

**SIVI KRİSTAL BLOK VE GRAFT KOPOLİMER  
SENTEZİNDE YENİ YÖNTEMLER**

100775

**DOKTORA TEZİ**  
**Y. Kim. Yeşim HEPUZER**  
**(50995305012)**

100775

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

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf YAĞCI**

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

**Prof.Dr. İskender YILGÖR (K.Ü.)**

**Prof.Dr. Ahmet GÜL (İ.T.Ü)**

**Doç.Dr. İ. Ersin SERHATLI (İ.T.Ü.)**

**MAYIS 2000**

## ÖNSÖZ

Bu doktora tez çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Organik Kimya Anabilim Dalında Prof. Dr. Yusuf Yağcı danışmanlığında gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam sırasında, beni daima destekleyen ve her konuda bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım tez danışmanım sayın Prof. Dr. Yusuf Yağcı'ya teşekkür ederim.

Doktora çalışmam süresince sağlamış oldukları öğrenim bursu için TÜBİTAK-Bilim Adamı Yetiştirme Grubu'na teşekkür ederim.

Hazırlamış olduğum polimerlerin, İtalya'nın Pisa Üniversitesinde polarize mikroskop incelemeleri ve DSC ölçümlerini yapmamda bana her türlü imkanı sağlayan Prof. Dr. Emo Chiellini ve Prof. Dr. Giancarlo Galli'ye yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmam boyunca göstermiş oldukları ilgi ve yardımlarından dolayı, sayın Prof. Dr. Ayşen Önen, Doç. Dr. Ersin Serhatlı, Yüksek Kimya Mühendisi Ayşegül Başkan Düz ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Sağladıkları olanaklar ve gösterdikleri özveri ile bana her konuda desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Mayıs 2000

Yeşim HEPUZER

## İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vii
TABLO LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xv
<b>BÖLÜM 1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM</b>	
2.1. Farklı Polimerizasyon Mekanizmalarını İçeren Sistemler	2
2.2. Dolaysız Dönüşüm Yöntemleri	3
2.2.1. Katyonik Mekanizmadan Anyonik Mekanizmaya Dolaysız Dönüşüm	4
2.2.2. Radikalik Mekanizmadan Katyonik Mekanizmaya Dolaysız Dönüşüm	5
2.3. Dolaylı Dönüşüm Yöntemleri	6
2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyon Mekanizmasını İçeren Dönüşüm Yöntemi	6
2.3.2. Kondenzasyon Mekanizmasından Radikalik Mekanizmaya Dönüşüm Yöntemi	7
2.3.2.1. Azo Başlatıcılar Vasıtasıyla Gerçekleştirilen Dönüşüm Reaksiyonları	7
2.3.2.2. Fotobaşlatıcılar Aracılığı ile Gerçekleştirilen Dönüşüm Reaksiyonları	10
2.3.3. Kondenzasyon Polimerizasyonundan Yaşayan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm Yöntemi	12
2.3.4. Makroalkalı Polimerizasyondan Kondenzasyon Polimerizasyonuna Dönüşüm Yöntemi	13
2.3.5. Anyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm Yöntemi	14
2.3.6. Anyonik Polimerizasyondan Fotokimyasal Radikal Polimerizasyona Dönüşüm Yöntemi	15
2.3.7. Anyonik Polimerizasyondan Yaşayan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm Yöntemi	16
2.3.8. Katyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm Yöntemi	18
2.3.9. Katyonik Polimerizasyondan Yaşayan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm Yöntemi	20
2.3.10. Radikalik Polimerizasyon Mekanizmasından Anyonik Polimerizasyon Mekanizmasına Dönüşüm Yöntemi	22

2.3.11. Radikal Polimerizasyondan Katyonik Polimerizasyon Mekanizmasına Dönüşüm	23
2.3.12. Anyonik ve Katyonik Polimerizasyonları İçeren Dönüşüm Reaksiyonları	24
2.3.13. Aktive Edilmiş Monomer Polimerizasyonunu İçeren Dönüşüm Reaksiyonları	25
2.4. Makromonomerler	26
2.4.1. Stiril Grubu İçeren Makromonomerler	27
2.4.2. Metakril Grubu İçeren Makromonomerler	32
2.4.3. Diğer Vinil Gruplarına Sahip Makromonomerler	33
2.4.4. Halka Açılması Yöntemiyle Polimerleşebilen Gruplara Sahip Makromonomerler	34
2.4.5. Diğer Polimerleşebilen Gruplara Sahip Makromonomerler	35
2.5. Makromonomerlerin Sentezi	37
2.5.1. Anyonik Polimerizasyon Yöntemi ile Makromonomer Sentezi	37
2.5.2. Katyonik Polimerizasyon Yöntemi ile Makromonomer Sentezi	38
2.5.3. Radikal Polimerizasyon Yöntemi ile Makromonomer Sentezi	39
2.6. Makroinimerler	40
2.7. Makrobaşlatıcılar	42
2.8. Makrobaşlatıcıların Serbest Radikal Polimerizasyonlarında Kullanımı	43
2.8.1. Koordinasyon Tipi Makrobaşlatıcılar	44
2.8.2. Mekanik-Kimyasal Makrobaşlatıcılar	45
2.8.3. Makrofotobaşlatıcılar	47
2.8.3.1. Bölünme Tipi Makrofotobaşlatıcılar	48
2.8.3.2. Hidrojen-koparılması Türü Makrofotobaşlatıcılar	49
2.8.3.3. Halojen Uç Grup İçeren Makrofotobaşlatıcılar	51
2.8.4. Redoks Makrobaşlatıcılar	52
2.8.5. Azo Makrobaşlatıcıları	53
2.9. Katyonik Polimerizasyonlarda Kullanılan Makrobaşlatıcılar	56
2.9.1. Kontrollü Başlama ile Blok Kopolimer Hazırlanması	56
2.9.2. Ardışık Yaşayan Polimerizasyon Yöntemi ile Blok Kopolimer Sentezi	57
2.10. Anyonik Polimerizasyonlarda Kullanılan Makrobaşlatıcılar	58
2.11. Grup Transfer Reaksiyonlarında Kullanılan Makrobaşlatıcılar	58
2.12. Makrobaşlatıcıların Farklı Polimerizasyon Mekanizmalarını İçeren Sistemlerde Kullanılması	60
2.12.1. Anyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm	60
2.12.2. Katyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm	61
2.12.3. Radikalik Polimerizasyondan Katyonik Polimerizasyona Dönüşüm	63
2.12.4. Radikalik Polimerizasyondan Anyonik Polimerizasyona Dönüşüm	65

2.12.5. Anyonik Polimerizasyondan Katyonik Polimerizasyona Dönüşüm	66
2.12.6. Katyonik Polimerizasyondan Anyonik Polimerizasyona Dönüşüm	67
2.13. Sıvı Kristaller	68
2.14. Sıvı Kristal Polimerler	71
2.14.1. Ana Zincir Sıvı Kristal Polimerler	74
2.14.2. Yan Zincir Sıvı Kristal Polimerler	76
2.15. Sıvı Kristal Faz Düzenlenmesine Etki Eden Etmenler	77
2.15.1. Polimer Ana Zincir Yapısının Etkisi	77
2.15.2. Ayırıcı Grup Uzunluğunun Etkisi	78
2.15.3. Mezojenik Birimin Etkisi	79
2.16. Sıvı Kristal Blok ve Graft Kopolimerler	79
2.17. Blok ve Graft Kopolimer Eldesinde Kullanılan Sentetik Yöntemler	81
2.18. LC Ana Zincir Blok ve Graft Kopolimerler	82
2.18.1. LC Yan Grup Blok Kopolimerler	83
2.18.2. LC Yan Grup Graft Kopolimerler	85
2.19. Birbirinin İçine Nüfuz Etmiş Çapraz Bağlı Polimerler	87
<b>BÖLÜM 3. ÇALIŞMANIN AMACI</b>	<b>90</b>
<b>BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>92</b>
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	92
3.1.1. Kimyasalların Saflaştırılması	92
4.2. Kimyasal Bileşiklerin Sentezi	94
4.2.1. 4,4'-Azobis(4-siyanopentanoil klorür) Sentezi	94
4.2.2. Politetrahidrofuran Makroinimer Sentezi	95
4.2.3. Politetrahidrofuran Makrobaşılatıcı Sentezi	95
4.2.4. Poli(tetrahidrofuran)di akrilat Sentezi	96
4.2.4.1. Metakrilik asit Sodyum Tuzu Sentezi	96
4.2.4.2. Poli(tetrahidrofuran)di akrilat Sentezi	96
4.2.5. Sıvı Kristal Akrilat Monomerlerin Sentezi	96
4.2.5.1. 4-Siyanobifenilakrilat Sentezi	96
4.2.5.2. 6-(4-Siyanobifenil-4'-oksi)hekzil akrilat Sentezi	97
4.2.5.3. 3-(4-Siyanobifenil-4'-oksi) propil akrilat Sentezi	99
4.2.6. Graft Kopolimer Sentezi	100
4.2.7. Yan Zincir Blok Kopolimer Sentezi	100
4.2.8. Sıvı Kristal Homopolimerlerin Sentezi	100
4.2.9. Yan Grup Sıvı Kristal Graft Kopolimer Sentezi	101
4.2.10. Yan Grup Sıvı Kristal Yan Zincir Blok Kopolimer Sentezi	101
4.2.11. Yan Grup Sıvı Kristal Diblok Kopolimer Sentezi	101
4.2.12. Yan Grup Sıvı Kristal Multi-Blok Kopolimerin Sentezi	102
4.2.13. Birbirinin İçine Nüfuz Etmiş Çapraz Bağlı Polimer Sentezi	102
4.2.13.1. Çapraz Bağlı Blok Kopolimer Sentezi	102
4.2.13.2. IPN Sentezi	102
4.3. Kullanılan Cihazlar	102

<b>BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	104
5.1. Politetrahidrofüran makroinimer sentezi	104
5.2. Graft Kopolimerlerin Sentezi	107
5.3. Yan Zincir Blok Kopolimer Sentezi	111
5.4. Sıvı Kristal Monomer Sentezi	113
5.5. Sıvı Kristal Homopolimer Sentezi	115
5.6. PTHF Makroinimerin Sıvı Kristal Monoimer ile Graft Kopolimerizasyonu	117
5.7. Sıvı Kristal Yan Zincir Blok Kopolimer Sentezi	122
5.8. Politetrahidrofüran Makrobaşlatıcı Sentezi	126
5.9. Sıvı Kristal Blok Kopolimer Sentezi	128
5.10. Sıvı Kristal Triblok Kopolimer Sentezi	132
5.11. Birbirinin İçine Nüfuz Etmiş Çapraz Bağlı Polimer Sentezi	135
<b>BÖLÜM 6. SONUÇ</b>	139
<b>KAYNAKLAR</b>	141
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	157



## KISALTMALAR

<b>LC</b>	: Sıvı Kristal
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>MMA</b>	: Metil metakrilat
<b>ACPC</b>	: 4-4'-Azobis (4-siyano-pentanoil klorür)
<b>AIBN</b>	: 2-2'-Azobis-izobutyronitril
<b>DMF</b>	: Dimetilformamid
<b>PS</b>	: Fotouyarıcı
<b>IPN</b>	: Birbirinin içine nüfuz etmiş çapraz bağlı polimerler
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: <sup>1</sup> H-Nükleer Manyetik Rezonans
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
<b>GPC</b>	: Büyüklük Dağılım Kromatografisi
<b>DMTA</b>	: Dinamik Mekanik Isısal Analiz
<b>TGA</b>	: Isısal Ağırlık Analizi

## TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
<b>Tablo 2.1</b> Polimer ana zincir yapısının sıvı kristal faz kararlılığına etkisi.	78
<b>Tablo 5.1</b> Fotoaktif PTHF makroinimer sentezi.	107
<b>Tablo 5.2</b> PTHF macroinimerin MMA ile kopolimerizasyonu.	109
<b>Tablo 5.3</b> Yan zincir blok kopolimer sentezi.	112
<b>Tablo 5.4</b> Sıvı kristal akrilat monomerlerinin ısıl özellikleri.	114
<b>Tablo 5.5</b> Sıvı kristal homopolimer sentezi.	116
<b>Tablo 5.6</b> Homopolimerlerin ısıl özellikleri.	116
<b>Tablo 5.7</b> PTHF makroinimerler ile sıvı kristal monomerlerin graft kopolimerizasyonu.	119
<b>Tablo 5.8</b> Graft kopolimerlerin ısıl özellikleri.	120
<b>Tablo 5.9</b> Sıvı kristal yan zincir blok kopolimer sentezi.	123
<b>Tablo 5.10</b> Sıvı kristal yan zincir blok kopolimerlerin ısıl özellikleri.	126
<b>Tablo 5.11</b> Fotoaktif PTHF makrobaşlatıcı sentezi.	128
<b>Tablo 5.12</b> Sıvı kristal blok kopolimer sentezi.	130
<b>Tablo 5.13</b> Sıvı kristal blok kopolimerlerin ısıl davranışları.	131
<b>Tablo 5.14</b> Triblok kopolimer sentezi.	134
<b>Tablo 5.15</b> Triblok kopolimerlerin ısıl davranışları	135
<b>Tablo 5.16</b> PTHF diakrilat sentezi.	136



## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u> <u>No</u>
Şekil 2.1. Sıvı kristal yapıların şematik gösterimi	70
Şekil 2.2. Sıvı kristal polimerlerin şematik gösterimi	73
Şekil 2.3. Ana zincir sıvı kristal polimerlerin genel yapıları.	74
Şekil 2.4. Yan zincir sıvı kristal polimerlerin genel sentez yöntemleri.	77
Şekil 2.5. LC blok ve graft kopolimerlerin şematik gösterimi.	81
Şekil 2.6. IPN'lerin şematik gösterimi.	87
Şekil 4.1. LC6'nın IR spektrumu	98
Şekil 4.2. LC6'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	98
Şekil 5.1. PTHF makroinimerin (MI1) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	107
Şekil 5.2. Graft Kopolimerlerin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları: (A) GC1; (B) GC2; (C) GC3.	110
Şekil 5.3. (A) Graft kopolimer (GC1), (B) PTHF makroinimer (MI1) ve (C) yan zincir blok kopolimer (BL1)'in GPC eğrileri.	112
Şekil 5.4. Yan zincir blok kopolimer (BL1)'in dinamik mekanik ısıl analizi	113
Şekil 5.5. (A) LC6 ,(B) LC0 ve (C) LC3 monomerlerinin DSC eğrileri.	115
Şekil 5.6. Homopolimer (A) PLC0, (B) PLC3 ve (C) PLC6'nın DSC eğrileri.	117
Şekil 5.7. G2-LC6'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	118
Şekil 5.8. G2-LC3'ün 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C) taramalı GPC eğrileri.	121
	121

<b>Şekil 5.9.</b> Şekil 5.9. G2-LC6'nın 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C ) taramalı GPC eğrileri.	121
<b>Şekil 5.10.</b> (A) G2-6, (B) G2-LC6 ve (C) MI3'ün GPC kromatogramları.	123
<b>Şekil 5.11.</b> G2-6'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	124
<b>Şekil 5.12.</b> G2-6'nın 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C ) taramalı GPC eğrileri.	124
<b>Şekil 5.13.</b> G2-3'ün 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C) taramalı GPC eğrileri	125
<b>Şekil 5.14.</b> PTHF Makrobaşlatıcının (MAI) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	127
<b>Şekil 5.15.</b> Sıvı kristal blok kopolimerin (B-LC0) RI ve UV dedektör ile saptanan GPC spektrumu.	129
<b>Şekil 5.16.</b> Sıvı kristal blok kopolimer (B-LC3)'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	130
<b>Şekil 5.17.</b> . B-LC3'ün 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C ) taramalı GPC eğrileri	131
<b>Şekil 5.18.</b> (A) PTHF makrobaşlatıcı (MAI), (B) blok kopolimer BC-LC0 ve (C) triblok kopolimer (MB0)'a ait GPC kromatogramları.	133
<b>Şekil 5.19.</b> MB3'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.	133
<b>Şekil 5.20.</b> MB3'ün 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C) taramalı GPC eğrileri	135
<b>Şekil 5.21.</b> IPN'nin 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C) taramalı GPC eğrileri	138

## SEMBOL LİSTESİ

$T_g$	: Camsı sıcaklık
$T_i$	: İzotropik sıcaklık
$T_d$	: Bozunma sıcaklığı
$\Delta H$	: Entalpi
$M_n$	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
$M_w$	: Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
$M_w/M_n$	: Molekül ağırlık dağılımı
<b>K</b>	: Kristal
<b>N</b>	: Nematik
<b>S</b>	: Smektik
<b>I</b>	: İzotropik
<b>c</b>	: Camsı
<b>RI</b>	: Refraktif indeks
$\lambda$	: Dalga boyu

## SIVI KRİSTAL BLOK VE GRAFT KOPOLİMERLER SENTEZİNDE YENİ YÖNTEMLER

### ÖZET

Blok ve graft kopolimerlerin sentezi için çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Blok kopolimerlerin kontrollü sentezleri için en uygun yöntem yaşayan iyonik polimerizasyon yöntemleridir. Bununla beraber, safsızlıklara karşı son derece hassas olmasının yanında, bu yöntemin kullanılması sadece iyonik polimerleşebilen monomerlerle sınırlı kalmakta ve diğer mekanizmalara göre polimerleşebilen monomerlerin kullanımını imkansız kılmaktadır. Gerçekte anyonik mekanizma ile polimerleşebilen monomerler için bile bazı sınırlamalar mevcuttur. Benzer bir durum katyonik polimerizasyon yöntemi içinde geçerlidir. Ayrıca, kondenzasyon ve vinil polimerleri gibi yapısal olarak farklı polimer birimlerinden oluşan blok kopolimerlerin tek bir polimerizasyon yöntemi ile sentezi, kendini oluşturan polimer bloklarının polimerleşme mekanizmalarının farklı olmasından dolayı oldukça zordur.

Blok kopolimerlerin sentezinde kullanılacak monomerlerin çeşitliliğini arttırmak için, polimerizasyon mekanizmasının birinden, ilgili monomerler için uygun olan bir diğerine dönüştürülebildiği “dönüşüm reaksiyonu” yaklaşımı ileri sürülmüştür.

Çalışmamızda, katyondan radikale dönüşüm reaksiyonları kullanılarak sıvı kristal (LC) blok ve graft kopolimerler sentez edilmiştir.

Bu çalışmada, yarı kristal politetrahidrofuran (PTHF), amorf polimetil metakrilat (PMMA), ve sıvı kristal polimer (PLC) birimlerinden oluşan sıvı kristal multi-blok ve graft kopolimerlerin sentezi için yeni bir sentetik yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Uygulanan yöntem, uygun ısıl ve fotokimyasal işlevsel gruplara sahip PTHF makrobaşlatıcı ve makroinimerlerin katyonik polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmasına dayandırılmıştır.

Uygun bir yolla aktif hale getirilen makroinimer ve makrobaşlatıcılar, bir sonraki graft ve blok kopolimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olarak görev yapan polimerik aktif türler meydana getirirler.

Başlatıcı ve polimerleşebilen uç işlevsel gruplar içeren makroinimerler esas olarak THF’in katyonik polimerizasyonunda başlama ve sonlanma aşamalarının düzenlenmesiyle sentez edilmişlerdir.

Katyonik polimerizasyonlar için metakriloil klorür-gümüş tuzu başlatıcı sisteminin hızlı ve kantitatif olduğu ve bir katılma mekanizması yoluyla ilerlediği bilinmektedir. Ayrıca, metakriloil grubunun katyonik başlatıcılara karşı kararlı olmasından dolayı vinil gruplarının polimere başarılı bir şekilde ilavesi mümkün olmaktadır. Bu amaçla, metakriloil klorür-gümüş tuzu sistemi ile başlatılan THF'in yaşayan katyonik polimerizasyonu 2-pikolin-N-oksid ile sonlandırılmıştır. Makroinimerlerin yapıları ve molekül ağırlıkları sırasıyla, <sup>1</sup>H nükleer manyetik rezonans (NMR) ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri ile saptanmıştır.

Vinil ve pridinyum gruplarına sahip makroinimerler 2-2'-azobisisobutironitril (AIBN) gibi bir ısısal başlatıcı varlığında metil metakrilat (MMA) ile kopolimerleştirilmiştir. Elde edilen graft kopolimerlerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ve GPC analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Aynı zamanda, <sup>1</sup>H-NMR sonuçlarından graft kopolimerlerin bileşimi hesaplanmıştır.

MMA'ın, pridinyum iyonu içeren graft kopolimer (başlatıcı) ve antrasen (foto uyarıcı) varlığında ki dolaylı fotokimyasal polimerizasyonu sonucunda yan zincir blok kopolimerler elde edilmiştir. Yan zincir blok kopolimer oluşumu GPC ve <sup>1</sup>H-NMR ölçümleri ile kanıtlanmıştır. Polimerlerin ısısal davranışları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve dinamik mekanik ısısal analiz (DMTA) ölçümleri ile incelenmiştir.

PTHF graft kısımları içeren yan grup sıvı kristal graft kopolimerlerin hazırlanmasında benzer sentetik yaklaşımlar kullanılmıştır. Bu amaçla, PTHF makroinimerler ile siyanobifenil gruplarını içeren, ayırıcı grubunda farklı sayıda (x) metilen gruplarına sahip LC akrilat monomerlerin AIBN varlığında kopolimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kopolimerlerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ve GPC analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Kopolimerlerin ısısal ve sıvı kristal özellikleri DSC ölçümleri ve polarize optik mikroskop çalışmaları ile incelenmiştir. Yan grup sıvı kristal birimleri içeren graft kopolimerler, kopolimeri oluşturan birimlerin birbiri ile karışmamasından dolayı ayrı mikrofazlar göstermektedir. Bundan dolayı, graft kopolimer yapısındaki LC bloklar ayırıcı grup uzunluklarına bağlı olarak kendi faz geçişlerini açıkça göstermektedir. Yan grup sıvı kristal birimlerine sahip graft kopolimerler, ilgili LC homopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ile izotropik geçiş sıcaklıkları arasında sıvı kristal özellikler göstermektedir. Polarize optik mikroskop incelemelerinde, graft kopolimerlerin seyrek renkli alanlar şeklinde çift kırılım özellik gösterdiği saptanmıştır.

Sıvı kristal yan zincir blok kopolimer, MMA'ın pridinyum iyonu içeren sıvı kristal graft kopolimer (başlatıcı) ve antrasen (fotouyarıcı) varlığındaki dolaylı fotokimyasal polimerizasyonu ile sentez edilmiştir. Sıvı kristal yan zincir blok kopolimerlerin yapıları ve bileşimleri <sup>1</sup>H-NMR ölçümleri ile bulunmuştur. Graft kopolimerlerin sıvı kristal özellikleri DSC ölçümleri ve polarize optik mikroskop çalışmaları ile incelenmiştir. Polarize optik mikroskop incelemelerinde, kopolimerlerin çift kırılım özellik göstermediği görülmüştür. Bu durumda, kopolimeri oluşturan birimlerin birbiri ile uyumlu olmamasından dolayı, amorf PMMA birimlerinin PLC birimlerinin düzenlenmelerine engel olduğu düşünülmektedir. Alternatif olarak, bu durum graft kopolimerdeki PMMA içeriğinin çok yüksek olması nedeniyle sıvı kristal fazın gözlenemediği şeklinde de yorumlanabilir.

Sıvı kristal ABC tipi multi-blok kopolimerler makrobaşlatıcı yaklaşımına göre hazırlanmıştır. THF'ın katyonik polimerizasyonu ile hazırlanan uygun ısısız ve fotokimyasal işlevsel gruplara sahip azo-makrobaşlatıcılar daha sonra sıvı kristal akrilat monomerlerin blok kopolimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Zincir ortasında, ısısız olarak parçalanarak tek bir azo grubuna sahip makrobaşlatıcılar ısıtıldığında, bir sonraki aşamada blok kopolimer sentezinde LC akrilat monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunu başlatabilen makroradikaller verirler. Blok kopolimer oluşumu GPC ile kanıtlanmıştır. Sıvı kristal blok kopolimerlerin yapıları ve bileşimleri <sup>1</sup>H-NMR ölçümleri ile saptanmıştır. Blok kopolimerlerin ısısız davranışları DSC ölçümleri ve polarize optik mikroskop çalışmaları ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, blok kopolimerde mikrofaz ayrımı olduğunu ve blok kopolimerlerin ilgili LC homopolimere benzer sıvı kristal faz geçişlerine sahip olduğunu göstermiştir.

Polimer zincirinin bir ucunda fotoaktif piridinyum grubuna sahip sıvı kristal blok kopolimerler, daha sonra fotouyarıcı olarak antrasen varlığında MMA'nın dolaylı fotokimyasal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Sonuçta, yarı-kristal PTHF, amorf PMMA ve sıvı kristal PLC birimlerinden oluşan bir multi-blok kopolimer elde edilmiştir. Elde edilen blok kopolimerlerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR ve GPC analizleri ile saptanmıştır. Blok kopolimerlerin ısısız özellikleri DSC ölçümleri ve polarize optik mikroskop çalışmaları ile incelenmiştir. DSC ölçümleri, PMMA ve PLC blokları arasında faz ayrımının olduğunu gösteren iki farklı camsı geçiş sıcaklığı göstermiştir. Elde edilen kopolimerler yüksek oranda PMMA birimlerini içerdiklerinden dolayı sıvı kristal özellik göstermemektedir. Blok kopolimerdeki PMMA oranının yüksek oluşu nedeniyle, PMMA bloklarının ısısız davranışları daha baskın olduğundan dolayı sıvı kristal faz gözlenememiştir.

Aynı zamanda, yarı kristal PTHF ve sıvı kristal PLC bloklarından oluşan, birbirinin içine nüfuz etmiş (IPN) ağ örgüsü yapısında blok kopolimerler, ilk aşamada hazırlanan çapraz bağlı blok kopolimerin, ikinci çapraz bağlı homopolimerin sentezi için gerekli tüm bileşiklerin(başlatıcı, çapraz bağlayıcı, katalizör ve monomer) içinde şişirildiği ve polimerizasyonun bu çapraz bağlı yapı içersinde gerçekteşirildiği iki aşamalı bir yöntem ile hazırlanmışlardır.

İlk aşamada, PTHF diakrilat makromonomerin, başlatıcı olarak benzoil peroksit (BPO) varlığında sıvı kristal akrilat monomer ile kopolimerizasyonu sonucu çapraz bağlı blok kopolimer sentez edilmiştir.

İkinci aşamada, BPO ve çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDM) varlığında sıvı kristal akrilat monomerin serbest radikal homopolimerizasyonunun ilk aşamada elde edilen çapraz bağlı blok kopolimerin içersinde gerçekteşirilmesiyle sıvı kristal PLC ve yarı-kristal PTHF birimlerinden oluşan IPN sentez edilmiştir.

İlk ve son aşamada elde edilen çapraz bağlı blok kopolimer ve IPN'ye ait DSC eğrileri, IPN'yi oluşturan iki blok arasında faz ayrımının olduğunu gösteren, 20 °C ve 65 °C'de sırasıyla PTHF bloğuna ait bir erime ile PLC bloğuna ait camsı geçiş göstermiştir.

## **NEW SYNTHETIC APPROACHES FOR THE SYNTHESIS OF LIQUID CRYSTALLINE BLOCK AND GRAFT COPOLYMERS**

### **SUMMARY**

Various methods have been proposed and used for the synthesis of block and graft copolymers. Living ionic polymerization is the most suitable method for the controlled synthesis of block copolymers. However, besides high purity requirements this technique is limited to ionically polymerizable monomers and exclude monomers that polymerize by other mechanisms. In fact there exists some limitations even for the anionically polymerizable monomers. A similar situation is valid for cationic polymerization. Furthermore, the synthesis of block copolymers between structurally different polymers i.e. condensation and vinyl polymers, by a single polymerization method is rather difficult due to the nature the respective polymerization mechanisms.

In order of to extend the range of monomers for synthesis of block copolymers, transformation approach was postulated by which the polymerization mechanism could be changed from one to another which is suitable for the respective monomers.

In our work, we used the cationic to radical transformation reactions to prepare liquid crystalline block and side chain graft copolymers.

One goal of this study is to develop a synthetic procedure for the synthesis of liquid crystalline (LC) multi-block and graft copolymers consist of semi-crystalline polytetrahydrofuran (PTHF), amorphous polymethyl methacrylate (PMMA), and liquid crystalline polymer PLC segments.

The procedure applied was based on the preparation of PTHF macroinitiators and macroinimers possessing appropriate thermal and photochemical functionality by cationic polymerization.

Upon appropriate activation, the macroinimers and macroinitiators generates polymeric active species for the subsequent grafting and blocking reactions.

The macroinimers having both initiator and polymerizable end functionalities were synthesized essentially by regulating the initiation and termination steps of the cationic polymerization of THF.

The methacryloyl chloride-silver salt initiating system is known to be fast and quantitative and proceeds via an addition mechanism. In addition, the methacryloyl group is unaffected by cationic initiators which ensures successful incorporation of the monomer functionality.

For this purpose, the living polymerization of THF initiated by the methacryloyl chloride-silver salt system was terminated with 2-picoline N-oxide. The structures and the molecular weights of the macroinimers were deduced by  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance (NMR) and gel permeation chromatography (GPC) measurements, respectively.

The macroinimers possessing vinyl and pyridinium groups were copolymerized with methyl methacrylate (MMA) by using 2-2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as a thermal initiator. The structure of the resulting graft copolymers was characterized by  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy and GPC analysis. The composition of the graft copolymers was also analysed by  $^1\text{H}$ -NMR measurements.

Side chain block copolymers were obtained by indirect photochemical polymerization of MMA in the presence of pyridinium-ion-containing graft copolymer (initiator) and anthracene (photosensitizer). Clear proof of the side chain block copolymer formation was obtained by GPC and  $^1\text{H}$ -NMR. The thermal behaviour of the polymers was investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA).

In order to obtain liquid crystalline (LC) side group graft copolymers with polytetrahydrofuran graft arms, similar synthetic approaches was used. For this purpose, PTHF macroinimers and LC acrylate monomers having cyanobiphenyl groups with varying spacer length  $x$ , were used in the grafting reaction in the presence of 2-2'-azobisisobutyronitrile as a thermal initiator.

The structure of the liquid crystalline side group graft copolymers were characterized by  $^1\text{H}$ -NMR and GPC measurements.

The thermal and liquid crystalline properties of the graft copolymers were investigated by a combination of DSC and hot stage polarized light microscopy. Graft copolymers containing side group liquid crystalline segments show microphase separation due to the incompatibility of the different segments and the LC blocks clearly exhibit their phase transitions with respect to their spacer length. The graft copolymers having side group liquid crystalline segments exhibit liquid crystalline properties between glass transition and isotropic transition temperatures of the corresponding LC homopolymers.

Liquid crystalline side chain block copolymers were obtained by indirect photochemical polymerization of MMA in the presence of pyridinium-ion-containing liquid crystalline graft copolymer (initiator) and anthracene (photosensitizer). The structure and composition of the side group liquid crystalline side chain block copolymers were evaluated by  $^1\text{H}$ -NMR measurements. The liquid crystalline properties of the copolymers was investigated by a combination of DSC and hot stage polarized light microscopy. There is no birefringence observable during the melt of copolymers. In this case, the amorphous PMMA segments destroy the liquid crystalline order of the PLC segments because of the miscibility of the different



segments. Another explanation for this event could be that the content of PMMA is too high and therefore the liquid crystalline phase can not be detected.

Liquid crystalline ABC type multi-block copolymers were prepared according to the macroinitiator concept. An azo-macroinitiator possessing appropriate thermal and photochemical functionality was prepared first by cationic polymerization of THF, which was then used as precursor for the blocking reactions.

The PTHF macroinitiator having one central thermolabile azo group generates macroradicals by heating, which then polymerized LC acrylate monomers by a free radical mechanism leading to block copolymer formation. A proof of block copolymer formation was obtained by GPC. The structure and compositions of liquid crystalline block copolymers were also evaluated by  $^1\text{H-NMR}$  measurements. The thermal and liquid crystalline properties of the block copolymers were investigated by DSC and hot stage polarized light microscopy. They are essentially microphase-separated systems and form liquid crystalline phases, analogous to the corresponding LC homopolymers.

The LC block copolymers carrying photolabile groups at one ends were then used to initiate the indirect photopolymerization of MMA in the presence of anthracene as a sensitizer to yield multiblock copolymers consist of semi-crystalline PTHF, amorphous PMMA and liquid crystalline PLC segments. The structure of the multi-block copolymers was characterized by  $^1\text{H-NMR}$  and GPC analysis. The thermal behaviour of the multi-block copolymers was investigated by DSC and a hot stage polarized light microscopy. DSC investigations of the multi-block copolymers show two distinct glass transitions indicating a phase separation between different blocks. The multi-block copolymers do not exhibit liquid crystalline phase because of the high content of PMMA segments which destroy the liquid crystalline order of PLC segments. High PMMA content again dominates the overall thermal behaviour and liquid crystalline phase was not observed.

Interpenetrating polymer networks (IPN's) consist of semi-crystalline PTHF and liquid crystalline PLC blocks were also prepared by two-step process in which the components (monomers, crosslinkers, initiators and catalysts) for the formation of the second network are swollen and polymerized inside a previously crosslinked polymer.

PTHF diacrylate macromonomer was copolymerized with LC acrylate monomer in the presence of benzoyl peroxide (BPO) as a thermal initiator for the synthesis of block copolymer networks. In the second step, the free radical homopolymerization of LC acrylate monomer in the presence of BPO and ethylene glycol dimethacrylate as a crosslinker was carried out inside the previously prepared block copolymer network to yield an IPN. DSC investigation of the IPN's shows a melting transition at  $20^\circ\text{C}$  and a glass transition at  $65^\circ\text{C}$  belong to PTHF and PLC segments, respectively, indicating a phase separation between two blocks of the IPN's.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda, kullanılmakta olan polimer bazlı malzemelerin, sürekli artan ihtiyaçları karşılayamamasından dolayı, üstün özelliklere sahip polimerik malzemelere “ İleri teknoloji” uygulamalarında gereksinim duyulmaktadır.

Blok kopolimerler, içerdikleri homopolimerlerin özelliklerinden çok daha farklı mekanik özellikler gösterebilirler. Ancak, bilinen klasik yöntemler ile yalnız aynı mekanizma ile polimerleşebilen monomerlerin blok kopolimerlerinin hazırlanması mümkün olmaktadır.

Birden fazla polimerizasyon mekanizmasının kullanıldığı reaksiyonlar, farklı özellikteki çeşitli monomerlerin blok ve graft kopolimerlerinin sentezine imkan sağlar.

Yaşayan polimerizasyon sistemine monomerlerin sıralı ilavesi, fonksiyonel gruplara sahip polimerlerin kondenzasyon reaksiyonu, birden fazla polimerizasyon mekanizmasının kullanıldığı reaksiyonlar, makrobaşılatıcıların, makroinimerlerin ve macroiniferterlerin kullanılması gibi çok çeşitli yöntemlerle malzemelerin özellikleri iyileştirilebilir.

Sıvı kristal (LC) blok kopolimerler son 15 yıldan bu yana, farklı mekanik, optik ve reolojik özelliklerinden dolayı geniş ölçüde incelenmektedirler. Bir LC polimerin, amorf yada yarı kristal yapıdaki polimerlere, LC blok yada LC graft kopolimer şeklinde bağlanması çok çeşitli yapı ve özelliklerin, tek bir yapıda birleştirilebilmesine imkan sağlar. İstenilen özellikte LC blok ve graft kopolimerlerin hazırlanabilmesi özellikle elektro optik uygulamalar açısından son derece önemlidir. LC yan grup graft ve blok kopolimerin uygulama alanları, optik bilgilerin saklanması, ısısal ve barometrik sensörler, kromatografik ayırma ve kaplama sistemlerini içermektedir.

## BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

### 2.1. Farklı Polimerizasyon Mekanizmalarını İçeren Sistemler.

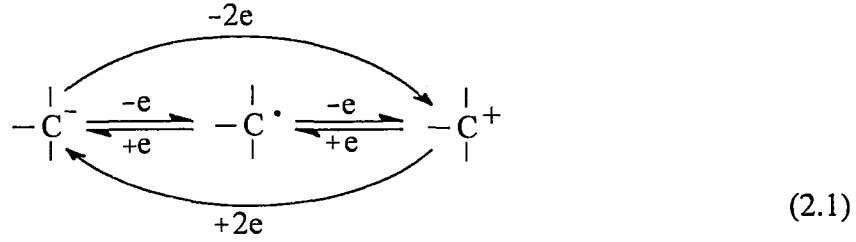
Blok kopolimerlerin hazırlanmasında bir çok teknik geliştirilmiştir [1-3]. Yaşayan iyonik polimerizasyon reaksiyonları, kontrollü blok kopolimer sentezi için en uygun yöntemlerdir. Bununla beraber, sistemin safsızlıklara karşı çok hassas olmasının yanında, bu yöntem sadece iyonik olarak polimerleşebilen monomerlerin kullanılmasıyla sınırlı kalmaktadır. Gerçekte, iyonik olarak polimerleşebilen monomerler için bile bazı sınırlamalar vardır. Örneğin, anyonik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi için yalnız belirli sayıda monomer mevcuttur. Aynı durum katyonik polimerizasyon için de geçerlidir. Dahası, kondenzasyon ve vinil polimerleri gibi yapısal açıdan farklı polimerlerin blok kopolimerlerinin tek bir polimerizasyon yöntemi ile sentezi, birbirini takip eden polimerizasyon mekanizmalarının doğasının çok farklı olması nedeniyle oldukça zordur.

Blok kopolimer sentezinde, daha çok çeşitli monomer kullanılmasına imkan vermek için, kullanılan monomere bağlı olarak polimerizasyon mekanizmasının birinden diğerine değiştirilebildiği dönüşüm reaksiyonları kavramı önem kazanmıştır [4-6].

Polimerizasyon dönüşüm reaksiyon mekanizması uygulama açısından iki gruba ayrılabilir.

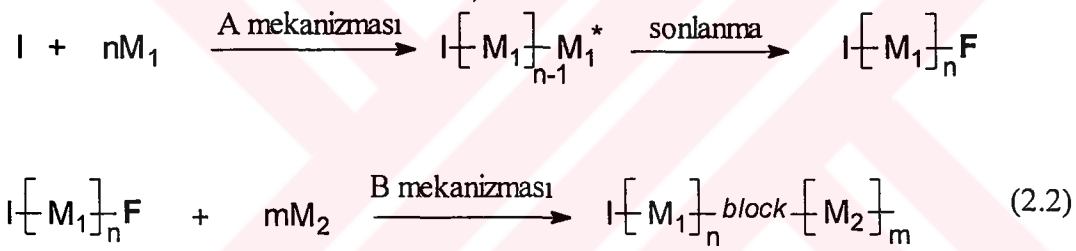
#### a) Dolaysız Dönüşüm Reaksiyonları;

Polimerizasyon mekanizmasının dönüşümü, polimerizasyon ortamında bulunan ilk önce oluşmuş olan blok kısmın ucunda gerçekleşir, yani sonlanma ve oluşan polimerin izolasyonu olmaksızın ortamda bulunan ilk monomerin polimerizasyonunu başlatan türlerin redoks reaksiyonu yoluyla, polimerizasyon mekanizması birinden diğerine dönüştürülebilir (2.1).



## b) Dolaylı Dönüşüm Reaksiyonları;

Bu yöntem, genellikle çok aşamalı reaksiyonları gerektirmektedir. Kararlı fakat, farklı tarzdaki ikinci bir polimerizasyonu başlatabilen reaktif işlevsel bir grup, ilk monomerin polimerizasyonunda başlama yada sonlanma aşamasında polimer ucuna ilave edilir. Ele geçen polimer reaksiyon ortamından izole edilir, saflaştırılır ve son olarak da içerdiği işlevsel gruplara bağlı olarak ısı ve ışık gibi dış etkiler veya kimyasal reaksiyon yoluyla ortamda bulunan ikinci bir monomerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılabilir (2 2).



## 2.2. Dolaysız Dönüşüm Yöntemleri

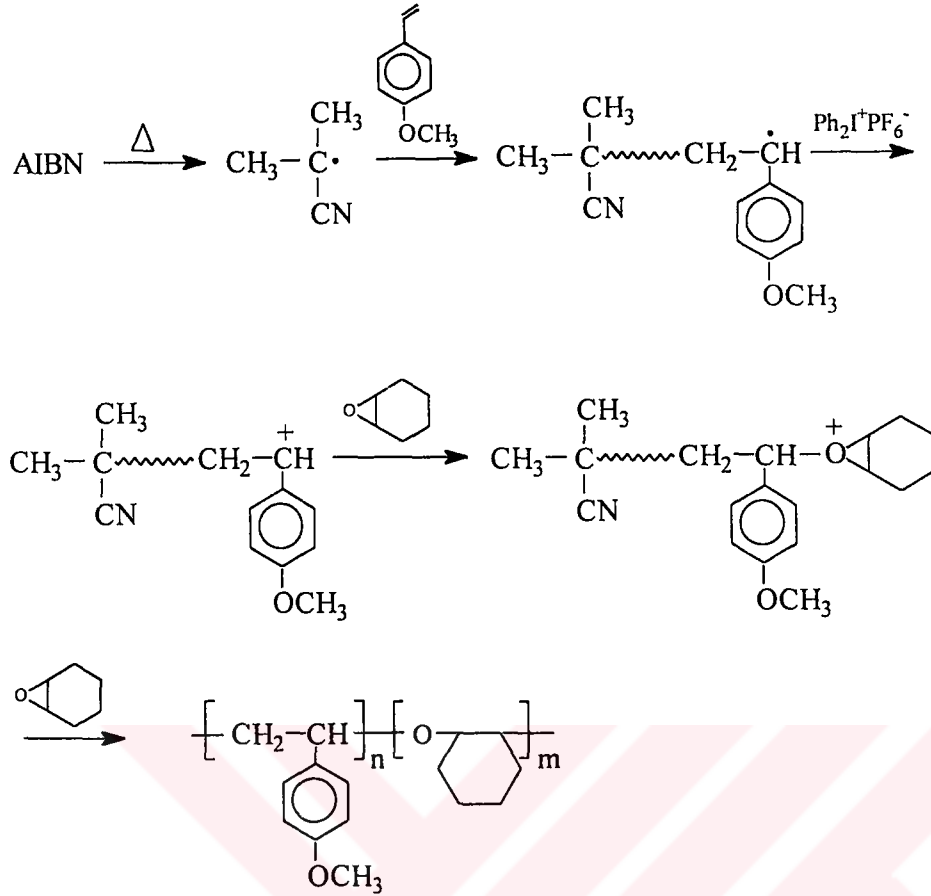
Bu durumda, büyümekte olan aktif merkezler doğrudan, farklı polariteye sahip bir diğer aktif merkeze dönüştürülür. Bu dönüşüm bir elektron transfer mekanizması üzerinden gerçekleşir (2.3).



Özellikle radikaller söz konusu olduğunda, büyümekte olan türlerin yaşam sürelerinin çok az olması nedeniyle, doğrudan dönüşüm reaksiyonları çok fazla uygulama alanı bulamamıştır. Aktif merkezler, dönüşüm reaksiyonlarının gerçekleşmesine imkan verecek kadar yeterli bir yaşam ömrüne sahip olmalıdır.







### 2.3. Dolaylı Dönüşüm Yöntemleri

Çeşitli polimerizasyon mekanizmalarının kullanıldığı, dolaylı dönüşüm reaksiyonları, blok kopolimer eldesi için en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Birçok aşama içermesine rağmen, dolaysız dönüşüm yöntemlerinden çok daha uygun bir metottur.

#### 2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu İçeren Dönüşüm Yöntemi

Kondenzasyon ve katılma polimerlerinin blok kopolimerlerinin sentezi, polimerizasyon mekanizmalarının farklı olması nedeniyle çok zordur. Kondenzasyon polimerleri, iki işlevsel grubun birden fazla katılma reaksiyonu sonucu oluşurken, katılma polimerizasyonunda zincir büyümesi, monomerin az sayıdaki aktif merkezlere hızlı bir şekilde katılmasıyla gerçekleşir. Bu farklı iki mekanizma arasında bir geçiş oluşturabilmek için bir çok yöntem geliştirilmiştir.

Bu yöntemde, ilk aşamada zincir polimerizasyonu ile zincir ucunda veya uçlarında işlevsel gruplar içeren bir prepolimer hazırlanır. Zincir ucunda tek bir işlevsel grup içeren prepolimerler makromonomer olarak kondenzasyon polimerizasyonlarında kullanıldığında AB tipi ( A= katılma polimeri, B= Kondenzasyon polimeri) blok kopolimerler elde edilir. Polimer zincirinin her iki ucunda işlevsel gruba sahip prepolimerlerin kondenzasyon polimerizasyonunda kullanılmasıyla (AB)<sub>n</sub> tipi multi-blok kopolimerler elde edilir.

### **2.3.2. Kondenzasyon Mekanizmasından Radikalik Mekanizmaya Dönüşüm Yöntemi**

Bu yöntemde, kondenzasyon polimerizasyonu ile hazırlanan polimer bir sonraki aşamada zincir polimerizasyonunu başlatabilecek işlevsel gruplara sahip olmalıdır. Bu işlevsel gruplar, zincir ucunda, zincirin yan kısmında ya da polimer zincirinde olabilir [6, 17-19].

Genelde, büyümekte olan zincir ile kondenzasyon polimerindeki reaktif gruplar arasındaki yan reaksiyonları önlemek için radikalik zincir polimerizasyonları tercih edilir.

#### **2.3.2.1. Azo Başlatıcılar Vasıtasıyla Gerçekleştirilen Dönüşüm Reaksiyonları**

Kondenzasyon veya katılma reaksiyonlarını verebilen iki işlevsel gruba sahip azo başlatıcılar sırasıyla, kondenzasyon-radikal ve katılma-radikal transfer vasıtaları olarak sınıflandırılabilirler.

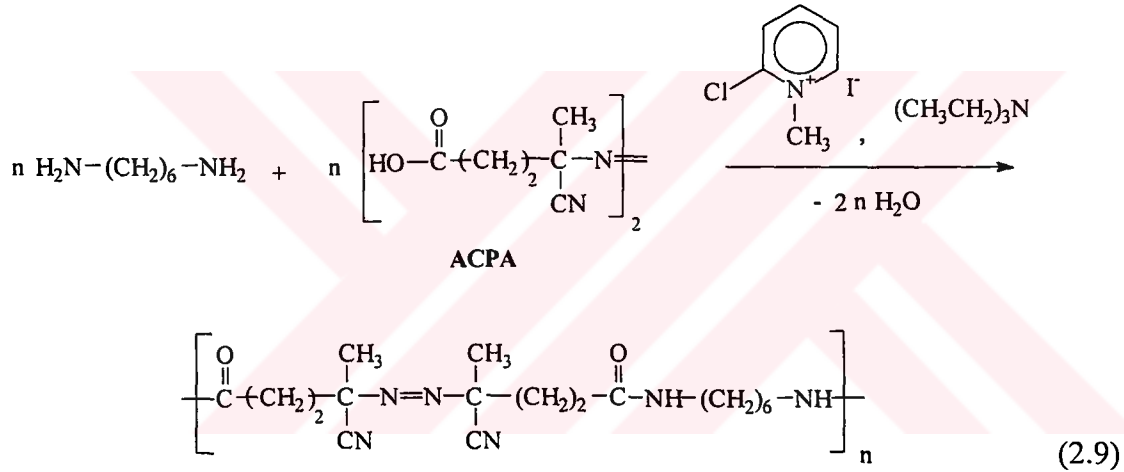
İki fonksiyonlu azo başlatıcılar, radikalik olarak polimerleşebilen monomerlerle düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin kondenzasyon veya katılma reaksiyonları sonucu blok kopolimerlerinin hazırlanmasına imkan sağlar. En sık kullanılan radikalik başlatıcılardan AIBN'in asit veya asit klorürlü bileşikleri, monomerler veya asit uç gruplu polimerlerle kondenzasyon reaksiyonlarında kullanılmışlardır.

Polikatılma reaksiyonları dikkate alındığında, molekül ortasında bir azo grubu içeren dialkoller ile diizosiyanatların reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Karboksil sonlu , 4-4'-azobis-(4-siyano pentanoil klorür (ACPC), 4-4'-azobis-(4-siyano pentanoik asit)



(ACPA) kondenzasyon reaksiyonları için en uygun bileşiklerdir. Matsukuwa [20], ACPA'nın çeşitli dioller ve diaminlerle 1-metil-2- kloropridinyum iyodür ve  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$  katalizör varlığındaki kondenzasyon reaksiyonuyla polimerik azo başlatıcılar sentez etmiştir (2.9). Reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirildiği için ACPA'nın azo fonksiyonu bozunmadan kalmıştır.

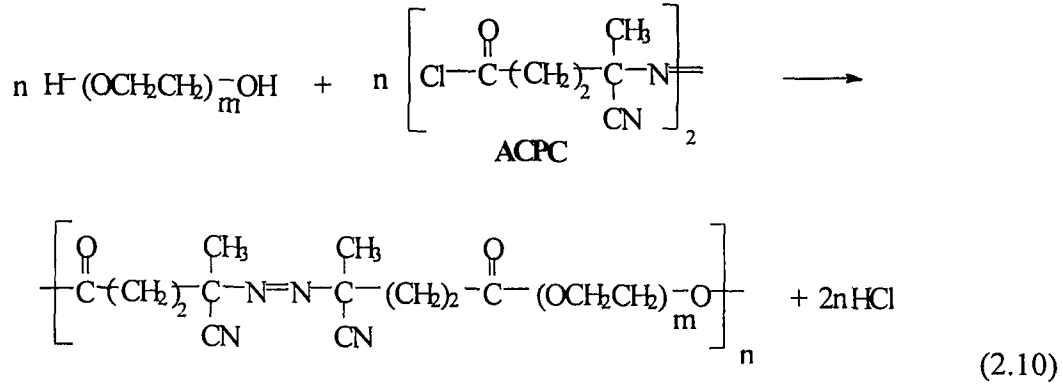
Bununla beraber, ACPA'nın kullanılmasındaki bir dezavantaj da düşük polimerizasyon derecesine sahip olmasıdır. Bu reaksiyonlarda polimerizasyon derecesi 8-15 olarak hesaplanmıştır. İlk aşamada elde edilen poliester ve poliamin bazlı makro azo başlatıcılar, stiren, metil metakrilat ve vinil asetat gibi çeşitli vinil monomerlerinin ısısal polimerizasyonlarında blok kopolimer eldesinde kullanılmışlardır.



