemindeki tercih edilen sıcaklık ya da dalga boyu kontrol edilebilir.

2.1.3.2 Fotopolimerizasyon sisteminde ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar

Fotopolimerizasyonda onyum tuzlarının geniş bir kullanım alanı vardır. Bu tuzlar katyonik merkezi taşıyan heteroatomları içerirler. Karşıt iyon olarak çoğunlukla inorganik metal kompleks anyonları kullanılır.

Onyum tuzları genel olarak dışarıdan bir etki olmadığı sürece polimerizasyonu başlatmazlar. Ancak çok az bir kısmı karanlıkta ve oda sıcaklığında polimerizasyonu başlatabilir [5].

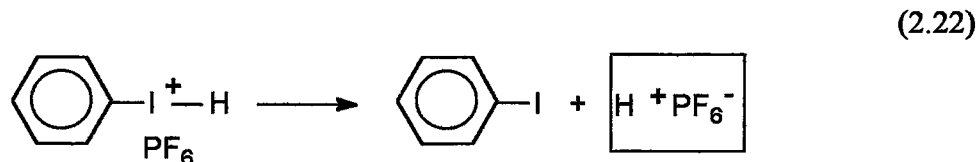
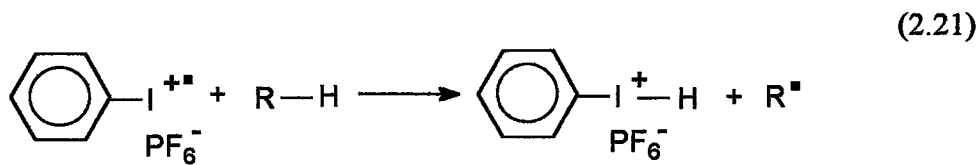
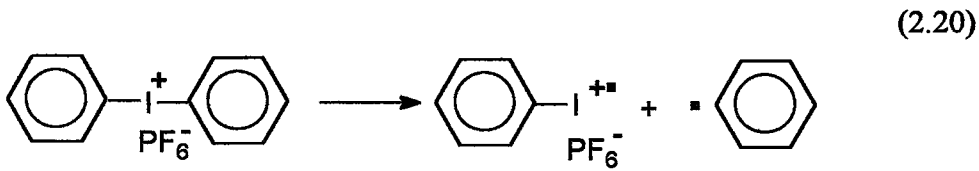
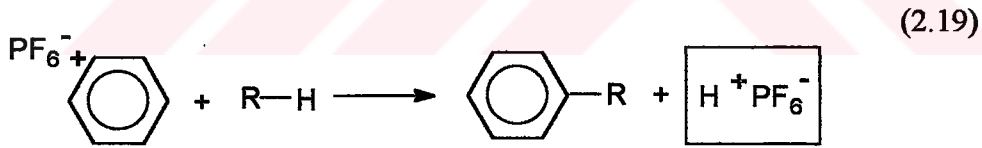
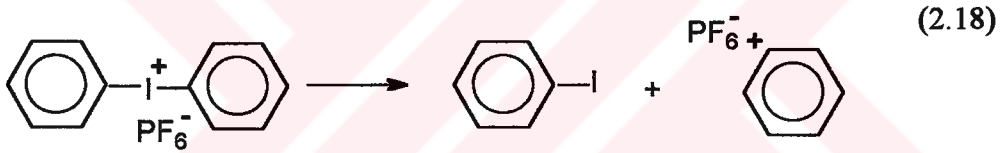
Arildiazonyum, sülfonyum ve fosfonyum tuzları fotokimyasal katyonik polimerleşmede kullanılan etkin fotobaşlatıcılardır. Bu tuzlar teknolojik uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmalarına rağmen sentetik güçlükleri, sağlığa zararlı özellikleri ve uygun olmayan spektral özellikleri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

Bu uyumsuzluk nedeni ile bu tuzlar yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu nedenle tuzların ışık absorpsiyonunu yüksek dalga boyuna taşımak için yoğun bilimsel araştırmalar sürmektedir.

2.1.3.2.1 Diariliyodonyum tuzları

Halonyum tuzları arasında diariliyodonyum tuzları hazırlama kolaylığı ve yüksek aktivitelerinden dolayı oldukça büyük öneme sahiptirler.

Diariliyodonyum tuzlarının maksimum absorbands bandları oldukça düşüktür. Bu tuzların UV ışığı altında aydınlatılması sonucu Ar-I bağı heterolitik ve homolitik olarak parçalanır. Heterolitik parçalanma sonucu fenil katyonu ve iyodobenzen molekülü oluşur (2.18). Homolitik parçalanma sonucu ise fenil radikali ve iyodobenzen radikali oluşur (2.20). Her iki mekanizma da hidrojen veren solvent ya da monomer ile etkileşim sonucu polimerizasyonu başlatan Brønsted asitinin oluşumunu içerir. Alternatif yol ise reaksiyona girmemiş fenil katyonu ya da radikallerin komşu iyodobenzenler ile reaksiyona girerek protonları oluşturması ve çeşitli iyodobenzen türevlerini vermesi şeklindedir.



Diarilyodonyum tuzuna bağlı çeşitli grupların olması sadece UV absorpsiyon bandında değişiklik yaratmakla kalmamakta aynı zamanda başlatma kapasitesini de büyük ölçüde etkilemektedir. Elektron verici grupların difenil iyodonyum tuzuna bağlı olması durumunda; katyonik polimerleşen monomerlerin polimerleşme hızının arttığı görülmüştür.

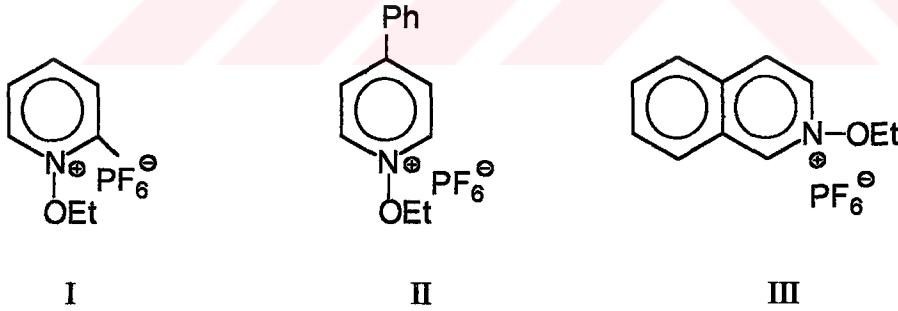
Son yıllarda laboratuarda basit bir yöntemle sentez edilebilen piridinyum tuzları da kullanılmaktadır.

2.1.3.2.2 Piridinyum tuzları

Piridinyum tuzları yapısında bağlı bulunan bulunan gruplara göre geniş bir dalga boyunda aktivite göstermektedir.

Bu tuzlar, katyonik polimerizasyon başlatıcısı olarak sikloheksen oksit gibi halkalı eterlerin ve N-bütül vinil eter gibi vinil eterlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. N-alkoksi piridinyum ve N-alkoksi kinolinyum tuzlarının genel yapıları şu şekildedir [6,7].

(2.23)



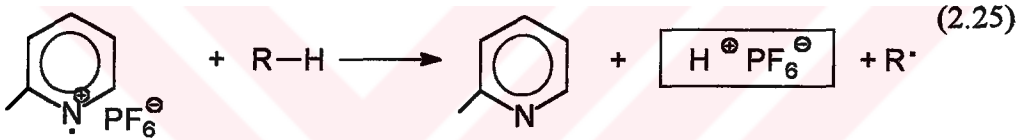
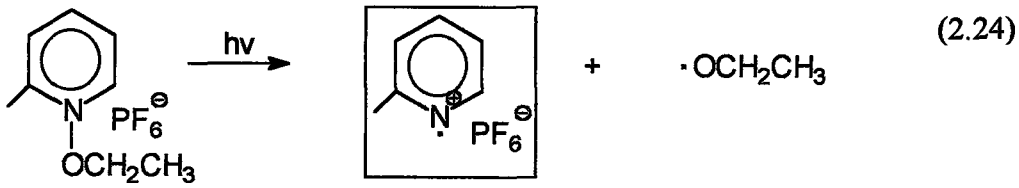
- (I) N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorafosfat
 (II) N-Etoksi –4-Fenilpiridinyum-Hekzaflorafosfat
 (III) N-Etoksi-izokinolinyum-Hekzaflorafosfat

2.1.3.2.3 N-alkoksi piridinyum tuzları

N-alkoksi piridinyum tuzları, piridin N-oksitler ile trietiloksonyum tuzlarının metilklorür veya kloroform içinde tepkimeye girmesi ile yüksek verimde elde

edilebilir [6]. Her iki durum da, trietiloksonyum tuzu nükleofilik olmayan bir karşıt iyonu sahip olduğu için iyon değişimi yapmaya gerek yoktur.

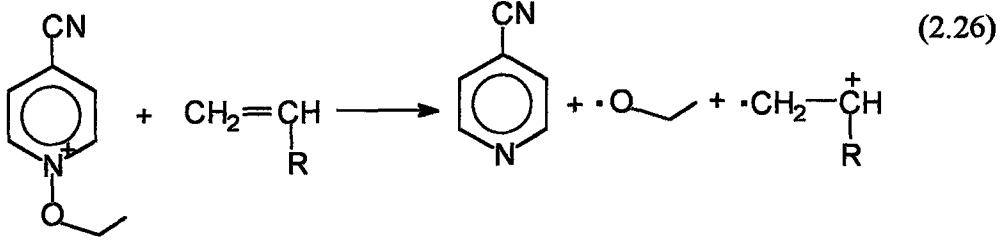
Piridinli başlatıcıların absorpsiyon bandları uzak UV bölgesindedir. Katyonik polimerleşen monomerler varlığında UV ışığını absorblayan piridinyum tuzları polimerleşmeyi başlatır [7]. Bunun için önerilen iki mekanizma, başlatıcı olarak kullanılan N-etoksi-2-metilpiridinyum hekzaflorofosfat ($\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$) ile açıklanmıştır (2.25), (2.26).



Işık etkisiyle başlatıcıdaki azot-oksijen bağı piridinyum radikal katyonu ve alkoksi radikali oluşturacak şekilde kopar. Radikal katyonun yanında, hidrojen veren bileşikler varlığında (çözücü, monomer) polimerizasyonu başlatabilen Brønsted asiti de oluşur.

N-Etoksi-2-metilpiridinyum (EMP^+), N-etoksi-4-siyonopiridinyum (EPP^+) ve N-etoksiisokinolinium (ETQ^+) tuzlarının ayrıca karanlıkta polimerizasyonu denenmiştir [5].

İlk bahsedilen tuz uygun monomerlerle karanlıkta polimer vermezken diğer iki tuz isobutilvinileter ve N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu başlatmışlardır. Bununla birlikte sikloheksenoksit monomeri için tuzların üçüde karanlıkta polimerizasyon vermez. Karanlıkta polimerizasyonun gerçekleşmesi, monomer molekülünden onyum tuzuna elektron transferi ile açıklanabilir. Katyonik polimerleşebilen monomerin polimerizasyonunu başlattığı kabul edilir.



Fotokimyasal kationik polimerizasyon piridinyum tuzlarının varlığında iki şekilde gerçekleşebilir:

1) Doğrudan Başlatılan Fotopolimerizasyon

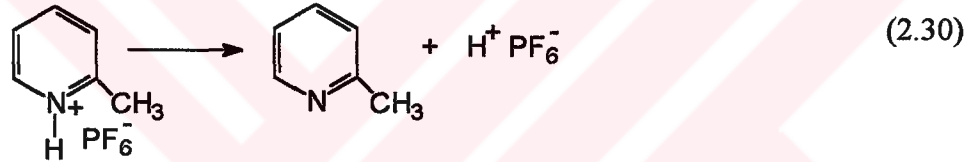
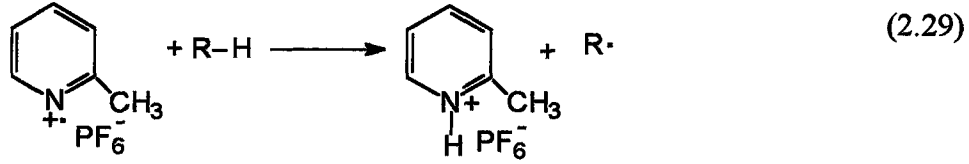
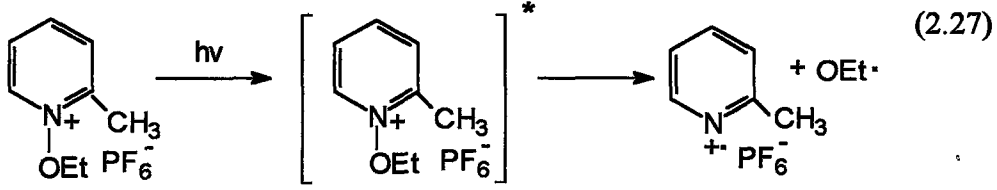
2) Dolaylı Olarak Başlatılan Fotopolimerizasyon

2.1.3.3 Doğrudan başlatılan fotopolimerizasyon

Piridinyum tuzları eğer kendi absorpsiyon bandlarına tekabül eden dalga boyunda ışınlandırırsa doğrudan fotobaşlatıcı olarak davranırlar. Eğer piridinyum halkasına süstitüentler bağılı ise absorpsiyon bandı daha uzun dalga boylarına kayar. Örneğin; bifenilpiridinyum'un absorpsiyon spektrasi piridinyum'un absorpsiyon spektrasiına göre daha uzun dalga boyuna kaymıştır[6].

Başlatıcıların, ışık etkisi altında parçalanma mekanizmaları incelenmiş ve polimerizasyonu nasıl başlattıkları ortaya konmuştur.

N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorofosfat'ın mekanizması şu şekildedir:



Bu mekanizmaya göre, fotoliz sonucunda oluşan radikal katyon veya hidrojen abstraksiyonu sonucunda ortaya çıkan proton, polimerizasyonu başlatabilir. Bu mekanizma yakın zamanda yapılan flaş-fotoliz çalışmaları ile doğrulanmıştır[8].

2.1.3.4 Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon

Pratik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan orta ve yüksek basınç lambalarının ışık emüsyonu sağladığı dalga boyuna uygunluk sağlaması için fotobaşlatıcıların uygun konsantrasyonlarda 350 nm'nin üzerinde absorpsiyon göstermeleri gerekir. Piridinyum tuzlarının bu istenen dalga boylarında absorpsiyon göstermediği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle piridinyum tuzunun absorpsiyonunu daha uzun dalga boylarına kaydırmak için çeşitli sistemler

geliştirilmiştir. Kromoforik grupların onyum tuzlarına kimyasal olarak bağlanması ile absorpsiyon dalga boyları daha yüksek dalga boylarına kaydırılabilir.

Yük transfer kompleksi:

Bu yöntemde uygun kimyasallar polimerizasyon karışımına eklenebilir. 1,2,4-Trimetoksibenzen yada heksametilbenzen gibi bazı aromatik gruplar piridinyum tuzlarıyla yük transfer kompleksi (CT) oluşturmada kullanılırlar. Bu kompleksler, piridinyum tuzlarından daha yüksek absorpsiyona sahiptirler. Bunun sonucunda, ışık yük transfer kompleksi tarafından absorplanır.

Ayrıca çok güçlü bir şekilde ışık absorplayan bileşimler polimerizasyon karışımına ilave edilebilir. Polimerizasyon için seçilen dalga boyunda onyum tuzu ışığı absorplamaz. Gönderilen ışık ilave edilen bileşik tarafından absorplanır ve dolaylı olarak piridinyum tuzunu aktive eder. Bu sistemler katyonik polimerizasyonu başlatmada kullanılır. Mekanizmaları aşağıda açıklanmıştır:

Klasik enerji transferi:

Elektronik olarak uyarılan uyarıcı bileşik enerjisini onyum tuzuna transfer eder. Bu şekilde uyarılan onyum tuzunun parçalanması, doğrudan fotoliz yoluyla gerçekleşenden farklılık gösterir.

Serbest radikallerin oksidasyonu:

Işık etkisi ile oluşan radikallerin bir kısmı onyum tuzları tarafından oksidasyona uğratılırlar. Oluşan karbokatyonlar katyonik polimerizasyonu başlatırlar.