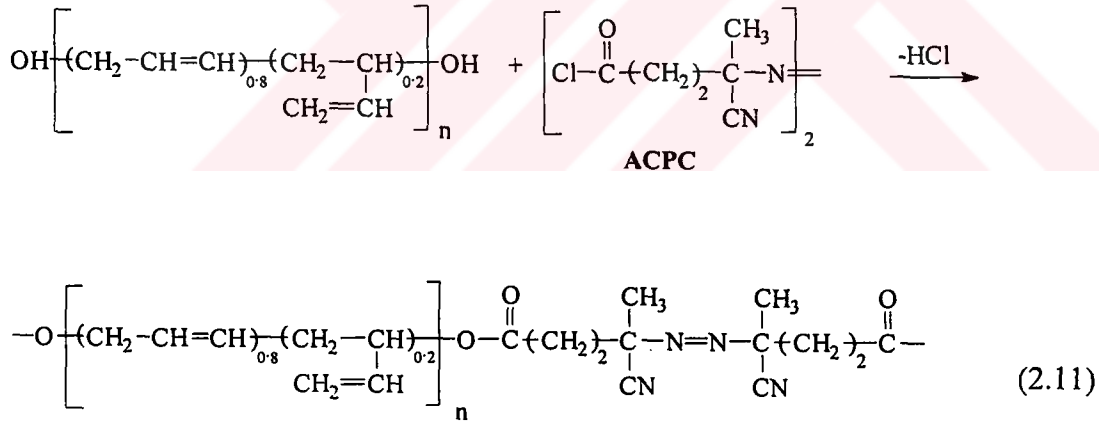
Yüksek reaktivitesinden dolayı, polikondenzasyon reaksiyonlarında kullanılan düşük molekül ağırlıklı azolu bileşiklerin en önemlisi ACPC'dir. ACPC'nin dialkol ve diaminlerle kondenzasyon reaksiyonu ilk olarak Smith [21], tarafından gerçekleştirilmiştir.

Ueda ve grubu [22, 23], molekül başına  $6 \cdot 10^2$  ve  $2 \cdot 10^4$  etilen glikol ünitesi içeren poli(etilen glikol) ile ACPC'nin reaksiyonu sonucu etilen glikol bazlı bir makrobaşlatıcı sentezlemiştir (2.10).

Isı etkisiyle aktif hale gelen polimerler daha sonra, poli(vinil klorür), polistiren, poli(metil metakrilat), poli(vinil asetat) ve poliakrilonitril'in blok kopolimerlerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.



Hazer [24], trietilamin varlığında ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N) poli(etilen glikol) bazlı bir azo ester ile metakriloil klorürün reaksiyonu sonucu zincir uçlarında doymamış uç gruplar içeren bir poliester makroinimer sentezlemiştir. Stirenin ısısal polimerizasyonunda kullanılmasıyla çözünmeyen bir jel elde edilmiştir. Poli(etilen glikol)'den başka aynı zamanda diğer hidroksil sonlu polimerler ile düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin ACPC ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu çeşitli azo başlatıcıları hazırlanmıştır. Hidroksil uç grubuna sahip poli(butadien)'in ACPC ile olan reaksiyonu (2.11) örnek olarak verilebilir [22].

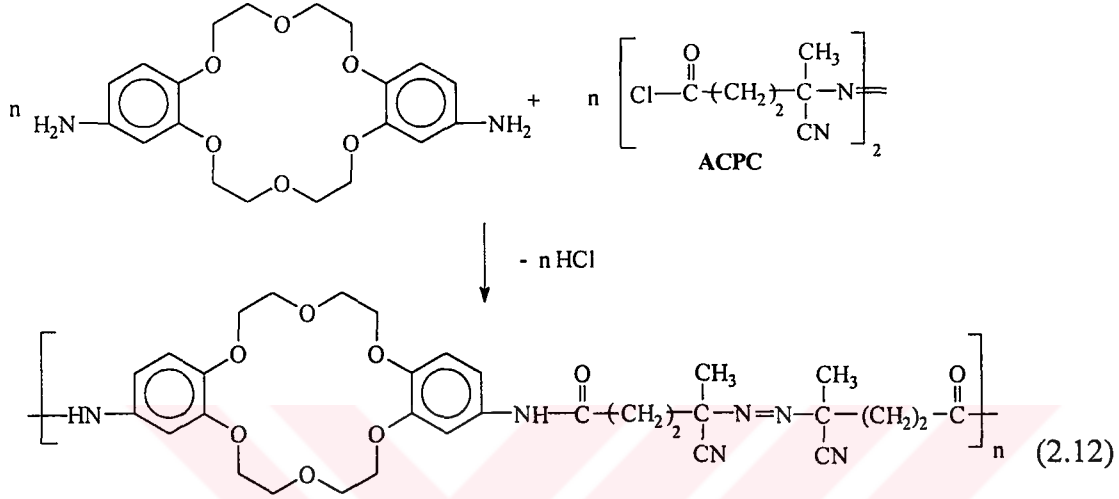


Reaksiyon trietilamin katalizörü kullanılarak kloroform içinde gerçekleştirilmiştir.

Bu yolla elde edilen poli(butadien) makro azo başlatıcılar stiren [22] ve dimetil etakonatin [25] ısısal olarak başlatılan blok kopolimerizasyonlarında kullanılmışlardır.

Taç eter grubu içeren makro azo başlatıcılar da (2.12) ACPC ile cis ya da trans 4-4'-diamino dibenzo-18-Crown-6 'nın kondenzasyon reaksiyonu ile sentez edilmiştir [26,27].

Elde edilen polimerik başlatıcılar, metil metakrilat ve stirenin ısısal polimerizasyonlarında kullanılmışlardır.

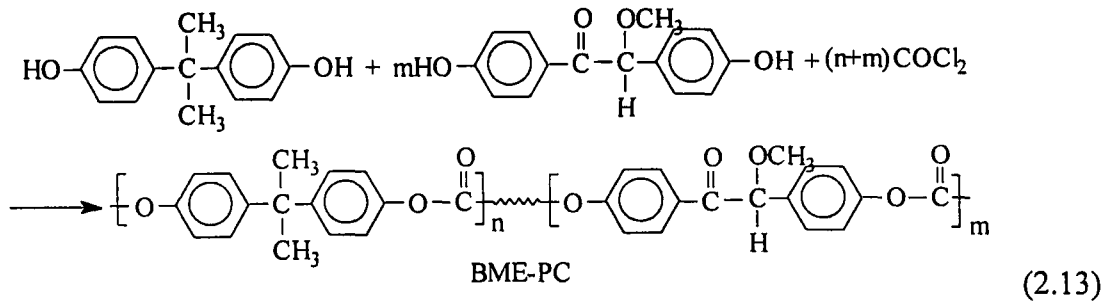


### 2.3.2.2. Fotobaşlatıcılar Aracılığı ile Gerçekleştirilen Dönüşüm Reaksiyonları

Azo bileşikleri gibi elverişli gruplara sahip belirli fotobaşlatıcılar da blok kopolimer sentezinde dönüşme vasıtaları olarak kullanılabilirler [28]

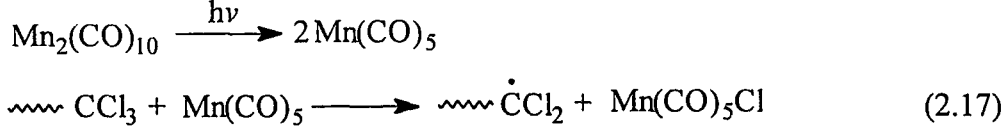
Polikarbonat zincirine benzoin metil eter grubunun katılmasıyla bir makrobaşlatıcı (BME-PC) hazırlanmıştır [29]

Sentez, 4,4'-dihidroksibenzoin metil eter varlığında bisfenol A'nın fosgenle kondenzasyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir (2.13).





Işık etkisi ile  $Mn_2(CO)_{10}$  bozunarak  $Mn(CO)_5$  'i verir. Oluşan bu bileşik daha sonra polimer uç grubunda bulunan  $CCl_3$  ile reaksiyona girerek makroradikalleri oluşturur (2.17).



Makroradikaller, sistemde bulunan ikinci bir monomerin polimerizasyonunu başlatabilirler. Bu sistemde düşük molekül ağırlıklı radikaller oluşmadığı için homopolimerizasyon söz konusu değildir (2.18).



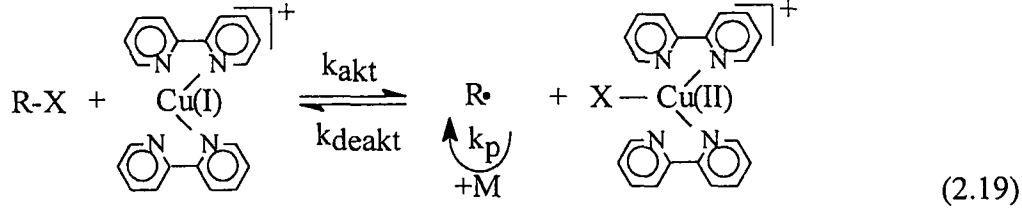
### 2.3.3. Kondenzasyon Polimerizasyonundan Yaşayan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm Yöntemi.

Klasik radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerlerin yapıları genellikle vinil monomerinin sonlanma şekline (birleşme, bölüşme veya her ikisi) bağlıdır. AB, ABA veya  $(AB)_n$  yapısındaki polimerler, işlevsel grupların dağılımına ve ortamdaki monomerin sonlanma şekline göre elde edilebilir. Aynı zamanda, radikal polimerizasyonunun doğası nedeniyle istenilen özellikte blok kopolimer elde edilemediği gibi ayrıca transfer reaksiyonları sonucu oluşan homopolimerizasyon reaksiyonları da önlenememektedir. “Yaşayan” veya “Kontrollü Radikal” polimerizasyon sistemlerinin gelişimi ile bu sorunların üstesinden gelinmiştir [34-36]

Bu yöntemlerden Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), kondenzasyon polimerizasyonu ile birlikte polisülfon'un vinil monomerleri ile istenilen özellikteki blok kopolimerlerini hazırlamak için kullanılmıştır [37].

ATRP yönteminde, bir metal tuzu ile alkil halojenür arasındaki çift yönlü atom transfer reaksiyonu sonucu, büyüyen zincir uçlarının aktivasyon ve deaktivasyonu söz konusudur (2.19).

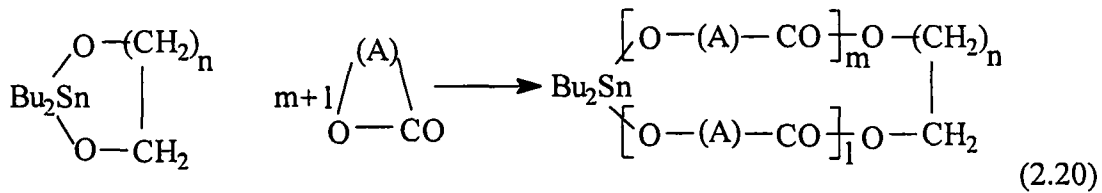
ATRP, stiren, metakrilatlar ve akrilonitril gibi çeşitli monomerlerin düşük molekül ağırlık dağılımına ( $M_w/M_n < 1,4$ ) sahip polimerlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.



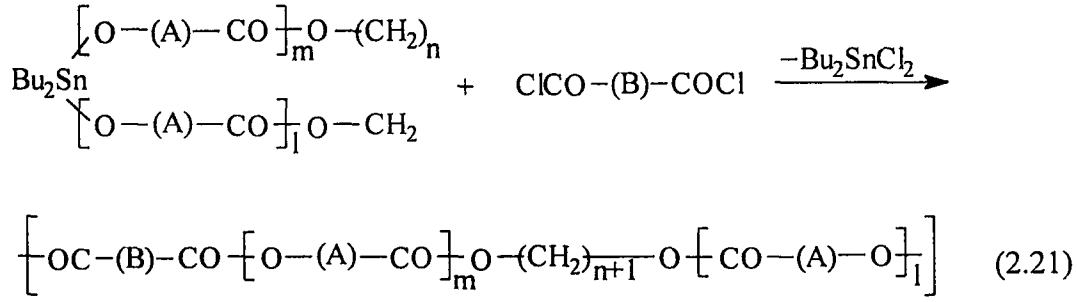
Dönüşüm yönteminde, halojenür gruplar içeren polisülfon da ATRP yönteminde makrobaşılatıcı olarak kullanılmıştır. İlk aşamada elde edilen fenolik uç gruba sahip polisülfon, pridin varlığında 2-bromopropinol bromür ile reaksiyona sokularak halojenür uç grubuna sahip polisülfon hazırlanmıştır. ATRP yöntemi ile polisülfon'un (B), stiren veya bütül akrilat ile ABA tipi blok kopolimerleri hazırlanmıştır. Elde edilen her iki kopolimerin molekül ağırlık dağılımı başlangıçta alınan polisülfon makrobaşılatıcısına kıyasla daha dardır.

#### 2.3.4. Makrohalkalı Polimerizasyondan Kondenzasyon Polimerizasyonuna Dönüşüm Yöntemi

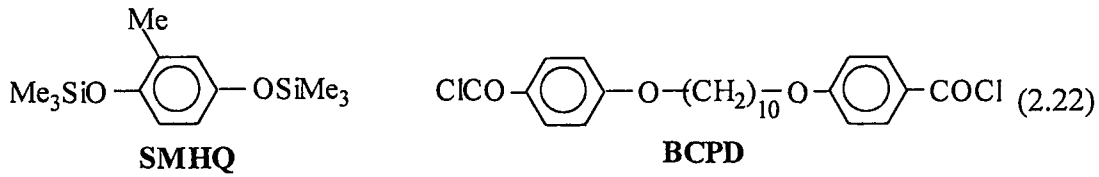
Kricheldorf ve grubu, [38-40] halkalı kalay bileşiklerinin, araya girme mekanizması ile laktonların halka açılması polimerizasyonlarını gerçekleştirdiğini göstermiştir (2.20). Bu şekilde bilinen bir makrohalkalı polimerizasyon, yaşayan bir sisteme göre ilerler.



Makrohalkalı polimerler, dikarboksilli asit diklorürlerin kullanıldığı kondenzasyon polimerizasyonlarında iki fonksiyonlu monomerler olarak kullanılabilirler [41,42]



Termotropik multiblok kopolierler sillil grubu içeren metil hidrokinon (SMHQ) ve 1,10-bis(4-kloroformil fenoksi) dekan (BCPD) 'den hazırlanmıştır.



İzole edilen blok kopolimerler polilakton bloklarına ait izotropik faz ve aromatik bloklara ait nematik faz olmak üzere iki fazlı bir erime göstermiştir.

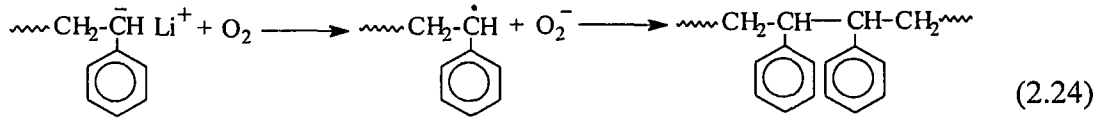
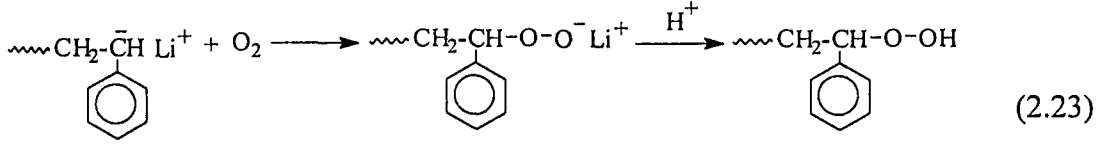
### 2.3.5. Anyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm Yöntemi

Dönüşüm teknolojisinde en fazla kullanılan yöntemlerden biridir. Genelde, anyonik olarak polimerleşebilen monomerler (stiren ve dienler) ile serbest radikal mekanizma ile polimerleşebilen monomerlerin (akrilatlar, metakrilatlar, akrilonitriller ve diğer vinil monomerleri) ok çeşitli blok kopolimerleri sentezlenebilir. Bu yöntemin önemli bir özelliği de elde edilen blok kopolimerin yapısının hem anyonik başlatıcının işlevsel özelliğine hemde radikal yöntemde alınan monomerin sonlanma şekline bağlı olmasıdır. Uygun bileşimlerin seçilmesiyle, *di-*, *tri-* ve *multi-* blok kopolimerler hazırlanabilir.

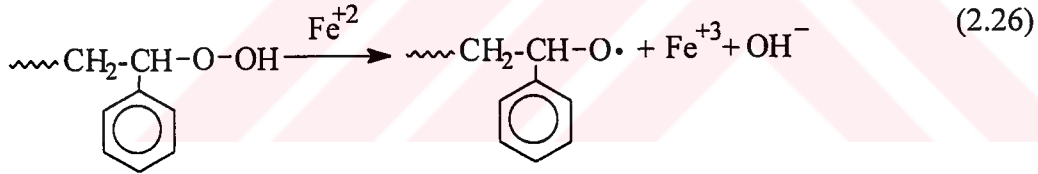
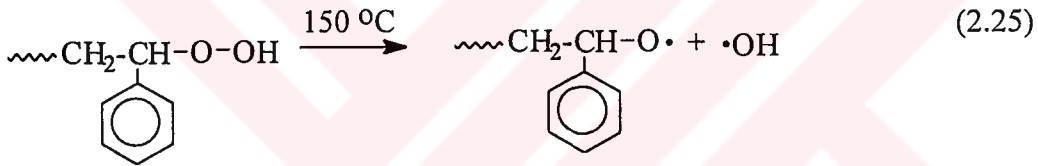
İlk çalışmalarda, büyümekte olan polimerin anyonik ucunu radikale dnştmek için iki yöntem uygulanmıştır. Birincisi oksijen ile fonksiyonlandırma [43] , ikincisi ise azo [44] veya peroksi [45] bileşikleri ile sonlandırma yöntemidir.

rnek olarak, yaşayan polistiren zincirleri hidroperoksit uç gruplarını oluşturmak için oksijen ile reaksiyona sokulmuştur. Aşağıda gösterildiği şekilde, oksijenin aşırısı

alınarak, işlevsel gruba sahip olmayan polimer oluşumuna neden olan birleşme reaksiyonlarının oluşumu önlenebilir .



Polimerik hidroperoksitlerin ikinci bir monomer varlığında ısıtılması (2.25) veya demir sülfat (redoks sistemi) ile reaksiyonu (2.26) sonucu blok kopolimerler elde edilmiştir . Ancak böyle bir sistemde, blok kopolimer yanında homopolimer oluşumu da söz konusudur.



Zincir ortasında bir azo grubu içeren polistiren, yaşayan polistiren zincirlerinin azobisaset klörür ile sonlandırılmasıyla elde edilmiştir [46]

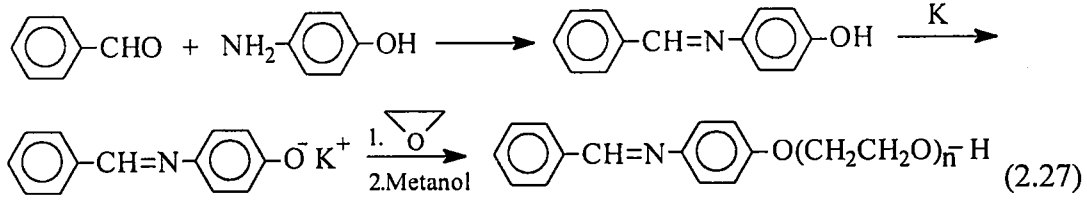
ACPC ile reaksiyondan önce yaşayan polimer zincirlerinin 1-1-difenil etilen ile reaksiyona sokulmasıyla dimerleşme veriminin daha yüksek olduğu bulunmuştur.

### 2.3.6. Anyonik Polimerizasyondan Fotokimyasal Radikal Polimerizasyona Dönüşüm Yöntemi

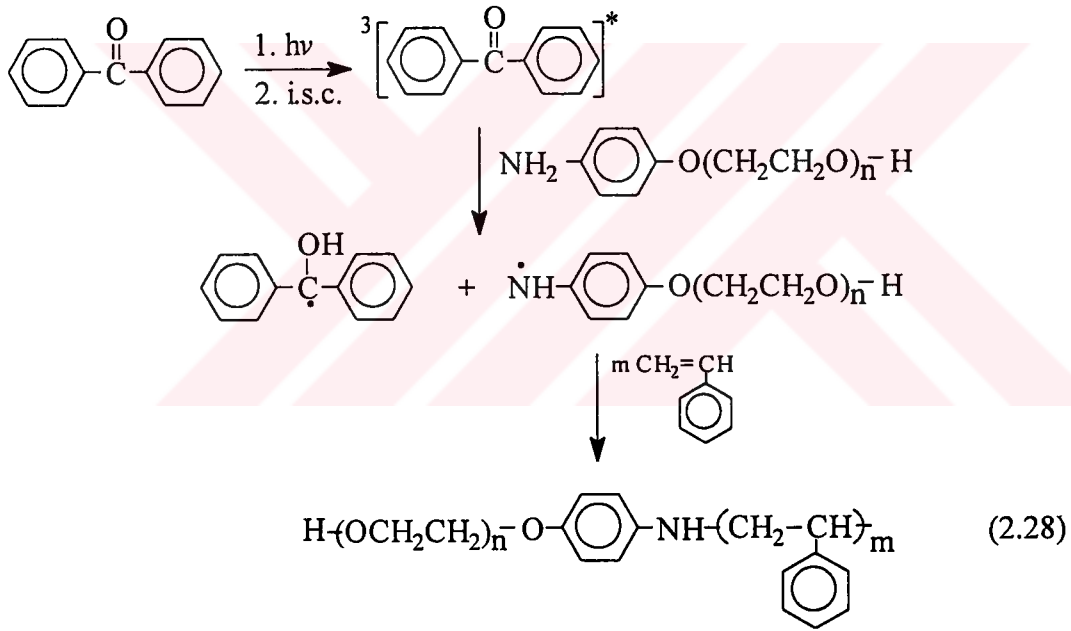
Son yıllarda, kristal yapıdaki polietilen oksit ve amorf yapıdaki stirenden oluşan blok kopolimerler, anyonik polimerizasyon ve fotokimyasal yük transfer polimerizasyonunun birleştirilmesi yoluyla hazırlanmıştır [47].



Bu yöntemde, *p*-aminofenolün amino grubu korunduktan sonra metalik potasyum ile reaksiyona sokulmuştur. Oluşan fenoksi anyon etilen oksidin polimerizasyonunu başlatmıştır (2.27).



Poli(etilen oksit) prepolimer ucundaki Schiff bazının asetik asit ile reaksiyonu sonucu geri kazanılan amino grubunun benzofenon ile UV ışığı altında oluşturduğu yük transfer kompleksi stirenin radikal polimerizasyonunu başlatmıştır (2.28).



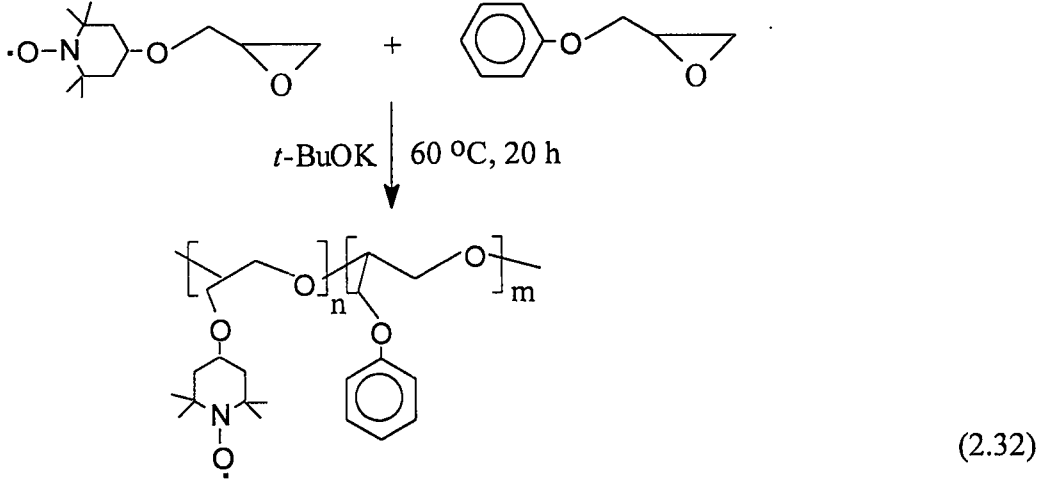
### 2.3.7. Anyonik Polimerizasyondan Yaşayan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm Yöntemi

Son yıllarda, 2,2,6,6-tetra metilpiperidin-1 oksil (TEMPO) gibi kararlı nitroksil radikalleri serbest radikal polimerizasyonlarında yaşayan polimerizasyon koşullarını gerçekleştirmek için kullanılmaktadır (48-50),

İlke olarak, bu kararlı radikal polimerizasyon sisteminde, polimer radikallerinin TEMPO ile sonlanma reaksiyonları dönüşümlü reaksiyonlardır. Polimerik radikalın



Kararlı nitroksil radikalleri aynı zamanda polimer zincirlerine yan grup olarak da bağlanabilirler. Endo ve grubu [52], nitroksil radikal içeren epoksit bileşimini glisidil fenil eter ile başlatıcı olarak ter-bütoksit varlığında anyonik mekanizma ile kopolimerleştirmiştir (2.32).

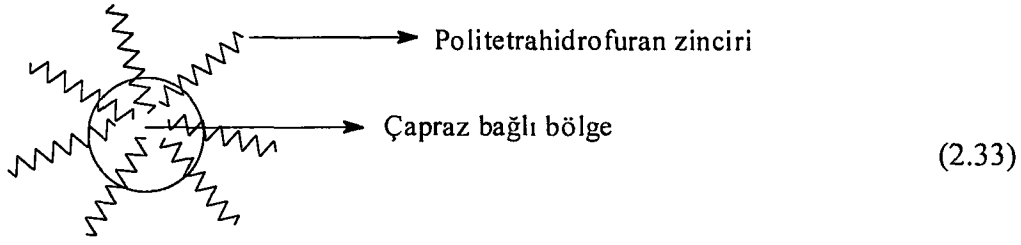


Stirenin, elde edilen bu polimer varlığındaki polimerizasyonu sonucu graft kopolimer elde edilmiştir.

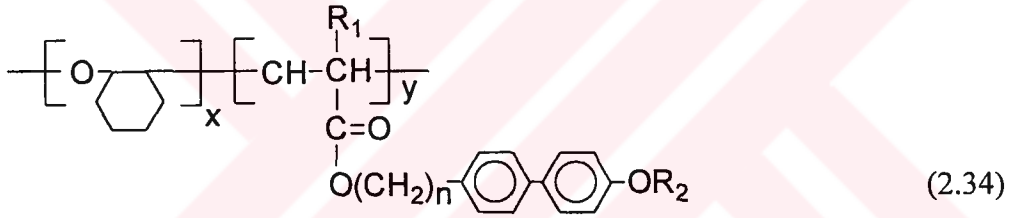
### 2.3.8. Katyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm Yöntemi

Düşük molekül ağırlıklı azo bileşikleri katyonik polimerizasyon yöntemi ile yapısında azo grubu içeren polimerlerin hazırlanmasında oldukça sık kullanılmaktadır. Bu yolla, iyonik ve radikalik olarak polimerleşebilen monomerlerin blok kopolimerlerini hazırlamak mümkün olmuştur. Katyonik zincir polimerizasyonlarını başlatmak için klor sonlu azo bileşiklerinin çeşitli gümüş tuzları ile reaksiyonları esaslı bir şekilde incelenmektedir [53-56].

Sikloheksen oksit'in ACPC-gümüş tuzu ( $AgSbF_6$ ,  $AgBF_4$ ) sistemi ile başlatılan katyonik polimerizasyonu sonucu zincir ortasında bir azo bağı içeren politetrahidrofuran sentezlenmiştir. Elde edilen bu makrobaşlatıcı, stiren ve divinil benzenin kopolimerizasyonunda kullanılmış ve büyük gözenekli boncuk polimerler elde edilmiştir. Politetrahidrofuran zincirlerinin çapraz bağlı alanların dışına doğru yönelmesiyle polimerlerin şişme özellikleri iyileştirilmiştir (2.33).



Asit klorürler ile gümüş bileşiklerinin reaksiyonu ile oluşan oksonyum iyonları sikloheksin oksidin katyonik polimerizasyonu için uygun bir başlatıcı değildir. Bununla beraber, azo fonksiyonuna sahip poli(sikloheksin oksit) radikal etkili katyonik polimerizasyon yöntemi ile hazırlanabilir. Bir sonraki aşamada radikal polimerizasyona dönüşüm yöntemi kullanılarak yarı kristal polisikloheksin oksit blokları ile farklı yapıda LC bloklarının bir arada bulunduğu yeni sıvı kristal blok kopolimerler (2.34) hazırlanmıştır [57]



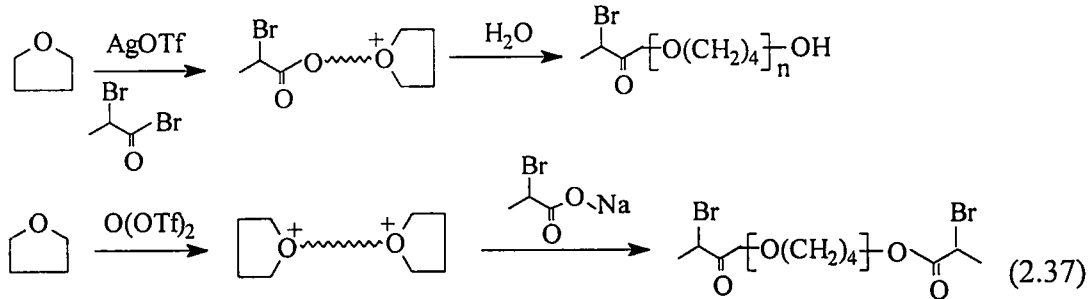
Katyondan radikale dönüşüm aynı zamanda, tetrahidrofuranın katyonik polimerizasyonunu takiben brom ile sonlandırılarak hazırlanan politetrahidrofuranın metil metakrilat ve/veya stirenin radikal polimerizasyonunda kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir.

Politetrahidrofuranın yaşayan katyonik polimerizasyonunun lityum bromoasetat ile sonlandırılmasıyla zincir ucunda işlevsel brom grubuna sahip politetrahidrofurana hazırlanmıştır. Karbonil grubuna yakın oluşu nedeniyle aktif hale gelen bromo metil grupları, metal karbonil halojenür sisteminde serbest radikal oluşturabilirler ve bu yolla katyonikten serbest radikale dönüşüm reaksiyonlarında kullanılabilirler (2.35).

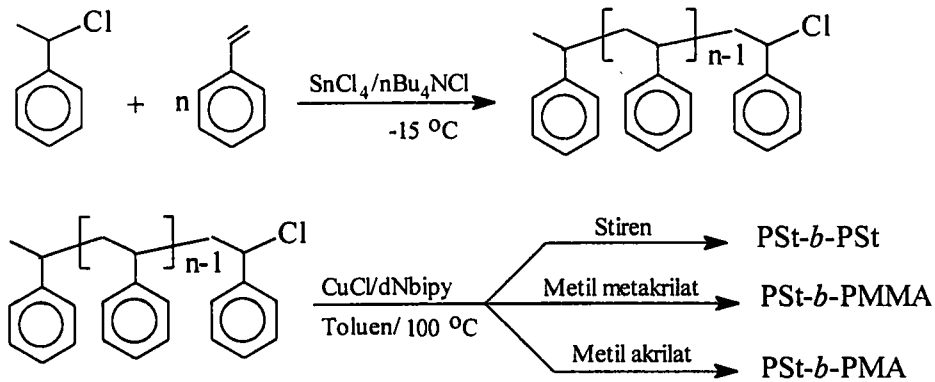


Aynı zamanda, AB ve ABA tipi blok kopolimerler elde etmek için katyonik mekanizmadan atom transfer radikal mekanizmasına dönüşüm reaksiyonları da kullanılmıştır [59]

Bir veya iki bromopropinoil uç grubuna sahip politetrahydrofuran, tetrahydrofuranın halka açılması polimerizasyonunda sırasıyla işlevsel gruba sahip başlatıcı ve sonlandırıcı kullanılması yöntemlerinin uygulanmasıyla elde edilmiştir (2.37).

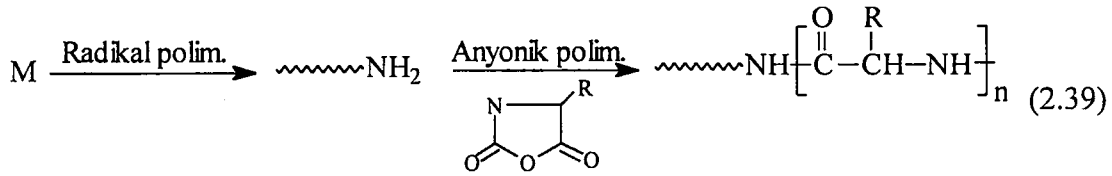


Bu yolla elde edilen brom sonlu politetrahydrofuranlar, stiren, metil metakrilat ve metakrilatın AB ve ABA tipi blok kopolimerlerini elde etmek amacıyla atom transfer radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmışlardır. Stiren ve metakrilat durumunda triblok kopolimerlerin oluşumu daha yavaştır. Ayrıca, yaşayan katyonik polimerizasyon yöntemi ile başka bir reaksiyon gerekmeksizin klor uç grubuna sahip polistiren, metil akrilatların ve stirenin yaşayan atom transfer radikal polimerizasyonlarında etkin bir makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır [60], (2.38).

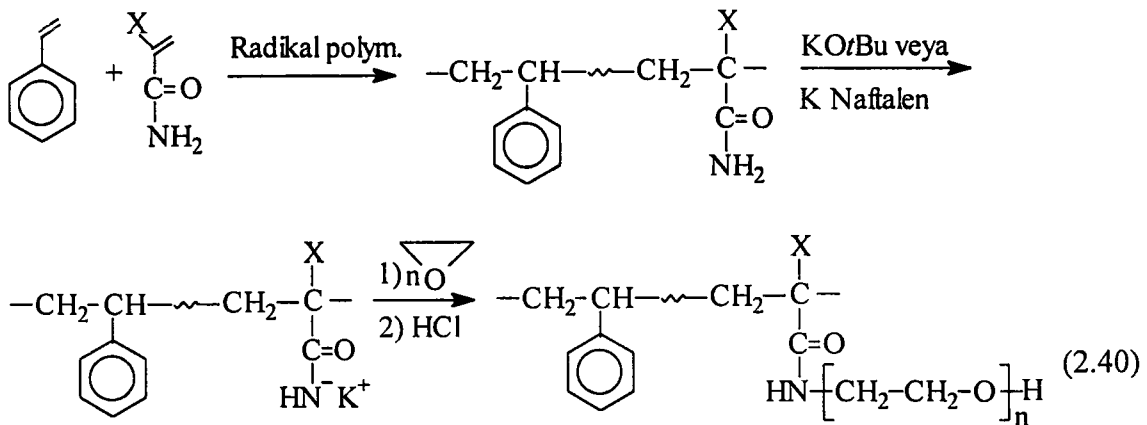


### 2.3.10. Radikalik Polimerizasyon Mekanizmasından Anyonik Polimerizasyon Mekanizmasına Dönüşüm Yöntemi

Bu yöntemin temel stratejisi, amino işlevsel grubuna sahip polimerlerin, amino asit N-karboksi anhidritlerin (AA-NCAs) [61] anyonik polimerizasyonlarında makrobaşılatıcı olarak kullanılmasıdır. Böylece, amino uç grubuna sahip polimer oluşumuna yol açan herhangi bir radikalik yöntemin, bu özel dönüşüm için uygun bir yol olduğu düşünülmektedir (2.39).

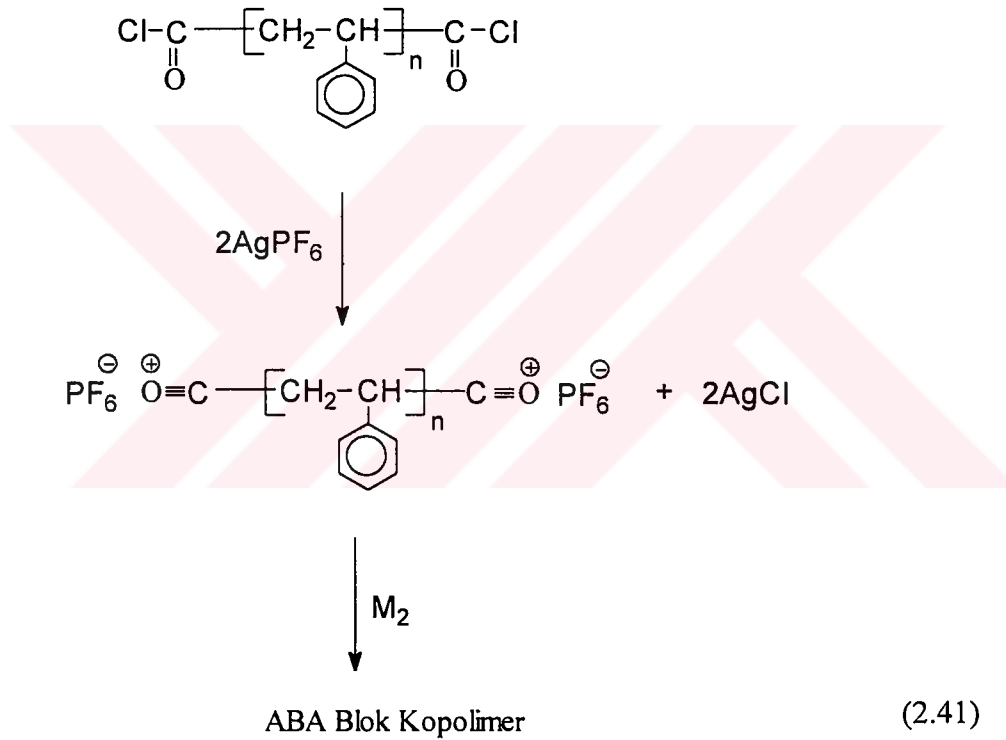


Radikalden anyona dönüşüm aynı zamanda,  $\alpha$ -asetoksi stirenin radikal kopolimerizasyonunu takiben, kopolimerin bütillityum ile muamelesi sonucu metil metakrilatın anyonik polimerizasyonu ile de gerçekleştirilmiştir. Jannash ve Wesslen [62], dönüşüm reaksiyonlarını kullanarak poli(stiren-g-etilen oksit) sentezini gerçekleştirmişlerdir. %5-15 mol arasında akrilamid ve metakrilamid içeren stiren kopolimerleri AIBN başlatıcı kullanılarak serbest radikal mekanizmaya göre sentez edilmiştir. Kopolimerdeki amid gruplarının potasyum *t*-bütoksit veya potasyumnaftalen ile muamelesi sonucu oluşan amin anyonları etilen oksidin 2-etoksi etil eterde 65 °C'de gerçekleştirilen polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır (2.40). Graft etkinliği oldukça yüksek bulunmuştur.



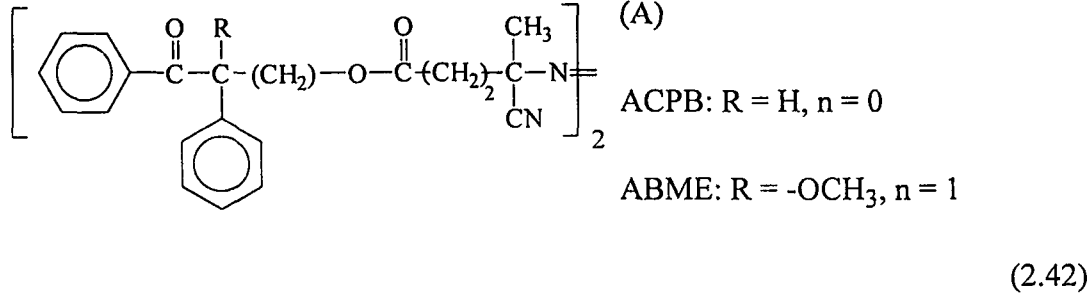
### 2.3.11. Radikal Polimerizasyondan Katyonik Polimerizasyon Mekanizmasına Dönüşüm

Bu yöntemde, genel olarak, alkil halojenür veya açıl halojenür işlevsel gruplarına sahip polimerler  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgPF}_6$  veya  $\text{AgSbF}_6$  gibi gümüş tuzları ile reaksiyonları sonucu, katyonik polimerizasyonu başlatabilme yeteneğine sahip karbokasyon oluşturmak için kullanılmışlardır. Stirenin ACPA ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu sonucu ele geçen polimerin fosforpentaklorür ile muamelesi sonucu her iki ucunda açıl klorür işlevsel grubuna sahip polistiren sentezlenmiştir [55]. Elde edilen bu polimer bir sonraki aşamada  $\text{AgSbF}_6$  varlığında ikinci bir monomerin katyonik polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmıştır (2.41).



Yağcı ve grubu, [63] radikal ve katyonik polimerizasyonun bir birleşimi ile stiren ve sikloheksin oksit'in blok kopolimerlerini hazırlamışlardır. Fotoaktif benzoin grupları içeren polistiren, stiren monomeri varlığında azo-benzoin başlatıcısının A ısıl bozunması sonucunda elde edilmiştir [4, 64, 65], (2.42).



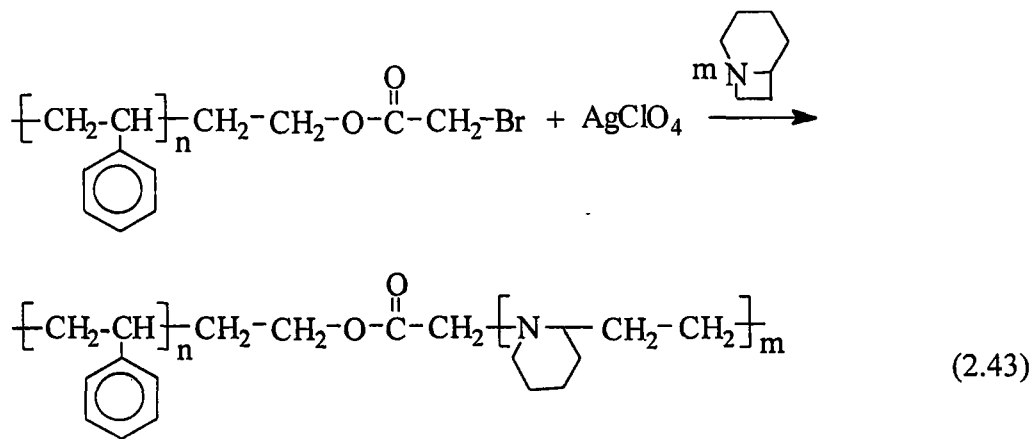


### 2.3.12. Anyonik ve Katyonik Polimerizasyonları İçeren Dönüşüm Reaksiyonları

Anyondan katyona veya katyondan anyona dönüşüm reaksiyonları, blok kopolimer hazırlanmasında başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bu dönüşüm reaksiyonlarının önemli bir avantajı da hem anyonik hemde katyonik yöntemle hazırlanan blokların yaşayan polimerizasyon koşullarında sentezlenebilmesidir.

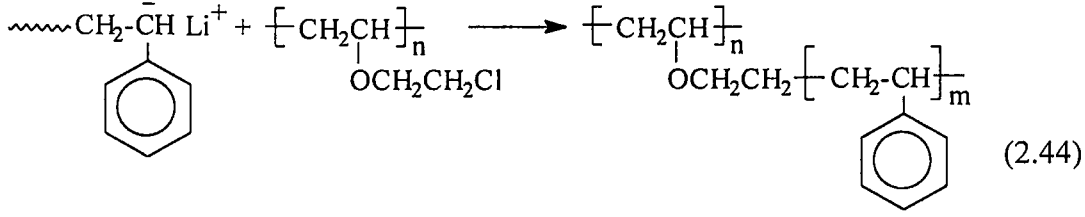
Mulbach and Schulz [66] bu yöntemle stiren ve 1-azabisiklo[4.2.0] oktan'ın blok kopolimerlerini hazırlamışlardır.

Stirenin yaşayan anyonik polimerizasyonunun etilen oksit ile sonlandırılmasını takiben elde edilen polimerin bromoasetil bromür ile reaksiyonu sonunda bromoasetil grupları içeren polistiren hazırlanmıştır. Bu polimer AgClO<sub>4</sub> varlığında halkalı monomerin yaşayan katyonik polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır (2.43).



Son yıllarda, anyonik ve katyonik polimerizasyonların bileşimi ile farklı yapıda yeni bir polimer sentezi Deffieux and Schappcher [67, 68] tarafından tanımlanmıştır. Bu

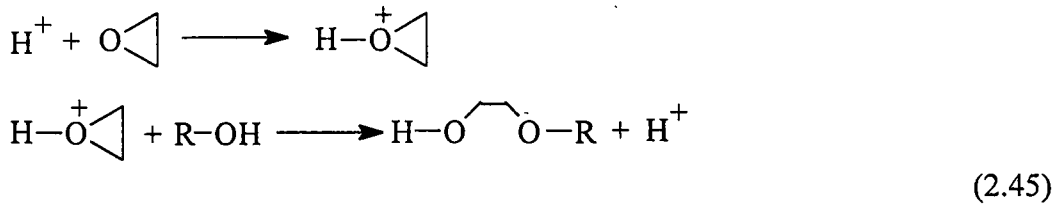
çalışmada polistiril lityum'un poli(kloroetil vinil eter) ile kantitatif reaksiyonu sonucu tarak şeklinde (comblike) polimerler elde edilmiştir (2.44).



Bu sistemin önemli bir avantajı, poli(kloroetil vinil eter) ana zincirinin ve polistiren yan zincirlerinin herikisinin de yaşayan katyonik ve anyonik polimerizasyon yöntemleri ile hazırlanmasından dolayı, istenilen boyutta ana zincir ve ayarlanabilen sayıda, belirli uzunlukta ve istenilen molekül ağırlık dağılımına sahip dallanmış bloklar içeren graft kopolimerlerin sentezi mümkün olmaktadır. Aynı zamanda, yıldız ve çok sayıda dallanmış polimerler de bu yöntemle hazırlanabilirler.

### 2.3.13. Aktive Edilmiş Monomer Polimerizasyonunu İçeren Dönüşüm Reaksiyonları

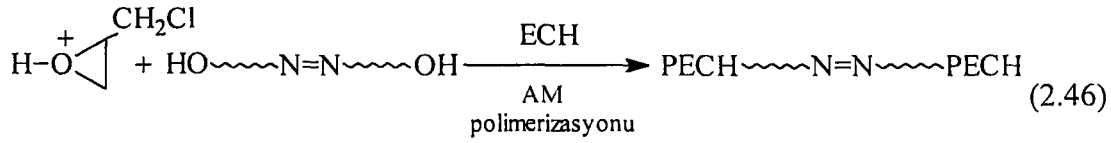
Aktive edilmiş monomer (AM) mekanizması ile gerçekleştirilen polimerizasyonlar dönüşüm reaksiyonlarında önemli bir yer teşkil etmektedirler. Penczek ve Kubisa [69-71], hidroksil grubu içeren bileşikler varlığında oksiranların katyonik polimerizasyonlarını aktive edilmiş monomer mekanizmasına göre aşağıda gösterildiği şekilde tanımlamışlardır.



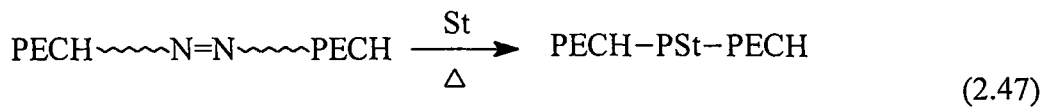
İlerleme aşaması, protonlanarak aktif hale getirilen monomer molekülünün, büyümekte olan yüksüz makromolekül üzerindeki bir nükleofilik grup ile reaksiyonunu içerir.

Yağcı ve grubu, [72] bu yöntemi dönüşüm reaksiyonlarına uyarlamıştır. Ana zincirde azo grubu içeren polimerler hazırlamak için, 4,4'-azobis(4-siyanopentanol),

epiklorhidrinin (ECH) aktive edilmiş monomer polimerizasyonunda kullanılmıştır (2.46).



Bu yolla elde edilen poli(epiklorhidrin) PECH blok kopolimer sentezi için stirenin serbest radikal polimerizasyonunda kullanılmıştır (2.47).



Aynı zamanda, bu yöntemin tersi de uygulanabilir. Örneğin, Steward [5] serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanan hidroksil sonlu polibütadienin, epiklorhidrinin AM polimerizasyonunda bir makro-kataliz olarak kullanıldığında kantitatif olarak blok kopolimerler elde edilebileceğini göstermiştir.

## 2.4. Makromonomerler

Makromonomerler, zincir ucunda polimerleşebilen bir gruba sahip düz zincirli büyük moleküllerdir. Genelde, polimerleşebilen gruplar vinil, stiril, metakril veya bir vinilester grubu olabilir. Ayrıca, oksiran ve halkalı imino eter gibi halka yapısındaki monomerler ile glikol ve dikarboksilat gibi iki fonksiyonlu gruplar da makromonomerlerin, sırasıyla halka açılması polimerizasyonu ve kondenzasyon polimerizasyonunda polimerleşebilen gruplar olarak kullanılmıştır.

Son yıllarda, blok ve graft kopolimerler, birçok bileşenden oluşan yeni polimerik malzeme olarak kullanımları açısından büyük bir önem kazanmışlardır. Graft kopolimerlerin hazırlanmasında bir çok yöntem bilinmektedir. Tipik olarak, bir polimer zincirinden polimerizasyonun başlatıldığı veya yaşayan bir polimer zincirinin bir başka polimer zinciri ile sonlandırıldığı reaksiyonlar örnek olarak verilebilir. Bununla beraber, bu yöntemler ile istenilen yapıda graft kopolimer elde etmek zordur. 1970 yılının ortasında, Milkovich makromer kavramını ileri

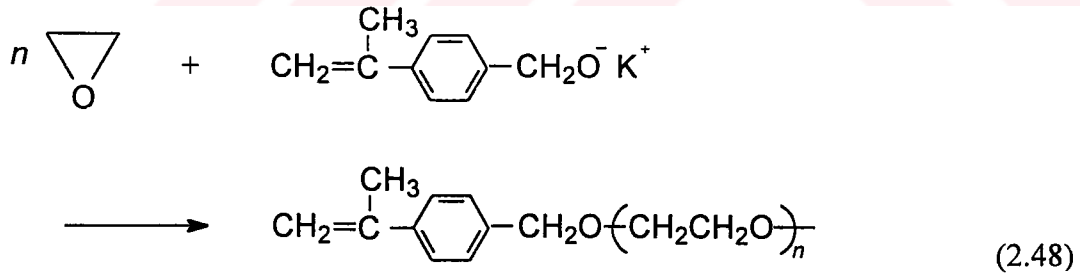
sürmüştür. Anyonik yaşayan polimer zincirlerini, polimerleşebilen gruplara sahip elektrofilik gruplar ile sonlandırarak çeşitli makromonomerler sentezlemiştir [73].

Daha sonra, makromonomer tekniği istenilen özellikte grafit kopolimer eldesinde en uygun ve etkin bir yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır.

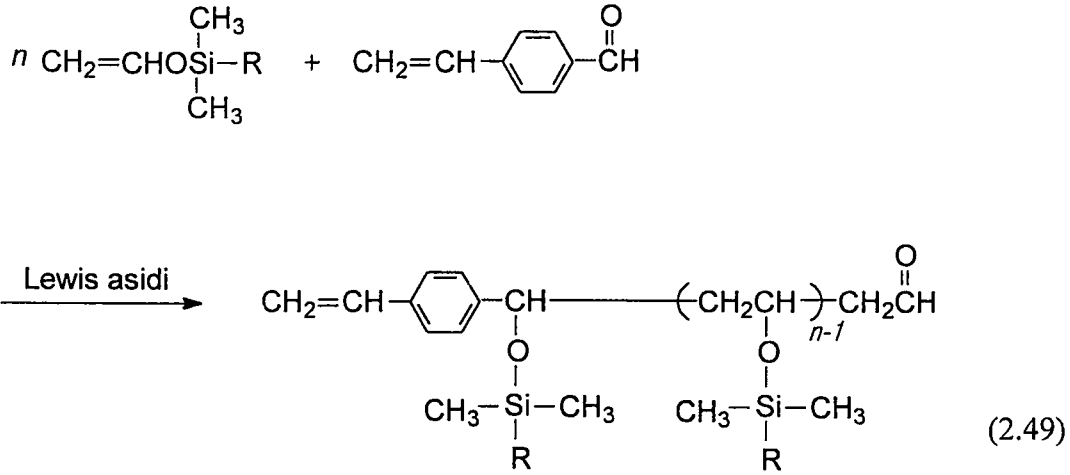
Genel olarak, makromonomer sentezi için dört çeşit yöntem mevcuttur; (I) polimerleşebilen bir gruba sahip başlatıcı kullanımı ("Başlatıcı Yöntemi"); (II) Yaşayan polimer zincirinin polimerleşebilen bir grup içeren bir bileşik ile doğrudan sonlandırılması ("Sonlandırıcı Yöntemi"); (III) Polimerleşebilen bir bileşiğin  $\alpha$  pozisyonunda fonksiyonel grup içeren bir polimer zinciri ile reaksiyonu ("İki Aşamalı Sentez Yöntemi"); (IV) Tek bir bileşik olarak iki doymamış gruba sahip monomerin (iki fonksiyonlu monomer) çoklu katılma reaksiyonu.

#### 2.4.1. Stiril Grubu İçeren Makromonomerler

Stiril veya  $\alpha$ -metil stiril gruplarına sahip bileşikler, stiril tipi makromonomerlerin sentezinde başlatıcı olarak kullanılırlar. Etilen oksidin (EO) potasyum *p*-isopropenilbenziloksit ile başlatılan polimerizasyonu sonucu, moleküler ağırlık dağılımı dar polietilen oksit makromonomeri (2.48) elde edilmiştir [74].

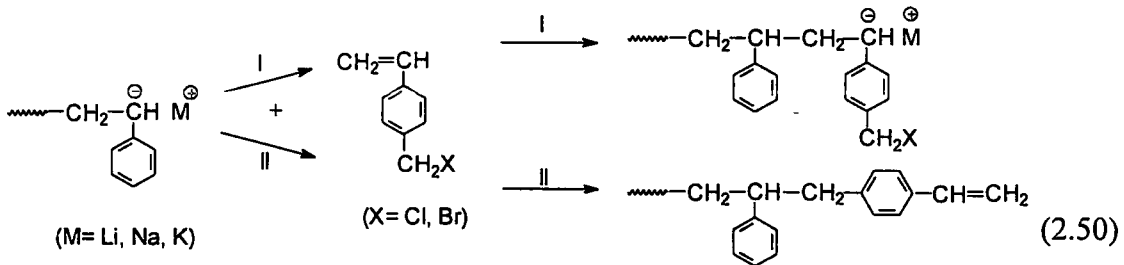


Sillil enol eterin bir Lewis asiti ile katalizlenen aldol grup transfer polimerizasyonunda, başlatıcı olarak *p*-formilstiren kullanıldığında poli(sillil vinil eter) makromonomeri (2.49) elde edilir [75]. Bu makromonomer hidroliz edildiğinde, polivinilalkol makromonomerine dönüştürülebilir.



Milkovich, anyonik yaşayan bir polimer zincirini polimerleşebilen bir gruba sahip başlatıcı ile sonlandırarak makromonomerler sentezlemiştir [73].

Stiril tipi polistiren makromonomer sentezinde, yaşayan karbanyonun doğrudan benzil halojenür ile sonlandırılması durumunda, *p*-benzil halojenürün çift bağına karbanyonun atağını içeren bir yan reaksiyon söz konusudur. Bu yan reaksiyonun oluşumunu önlemek için, aktif polistiren polimerinin anyonik ucu etilen oksit ile reaksiyona sokularak alkolat yapısına dönüştürülür. İkinci aşamada oluşan alkolat sonlu polistiren *p*-vinilbenzil halojenür ile reaksiyona sokularak stiril tipi makromonomer elde edilir (2.50). Alkolat yapısından dolayı polimer uç grubunun nükleofilliği azalacağından yan reaksiyon oluşumu söz konusu değildir. Yaşayan uç grubun nükleofilliğini azaltmak için aynı zamanda 1,1-difeniletilen de kullanılmıştır [76].



Yaşayan polistiren anyonik uç grubun doğrudan *p*-vinilbenzil halojenür ile sonlandırılmasıyla polistiren makromonomer sentezi Asami [77] tarafından gerçekleştirilmiştir.

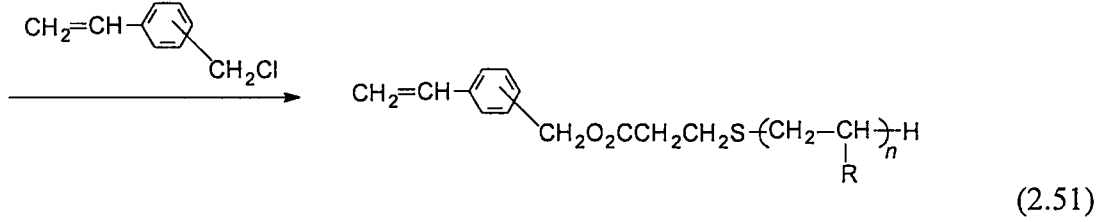
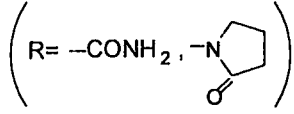
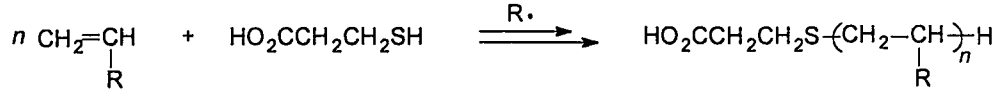
Bu çalışmada, yan reaksiyon oluşumunun önlenmesinde çözücü etkisinden bahsedilmiştir. Lityum polistirenin, THF içeren çözücü içerisinde aşırı miktardaki *p*-vinilbenzil klorür ile birleşme reaksiyonunda yan reaksiyon oluşumu gözlenmemiştir.

Katyonik olarak büyümekte olan bir polimer zincirinin, yapısında polimerleşebilen bir grup içeren nükleofil ile sonlanma reaksiyonu makromonomerlerin hazırlanmasında kullanılan çok yönlü bir yöntemdir. Trietiloksonyum tetrafloroborat (Et<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub>) ile başlatılan tetrahidrofuranın halka açılması polimerizasyonunun, sodyum *p*-vinilbenziloksit [78] veya sodyum *p*-vinilfenoksit [79] ile sonlandırılması sonucu stiril tipi PTHF makromonomerler hazırlanmıştır.

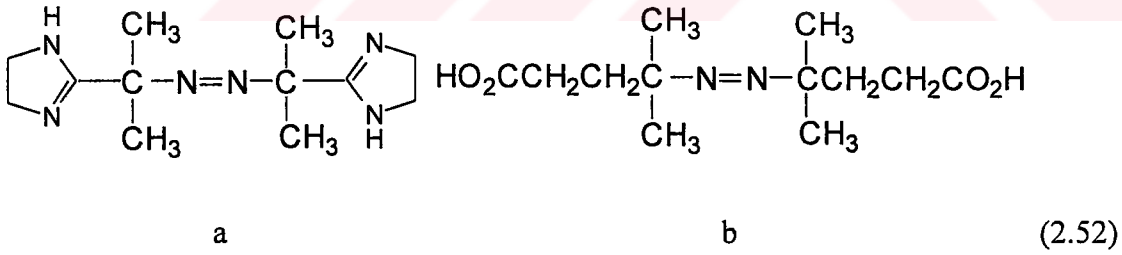
Makromonomer sentezinde diğer bir yöntem de zincir ucunda fonksiyonel bir gruba sahip polimer zincirinin, yapısında polimerleşebilen bir grup içeren bileşik ile reaksiyonudur.  $\alpha$ -hidroksil sonlu polietilenoksidin (PEO) vinilbenzil klorür ile reaksiyonu sonucu stiril tipi PEO makromonomeri sentez edilmiştir [80].

Zincir transfer yöntemi, zincir ucunda fonksiyonel bir grup içeren polimer hazırlanmasında çok sık kullanılan bir yöntemdir. Vinil monomerlerinin,  $\beta$ -merkaptopropiyonik asit varlığındaki radikal polimerizasyonları sonucu karboksil sonlu polimerler elde edilmiştir (2.51). Akashi ve grubu [81], karboksil sonlu polimerin vinilbenzil klorür ile reaksiyonuyla, akrilamid ve N-vinil piroolidon monomerlerinden hidrofilik makromonomerler sentezlemiştir.

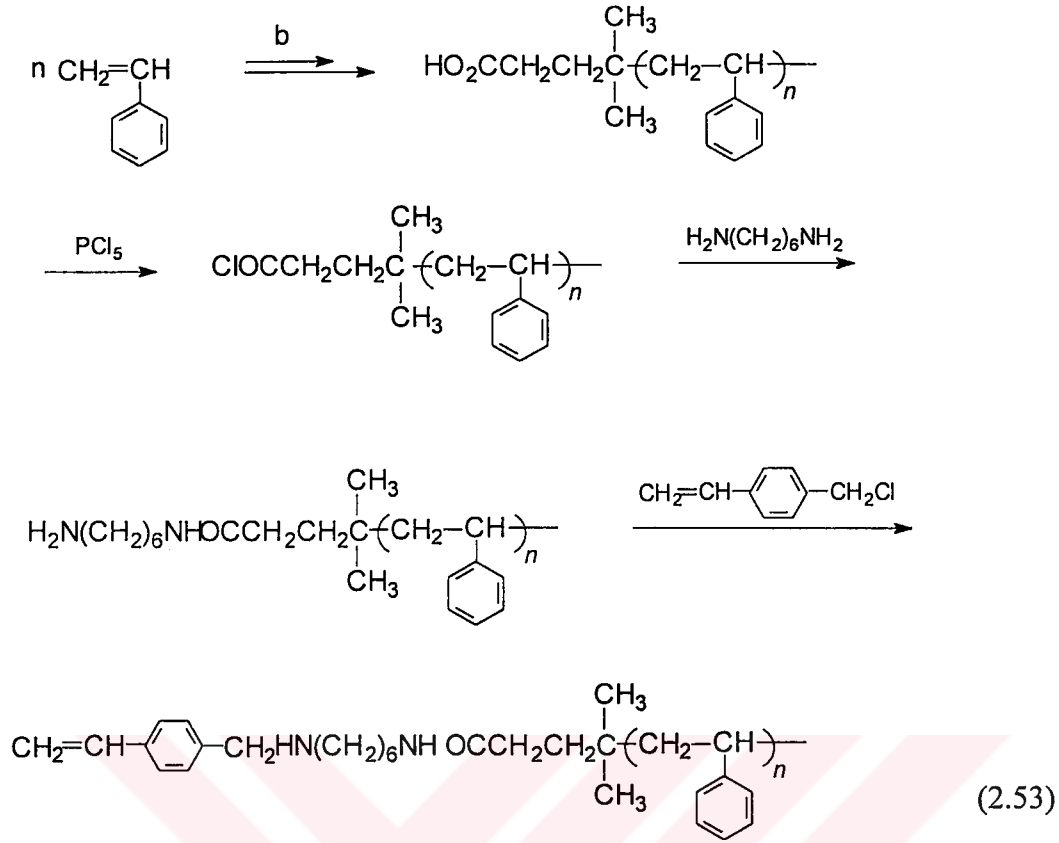
Karboksil sonlu poli(N-vinil piroolidon)'a stiril grubunun ilavesinde, *p*-vinilfenilamin de kullanılmıştır [82].



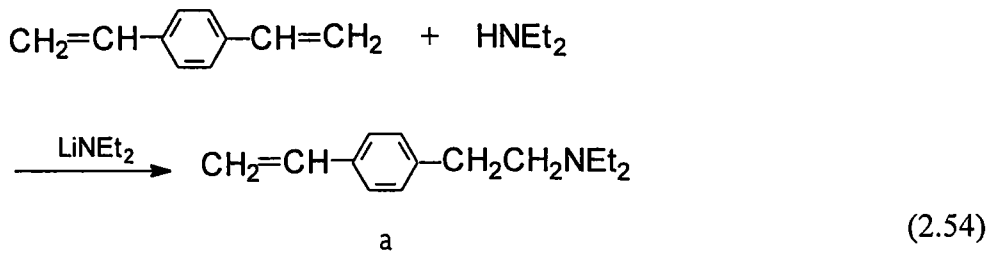
Zincir ucunda fonksiyonel grup içeren polimer sentezi için bir diğer yöntem de, radikal polimerizasyonlarda fonksiyonel grup içeren bir başlatıcı kullanılmasıdır. *t*-Bütül metakrilat (BMA)'ın 2-2'-azobis-(*N,N'*-dimetilenizobütül-amid) (2.52a) varlığındaki polimerizasyonunda birinci dereceden sonlanma reaksiyon koşulları altında polimer ucunda amid grubu içeren polibütül metakrilat (PBMA) elde edilmiştir. İkinci aşamada, amid sonlu poli(BMA), vinil benzil klorür ile reaksiyon sonucu stiril-tipi poli(BMA) makromonomerine dönüştürülmüştür [83].



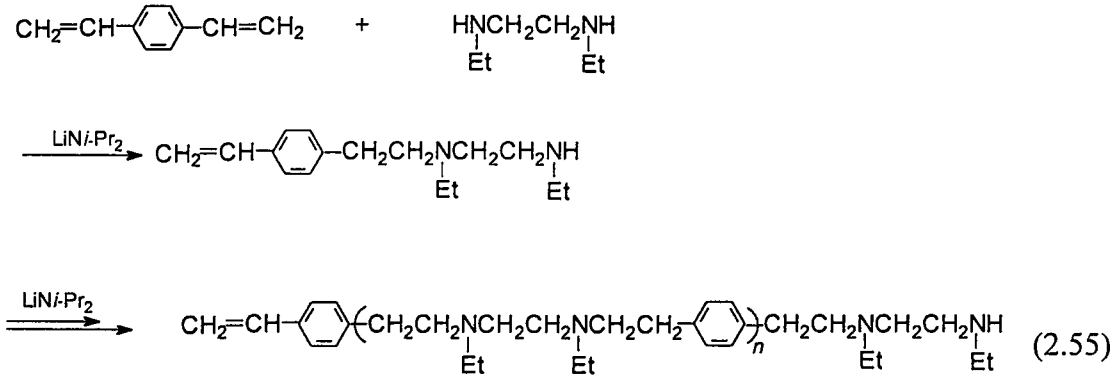
Benzer şekilde, stirenin 2-2'-azobis(4-siyanovaleikasit) (2.52b) ile başlatılan polimerizasyonu sonucu karboksil sonlu polimer sentezlenmiştir. Karboksilat uç grubunun sırasıyla fosfor pentaklorür ve 1,6-diaminohekzan ile reaksiyonu sonucu amino sonlu polistiren elde edilmiştir. Ele geçen polimer, vinilbenzil klorür [84] ile reaksiyonu sonucu stiril tipi makromonomere dönüştürülmüştür (2.53).



Bir divinil bileşiminin katılma reaksiyonu ile vinil sonlu polimer elde edilebilir. Tsuruta ve ekibi, [85] dietilaminin, lityum dietilamid katalizörü varlığında 1,4-divinilbenzenle (DVB) katılma reaksiyonunda, divinilbenzendeki çift bağlar ile (2.54a) bileşimin çift bağı arasındaki reaktivite farkından dolayı tek bir ürün, *p*-(2-dietilaminoetil)stiren oluştuğunu bulmuştur. Bu reaksiyon, lityum amid varlığında dietilamin yerine N-N'-dietiletildiamin kullanılarak polimer sentezine uygulandığında (2.55), zincir ucunda stiril grubu içeren poliamin makromonomeri elde edilmiştir [86].







#### 2.4.2. Metakril Grubu İçeren Makromonomerler

Metakrilolil işlevsel grubuna sahip bileşikler makromonomerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılmaktadırlar. Oksokarbenyum tuzları, tetrahidrofuranın kationik polimerizasyonu için etkin başlatıcılar olarak bilinmektedirler. Metakrilolil klorür ile gümüş hekzafloroantimonat'ın reaksiyonu ile elde edilen, metakrilolil hekzafloroantimonat ile başlatılan polimerizasyon sonunda, dar molekül ağırlık dağılımına sahip metakril tipi PTHF makromonomeri sentezlenmiştir [87].

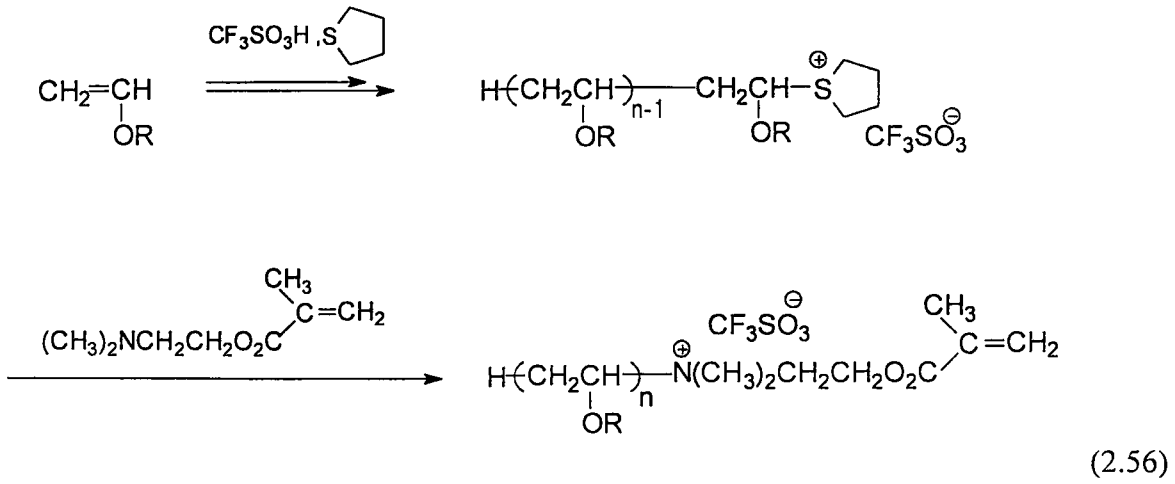
Yaşayan anyonik polimerizasyon sisteminde sonlandırma metodu ile metakril tipi makromonomerlerin sentezi ilk olarak Milkovich [73] tarafından gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada, ilk önce polimerin yaşayan anyonik ucu, etilen oksit ile reaksiyona sokularak alkolatına dönüştürülmüştür. İkinci aşamada ise metakrilolil klorür ilavesi ile metakril tipi makromonomerler elde edilmiştir. Benzer şekilde, stiren [76,88] ve 2-vinilpiridin [76,89]'in metakril tipi makromonomerleri sentez edilmiştir.

Metakril tipi polisiloksan makromonomerleri ise yaşayan anyonik polimer ucunun (metakriloksialkil)dimetilsillil klorür ile sonlandırılmasıyla hazırlanmıştır [90,91].

Son yıllarda yapılan çalışmalar, bir nükleofil varlığında güçlü bir asit ile başlatılan kationik polimerizasyonların yaşayan polimerizasyon sisteminde ilerlediğini göstermiştir. Nükleofil, ortamdaki aktif zincir ucunu kararlı hale getirmektedir.

Vinil eterin, triflorometansülfonik asit ve tiolan karışımı ile başlatılan yaşayan kationik polimerizasyonunun 2-(dimetilamino)etil metakrilat ile sonlandırılmasıyla poli(vinil eter) makromonomeri (2.56) sentezlenmiştir [80].

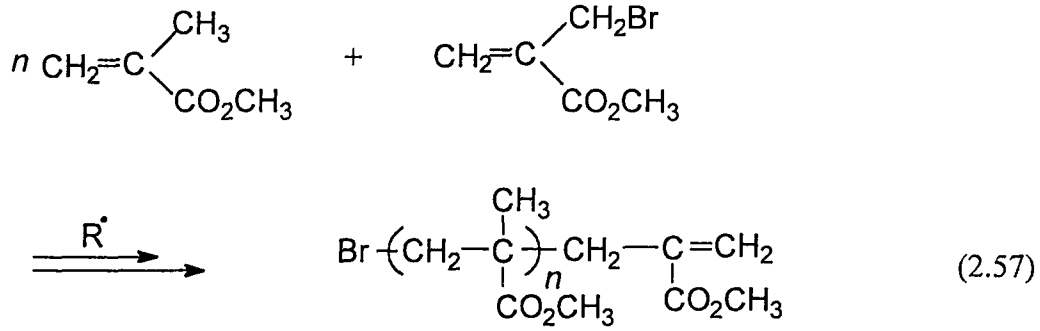


### 2.4.3. Diğer Vinil Gruplarına Sahip Makromonomerler

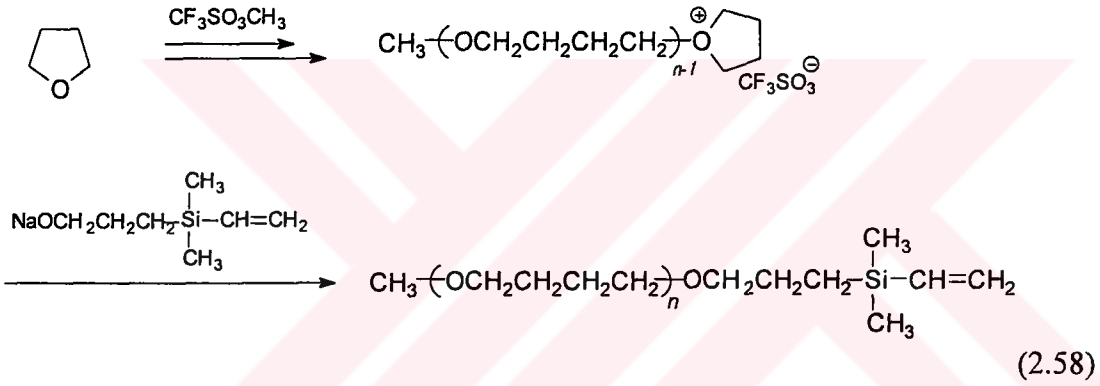
Vinil monomerleri, konjuge ve konjuge olmayan monomerler olarak iki gruba ayrılabilirler. Konjuge monomerlere örnek olarak stiren ve metakril bileşikleri verilebilir. Bu monomerler, stiril ve metakril gruplarını içeren makromonomerlerle radikalik olarak kolayca kopolimerizasyona uğrarlar. Etilen, propilen, vinil klorür ve vinil asetat monomerleri ise konjuge olmayan monomerlere örnek verilebilir. Konjuge monomerlerle kıyaslandığında, bu grupta bulunan monomerler radikalik polimerizasyonlarda farklı reaktiviteye sahiptirler ve bundan dolayı stiril ve metakril gruplarını içeren makromonomerlerle kopolimerleşmeye hemen hemen hiç uğramazlar.

Bundan dolayı, 1-alkenil, vinil ester, vinil silan vb. konjuge yapıda olmayan polimerleşebilen gruplara sahip makromonomerlerin sentezi, konjuge olmayan monomerlerin istenilen özellikteki graft kopolimerlerinin makromonomer tekniği ile hazırlanmasında önemlidir.

Metil metakrilatın, metil  $\alpha$ -(bromometil)akrilat varlığındaki radikalik polimerizasyonunda (2.57), bimoleküler sonlanma mekanizmasını içeren zincir reaksiyonu sonucu 2-metoksikarbonilallil uç grubuna sahip polimetil metakrilat makromonomeri hazırlanmıştır [92].



Vinilsilan tipi makromonomerler, sonlandırma metodu ile sentezlenmiştir (2.58). Tetrahidrofuranın yaşayan kationik polimerizasyonunun, sodyum 3-(dimetilvinilsillil)propiloksit ile sonlandırılması ile vinilsillil sonlu PTHF makromonomeri hazırlanmıştır [93].

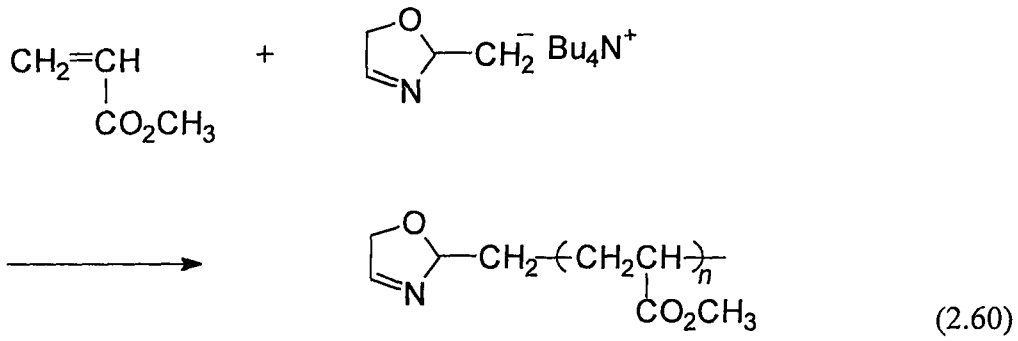
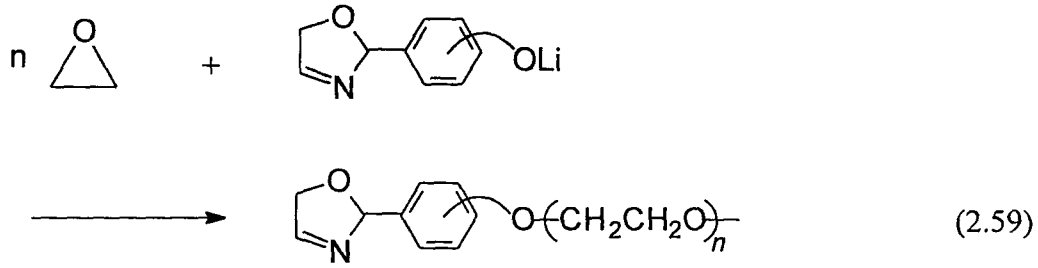


#### 2.4.4. Halka Açılması Yöntemiyle Polimerleşebilen Gruplara Sahip Makromonomerler

Şimdiye kadar oksiran, 2-oksazolin ve nonbornen gibi halka açılması polimerizasyonunu verebilen halkalı gruplara sahip makromonomerler sentez edilmiştir.

Etilen oksidin 2-(hidroksifenil)-2-oksazolin'in lityum tuzu ile başlatılan anyonik halka açılması polimerizasyonu sonucu, yapısında polimerleşebilen 2-oksazolin grubuna sahip polietilen oksit makromonomerleri (2.59) sentez edilmiştir [94].

Metilakrilat'ın, 2-metil-2-oksazolin'den elde edilen karbanyon ile başlatılan polimerizasyonu sonucu 2-oksazolin sonlu makromonomer (2.60) elde edilmiştir [95].

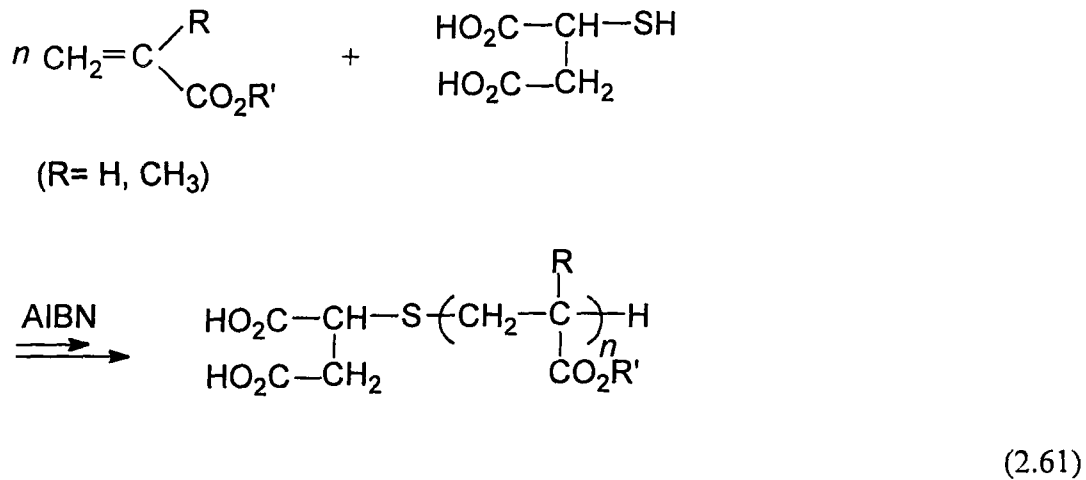


$\alpha$ -glisidil eter poliizobütilen, fenol sonlu poliizobütilen ile epiklorhidrinin tetra-n-bütillamonyum hidrojen sülfat varlığında kantitatif reaksiyonu ile hazırlanmıştır [96].

#### 2.4.5. Diğer Polimerleşebilen Gruplara Sahip Makromonomerler

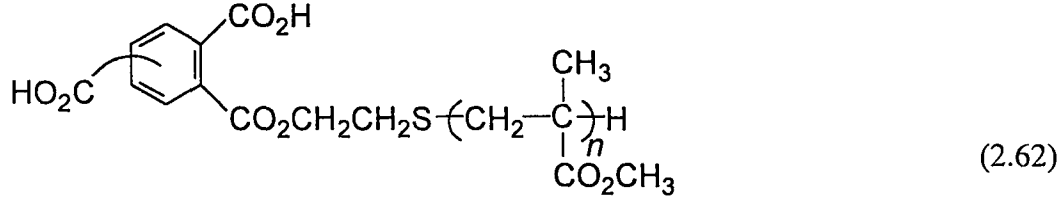
Kondenzasyon polimerizasyonlarında ikinci monomer olarak alınan dikarboksil, dihidroksil ve diamino sonlu makromonomerlerin sentezi önem kazanmıştır.

Metilmethakrilat ve 2-hidroksietil metakrilat gibi metakril esterlerin tiyomalik asit varlığındaki radikalik polimerizasyonu sonucu dikarboksil sonlu makromonomerler (2.61) sentez edilmiştir [97-99].

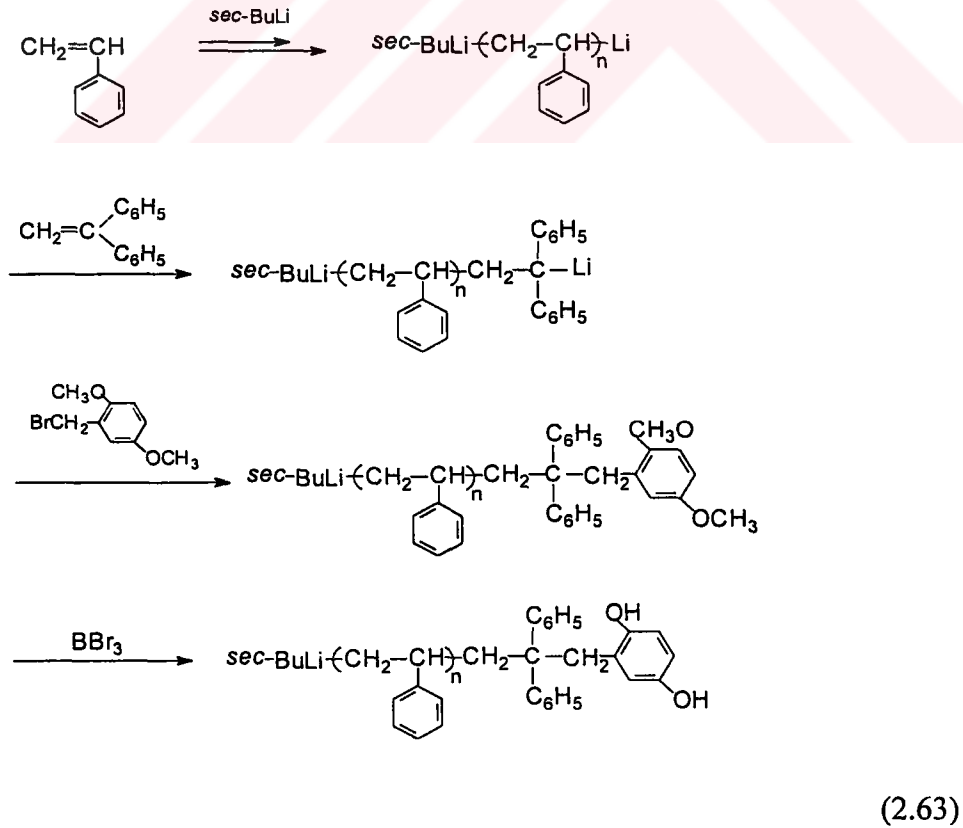


Aromatik poliamid veya poliester graft kopolimerlerin sentezi için aromatik dikarboksil sonlu polimetil metakrilat makromonomeri hazırlanmıştır [100].

Metil metakrilatın 2-merkapto etanol varlığındaki radikal polimerizasyonu sonucu ele geçen hidroksil sonlu prepolimerin, trimellitik anhidrit ile reaksiyonu sonucu diasit sonlu makromonomer (2.62) elde edilmiştir.



Hidrokinon tipi polistiren makromonomer anyonik yaşayan polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Polimerin yaşayan anyonik uç grubu 1-1-difeniletilen ile sonlandırıldıktan sonra 2,5-dimetoksibenzil bromür ile muamele edilmiş, son aşamada ise bor tribromür ile reaksiyonu sonucu eter grubunun bölünmesi ile hidrokinon tipi makromonomer (2.63) elde edilmiştir [101].

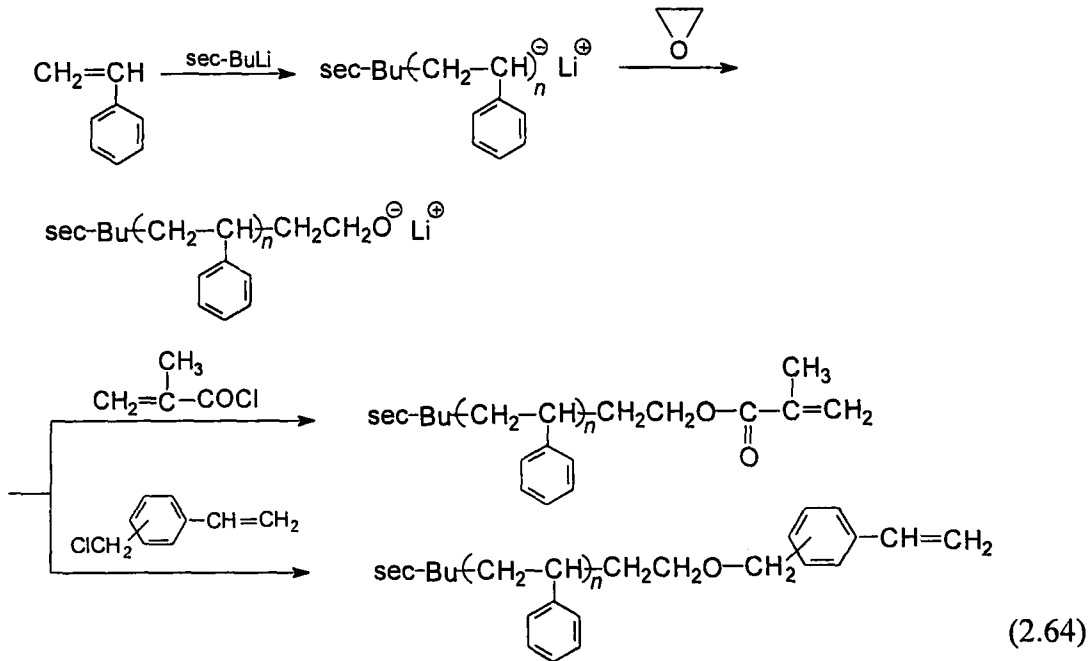


## 2.5. Makromonomerlerin Sentezi

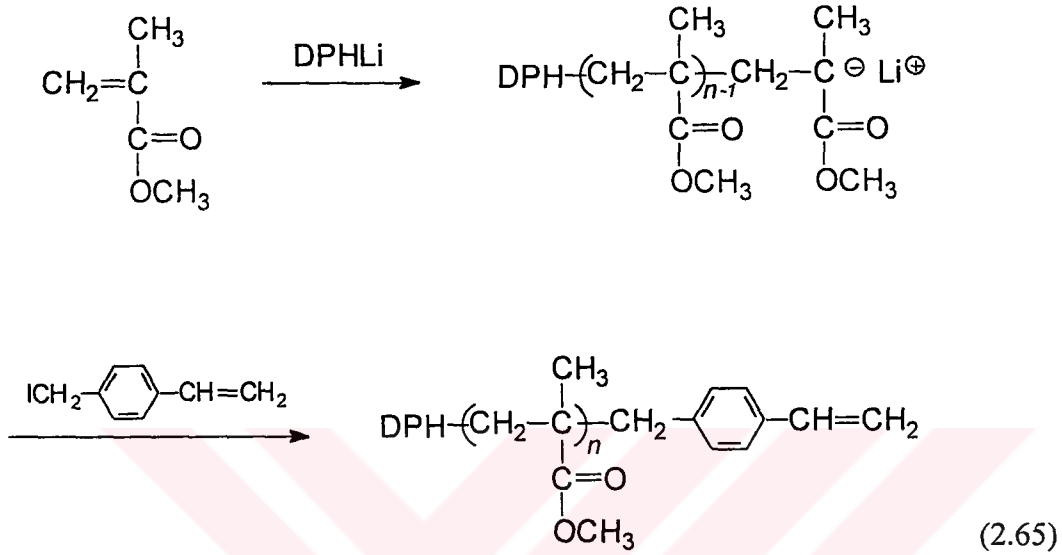
### 2.5.1. Anyonik Polimerizasyon Yöntemi ile Makromonomer Sentezi

Milkovich'in yöntemine göre [102,103] polistiren makromonomerinin sentezi şu şekilde tanımlanabilir. Stirenin anyonik polimerizasyonunda, polistirenin aktif ucu etilen oksit ile muamele edilerek alkolatına dönüştürülür. Oluşan bu ara ürünün, metakriloyl klorür ya da klorometil stiren ile reaksiyonu sonucu polistiren makromonomeri elde edilir. Bu yöntemde, polistirenin anyonik uç grubu, metakriloyl veya vinil benzil grupları ile doğrudan reaksiyona girmediği için bu yolla elde edilen polistiren makromonomeri vinil benzil ve polistiril etil grupları arasında bir eter bağına sahiptir.

Asami [77], polistirenin anyonik uç grubunun doğrudan *p*-klorometil stiren ile reaksiyonu sonucu, eter bağı içermeyen *p*-vinilbenzil sonlu polistiren makromonomer (2.64) sentezlemiştir. Bu yöntemde, yerdeğiştirme reaksiyonunun yanında polimerin anyonik ucunun *p*-klorometil stirenin vinil grubuna katılması da söz konusudur. Ancak, yapılan çalışmalar karbanyonların klorometil gruplarıyla yerdeğiştirme reaksiyonlarının, vinil grubuna katılma reaksiyonlarından daha hızlı olduğunu göstermiştir.



Polimer zincir başına bir vinilbenzil grubu içeren poli(metil metakrilat) makromonomeri (2.65), metil metakrilatın 1,1-difenilheksil lityum(DPHLi) ile başlatılan polimerizasyonunda, polimerin anyonik ucu ile vinilbenzil iyodür veya bromür gibi elektrofillerle  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki birleşme reaksiyonu sonucu elde edilmiştir [104].



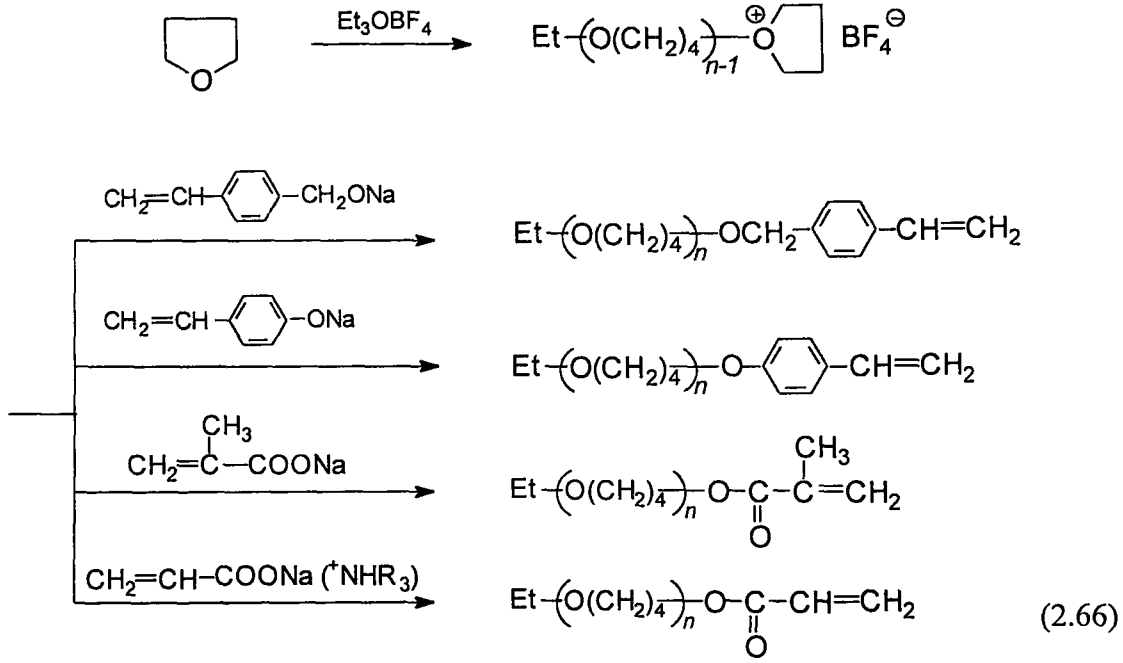
### 2.5.2. Katyonik Polimerizasyon Yöntemi ile Makromonomer Sentezi

Anyonik polimerizasyon yöntemi ile makromonomer sentezinin tersine, katyonik polimerizasyonda makromonomerler genelde polimerin yaşayan katyonik ucunun, bir fonksiyonel grup içeren nükleofil ile birleşme reaksiyonu sonucu elde edilirler.

Rempp. ve grubu , [105] doymamış grup içeren bir başlatıcı varlığında, tetrahidrofuranın halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile politetrahidrofuran makromonomeri hazırlamışlardır.

Rempp [106] ve Asami [78, 79, 107], tetrahidrofuranın katyonik polimerizasyonunda, polimer zincirinin katyonik ucunun doymamış gruplara sahip nükleofillerle verdiği birleşme reaksiyonu sonucu istenilen özellikte politetrahidrofuran makromonomerleri sentezlemişlerdir.

Asami tarafından hazırlanan, zincir ucunda stiril veya akrilil fonksiyonuna sahip dört çeşit politetrahidrofuran makromonomeri aşağıda gösterilmiştir.



Aromatik poliamin makromonomerler halka açılması polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenebilirler. Büyüyen poli(t-bütül aziridin)'in aktif türlerinin metakrilik asit ile muamelesi sonucu metakrilat-ester sonlu poliamin makromonomeri sentezlenmiştir [108].

### 2.5.3. Radikal Polimerizasyon Yöntemi ile Makromonomer Sentezi

Yaşayan polimerizasyon sistemi, istenilen özellikte, istenilen molekül ağırlığına ve dar molekül ağırlık dağılımına sahip makromonomerlerin hazırlanmasında kullanılan en uygun yöntemdir. Ancak, sınırlı sayıda monomer yaşayan polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilebilir. Serbest radikal polimerizasyon yöntemi çeşitli vinil ve dien monomerlerinin polimerlerinin hazırlanmasında en çok kullanılan yöntemdir. Serbest radikaller reaktif türlere göre birinci veya ikinci dereceden mekanizmalara göre sonlanabilirler. Birleşme ve orantısız sonlanmanın olduğu ikinci dereceden sonlanma mekanizması en önemlisidir. Serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile makromonomer sentezi için polimerizasyon mekanizmasını kontrol etmek gerekmektedir.

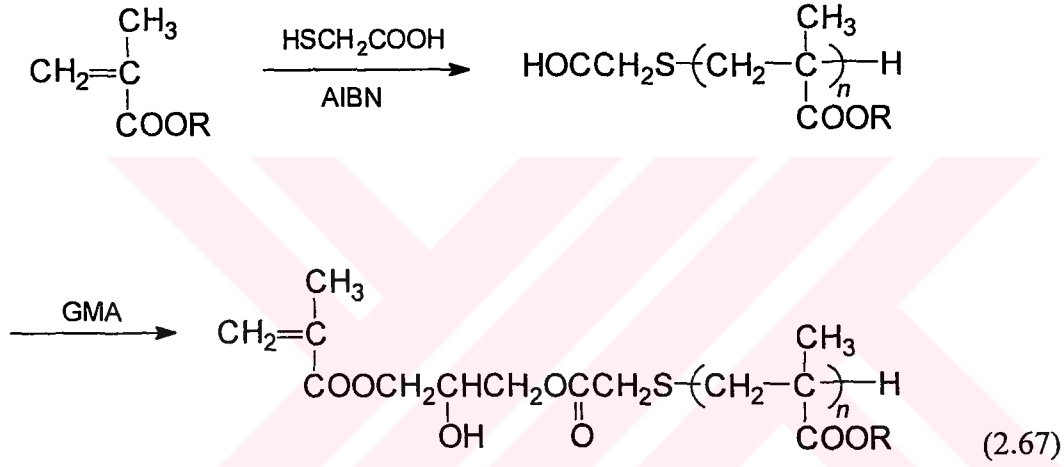
Polimer-vinil monomer karışımının uygun koşullar altında mekanik olarak birbiri ile muamele edilmesi sonucu zincirin bölünmesi ile oluşan radikallerin polimerizasyonu



başlattığı sistemler serbest radikal polimerizasyonu ile makromonomer eldesinde en elverişli yöntemdir.

Ishisu ve grubu [109-111], divinil benzen veya triallilsiyantürat varlığında, ana zincirin mekanik olarak bölünmesi ile makromonomerler sentezlemişlerdir. Bu yöntemle, çeşitli türde ana zincir ve istenilen sayıda doymamış uç grup içeren makromonomerlerin hazırlanması mümkündür.

Yamashita ve grubu, [112], Walbridge ve Waite [113,114], tarafından tanımlanan yöntemle göre, serbest radikal polimerizasyonu ile poli(metakrilik asit ester) hazırlamışlardır.



GMA: glisidil metakrilat

Aynı zamanda, poli(vinilklorür) [115], poli(akrilamid) ve poli(vinil piroolidon) [81] makromonomerleri de Yamashita tarafından geliştirilen yöntemle göre sentez edilmişlerdir.

## 2.6. Makroinimerler

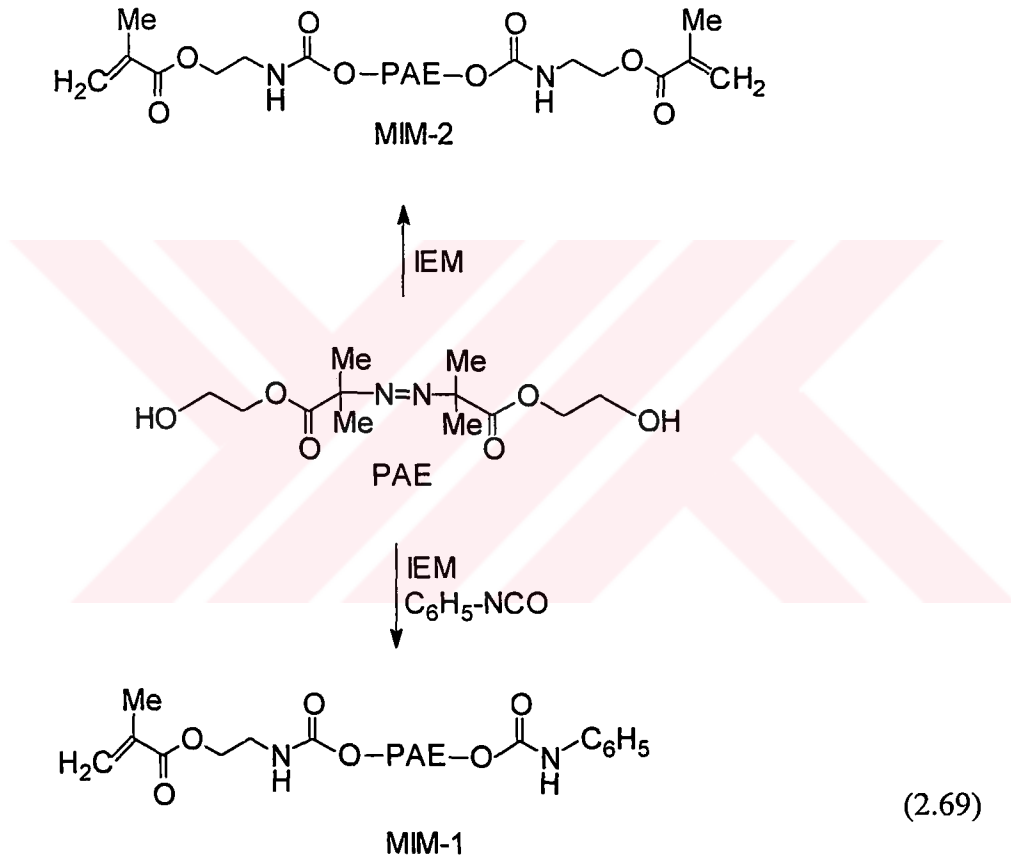
Makroinimer genel anlamda, yapısında polimerleşebilen gruplar ile bir başka monomerin polimerizasyonunu başlatabilecek grupların herikisini birden içeren makromoleküllere verilen addır.