Eksipleks oluşumu ile elektron transferi:

Antrasen, perilen yada fenotiazon gibi uyarıcılar onyum tuzları ile eksipleks oluştururlar. Oluşan kompleks, temel haldeki onyum tuzu ve elektronik olarak uyarılmış uyarıcı moleküllerini içerirler. Uyarıcı moleküllerinin pozitif yüklenmesi, uyarıcı molekülden onyum tuzuna elektron transferinin bir kanıtıdır.

Katılma-parçalanma reaksiyonu:

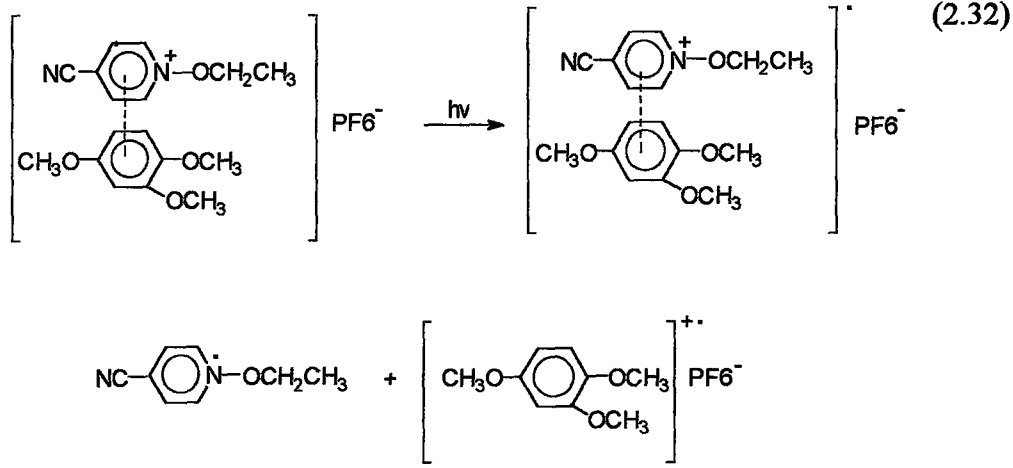
Bu reaksiyonun mekanizması, ışık etkisi ile oluşan radikalın allil onyum tuzu ile reaksiyonu sonucu oluşan radikal-onyum ara ürünü ile açıklanabilir. Oluşan bu reaktif yapılar parçalanarak polimerizasyonu başlatan katyonları oluştururlar.

Açıklanan mekanizmalardan son üçü onyum tuzunun elektronik olarak uyarılmasını içermez. Başlama mekanizması, onyum tuzunun doğrudan fotolizi için bulunan başlama mekanizmasından tamamen farklıdır.

2.1.3.4.1 Temel haldeki yük transfer kompleksleri

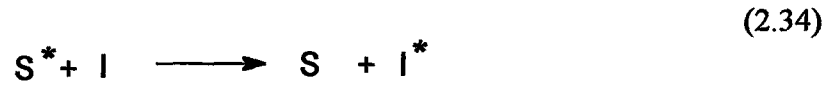
Piridinyum tuzları metil ve metoksi sübstitüe benzenler gibi elektron donör bileşiklerle temel haldeki yük transfer komplekslerini oluşturabilirler [9]. Bu kompleksler oldukça yüksek dalga boylarında absorpsiyon yaparlar. Örnek olarak, N-etoksi-4-siyanopiridinyum heksaflorafosfatın 1,2,4-trimetoksibenzen ile oluşturduğu kompleks 420 nm'de maksimum absorpsiyona sahiptir. Piridinyum ve trimetoksibenzen için maksimum absorbanslar yaklaşık 270 nm ve 265 nm'dir. Piridinyum tuzlarının metil ve metoksi sübstitüe benzenler ile oluşturdukları kompleksler fotobaşlatıcı olarak sikloheksenoksit ve 4-vinilsikloheksenoksit'in katyonik polimerizasyonunda kullanılmışlardır.

Katyonik polimerizasyonun başlama mekanizması şu şekilde önerilir:



2.1.3.4.2 Klasik enerji transferi

Bu mekanizma uygun absorpsiyon bandına sahip uyarıcı bir molekülün elektronik olarak uyarılmasını içerir. Uyarıcı molekülün (S^*) absorbladığı enerji, onyum tuzuna rezonans uyarılması yada enerji transferi yoluyla aktarılır. Enerji transferi bu iki bileşiğe bağlı olarak singlet yada triplet halde gerçekleşir.



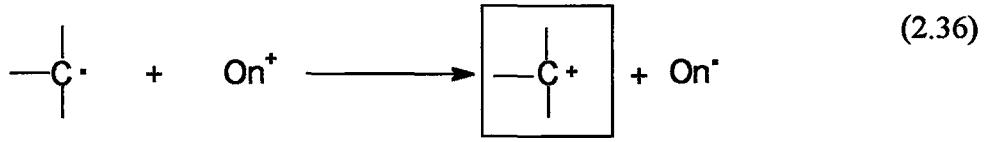
Transfer reaksiyonu sonucunda uyarıcı molekül temel hale dönerken onyum tuzu uyarılmış hale geçer (I^*). Enerji transferinin gerçekleşmesi ancak, uyarıcı molekülün uyarılma enerjisinin, $E^*(S)$, en az fotobaşlatıcının uyarılma enerjisine, $E^*(I)$, eşit olması halinde mümkündür.

$$E^*(S) \geq E^*(I) \quad (2.35)$$

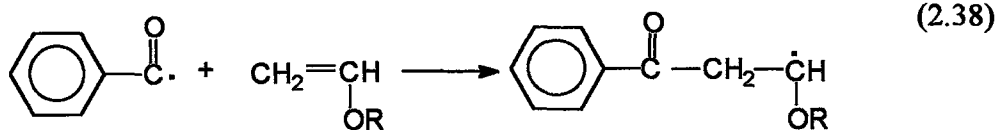
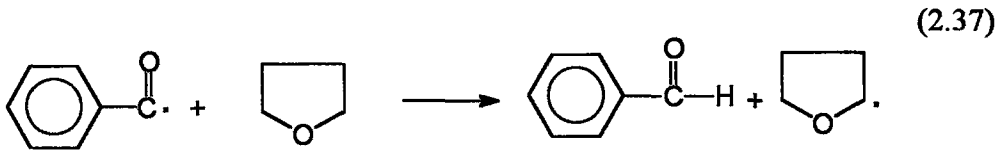
Onyum tuzları ile başlatılan fotopolimerizasyonlarda, asetofenon veya naftalen gibi fotouyarıcılar kullanılır.

2.1.3.4.3 Serbest radikallerin oksidasyonu

Onyum tuzları kation olmalarına rağmen, tek başlarına polimerizasyonu başlatamazlar. Bunun yerine, serbest radikallerin katyona yükseltgenmesinde kullanılabilirler (2.36).



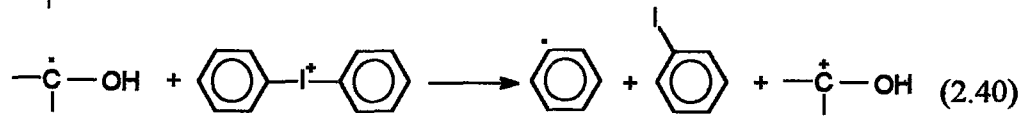
Serbest radikallerin onyum tuzu tarafından katyona yükseltgendiği bu reaksiyonlar dışarıdan etkilendirilmiş kationik polimerizasyonda tercih edilen bir yol olmuştur [10]. Serbest radikaller, fotokimyasal, termal veya sistemin yüksek enerjili ışın ile aydınlatılması ile üretilebilirler. Fotokimyasal olarak radikal üretimi çok düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebilir. Fotoaktif bileşiğin absorpsiyon spektrumu, seçilen lambanın emisyon spektrumu ile çakışmalıdır. Genellikle onyum tuzunun absorpsiyon yapmadığı dalga boyu aralığında çalışılır. Yüksek kuantum verimine sahip olduğu bilinen benzoin [11] ve türevleri şimdiye kadar bilinen en etkili fotobaşlatıcı olmuştur. Benzoin tuzlarının fotolizi sonucunda güçlü elektron donor radikaller üretilir. Elektron veren radikaller doğrudan üretildiği gibi ayrıca fotoaktif bileşiklerin fotolizi ile oluşan $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{O}$, $(\text{R}_1\text{R}_2)\dot{\text{P}}\text{O}$ ve $\text{Ph}\dot{\text{C}}$ gibi nükleofilik olmayan radikallerin monomer molekülleri ile reaksiyonundan da üretilebilir (2.37)-(2.38).



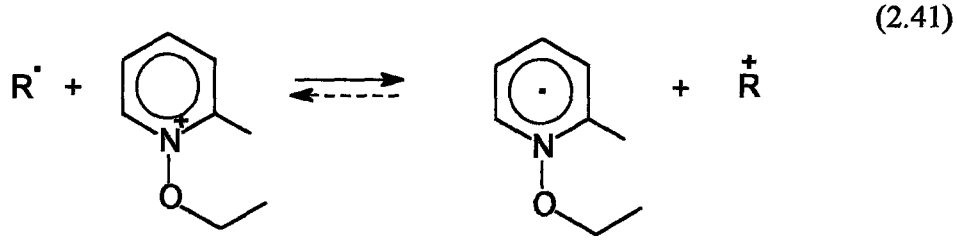
Reaksiyon sonucu oluşan bu radikaller başlatıcı parçacıkları vermek üzere onyum tuzları tarafından kolayca oksidasyona uğrattılırlar.

Ayrıca arildiazonyum tuzları da radikallerin oksidasyonunda çok tercih edilmektedir. Ancak pratik uygulamaları ısısal kararsızlıkları nedeni ile yoktur. Difeniliyodonyum tuzları yüksek indirgeme potansiyelleri nedeni ile serbest radikallerin oksidasyonunda daha çok tercih edilirler. Bunun yanısıra trifenil sülfonyum tuzları radikal tarafından etkilendirilmiş katyonik polimerizasyon için düşük indirgenme potansiyeline sahip olduklarından dolayı uygun değildirler. Ancak nükleofilitesi fazla olan radikaller, sülfonyum tuzları tarafından indirgenebilir.

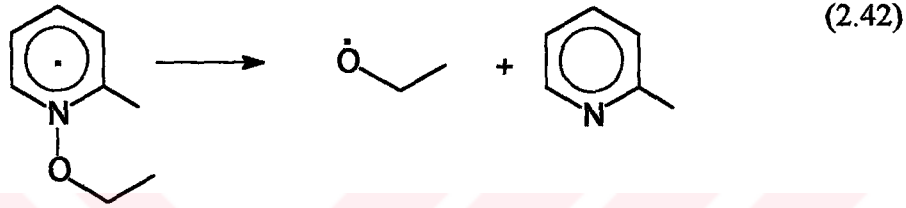
Bazı durumlarda onyum tuzlarının polimerizasyon hızını arttırdığı görülmüştür. Bunun nedeni ortamdaki zincir sonlandırıcı radikallerin onyum tuzu tarafından oksidasyona uğrattılması ve böylece sonlanma reaksiyonlarının azalmasıdır. Bununla birlikte onyum tuzunun parçalanması ile oluşan fenil radikalleri de radikal polimerizasyonunu başlatabilir. Bu reaksiyonlar keton / amin / onyum tuzu başlatıcı sistemi ile α -hidroksil tipi radikallerin oluşumu ile açıklanmaktadır [12] (2.39).



Bunun yanısıra piridinyum tuzları da karbon merkezli serbest radikallerin oksidasyonunda kullanılır. N-etoksi-2-metil piridinyum (EMP⁺) katyonu butilvinileter ve sikloheksenoksit polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılırlar [13].

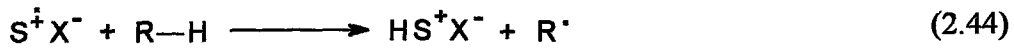
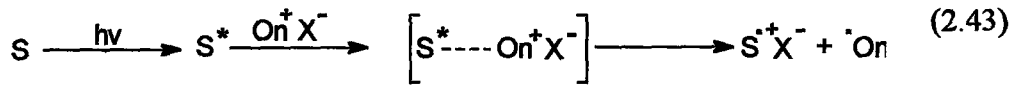


Bu reaksiyona göre oluşan piridin radikalinin ömrünün çok kısa olduğu ve (2.42) reaksiyonuna göre hızla bozunduğu bulunmuştur. Bu nedenle reaksiyondaki (2.41) geri dönüşüm ihmal edilebilir.



2.1.3.4.4 Eksipleks oluşumu

Antrasen, perilen yada fenotiazon gibi aromatik hidrokarbonların birçoğu, onyum tuzlarının elektron transfer yoluyla eksipleks adı verilen uyarılmış komplekslere bozunmasına neden olurlar. Bu şekilde başlatılan katyonik polimerizasyon için mekanizma aşağıda gösterilmiştir.



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 koporarak Brønsted asitlerinin oluşumu ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

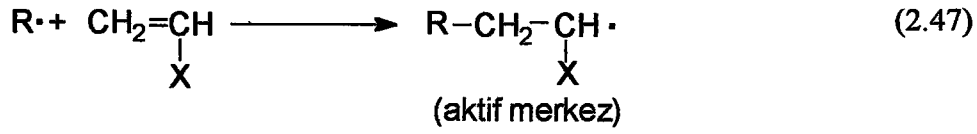
2.2 SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON

Radikal polimerizasyon çeşitli vinil monomerler için oldukça uygun bir metoddur. Çift bağın etrafında orta elektron yoğunluğu olan vinil asetetler serbest radikal mekanizma ile polimerleştirilebilir. Örneğin, çift bağın etrafındaki klor gibi bileşenler anyonik ve katyonik başlatıcılar ile de polimerleştirilebilir, fakat serbest radikal mekanizma daha çok tercih edilir. Çünkü polimerizasyon gaz, katı ve likit fazda gerçekleştirilebilir. Ayrıca serbest radikal reaksiyonları sulu ortamda gerçekleşebilirken, diğer başlatıcılarda genellikle susuz ortam gerekmektedir. Daha da önemlisi iyonik polimerizasyon teknikleri birkaç vinil monomeri ile sınırlı iken serbest mekanizma ile bütün vinil monomerler kopolimer veya homopolimerleştirilebilir. Aynı zamanda reaksiyon koşulları daha kolaydır.

Serbest Radikal Polimerizasyon radikal mekanizma üzerinden yürür. Polimerizasyonda radikal kaynak, etkin bir başlatıcının ısısal, fotokimyasal yada elektromanyetik radyasyon ile homolitik parçalanması sonucunda oluşturulur. Radikaller, ortamdaki monomerlerle tepkime verebilecek kadar reaktif olup, zincir tepkisi başlatırlar. Serbest radikal polimerizasyonu üç ayrı aşamadan oluşmuştur. Bunlar sırasıyla; başlama ilerleme ve sonlanmadır.

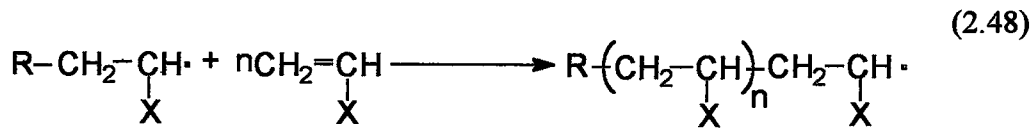
Başlama

Bir başlatıcı (I) ; ısı ve ışık gibi çeşitli etkiler yardımıyla radikal kaynağını ortaya çıkarır. Meydana gelen bu radikal bir vinil monomeriyle reaksiyona girerek aktif merkezleri oluşturur.



İlerleme

Meydana gelen aktif merkezlere ortamdaki monomer hızla katılarak polimer zinciri oluşturulur.



Sonlanma

Aktif merkeze sahip polimer zincirinin sonlanma reaksiyonları bölüşme ve birleşme olmak üzere iki türlü gerçekleşir.