Makroinimerler ısısal polimerizasyonlarda kendi başlarına veya bir vinil monomer veya monomerler ile birlikte başlatıcı, monomer veya çapraz bağlayıcı olarak davranırlar [116].

Birçok durumda, polimerleşebilen grup vinil yapısındadır. Makroinimerler, blok ve graft kopolimerlerin sentezinde kullanılmaktadırlar [116, 117, 118]

İki ucunda vinil grubuna sahip makroinimerin (MIM-2) sentezi [117], poliazoester ile izosiyanat etil metakrilatın(IEM) dibütül kalay dilaurat (DBTDL) varlığındaki reaksiyonu ile sentez edilmiştir (2.68).

Benzer bir şekilde, polimer ucunda tek bir vinil grubuna sahip makroinimer (MIM-1), poliazoesterin ucundaki OH gruplarından birinin IEM , diğerinin ise fenil izosiyanat ile reaksiyona sokulmasıyla sentez edilmiştir (2.69).



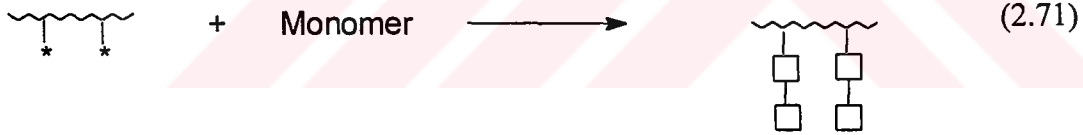
Stiren ve metil metakrilatın bir vinil uç grubu içeren makroinimerler ile reaksiyonunda blok kopolimerler sentez edilmiştir [117]. İki ucunda vinil grubuna sahip makroinimerlerin kullanıldığı durumda ise çapraz bağlı polimer/blok kopolimerler elde edilmiştir.

Makroinimerlerin etkinliği, molekül ağırlıklarına ve içerdiği vinil gruplarının sayısına bağlı olarak değişir. Vinil grup sayısındaki azalma ve molekül ağırlığındaki artma makroinimerlerin etkinliğini azaltır.

## 2.7. Makrobaşlatıcılar

Makrobaşlatıcılar (makromoleküler başlatıcı), polimerizasyonu başlatabilecek işlevsel gruplara sahip düz zincirli polimerik yapılardır. Zincir polimerizasyonunu başlatabilen bu gruplar, makromolekülün sentezi sırasında veya sonradan kimyasal bir reaksiyon sonucu polimer zincirine ilave edilirler.

Makromoleküldeki işlevsel gruplar, kimyasal, ısısız, mekanokimyasal veya UV ışığı ile, polimerizasyonu başlatabilen radikaller, katyonlar veya anyonlar vermek üzere aktif hale getirilebilirler. Makrobaşlatıcılar, işlevsel grubun zincir ucunda veya yan zincirde olmasına bağlı olarak blok (2.70) ve graft (2.71) kopolimerlerin hazırlanmasında kullanılırlar.



Makrobaşlatıcı tekniğinin bir avantajı da blok ve graft kopolimerlerin sentezinden önce, bir bileşenin yapısının tam olarak incelenebilmesidir. Makrobaşlatıcı tekniği ile elde edilen blok ve graft kopolimerlerin özellikleri, polimerizasyonu başlatan işlevsel grupların sayısı, başlatma etkinliği ve polimer zincirindeki yerleri, polimerizasyon şekli, polimerizasyonun sonlanma şekli, makrobaşlatıcının molekül ağırlığı ve başlatıcı türlerin oluşumu sırasında molekül ağırlığındaki değişimin oranı gibi bir çok faktöre bağlıdır.

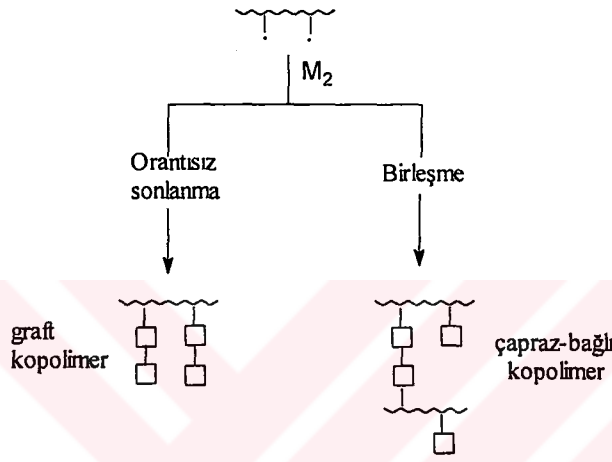
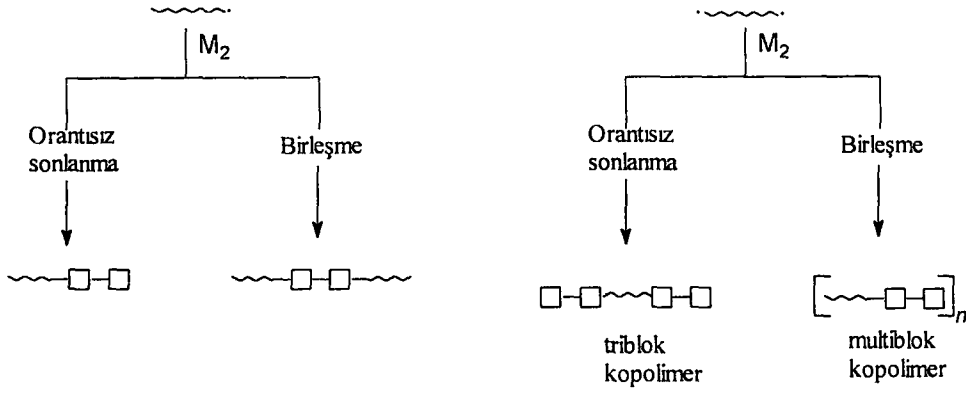
Makrobaşlatıcılar, blok ve graft kopolimer sentezinde kullanılmalarının yanısıra, geleneksel başlatıcılar olarak da çok sık kullanılırlar. Makrobaşlatıcılar düşük molekül ağırlıklı başlatıcılara göre bazı avantajlara sahiptirler. Düşük molekül ağırlığına sahip başlatıcılar daha uçucudurlar. Ayrıca, polimerizasyon sırasında

reaksiyona girmeden kalan başlama ürünleri, elde edilen polimerde koku gibi istenmeyen özelliklere neden olabilirler. Makromonomerlerin kullanılmasıyla bu dezavantajlar ortadan kaldırılabilir.

## **2.8. Makrobaşlatıcıların Serbest Radikal Polimerizasyonlarında Kullanımı**

Blok ve grafit kopolimerlerin hazırlanmasında makromonomerlerin pratik olarak kullanımını geciktiren birçok dezavantaj bulunmaktadır. Bu dezavantajlar esasen, genel olarak serbest radikal polimerizasyonu söz konusu olduğunda, blok ve grafit kopolimerizasyonla bir arada yürüyen homopolimerizasyon ile ilgilidir. Bu nedenle, elde edilen ürünlerin yapıları incelenmeden önce oluşan homopolimerlerin ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Diğer taraftan, eğer makrobaşlatıcının işlevsel grubu bir iyon ise homopolimer oluşumu söz konusu değildir. Ancak, pratik açıdan, iyonik makrobaşlatıcılar radikal makrobaşlatıcılara oranla daha az tercih edilirler. Çünkü radikal polimerizasyonlar daha çeşitli monomer kombinasyonlarının hazırlanmasına imkan sağlarlar.

Serbest radikal makrobaşlatıcıların kullanılmasıyla elde edilen blok ve grafit kopolimerlerin yapıları, ikinci monomerin sonlanma şekline bağlıdır (2.72).

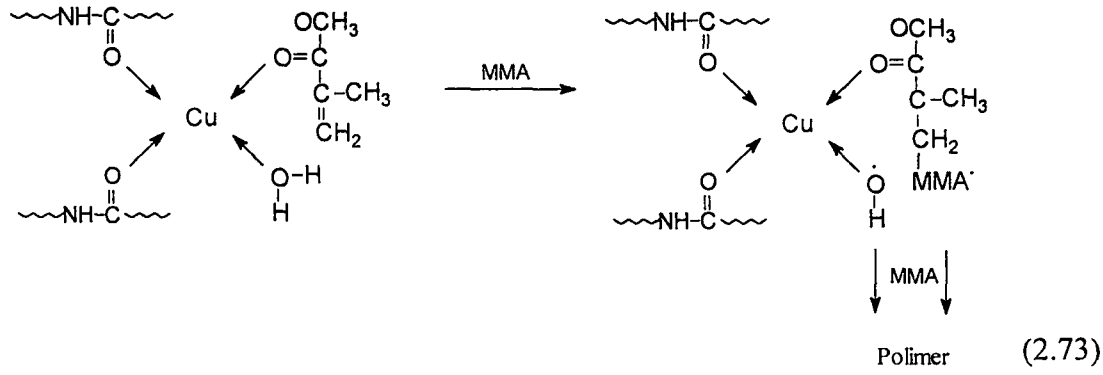


(2.72)

### 2.8.1. Koordinasyon Tipi Makrobaşılatıcılar

Azot ve oksijen gibi bağ yapmamış elektrona sahip atomlar ile kompleks yapıcı merkezler içeren polişelatlar vinil polimerizasyonlarda makrobaşılatıcı olarak davranabilirler. Nişasta, selüloz, ipek ve poli(vinil alkol) gibi bazı doğal veya sentetik makromoleküller veya oligomerler vinil monomerlerinin polimerizasyonlarını başlatabilirler [119-122].

Bu polimerizasyonlarda, metil metakrilat diğer vinil monomerlerinden daha reaktiftir. Ayrıca, az miktarda metal iyonlarının, özellikle bakır iyonlarının, reaksiyonu daha da kolaylaştırdığı bulunmuştur. Örneğin, Naylon-3 veya Naylon-6 gibi poliamidlerdeki oksijenin bağ yapmamış elektronları ile bakır (II) iyonu, metilmetakrilat monomeri ve su molekülü arasında bağlar oluşur (2.73)



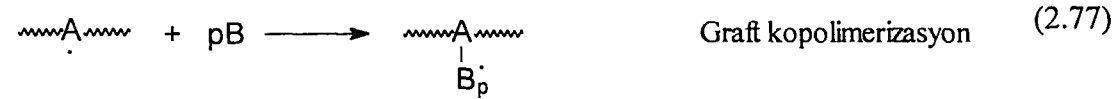
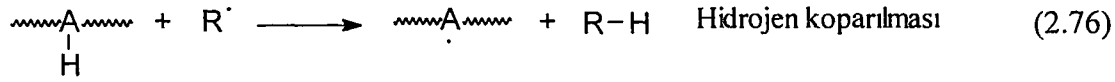
Polimerizasyon sisteminde kullanılan poliamidin molekül ağırlığı azaldıkça, polimerizasyon hızının arttığı bulunmuştur [123]. Bunun nedeni, kısa zincirlerin uzun zincirlere oranla daha iyi kompleks yapabilmesidir.

### 2.8.2. Mekanik-Kimyasal Makrobaşılatıcılar

Mekanik-kimyasal makrobaşılatıcılar, mekanik bir etkiye maruz bırakıldıklarında makroradikaller üreten polimerlerden oluşur. Diğer tipteki makrobaşılatıcılardan farklı olarak, polimer zincirine işlevsel grupların dahil edilmesini gerektirmez.

Genel olarak, sentetik ve doğal polimerlerin bir çoğu mekanik-kimyasal bir etki sonucu, blok ve graft kopolimer vermek üzere başlatıcı olarak davranabilirler. Ayrıca bu yöntem, özel bir teçhizat gerektirmedikinden düşük maliyetle gerçekleştirilebilir. Mekanik bir etki sonucu polimer zincirinin herhangi bir kısmında bölünme gerçekleşir. Genelde, saf blok kopolimer elde etmek zordur.

İkinci dereceden reaksiyonlar sırasında polimer zincirinin yan kısmında radikallerin oluşması sonucu graft kopolimerler de elde edilir. Makroradikaller ile monomer arasındaki hidrojen transferi sonucunda homopolimerler de oluşur. Sonuçta elde edilen ürün blok, graft ve homopolimerden oluşan bir karışımdır. Mekanik-kimyasal yolla başlatılan blok ve graft kopolimerizasyon aşamaları aşağıda gösterilmiştir.

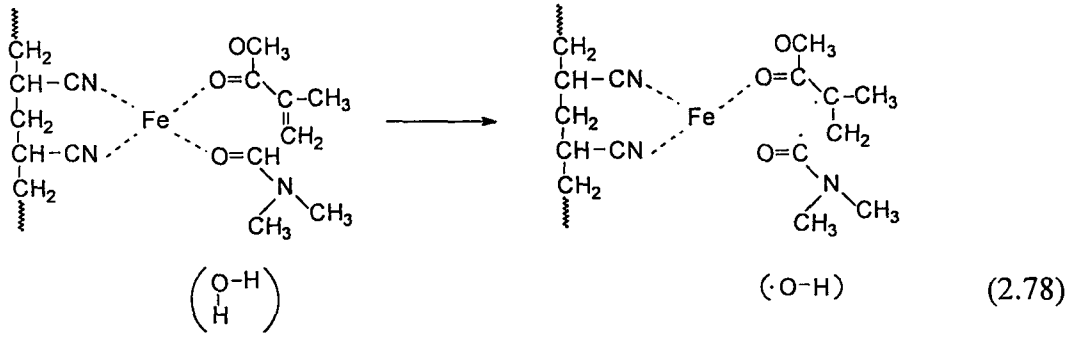


Mekanik-kimyasal başlatıcı olarak, doğal polimerlerin [124], vinil polimerlerinin [125], ve heterozincirli polimerlerin [126] kullanılarak blok ve graft kopolimerlerin sentezi üzerine bir çok çalışma yapılmıştır.

Makroradikal oluşumu her durumda aynı olmasına rağmen, elde edilen kopolimerlerin özellikleri, başlangıç polimerine, monomere ve reaksiyon koşullarına bağlıdır. Çeşitli bileşimler kullanılarak veya reaksiyon şartları değiştirilerek sonuç ürünün bileşimini ve özelliklerini ayarlamak mümkündür.

Son yıllarda, Oprea ve Popa, [127] su veya dimetilformamid içersindeki akrilonitril bazlı homopolimerler ve kopolimerler gibi mekanik-kimyasal yolla sentezlenen makrobaşlatıcılar varlığında metil metakrilatin polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir.

Mekanik-kimyasal yöntemlerle elde edilen polimerlerin yapıları, klasik yöntemlerle elde edilen polimerlerin yapılarından farklıdır. Metal atomları ile kovalent veya koordinasyon bağı yaparlar. Bu nedenle, başlamanın metal, polimer, monomer ve solvent arasında bir geçiş kompleksinin oluşumu yoluyla gerçekleştiği varsayılmaktadır (2.78).



Monomerden oluşan radikaller graft kopolimer oluşumuna yol açarken, çözücünden (su veya dimetil formamid) oluşan radikaller homopolimer oluşumuna neden olur.

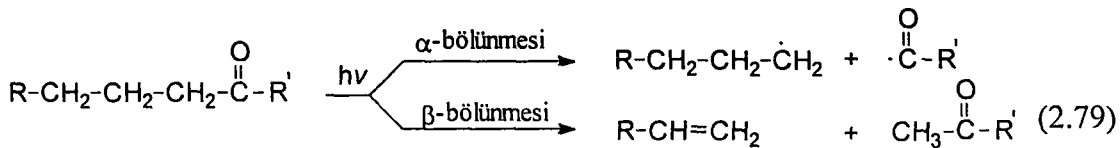
### 2.8.3. Makrofotobaşlatıcılar

Fotokimyasal yolla polimerizasyonu başlatabilen grupların kovalent bağlarla bağlı olduğu makromoleküllerin, fotokimyasal polimerizasyonlarda makrobaşlatıcı olarak kullanımı son yıllarda büyük bir önem kazanmıştır. Daha fazla reaktif oluşu, buharlaşabilirliğinin ve molekül göçünün düşük olması nedeniyle makrofotobaşlatıcıların kullanımı, düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılara oranla daha avantajlıdır. Pratik açıdan bakıldığında, makrofotobaşlatıcılar çapraz bağlayıcı veya blok ve graft kopolimerlerin hazırlanmasında prepolimer olarak kullanılırlar.

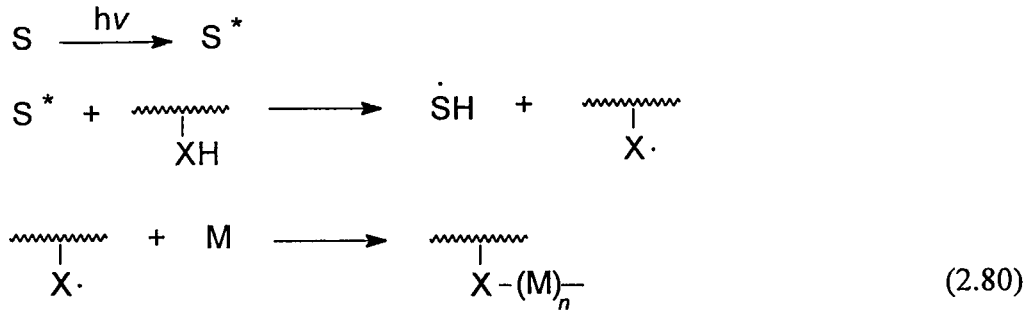
Ana zincirde veya asılı gruplar olarak kromoforik gruplar içeren makrofotobaşlatıcılar iki yolla hazırlanabilir;

- Monomerlerin fotoaktif gruplarla polimerizasyonu (başlama veya sonlanma yöntemi ile)
- Fotoaktif bir grubun polimer zincirine kovalent bağlarla bağlanması.

Makrofotobaşlatıcılar, radikal oluşum mekanizalarına göre, bölünme (Tip 1) (2.79) ve hidrojen koparma (Tip 2) (2.80) olmak üzere iki gruba ayrılırlar.



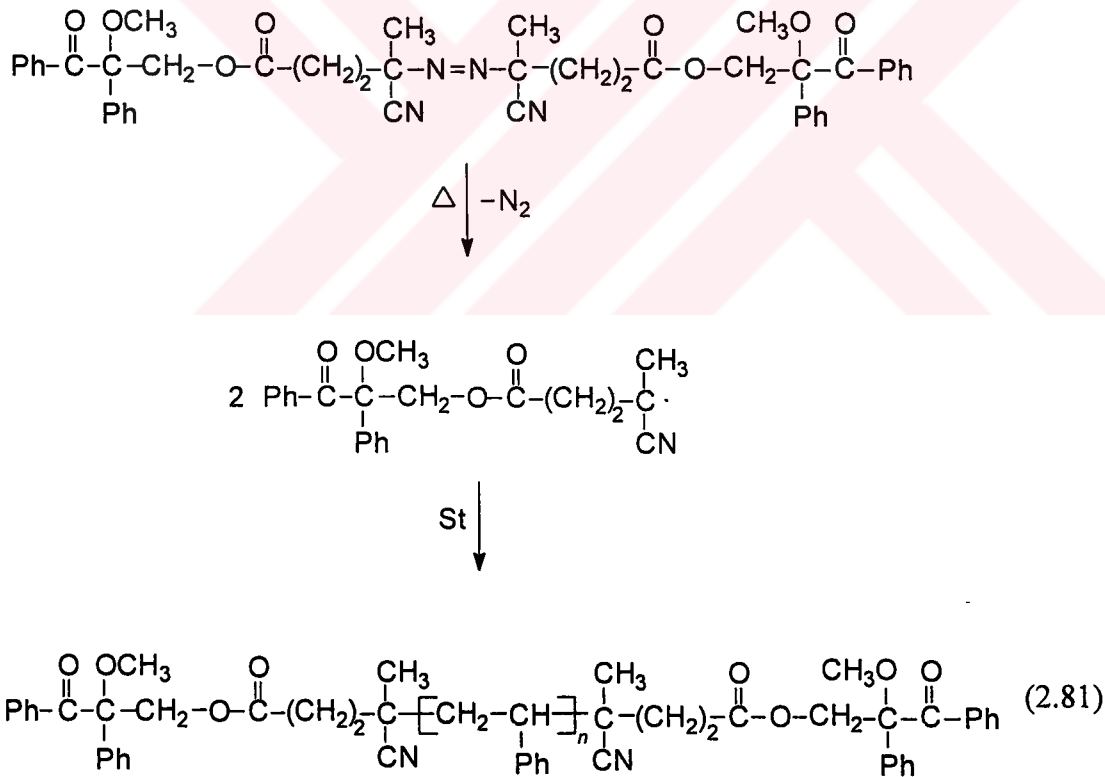




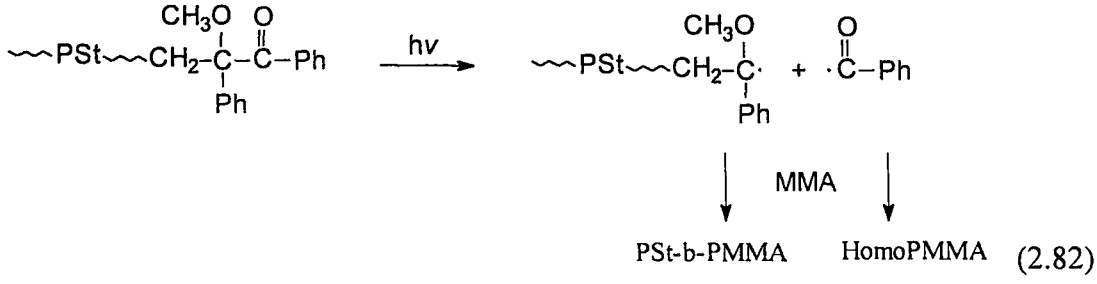
En önemli reaksiyon  $\alpha$ -bölünmesi reaksiyonudur. Bölünme sonucu oluşan radikaller uygun monomerlerin polimerizasyonlarını başlatabilirler.

### 2.8.3.1. Bölünme Tipi Makrofotobaşlatıcılar

Fotoaktif benzoin eter uç gruplarına sahip polimerler (2.81) azo-benzoin başlatıcıları kullanılarak hazırlanmıştır [65, 128].



Işınlatma yoluyla, metil metakrilatın polimerizasyonunu başlatabilen benzoil ve alkoksi-benzil radikalleri oluşur. Sonuçta oluşan ürün blok kopolimer ve homopolimerden oluşan bir karışımdır (2.82).

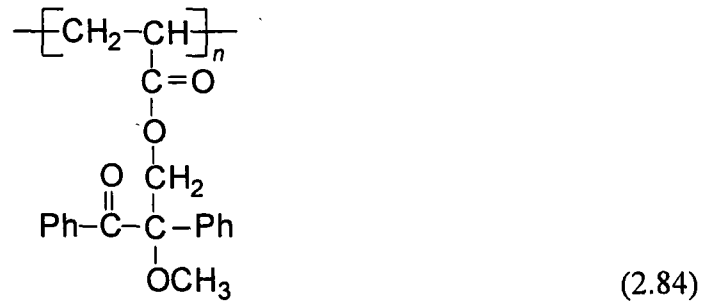


Aynı yöntemde, önce fotokimyasal polimerizasyon da uygulanabilir [129]. Ancak homopolimer oluşumu göz önüne alındığında, ısıl polimerizasyonun önce uygulandığı ilk yöntem, benzoin gruplarının ısıl kararlı olmasından dolayı daha elverişlidir.

Yan zincir benzoin tipi makrofotobaşlatıcılar (2.83) Kurusu ve ekibi tarafından hazırlanmıştır [130].

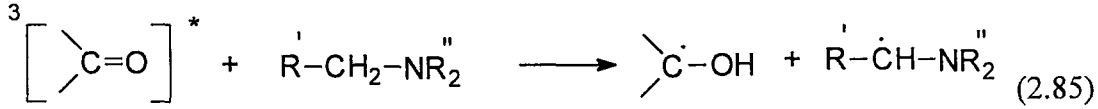
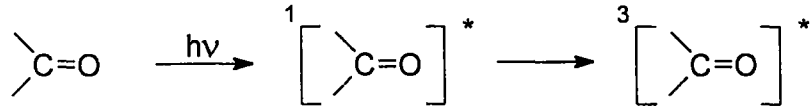


Genel olarak, benzoinin hidroksil grubunun açilasyonu  $\alpha$ -bölünmesi reaksiyonunun etkinliğini azaltmaktadır [131]. Bununla beraber, benzoin ve ester grupları arasında bir metilen grubunun olduğu durumda (2.84) bu etki söz konusu değildir.



### 2.8.3.2. Hidrojen-koparılması Türü Makrofotobaşlatıcılar

Triplet haldeki aromatik ketonların aminlerle reaksiyonu sonucu oluşan radikaller, vinil monomerlerinin polimerizasyonlarını başlatabilirler (2.85).

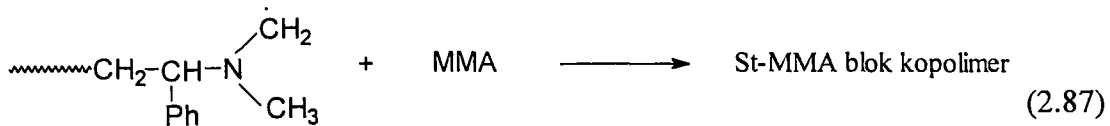
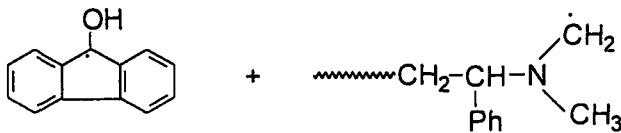
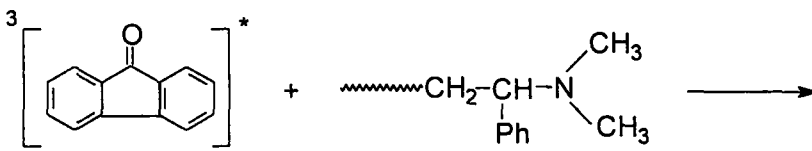
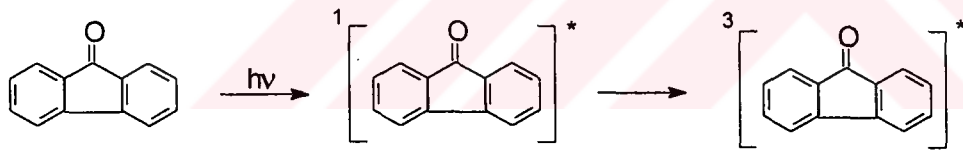


Eğer amin grubu bir makromoleküle bağlı ise blok kopolimer elde edilir (2.86).



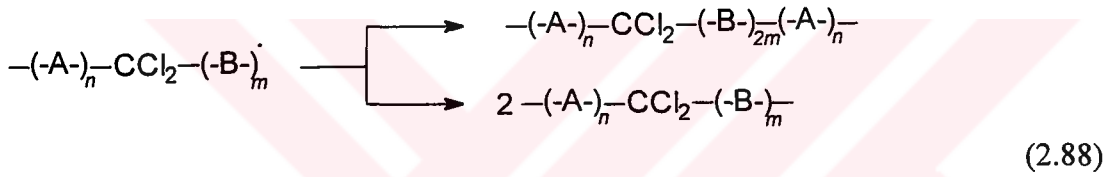
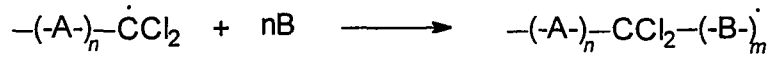
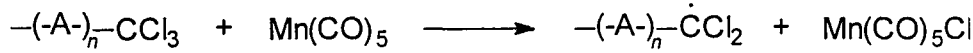
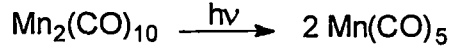
Amin türevi radikallerin, yarı pinakol yapıdaki radikallerden daha iyi başlatıcı olması nedeniyle homopolimer oluşumu ihmal edilebilir.

N-N'-dimetil amino uç grupları içeren bir azo başlatıcı kullanılarak hazırlanan polistiren,  $\lambda = 350 \text{ nm}$ 'de 9-florinon ve metil metakrilat varlığında aydınlatılarak blok kopolimerler (2.87) elde edilmiştir [132].



### 2.8.3.3. Halojen Uç Grup İçeren Makrofotobaşlatıcılar

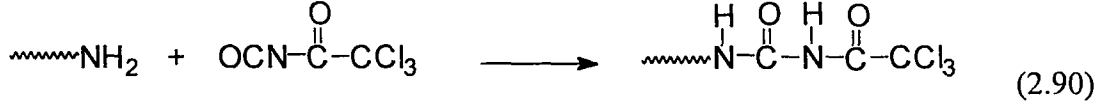
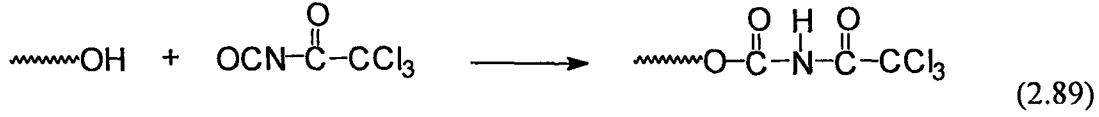
Uç grupta karbon merkezli makroradikaller,  $-CX_3$ ,  $-CHX_2$  veya  $-CH_2X$  uç grubuna sahip polimerlerin dimanganez dekarbonil varlığında aydınlatılmasıyla ( $\lambda = 350-450$  nm) elde edilebilirler [32]. Oluşan makroradikaller ortamda bulunan ikinci bir B monomerinin polimerizasyonunu başlatabilir (2.88).



Özellikle, düşük molekül ağırlığına sahip radikaller meydana gelmediği için homopolimer oluşumu söz konusu değildir.

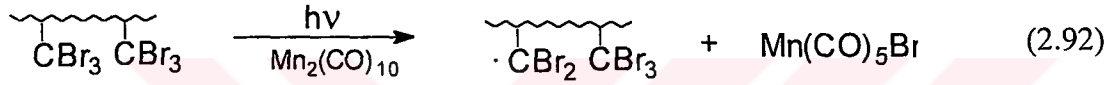
Halojen uç grubu içeren makrofotobaşlatıcıların hazırlanması için bir çok yöntem mevcuttur. Örneğin,  $-CCl_3$  uç grubuna sahip bir polimer, bir vinil monomerinin, zincir transfer vasıtası olan  $CCl_4$  varlığındaki polimerizasyonu ile elde edilebilir.

Bamford ve ekibi [133],  $-OH$ ,  $NH_2$  veya  $-COOH$  uç grubuna sahip polimerlerin trikloroasetil izosiyanat ile reaksiyonu sonucu  $-CCl_3$  uç grubuna sahip polimerler elde etmişlerdir (2.89-2.91).



Bamford [134] aynı yöntemi graft kopolimer eldesinde de kullanmıştır.

Bu amaçla yan zincirde fotoaktif gruplar içeren polimerler hazırlanmıştır (2.92).



Eğer, makroradikallerin birleşerek sonlanması baskınsa reaksiyon sonunda bir ağ yapısı(network) elde edilebilir.

#### 2.8.4. Redoks Makrobaşlatıcılar

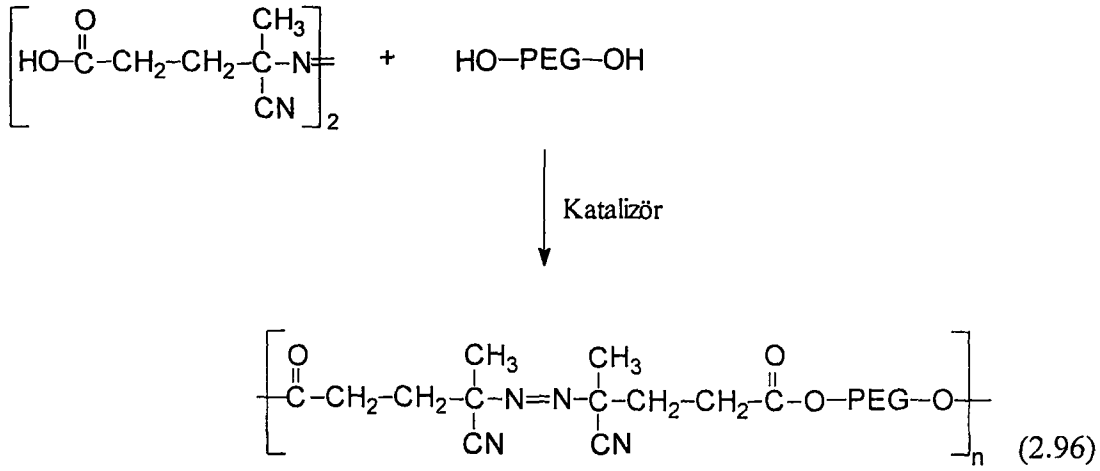
Son elli yıl içerisinde, indirgen ve yükseltgen bileşiklerin her ikisini birden içeren redoks sistemlerin vinil monomerlerin polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanımı ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır [135-138].

Bazı yüksek valensli geçiş metalleri tek başlarına veya kolayca yükseltgenebilen organik maddelerle birlikte vinil monomerlerinin redoks polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılabilirler. Doğal veya sentetik polimerleri içeren blok veya graft kopolimerizasyonlarda başlatıcı olarak kullanılan metal iyonları krom(VI), vanadyum (V), seryum(IV), kobalt(III), demir iyonu, permanganat, mangan(III), vb.. dir.

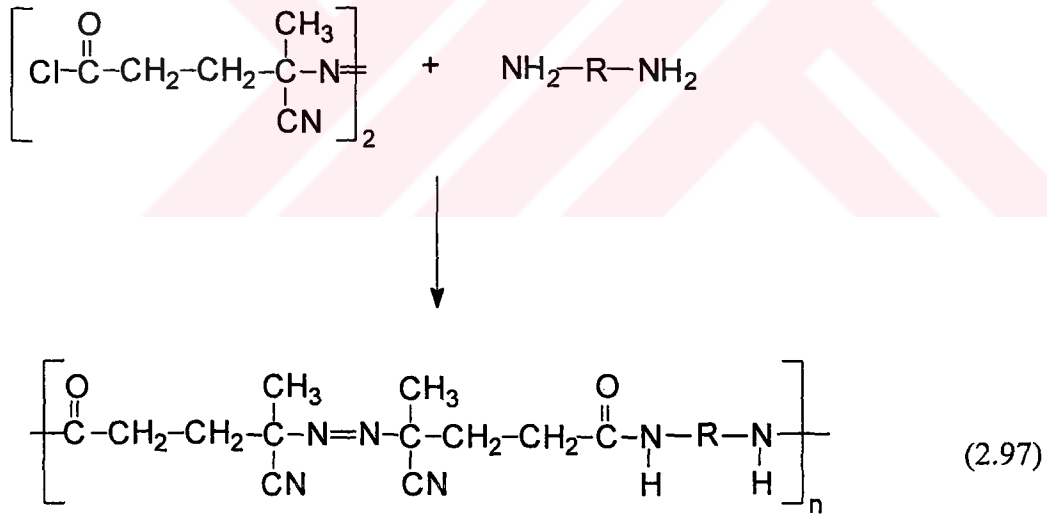
Polimerik bir madde, graft kopolimer elde edebilmek için vinil monomerlerinin polimerizasyonlarında metal iyonları ile birlikte bir redoks sisteminde kullanılırsa, polimer zinciri üzerinde oluşan radikaller makrobaşlatıcı olarak davranırlar.



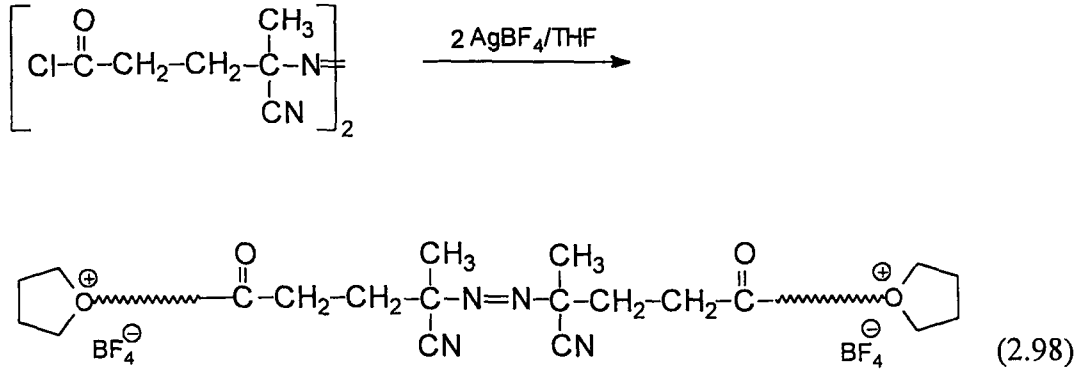
kloropridinyum iyodür varlığında ki [20] reaksiyonu sonucu poliamid ve poliesterler hazırlanmıştır.



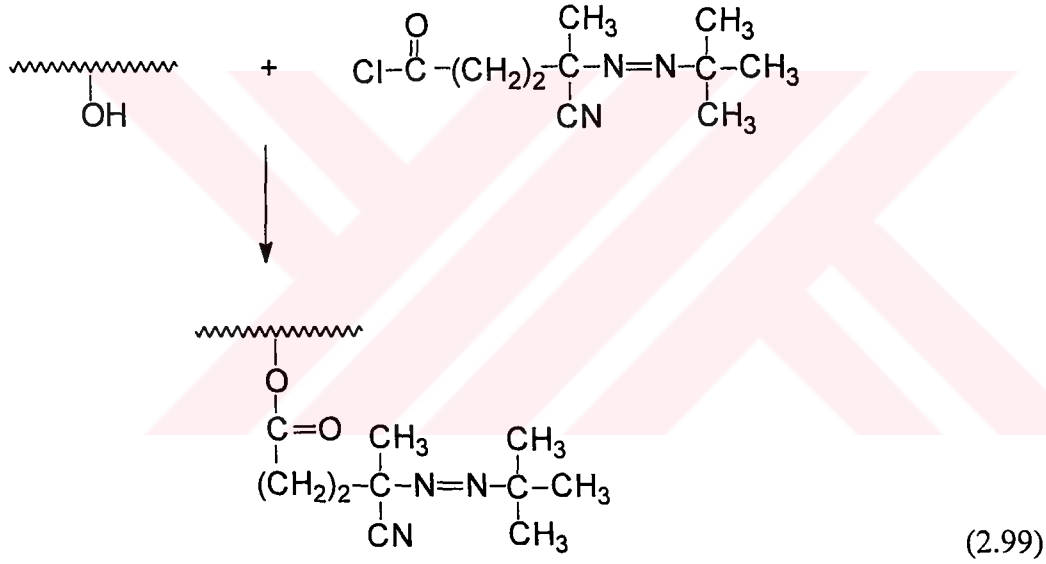
Bir diğer yöntem de, ACPA'nın daha reaktif olan asit klorürüne (ACPC) dönüştürülmesidir. ACPC'nin her türlü dioller [140, 141], veya diaminlerle [142] kondenzasyonu sonucu poliester ve poliamidler (2.97) elde edilebilir.



Azo bisasid klorür (ACPC)-gümüş tuzu ( $\text{AgSbF}_6$  veya  $\text{AgBF}_4$ ) başlatıcı sistemi kullanılarak ana zincirde azo grubu içeren politetrahidrofur, katyonik polimerizasyon yöntemi ile elde edilmiştir. ACPC'nin gümüş tuzu ile reaksiyonu sonucu oluşan iki işlevsel gruba sahip azo-oksokarbenyum tuzu THF'in katyonik polimerizasyonunu başlatmıştır (2.98).

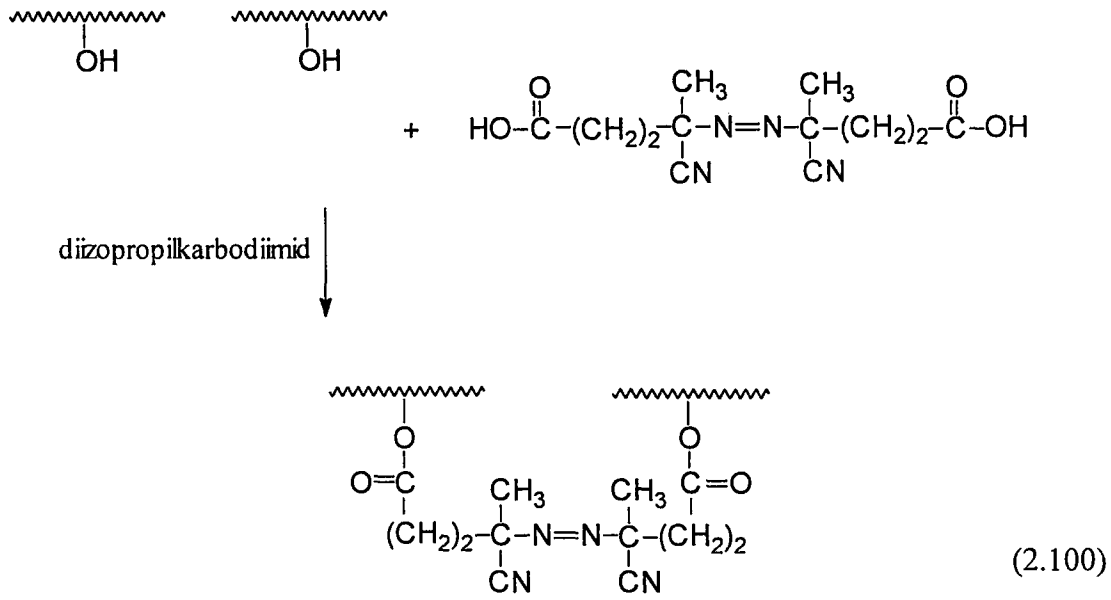


Hidroksil sonlu bütadien kauçuk veya hidroksil grubu içeren bir polimer zincirinin, bir işlevsel gruba sahip bir azo bileşiği ile reaksiyonu sonucu yan zincirde azo grubu içeren polimerik başlatıcı (2.99) elde edilmiştir [143].



İki fonksiyonlu bir azo bileşiği kullanıldığı durumda çözünmeyen çapraz bağlı polimerler elde edilir. Vollmert ve Bolte [144], OH gruplarını içeren poli(bütillakrilat-co-bütandiolmonoakrilat)'ın 4-4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) ile reaksiyonu sonucu çapraz bağlı polimer (2.100) elde etmişlerdir.





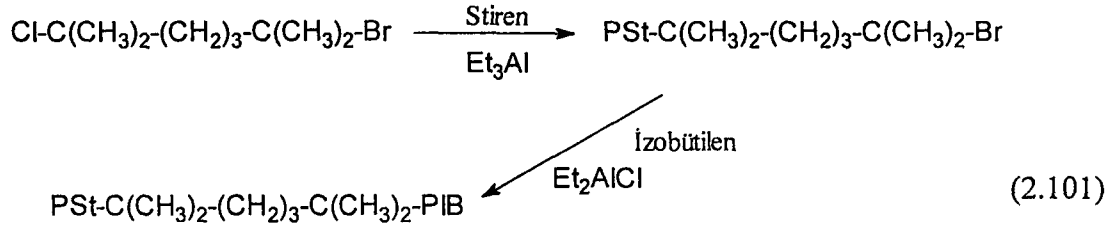
## 2.9. Katyonik Polimerizasyonlarda Kullanılan Makrobaşlatıcılar

Katyonik polimerizasyon aşamalarının anlaşılması ve kontrol edilebilir olması, üstün özellikli blok ve grafit kopolimer sentezi için yeni yöntemlerin gelişimine imkan vermiştir. Makrobaşlatıcı kavramının kullanılmasıyla blok ve grafit kopolimerlerin tasarımı; kontrollü başlama ve ardışık yaşayan polimerizasyon yöntemi olmak üzere iki grupta toplanabilir

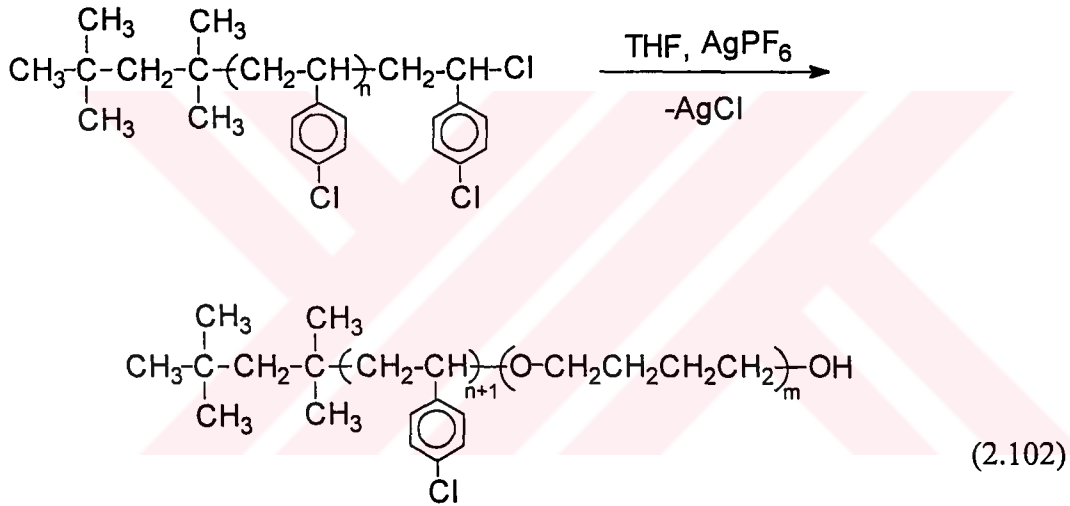
### 2.9.1. Kontrollü Başlama ile Blok Kopolimer Hazırlanması

Kennedy ve Molby [145, 146] polistiren makrobaşlatıcı kullanarak polistiren-poliizobütülen blok kopolimeri sentezlemiştir.

Tersiyer-brom uç grubuna sahip polistiren (PSt-tBr), stirenin trietil alüminyum ile birlikte 2-bromo-6-kloro-2,6,-dimetil heptan varlığındaki polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Daha sonra, PSt-Br<sub>t</sub>/Et<sub>2</sub>AlCl sistemi izobütülenin polimerizasyonunda kullanılmıştır (2.101). Blok kopolimer yanında homopoliizobütülen'de az miktarda oluşmuştur.

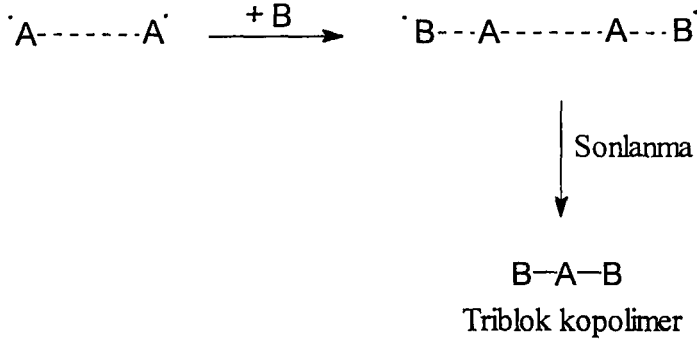
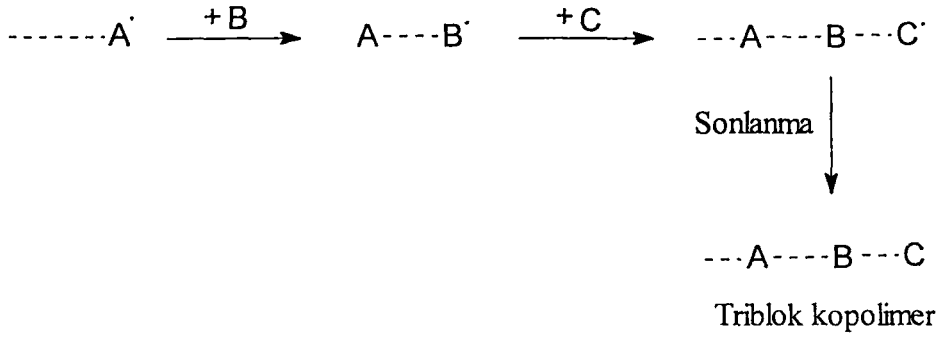


Kennedy ve Kurian [147] tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise, poli(*p*-klorostiren)-politetrahydrofuran blok kopolimeri sentezlenmiştir. *p*-Klorostirenin 1-kloro-2,4,4-trimetilpentan/TiCl<sub>4</sub> başlatıcı sistemi ile gerçekleştirilen yaşayan polimerizasyonu ile elde edilen *sec*-benzil klorür uç gruplu polimer AgSbF<sub>6</sub> ile birlikte tetrahydrofuranın yaşayan kationik polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Blok etkinliği yaklaşık %100 dür (2.102).



### 2.9.2. Ardışık Yaşayan Polimerizasyon Yöntemi ile Blok Kopolimer Sentezi

Yaşayan polimerizasyon sisteminde monomerlerin kademeli olarak ilavesiyle gerçekleştirilen KMI (kademeli monomer ilavesi) tekniği blok kopolimer eldesinde kullanılan en basit ve en uygun yöntemlerden biridir. Bu teknikte, bir A monomeri polimerleşerek yaşayan uç gruba sahip polimer zincirini oluşturur ve ortama ikinci bir B monomerinin ilavesi ile PA-PB blok kopolimeri sentezlenebilir. Polimerizasyon ortamında B monomeri bulunduğu sürece devam eder. Yaşayan polimer ucu, bir di-blok kopolimer elde etmek için sonlandırılabilir ya da üçüncü bir C monomeri ilavesiyle triblok veya multiblok kopolimerler hazırlanabilir. Eğer ilk polimer segmenti iki veya üç yaşayan uç gruplara sahipse sırasıyla tri-blok ve star (yıldız) blok kopolimerler hazırlanabilir (2.103).