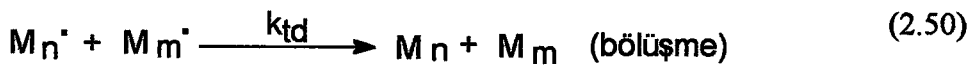
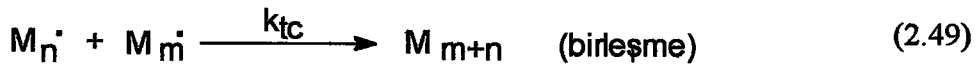
1) İki aktif zincirin birbirlerinin etkisi ile sonlanma

a) Birleşme ile sonlanma

İki polimer radikali birleşerek sonlanır.

b) Bölüşme ile sonlanma (Orantısız sonlanma)

Bir polimer zinciri diğerinden bir hidrojen kopararak doymuş yapıya dönüşürken diğerinin ucunda bir çift bağ oluşur. Sonlanma reaksiyonları genel olarak yazılırsa;



reaksiyon denklemleri ile gösterilir.

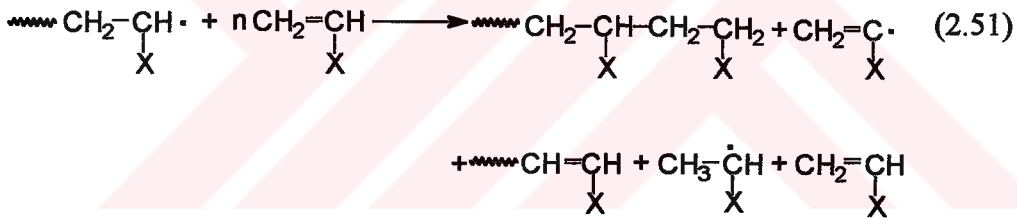
Bölüşme ve birleşme reaksiyonlarından hangisinin ne oranda meydana geleceği polimerleşme şartlarına ve monomerin cinsine bağlıdır.

2) Bir aktif zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesi ile sonlanma

3) Zincir transfer reaksiyonları ile sonlanma

Zincir transferi, çözücüye, başlatıcıya, polimere, monomere ve ayarlayıcıya olabilir. Transfer reaksiyonu ile zincirin büyümesi dururken, yeni bir radikal üretilmiş olur. Eğer bu yeni radikal yeterince aktif ise yeni bir zincir oluşumunu başlatır.

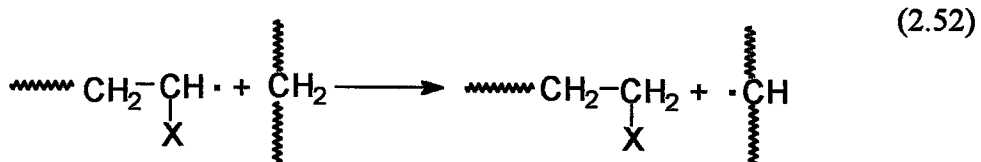
a) Monomere transfer



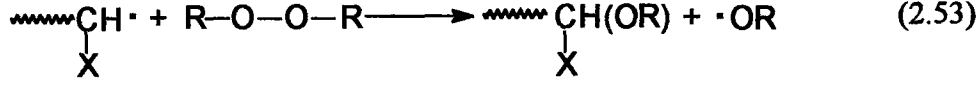
Eğer bu oluşan yeni monomer radikalleri rezonans ile kararlı hale gelirse, yeni zincir başlatamaz.

b) Polimer zincirine transfer

Bir zincir radikalindeki aktif merkezin bir başka polimer zincirine transferi ile bu polimer zinciri üzerinde yeni bir aktif merkezin oluşması mümkündür. Bu tür transferler zincir uzunluğunu etkilemez, ama dallanmalara sebep olur.

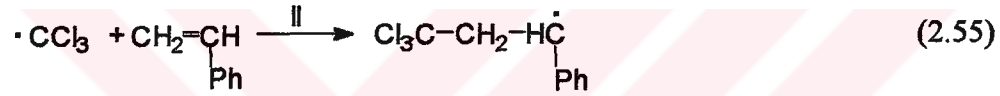
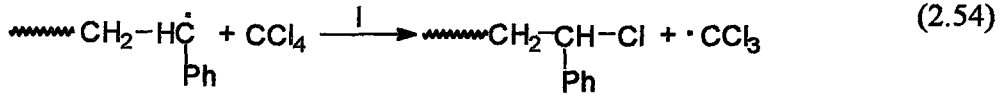


c) Başlatıcıya transfer



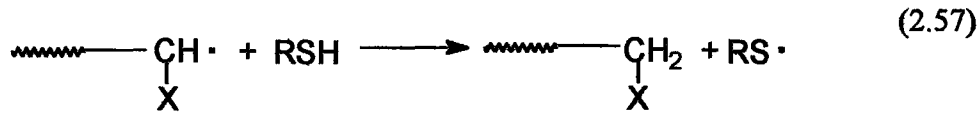
d) Çözücüye transfer

Bir çözelti içinde yapılan polimerleşme ile üretilen polimerlerin mol ağırlığı genel olarak çözeltilsiz ortamda üretilenden daha düşüktür. Bu farklılık, çözücünün cinsine ve seyreltme derecesine bağlıdır.



Halojen dışında, genel olarak, transfer olan atom hidrojenidir.

e) Ayarlayıcıya transfer



4) Safsızlıklar ile sonlanma

Ortamda bulunan önleyici veya safsızlıklar (örneğin, oksijen), oluşan radikal merkezler ile reaksiyona girerek hem polimer zincirinin büyümesine engel, hem de polimerizasyonun sonlanmasına neden olurlar.

2.2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonda Başlatıcılar

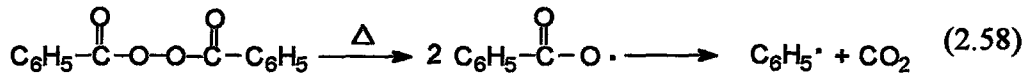
İyi bir serbest radikal başlatıcısı, ısıltıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal bir reaksiyona girdiğinde, homolitik olarak bozulan ve aynı zamanda monomerden daha aktif radikaller veren bir bileşik olarak tanımlanabilir. Oluşan bu radikallerin, monomerde reaksiyona girip aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olması gereklidir. Başlatıcılar, ilk radikalın oluşma şekline göre, genellikle ikiye ayrılır.

1) Enerji absorpsiyonu sonucu kovalent bağın homolitik bozunması ile

2) Ortaklaşmamış e⁻ içeren atom veya iyondan elektron transferi ve daha sonra da elektronu alan molekülde, bağın dissosiyasyonu ile radikal veren başlatıcılar

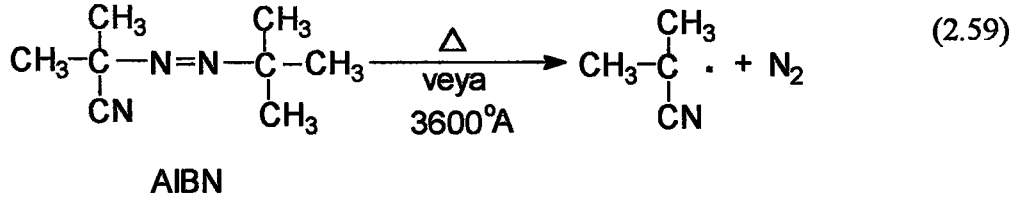
2.2.1.1 Kovalent bağın homolitik bozunması ile radikal veren başlatıcılar

Birçok organik bileşik, ısısal, fotokimyasal (özellikle, ultraviyole ışığı γ radyasyonu) elektriksel, ses ile veya mekanik yollarla enerji absorblayıp homolitik bozularak, zincir polimerizasyonları için, serbest radikaller oluşturabilirler. En önemlileri ısısal ve fotokimyasal yollarla bozulanlardır. En yaygın olarak kullanılanları, peroksitler, azot bileşikleri ve disülfidlerdir. Benzoil peroksit gibi organik peroksitler, ışınlandırma veya ısı etkisi altında zayıf bağların monomoleküler ayrışması sonucunda serbest radikaller verirler.



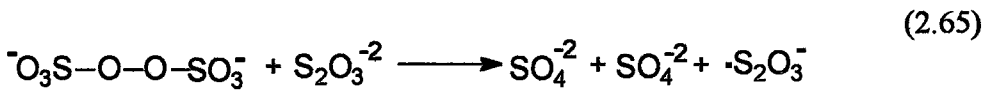
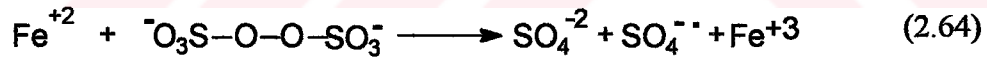
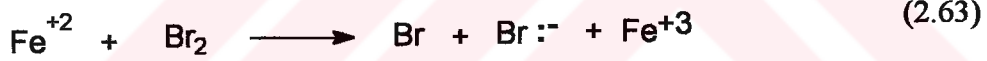
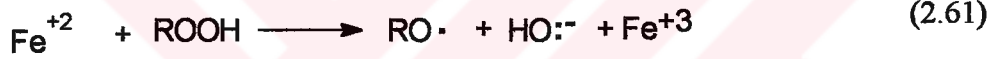
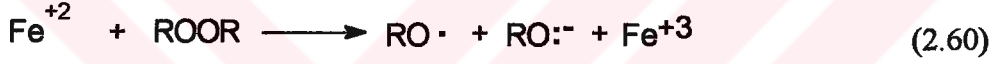
Dibenzoil peroksit

Burada hem benzoil hem de fenil radikali polimerleşmeyi başlatabilir. 2, 2'-azobisisobütironitrit (AIBN) gibi azo bileşikleri, ışınlandırma veya ısı etkisi ile parçalanarak radikal oluştururlar.



2.2.1.2 Elektron transferi ile radikal oluşturan başlatıcılar

En önemlisi redoks yoluyla radikal oluşturanlardır. Birçok indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları radikal üretir ve bu radikaller polimerleşmeyi başlatır. Bu başlatıcıların en önemlileri aşağıda gösterilmiştir. Demir iyonları; sırasıyla alkil ve açıl peroksit, hidroperoksit, disülfid, elementel halojenürler ve inorganik persülfat iyonlarını bozunmasına yardımcı olurlar.

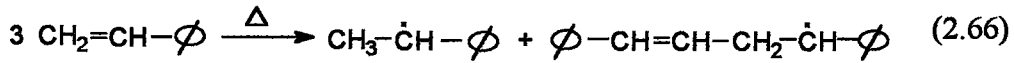


Benzoil peroksit, susuz ortamlarda gerçekleştirilirken polimerizasyonlarda, en çok kullanılan redoks başlatıcısıdır. Elektrokimyasal başlatıcılar, genellikle anyonik ya da kationik iyonlar üzerinden polimerizasyona olanak sağlarlar.

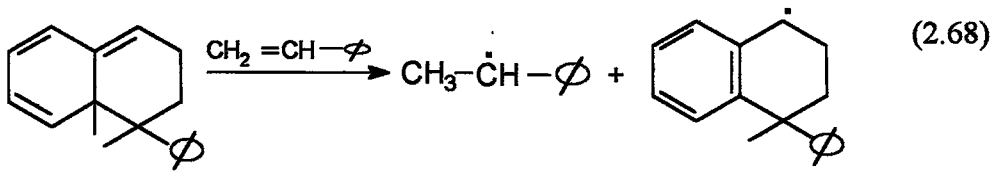
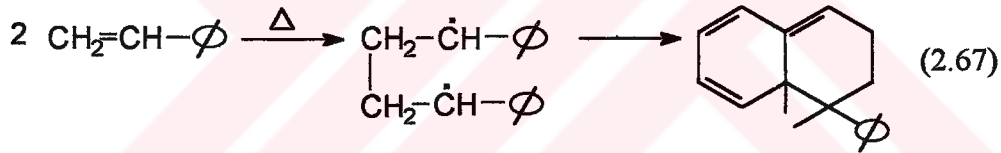
2.2.2 Isısal (Termal) Polimerizasyon

Bazı monomerler başlatıcı olmadan da kendi kendilerine polimerizasyon eğilimi gösterirler. Bir çok durumda, monomerde bulunan, oksijen varlığından oluşmuş peroksit ve hidroperoksitler gibi, safsızlıkların ısısal ya da

fotokimyasal bozunmaları ile polimerizasyonu başlattıkları gözlenmiştir. Genellikle bir çok monomer çok iyi saflaştırıldığında ne ısısal, ne de karanlıkta kendi kendilerine polimerizasyona uğramazlar. Sadece stiren ve metilmetakrilat ile bazı stiren türevleri, asenaftalin, 2-vinil tiyofen, 2-vinil furan ve birkaç monomer kendi kendine polimerizasyona uğrama eğilimindedir [14,15]. Bu konu, şu ana kadar tam olarak çözümlenmemiş olmasına rağmen, yapılan çalışmalar [16,17], stirenin ısısal polimerizasyonunun diradikal yerine termoleküler reaksiyon ile iki ayrı monoradikal üzerinden başladığını göstermiştir (2.66).



Yapılan diğer çalışmalarda [18,20], yine termoleküler reaksiyon ile Diels alder dimeri olan tetralin-tip diradikalı üzerinden, üçüncü bir stiren molekülüne hidrojen transferi sonucu iki monoradikal oluştuğu gösterilmiştir.



2.2.3 Kontrollü Radikal Polimerizasyon

Günümüzde kontrollü moleküler yapının sağlandığı istenen özellikte polimer sentezi gittikçe artan bir öneme sahiptir. Bu yüzde yaşayan polimerizasyon kontrol edilebilen moleküler ağırlık ve kontrollü dar 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

kopolimerler sentezlenir. Yaşayan polimerizasyon tekniği, grafit ve blok kopolimer, yıldız polimer, fonksiyonel uç gruplu polimer, makrobaşlatıcı ve makromonomerler hazırlamaya imkan sağlar. Bu metodla polimerler istenen özellikte elde edilebilir.

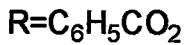
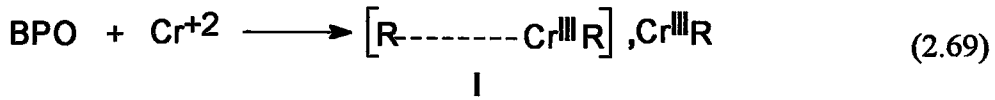
Geçmiş yıllarda kontrolü zor olan bir çok yaşayan polimerizasyon tekniği geliştirilmiştir. Yaşayan mekanizma ile HI \ I₂ veya ZnI₂ kullanarak alkil vinil eterlerin polimerizasyonu Higashimura tarafından kurulmuştur [21]. Bir başka ilerleme Mishra, Osman [22,23] ve Kennedy [24-26]'in izobütülenin yaşayan karbokatyonik polimerizasyonundaki gelişmedir. Monomer seçiciliği ve zor reaksiyon koşulları iyonik yöntemin olumsuz yönleridir.

2.2.3.1 Başlatıcı sistemleri

2.2.3.1.1 Krom iyonu / benzoil peroksit sistemi

Vinil monomerlerin yaşayan radikal polimerizasyonlarında Cr⁺² ve benzoil peroksit (BPO) başlatıcı sistemi kullanılır. Cr⁺² → Cr⁺³'e dönüşür. Monomer dönüşümü ile polimerizasyon derecesi artar.

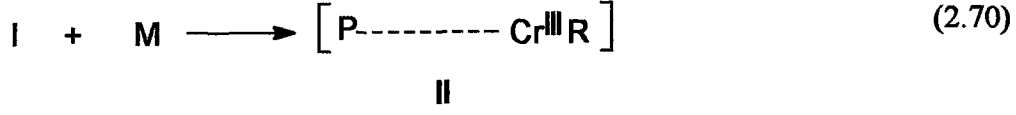
Başlama



DMF (N, N'- dimetil formamid) ' deki benzoil peroksit ve Cr⁺² karışımına monomer ilavesi ile polimerizasyon başlar.

İlerleme

Monomer ilave edilince, I polimerizasyonu başlatır ve kompleks polimer radikal oluşur.



Geçiş metal kompleksi Cr^{+3} büyüyen radikali stabilize eder. Polimerizasyon sürekli radikal oluşumu için, kompleks ile büyüyen radikallerin reaksiyonuna dayanır. Komplekslenmiş radikal Cr III ile perdelendiğinden dolayı monomer dönüşümü ile polimerizasyon derecesi artar ve devam eden bimoleküler sonlanmalar önlenir.