(2.103)

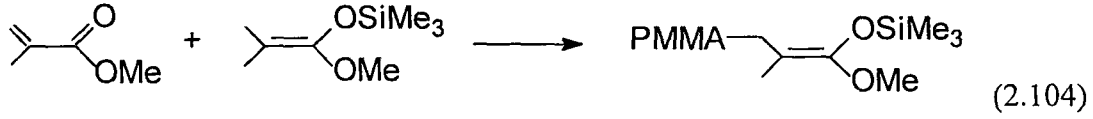
## 2.10. Anyonik Polimerizasyonlarda Kullanılan Makrobaşlatıcılar

Yaşayan polimerizasyon yöntemi, istenilen zincir uzunluğuna sahip polimerlerin hazırlanmasında en iyi yöntemdir. Yapılarında elektron çekici gruplara sahip monomerler, büyümekte olan türlerle reaksiyona girebilecek güçlü nükleofilik işlevsel gruplara sahip olmadığından yaşayan anyonik polimerizasyon yöntemi için en uygun monomerlerdir. Bununla beraber ancak sınırlı sayıdaki vinil monomerleri yaşayan anyonik polimerizasyonları için uygundur. En uygun monomerler stiren ve bazı stiren türevleri ile 1,3-bütadien ve izoprendir. KMİ tekniği, anyonik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer eldesinde en çok kullanılan yöntemdir.

## 2.11. Grup Transfer Reaksiyonlarında Kullanılan Makrobaşlatıcılar

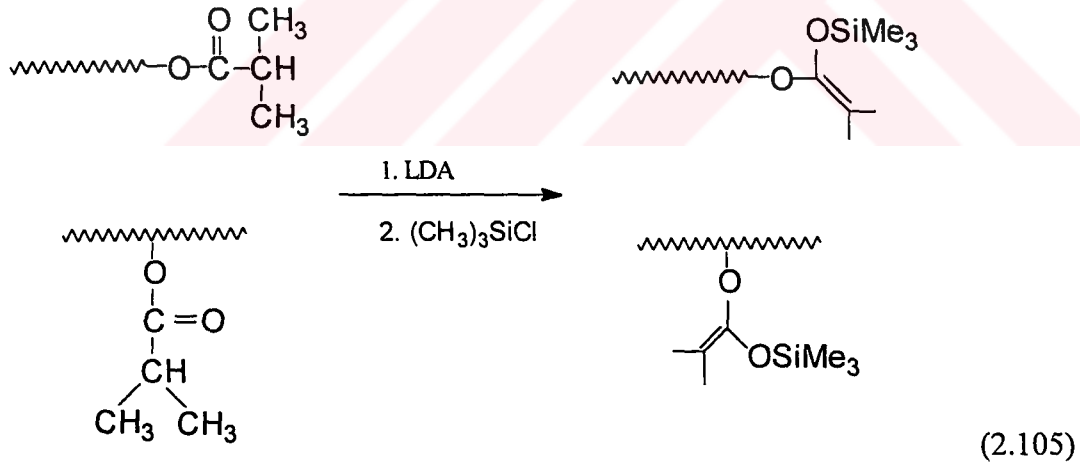
Sentetik polimer kimyasında en önemli amaç, istenilen zincir uzunluğuna ve dar molekül ağırlık dağılımına sahip polimerlerin üretimidir. Yaklaşık on yıl önce, Webster ve grubu [148], grup transfer polimerizasyonu (GTP) adıyla yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Elektrofilik [149] veya nükleofilik [150] katalizörler kullanarak, sillil keten asetal aktivasyonu ile istenilen özellikte akrilik polimerler

hazırlamışlardır. GTP yöntemi, herbir monomer biriminin ilavesinde zincir ucunda keten asetal yapısının oluşumunu içerir (2.104).



Bu yöntemin, yaşayan anyonik polimerizasyon yöntemine göre en büyük avantajı oda sıcaklığında veya üzerinde uygulanabilir olmasıdır. Genelde metakrilatların yaşayan anyonik polimerizasyonları  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 'da yapılmaktadır [151]. Yüksek sıcaklıklarda, aktif merkezler yalnız monomerlerle değil aynı zamanda polimerdeki ester grupları ile de reaksiyona girerek istenmeyen yan reaksiyonlara neden olurlar [152].

Genel olarak, yan zincir veya uç grupta sillil keten asetal gruplarına sahip polimerler GTP tekniğinde makrobaşılatıcı olarak kullanılabilirler. Ester grupları sırasıyla, lityum diizopropil amid (LDA) ve klorotrimetilsilan ile muamele edilirse kolaylıkla sillilketen asetal gruplarına dönüştürülebilirler [153, 154]. (2.105).

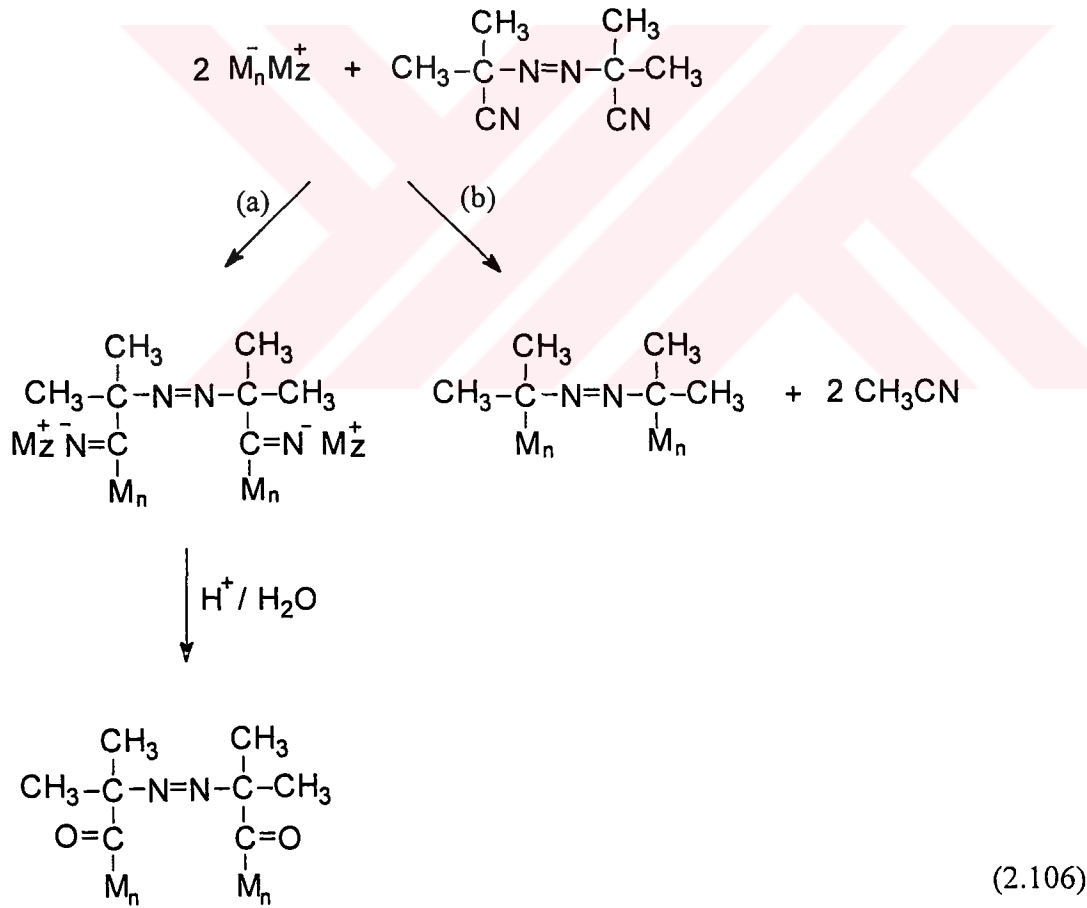


## 2.12. Makrobaşlatıcıların Farklı Polimerizasyon Mekanizmalarını İçeren Sistemlerde Kullanılması.

### 2.12.1. Anyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm

Bu yöntemin en önemli özelliği, sonuçta elde edilen blok kopolimer yapısını, hem anyonik başlatıcının işlevi hem de radikal polimerizasyonda kullanılan monomerin sonlanma şeklinin belirlemesidir.

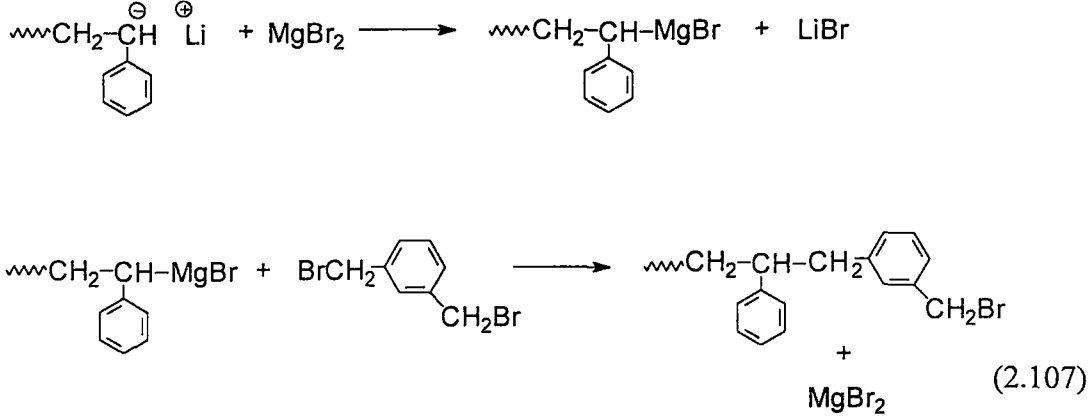
Nitril ve karboksil grupları gibi elektrofilik uç gruplara sahip azobaşlatıcılar anyondan radikale dönüşüm reaksiyonlarına uygulanabilir (2.106). 2-2'-azobisisobütironitril (AIBN), stirenin yaşayan anyonik polimerizasyonunda aktif zincir uçlarının sonlandırılmasında kullanılmıştır [44, 155].



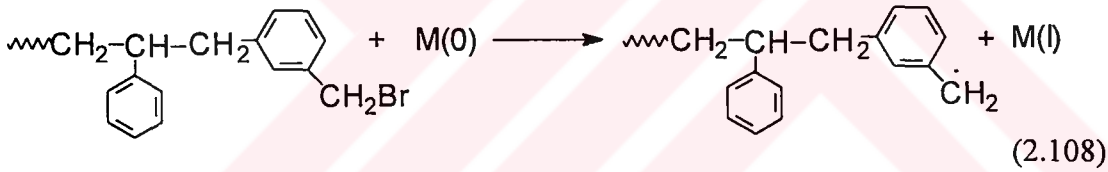
Eastmond ve grubu [156], anyonik polimerizasyon yöntemi ile brom sonlu polistiren hazırlamış ve vinil monomerlerinin radikalik polimerizasyonlarında  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  ile birlikte makrobaşlatıcı olarak kullanmışlardır. Brom sonlu polistiren, stirenin

anyonik polimerizasyonunun Grignard bileşiği vasıtasıyla brom ile sonlandırılması sonucunda elde edilmiştir.

Ayrıca, farklı bir yöntemle de brom sonlu polistiren hazırlanmıştır (2.107).



Elde edilen makrobaşılatıcıların kullanıldığı serbest radikal polimerizasyonu dimanganez dekarbonil ile birlikte gerçekleştirilmiştir. Radikal oluşumu aşağıda gösterilmiştir.

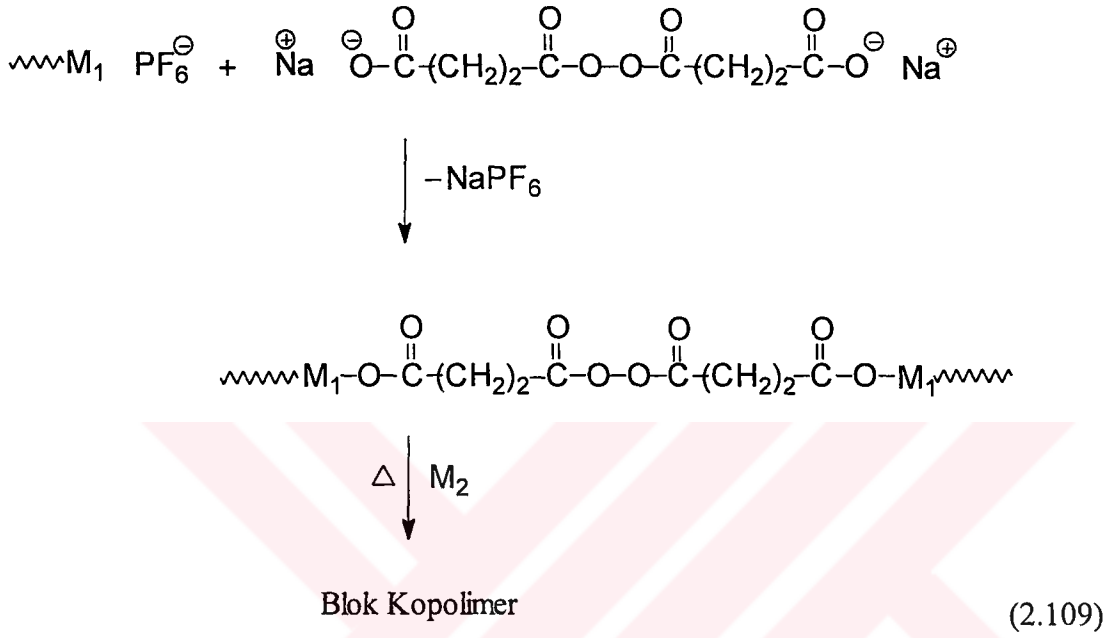


M(0), Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>'in fotolizi ile oluşan sıfırıncı oksidasyon kademesindeki aktif mangan türleri ifade etmektedir. Oluşan radikaller ortamda bulunan monomerin polimerizasyonunu başlatabilirler.

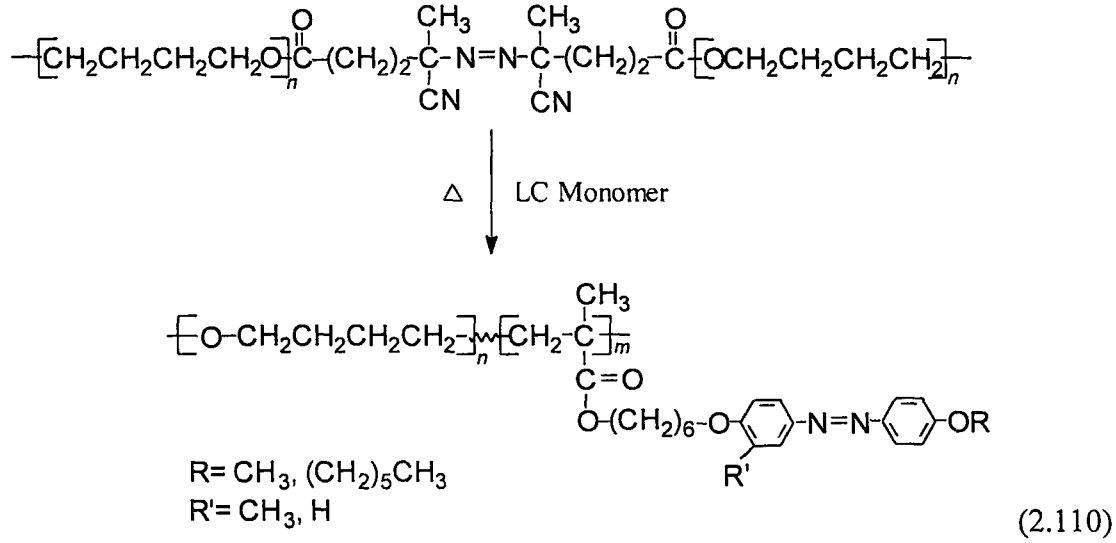
### 2.12.2. Katyonik Polimerizasyondan Radikal Polimerizasyona Dönüşüm

Çok yakın bir zamana kadar, makrobaşılatıcı sentezinde işlevsel grupların kantitatif olarak katılması için gerekli olan yaşayan polimerizasyon koşullarına sadece tetrahidrofuran polimerizasyonu uygunluk göstermiştir. Bu nedenle, rapor edilmiş katyonik polimerizasyondan radikale dönüşüm reaksiyonlarının birçoğu katyonik segment olarak politetrahidrofuran içermektedir. Bu tip bir dönüşüme örnek olarak, peroksit gibi çok sık kullanılan bir radikal başlatıcının politetrahidrofuran zincirinin ortasında oluşturulması verilebilir. Oluşan makrobaşılatıcının ısısal olarak bozunması sonunda

iki polimerik radikal oluşur. Burgess [157], yaşayan politetrahidrofuran zincirini süksinik asit peroksidin sodyum tuzu ile sonlandırarak peroksi uç grubuna sahip politetrahidrofuran sentezlemiştir. Bu polimerler, uygun monomerlerin, AB ve ABA tipi blok kopolimerler vermek üzere, polimerizasyonlarında makrobaşılatıcı olarak kullanılmışlardır (2.109).



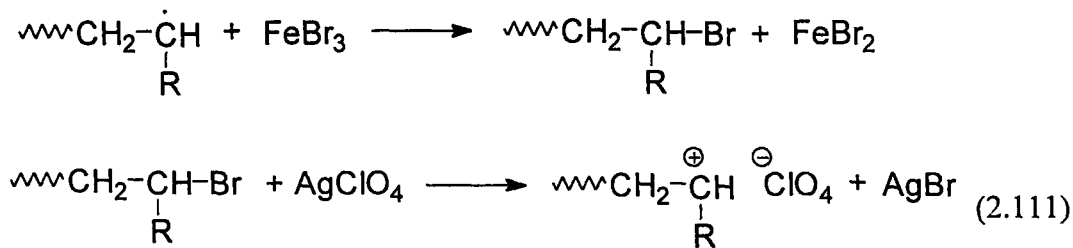
Tetrahidrofuran'ın 4,4' azobis(siyanopentanoil klorür)-gümüş tuzu başlatıcı sistemi ile gerçekleştirilen katyonik halka açılması polimerizasyonu sonucunda elde edilen zincir ortasında azo işlevsel grubu taşıyan politetrahidrofuran kullanılarak kristal ve sıvı kristal blokların her ikisini birden içeren yeni blok kopolimerlerin sentezi (2.110) mümkün olmaktadır [158].



Peroksitler gibi diğer radikal oluşturan gruplar da işlevsel grup taşıyan başlatıcıların kullanılmasıyla polimer zincirlerinde oluşturulabilirler [169]. Stirenin,  $\epsilon$ -kaprolakton gibi laktonların ve tetrahidrofuranın, gümüş tuzları ile birlikte benzoil peroksidin klorometil türevleriyle başlatılan katyonik polimerizasyonları sonucu yapılarında peroksit grubu içeren polimerler elde edilebilir.

### 2.12.3. Radikalik Polimerizasyondan Katyonik Polimerizasyona Dönüşüm

Şu ana kadar uygulanan radikalden iyonığe dönüşüm polimerizasyonları, esas olarak radikalleri fonksiyonlandırmak için redoks ya da transfer vasıtalarının kullanıldığı radikalden katyonik polimerizasyona dönüşüm yöntemlerinin kullanılmasına dayandırılmıştır. Örnek olarak, demir bromür gibi bir redoks bileşiğinin makroradikale ilavesi sonucu yapısında brom içeren bir polimer elde edilmiştir [160] Elde edilen bu polimer,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgPF}_6$  ve  $\text{AgSbF}_6$  gibi gümüş tuzları ile birlikte kullanıldığında katyonik polimerizasyonu başlatabilen bir karbokasyon oluşturabilir (2.111).



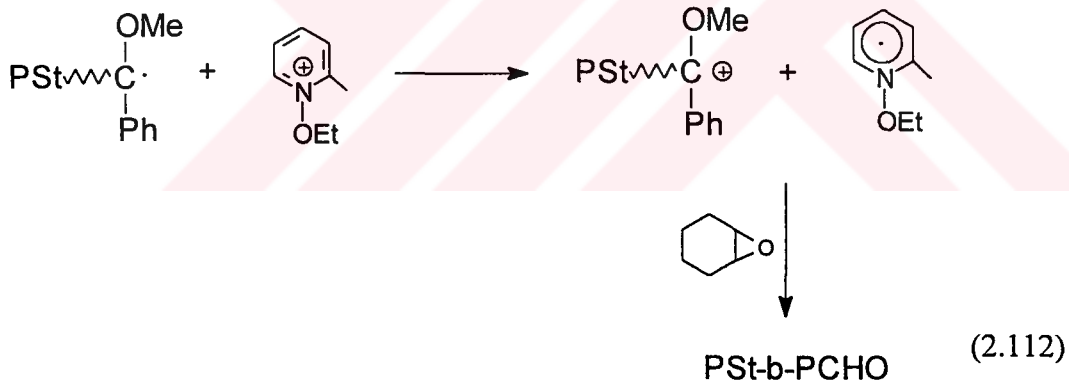


Alternatif olarak, brom işlevsel grubuna sahip polimer zincir transfer vasıtası olarak karbon tetrabromürün stirenin serbest radikal polimerizasyonunda kullanılmasıyla da elde edilebilir. Ele geçen bu polimer blok kopolimer eldesi için bir gümüş tuzu ile birlikte tetrahidrofuran, N-vinil karbazol ve N-vinilpirolidonun katyonik polimerizasyonunda kullanılmıştır [161].

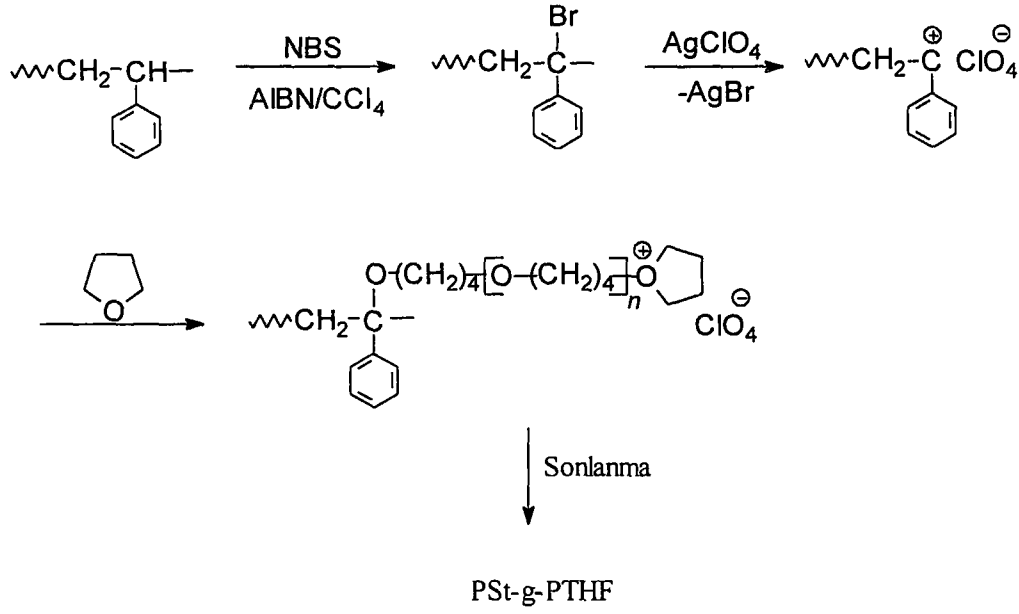
Azo-benzoin başlatıcıları kullanılarak hazırlanan fotoaktif polimerler de bu yöntemde makrobaşlatıcı olarak kullanılabilirler [65,162].

Elektron veren radikallerin ilgili katyonlara yükseltgenmesi ile oluşan katyonik türlerin, epoksitlerin, halkalıeterlerin ve alkil vinileterlerin katyonik polimerizasyonlarını başlatmada kullanılabileği bilinmektedir. Yükseltgen madde olarak onyum tuzları [163] ve pridinyum tuzları [164] kullanılmaktadır.

Benzoin sonlu polimerlerin pridinyum tuzları ile sikloheksenoksit varlığında aydınlatılması (2.112) farklı kimyasal yapıda blok kopolimer oluşumuna yol açar [64].



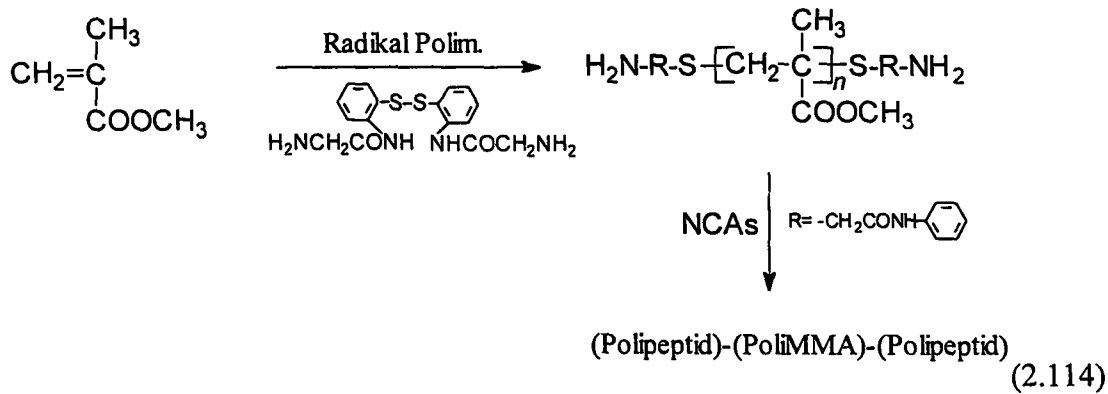
Cai ve Yan [165], N-bromosüksinimid ile kısmen  $\alpha$ -bromlanmış polistiren hazırlamışlardır. Elde edilen polimer  $\text{AgClO}_4$  varlığında tetrahidrofuranın katyonik graft kopolimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanılmıştır (2.113).



(2.113)

#### 2.12.4. Radikalik Polimerizasyondan Anyonik Polimerizasyona Dönüşüm

Valsova ve grubu [61], bis(2-glisidilaminofenol) disülfid gibi iki fonksiyonlu bir başlatıcıyı metil metakrilatın serbest radikal polimerizasyonunda radikalik başlatıcı olarak kullanmışlar ve amino uç grubuna sahip polimetil metakrilat elde etmişlerdir. Elde edilen polimer bir amino asit olan N-karboksi anhidrit (NCAs) 'in anyonik polimerizasyonunda kullanılmıştır. Sonuçta, polipeptit-poliMMA-polipeptit ABA tipi triblok kopolimer elde edilmiştir (2.114).

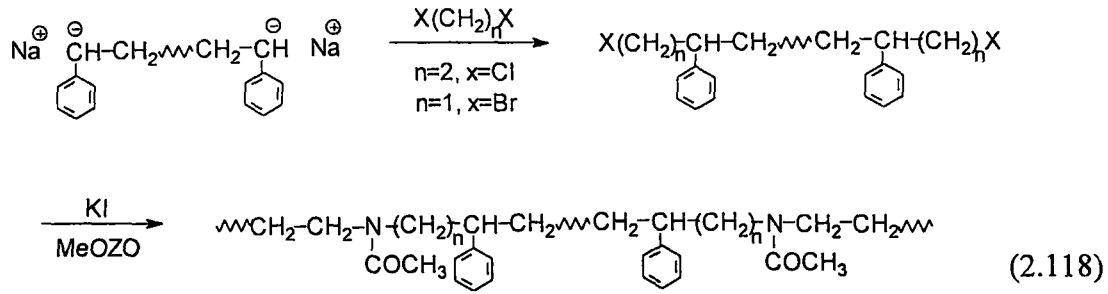


(2.114)

Radikalden anyona transfer yöntemine bir diğer örnek de [166], polistiren-g-polipropilen oksit kopolimerinin sentezidir (2.115).

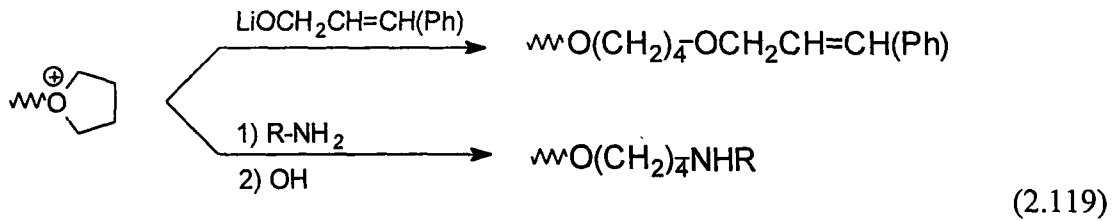


İşlevsel uç grup içeren polimer sentezinde en iyi yöntemlerden biri anyonik polimerizasyondur. Bir veya her iki ucunda alkil halojenür gruplara sahip vinil polimerler, anyonik polimerizasyonu takiben yaşayan polimer uçlarının, 1,2-dikloro etan 1,4-dibromo bütan aşırısı ile sonlandırılmasıyla elde edilmişlerdir [170]. Bu polimerler, 2-metil 2-oksazolin ile aromatik vinil monomerlerinin blok kopolimerlerini hazırlamak için, 2-metil-2-oksazolinin polimerizasyonunda makrobaşılatıcı olarak kullanılmıştır (2.118).

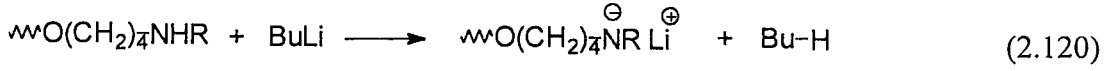
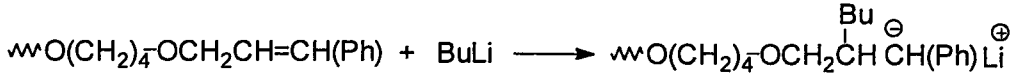


### 2.12.6. Katyonik Polimerizasyondan Anyonik Polimerizasyona Dönüşüm

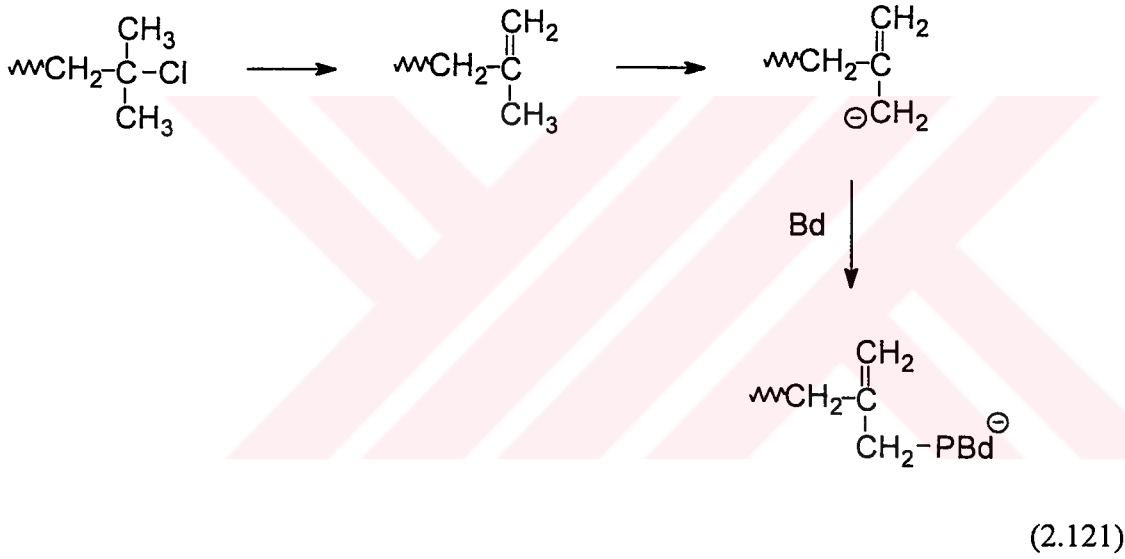
Richards ve grubu [171], politetrahidrofuranın yaşayan katyonik polimerizasyonunu, stiril grubu içeren bir alkolün lityum tuzu ya da bir primer amin [172] ile sonlandırarak güçlü bir nükleofil ile kolayca reaksiyon verebilen uç gruplara sahip polimerler elde etmişlerdir (2.119).



Butillityum ile reaksiyonu sonucu bu uç gruplar sırasıyla, sekonder anyon ve alkali metal tuzuna dönüştürülmüş ve blok kopolimer elde etmek için anyonik olarak polimerleşebilen ikinci bir monomerin polimerizasyonunda makrobaşılatıcı olarak kullanılmışlardır (2.120). Her iki durumda da blok etkinliğinin düşük olduğu bulunmuştur.



Yeni polimerizasyon yöntemleri ile işlevsel polimerlerin kolayca elde edilebilmesiyle, katyondan anyona dönüşüm metodu ile blok kopolimerlerin hazırlanması yönünde birçok çalışma yapılmıştır [173]. Örnek olarak, tersiyer klorür sonlu poliisobütilenin dehidrohalojenasyonunu takiben bütillityum ile reaksiyonu sonucunda oluşan karbanyonun bütadienin anyonik polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılması verilebilir (2.121).



### 2.13. Sıvı Kristaller

Anizotropik moleküllerden oluşan bazı organik maddelerde kristal halden sıvı hale geçiş iki veya daha fazla adımda gerçekleşir. Bu tür maddelerde katı ve sıvı fazlar arasında, hem katı hem de sıvı halin her ikisinin de özelliklerini gösteren, termodinamik açıdan kararlı ilave fazlar oluşur. Bu özelliğe sahip maddelere sıvı kristal (LC) adı verilir. Oluşan ara yapılar ise, sıvı kristal faz veya ara faz (mezofaz) olarak adlandırılır.

Sıvı kristal hal, faz diyagramında kristal ve sıvı fazların arasında oluşur (2.122). Bu geçişler, sistemin ısıtılması ve soğutulması sırasında gözlenebilir. Sıvı kristal hal, sıvı halden daha düzenli katı halden ise daha az düzenlidir.



Sıvı kristal hal ilk önce, saf kolesteroil benzoat'ın eritildiğinde yanardöner opak bir sıvı meydana getirdiğini ve daha da ısıtıldığında berraklaşarak bir izotropik sıvı oluşturduğunu bulan Reinitzer tarafından gözlenmiştir [174]

Sıvı kristaller termodinamik açıdan iki ana gruba ayrılabilir;

-Kristalin erime noktasının üzerinde, sıvı kristal fazların kristal faz ile sıvı (izotropik) faz arasında bir ara yapı şeklinde belirlediği termotropik sıvı kristaller,

-Sıvı kristal fazların, bir çözücünün hem polar hemde apolar karakter taşıyan (amfilik) madde üzerine etkisi ile ortaya çıktığı liotropik sıvı kristaller.

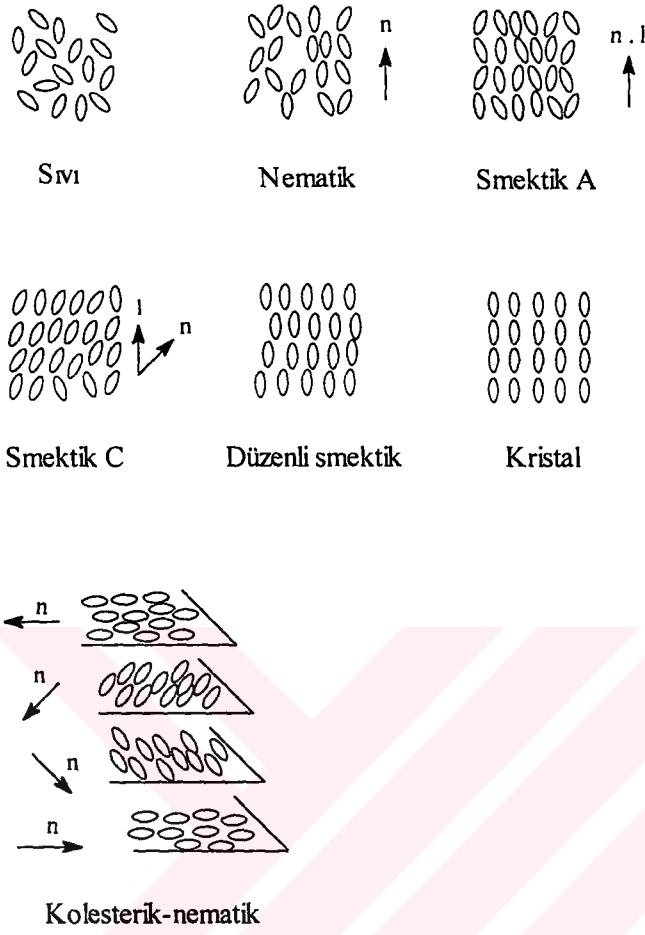
Amfilik özellik gösteren maddeler yapılarında suda çözünebilen iyonik gruplarla suda çözünemeyen organik kısımlara sahiptirler ve biyolojik açıdan önemlidirler.

Deterjanların, sabunların ve yüzey gerilimini azaltan maddelerin sudaki dispersiyonları liotropik sıvı kristal özellik gösterirler. Termotropik sıvı kristallerde moleküllerin düzenlenmesi söz konusu iken, liotropik sıvı kristallerde misellerin düzenlenmesi söz konusudur. Amfilik madde/çözücü sisteminde bulunan sıvı kristal fazlar sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak belirli alanlarda ortaya çıkarlar.

Moleküllerin geometrik yapıları açısından termotropik sıvı kristaller üç grupta incelenebilir:

- moleküllerin çubuk şeklinde olduğu kalamitik faz,
- moleküllerin tuğla şeklinde olduğu sanidik faz ( $\text{K/Na(AlSi}_3\text{O}_8)$ ),
- moleküllerin disk şeklinde olduğu diskotik faz.

Kalamitik fazlar sıvı kristal yapıların klasik şekillerini temsil ederler. Çubuk şeklindeki moleküllere ait en basit düzenlenmeler Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Sıvı kristal yapıların şematik gösterimi.

Çok sayıda organik bileşik erirken doğrudan kristal halden (anizotropik) sıvı hale (izotropik) geçer. Kristal fazlar, moleküllerin uzun erişimli yönlenme ve konumsal düzenlenmesi ile tanımlandığından dolayı, kristal halden izotropik sıvı hale geçiş sistemin entropisinde büyük bir artışa neden olur. Moleküllerin gelişigüzel düzenlendiği izotropik sıvı fazın tersine, sıvı kristal fazlar uzun erişimli yönlenme düzeni, fakat sadece kısa erişimli konumsal düzene sahiptirler. En basit sıvı kristal faz olan nematik fazda, moleküllerin uzun eksenleri ortak bir yönde düzenlenirken ağırlık merkezleri gelişigüzel düzenlenir. Bu fazda, moleküller özellikle uzun moleküler eksenleri etrafında rahatça çevrilme ve dönme özgürlüğüne sahiptirler. Smektik A fazında ise, moleküller tabakalar oluşturacak şekilde düzenlenirler. Tabakaların kalınlığı yaklaşık olarak moleküllerin uzunluklarına eşittir. Moleküllerin ağırlık merkezleri bir tabakada yerleşir. Fakat ne tabakalar arasında nede tabakaların

içinde, moleküllerin ağırlık merkezleri arasında konumsal bir ilişki yoktur. Ayrıca, moleküllerin tabakaların içinde iki boyutlu şebekeler oluşturduğu başka smektik fazlar (Düzenli smektik fazlar) da mevcuttur. Düzenli smektik fazlarla kristaller arasındaki en önemli fark, düzenli smektik faz sisteminde şebekelerin arasında bir bağlantı olmadığından birbirleri üzerinden serbestçe kayabilmeleridir.

Çıral moleküllerin oluşturduğu sıvı kristal fazlar benzer makroskopik özellikler gösterirler. En iyi bilinen örnek, termodinamik açıdan nematik faza eşdeğer olan kolesterik fazdır. Bu sıvı kristal fazı oluşturan moleküller bir heliks yapısı oluşturacak şekilde düzenlenirler.

Sıvı kristal-izotropik geçişin meydana geldiği sıcaklık “saydamlaşma sıcaklığı” (clearing temperature ;  $T_{cl}$  ) olarak adlandırılır. Bu sıcaklıkta opak sıvı kristal faz şeffaf hale gelerek optikçe izotropik olur.

Sıvı kristal yapılar çift kırılımlı (birefringence) çözeltiler ve eriyikler oluştururlar. Bu özellikleri nedeniyle polarize ışık kullanılarak optik metodlarla incelenebilmektedirler. Ana zincirin kıvrılmadan düz bir şekilde bulunmasına neden olan sert yapılar eriyik halde veya çözeltide sıvı kristal faz oluşumuna yol açarlar. Sert, çubuk şekilli moleküller sıvı kristal bölgelerde uzun moleküler eksenleri boyunca tercih edilen yönde düzenlenirler. Bu düzenlenmeler polarize mikroskop ile parlak veya daha çok renkli alanlar şeklinde görülebilirler.

Sıvı kristaller, pratik uygulamaları açısından büyük bir öneme sahiptirler. Sıvı kristaller büyük bir oranda sayısal saatler ve hesap makinaları gibi elektrikli göstergelerinde kullanılmaktadırlar. Ayrıca sıvı kristal ekranların kullanıldığı osilografi ve televizyon göstergeleri de geliştirilmiştir. Sıvı kristallerin kullanıldığı diğer uygulama alanları, radyasyon ve basınç algılayıcıları, optik şalterler ve objektif kapakları ve termografidir.

#### **2.14. Sıvı Kristal Polimerler**

Düşük mol ağırlıklı bileşiklerde sıvı kristal özelliğın gözlenmesinden sorumlu olan mezojenik (sıvı kristal benzeri) gruplar polimer yapısında iki şekilde bulunabilir;

- Polimer zincirinin bir parçası olarak (Ana zincir sıvı kristal polimerler),



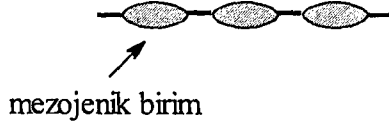
- Polimer zincirine asılı bir yan grup olarak (Yan zincir sıvı kristal polimerler).

Ana zincir sıvı kristal polimerler kendi aralarında sert (Şekil 2.2a) ve yarı-esnek (Şekil 2.2b) olmak üzere iki gruba ayrılır. Mezojenik grupların birbirine uzun ve esnek bağlarla bağlandığı durumda yarı-esnek polimerler, mezojenik birimlerin doğrudan birbirine bağlandığı durumda ise sert polimerler elde edilir.

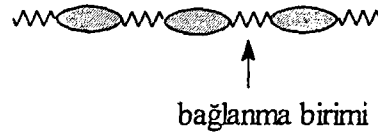
Ana zincir sıvı kristal polimerler, tekrarlanan mezojenik monomer birimlerinden meydana gelir. Monomer birimi anizotropik ve iki fonksiyonlu olmalıdır. Örnek olarak, mezojenik birimin bir ucu karboksilik asit diğer ucu amin ise kondenzasyon reaksiyonu ile mezojenik birimlerin ardışık olarak bağlanması sonucu sıvı kristal poliamid elde edilebilir.

Yan zincir sıvı kristal polimerler ise dallanmış mezojenik gruplar içeren polimerlerdir. Mezojenik birimler genellikle, çok sayıda metilen (-CH<sub>2</sub>-), ester (-CO<sub>2</sub>-) veya eter (-O-) gruplarından oluşan uzun ayırıcı (spacer) gruplarla polimer zincirinden ayrılırlar. Ayrıca "Birleştirilmiş sıvı kristal polimerler" olarak adlandırılan, ana zincir sıvı kristal polimerlerle yan zincir sıvı kristal polimer özelliklerinin bir arada bulunduğu üçüncü tip sıvı kristal polimerler de mevcuttur. Yan zincirdeki mezojenik birimler, mezojenik ana zincire bir ayırıcı grup vasıtasıyla bağlantı noktasından veya (Şekil 2.2e) mezojenik birimden (Şekil 2.2f) bağlanabilirler.

### Ana zincir sıvı kristal polimerler

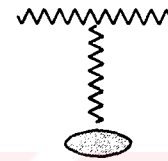
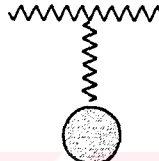
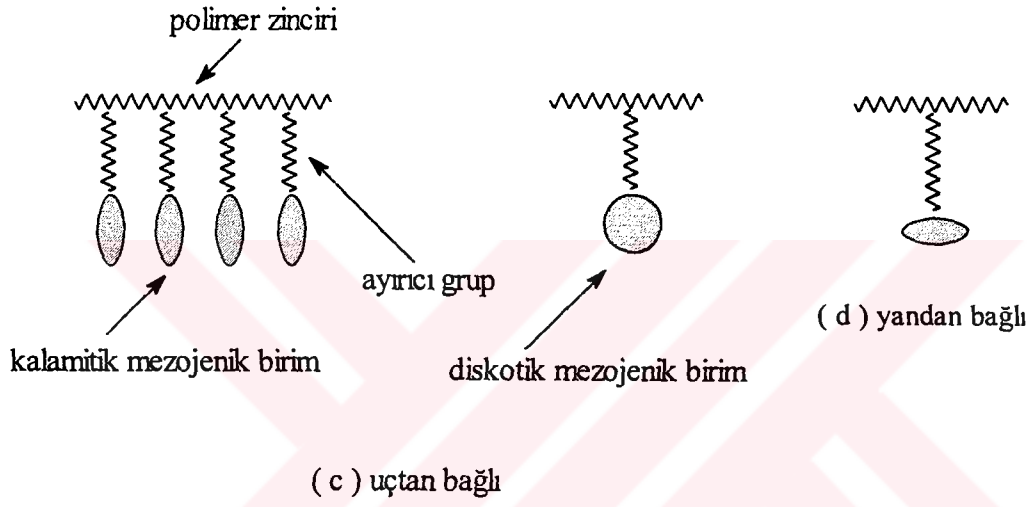


( a )

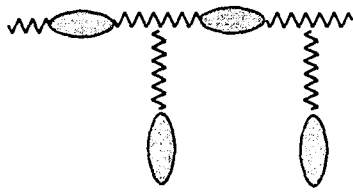


( b )

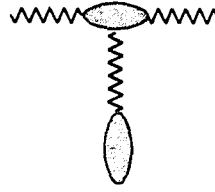
### Yan zincir sıvı kristal polimerler



### Birleştirilmiş sıvı kristal polimerler



( e )



( f )

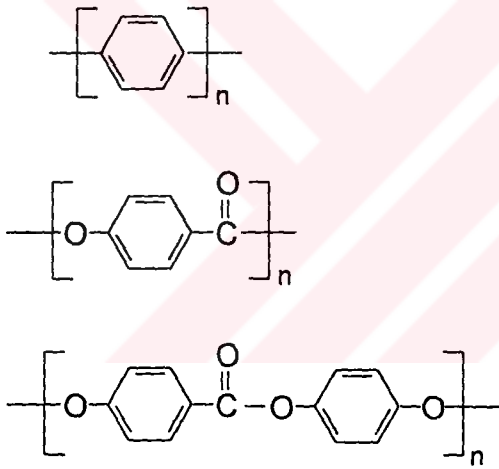
Şekil 2.2. Sıvı kristal polimerlerin şematik gösterimi.

Sıvı kristal polimerler, düşük molekül ağırlıklı mezojenler ile aynı sıvı kristal fazları gösterir. Bununla beraber, polimerlerin gösterdiği sıvı kristal fazların tanımlanması genelde düşük molekül ağırlıklı maddelere kıyasla çok daha zordur.

### 2.14.1. Ana Zincir Sıvı Kristal Polimerler

1956 yılında, polipeptidin çözelti içerisinde bir sıvı kristal faz oluşumuna neden olduğu bulunmasına rağmen, ana zincir sıvı kristal polimerlerin sistematik bir şekilde incelenmesine 1970'lerden sonra başlanmıştır. Ana zincir sıvı kristal polimerler bir kondenzasyon sisteminde, mezojenik kısımların tek başına birleşmesi veya esnek ve mezojenik birimlerin ardışık olarak birleşmesi ile elde edilebilir. Düşük molekül ağırlıklı mezojenlerden farklı olarak, ana zincir sıvı kristal polimerler farklı uzunluktaki zincir birimlerinden meydana gelir. Zincir uzunluklarının dağılımı, sıvı kristal fazdan polimerin saydam hale geldiği izotropik sıvıya geçişin geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelmesine neden olur.

Ana zincir sıvı kristal polimerlerin en genel yapısı para mevkilerinden bağlı benzen halkalarını içerir. (Şekil 2.3)



Şekil 2.3 Ana zincir sıvı kristal polimerlerin genel yapıları.

Poli(*p*-fenilen) ancak oligomerik halde ( $n=5-7$ ) sıvı kristal özellik göstermektedir.  $n>7$  olduğu durumda ise erime sıcaklığının altında bozunmaya uğramaktadır [175].

DSC ölçümleri sonucu, poli(*p*-hidroksibenzoik asit) ve poli(*p*-fenilen terftalat) 'ın erime noktaları sırasıyla 610 ve 600 °C olarak bulunmuştur [176].

Bu nedenle yapılan çalışmalar, sıvı kristal oluşumunu bozmadan işlenebileceği sıcaklıkta erime noktasına sahip polimerlerin sentezi üzerinde yoğunlaşmıştır.

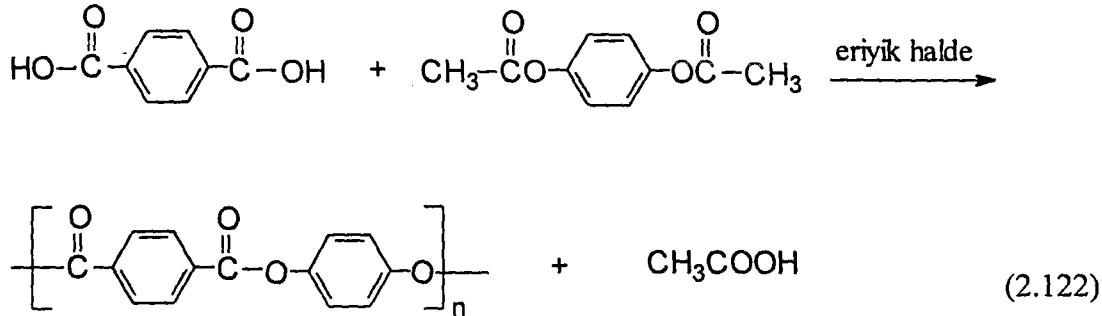
Daha düşük erime noktasına sahip polimerlerin hazırlanması için üç yöntem mevcuttur.

- 1) Polimer zincirinin içersine esnek ayırıcı grupların veya sert bağların ilavesi.
- 2) Aromatik halkaların sübstitüsüyonu.
- 3) Kopolimerizasyon.

Genel olarak, erime noktasını düşürmek için bu yöntemlerden en az iki tanesinin bileşimini kullanmak gerekmektedir.

Ana zincir sıvı kristal polimerlerde mezojenik birim, genel olarak kısa sert bağlarla para pozisyonlarından bağlı en az iki aromatik halkadan oluşmaktadır. Genelde, aromatik halkalar doğrudan bağlanmanın yanında, imino, azo, azoksi, trans vinilen, ester ve metilen grupları ile birbirine bağlanırlar. Ayrıca, F, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, fenil veya n-alkil grupları da mesojenik birimlere bağlanabilir. Mezojenik birimleri birleştirmek için en sık kullanılan bağlama birimleri ester ve eter gruplarıdır. Ayrıca, amid, imin, üretan ve karbonat grupları da kullanılabilir. Esnek ayırıcı gruplar ise genellikle polimetilen tipi alkil bileşikleridir.

Geleneksel kondenzasyon polimerizasyon yöntemi ile hazırlanabildiği için çok sayıda ester tipi ana zincir sıvı kristal polimerler hazırlanmıştır. Difenollerin, dikarboksilli asit klorürlerle kondenzasyon polimerizasyonunun kullanılmasının yanı sıra, günümüzde poliesterlerin büyük bir çoğunluğu transesterleşme reaksiyonu ile hazırlanmaktadır (2.122).



Diasitlerle diollerin uygun katalizör varlığındaki dolaysız reaksiyonları da gerçekleştirilmiştir [177].

### 2.14.2. Yan Zincir Sıvı Kristal Polimerler

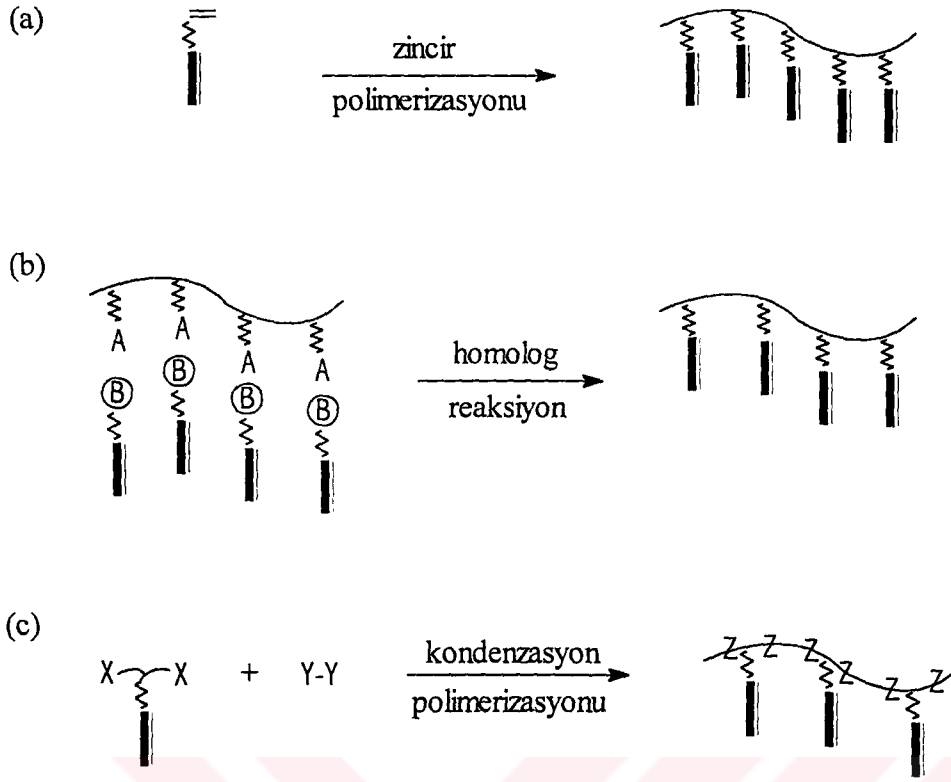
Termotropik ana zincir sıvı kristal polimerlerin keşfinden sonra Finkelmann ve grubu ilk yan zincir sıvı kristal polimer sentezini tanımlamışlardır [178, 179].

Bu çalışmada, mezojenik birimlerin polimer zincirine esnek ayırıcı gruplar vasıtasıyla bağlanmaları gerektiği şeklinde önemli bir yaklaşımda bulunulmuştur. Bu, esnek gruplar, mezojenik birimlerin polimer zincirinden bağımsız bir şekilde gelişi güzel hareket edebilmesini sağlarlar. Böylece, mezojen grupların uzun erişimli düzenlenmelerine imkan vererek sıvı kristal fazların oluşmasına neden olurlar. Mezojenik grupların polimer zincirine doğrudan bağlandığı yan zincir sıvı kristal polimerlerde sıvı kristal faz oluşumu gözlenemez, çünkü bu yaklaşım polimer zincirinin olması gereken gelişi güzel düzeninden büyük ölçüde sapmasını gerektirmektedir. Mezojenik grupların polimer zincirine doğrudan bağlı olduğu halde sıvı kristal fazlara sahip yan zincir sıvı kristal polimerlerle ilgili birkaç örnek bulunmasına rağmen [180], yapılan çalışmalar mezojenik grupların polimer zincirine esnek ayırıcı gruplarla bağlı olduğu yan zincir sıvı kristal polimerlerin sentezi üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu alanda yapılan başlıca çalışmalar, 1989 yılına kadar McArdle tarafından yayınlanan çalışmaları kapsamaktadır [181].

Polimer sentezi Şekil 2.4'de gösterildiği şekilde üç yolla gerçekleştirilebilir.

En kontrollü polimerizasyon, mezojen içeren birimlerin uç vinil gruplarına sahip olduğu durumda gerçekleştirilebilir. Vinil grubu içeren monomerler bir zincir reaksiyon mekanizması ile doğrudan polimerleştirilebilir (2.4a). Fonksiyonel uç gruba sahip olan mezojenler durumunda ise polimerizasyon zincir büyümesi (kondenzasyon) polimerizasyonu yöntemi ile gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.4. Yan zincir sıvı kristal polimerlerin genel sentez yöntemleri.

Genel olarak, bahsedilen üç yöntemden herhangi birini kullanarak küçük molekülü mezojenik bir grubun polimer zincirine ilave edildiğinde, sıvı kristal fazın düzenlenmesinde bir artış olduğu gözlenmiştir. Örnek olarak, nematik faz gösteren küçük bir molekül muhtemelen smektik faz gösteren bir yan zincir sıvı kristal polimer oluşturabilir. Bununla beraber, polimer ana zincirinin yapısı, ayırıcı birimin uzunluğu gibi diğer etkenler de polimerdeki sıvı kristal fazın düzenlenmesine etki edebilirler.

## 2.15. Sıvı Kristal Faz Düzenlenmesine Etki Eden Etmenler

### 2.15.1. Polimer Ana Zincir Yapısının Etkisi.

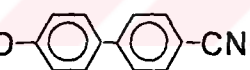
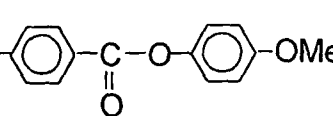
Polimer ana zincirinin yapısı normal olarak oluşacak olan sıvı kristal fazın şeklini etkilemez ancak, kararlılık aralığını etkiler. Percec, ana zincirin esnekliğinin artması ile sıvı kristal fazın kararlı olduğu sıcaklık aralığının da arttığı ve ayırıcı grup

uzunluğunun sıvı kristal faz şekline büyük ölçüde etki ettiği sonucuna varmıştır [182].

Bu etki, Tablo 2.1' de verilen örnekler üzerinde açıklanabilir.

Görüldüğü gibi, siloksandan metakrilat ana zincir yapısına gidildikçe zincir esnekliğinin azalması ile mezofazların kararlı olduğu sıcaklık aralığında ( $\Delta T = (T_I - T_g)$ ) da azalma meydana gelmektedir.

Tablo 2.1. Polimer ana zincir yapısının sıvı kristal faz kararlılığına ( $\Delta T$ ) etkisi.

Polimer zinciri		$T_g/K$	$T_{N-I}$	$T_{Sa-I}$	$\Delta T$
$\left[ \text{O}-\underset{\text{R}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} \right]_n$	$R = R_1$	287	-	443	156
	$R = R_2$	288	334	-	46
$\left[ \text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\text{CH}} \right]_n$	$R = R_1$	308	-	397	89
	$R = R_2$	320	350	-	30
$\left[ \text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	$R = R_1$	333	-	393	60
	$R = R_2$	3690	394	-	25
$R_1 = \text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---O---}$ 					
$R_2 = \text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---O---}$ 					

### 2.15.2. Ayırıcı Grup Uzunluğunun Etkisi

Yan zincir sıvı kristal polimerlerin büyük bir çoğunluğunda, mezojenik birimler ana zincire genellikle  $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$ ,  $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{---}$ ,  $\text{---}(\text{Si-O})_n\text{---}$  ( $n = 2-15$ ) gruplarından oluşan değişen uzunluklardaki esnek ayırıcı gruplar vasıtasıyla bağlanırlar. Amorf polimerlerde, ayırıcı grup uzunluğundaki artış camsı geçiş sıcaklığında ( $T_g$ ) düşmeye neden olur. Bu durum, tarak şeklinde dallanmış polimerlerin çoğunda görülen iç plastifiyan etki ile açıklanabilir.  $T_g$ 'deki bu düşüşe, oluşan smektik sıvı kristal fazın sıcaklık aralığındaki azalma eşlik eder.  $T_g$ 'deki değişiklik her zaman bu kadar kesin değildir. Poli[ $\omega$ -(4'-n-pentil-4-bifenil)alkonil] akrilat serisinde,  $T_g$ 'de çok az bir

değişme olur ancak saydamlaşma sıcaklıkları,  $T_{cl}$ , tek-çift etkiye bağlı olarak değişirler. Ayırıcı grubun çift sayıda atom içermesi durumunda, saydamlaşma sıcaklığı en yüksek değeri alır [183].

Bu davranış, mezojenik birimin polimer zincirine göre yönleneceği ile ilgilidir. Sıvı kristal fazdaki düzenlenme aynı zamanda ayırıcı grubun uzunluğuna da bağlıdır. Genelde, ayırıcı grup kısa olduğunda nematik faz oluşturma eğilimi fazladır. Ayırıcı grup uzunluğundaki artış smektik faz oluşturma eğilimini de artırmaktadır.

Polimer zincirinin bir ayırıcı grup gibi etki edebilecek kadar yeterince esnek olduğu durumda, mezojenik grup polimer zincirine doğrudan bağlanabilir. Bu durumda sıvı kristal faz oluşumu çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

### **2.15.3. Mezojenik Birimin Etkisi**

Mezojenik birim genel olarak, bir bifenil grubundan veya bir fonksiyonel grup vasıtasıyla iki veya daha fazla aromatik halkanın birbirine bağlanmasından meydana gelir. Aromatik halka sayısının artmasıyla birlikte mezojen uzunluğundaki artış sıvı kristal fazın kararlı olduğu sıcaklık aralığında artışa neden olur.  $-CN$ ,  $-NO_2$ ,  $-OCH_3$  ve  $-CH_3$  gibi aromatik halkanın para konumundaki uç gruplar da polimerlerin faz davranışları üzerinde bir etkiye sahiptirler. Para konumundaki grupların polarlığındaki azalma sistemin camsı geçiş sıcaklığının düşmesine neden olur. Burada, polar grupların etkileşimleri, yan zincirlerin daha düzenli bir şekilde (smektik) yönleneceklerine neden olur.

Mesojenik birimi oluşturan aromatik halkanın süstitüsüyonu, molekülün simetrisini bozarak sistemdeki düzenlenmeyi azaltır.

### **2.16. Sıvı Kristal Blok ve Graft Kopolimerler**

Sıvı kristal polimerler farklı mekanik ve reolojik özelliklerinden dolayı [179,184] son 15 yıldır kapsamlı bir şekilde incelenmektedir.

Sıvı kristal polimer bloklarının diğer bilinen polimer bloklarına bağlanması ile farklı yapı ve özellikte sıvı kristal blok ve graft kopolimerlerin eldesi mümkün olmaktadır.



LC blok ve graft kopolimerler, özellikle aynı anda iki farklı düzenlenmenin meydana gelmesinden ötürü ilgi çekicidirler. Genelde, kopolimerler karışmayan polimer birimlerinden oluşurlar ve katı halde mikron düzeyindeki alanlarda yerleşirler. Uyumsuzluk gösteren polimer birimleri arasındaki kimyasal bağlardan dolayı, blok kopolimerdeki faz ayrımı nanoskopik alanda sınırlandırılmıştır.

Faz ayrımı, termodinamik etkileşim parametresi  $x$ , farklı birimlerin hacimsel kesirleri ve sıcaklık ile zinciri oluşturan blokların molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımlarına bağlıdır.

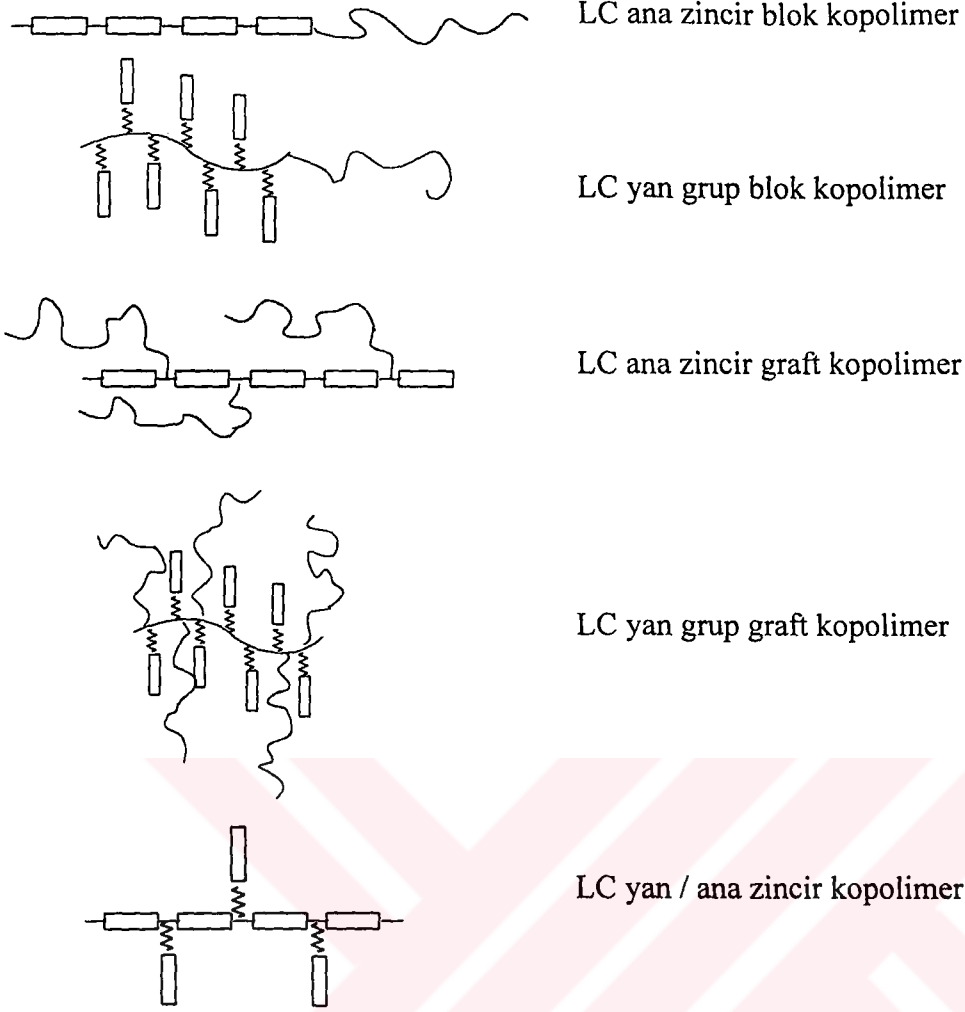
Dar molekül ağırlık dağılımına sahip polimer bloklarından oluşan blok kopolimerler çok düzenli ve uzun alanda yönlendirilmiş yapılar gösterirler. Graft kopolimerin gösterdiği yapılar genellikle bu derece düzenli olmasa da fazlar nano düzeyindeki alanlarda yönlendirilir.

Bir sıvı kristal polimerdeki moleküller sıvı kristal fazda yönelme parametresine sahiptir. Moleküller bileşiklerin şekli ve dipolar anisotropisinin bir sonucu olarak ortaya çıkan bu sıvı kristal fazlar, kristal ve izotropik fazlar arasında ortaya çıkmalarına rağmen termodinamik açıdan kararlıdır.

Graft veya blok kopolimerdeki birimlerden biri bir sıvı kristal polimer ise sonuçta elde edilen polimerin yapısı bileşenlerin karışabilirliğinin az olmasından etkilenebilir. Bu olay, blok ya da graft kopolimerlerde faz ayrımına neden olur. Bu genelde beklenen bir sonuçtur. Sıvı kristal hal, blok ve graft kopolimerdeki diğer iki polimer bloklarının birbiri ile uyumsuzluğunu arttırmaktadır.

Sıvı kristal polimerlerin, blok [185] ve graft [186] kopolimer yapısında amorf ve yarı kristal yapıdaki polimerlerle birleştirilmesi ile ilgili yapılan ilk çalışmalardan sonra bu konu ile ilgili bir çok çalışma rapor edilmiştir.

LC graft ve blok kopolimer yapıları Şekil 2.5 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. LC blok ve graft kopolimerlerin şematik gösterimi.

### 2.17. Blok ve Graft Kopolimer Eldesinde Kullanılan Sentetik Yöntemler

İyi tasarlanmış moleküler yapı gösteren LC blok ve graft kopolimerlerin sentez edilebilmesi, yapı/özellik ilişkilerinin incelenebilmesi için büyük bir öneme sahiptir. Bu amaca ulaşabilmek için, kullanılan sentetik yöntem aşağıda belirtilen şartları sağlamalıdır.

- Ana zincir/graft kısımlar'ın molekül ağırlıkları ile her bir polimer bloğunun molekül ağırlıkları kontrol edilebilir olmalı.
- Kopolimerler, polimer bloklar ve graft kısımlar çok dar molekül ağırlık dağılımına sahip olmalıdırlar ( $M_w/M_n < 1.3$ )
- Polimer bloklarının ve graft kısımların şekli, sayısı ve düzenlenmeleri bilinmelidir.

- Kimyasal yapısı, mikro yapısı ve molekül içindeki yerleşim ile molekülün üç boyutlu yerleşimi saptanabilmelidir.
- Kopolimer, homopolimer, düşük molekül ağırlıklı başlangıç maddeleri ve katkı maddeleri gibi uzaklaştırılmayan safsızlıklar içermemelidir.

Son yirmi yıldan beri, LC ana zincir ve yan zincir polimerlerin sentezi ile ilgili bir çok çalışma yapılmasına rağmen, istenilen özellikte moleküler yapıya sahip polimerlerin sentezi ile ilgili sadece birkaç çalışma rapor edilmiştir.

## 2.18. LC Ana Zincir Blok ve Graft Kopolimerler

İstenilen özellikte belirli bir yapıya sahip LC ana zincir blok kopolimerlerin sentezi son derece zordur. Bu tür polimerler genelde, iki fonksiyonlu monomerlerin(LC-blok) ve iki fonksiyonlu homopolimerlerin (amorft veya yarı kristal bloklar) polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilebilirler. Bununla beraber, bir çok durumda, bilinen organik çözücülerde çözünürlükleri hemen hemen hiç yoktur. Bu nedenle , LC blok ve LC blok kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları gibi özelliklerinin saptanması çok güç hatta imkansızdır. Bunun yanında, bir çok durumda elde edilen ürünün büyük bir kısmının çözünürlüğü olmadığından, homopolimerlerin (LC polimer) veya fonksiyonel polimerlerin( amorf polimerler) uzaklaştırılmaları imkansızdır.

LC yan zincir blok kopolimerlerin sentezi için bir diğer yöntem Galli ve grubu tarafından tanımlanmıştır [187, 188].

Bu çalışmada, önceden sentez edilen homopolimerler (LC poliester) daha sonra uygun bir monomerin serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Bununla beraber, hazırlanan polimerlerin büyüklük dağılım kromatografisi (GPC) sonuçları, seçilen sentetik yöntemin bir sonucu olarak, elde edilen blok kopolimerlerin farklı düzende olduğunu (AB, BAB), LC poliester homopolimerler içerdiğini ve oldukça geniş bir molekül ağırlık dağılımına sahip olduğunu ( $1.8 \leq M_w/M_n \leq 5.6$ ) göstermiştir.

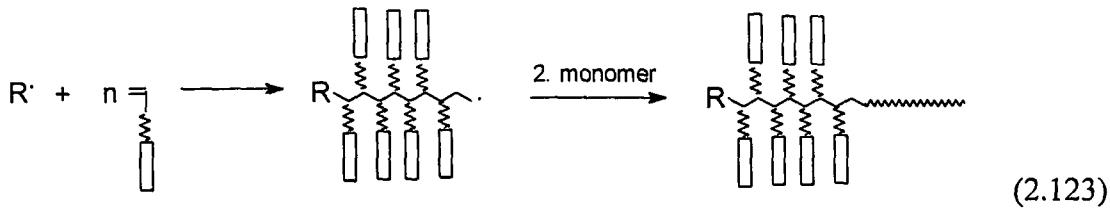
Son yıllarda, Stupp ve Schmidt tarafından, tamamen farklı sentetik bir yöntem geliştirilmiştir.

Stupp ve grubu, hidroksil sonlu LC makromoleküller ile farklı molekül ağırlıklarına sahip karboksil sonlu poliizoprenin birleşme reaksiyonu sonucu, dar molekül ağırlık dağılımına sahip ( $M_w/M_n=1.1$ ) AB diblok kopolimerler (LC elastomerler) sentezlemiştir [189].

Schmidt,  $\alpha,\omega$ -fonksiyonel LC poliesterlerinin, hidroksil sonlu polistiren ve poli(oksietilen) [190] homopolimerler ile birleşme reaksiyonu yoluyla polistiren ve polioksietilen ve LC bloklarını içeren triblok kopolimerler sentez etmiştir. Bu yöntem, molekül ağırlıkları ve blok uzunluklarının tam olarak ayarlanabildiği istenilen yapıda ana zincir LC blok kopolimer sentezi için en uygun yöntemlerden biridir.

### 2.18.1. LC Yan Grup Blok Kopolimerler

LC monomerler radikal, kationik, halka açılması, foto, metatez, grup transfer ve Ziegler-Natta gibi çok sayıda polimerizasyon teknikleri kullanılarak polimerleştirilebilirler. Bununla beraber, bu sentetik yöntemler iki veya daha fazla sayıda farklı türdeki monomere uygulanmak zorundadırlar. Fakat, ikinci monomerin seçiminde bazı sınırlamalar vardır. LC blok kopolimerlerin hazırlanmasında en uygun yöntem, yaşayan karakterde bir polimerizasyon tekniğinin kullanılmasıdır (2.123 ).



Bu yöntemle, başlatıcı/monomer oranının değiştirilmesiyle, kopolimer yapısındaki blokların molekül ağırlığı, monomer oranlarının değiştirilmesiyle ise hacim oranları ve blokların düzenlenmeleri (AB, ABA, BAB) "yaşayan" polimerizasyon tekniklerini kullanarak ayarlanabilir. Yaşayan polimerizasyon sisteminin ilerleyişi sırasında sonlanma ve transfer reaksiyonları olmadığı için düşük molekül ağırlık dağılımına sahip tek bir polimer yapısı elde edilebilir.

Blok kopolimer eldesinde en çok kullanılan yöntemlerden biri "yaşayan" anyonik polimerizasyon yöntemidir [191,192].

Bununla beraber, bir LC monomerin anyonik polimerizasyonu birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Bir çok durumda, mezojenlere bağlı olan gruplar polimerizasyon sırasında ortamda bulunan organik anyonlarla reaksiyona girebilirler. Bu durumda, çok sayıda sonlanma reaksiyonu ve LC monomerler ile organik anyonlar arasındaki yan reaksiyonlar nedeniyle molekül ağırlığı düşük ve molekül ağırlık dağılımı geniş polimerler ele geçer [193].

Son yıllarda, Watanabe ve Hammond [194] yaşayan anyonik polimerizasyon yöntemi ile istenilen özellikte LC blok kopolimer sentez etmiştir .

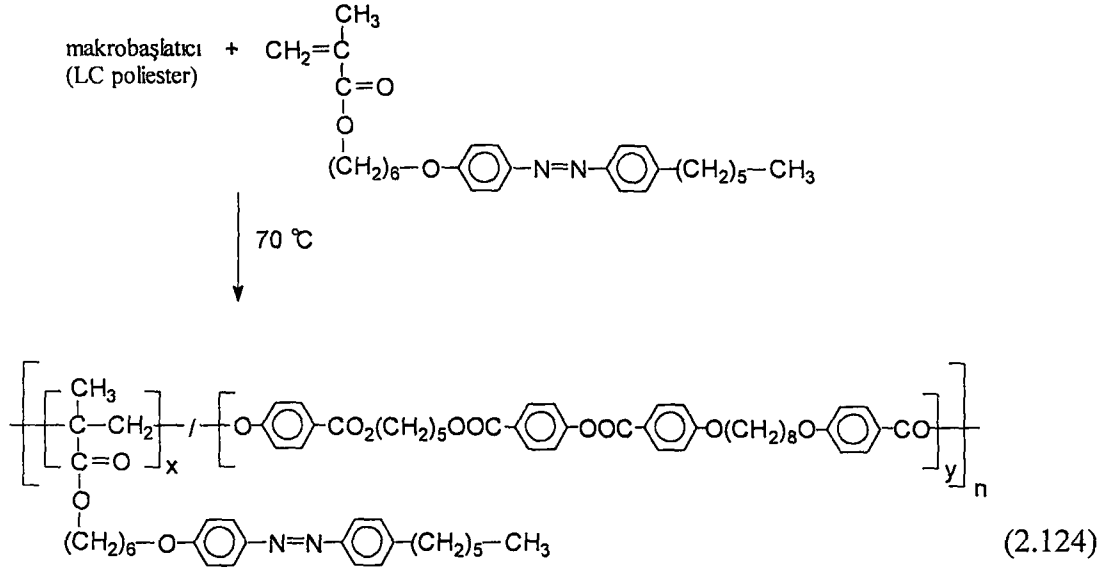
Stiren ve LC monomerin ardışık olarak polimerizasyon ortamına ilave edilmesi ile dar molekül ağırlık dağılımına sahip, homopolimer içermeyen LC blok kopolimerler hazırlanmıştır. Ancak, kopolimerlerin çözünürlük problemleri LC bloklarının molekül ağırlıklarının artmasını engellemiştir.

Bir diğer yöntem, Kodaira ve Mori tarafından geliştirilmiştir [195]. PMMA ve LC metakrilat bloklarını içeren blok kopolimerler, başlatıcı olarak metil-(5,10,15,20-tetrafenil porpinat) alüminyum kullanılarak hazırlanmıştır. Blok uzunluklarının oranı, tipik bir yaşayan polimerizasyon sisteminde olduğu gibi monomer oranlarının değiştirilmesiyle ayarlanmıştır. Elde edilen polimerler dar bir molekül ağırlık dağılımına sahiptir ve homopolimer içermemektedir.

Son yıllarda, Galli ve grubu yaşayan katyonik polimerizasyon yöntemi ile yüksek molekül ağırlıklı ( $6800 \leq M_n \leq 15000$ ) LC yan grup polivinil eter blok kopolimerlerini sentezlemişlerdir [196].

LC blokların ortalama polimerizasyon derecesi sabit tutulurken, LC olmayan blokların (poli(izobutil vinil eter) ve poli(2-metil butil vinil eter) ) uzunlukları değiştirilmiştir.

Son yıllarda, Galli ve grubu ana zincir ve yan zincir LC bloklarının her ikisini birden içeren yeni bir tip blok kopolimer (2.124) sentez etmişlerdir [197].



Blok kopolimerler iki aşamalı bir yöntemle sentez edilmiştir. LC poliester makrobaşlatıcı bir polikondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Poliester, ana zincirindeki reaktif azo gruplarının ısısal yolla parçalanmasıyla, bir metakrilat monomerin serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır. Elde edilen polimerlerin, seçilen sentetik yöntem nedeniyle (polikondenzasyon-serbest radikal polimerizasyonu) molekül ağırlık dağılımları oldukça geniştir ( $3.0 \leq M_w/M_n \leq 3.7$ ) ve az oranda homopolimer oluşumu da gözlenmiştir.

### 2.18.2. LC Yan Grup Graft Kopolimerler

Genel olarak graft kopolimerler, üç farklı yolla sentez edilebilir. " Gerçek" bir graft kopolimerizasyonda graft kısımlar daha önceden hazırlanmış bir polimer ana zinciri üzerinde oluşturulur. Graft kopolimerler, işlevsel uç gruba sahip bir prepolimerin, farklı bir polimerin ana zincirinde bulunan yan işlevsel grup ile doğrudan kondenzasyon reaksiyonu veya polimer ana zinciri üzerinden ilgili monomerin polimerizasyonu sonucu hazırlanabilirler.

Bir diğer yöntem ise, makromerlerin uygun monomerler ile kopolimerizasyonu veya polikondenzasyonudur.

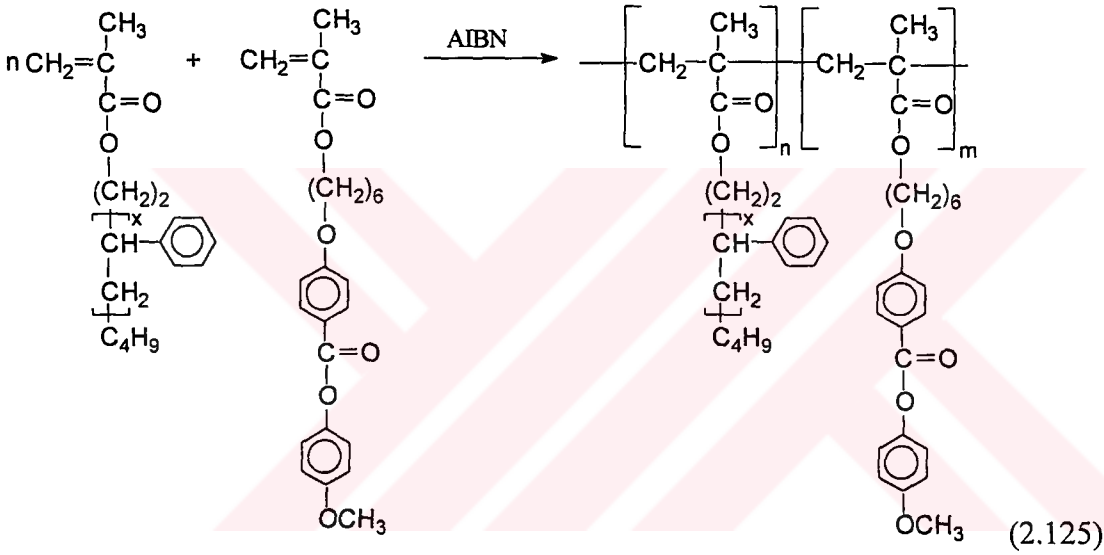
Makromer tekniği, diğer yöntemlere göre polimerizasyonun işleyişi sırasında kontrol edilebilmesine imkan sağlar. Bu yöntemle farklı yapılarda graft kopolimerlerin

hazırlanması mümkün olmaktadır. Bu nedenle LC yan grup graft kopolimerlerin hazırlanmasında makromer tekniği daha çok kullanılmaktadır.

Şu ana kadar LC yan grup graft kopolimerlerin sentezi ile ilgili ancak birkaç çalışma rapor edilmiştir. [198-200]

LC graft kopolimerlerin hepsi makromerlerin, LC metakrilat veya akrilat monomerlerle serbest radikal kopolimerizasyonu ile sentez edilmiştir.

Gottschalk ve Schmidt [199, 201] metakriloil uç grup içeren polistiren makromer kullanmışlardır (2.125).



Pugh ve Percec [186] ise Springer [200, 202] gibi stiren uç gruplu poli(fenilen oksit)'ler ve PMMA makromerler kullanmışlardır.

Sayıları ve uzunlukları farklı graft kısımlar içeren LC graft kopolimerler makromerlerin molekül ağırlıklarının ve monomer/monomer oranlarının değiştirilmesiyle hazırlanmıştır.

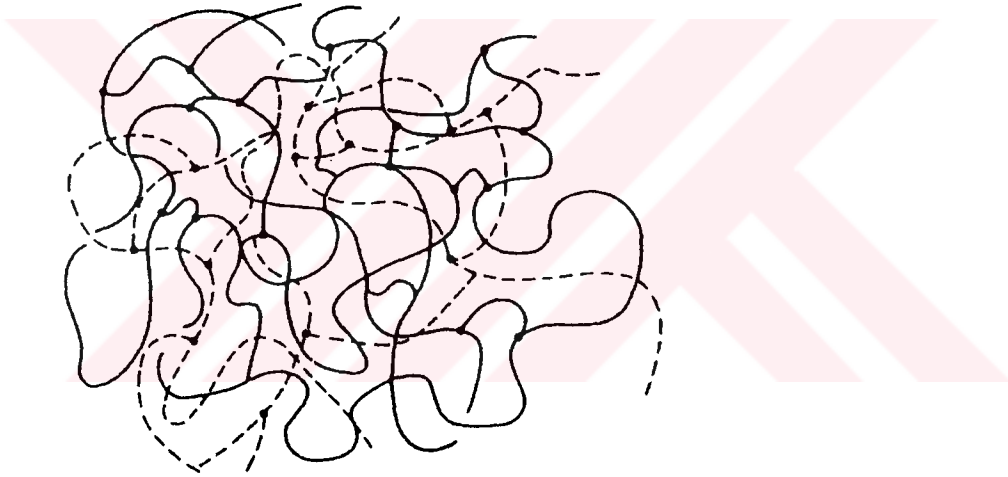
Serbest radikal polimerizasyon nedeniyle, bu yöntem ile tüm zincirlerin hemen hemen aynı olduğu kopolimerlerin sentezi imkansızdır. Bu nedenle, biri hariç [201], elde edilen graft kopolimerlerin molekül ağırlık dağılımları  $2,5 \leq M_n/M_w \leq 4$  arasında değişmektedir.

Ayrıca, ideal kopolimerizasyon hariç, başlangıçtaki monomer/monomer oranının kopolimerizasyon sırasında sürekli değişmesinden dolayı birtakım güçlükler ortaya çıkmaktadır. Çünkü her iki monomer de polimer zincirine farklı hızlarda bağlanmaktadır.

Sonuç olarak, graft kopolimerlerin yapıları graft kısımların sayılarına ve graft yoğunluğuna bağlı olarak değişir.

### 2.19. Birbirinin İçine Nüfuz Etmiş Çapraz Bağlı Polimerler (IPN)

Birbirinin içine nüfuz etmiş çapraz bağlı polimerler (IPN), en azından birinin diğerinin varlığında sentezlendiği, ağ örgüsü yapısındaki iki veya daha fazla polimerin bileşimi olarak tanımlanır [203, 204]. İdeal bir IPN aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6. IPN'lerin şematik gösterimi.

İki veya daha fazla yapısal açıdan farklı polimerlerin fiziksel ve kimyasal olarak birleştirilmesi istenilen özellikte malzemelerin hazırlanması için en uygun yöntemlerden biridir. Polimerler karışımlarının fiziksel özellikleri, polimerlerin yapılarına ve hangi yöntemle bir araya getirildiklerine bağlıdır. Polimerlerin mekanik karışımları, iki veya daha fazla polimerin eriyik, çözelti veya dispersiyonları şeklinde sıvı fazda karıştırılmaları ile hazırlanır. Kimyasal karışımlar, iki veya daha fazla polimer veya monomerin kovalent bağlarla gelişi-güzel, blok, alternatif veya graft kopolimer yapısında bir araya getirilmesi ile hazırlanır. IPN'ler, basit polimer



karışımları ile blok ve graft kopolimerlerden iki şekilde ayırt edilebilir; çözücülerde çözünmezler ancak şişerler ve sünme ve akma söz konusu değildir [205].

İdeal durumda, her iki ağ örgüsü arasında kimyasal bağlar bulunmaz ve ağ örgüsündeki zincirlerin birbiri içene nüfuzu makromoleküler ölçüde gerçekleşir. Genel olarak, söz konusu polimerler karışma entropilerinin düşük olmasından dolayı uyumsuzluk gösterirler ve iki ağ örgüsü arasında faz ayırımına neden olurlar. Faz ayırımının derecesi, elde edilen malzemenin özelliklerini büyük ölçüde etkiler.

Birbiri içersine nüfuz etmiş çapraz bağlı polimerlerin hazırlanması için iki ana yol izlenebilir. İlkinde, birbiri içersine nüfuz etmiş çapraz bağlı polimer kendiliğinden oluşur. Bunun için, çapraz bağlı polimerlerin sentezi için gerekli olan tüm bileşikler (monomerler, başlatıcılar, çapraz bağlayıcılar ve katalizörler) karıştırılır ve her iki çapraz bağlı polimer birbirinden bağımsız iki polimerizasyon yöntemi ile oluşur.

İkinci yol, birbiri içersine nüfuz etmiş çapraz bağlı polimerin iki aşamalı bir yöntemle elde edilmesini içerir. İlk aşamada elde edilen çapraz bağlı polimer, ikinci çapraz bağlı polimerin eldesinde kullanılacak olan bileşikler (monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı, katalizör) ile şişirilir ve ikinci polimerizasyon ilk aşamada elde edilmiş olan bu çapraz bağlı polimerin içersinde gerçekleştirilir. Her iki monomer arasındaki olası reaksiyonlar, farklı tarzdaki polimerizasyonlar ile engellenmiştir.

Böylece, fiziksel karışımlara ve kopolimerlere ek olarak, IPN'ler kimyasal olarak farklı polimerlerin fiziksel olarak birleştirilebildiği üçüncü bir yöntem teşkil etmektedir. Ayrıca, IPN'ler çapraz bağlı polimerlerin birleştirilebildiği tek yöntemdir.

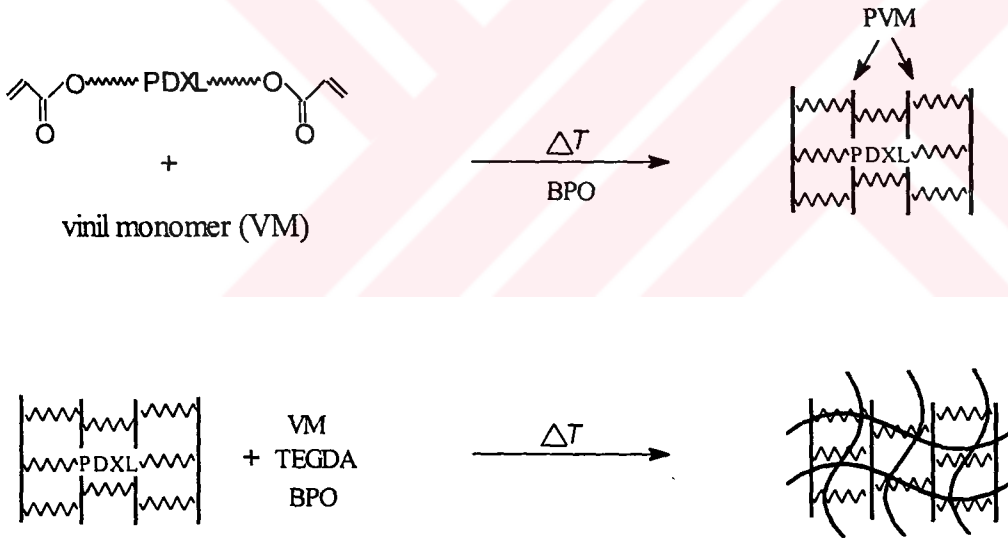
Polimerlerin fiziksel olarak karıştırılmaları, polimerlerin termodinamik açıdan uyumsuz olmaları nedeniyle entropilerindeki artış uyumsuzluğa neden olur [206]. Bununla beraber, düşük molekül ağırlıklı polimerler durumunda veya çapraz bağlı polimerlerin eş zamanlı sentezlenmesi ile çapraz bağlanma sonucu serbest haldeki birimlerin sabit hale getirilmesiyle, faz ayrımları kinetik olarak kontrol edilebilir. Diğer bir deyişle, oluşan kovalent bağlar kırılmadıkça faz ayrımı oluşmaz.

IPN terimi ilk olarak, 1960 yılında [207], stirenin divinil benzen ile çapraz bağlı polimerinin hazırlanması ile telaffuz edilmeye başlanmıştır. İlk aşamada hazırlanan

çapraz bağlı polistiren (PS), belirli miktarda stiren ve 50% divinil benzen-toluen karışımında şişirildikten sonra stiren monomeri başlangıçta hazırlanmış çapraz bağlı PS içerisinde polimerleştirilmiştir. Sonuçta oluşan IPN'nin yoğunluğundaki artış çapraz bağlı polimerlerin birbirinin içersine nüfuz ettiği şeklinde yorumlanmıştır. PS-PS IPN'ler iyon değiştirici reçineler için model olarak kullanılmıştır.

PS homo-IPN'lerin viskoelastik özellikleri incelenmiş ve IPN ile kontrollü olarak hazırlanmış çapraz bağlı PS arasında yoğunluk açısından bir fark olmadığı saptanmıştır [208, 209] Bununla beraber, IPN'ler de çapraz bağ yoğunluğu çok daha fazladır. Kauçuk modülleri daha yüksek ve şişme eğilimleri daha düşüktür.  $T_g$  ve viskoelastik özellikleri ise değişmemektedir.

Goethals ve grubu,  $\alpha,\omega$ -akrilat sonlu poli(1,3-dioksalan)'ın (PDXL) metil akrilat ve metil metakrilat ile kopolimerizasyonu sonucu birbiri içersine nüfuz etmiş çapraz bağlı polimerler hazırlamışlardır (2.126), [210].



TEGDA : Tetraetilen glikol diakrilat

BPO : Benzoil peroksit

(2.126)

İlk aşamada hazırlanan çapraz bağlı blok kopolimerdeki segmentlerden biri, IPN'yi oluşturan diğer çapraz bağlı polimerdeki vinil blokları ile kimyasal olarak aynı yapıya sahiptir. Bunun sonucunda, çapraz bağlı blok kopolimerdeki vinil bloklarının, her iki çapraz bağlı yapının karışabilirliğini arttırdığı gözlenmiştir.

### BÖLÜM 3. ÇALIŞMANIN AMACI

Son yıllarda, günlük yaşamın bir parçası haline gelmiş olan polimerik malzemelerin sürekli artan ihtiyaçları karşılayabilmesi amacıyla fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi için birçok yöntem geliştirilmiştir. İçerdikleri homopolimerlerden çok daha farklı özelliklere sahip olan blok ve graft kopolimerlerin sentezi, istenilen özellikte polimerik malzemelerin eldesinde gittikçe artan bir öneme sahiptir.

Blok ve graft kopolimer sentezinde kullanılacak monomerlerin çeşitliliğini arttırmak için polimerizasyon mekanizmasının birinden, ikinci bir monomerin polimerizasyonu için uygun olan bir diğere dönüştürülebildiği “dönüşüm reaksiyonu” yaklaşımı ileri sürülmüştür.

Çalışmamız, makrobaşlatıcı ve makroinimerlerin kullanılmasıyla katyondan radikale dönüşüm yöntemi ile sırasıyla yan grup sıvı kristal blok ve graft kopolimerlerin sentezine dayandırılmıştır.

Makrobaşlatıcı ve makromerlerin kullanılması sonuçta elde edilen blok ve graft kopolimeri oluşturan birimlerden en az birinin daha önceden yaşayan polimerizasyon yöntemi ile hazırlanabilmesi ve yapısının tam olarak aydınlatılabilmesi açısından önemlidir.

Sıvı kristaller, sayısal göstergeler ile non-linear optik sistemlerde kullanımları açısından büyük bir öneme sahiptir. Sıvı kristal birimlerin polimerik malzemelere ilavesi çok çeşitli özellikte yeni malzemelerin eldesine imkan vermiştir. Teknolojik açıdan büyük bir öneme sahip olan yan grup sıvı kristal polimerlerin sentezi ve elde edilen polimerlerin yapıları ile fiziksel özellikleri arasındaki ilişkilerin rapor edildiği bir çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Sıvı kristal polimerlerin, mesojenik birim içermeyen amorf veya yarı kristal polimerlerle blok veya graft kopolimer yapısında birleştirilmesi çok çeşitli yapıda ve özellikte sıvı kristal malzemelerin hazırlanmasına imkan sağlar. Uygulama açısından, bir malzemenin sadece sıvı kristal özellik göstermesi yeterli değildir aynı zamanda fiziksel özelliklerin uygun bir bileşimine de sahip olması gerekmektedir.

Bugüne kadar yapılan çalışmalar, AB ve ABA tipi blok kopolimer sentezleri ile sınırlı kalmıştır.

Çalışmamızda, katyonik polimerizasyondan serbest radikal polimerizasyona dönüşüm yöntemi kullanılarak, amorf polimetil metakrilat (sert birim), yarı kristal politetrahidrofuran (yumuşak birim) ve yan grup sıvı kristal birimlerinden oluşan ABC tipi multi-blok ve graft kopolimerlerin sentezi ile elde edilen kopolimerlerin yapıya bağlı olarak sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen kopolimerler şu ana kadar çalışılmamış ve kullanım alanları henüz araştırılmamış yeni bir makromoleküler yapıyı teşkil etmektedir.



## **BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

#### **4.1.1. Kimyasalların Saflaştırılması**

##### **Tetrahidrofuran (THF) (Merck, saflık; %99,5 )**

İçerdiği peroksitleri ortamdaki uzaklaştırmak için KOH ile birlikte 1 gün geri soğutucu altında kaynatıldı, Daha sonra sodyum teli üzerinden damıtıldı (66,5 °C/ 760 mm-hg) . Sodyum-benzofenon üzerinde, azot ortamda saklandı.

##### **Metil metakrilat (MMA) (Teknik)**

İçerdiği hidrokinonu ortamdaki uzaklaştırmak için sırasıyla, %5'lik NaOH ve su ile yıkandı, CaCl<sub>2</sub> ile kurutulduktan sonra vakum damıtması ile saflaştırıldı ve soğukta saklandı (46 °C / 100 mmHg).

##### **Metakrilol klorür (MAC) (Fluka, saflık; >97%)**

Kullanılmadan önce P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinden damıtılarak saflaştırıldı.(95 °C / 760 mm-hg)

##### **Akrilol Klorür (AC) (Merck, saflık; > %96)**

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinden damıtılarak saflaştırıldı. (72 °C / 760 mm-hg)

##### **Metakrilik Asit (MA) (Fluka, saflık; > %98)**

CaCl<sub>2</sub> ile kurutulduktan sonra vakumda damıtılarak saflaştırıldı. ( 72 °C / 14 mm-hg).

##### **2-Pikolin N-oksit (Aldrich, saflık; % 96)**

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**Gümüş hekzafloroantimonat (AgSbF<sub>6</sub>) (Aldrich, saflık; % 98)**

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**Antrasen (Merck, saflık; > % 96)**

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**4,4' Azobis (4-siyano pentanoik asit) (ACPA) (Fluka, saflık; > % 98)**

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**Tiyonil klorür (SOCl<sub>2</sub>) (Fluka, saflık; > % 99)**

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**Etilen glikol dimetakrilat (EGDM) (Fluka, saflık; > % 97)**

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**4'-Hidroksi-4-bifenilkarbonitril (Aldrich, saflık; % 97)**

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**6-Kloro1-hekzanol (Aldrich, saflık; % 96)**

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**3-Bromo propanol (Aldrich, saflık; % 97)**

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

**Benzen (Carlo Erba, saflık; % 99,8)**

Sırasıyla, derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, su, seyreltik NaOH ve tekrar su ile yıkama işleminden sonra CaCl<sub>2</sub> ile kurutuldu. Daha sonra sodyum teli üzerinden damıtılarak saflaştırıldı. (80 °C / 760 mm-hg)

**N,N-Dimetil Formamid (DMF) (Merck, saflık; % 99,5)**

MgSO<sub>4</sub> ile kurutulduktan sonra vakumda damıtılarak saflaştırıldı.

### **Diklor metan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (Teknik)**

Sırasıyla, seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, su, %5'lik NaOH ve tekrar su ile yıkandıktan sonra CaCl<sub>2</sub> ile kurutuldu. Daha sonra, CaH<sub>2</sub> üzerinden damıtılarak saflaştırıldı (40 °C / 760 mm-hg). 4A moleküler elek üzerinde karanlıkta saklandı.

### **Toluen (Carlo Erba, saflık; % 99,5)**

Damıtma ile ön kurutma işleminden sonra, Na teli üzerinden damıtılarak saflaştırıldı. (110 °C / 760 mm-hg)

### **Dimetil sülfoksit (DMSO) (Fluka, saflık; % 99,5)**

CaH<sub>2</sub> üzerinden 4 saat geri soğutucu altında kaynatılarak kurutulduktan sonra, vakumda fraksiyonlu damıtma ile saflaştırıldı. (75,6-75,8 °C / 12 mm-hg).

### **Metanol (Teknik)**

Fraksiyonlu damıtma ile saflaştırıldı. (65 °C / 760 mm-hg)

### **2-2'-Azo-bis-izobutironitril (AIBN) (Aldrich, saflık; > % 98)**

Etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. (e.n.= 105 °C (DSC) )

### **Benzoilperoksit (BPO) (Aldrich, saflık; % 97)**

Eterden kristallendirilerek saflaştırıldı. (e.n.= 105 °C (DSC) )

### **Susuz Potasyum Karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Fluka, saflık; >% 99)**

Saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

## **4.2. Kimyasal Bileşiklerin Sentezi**

### **4.2.1. 4,4'-Azobis(4-siyanopentanoil klorür) (ACPC) Sentezi**

10 g (37,5 mmol) 4-4' azobis (4-siyanopentanoik asit) ile 100 ml (1390 mmol) SOCl<sub>2</sub> içeren karışım 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra hacminin 10 katı soğuk n-hekzan içersine boşaltıldı.

Oluşan çökelti vakumda süzüldü ve soğuk n-hekzan ile yıkandı. Ele geçen katı, vakumda kurutulduktan sonra azot altında, soğukta ve karanlık bir ortamda saklandı. e.n.= 94-96 °C.