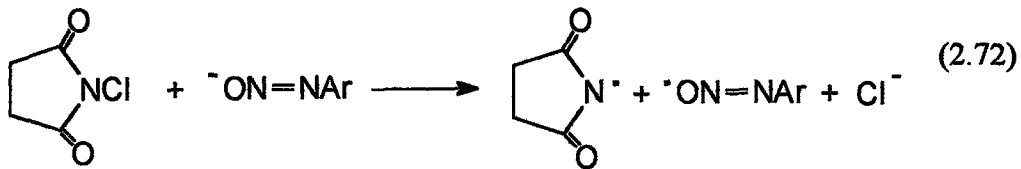


2.2.3.1.2 Oksijen merkezli türler ile yaşayan radikal polimerizasyon

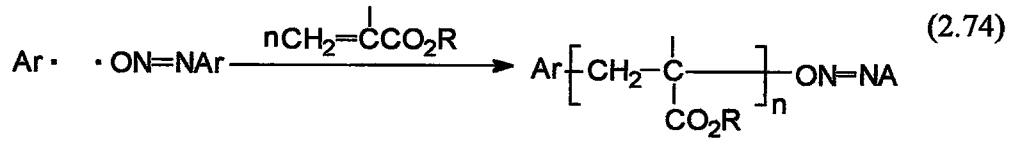
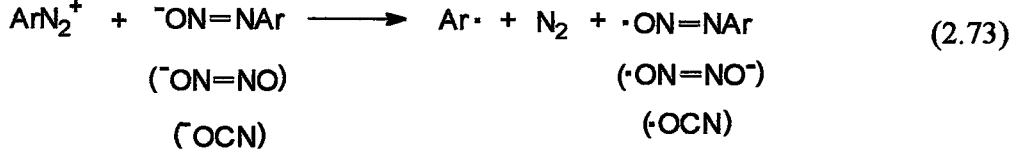
Oksijen merkezli radikal türler aktive edilmiş alkil halojenürler ve arendiazonyum iyonları gibi elektron alıcıları ile siyanat anyonlarının, hiponitrit'in veya arendiazoat'un reaksiyonu ile oluşur.

Oksijen radikali içeren başlatıcı türleri iki yolla oluşturulabilir. İlki aktive edilmiş karbon-halojen bileşiklerinin arendiazoat anyonu ile transferine dayanır. Böylece monomer polimerizasyonunu başlatan karbon merkezli radikal oluşur ve arilazoksi radikalleri ($\cdot ON=N Ar$) büyüyen zincir ile birleşir.

N-halosuksinimit monomer varlığında arendiazoat, hiponitrit veya siyanat anyonu ile reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatır.



İkinci metod arendiazoat hiponitrit veya siyonat anyonları ile arendiazoazodiazonyum iyonlarının reaksiyonu ile oksidasyonunu içerir. Aril radikalleri monomerin polimerizasyonunu [27] başlattıktan sonra kararlı oksil radikali büyüyen zinciri sonlandırır.



2.2.3.1.3 İniferter teknikleri

Homojen radikal polimerizasyon sisteminde büyüyen radikallerin ömürleri çok kısadır, uzun ömürlü olmaları hareketliliğin keskin bir şekilde azalması ile gerçekleşir. 1982'de iniferter (initiator-transfer-agent-terminator) tekniği Otsu ve Yoshido [28] tarafından uç grup içeren polimer sentezi için önerilmiştir. Otsu ve arkadaşları homojen sistemde yaşayan radikal polimerizasyonu için bazı iniferterler kullanılmıştır [29].

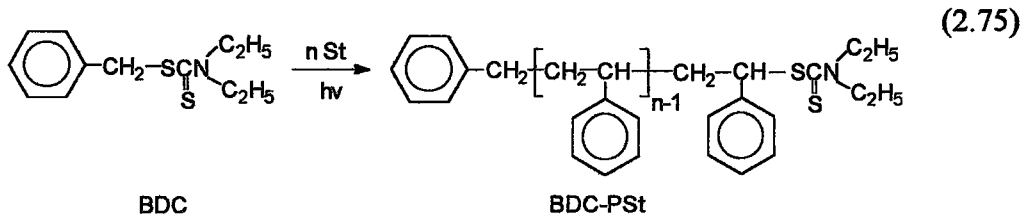
İNiferter Prosesin Özellikleri ;

- Devamlı olarak moleküler ağırlık büyür. Polimerizasyon dönüşümle devamlı olarak artar.
- Düşük dönüşümlerde polimerizasyon hızı ilk başta sabittir, zamanla azalır ve daha sonra sabitleşir.
- İniferter moleküllerinin sayısı belli bir zamanda dönüşümle değişir.

- Elde edilen polimerler başka bir polimerizasyonda makrobaşlatıcı olarak rol oynayabilir.

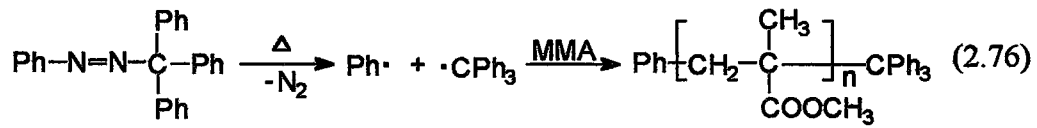
a) Fotoiniferter

Monofonksiyonel ve bifonksiyonel fotoiniferterler olan BDC (benzil N,N-dietil ditiyokarbamat) stiren'in XDC (ksilen bis(N,N-dietil ditiyokarbomat) metil metakrilat'ın yaşayan radikal polimerizasyonu için kullanılmıştır [30].



b) Termal ve Redoks Sistem

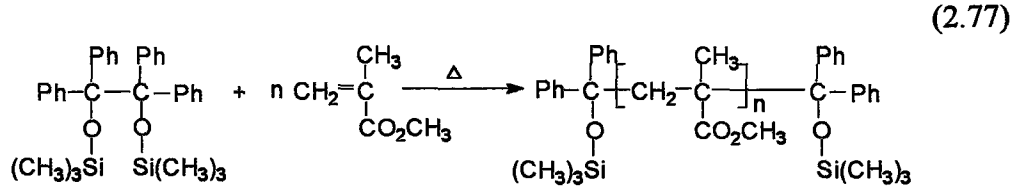
Otsu ve Tazaki [31] fenilazotriphenilmetan tipindeki bileşiklerin termal iniferter olarak rol oynadığını gstermiştir. Fenil radikali polimerizasyonu başlatır ve kararlı trifenilmetil (tritil) radikali büyüyen zinciri sonlandırır.



Isıtma, aktif uç grup (tritilik ucu) dönüşümlü olarak bozunur.

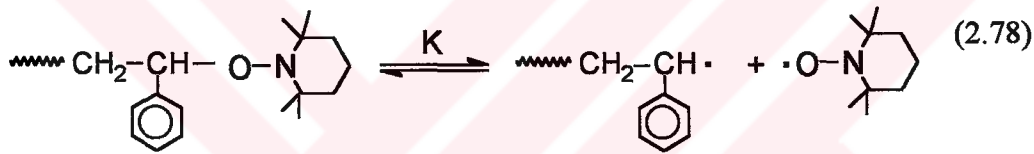
Molekül ağırlığının dönüşümle arttığı görülmüştür. Bu da yaşayan sistemin bir kanıtıdır. İzole edilen tritil uçlu polimer blok kopolimer eldesi için makroiniter olarak kullanılmıştır.

Benzpinakol'un bistrilalkilsilileter türevleri hem başlatıcı hem de sonlandırıcı olarak davranır [32-34].



2.2.3.2 Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP)

Bu proses kendiliğinden başlama ve kararlı serbest radikal (SFR) ile polimer radikalin geri dönüşümlü sonlanması şeklinde gerçekleşir [35,36]. Son zamanlarda 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-1-oksi (TEMPO) varlığında serbest radikal polimerizasyonu ile dar polidispersiteye sahip polimerler elde edilmiştir [37,38].



Bu polimerizasyon sistemi monomer, monomer karışımı serbest radikal başlatıcı, kararlı serbest radikal ve yalnız yüksek sıcaklıklarda ısıtma ile gerçekleşir. Burada büyüyen serbest radikal zincirlerinin kontrol edilebilmesi oldukça önemlidir.

Çeşitli vinil monomerlerin radikal polimerizasyonu ile nitroksil radikalleri ve alkoksi aminlerin ilk kullanımı Solomon ve Rizzardo tarafından bildirilmiştir. Fakat elde edilen polimerler oligomer şeklinde veya düşük molekül ağırlığına sahipti [39,40].

Alkoksiaminler ile stiren polimerizasyonunun kontrolü şu 3 yolla sağlanır. İlk olarak, alkoksiaminler Rizzardo ve Solomon'un çalışmalarındaki yola benzer olarak istenilen özellikte başlatıcılar olarak kullanılır. İkinci olarak uygun nitroksil radikalleri ve diazo bileşikleri veya peroksitler kullanılarak alkoksi aminler oluşturulabilir. Bu durumda, başlatıcının bozunması ile oluşan radikalleri tutmak için kullanılan radikal tutucunun konsantrasyonunun fazla

olması önemlidir. Üçüncü olarak ısısal olarak kendiliğinden başlayan polimerizasyonda nitroksil radikallerin kullanılmasıyla da alkoksiaminler oluşturulur [41,42-45]. Ancak TEMPO ortamlı sistem yalnızca stiren kopolimerizasyonu için etkindir. (Metil) akrilatlar ve diğer polar monomerlerin polimerizasyonunda etkin olarak kullanılamamaktadır. Nitroksitler karbon merkezli radikallerle kontrollü dağılım hızlarında reaksiyon verirler ve reaksiyon hızları çözücünün viskozitesinden etkilenir. Oksijen merkezli radikaller bu yöntemle verimli olarak iştirak etmezler.

Georges ve arkadaşları TEMPO varlığında stiren polimerizasyonu yöntemi ile istenilen özellikte ve düşük polidispersiteye sahip polimerler sentezlemişlerdir [46,47,35,48-50]. TEMPO varlığında stiren polimerizasyonu mekanizması ile ilgili çalışmalar sonucunda aşağıda belirtilen sonuçlara ulaşılmıştır:

a) Polimerizasyon hızı ilk sırada monomer olmak üzere TEMPO / alkoksiamin konsantrasyonuna bağlıdır.

b) Molekül ağırlığı dönüşüm ile lineer olarak artar ve 20.000-30.000'e kadar iyi kontrol sağlanabilir.

c) Polidispersite genellikle dönüşümle birlikte azalır. Fakat molekül ağırlığı ve dönüşüme bağlı olarak sonra artabilir. Bununla birlikte polidispersite $M_w/M_n=1.3$ 'ün altındadır.

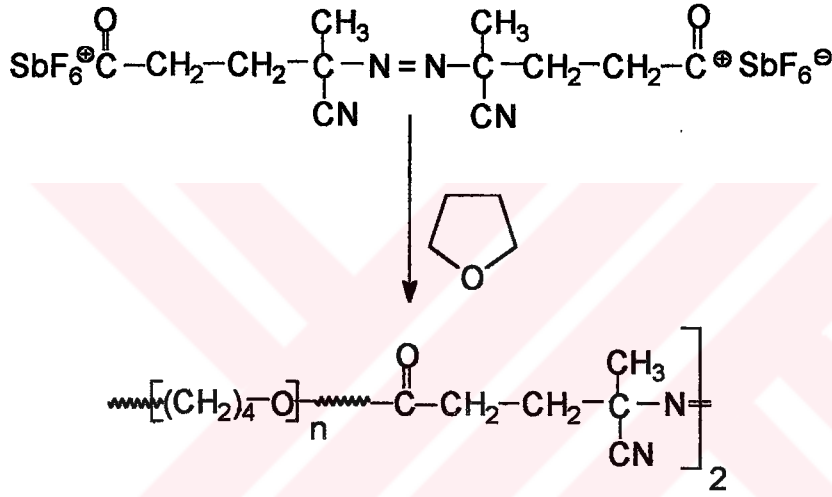
d) Polimerizasyon boyunca ortamdaki TEMPO konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonunun % 0.1-1'i kadardır [51,52].

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

artmasıyla polimerlerin molekül ağırlığı artar. Yüksek dönüşümlerde polidispersite dar olarak korunmuştur.

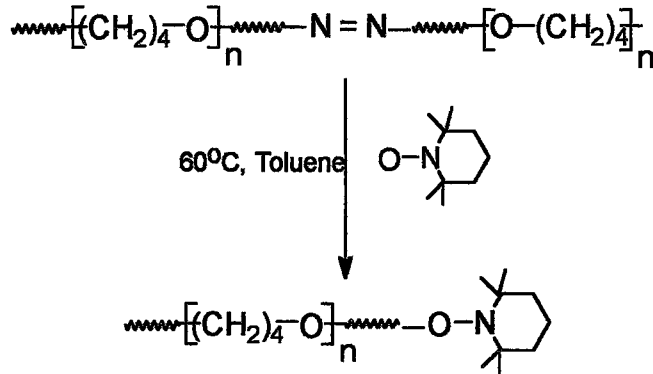
Yakın zamanda laboratuvarımızda yapılan bir çalışmada yaşayan kationik polimerizasyon ve kararlı radikal ortamda polimerizasyon yöntemlerinin birleştirilmesi ile stiren ve tetrahidrofuranın blok kopolimerleri hazırlanmıştır. Bu transformasyon için önce azo bağına sahip politetrahidrofuran kationik polimerizasyon yöntemi ile sentez edilmiştir [54].

(2.81)



Azobağına sahip politetrahidrofuran TEMPO varlığında ısıtıldığında TEMPO uç grubuna sahip polimerik başlatıcı elde edilmiştir.

(2.82)



karbonil grupları ile aktive edilmiş makrobaşlatıcılar ve halojenlenmiş başlatıcıların fonksiyonel kullanımını sağlar.

ATRP ile polimerleşen monomerlerin molekül ağırlığı $\Delta P_n = \Delta M / [I_0]$, $1.04 < M_w / M_n < 1.5$ tanımına uyar. Diğer bir önemli noktada ATRP'nin polimer zincirinin kontrolünü sağlamasıdır.

Sonuç polimerin özellikleri ve kontrolü, büyüyen zincir radikal konsantrasyonuna ilerleme ve geridönüşüm aşamalarının bağlı hızlarına bağlıdır. Büyüyen radikallerin düşük sabit konsantrasyonu, reaksiyon denklemini yaşayan sistemin bir göstergesidir. Eğer geridönüşüm prosesi çok yavaş veya hiç yoksa ATRP bilinen redoks başlatılmış radikal polimerizasyonu haline dönüşür. Her ilerleme aşamasında bir veya birkaç monomer ünitesinin katılması istenir. Katalizör büyüyen zincirle reaksiyona girmediği için ATRP hem homojen (4,4'-di (5-nonil) -2,2'-bipiridin) - diNbipy) hem de heterojen sistemin her ikisinde de benzer davranış gösterir [55,56]. Yavaş geridönüşüm ve deaktivatör konsantrasyonunun düşük olmasından dolayı heterojen sistemde daha yüksek polidispersite bulunmuştur. Buna rağmen iki sistem arasındaki fark fazla değildir. Örneğin; Stirenin 100°C 'deki bulk polimerizasyonunda 0.5 mol% CuBr / 2dNbipy kullanıldığı homojen sistemde $M_w / M_n = 1.1$ iken, 0.5 mol % CuBr / 2dNbipy kullanıldığında ulaşılan heterojen sistemde $M_w / M_n = 1.3$ bulunmuştur. Homojen katalitik sistemle gerçekleştirilen polimerizasyonun kinetik çalışmaları daha memnun edici sonuçlar sağlamıştır.

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

Alkil halojenlerin etkisi

Alkil halojenürün alkil grup yapısı büyüyen zincirin çoğalması için monomere yakın olmalıdır [62]. Polimerik alkil halojenürler graft ve blok kopolimer eldesi için kullanılabilir. Bromür ve klorürler bu amaç için oldukça uygundur.

Florür oldukça güçlü bağ yapar. İyodür ise iyi ayrılan bir grup olmasına rağmen yan reaksiyonlara sebep olur.

Geçiş metal tuzlarının ve ligandlarının etkisi

Genel olarak ligandlar ATRP yönteminde 3 etkiye sahiptir. Katalitik sistemi çözebilirler, redoks etkileri vardır ve seçici kontrollüdür. Nonil grupları gibi elektron verici sübstitientler içeren iki bipiridin ligandı ile bakır en aktif sistemdir.