#### 4.2.2. Politetrahidrofuran Makroinimer (MI1) Sentezi

Deneyle azot atmosferinde ve kuru bir ortamda gerçekleştirildi. 40 ml yeni damıtılmış THF, önceden ısı tabancası ile vakumda ısıtılarak kurutulmuş, içinden kuru azot gazı geçirilen bir Schlenk tüp içine aktarıldı. THF üzerine sırasıyla, 5 ml  $10^{-1}$  M'lık MAC ve 5 ml  $10^{-1}$  M'lık  $\text{AgSbF}_6$ 'ın THF'deki stok çözeltilerinden 25 °C'de etkin bir karıştırma ile ilave edildi. 2 dakika sonunda, molekül ağırlığı tayini için polimerizasyon sisteminden az miktarda örnek bir enjektör yardımıyla alınarak metanolde çöktürüldü. Karışımın geri kalan kısmına 0.5 g (4.5 mmol) 2-pikolin *N*-oksit'in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'daki çözeltisinin ilavesiyle polimerizasyon sonlandırıldı. Polimerizasyon karışımı yarım saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon sırasında oluşan  $\text{AgCl}$ 'ü uzaklaştırmak için santrifüj edildi. Elde edilen polimerler  $-30$  °C de metanolde çöktürüldü. Çöken polimerler soğukta süzülerek vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 4.1' de belirtildi.

#### 4.2.3. Politetrahidrofuran Makrobaşlatıcı (MAI) Sentezi

Yeni damıtılmış 15 ml (18 mmol) THF, vakumda ısı tabancası ile ısıtılarak kurutulmuş içerisinden kuru azot gazı geçirilen bir Schlenk tüp içine konuldu. Üzerine sırasıyla, 0,2 g (0,6 mmol) ACPC ve 0,36 g (1mmol)  $\text{AgSbF}_6$  25 °C'de etkin bir karıştırma ile ilave edildi. Verilen sürenin sonunda, molekül ağırlığı tayini için polimerizasyon sisteminden az miktarda örnek bir enjektör yardımıyla alınarak suda çöktürüldü. Reaksiyon karışımının geri kalan kısmına 0,12 g (1 mmol) 2-pikolin *N*-oksit'in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'daki çözeltisi ilave edilerek polimerizasyon sonlandırıldı. Ele geçen çözelti yarım saat karıştırıldıktan sonra santrifüj edildi. Elde edilen polimer suda çöktürülerek süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 4.11' de belirtildi.



#### 4.2.4. Poli(tetrahidrofurand) akrilat (PTHFdA) Sentezi

##### 4.2.4.1. Metakrilik asit Sodyum Tuzu Sentezi

0.8 g (20 mmol) NaOH'in , 0.1 ml sudaki süspansiyonuna 5 ml (58 mmol) metakrilik asit ilave edildi. Oluşan katı metanolde çözülerek asetonda çöktürüldü. Beyaz çökelti süzülerek vakum etüvünde kurutuldu [ ]. Verim = 70 % .

##### 4.2.4.2. PTHFdA Sentezi

Yeni damıtılmış 50 ml (618 mmol) THF, vakumda ısı tabancası ile ısıtılarak kurutulmuş içerisinden kuru azot gazı geçirilen bir Schlenk tüp içine konuldu. Daha sonra, 0.104 ml (0.62 mmol) triflik anhidrit, sistem sürekli karıştırılırken, 25 °C ve azot atmosferinde THF üzerine ilave edildi. 7 dakika sonra, molekül ağırlığı tayini için polimerizasyon sisteminden az miktarda örnek bir enjektör yardımıyla alınarak metanolde çöktürüldü. Reaksiyon karışımının geri kalan kısmına 0,67 g (6.2 mmol) metakrilik asit sodyum tuzunun THF'deki süspansiyonu ilave edilerek polimerizasyon sonlandırıldı. Çözelti, 2 gün karıştırıldıktan sonra soğuk metanol/su (1/1) karışımına döküldü. Çöken polimer süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 4.16' da belirtildi.

#### 4.2.5. Sıvı Kristal Akrilat Monomerlerin Sentezi

##### 4.2.5.1. 4-Siyanobifenilakrilat (LC0) Sentezi

Hidroksibifenil'in (5 g) sulu potasyum hidroksitteki (50ml, 20 %) süspansiyonuna 5 ml akriloyl klorür bir kerede ilave edildi. Reaksiyon ortamı 10 dakika karıştırıldıktan sonra 5 ml akriloyl klorür daha ilave edildi. Reaksiyon sırasında açığa çıkan ısıyı uzaklaştırmak için karışım oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Sonuç ürün 50 ml suda çöktürüldü, süzüldü ve bazikliği giderilene kadar soğuk su ile yıkandı. Ham ürün etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim =60 %. e.n. = 103 °C.

#### 4.2.5.2. 6-(4-Siyanobifenil-4'-oksi)hekzil akrilat (LC6) Sentezi

##### 6-(4-Siyanobifenil-4'-oksi) hekzan-1-ol Sentezi

3 g (15,1 mmol) 4'-hidroksi-4-bifenilkarbonitril, 200 ml susuz dimetil sülfoksit ve 2 g (14.5 mmol) susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içeren üç boyunlu 500 ml'lik bir balon manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Karışmakta olan çözeltiliye, 2.25 ml (20 mmol) 6-kloro 1-hekzanol azot altında damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 110 °C'de 2 saat süreyle ısıtıldı. Reaksiyon sonunda ele geçen karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 400ml 10 %'luk NaOH çözeltilisine döküldü. Oluşan çökelti süzüldü ve 70 °C 'de etüvde kurutuldu. Ele geçen ham madde benzenden kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen beyaz kristaller vakumda kurutuldu. e.n.= 92-94. Verim 58 %.

IR (KBr Pellet) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3504 (O-H), 2941, 2868 (CH<sub>2</sub>), 2229 (CN), 1494 (C-C aromatik), 1251, 1051 (C-O-C).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7,7-7,6 (q, 4H aromatik 2,6 ve 2', 6' ), 7,6-7,5(d, 2H, aromatik 3 ve 5), 7,0(d, 2H, aromatik 3' ve 5' ), 4,1-3,9 (t, 2H, ArO-CH<sub>2</sub> ), 3,7-3,6 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-OH), 1,9-1,3 (m, 9H, alifatik CH<sub>2</sub> ve OH protonu).

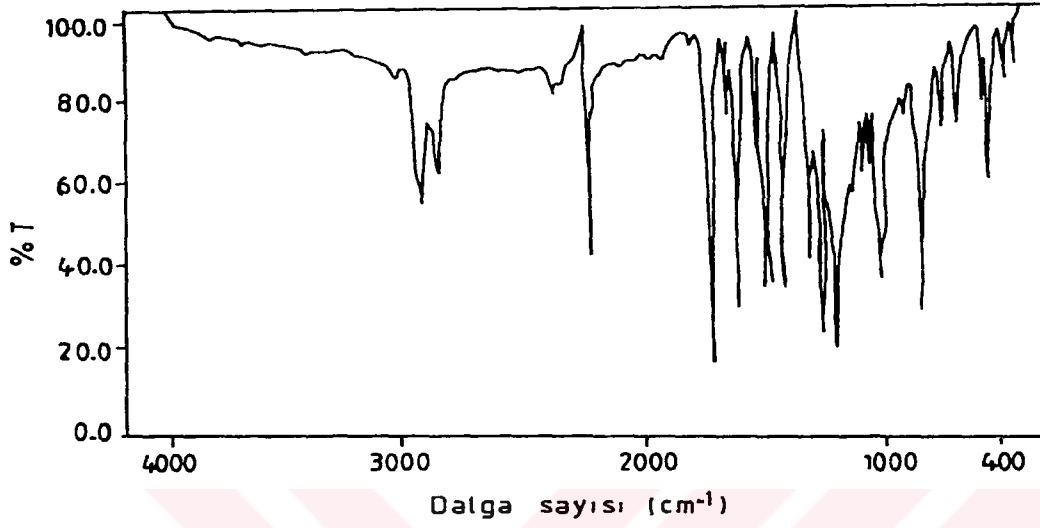
IR spektrumu ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumu sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2' de gösterilmiştir.

##### 6-(4-Siyanobifenil-4'-oksi) hekzil akrilat (LC6) Sentezi

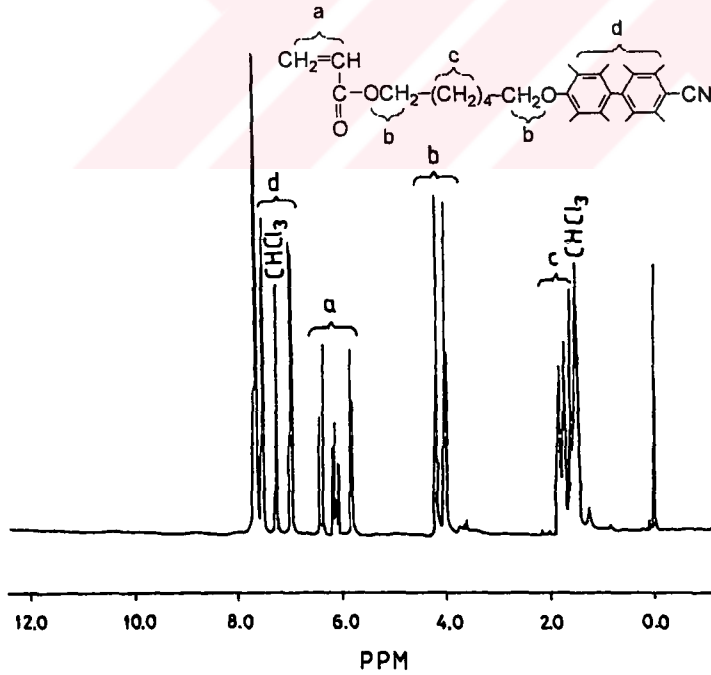
Yeni damıtılmış 1 ml (12.7 mmol) akrilolil klorürün kuru THF'deki (20 ml) çözeltilisi, 0°C ve azot altında, 2.24 ml (16 mmol) trietilamin içeren, 2.27 g (7.7 mmol) 6-(4-siyanobifenil-4'-oksi) heksan-1-ol'ün kuru THF'deki (20 ml) çözeltilisine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 15 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 300ml 5%'lik HCl içersine döküldü. Çözelti nötrleştirildikten sonra, oluşan çökelti süzüldü, su ile yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu ve etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen beyaz kristaller vakumda kurutuldu e.n.= 71 °C, Verim 40%.

IR (KBr Pellet) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2940 (CH<sub>2</sub>), 2864 (CH<sub>2</sub>), 2230 (CN), 1716 (C=O), 1602 (C=C), 1248 (C-O-C), 820 (C-H Ar).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,7-7,6 (q, 4H, 2,6 ve 2', 6' aromatik protonlar), 7,6-7,5 (d, 2H, 3 ve 5 aromatik protonlar), 7,0-6,9 (d, 2H, 3' ve 5' aromatik protonlar), 6,5-6,4 (d, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 6,2-6,0 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 5,9-5,8 (d, 1H,  $=\text{CH}_2$ ), 4,4-4,3 (t, 2H,  $\text{ArO-CH}_2$ ), 4,2-4,0 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 2-1,9 (m, 8H,  $\text{CH}_2$  alifatik).



Şekil 4.1. LC6'nın IR spektrumu



Şekil 4.2. LC6'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

### 4.2.5.3. 3-(4-Siyanobifenil-4'-oksi) propil akrilat (LC3) Sentezi

#### 3-(4-Siyanobifenil-4'-oksi)propan-1-ol Sentezi

5.020 g (25,7 mmol) 4'-hidroksi-4-bifenilkarbonitril, 200 ml kuru metil etil keton ve 14,045 g (100 mmol) susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> içeren üç boyunlu 500 ml'lik bir balon manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Karışmakta olan çözeltiliye, 2,7 ml (31 mmol) 3-bromo propanol azot altında damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözeltili süzüldü. Süzüntüdeki metil etil keton uzaklaştırıldıktan sonra ele geçen katı, etanol/su (2/1 v/v) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen beyaz kristaller vakumda kurutuldu. Verim = 97 %, e.n.= 112 °C.

IR (KBr Pellet) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3424 (O-H), 2878 (CH<sub>2</sub>), 2228 (CN), 1494 (C-C aromatik), 824 (C-H Ar).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7,7-7,5 (q, 4H aromatik 2,6 ve 2', 6' ), 7,5-7,4 (d, 2H, aromatik 3 ve 5), 7,0(d, 2H, aromatik 3' ve 5' ), 4,2-4,1 (t, 2H, ArO-CH<sub>2</sub>), 3,9-3,8 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-OH), 2,4-2,3 (s, 1H, OH protonu), 2,1-1,9 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-).

#### 3-(4-Siyanobifenil-4'-oksi) propil akrilat (LC3) Sentezi

2,992 g (11,8 mmol) 3-(4-Siyanobifenil-4'-oksi)propan-1-ol, 80 ml susuz tetrahidrofuran, 3,5 ml (25 mmol) susuz trietil amin ve az miktarda 2,6-di-*t*-bütil-4-metilfenol içeren 250 ml'lik bir balon manyetik karıştırıcı üzerindeki 0 °C'deki buz banyosuna yerleştirildi. Karışmakta olan çözeltiliye, yeni damıtılmış 2 ml (250 mmol) susuz akriloil klorür azot atmosferinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı sırasıyla, 1 saat 0 °C'de ve 27 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Ele geçen çözeltili daha sonra 300 ml 5 %'lik HCl çözeltisi ile asitlendirildi. Sulu çözeltili eter ile çalkalanarak organik faz eter içine alındı. Eter fazı 1 gece susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üzerinde bekletildi. Eter uçurulduktan sonra geride kalan katı etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen beyaz kristaller vakumda kurutuldu. Verim = 85 %, e.n. = 70 °C.

IR (KBr Pellet) :  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2958 (CH<sub>2</sub>), 2892 (CH<sub>2</sub>), 2220 (CN), 1718 (C=O), 1602 (C=C), 1252 (C-O-C), 1202 (C-O), 818 (C-H Ar).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7,7-7,6 (q, 4H, 2,6 ve 2', 6' aromatik protonlar), 7,5-7,4 (d, 2H, 3 ve 5 aromatik protonlar), 7,0-6,9 (d, 2H, 3' ve 5' aromatik protonlar), 6,4-6,3 (d, 1H, =CH<sub>2</sub>), 6,3-6,0 (q, 1H, CH=), 5,8-5,7 (d, 1H, =CH<sub>2</sub>), 4,2-4,1 (t, 2H, ArO-CH<sub>2</sub>), 4,0-3,9 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-OH), 1,9-0,9 (m, 8H, CH<sub>2</sub> alifatik).

#### 4.2.6. Graft Kopolimer (GC1) Sentezi

0,1 g (0,02 mmol) PTHF makroinimer (MI1) ve 0,002 g (0,012 mmol) AIBN bir Pyrex tüp içinde 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'de çözüldü. Çözeltiye 1,5 ml (14 mmol) MMA ilave edildi. Tüp içersindeki hava azot gazı geçirilerek boşaltıldı ve 65 °C'de sabit sıcaklıktaki bir su banyosuna yerleştirildi. 2 saat sonunda, polimerizasyon karışımı metanol içersine boşaltıldı. Çöken polimer süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Ele geçen polimer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 'de çözüldü ve tekrar metanolde çöktürülerek saflaştırıldı. Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 4.2' de belirtildi.

#### 4.2.7. Yan Zincir Blok Kopolimer (BL1) Sentezi.

0,1 g (1,6.10<sup>-3</sup> mmol) (graft kopolimer (GC1) bir Pyrex tüp içinde 1 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'de çözüldü. 0,5 ml (4,7 mmol) MMA ve 0,1 mg (7,8.10<sup>-4</sup> mmol) antrasen tüp içersindeki çözeltiye ilave edildi. Tüp içersinden azot gazı geçirildikten sonra tüp azot altında kapatılarak bir fotoreaktörde 350 nm'de 4 saat aydınlatıldı. Oluşan polimerler metanolde çöktürüldü, süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Ele geçen polimerler, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 'de çözüldü ve tekrar metanolde çöktürülerek saflaştırıldı. Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 4.4' de belirtildi.

#### 4.2.8. Sıvı Kristal Homopolimer (PLC0) Sentezi

Sıvı kristal homopolimerler, azot ortamda 2-2'-Azo-bis-izobutironitril (AIBN) varlığında ısısal olarak başlatılan serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile hazırlandı.

Bu amaçla, 0,112 g (0,45 mmol) LC0 10,8 mg ve (7,1.10<sup>-3</sup> mmol) AIBN bir polimerizasyon tüpünde 1 ml DMF'de çözüldü. Çözeltiden azot gazı geçirildikten sonra polimerizasyon tüpü 70 °C'de sabit sıcaklıktaki su banyosuna yerleştirildi. 4 saat sonunda oluşan polimer metanolde çöktürüldü, süzüldü ve vakum etüvünde

kurutuldu. Ele geçen polimer, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 'de çözüldü ve tekrar metanolde çöktürülerek saflaştırıldı. Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 4.5' de belirtildi.

#### **4.2.9. Yan Grup Sıvı Kristal Graft Kopolimer (G-LC0) Sentezi.**

0,5 g (2 mmol) sıvı kristal akrilat monomer (LC0), 40 mg ( $7,8 \cdot 10^{-3}$  mmol) makroinimer (MI1) ve 2 mg (0,012 mmol) AIBN bir Pyrex tüp içersinde DMF'de çözüldü. Tüpün içinden azot gazı geçirildikten sonra tüp azot altında kapatılarak 70 °C'de sabit sıcaklıktaki bir su banyosuna yerleştirildi. 24 saat sonunda oluşan polimer metanolde çöktürüldü, süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Ele geçen polimer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 'de çözüldü ve tekrar metanolde çöktürülerek saflaştırıldı. Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 4.7' de belirtildi.

#### **4.2.10. Yan Grup Sıvı Kristal Yan Zincir Blok Kopolimer (G1-0) Sentezi.**

0,1 g ( $6,3 \cdot 10^{-3}$  mmol) polimer (G1-LC0) ve 1 mg ( $7,8 \cdot 10^{-3}$  mmol) antrasen bir Pyrex tüp içinde 1 ml DMF'de çözüldü. Daha sonra, 0,5 ml (4,7 mmol) MMA çözeltiyeye ilave edildi. Tüpün içinden azot gazı geçirildikten sonra tüp azot altında kapatılarak bir fotoreaktörde 350 nm'de 3 saat aydınlatıldı. Reaksiyon sonunda oluşan polimer metanolde çöktürüldü, süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Ele geçen polimer, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 'de çözüldü ve tekrar metanolde çöktürülerek saflaştırıldı. Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 4.9' da belirtildi.

#### **4.2.11. Yan Grup Sıvı Kristal Diblok Kopolimer( B-LC0)Sentezi.**

0,1 g (0.015 mmol) PTHF makrobaşlatıcı (MAI) ve 0,4 g (1,6 mmol) sıvı kristal akrilat monomer (LC0) bir Pyrex tüp içersinde 5 ml DMF'de çözüldü. Tüpün içinden azot gazı geçirildikten sonra tüp azot altında kapatılarak 70 °C'de sabit sıcaklıktaki bir su banyosuna yerleştirildi. 2 gün sonra oluşan polimer metanolde çöktürüldü, süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Ele geçen polimer, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 'de çözüldü ve tekrar metanolde çöktürülerek saflaştırıldı. Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 4.12' de belirtildi.

#### 4.2.12. Yan Grup Sıvı Kristal Multi-Blok Kopolimer (MB0) Sentezi

0,1 g ( $9 \cdot 10^{-3}$  mmol) prepolimer (B-LC0) ve 1,3 mg (0,01 mmol) antrasen bir pyrex tüp içinde 1 ml DMF'de çözüldü. Daha sonra, 0,5 ml (4,7 mmol) MMA çözeltiye ilave edildi. Tüpün içinden azot gazı geçirildikten sonra tüp azot altında kapatılarak bir fotoreaktörde 350 nm'de 4 saat aydınlatıldı. Reaksiyon sonunda oluşan polimerler metanolde çöktürüldü, süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu. Ele geçen polimer,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  'de çözüldü ve tekrar metanolde çöktürülerek saflaştırıldı. Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 4.14' de belirtildi.

#### 4.2.13. Birbirinin İçine Nüfuz Etmiş Çapraz Bağlı Polimer Sentezi (IPN)

##### 4.2.13.1. Çapraz Bağlı Blok Kopolimer Sentezi

0,5 g (1,63 mmol) sıvı kristal akrilat monomer (LC3), ağırlıkça % 1,0 BPO ve 0,7 g (0,14 mmol) PTHFdA 1ml (9,45 mmol) toluen'de çözüldü. Çözelti cam plakalar arasına yerleştirildi ve 60 °C'de 16 saat ısıtıldı.

##### 4.2.13.2. IPN Sentezi

İlk aşamada hazırlanan çapraz bağlı polimer bir pyrex tüp içinde, LC3, ağırlıkça % 1 BPO ve ağırlıkça % 3 EGDM ile birlikte toluende şişirildi. Tüp, içinden azot gazı geçirildikten sonra azot altında kapatıldı. Daha sonra, reaksiyon karışımı sırasıyla, 3 saat 60 °C'de ve 6 saat 100 °C'de ısıtıldı. Ele geçen çapraz bağlı polimer toluende şişirilerek reaksiyona girmemiş monomer uzaklaştırıldı.

#### 4.3. Kullanılan Cihazlar

##### <sup>1</sup>H-Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrometre

<sup>1</sup>H-NMR ölçümleri Bruker 200 ve Bruker 250 cihazlarında gerçekleştirildi. Çözücü olarak tetrametilsilan içeren  $\text{CDCl}_3$  kullanıldı.

TC MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI  
MİLLÎ EĞİTİM ARAŞTIRMA VE GELİŞTİRME MERKEZİ

## **IR Spektrometre**

IR spektrumları, Mattson FT-IR 1000 cihazlarında KBr diskleri kullanılarak kaydedildi.

## **Büyükölük Dağılım Kromatografi (GPC)**

Hazırlanan polimerlerin moleköl ağırlıkları ve moleköl ağırlık dağılımları, polistiren standartlara göre kalibre edilmiş Waters (600E pompa ve 410 IR dedektörü) cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Sabit faz olarak, Hewlett Packard Mixed-C PLgel ve 5 µm, gözenek boyutu 500 ve 10<sup>4</sup> Å olan iki adet ultrastirajel kolondan oluşan iki farklı sistem kullanıldı. Hareketli faz olarak akış hızı 1 ml/dak. olan THF kullanıldı.

## **Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)**

Polimerlerin ısısal ve sıvı kristal özellikleri, 10 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında Mettler DSC 30 ve 5 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında Perkin-Elmer DSC 6 cihazları kullanılarak incelendi.

## **Dinamik Mekanik Isısal Analiz (DMTA)**

Isıtma hızı 4 °C dk<sup>-1</sup> ve gerilme genliği 4 dk olan sabit frekansta (1 Hz) Polymer Laboratories DMTA sistemi kullanıldı.

## **Isısal Ağırlık Analizi (TGA)**

Polimerlerin ısısal kararlılıkları, 20°C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızında ve azot altında Mettler TGA 30 cihazı kullanılarak incelendi.

## **Polarize optik mikroskop**

Polimerlerin sıvı kristal özellikleri ve sıvı kristal yapıları, ısıtma hızı 10 °C dk<sup>-1</sup>'ya ayarlı Mettler FP 52 ısıtma ünitesi bağı Reichert-Jung Polyvar polarize optik mikroskop ile incelendi.

## **Fotoreaktör**

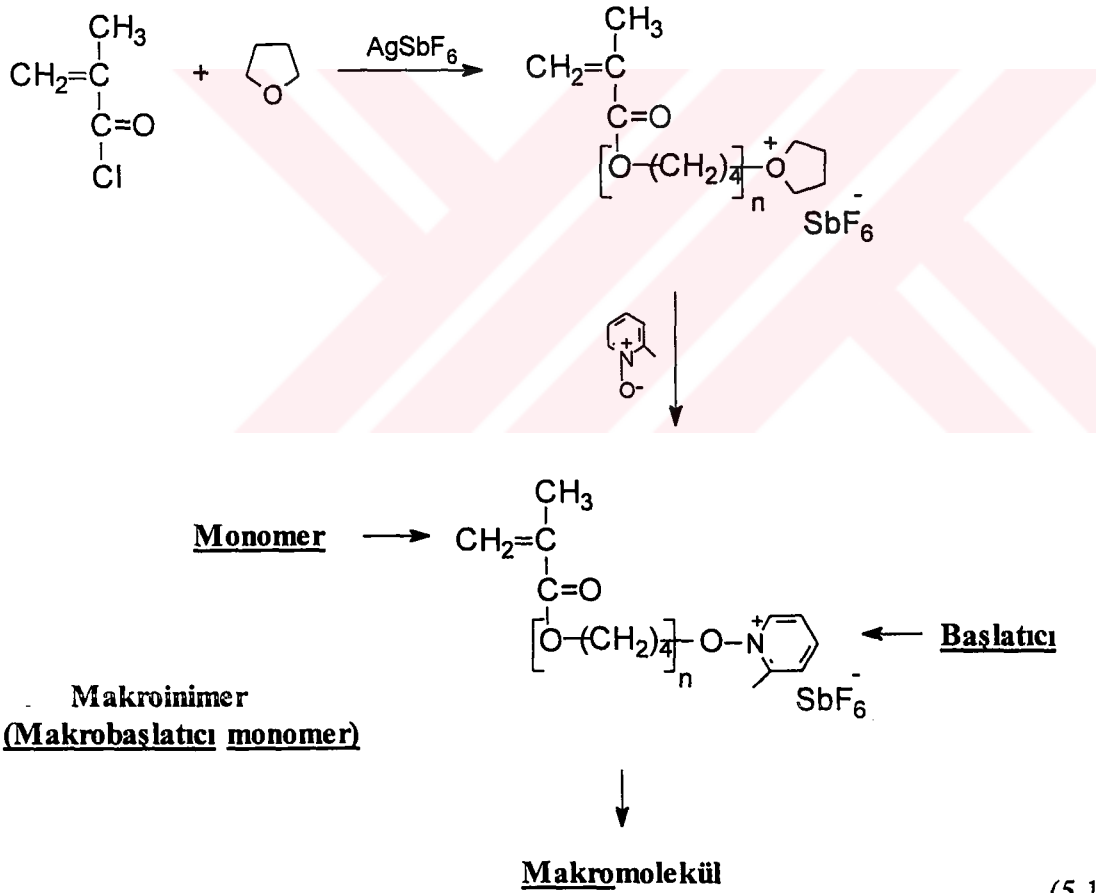
16 adet Philips lambadan oluşan Merry-go-round tipi fotoreaktör kullanıldı.



## BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Politetrahidrofuran makroinimer sentezi.

Makroinimerler, esas olarak, tetrahidrofuranın (THF) kationik polimerizasyonunun başlama ve sonlanma aşamalarında kontrol edilmesi ile hazırlanmışlardır. Reaksiyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.

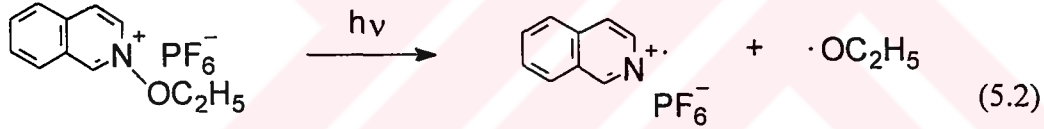


Oksokarbenyum tuzları ( $R-C=O^+X^-$ ),  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbCl_6^-$ ,  $SbF_6^-$  vb. metal halojenürlerle birlikte, THF'in kationik polimerizasyonu için oldukça etkin bir başlatıcıdır. Ayrıca, oksokarbenyum tuzları ile başlatılan polimerizasyonlar, zincir transfer ve sonlanma reaksiyonları olmaksızın ilerlediğinden, yaşayan bir sistem olarak düşünülmektedir. Metakriloil klorür-gümüş tuzu başlatıcı sisteminin hızlı ve kantitatif olarak polimerizasyonu başlattığı ve katılma mekanizması yolu ile ilerlediği bilinmektedir [87].

Ayrıca, metakriloil grubu kationik başlatıcılarla reaksiyon vermediğinden ötürü, monomer fonksiyonel grubuna sahip polimer oluşumuna imkan sağlar.

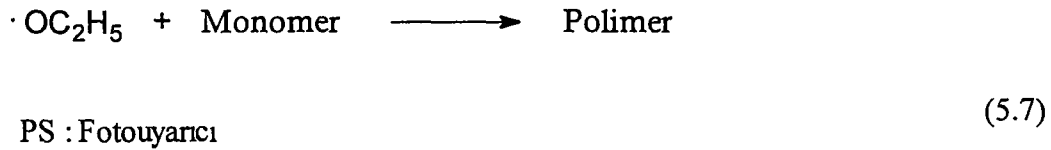
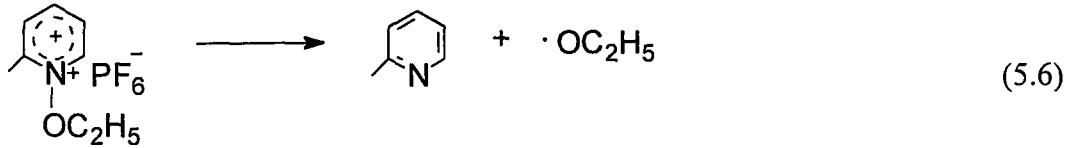
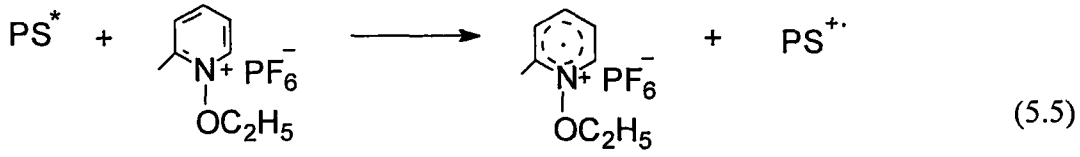
Bazı *N*-alkoksi piridinyum ve *N*-alkoksi izokinolinyum iyonlarının kationik polimerizasyonlarda fotobaşlatıcı olarak davrandıkları bilinmektedir [211-213].

Bu durumda, kationik polimerizasyonun başlama aşaması, fotokimyasal olarak radikal kationların ve etoksil radikallerin oluşumunu içerir. Mekanizma, *N*-etoksi izokinolinyum durumunda (5.2) ve (5.3) denklemleri ile gösterilmiştir:



Ayrıca piridinyum iyonlarının elektronik olarak uyarılmış bir uyarıcı (PS) ile reaksiyonu (5.5) sonucunda da dolaylı olarak parçalanma gerçekleşebilir (5.6). Bu yolla oluşan alkoksi radikalleri uygun monomerlerin serbest radikal polimerizasyonlarını başlatabilir (5.7) [214].

Bu nedenle, MMA gibi serbest radikal mekanizma ile polimerleşebilen monomerlerin polimerizasyonlarında fotobaşlatıcı olarak *N*-alkoksi piridinyum uç grubuna sahip PTHF'ler kullanılmıştır.



PS : Fotouyarıcı

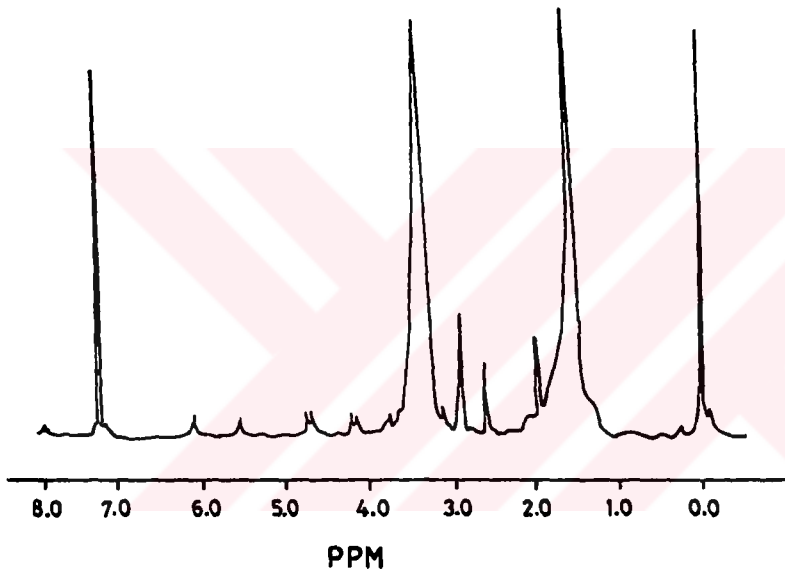
Bu amaçla, çalışmamızda THF'nin metakrilolil klorür-gümüş tuzu sistemi ile başlatılan yaşayan katyonik polimerizasyonu 2-pikolin-*N*-oksit ile sonlandırılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.1'de gösterilmiştir. Makroinimerlerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR yöntemi ile saptanmıştır. Genel olarak, 2-pikolin-*N*-oksit uç grubuna sahip PTHF makroinimere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu 7.1-7.3 ppm ve 5.7-6.1 ppm aralığında sırasıyla aromatik halkanın -CH protonları ile vinil protonlarına ait sinyalleri göstermektedir (Şekil 5.1). Polimerizasyon süreleri, özellikle, düşük molekül ağırlığına sahip polimer elde etmek için kısa tutulmuştur. Her iki durumda da, dar molekül ağırlık dağılımına sahip polimerler elde edilmiştir.

Tablo 5.1 Fotoaktif PTHF makroinimer sentezi

[THF] = 12.3 mol.l<sup>-1</sup>, [MAC] = 10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>, [AgSbF<sub>6</sub>] = 10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup>, T = 25 °C

Kod	2-Pikolin N-oksit (mol.l <sup>-1</sup> )	Reaksiyon Süresi (dak.)	Dönüşüm (%)	M <sub>n</sub> <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
MI1	0.1	2	0.8	5000	1.1
MI2	0.1	5	1.3	7500	1.3
MI3	0.1	2	2	4400	1.1

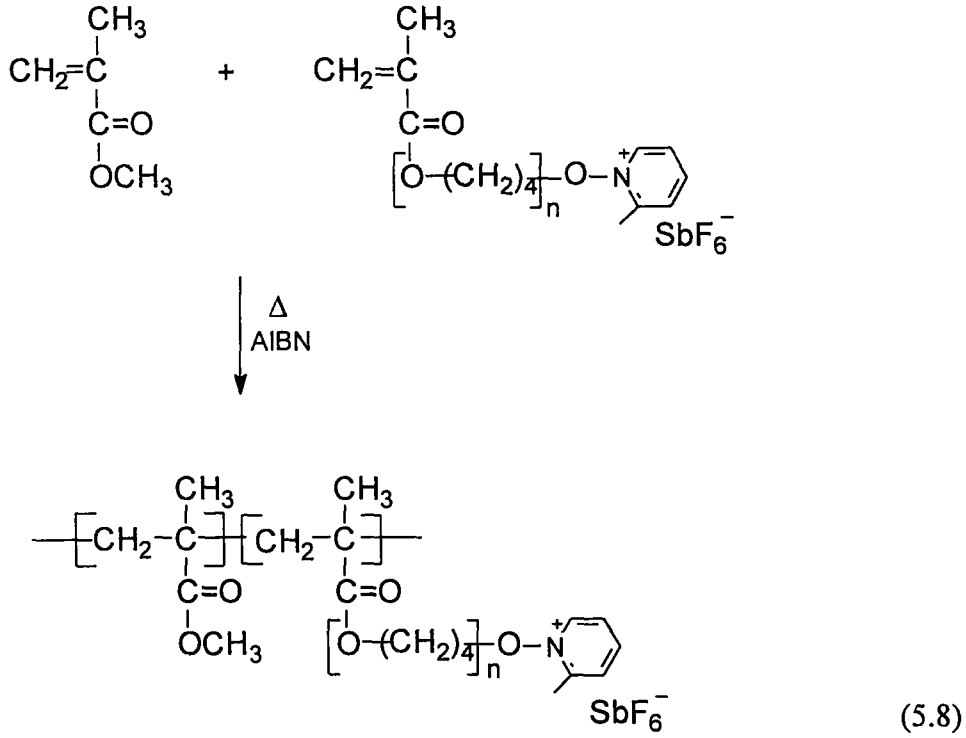
<sup>a</sup> GPC ile polistiren standardı baz alınarak hesaplandıktan sonra, M<sub>PTHF</sub> = 0.592 M<sub>PS</sub> eşitliği kullanılarak PTHF verilerine göre tekrar hesaplandı [215].



Şekil 5.1 PTHF makroinimerin (MI1) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

## 5.2. Graft Kopolimerlerin Sentezi

Çalışmamızda, makroinimer ve metil metakrilat'ın graft kopolimerleri sentez edilmiştir. Graft kopolimer sentezi, MMA ve makroinimerin AIBN varlığında ısısal olarak başlatılan serbest radikal polimerizasyonunu içermektedir (5.8). Alkoxi piridinyum tuzları çalışılan sıcaklıklarda kararlı olduklarından dolayı [216] kopolimerizasyon sırasında piridinil grupları üzerinde ısısal bir etki söz konusu değildir.



Makroinimerlerin, MMA ile kopolimerizasyonu sonucu GC1, GC2 ve GC3 grafit kopolimerleri hazırlanmıştır (Tablo 5.2). Elde edilen grafit kopolimerlerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile saptanmıştır. Grafit kopolimerlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında, 3.6 ppm’de MMA grubundaki -OCH<sub>3</sub> protonlarına ait sinyallerle, 3.4 ppm’de THF grubundaki -OCH<sub>2</sub>- protonlarına ait sinyaller polimer yapısında hem THF hem de MMA birimlerinin varlığını göstermektedir (Şekil 5.2).

Tablo 5.2. PTHF macroinimerin MMA ile kopolimerizasyonu.

[AIBN] =  $5 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>, Çözücü = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, t = 2 saat, T = 65 °C.

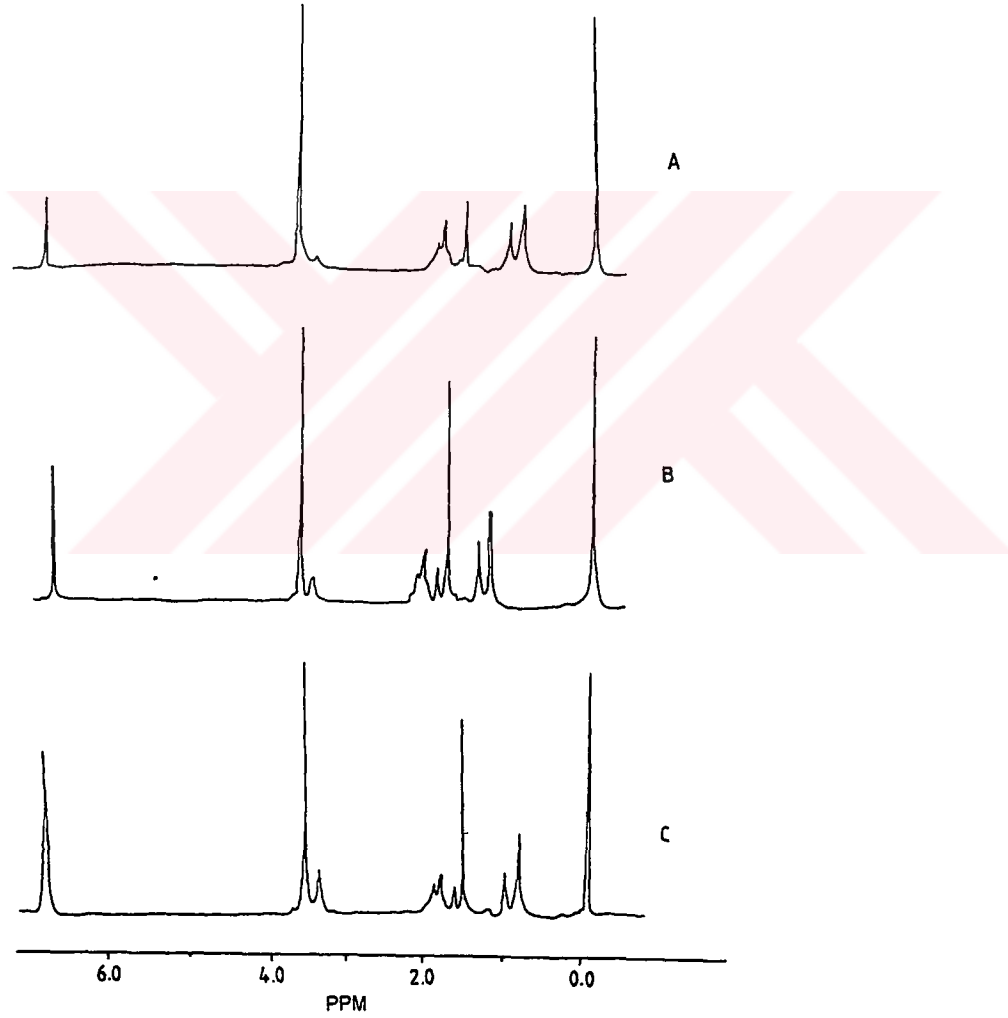
Kod	PTHF makroinimer (mol.l <sup>-1</sup> )	PTHF makroinimer $10^{-3} \times M_n$	Dönüşüm <sup>b</sup> (%)	[MMA]/[PTHF]			PTHF <sup>c</sup> bileşimi (%mol)	Kopolimer Gaft sayısı (zincir başına)
				(mol/mol)	$10^{-3} \times M_n^a$	$M_w/M_n$		
GC1	28.5	5.0	6.5	666	60.8	2.9	5	0.35
GC2	40	5.0	5	300	40.4	1.7	14	0.66
GC3	82.5	7.5	9	300	57.5	1.5	13	0.16

<sup>a</sup> Polistiren standardı baz alınarak GPC ile hesaplandı.

<sup>b</sup> MMA dönüşümü.

<sup>c</sup> <sup>1</sup>H-NMR sonuçlarından hesaplandı.

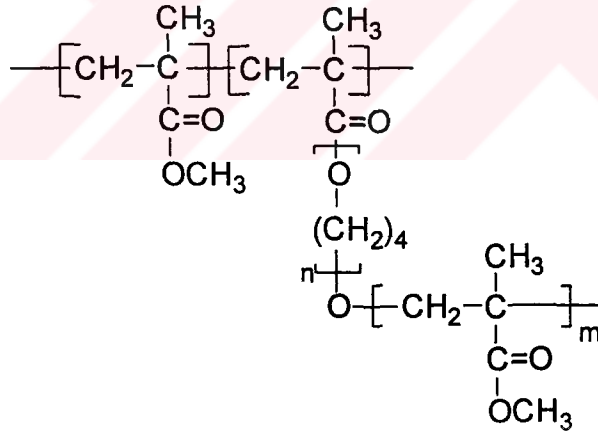
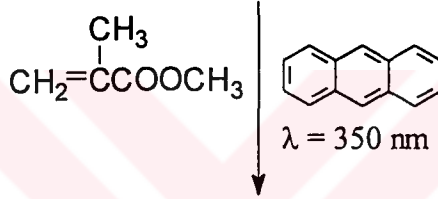
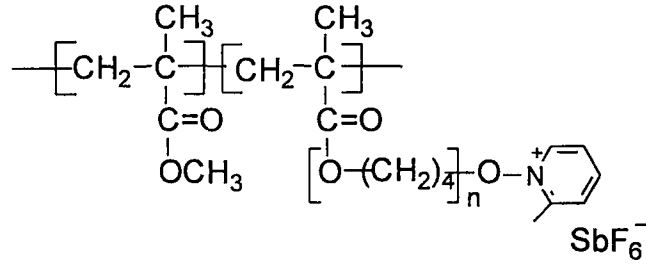
Aynı zamanda, graft kopolimer bileşimleri  $^1\text{H-NMR}$  sonuçlarından hesaplanmıştır. Graft kopolimerdeki PTHF içeriği başlangıçta alınan PTHF makroinimerin miktarının artması ile artmıştır. Bununla beraber, zincir başına düşen graft sayısının 1'den küçük olması graft kopolimer yanında metil metakrilat homopolimerinin de oluştuğunu göstermektedir. Ancak, PTHF ve PMMA'ın benzer çözünürlük özelliklerinden dolayı, oluşan homo PMMA ortamdan uzaklaştırılamamıştır. MMA ve makroinimerin mol oranlarını değiştirerek, zincir başına farklı sayıda graft içeren graft kopolimerler hazırlanmıştır.



Şekil 5.2 Graft Kopolimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları: (A) GC1; (B) GC2; (C) GC3.

### 5.3. Yan Zincir Blok Kopolimer Sentezi

Fotoaktif uç gruba sahip makroinimer , uyarıcı olarak antrasen varlığında MMA'ın dolaylı fotokimyasal polimerizasyonunda kullanılmıştır (5.9). Polimerizasyon sonuçları Tablo 5.3'de belirtilmiştir. Bu tarz bir polimerizasyonun mekanizmasını açıklayan Lazer Flaş Fotoliz çalışmaları daha önce rapor edilmiştir [217].



Makroinimerin, antrasen ve MMA varlığında aydınlatılmasıyla, elektronik olarak uyarılmış antrasenden, polimer uç grubundaki piridinyum iyonuna elektron transferi sonucu makroradikaller oluşmuştur.

Elektron transferi sonucu, antrasen radikal katyonu ile piridinil radikal oluşur [218] Bir sonraki aşamada, ortamdaki piridinil radikal hızla bozularak piridin ve makroradikal oluşturur.



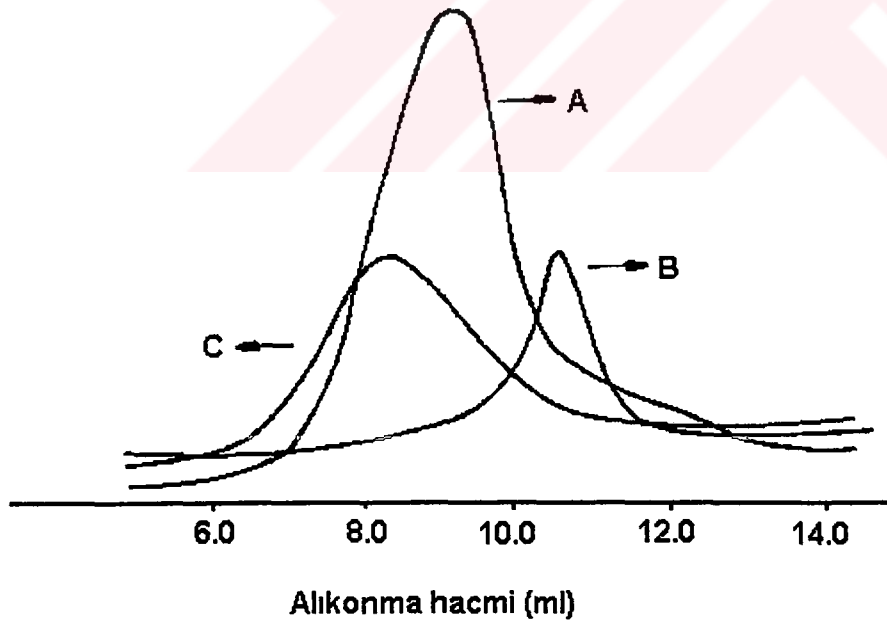
Tablo 5.3. Yan zincir blok kopolimer sentezi.

[Antrasen] =  $5 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>, çözücü = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda$  = 350 nm, t = 4 saat.

Kod	Prepolimer (g.l <sup>-1</sup> )	Monomer	Dönüşüm (%)	M <sub>n</sub> <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
BL1	GC1(66)	MMA(3.1)	8	140000	1.4
BL2	GC2(23)	MMA(3.1)	9	56300	1.9
BL3	GC3(33)	MMA(3.1)	5	115700	2.1

<sup>a</sup> Polistiren standardı baz alınarak GPC ile hesaplandı.

Makroinimer, graft kopolimer ve yan zincir blok kopolimerlerin GPC eğrilerinin karşılaştırılmasıyla, blok kopolimer oluşumu kanıtlanmıştır. Şekil 5.3'de makroinimer, graft kopolimer ve yan zincir blok kopolimerlere ait GPC eğrileri gösterilmiştir. Şekil 5.3'de, düşük molekül ağırlığına tekabül eden pik makroinimere aittir. Yüksek molekül ağırlığına tekabül eden pikler ise sırasıyla, graft kopolimer ve yan zincir blok kopolimere aittir.

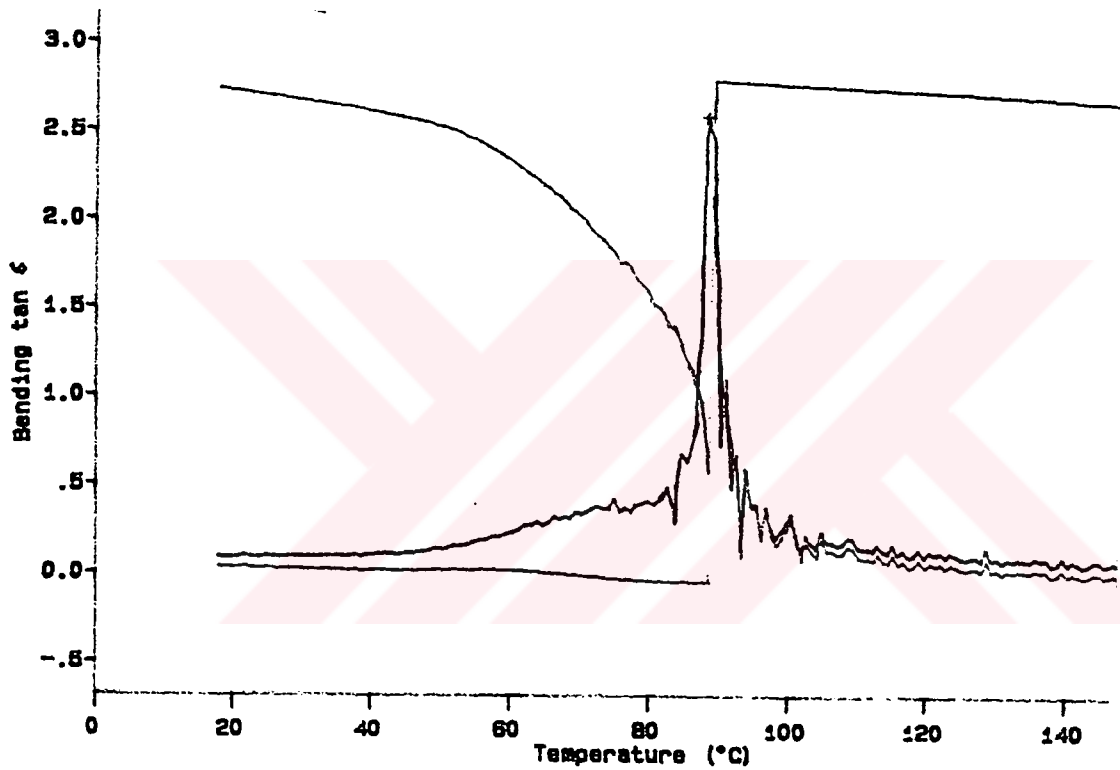


Şekil 5.3. (A) Graft kopolimer (GC1), (B) PTHF makroinimer (MI1) ve (C) yan zincir blok kopolimer (BL1)'in GPC eğrileri.