Deaktivatörlerin etkisi

Cu (II) kompleksi atom transferi büyüyen radikali etkisiz hale getirdikten sonra oluşur. Deaktivatörlerin sonuç polimerin polidispersitesi ve polimerizasyon hız oranını azaltır. Aynı zamanda yan reaksiyona sebep olabilir. Bu yüzden, deaktivatörlerin yapısı ve miktarının kontrolü son derece önemlidir.

Çözücü etkisi

ATRP farklı polarite de solventler için başarılı olarak kullanılabilir. Çözücü seçimi için önemli bir faktor katalitik sistem ile etkileşimi ve zincir transfer reaksiyonlarında dağılımın mümkün olmasıdır. Polimerizasyon hızı çözücü içeren sistemlerde azalır.

Sıcaklık ve reaksiyon zamanı

Sıcaklıkla denge sabitindeki ve ilerleme hız sabitindeki artmadan dolayı polimerizasyon hızı artar [62]. Polimerizasyon kontrolü yüksek sıcaklıklarda başarılıdır. Diğer taraftan yüksek sıcaklıklarda transfer ve yan reaksiyonlar daha etkili hale gelir. Bu yüzden fonksiyonellik ve moleküler ağırlık gibi istenen özellikte polimere bağlı olarak her sistem için uygun koşullar saptanmalıdır.

Makromoleküler yapılanmada ATRP'li uygulamalar

Homopolimerlerin yanında düz, alternatif ve gradient kopolimerler ATRP ile hazırlanabilir [63-65].

ATRP'de bütün zincirler aynı miktar monomer içermesine rağmen serbest radikal polimerizasyonda monomerlerin miktarı zincirden zincire değişir. ATRP'de monomerlerin düzenlenmesindeki değişim, polimer zincirinin düzenlenmesindeki değişim ile sonuçlanır. Monomer kompozisyonundaki yavaş değişim ile gradient kopolimerler hazırlanabilir.

ATRP blok kopolimer sentezine de uygulanmıştır [63]. Hem sıralı monomer ilavesi hem de iki basamak yöntemleri kullanılmıştır. İlk monomer harlandıktan sonra reaksiyon ortamına ikinci monomer katılır. Daha sonraki durumda ilk monomer saflaştırma ve izolasyondan sonra, ikinci monomerin polimerizasyonu için makrobaşlatıcı olarak kullanılır.

ATRP metodu ile monomer ve başlatıcıların uygun düzenlenmesi ile dallanmış, aşı ve tarak polimerler de hazırlanabilir.

Sonuç olarak ATRP, yüksek derecede kontrol ile geniş çaplı monomerlerin polimerleştirildiği güçlü bir polimerizasyon sistemidir. Ayrıca reaksiyon koşulları kolaydır ve çeşitli makromoleküler yapılanma basit bir polimerizasyon sistemi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilir.

2.3 DÖNÜŞÜM (TRANSFORMASYON) REAKSİYONLARI

Tek tip aktif merkeze sahip türlerin kullanılması ile farklı kopolimer sentezindeki sınırlamalardan dolayı Richards dönüşüm mekanizmasını geliştirmiştir [66a,66b].

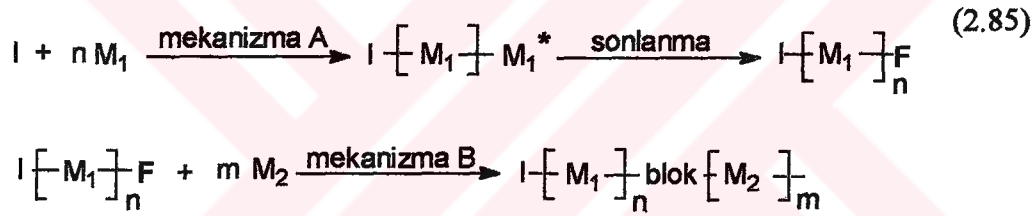
Dönüşüm reaksiyonları iki veya daha fazla polimerizasyon mekanizmasının sıralı olarak birleştirilmesinden oluşur [66,67]. Bu yöntem farklı aktif merkeze

sahip ilerleyen türler içerir ve monomerlerin farklı şekilde düzenlenmesine olanak sağlar [68,69].

Şekil (2.85)'de gösterildiği gibi ;

Polimerizasyonu başlatabilecek bir fonksiyonel grup F (başlama veya sonlanma aşamasında fonksiyonlandırılan) içeren polimerler üretmek için 1 no'lu monomer A mekanizması ile polimerleştirilir. F fonksiyonel grubuna sahip bu polimer farklı bir mekanizma olan mekanizma B ile polimerizasyonu başlatma yeteneğine sahiptir.

Dönüşüm yoluyla farklı iki tür polimer mekanizması birleştirilerek tek mekanizma ile hazırlanamayan blok ve graft kopolimer sentezi gerçekleştirilir.



Son yıllarda anyonik, katyonik ve serbest radikal mekanizmaları arasında dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleştirildiği birçok çalışma yapılmıştır. Konumuzla ilgisinden dolayı sadece katyonik mekanizmadan, radikalik mekanizmaya dönüşüm yönteminden bahsedilecektir.

2.3.1 Katyonik Mekanizmadan Radikalik Mekanizmaya Dönüşüm

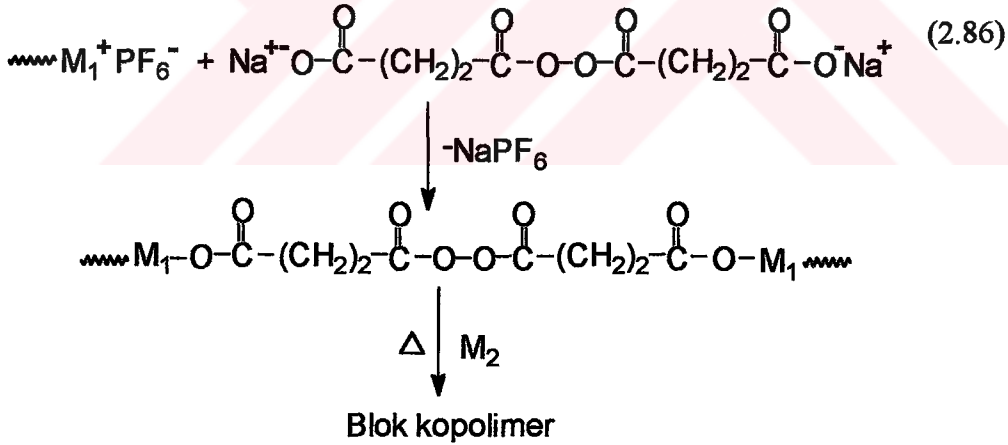
Katyondan radikale dönüşen reaksiyonlar son zamanlarda, vinil eterleri, stiren ve izobütleni içeren yaşayan katyonik polimerizasyon sistemlerinin geliştirilmesi ile önem kazanmıştır.

Bu yöntem az miktarlardaki aktif karbonyum iyonları ile büyük miktarda deaktif kovalent türler yada deaktif onyum iyonları arasındaki hızlı bir denge oluşumuna dayanmaktadır.

Son yıllara kadar, makrobaşlatıcıların hazırlanmasında her bir polimer zincirinin fonksiyonel grup içerebilmesi için gerekli olan yaşayan polimerizasyon koşullarına tam anlamıyla THF polimerizasyonu uygunluk göstermiştir. Bu yüzden bugüne kadar rapor edilmiş katyondan radikale dönüşüm mekanizmasının çoğunda katyonik segment olarak poliTHF alınmıştır.

Bu tip dönüşüm mekanizmasına ilk örnek, peroksit gibi radikal polimerizasyon başlatıcısının pTHF zincirlerinin merkezinde oluşturulmasıdır. Bilindiği gibi bu polimer ısıtıldığı zaman iki radikalik polimer zinciri verir.

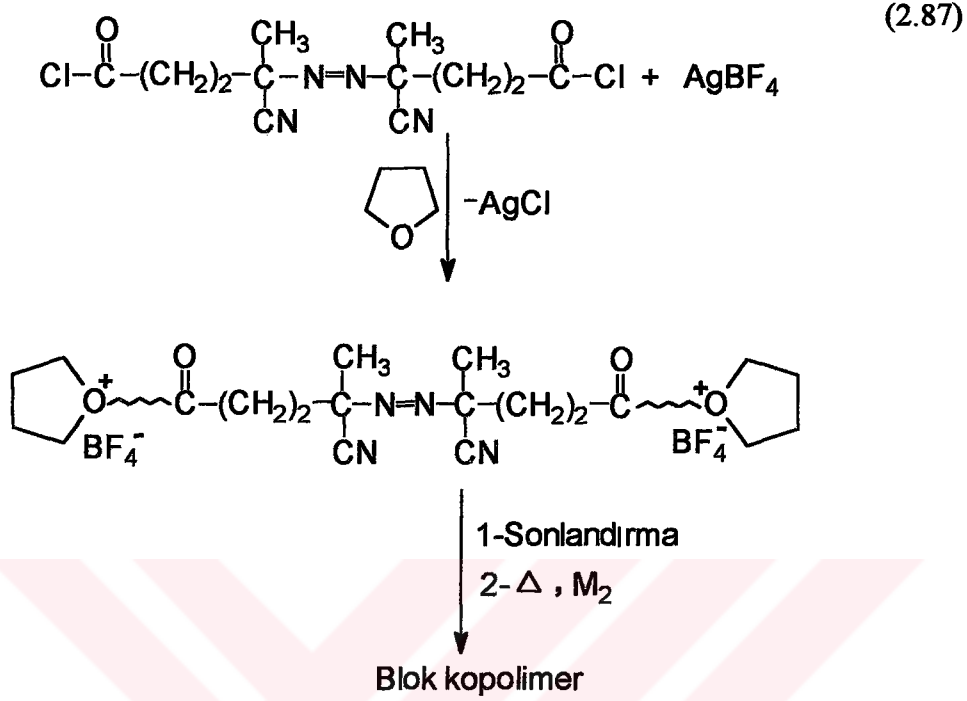
Burgess [70], yaşayan pTHF zincirinin süksinik asit peroksitin sodyum tuzu ile sonlandırma reaksiyonunun peroksi uç grup içeren pTHF verdiğini rapor etmiştir. Bu polimerler, AB ve ABA tipi blok kopolimer sentezi için uygun monomerlerin polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmıştır.



Bu konudaki en son gelişme, fonksiyonel azo başlatıcıların kullanılması ile gerçekleştirilmiştir.

Yağcı [71,72], THF'in nükleofilik iyon içermeyen gümüş tuzu varlığında 4,4'azobis(siyanopentaklorür) ile başlatılan katyonik ik halka açılma polimerizasyonu ile, zincir ortasında azo grubu içeren pTHF sentez etmiştir. Spektroskopik çalışmalar, bu yöntemle elde edilen polimerlerin, zincir başına

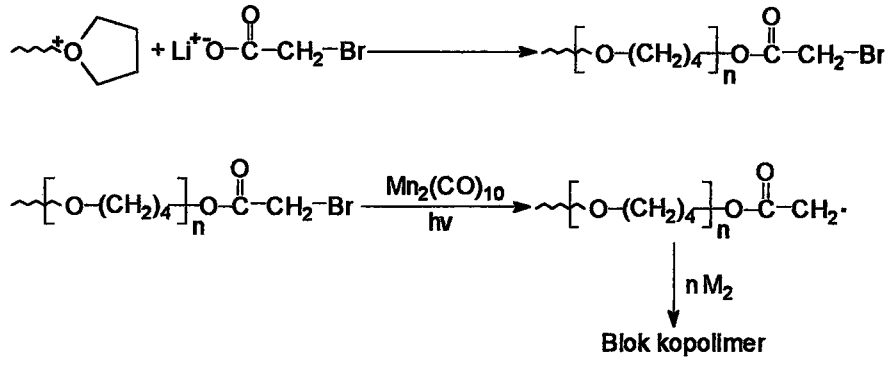
bir azo grubu içerdiğini göstermiştir. Azo grubu içeren pTHF, daha sonra stirenin kopolimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır.



Ayrıca CBr_3 gibi fotoaktif uç gruplar, lineer blok kopolimerlerin sentezinde serbest radikal kaynağı olarak kullanılabilirler.

Bu yaklaşım, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ veya $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ gibi bir metal-karbonil bileşiğin görünür bölgede kromofor grup gibi davrandığı sistemlerle ilgilidir. Bu yöntemde [73], bromasetik asidin sodyum tuzu ile sonlandırılan pTHF'in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ varlığında aydınlatılmasıyla oluşan makroradikal vinil monomerlerin blok kopolimer sentezinde kullanılmıştır.

(2.88)



Bu özel dönüşüm yönteminin en büyük avantajı, ilk adımda yaşayan polimerizasyon sistemini içermesi ve ortamda hiçbir küçük radikalin bulunmamasıdır.



BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

a) Monomerler

Sikloheksen oksit (CHO)

Kalsiyum hidrür (CaH_2) üzerinden fraksiyonlu destilasyon yapıldı ve buzdolabında 0°C 'de saklandı (k.n= $131-133^\circ\text{C} / 760 \text{ mmHg}$).

Stiren

İnhibitörü ayırmak için stiren NaOH ile yıkandı. Daha sonra monomer doğrudan su ile yıkanarak kalsiyum klorür (CaCl_2) ile kurutuldu ve vakum destilasyon yöntemi ile temizlendi (k.n. $145.2^\circ\text{C} / 760 \text{ mm Hg}$, $50^\circ\text{C} / 25 \text{ mm Hg}$).

b) Çözücüler

Diklormetan (CH_2Cl_2)

Merck firmasından sağlandı. Asit faz renksizleşinceye kadar seyreltik asit (H_2SO_4) ile ekstrakte edildi. Daha sonra sırasıyla destile su %5'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ve tekrar destile su ile yıkandı. Kalsiyum klorür ile yapılan ön kurutma işleminden sonra vakumda damıtılarak orta fraksiyon (k.n. 40°C) alındı. 4-A moleküler elek üzerinde ışıktan korunarak saklandı.

Metanol

Destile edilerek kullanıldı.

c) Başlatıcılar ve Fotouyarıcılar**N-Etoksi-2-Metilpiridinyum Hekzaflorofosfat ($EMP^+PF_6^-$)**

Bu tuzun hazırlanmasında, Reichardt [73] tarafından geliştirilen genel yöntem izlendi. Bu amaçla, 2-Metilpiridin N-oksit uygun çözücüde çözülerek belli miktarda trietiloksonyum hekzaflorofosfat ile belli bir süre geri soğutma işlemi uygulanır. Bu aşamadan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulur. Kristal madde etanol çözeltisinden tekrar kristallendirilir (e.n. $89^{\circ}C$; verim: %35).

Difenil iyodonyum tuzu ($Ph_2I^+PF_6^-$)

Bu tuzun hazırlanmasında da Crivello tarafından yapılmış olan genel yöntem izlendi [74].

Antrasen

Aldrich firmasından temin edildi.

d) Diğer kimyasallar**2,2,6,6-tetrametil-1-piperidini-1-oksi (TEMPO)**

Aldrich firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

3.2. KULLANILAN ALETLER

Işık Kaynağı

Fotopolimerizasyonu gerçekleştirmek için AMKO LPS 210 model monokromatör kullanılmıştır.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Elde edilen polimerlerin ağırlık ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının ölçülmesi amacıyla kullanıldı. Polimerlerin jel geçirgenlik kromatografileri GPC Knauer M 64 aleti kullanılarak polistiren standartlara göre kalibre edilmiş conventional kolon yardımıyla saptandı. Çözücü olarak akış hızı 25⁰C'de 1 ml/dakika şeklinde ayarlanmış tetrahidrofur kullanıldı.

Ultraviolet-Visible Spektrofotometre (UV)

PERKIN-ELMER Lambda 2 spektrofotometresi kullanıldı. Çözücü olarak diklormetan kullanıldı.

Proton-Nükleer Manyetik Resonans Spektrofotometresi (NMR)

¹H-NMR spektrumu, standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak dötorokloroform (CDCl₃) kullanılarak 250 MHz Bruker spektrometresinde alındı.

Infrared Spektrofotometre (IR)

Infrared ölçümleri için MATTSON model 1000 FT/IR spektrofotometresi kullanıldı

3.3 KULLANILAN TEKNİKLER VE POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.3.1 Fotopolimerizasyon Yöntemi ile Alkoksiamin Fonksiyonlu Polisikloheksen Oksit Sentezi

$5 \cdot 10^{-3}$ mol/lt antrasen (fotouyarıcı), $7 \cdot 10^{-3}$ mol/lt $EMP^+PF_6^-$ (veya $Ph_2I^+PF_6^-$), $2 \cdot 10^{-2}$ mol/lt TEMPO, 6.58 mol/lt sikloheksen oksit, 0.5 ml CH_2Cl_2 içeren karışım pyrex tüplere konularak azot gazından geçirildi. Bu sistemde azot gazı önce moleküler elekten, sonra P_2O_5 ve ardından silikajel kolonundan geçirilmek suretiyle kurutularak reaksiyon tüplerine ulaştırıldı. Işık kaynağı olarak monokromotor kullanıldı. Dalga boyu 350 nm'ye ayarlanarak sikloheksen oksitin katyonik polimerizasyonu gerçekleştirildi. Belli sürelerde aydınlatma sonucunda elde edilen polimerler metanolde çöktürüldü ve vakumda 24 saat kurutuldu. Tartılarak yüzde dönüşüm hesaplandı.

Yüzde dönüşüm

Yüzde dönüşüm, elde edilen polimerin ağırlığının (W), başlangıçta alınan monomerin ağırlığına (M) oranı olarak aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = (W/M) * 100$$

3.3.2 Blok Kopolimer Sentezi

Alkoksiamin uçlu prepolimer, stiren ve tempo karışımı tüplere konuldu. Karışımdan azot gazı geçirilerek oksijenden arındırıldı. Tüpler 125 °C'ye ayarlanmış silikon banyosuna yerleştirildi. Değişik süreler sonunda oluşan polimerler metanolde çöktürüldü. Süzülen polimerler oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu. Yüzde dönüşüm hesaplandı.

3.4 ANALİZ

GPC kromatografileri, KNAUER GPC conventional kolon yardımıyla elde edildi. Çözücü olarak akış hızı 25 °C'de 1ml/dakika şeklinde ayarlanmış

politetrahidrofuran kullanıldı. Rapor edilen eğriler IR ve UV ile elde edildi. H-NMR spektrumu, tetrametilsilan standart alınarak CDCl_3 çözeltilisinde 250 MHz BRUKER spektrometresi kullanılarak rapor edildi. UV spektrumu PERKIN-ELMER spektrofotometre ile rapor edildi. IR spektrumu da MATTSON 1000 FT/IR spektrometresi yardımıyla elde edildi.

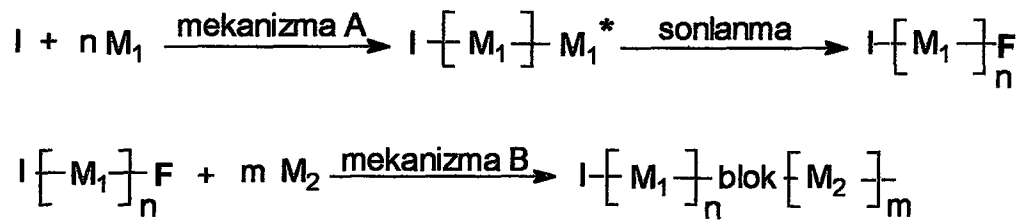


BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Blok kopolimerlerin sentezinde çok çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bir çok metodun araştırılması sonucu, dönüşüm reaksiyonlarının çok geniş aralıkta monomer kombinasyonları için çok uygun bir yol olduğu bulunmuştur.

Dönüşüm reaksiyonları iki veya daha fazla polimerizasyon mekanizmasının sıralı olarak birleştirilmesinden oluşur. Bu yöntem farklı aktif merkezlere sahip polimerizasyon sistemlerinin geliştirilmesine ve monomerlerin farklı şekilde düzenlenmesine olanak sağlar. Polimerizasyonu başlatabilecek bir fonksiyonel grup F (başlama veya sonlanma aşamasında fonksiyonlandırılan) içeren polimerler üretmek için monomer 1, A mekanizması ile polimerleştirilir. F fonksiyonel grubuna sahip bu polimer, farklı bir mekanizma olan B ile polimerizasyonu başlatma yeteneğine sahiptir (Şekil 4.1)

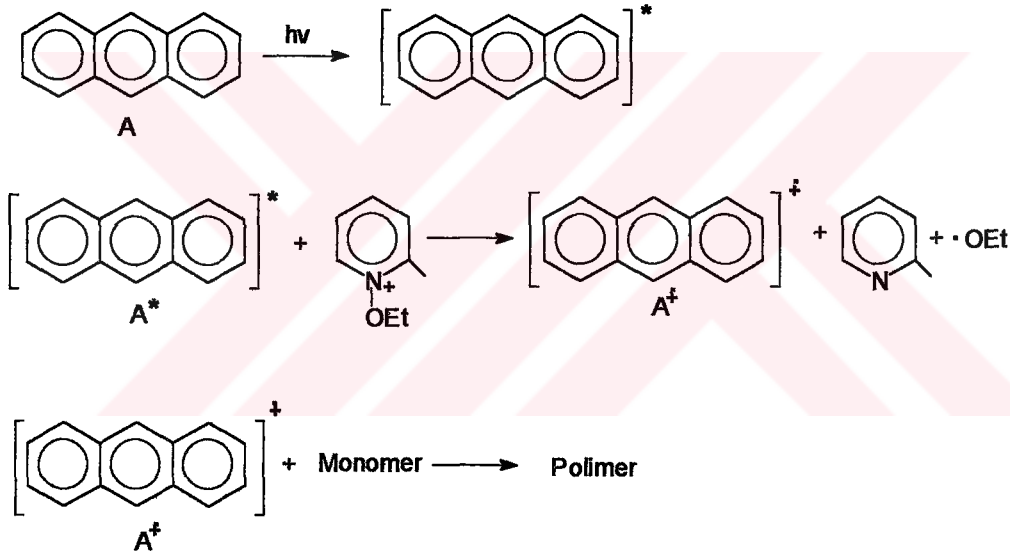


Şekil 4.1 Dönüşüm reaksiyonları

Blok kopolimerlerde dönüşüm reaksiyonlarının kullanımı ile ilgili bir çok örnek bulunmaktadır.

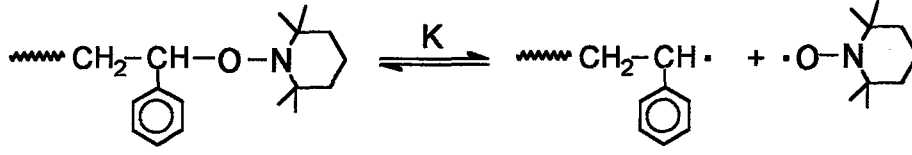
N-alkoksi piridinyum tuzları, n-bütül vinil eter gibi vinil eterlerin ve sikloheksen oksit gibi halkalı eterlerin katyonik polimerizasyonu için kullanılan etkin başlatıcılardır. N-alkoksi piridinyum tuzlarının fotoaktiviteleri fotouyarıcılar, yük transfer kompleksleri ve serbest radikal kaynaklarının kullanımı ile daha geniş bir dalga boyu aralığına ayarlanabilir.

Fotouyarılmış katyonik polimerizasyon başlatıcı sistemlerin ışığa duyarlılığını daha yüksek dalga boylarına çeken bir yöntemdir. Bu yöntemde fenotiazin, perilen ve antrasen gibi başlatıcılar ışığı absorblarlar ve piridinyum tuzunu etkinleştirirler. Elektron transfer mekanizması antrasen olduğu durumda aşağıda gösterildiği gibidir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 $EMP^+PF_6^-$ varlığında sikloheksen oksitin polimerizasyonunu başlatmada fotouyarıcı olarak antrasenin rolü.

‘Yaşayan’ kararlı serbest radikal polimerizasyonu son zamanlarda artan bir ilgi alanı olmuştur. Bu tip polimerizasyon 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-1-oksi (TEMPO) gibi kararlı serbest radikal (SFR), büyüyen radikalın geri dönüşümlü sonlanması şeklinde gerçekleşir.



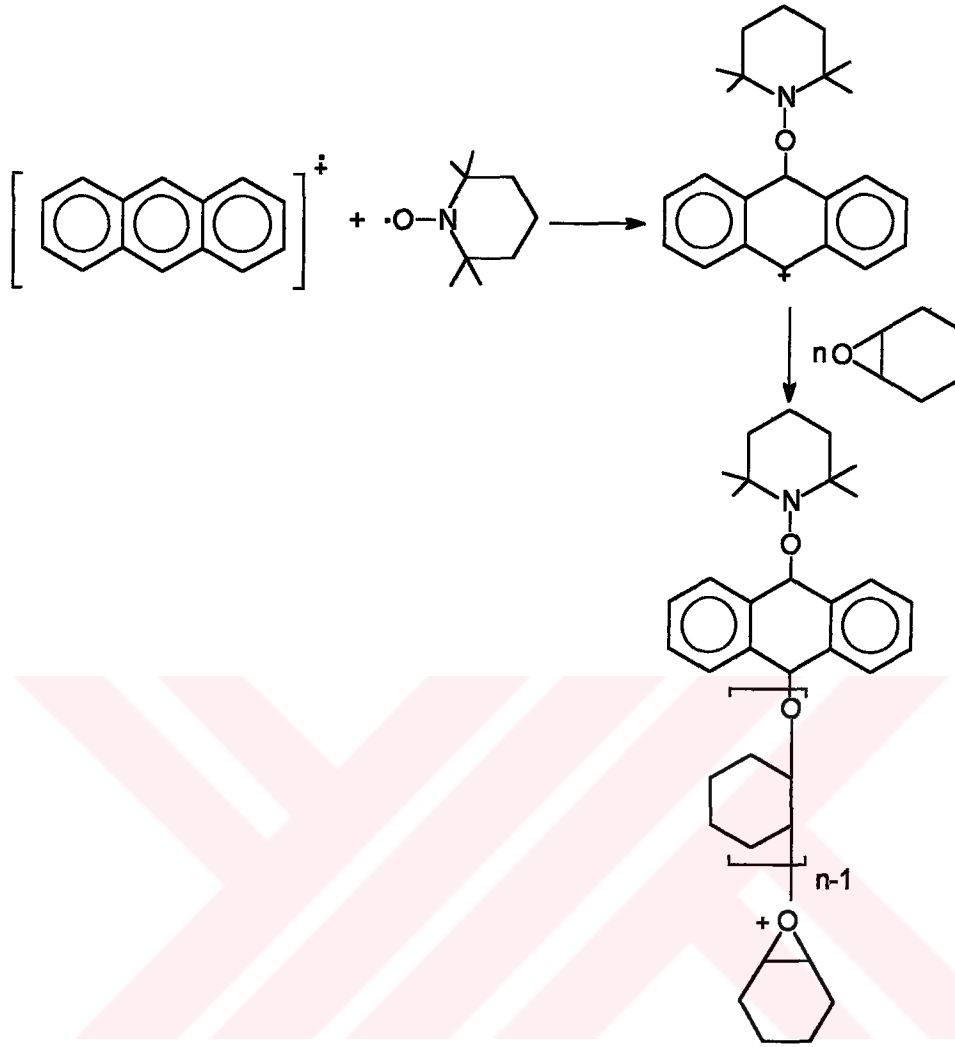
Şekil 4.3 Polimerik radikalin kararlı serbest radikal ile aktif hale getirilmesi ve sonlanması

Çalışmamızda, kararlı serbest radikal polimerizasyonu ve fotouyarılmış katyonik polimerizasyon ile stiren ve sikloheksen oksitin blok kopolimeri sentez edilmiştir.

İlk aşamada, sikloheksen oksitin fotouyarılmış katyonik polimerizasyonu TEMPO varlığında, antrasen ve iki farklı onyum tuzu (N-etoksi-2-metil-piridinyum-hekzaflorofosfat ($EMP^+PF_6^-$), difenil iyodonyum hekzaflorofosfat ($Ph_2I^+PF_6^-$)) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu sistemdeki başlama mekanizmasını aydınlatmak için antrasen uçlu politetrahydrofuran kullanılmıştır [75]. Bu çalışmada blok kopolimerin oluşumu UV spektral analizleri ile açığa çıkarılmıştır. Antrasen radikal katyonu EMP[•] radikallerinin bozunması sonucu oluşan etoksi radikalleri ile reaksiyona girer.

Fotouyarılmış polimerizasyonda TEMPO kullanımı ile alkoksi amin uç fonksiyonlu polisikloheksen oksit sentez edilmiş olur. Antrasen ve onyum tuzları arasındaki elektron transferi antrasen radikal katyonunu oluşturur. Oluşan antrasen radikal katyonları nitroksit radikalleri ile kolayca kapanır. Böylece alkoksi amin fonksiyonlu dihidroantiril katyonları sikloheksen oksitin katyonik polimerizasyonunu başlatabilir.



Şekil 4.4 TEMPO varlığında sikloheksen oksit'in katyonik polimerizasyonu

Tablo 4.1 TEMPO varlığında sikloheksen oksitin fotouyarılmış katyonik polimerizasyonu^a

KOD	EMP ⁺ PF ₆ ⁻ ×10 ⁺³ (mol/lt)	Ph ₂ I ⁺ PF ₆ ⁻ ×10 ⁺³ (mol/lt)	t (dak.)	Karanlık t (saat)	C (%)	Mn ^b ×10 ⁻³	M _w /M _n
PCHO1	7	–	90	–	10.3	3.2	1.5
PCHO2	7	–	180	–	16	2.9	2.5
PCHO3	–	7	90	–	17.5	3.1	2.6
PCHO4	7	–	90	24	42	3.5	1.6

^a[Antrasen] = 5×10⁻³ mol/lt
 [TEMPO] = 2×10⁻² mol/lt
 [Sikloheksen oksit] = 6.58 mol/lt
 λ = 350 nm

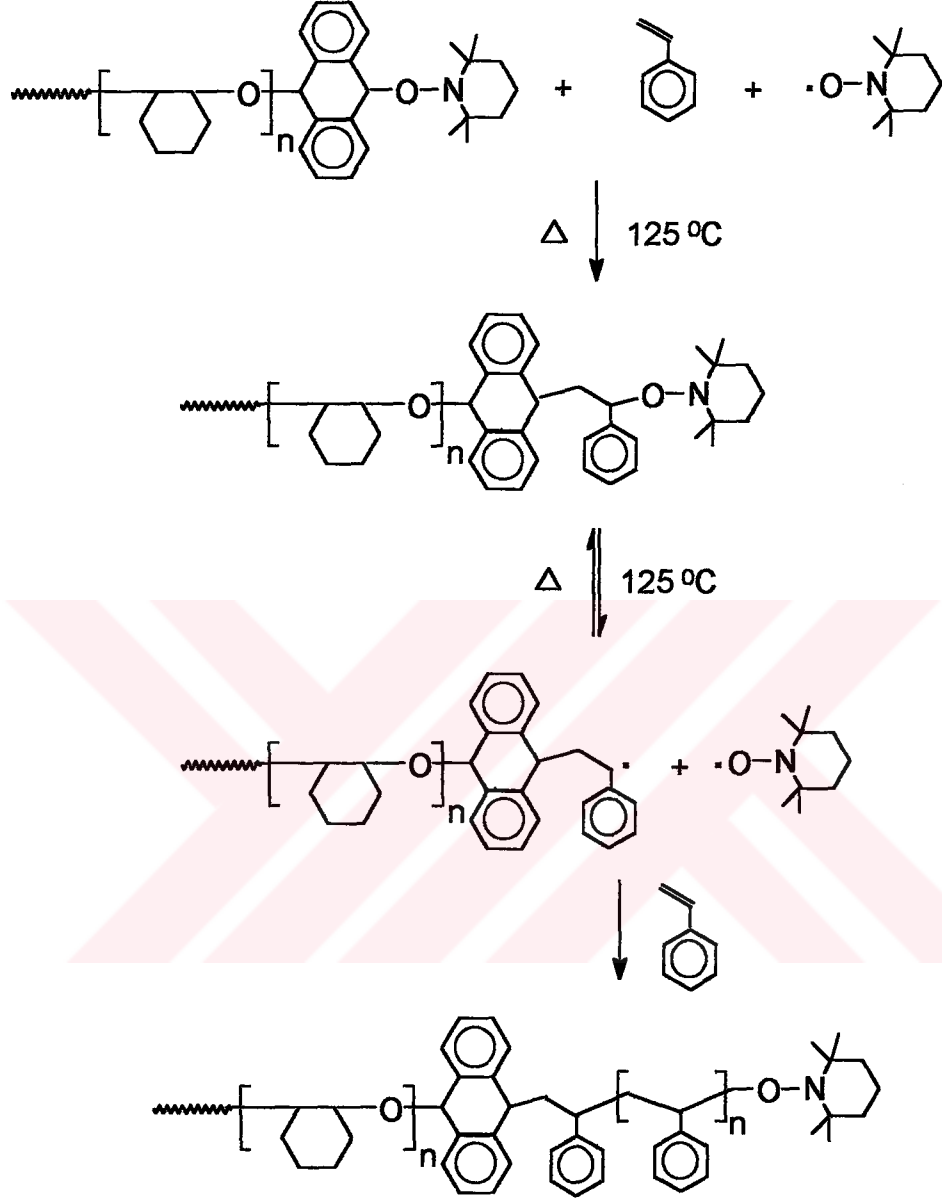
Çözücü = 0.5 ml diklor metan (CH₂Cl₂)

^b Jel geçirgenlik kromatografisi ile saptanan sayıca ortalama molekül ağırlığı.

Ph₂I⁺PF₆⁻ tuzları ile polimer dönüşümü daha fazla olmuştur. Bu onların iyi bir elektron verici olarak rol oynadığını gösterir. Difenil iyodonyum iyonlarının varlığında elde edilen redüksiyon potansiyeli termodinamik olarak daha iyi sonuçlar vermiştir ($E_{red}^{1/2}(\text{Ph}_2\text{I}^+) = -0.2 \text{ V}$, $E_{red}^{1/2}(\text{EMP}^+\text{PF}_6^-) = -0.7 \text{ V}$). Bu da difenil iyodonyum tuzunun başlatıcı olarak uygunluğunu yansıtmaktadır.

Çalışmamızın ikinci aşamasında kararlı serbest radikal polimerizasyon yöntemi uygulanmıştır. Buna göre alkoksi amin uçlu (TEMPO sonlu) polimerler stirenin blok kopolimerlerini hazırlamak için SFRP'nin polimerik başlatıcısı olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Blok kopolimerizasyon aşağıdaki mekanizmaya göre yürür ;



Şekil 4.5 TEMPO varlığında sikloheksen oksit ve stirenin kütle blok kopolimerizasyonu

Polisikloheksen oksit kullanılarak stirenin kütle polimerizasyonu 125 °C'de gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2 Stiren ile polisikloheksen oksitin kütle blok kopolimerizasyonu^a

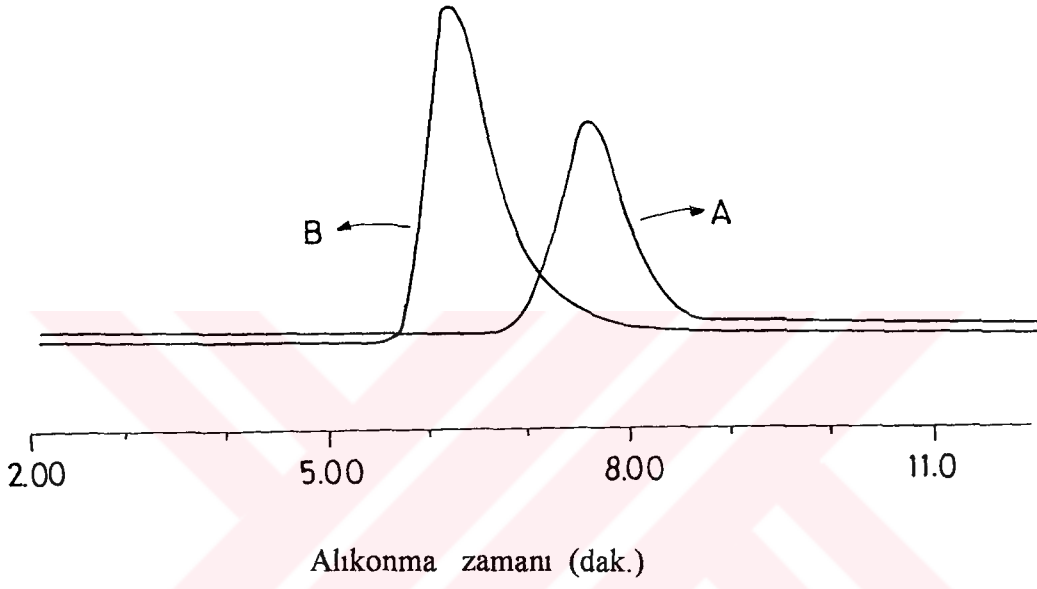
KOD	Prepolimer (g/lt)	[PCHO]/[PSt] $\times 10^{+4}$ (mol/mol)	t (saat)	C (%)	Mn ^b $\times 10^{-3}$	M _w /M _n
PCHO-PS _t 1	(PCHO1) 26	6.3	20	75	40	1.5
PCHO-PS _t 2	(PCHO4) 19	6.3	15	41	22	1.6

^a[Stiren] = 8.73 mol/lt
[Tempo] = 1.65×10^{-3} mol/lt
T= 125 °C

^b Jel geçirgenlik kromatografisi ile bulunan sayıca ortalama molekül ağırlığı

Elde edilen polimerler elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Blok kopolimer ve alkoksi amin uçlu polisikloheksen oksit'in GPC verileri şekil 4.6'da gösterilmektedir. Daha yüksek molekül ağırlığındaki pik blok kopolimere aittir.



Şekil 4.6 Alkoksiamin sonlu polisikloheksen oksit ve stiren blok kopolimerinin Büyüklük Dağılım Kromatografileri

A : Alkoksiamin sonlu prepolimer (PCHO1)

B : Blok kopolimer(PCHO-Pst1)

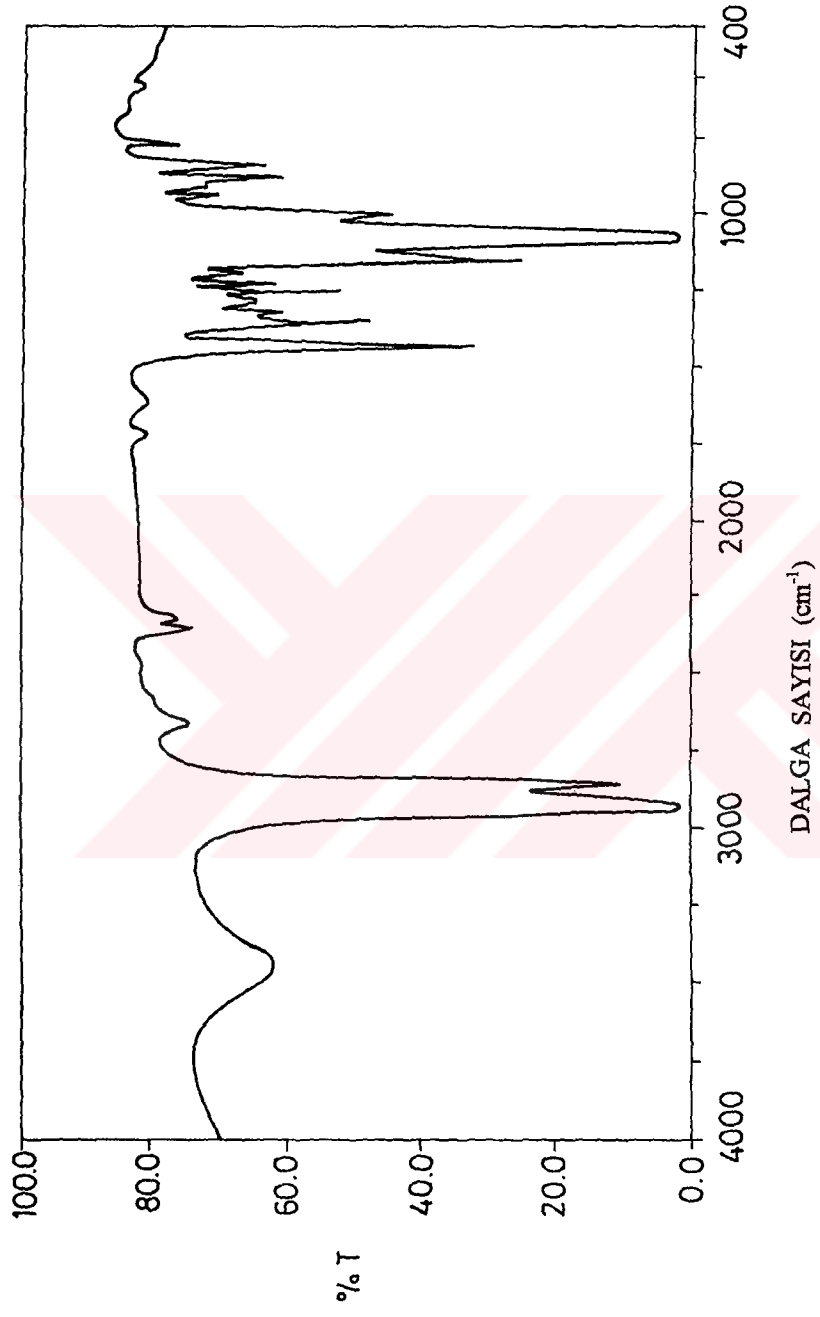
Blok kopolimerin yapısı IR , NMR ve UV spektral yöntemlerle de saptanmıştır.

Şekil 4.7 ve 4.8'den de görüleceği gibi IR spektrumunda PCHO'ye ait eter bandı 1091 cm^{-1} 'de, PSt'ye ait bandda 1600 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

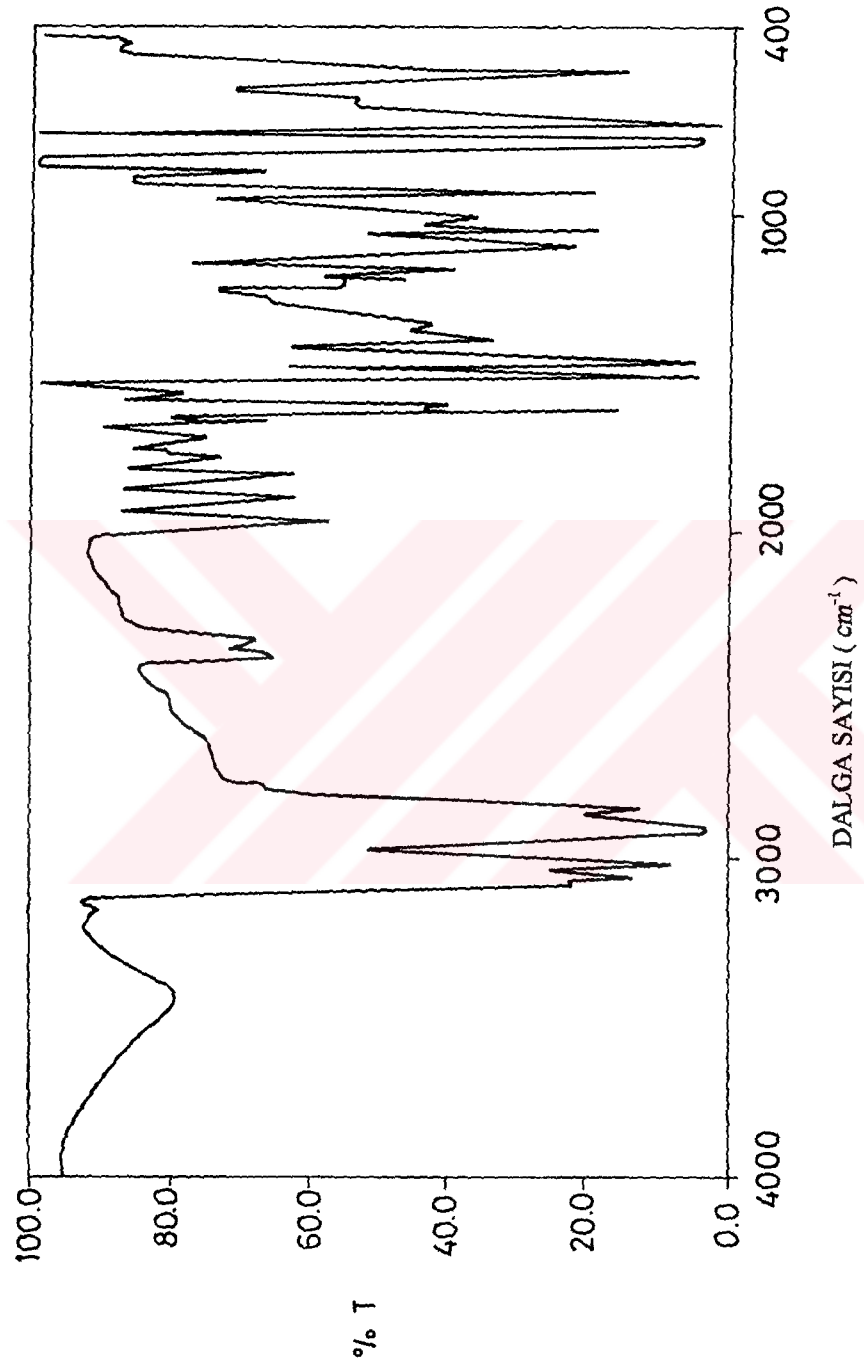
Homopolimer ve blok kopolimerin NMR spektrumu ile ilgili sonuçlar incelendiğinde, metilen grubuna ait pikler CH_2, CH (PSt, PCHO), $0.8\text{-}2.4\text{ ppm}$ civarında, OCH (PCHO) piki $3\text{-}3.6\text{ ppm}$ 'de, fenil (PSt) aromatik halka pikleri de $6.5\text{-}7.2\text{ ppm}$ civarında gözlenmektedir (Şekil 4.9 ve 4.10).

Gerek polisikloheksen oksit'in gerekse blok kopolimerin 350 nm 'nin altında absorpsiyon verdiği ve antrasenin aromatik yapısının bozulduğu UV spektrumu yardımıyla gözlenmiştir. Bu sonuçlar özellikle fotouyarılmış polimerizasyon mekanizmasını doğrulamaktadır.

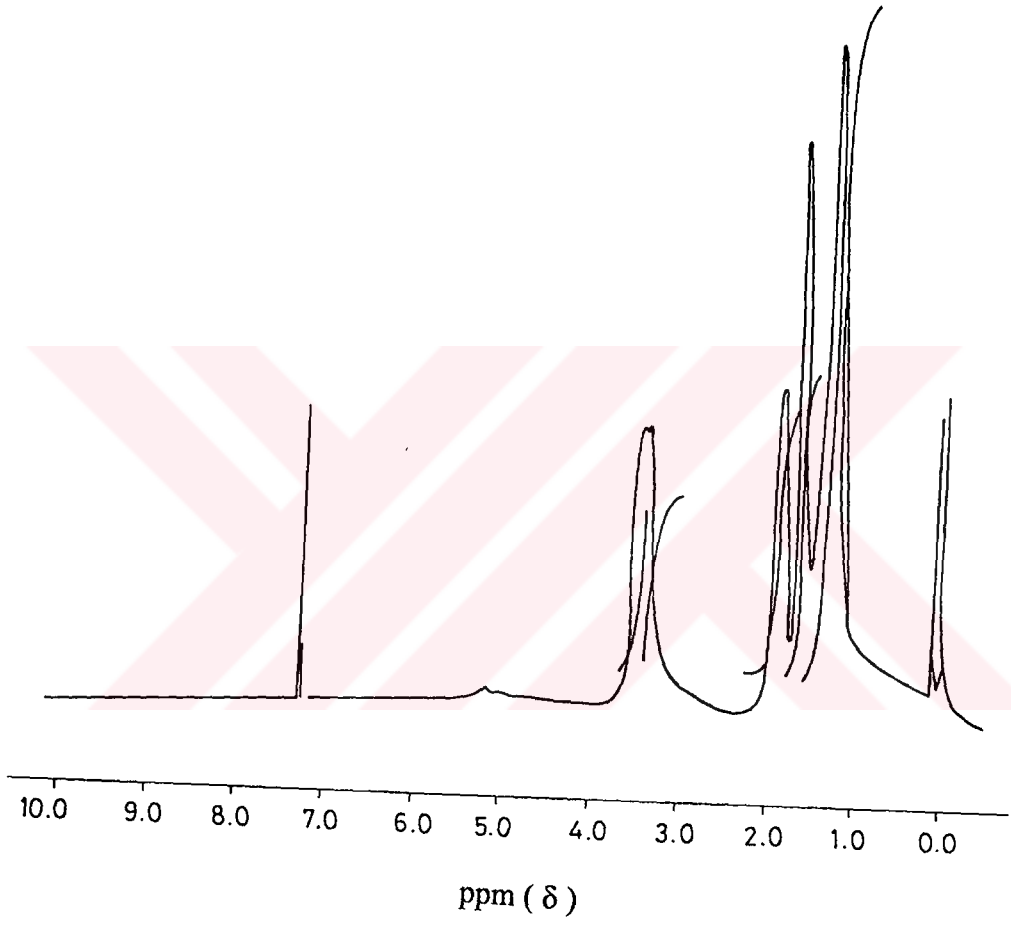
Sonuç olarak, halkalı eter ve stiren monomerleri, iki aşamalı olarak SFRP ve fotouyarılmış katyonik polimerizasyon metodlarını kullanarak blok kopolimerleştirilebilir.



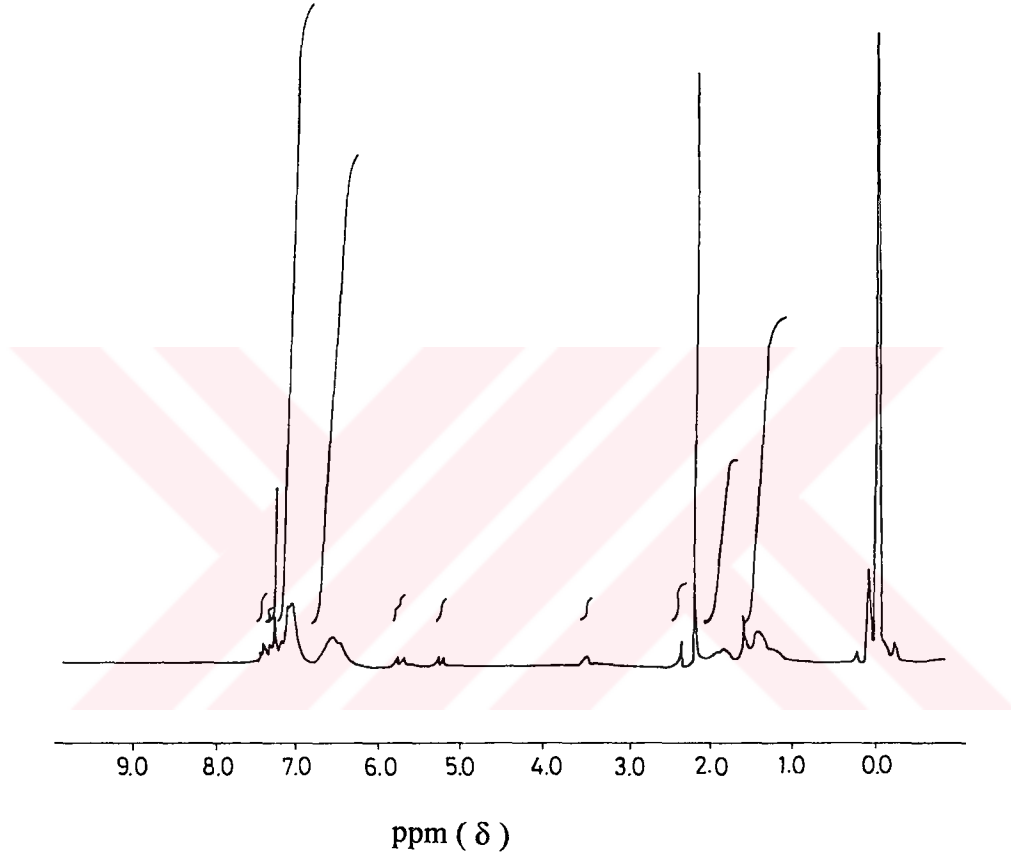
Şekil 4.7 Alkoksiamin sonlu prepolimerin (PCHO1) IR spektrumu



Şekil 4.8 Blok kopolimerin (PCHO-PSt1) IR spektrumu



Şekil 4.9 Alkoksiamin sonlu prepolimerin (PCHO1) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.10 Blok kopolimerin (PCHO-PSt1) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

SONUÇ VE ÖNERİLER

Onyum tuzunun absorbansının fotouyarıcılar varlığında daha uzun dalga boylarına kaydırılabilmesi bu başlatıcı sisteminin pratikte uygulanabilirliğini sağlamıştır.

Farklı polimerizasyon yöntemleri ile blok kopolimer sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Özellikle kontrollü polimerizasyon yönteminin gelişmesi ile bu tür kombinasyonların gerçekleştirilmesi ileri teknolojik malzemelerin sentezinde katkı sağlayacaktır.



KAYNAKLAR

- [1] **LEDWITH, A., SHERRINGTON, D.C.**, Reactivity and Mechanism and Structure in Polymer Chemistry, (Ed, JENKINS, A.D., an LEDWITH, A.), Wiley, London, 9 (1974)
- [2] **EASTHAM, A.M.**, Cationic Polymerization in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers Inc., (1965)
- [3] **PLESCH, P.M.**, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York, (1963)
- [4] **PEPPER, D.C.**, Ionic Polymerization, Quart. Reviews., 8 p 88-121, (1954).
- [5] **ZHU, Q.Q., SCHNABEL, W.**, in press
- [6] **YAĞCI, Y., KORNOWSKI, A., SCHNABEL, W.**, N-Alkoxy Pyridinium and N-Alkoxy Quinolinium Salts as Initiators for Cationic Polymerization, J.Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 30,1987 (1992)
- [7] **YAĞCI, Y., KORNOWSKI, A., MASSONE, A., SCHNABEL, W.**, Pending Pat.Application DE-P 4103906.8, Feb., (1991)
- [8] **YAĞCI, Y., SCHNABEL, W.**, Flash Photolysis Experiments with Pyridinium Salts Regarding the Initiation of Cationic Polymerization, Macromol. Reports, A 30 (Suppl. 3. and 4), 175 (1993)
- [9] **HIZAL, G., YAĞCI, Y., SCHNABEL, W.**, Polymer, 35, 2428 (1994)
- [10] **YAĞCI, Y., SCHNABEL, W.**, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 60, 133 (1992)
- [11] **BAUMANN, H., TIMPE, H. J.**, Z. Chem., 24, 18 (1984)
- [12] **FOUASSIER, J. P., RUHLMANN, D., TAKIMOTO, Y., HARADA, M., KAWABATA, M.**, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 31, 2245 (1993)

- [13] **BOTTCHER, A., HASEBE, K., HIZAL, G., YAĞCI, Y., STELLBERG, P., SCHNABEL, W.**, *Polymer*, 32, 2298 (1991)
- [14] **SATO, T., ABE, M., OTSU, T.**, *Makromol. Chem.* 178, 1267 (1997)
- [15] **STICLER, M., MEYERHOFF, G.**, *Makromol. Chem.* 179, 2729 (1978); 181, 131 (1980)
- [16] **MAYO, F. R.**, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6136 (1953)
- [17] **BURNET, G. M., LOAN, L. D.**, *Trans. Faraday Soc.* 51, 214 (1955)
- [18] **GRAHAM, W. D., GREEN, J. G. PRYOR, W. A.** *J. Org. Chem.*, 44, 907 (1979)
- [19] **BARR, N. J., BENGOUGH, W. I. BEVERIDGE, G., PARK, G. R.** *Eur. Poly. J.*, 14, 245 (1978)
- [20] **OLAJ, O. F. KAUFMAN, H. F., BREITENBACH, J. W.** *Makromol. Chem.*, 178, 2707 (1977); 177, 3065 (1976); **KAUFMAN, H. F.** *Makromol. Chem.* 180, 2649; 2655; 2681 (1979)
- [21] **HIGASHIMURA, T., AOSHIMA, S., SAWAMOTO, M.**, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 13/14, 457 (1988)
- [22] **MISHRA, M. K., OSMAN, A.**, U.S. Patent 4, 908, 421 (1990)
- [23] **MISHRA, M. K., OSMAN, A.**, U.S. Patent 4, 943, 616 (1990)
- [24] **KENNEDY, J. P., MISHRA, M. K.**, U.S. PATENT 4, 929, 683 (1990)
- [25] **KENNEDY, J. P., FAUST, R.**, U.S. Patent 4, 910, 321 (1990)
- [26] **KENNEDY, J. P., IVAN, B.**, *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser, Munich, (1991)
- [27] **DRULINER, J. D.**, *Macromolecules*, 24, 6079 (1991)
- [28] **OTSU, T., YOSHIDO, M.**, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 3, 127 (1982)

- [29] **OTSU, T., YOSHIDO, M., TAZAKI, T.**, Makromol. Chem., Rapid Commun., 3(2), 133 (1982)
- [30] **OTSU, T., KURIYAMA, A.**, Polym. J., 17, 97 (1985)
- [31] **OTSU, T., TAZAKI, T.**, Polym. Bull., 16, 277 (1986)
- [32] **BLEDZKI, A., BRAUN, D., TITZCHKAN**, Makromol. Chem., 184, 745 (1983)
- [33] **CRIVELLO, J. V., CONLON, D. A., LEE, J. L.**, Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 24, 1197 (1986)
- [34] **CRIVELLO, J. V., LEE, J. L., CONLON D.A.**, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 24, 1251 (1986)
- [35] **GEORGES, M. K., VEREGIN, R. P. N., HAMER, G. K.**, Macromolecules, 26, 2987 (1983)
- [36] **GEORGES, M. K., VEREGIN, R. P. N., KAZMAIER, P. K., HAMER, G.K.**, Polym. Mat. Sci. Eng., 68, 6 (1993)
- [37] **MOAD, G., RIZZARDO, E., SOLOMON D. H.**, Polym. Bull., 6, 589 (1982)
- [38] **HALLENSLEBEN, M. L., NIBOWA, T. J., WURM, H.**, Polym. Bull., 24, 59 (1990)
- [39] **SOLOMON, D.H., RIZZARDO, E., CACIOLI, P.**, U.S. Pat. 4,5 81,429 (1985)
- [40] **RIZZARDO, E.**, Chem. 54, 32, Aust (1987)
- [41] **MATYJASZEWSKI, K., GAYNOR, S., GRESZTA, D., MARDARE, D., SHIGEMOTO, T.**, Macromol. Symp. 98, 73 (1985)
- [42] **MATYJASZEWSKI, K., GAYNOR, S., GRESZTA, D., MARDARE, D., SHIGEMOTO, T.** J. Phys. Org. Chem. 8, 306 (1995)
- [43] **MARDARE, D., SHIGEMOTO, T., MATYJASZEWSKI, K.**, Polymer Preprints 35(2), 557 (1994)
- [44] **MARDARE, D., MATYJASZEWSKI, K.**, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 35(1), 778 (1994)

- [45] **MATYJASZEWSKI, K., GAYNOR, S., GRESZTA, D., MARDARE, D., SHIGEMOTO, T., WANG, J. S.,** *Macromol. Symp.* 95, 217 (1995)
- [46] **GEORGES, M. K., VEREGIN, R. P. N., KAZMAIER, P. M., HAMER, G. K.,** *Polym. Mater. Sci. Eng.* 68, 6 (1993)
- [47] **GEORGES, M. K., MOFFAT, K. A., VEREGIN, R. P. N., KAZMAIER, P. M., HAMER, G. K.** *Polym. Mater. Sci. Eng.* 69, 305 (1994)
- [48] **GEORGES, M. K., VEREGIN, R. P. N., KAZMAIER, P. M., HAMER, G. K.,** *Macromolecules* 26, 5316 (1993)
- [49] **GEORGES, M. K., VEREGIN, R. P. N., KAZMAIER, P. M., HAMER, G. K.,** *Trends Polym. Sci.* 2, 66 (1994)
- [50] **GEORGES, M. K., KEE, R. A., VEREGIN, R. P. N., HAMER, G. K., KAZMAIER, P. M.,** *J. Phys. Org. Chem.* 8, 301 (1995)
- [51] **VEREGIN, R. P. N., ODELL, P. G., MICHALAK, L. M., GEORGES, M.K.,** *Macromolecules* 28, 7335 (1995)
- [52] **FUKUDA, T., TERAUCHI, T.** *Chem. Lett.* 4, 293 (1996)
- [53] **HAWKER, C. J., CARTER, K.R., HEDRICK, J. L., VOLKSEN, W.,** *Polym. Prepr.* 36(2), 110 (1995)
- [54] **YAĞCI, Y., BAŞKAN DÜZ, A., ÖNEN, A.,** *Polymer* Vol. 38, 11, pp. 2861-2863 (1997)
- [55] **MATYJASZEWSKI, K., WANG, J. S.,** *Macromolecules* 28, 7901 (1995)
- [56] **PATTEN, T. E., XIA, J., ABERNATHY, T., MATYJASZEWSKI, K.,** *Science* 272, 866 (1996)
- [57] **GRIMAUD, T., MATYJASZEWSKI, K.,** *Macromolecules* submitted.
- [58] **COCA, S., MATYJASZEWSKI, K.,** *Am. Soc., Polym. Preprints* 37(1), 573
- [59] **GRESZTA, D., MATYJASZEWSKI, K.** *Am. Chem. Soc., Polym. Preprints* 37(1), 569

- [60] **BEERS, K. L., GAYNOR, S. G., MATYJASZEWSKI, K.** Am. Chem. Soc., Polym. Preprints 37(1), 571 (1996)
- [61] **GAYNOR, S. G., EDELMAN, S., MATYJASZEWSKI, K.** Macromolecules 29, 1079 (1996)
- [62] **MATYJASZEWSKI, K.**, Am. Chem., Soc., Polym. Preprints, 38(1), 736 (1997)
- [63] **GAYNOR, S. G., MATYJASZEWSKI**, Am. Chem. Soc., Polym. Preprints, 38(1), 758 (1997)
- [64] **AREHART, S. V., GRESZTA, D., MATYJASZEWSKI, K.**, Am. Chem. Soc., Polym. Preprints, 38(1), 705(1997)
- [65] **GREZSTA D., MATYJASZEWSKI**, Am. Chem. Soc., Polym. Preprints, 38(1), 709 (1997)
- [66] a) **RICHARDS, D. H.**, Dev. Polym., 1, 1 (1979)
b) **Br. Polym. J.**, 12, 89 (1980)
- [67] a) **QUIRK, R. P., KINNING; D. J., FETTERS, L. J.**, in Comprehensive Polymer Sci., V 7 (ALLEN G. and BEVINGTON J. C. eds), Pergamon, Oxford, (1989) Chapter 1
b) **REMPPE, P., FRANTA, E., and J. -E. Herz**, Adv. Polym. Sci., 86, 145 (1988)
c) **SCHUE, F.**, in Comprehensive Polymer Sci., Vol 7 (ALLEN, G., and BEVINGTON , eds), Pergamon, Oxford, 1989, Chapter 10
- [68] **ABADIE, M. J. M., RICHARDS D.H.**, Int. Chim., 208, 135 (1980)
- [69] **RICHARDS, D. H.**, ACS. Symp. Ser., 166, 343 (1981)
- [70] **BURGESS, F., THESIS, M. S.**, University of St. Andrews (1976)
- [71] **YAĞCI, Y.**, Polymer Commun., 27, 25 (1985)
- [72] **SERHATLI, I. E., HIZAL, G., YAĞCI, Y.**, Turk. J. Chem., 16, 91 (1992)
- [73] **REICHARDT, C.** Chem. Ber., 99, 1769 (1996)
- [74] **CRIVELLO, J. V., LAM, J.H.W.**, Macromolecules 10, 1037 (1997)

- [75] **DOSSOW, D., ZHU, Q.Q., HIZAL, G., YAĞCI, Y., SCHNABEL, W.**, Polymer vol.37, 13 pp.2821-2826 (1996)



ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında İstanbul'da doğdu. 1991 yılında Kadıköy İmam Hatip Lisesinden mezun oldu. Aynı yıl girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden 1995 yılında mezun oldu.

1995 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümüne Yüksek Lisans öğrencisi olarak kabul edildi. Aynı yıl İngilizce Yüksek Lisans hazırlık sınıfına devam etti. 1996 yılında da yüksek lisans çalışmalarına başladı.