Polimerlerin ısısal özellikleri DSC yöntemi ile incelenmiştir.

Mikrofaz ayrımlı blok kopolimerlerin DSC ölçümlerinde, her iki bloğa ait  $T_g$  değerleri gözlenebilir. Ancak, 110 ve 125 °C arasında beklendiği şekilde, PMMA'a ait bir  $T_g$  gözlenmemiştir. Bu nedenle, PMMA'a ait  $T_g$  geçişini gözleyebilmek amacıyla yan zincir blok kopolimerin (BL1) dinamik mekanik ısıl analizi (DMTA) yapılmıştır.

DMTA sonuçlarında (Şekil 5.4), PMMA bloğuna ait tek bir  $T_g$  piki gözlenmiştir. PMMA'ın camsı geçiş sıcaklığındaki düşüş, blok kopolimer yapısında bulunan az miktardaki PTHF'nin yaptığı plastifiyan (yumuşatma) etkisi ile açıklanabilir.

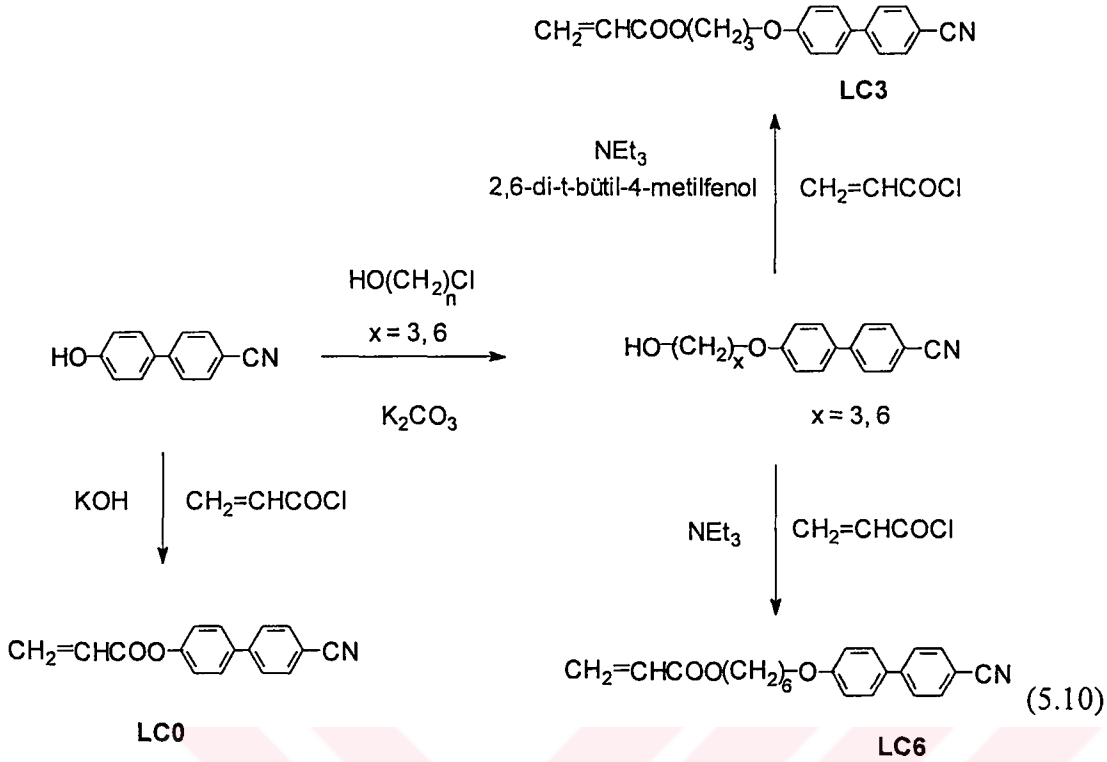


Şekil 5.4. Yan zincir blok kopolimer (BL1)'in dinamik mekanik ısıl analizi

#### 5.4. Sıvı Kristal Monomer Sentezi

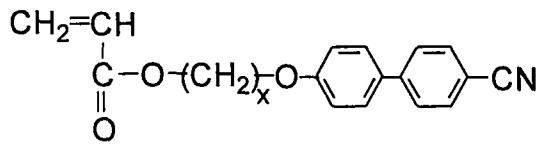
Farklı sayıda metilen grupları içeren ayırıcı gruplara sahip sıvı kristal akrilat monomerler sentez edilmiştir.

Monomer sentezinde aşağıda gösterilen sentetik yöntemler izlenmiştir.



Monomerlerin sıvı kristal özellikleri DSC ve polarize optik mikroskop ile incelenmiştir. Monomerlerden sadece LC0 129 °C'de nematik schlieren yapısında termotropik sıvı kristal özellik göstermektedir. Sentez edilen akrilat monomerlerin ısısal özellikleri Tablo 5.4'de gösterilmiştir.

Tablo 5.4. Sıvı kristal akrilat monomerlerinin ısısal özellikleri <sup>a</sup>.

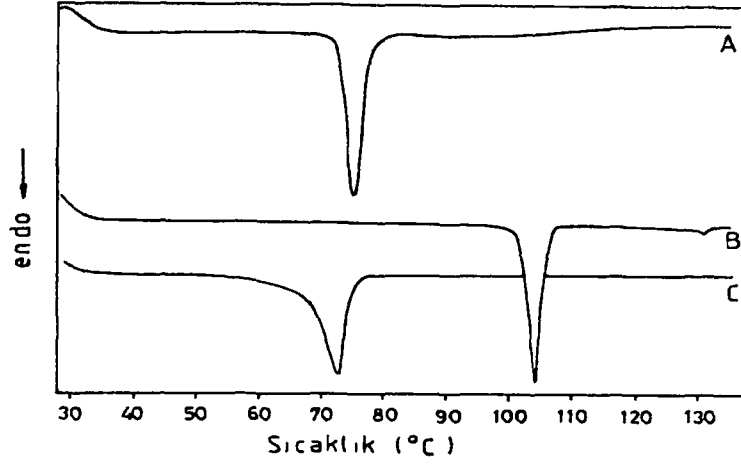


Kod	x		T <sub>e</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>i</sub> <sup>c</sup> (°C)		ΔH <sub>e</sub> <sup>b</sup> (J/g)	ΔH <sub>i</sub> <sup>c</sup> (J/g)
LC0	0	K	103	N 129	I	65.7	1.65
LC3	3	K	71	- -	I	112	-
LC6	6	K	74	- -	I	87.6	-

<sup>a</sup> DSC yöntemiyle saptandı (5 °C/dk); K = Kristal, N = Nematik, I = İzotropik.

<sup>b</sup> Erime sıcaklığı ve entalpisi.

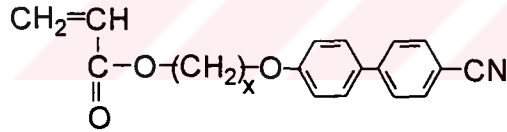
<sup>c</sup> İzotropik geçiş sıcaklığı ve entalpisi.



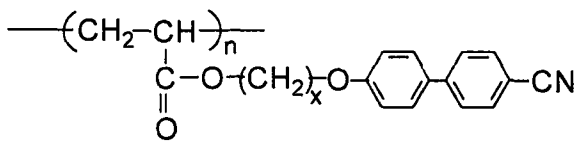
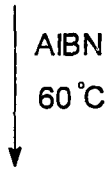
Şekil 5.5. (A) LC6 ,(B) LC0 ve (C) LC3 monomerlerinin 5°C/dk hızında ilk ısıtma taramasının DSC eğrileri.

### 5.5. Sıvı Kristal Homopolimer Sentezi

Serbest radikal polimerleşebilen akrilat grubuna sahip siyanobifenil monomerlerin (LC0, LC3, LC6) ilgili homopolimerleri hazırlanmıştır (5.11). Polimerizasyon sonuçları Tablo 5.5.'de gösterilmiştir.



LC0 x = 0  
 LC3 x = 3  
 LC6 x = 6



PLC0 x=0  
 PLC3 x=3  
 PLC6 x=6

(5.11)

Tablo 5.5. Sıvı kristal homopolimer sentezi.

[AIBN] =  $7 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>, Çözücü = DMF, T = 70 °C.

Kod	Monomer (mol.l <sup>-1</sup> )	Reaksiyon Süresi (saat)	Dönüşüm (%)	M <sub>n</sub> <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
PLC0	0.45	4	78	10600	1.8
PLC3	0.45	6	52	11000	1.7
PLC6	0.36	6	32	18300	1.5

<sup>a</sup> Polistiren standardı baz alınarak GPC ile hesaplandı.

Homopolimerlerin termotropik sıvı kristal özellikleri DSC ve polarize optik mikroskop vasıtasıyla incelenmiştir. Polimerlerin ısısız özellikleri Tablo 5.6.'da verilmiştir.

Poliakrilat sıvı kristal polimerler, sahip oldukları metilen gruplarının sayılarına bağlı olarak farklı sıvı kristal faz özellikleri göstermektedir. PLC0'ın DSC ölçümlerinde ve polarize optik mikroskop incelemelerinde sıvı kristal özellik göstermediği görülmüştür. Ayrıca, DSC'de PLC0'a ait bir T<sub>g</sub> geçisi gözlenememiştir. Ancak yapılan X ışını kırınımı ölçümlerinde mesojenik grupların Smektik yapıya benzer bir şekilde yönlendikleri görülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatürde belirtilen verilere uymaktadır [220]. DSC ve polarize optik mikroskop sonuçlarına göre, PLC3 ve PLC6 camsı geçiş sıcaklıkları üzerindeki sıcaklıklarda, literatürde belirtildiği şekilde [223], Nematik yapıda termotropik sıvı kristal faz geçişi göstermektedirler (Şekil 5.6).

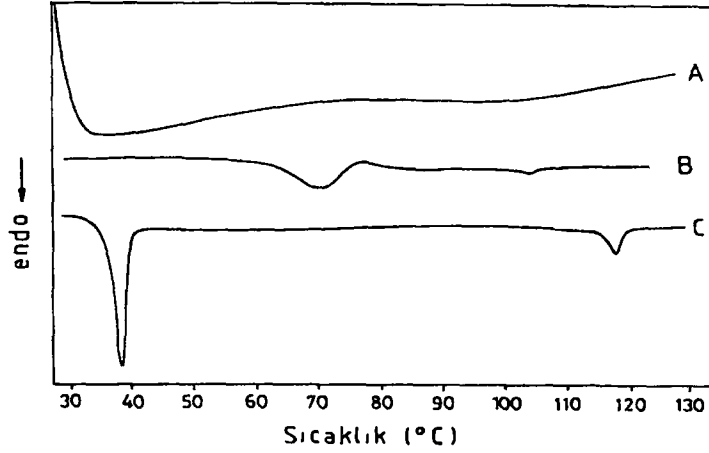
Tablo 5.6. Homopolimerlerin ısısız<sup>a</sup> özellikleri.

Polimer	T <sub>g</sub> <sup>a</sup> (°C)	T <sub>i</sub> <sup>b</sup> (°C)	ΔH <sub>i</sub> <sup>b</sup> (J/g)
PLC0	-	S <sup>c</sup>	-
PLC3	c	68	N 97 I 0.4
PLC6	c	45.5	N 124 I 0.9

<sup>a</sup> DSC yöntemiyle saptandı (5 °C/dk); c = Camsı, N = Nematik, I = İzotropik.

<sup>b</sup> İzotropik geçiş sıcaklığı ve entalpisi.

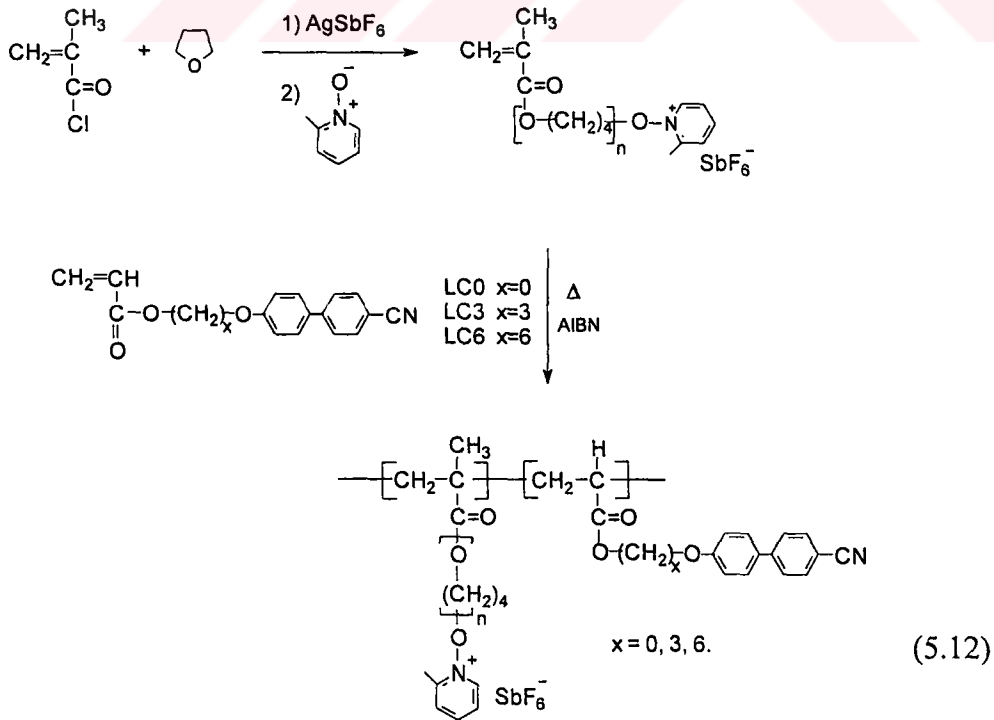
<sup>c</sup> X-ışını kırınımında gözlemlendi.



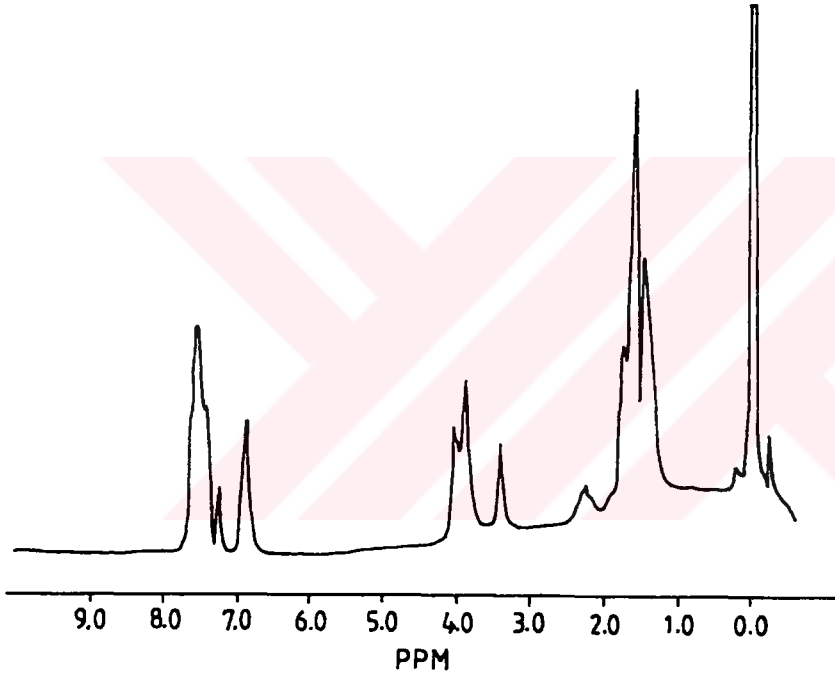
Şekil 5.6. Homopolimer (A) PLC0, (B) PLC3 ve (C) PLC6'nın 5°C/dk hızında ilk ısıtma taramasının DSC eğrileri.

### 5.6. PTHF Makroinimerin Sıvı Kristal Monomer ile Graft Kopolimerizasyonu.

Sıvı kristal birimlerini içeren PTHF graft kopolimerleri Bölüm 5.2.'de belirtilen yaklaşıma benzer bir yöntem ile hazırlanmıştır. Bu amaçla, PTHF macroinimer ve sıvı kristal monomerin AIBN varlığında ısısal olarak başlatılan serbest radikal polimerizasyonu ile sıvı kristal PTHF graft kopolimerler hazırlanmıştır (5.12). Polimerizasyon koşulları ve sonuçlar Tablo 5.7'de belirtilmiştir.



Yapısında siyanobifenil mesojenik birimler içeren PTHF graft kopolimerlerin oluşumu  $^1\text{H-NMR}$  yöntemi ile ispatlanmıştır. Örnek olarak, G2-LC6'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 5.7), 7.5-6.8 ppm 'de mesojenik bifenil grubundaki aromatik protonlara ait geniş pikler ile 3.2 ppm'deki THF'in (-OCH<sub>2</sub>) protonlarına ait pikler graft kopolimer oluşumunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, graft kopolimerlerin molar bileşimleri  $^1\text{H-NMR}$  sonuçlarına dayanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 5.7'de verilmiştir. Graft kopolimerdeki sıvı kristal segmentlerin mol yüzdeleri, başlangıçta alınan sıvı kristal monomer/makroinimer oranının artması ile artmıştır.



Şekil 5.7. G2-LC6'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

Tablo 5.7. PTHF makroinimerler ile sıvı kristal monomerlerin graft kopolimerizasyonu.

[AIBN] =  $5 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>, Çözücü = DMF, t = 24 saat, T = 70 °C.

Kod	PTHF makroinimer (g.l <sup>-1</sup> )	Monomer	[M]/[PTHF] (mol/mol)	Dönüşüm (%)	M <sub>n</sub> <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Kopolimer Bileşimi <sup>b</sup> (% mol)	
							PTHF	PLC
G-LC0	MI1(20)	LC0	100	85	15900	2.4	28	72
G1-LC3	MI3(20)	LC3	145	46	12700	2.2	47	53
G1-LC6	MI3(20)	LC6	127	48	13300	2.2	39	61
G2-LC3	MI3(10)	LC3	253	77	11400	1.9	24	76
G2-LC6	MI3(10)	LC6	253	89	12300	2.1	20	80

<sup>a</sup> Polistiren standardı baz alınarak GPC ile hesaplandı.

<sup>b</sup> <sup>1</sup>H-NMR yöntemi ile hesaplandı.



Graft kopolimerlerin ısısal davranışları polarize optik mikroskop ve DSC ile incelenmiştir. Yan zincirde PTHF blokları içeren sıvı kristal graft kopolimerler,  $T_g$  geçiş sıcaklıkları ile izotropik geçiş sıcaklıkları arasında Nematik yapıda termotropik sıvı kristal özellik göstermektedirler. (Tablo 5.8). Graft kopolimer G-LC0, ilgili sıvı kristal homopolimerinden (PLC0) farklı olarak, 106 °C ve 270 °C'de sırasıyla,  $T_g$  ve  $T_i$  geçişleri göstermektedir. Polarize optik mikroskop incelemelerinde G-LC0'dan farklı olarak diğer tüm graft kopolimerler, ilgili sıvı kristal birimlerinin homopolimerlerinin sıvı kristal faz geçişi gösterdikleri sıcaklık aralığında sık ve renkli alanlar şeklinde (çift kırılım özelliği) gözlenebilmiştir.

Tablo 5.8. Graft kopolimerlerin ısısal<sup>a</sup> özellikleri.

Kod	$T_g^b$ (°C)	$T_i^c$ (°C)	$\Delta H_i^c$ (J/g)
G-LC0	c 106	S 270 <sup>d</sup>	I -
G1-LC3	c 66	N 88 <sup>d</sup>	I -
G1-LC6	c 34	N 121	I 1.4
G2-LC3	c 65	N 88 <sup>d</sup>	I -
G2-LC6	c 37	N 122	I 1.8

<sup>a</sup> DSC yöntemi ile saptandı (10 °C/dk); c = camsı; S = smektik; I = izotropik.

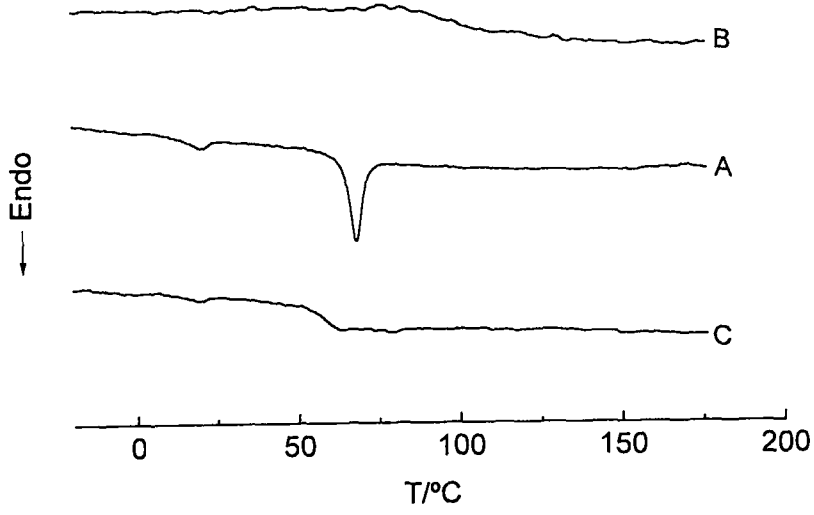
<sup>b</sup> Sıvı kristal akrilat bloğunun camsı geçiş sıcaklığı.

<sup>c</sup> Sıvı kristal akrilat bloğunun izotropik geçiş sıcaklığı ve entalpisi.

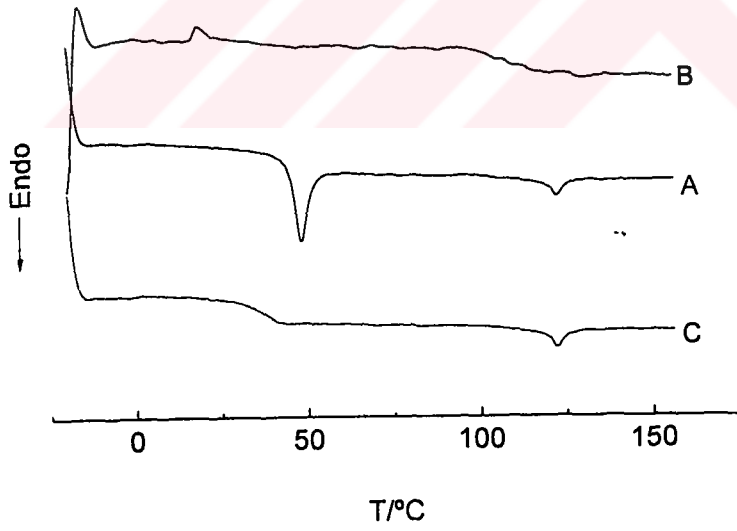
<sup>d</sup> Optik mikroskopta gözlemlendi.

Graft kopolimer G2-LC3 (x = 3) ve G2-LC6 (x = 6)' ye ait DSC eğrileri sırasıyla Şekil 5.8 ve 5.9'da verilmiştir. Graft kopolimer G2-LC3'ün DSC spektrumunda 65 °C' de bir  $T_g$  geçişi gözlenmiştir. Ancak bir  $T_i$  geçişi gözlenememiştir. Bu geçiş optik mikroskop'ta 88°C'de gözlenebilmiştir.

G2-LC6'nın DSC spektrumunda ise 37°C ve 122 °C'de sırasıyla,  $T_g$  ve  $T_i$  geçişleri görülmüştür. Graft kopolimerler için gözlenen bu geçiş sıcaklıkları, ilgili sıvı kristal monomerlerin homopolimerleri için gözlenen geçiş sıcaklıkları ile hemen hemen paraleldir. Bu, elde edilen graft kopolimerin mezofaz ayrımlı olduğunu göstermektedir.



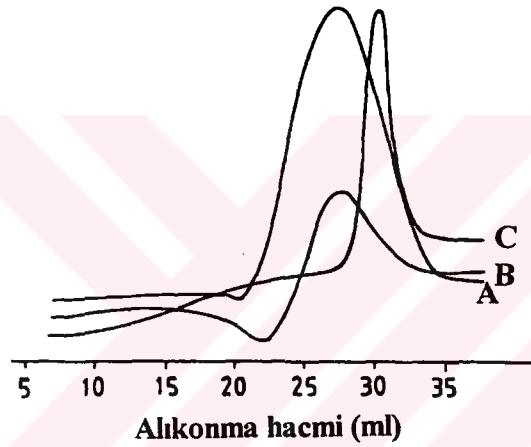
Şekil 5.8. G2-LC3'ün 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C) aşamalarına ait DSC eğrileri.



Şekil 5.9. G2-LC6'nın 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C) aşamalarına ait DSC eğrileri.



Şekil 5.10'da MI3, G2-LC6 ve G2-6'ya ait GPC eğrileri verilmiştir. Düşük molekül ağırlığına tekabül eden pik makroinimere aittir. Yüksek molekül ağırlığına tekabül eden pikler ise sırasıyla, G2-LC6 ve G2-6'ya aittir. G2-6'nın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Şekil 5.11), prepolimer G2-LC6'nın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda (Şekil 5.7) görülen 7.7-7.5 ppm 'de mesojenik bifenil grubundaki aromatik protonlara ait geniş pikler ile 3.2 ppm'deki THF'in (-OCH<sub>2</sub>) protonlarına ait piklere ilaveten 3.6 ppm'deki (-OCH<sub>3</sub>) grubuna ait singlet, polimer yapısında MMA'nın varlığını göstermektedir. Ayrıca, blok kopolimerlerin molar bileşimleri <sup>1</sup>H-NMR sonuçlarına dayanılarak hesaplanmıştır. Kopolimerdeki sıvı kristal blok yüzdesi başlangıçta alınan MMA konsantrasyonunun azalması ile artmıştır. Sonuçlar Tablo 5.9.'da verilmiştir.



Şekil 5.10. (A) G2-6, (B) G2-LC6 ve (C) MI3'ün GPC kromatogramları.

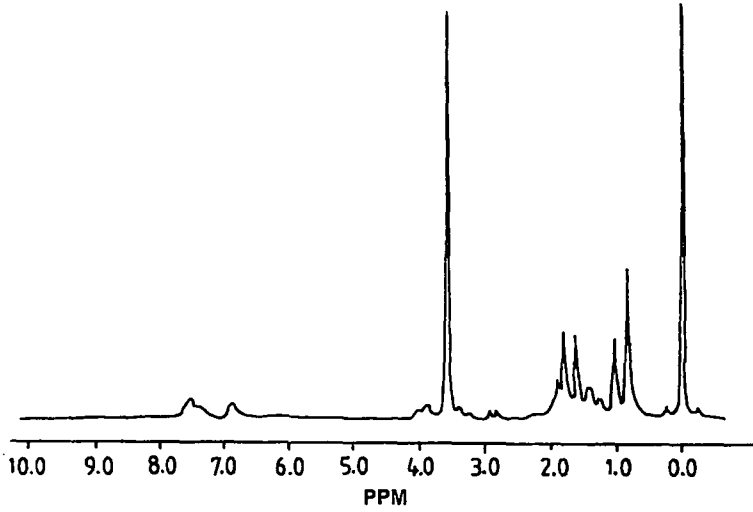
Tablo 5. 9 Sıvı kristal yan zincir blok kopolimer sentezi.

[Antrasen] =  $5 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>, Çözücü = DMF,  $\lambda$  = 350 nm, Reaksiyon süresi = 3 saat.

Kod	Prepolimer (g.l <sup>-1</sup> )	Monomer (mol.l <sup>-1</sup> )	Dönüşüm (%)	M <sub>n</sub> <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Bileşim <sup>b</sup> (mol %)		
						PTHF	PLC	PMMA
G1-0	G1-LC0(66)	MMA(3.1)	10.5	17600	3.1	8	39	53
G1-3	G1-LC3(50)	MMA(4.7)	58	23800	1.7	≤ 2	2	96
G1-6	G1-LC6(50)	MMA(4.7)	20	17000	2.1	5	7	88
G2-3	G2-LC3(50)	MMA(2.8)	46	14500	2.2	10	14	76
G2-6	G2-LC6(50)	MMA(2.8)	18	14700	2.1	6	14	80

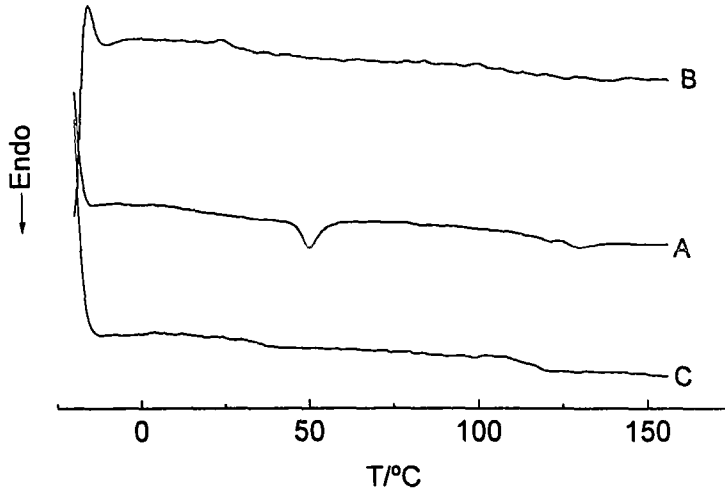
<sup>a</sup> Polistiren standardı baz alınarak GPC ile hesaplandı.

<sup>b</sup> <sup>1</sup>H-NMR yöntemi ile hesaplandı.

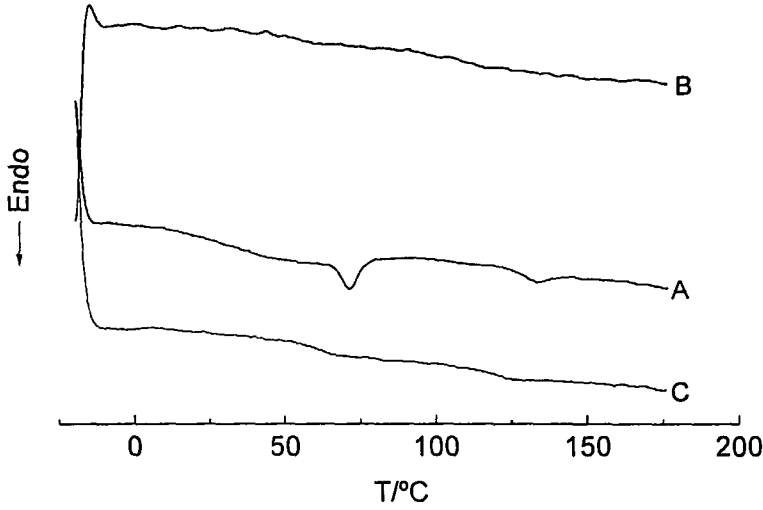


Şekil 5.11. G2-6'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

Sentez edilen graft kopolimerlerin ısısal davranışları DSC ve polarize optik mikroskop ile incelenmiştir. G1-0'a ait DSC spektrumu  $110^\circ\text{C}$ 'de MMA bloklarına ait  $T_g$  geçişi göstermektedir. G2-6 ve G2-3'ün DSC spektrumlarında (sırasıyla, Şekil 5.12 ve 5.13), ilgili sıvı kristal blokları ile PMMA'a ait  $T_g$  geçişleri gözlenmiştir. Ayrıca, G2-6'nın DSC spektrumunda  $122^\circ\text{C}$ 'de bir izotropik geçiş gözlenmiştir. Bu geçiş aynı zamanda optik mikroskopta da gözlenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.12. G2-6'nın  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C) aşamalarına ait DSC eğrileri.



Şekil 5.13. G2-3'ün 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C) aşamalarına ait DSC eğrileri

MMA bloklarını içeren graft kopolimerlerin DSC spektrumlarında, prepolimerlerinden farklı olarak sıvı kristal faz geçişi gözlenmemiştir. Muhtemelen, graft kopolimerdeki PMMA yüzdesinin yüksek oluşu nedeniyle sıvı kristal birimlerine ait faz geçişleri gözlenmemiştir. Bir diğer olasılık ise, PMMA matrisinin çok sert oluşu nedeniyle sıvı kristal faz oluşumunun engellenmiş olmasıdır.

G2-3 ve G2-6'nın polarize optik mikroskop incelemelerinde, ilgili sıvı kristal birimlerin homopolimerlerinin sıvı kristal faz geçişi gösterdikleri sıcaklık aralığında zayıf ve seyrek renkli alanlar şeklinde gözlenmiştir.

Tablo 5.10. Sıvı kristal yan zincir blok kopolimerlerin ısısal<sup>a</sup> özellikleri.

Kod		T <sub>g</sub> <sup>b</sup> (°C)		T <sub>i</sub> <sup>c</sup> (°C)		T <sub>g</sub> <sup>d</sup> (°C)
G1-0	c	106	S	270 <sup>e</sup>	I	110
G1-3	c	57	-	-	-	118
G1-6	c	47	-	-	-	118
G2-3	c	65	-	-	-	119
G2-6	c	49	-	121	I	122

<sup>a</sup> DSC yöntemi ile saptandı (10 °C/dk); c = camsı, S = Smektik, I = izotropik.

<sup>b</sup> Sıvı kristal akrilat bloğunun camsı geçiş sıcaklığı.

<sup>c</sup> Sıvı kristal akrilat bloğunun izotropik geçiş sıcaklığı ve entalpisi.

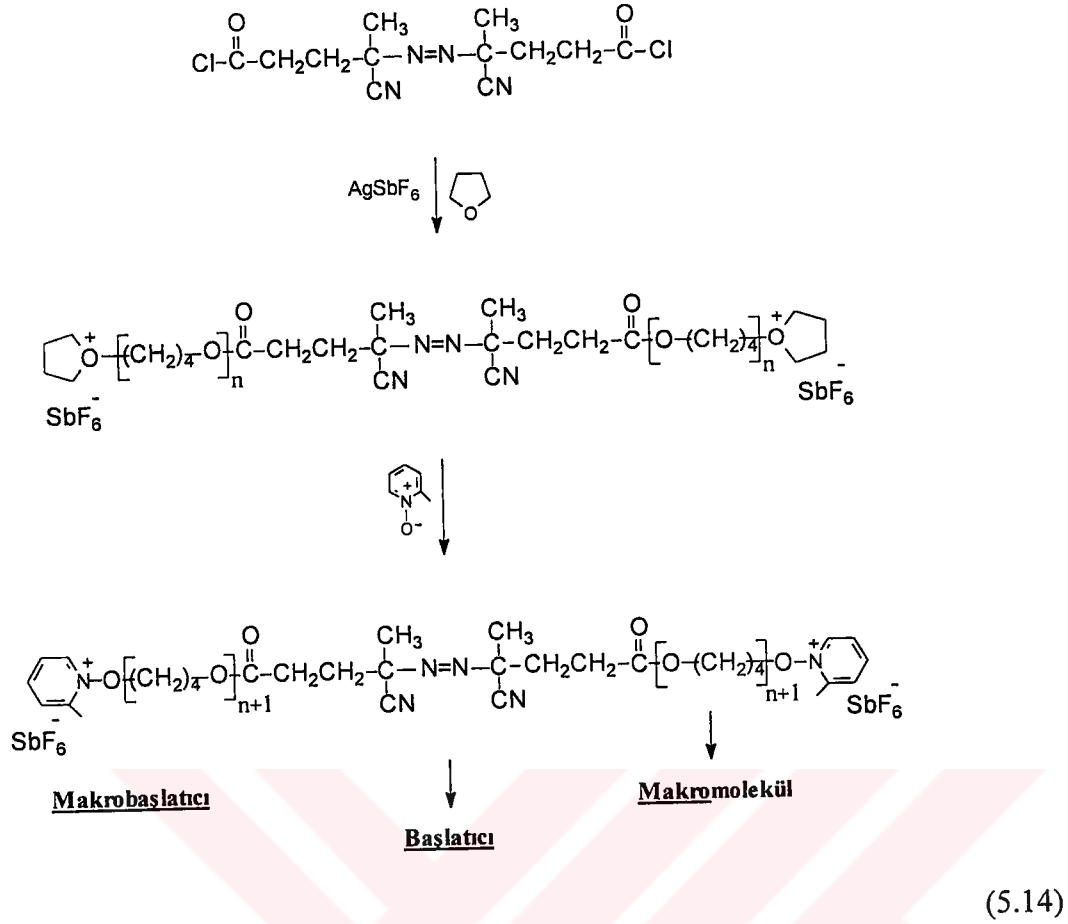
<sup>d</sup> PMMA bloğunun camsı geçiş sıcaklığı.

<sup>e</sup> Optik mikroskopta gözlendi .

## 5.8. Politetrahidrofuran Makrobaşılatıcı Sentezi.

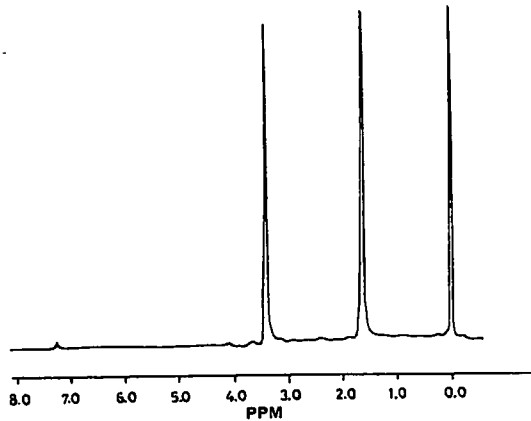
Polimerik başlatıcıların hazırlanmasında en iyi bilinen yöntemlerden biri azo fonksiyonunun kullanılmasıdır. Diğer taraftan, 4-4'-azobis(4 siyano pentanoil klorür) (ACPC), azo fonksiyonuna sahip polimerlerin [219] ve blok kopolimerlerin [26] hazırlanmasında kullanılan en uygun birleşenlerden biridir.

Bu nedenle, çalışmamızda istenilen özellikte PTHF makrobaşılatıcı sentezlemek için, ACPC'nin gümüş tuzu ile muamelesi sonucu oluşan oksokarbenyum tuzu THF'in katyonik polimerizasyonunda başlatıcı olarak alınmıştır. THF'in yaşayan katyonik polimerizasyonunun 2-pikolin *N*-oksit ile sonlandırılmasıyla PTHF makrobaşılatıcı sentez edilmiştir (5.14).



Polimerizasyon koşulları ve sonuçlar Tablo 5.11.'de gösterilmiştir.

Makrobaşlatıcının yapısı  $^1\text{H-NMR}$  yöntemi ile saptanmıştır. Her iki ucunda 2-pikolin-*N*-oksit gruplarına sahip PTHF makrobaşlatıcıya ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu 7.1-7.3 ppm'de aromatik halkanın  $-\text{CH}$  protonlarına ait sinyalleri göstermektedir (şekil 5.14)



şekil 5.14. PTHF Makrobaşlatıcının (MAI)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Tablo 5.11. Fotoaktif PTHF makrobaşlatıcı sentezi.

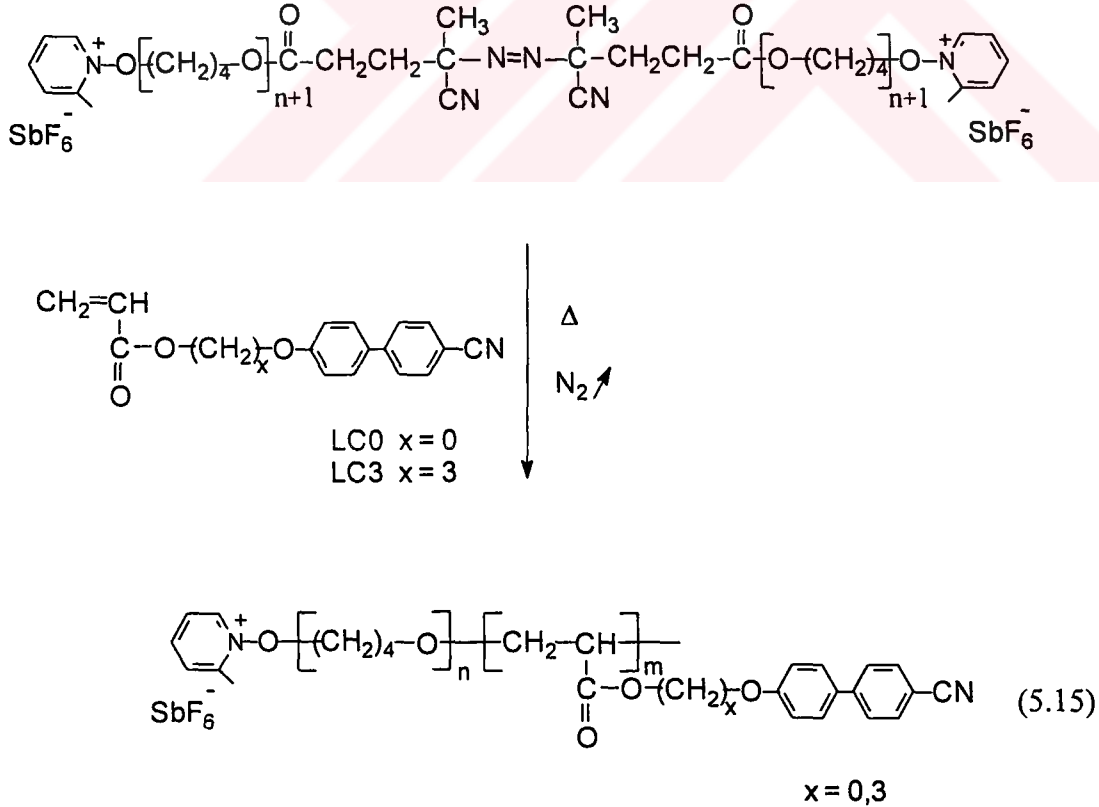
[ACPC] = 0.043 mol.l<sup>-1</sup>, [AgSbF<sub>6</sub>] = 0.08 mol.l<sup>-1</sup>, [2-Pikolin N-oksit] = 0.068 mol.l<sup>-1</sup>,  
T = 25 °C.

Kod	Reaksiyon Süresi (dak.)	Dönüşüm (%)	M <sub>n</sub> <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
MAI	3	27.5	6900	1.6

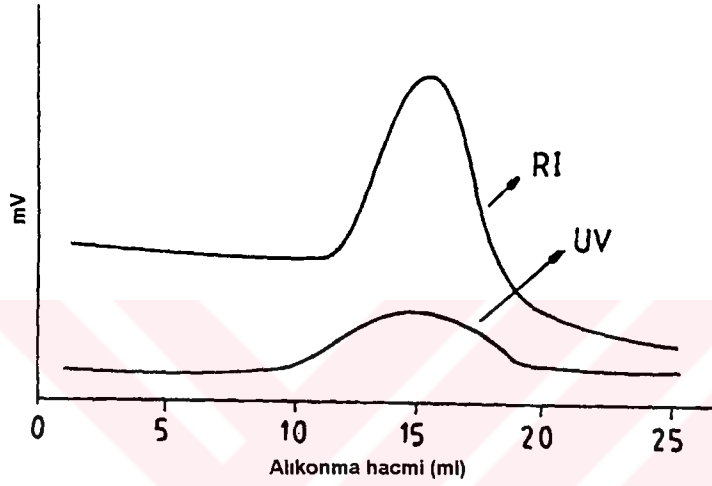
<sup>a</sup> GPC ile polistiren standardı baz alınarak hesaplandıktan sonra, M<sub>PTHF</sub> = 0.592 M<sub>PS</sub> eşitliği kullanılarak [215] PTHF verilerine göre tekrar hesaplandı.

### 5.9. Sıvı Kristal Blok Kopolimer Sentezi.

Bölüm 5.5'de anlatılan yöntemle hazırlanan PTHF makrobaşlatıcı bir vinil monomeri varlığında 70°C'de ısıtıldığında THF'in blok kopolimerlerinin hazırlanmasına imkan sağlar. Bu amaçla, PTHF makrobaşlatıcı kullanılarak sıvı kristal akrilat monomerlerin (LC0 ve LC3) blok kopolimerleri hazırlanmıştır (5.15). Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 5.8'de verilmiştir.

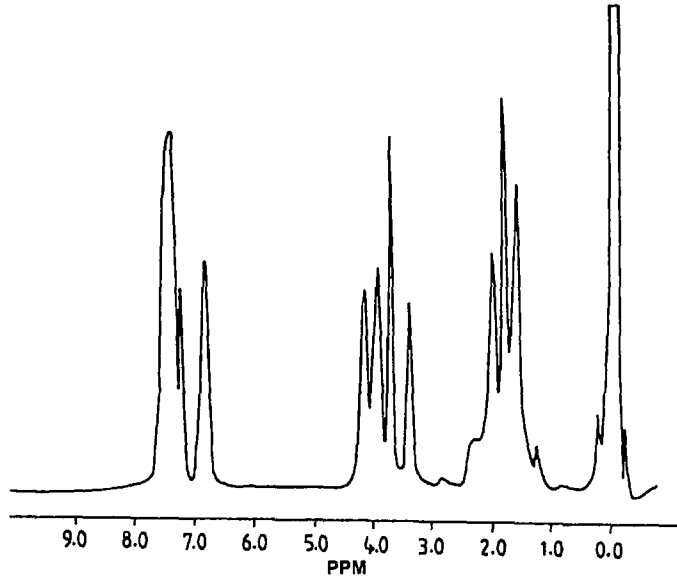


Blok kopolimer oluşumu  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi ve GPC analizi ile kanıtlanmıştır. B-LC0 'in RI ve UV dedektörleri kullanılarak elde edilen GPC spektrumunda (Şekil 5.15), her iki dedektör tarafından kaydedilen pikler şekil ve alıkonma zamanları açısından çakışmaktadır. UV dedektörde PTHF'ın absorpsiyonunun olmadığı  $\lambda = 350$  nm'de çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar blok kopolimer oluşumunu açık bir şekilde göstermektedir



Şekil 5.15. Sıvı kristal blok kopolimerin (B-LC0) RI ve UV dedektör ile saptanan GPC spektrumu.

Sıvı kristal blok kopolimer (B-LC3)'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (Şekil 5.16), 7.5-6.8 ppm aralığındaki mesojenik bifenil grubundaki aromatik protonlara ait geniş pikler ile 3.2 ppm'deki THF'ın ( $-\text{OCH}_2$ ) eter protonlarına ait pikler blok kopolimer oluşumunu kanıtlamaktadır. Ayrıca blok kopolimer bileşimleri de  $^1\text{H-NMR}$  sonuçlarına dayanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.16 Sıvı kristal blok kopolimer (B-LC3)'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

Tablo 5.12. Sıvı kristal blok kopolimer sentezi.

Çözücü = DMF, Reaksiyon süresi = 2 gün, T = 70°C.

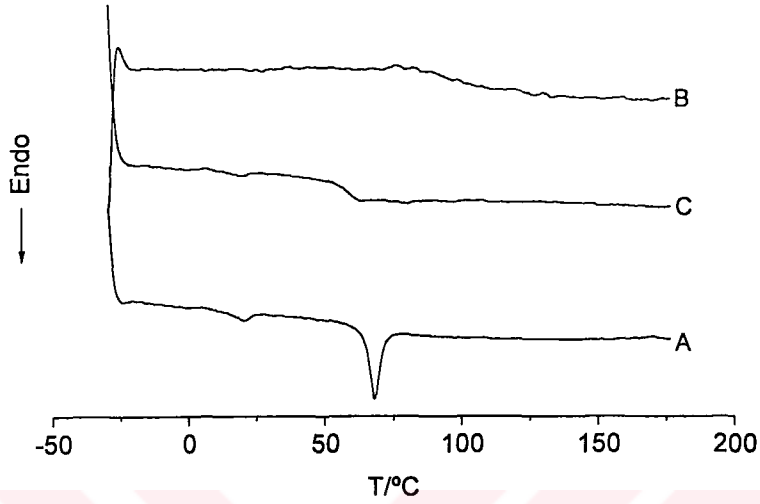
Kod	PTHF Makrobaşlatıcı (g.l <sup>-1</sup> )	Monomer (mol.l <sup>-1</sup> )	Dönüşüm (%)	M <sub>n</sub> <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Blok <sup>b</sup> kopolimer bileşimi (% mol)	
						PTHF	PLC
B-LC0	MAI(20)	LCO(0.32)	90	11200	1.9	32	68
B-LC3	MAI(20)	LC3(0.27)	52	6670	1.3	30	70

<sup>a</sup> Polistiren standardı baz alınarak GPC ile hesaplandı.

<sup>b</sup> <sup>1</sup>H-NMR yöntemi ile hesaplandı.

Elde edilen blok kopolimerlerin ısısal davranışları DSC ve polarize optik mikroskop ile incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.13'de belirtilmiştir. Elde edilen blok kopolimerler faz ayrımlıdır ve LC bloklar kendi faz geçişlerini göstermektedirler. PTHF makrobaşlatıcı 28 °C'de erime noktasına sahip yarı kristal bir yapıdadır. BLC0 ve BLC-3'e ait DSC eğrilerinde sırasıyla 28 ve 20°C'de blok kopolimerdeki PTHF bloklarına ait endotermik bir erime geçişi gözlenmiştir.

B- LC3'ün DSC eğrisinde, LC3 bloğuna ait 65°C'de  $T_g$  ve 85 °C' de  $T_i$  geçişleri blok kopolimer oluşumunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.17).



Şekil 5.17. B-LC3'ün 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C) aşamalarına ait DSC eğrileri

Polarize optik mikroskop incelemelerinde, izotropik faz geçişinden önce B-LC0 ve B-LC3'e ait, sırasıyla Smektik ve Nematik yapıda sıvı kristal faz geçişleri gözlenmiştir.

Tablo 5.13. Sıvı kristal blok kopolimerlerin ısısal<sup>a</sup> davranışları.

Kod	$T_e^b$ (°C)	$T_g^c$ (°C)	$T_i^d$ (°C)	$\Delta H_i^d$ (J/g)
B-LC0	28	c	- S	265 <sup>e</sup> I -
B-LC3	20	c	65 N	85 I 0.4

<sup>a</sup> DSC yöntemi ile saptandı; c = camsı; S = smektik; N = Nematik; I = izotropik.

<sup>b</sup> PTHF bloğunun erime sıcaklığı.

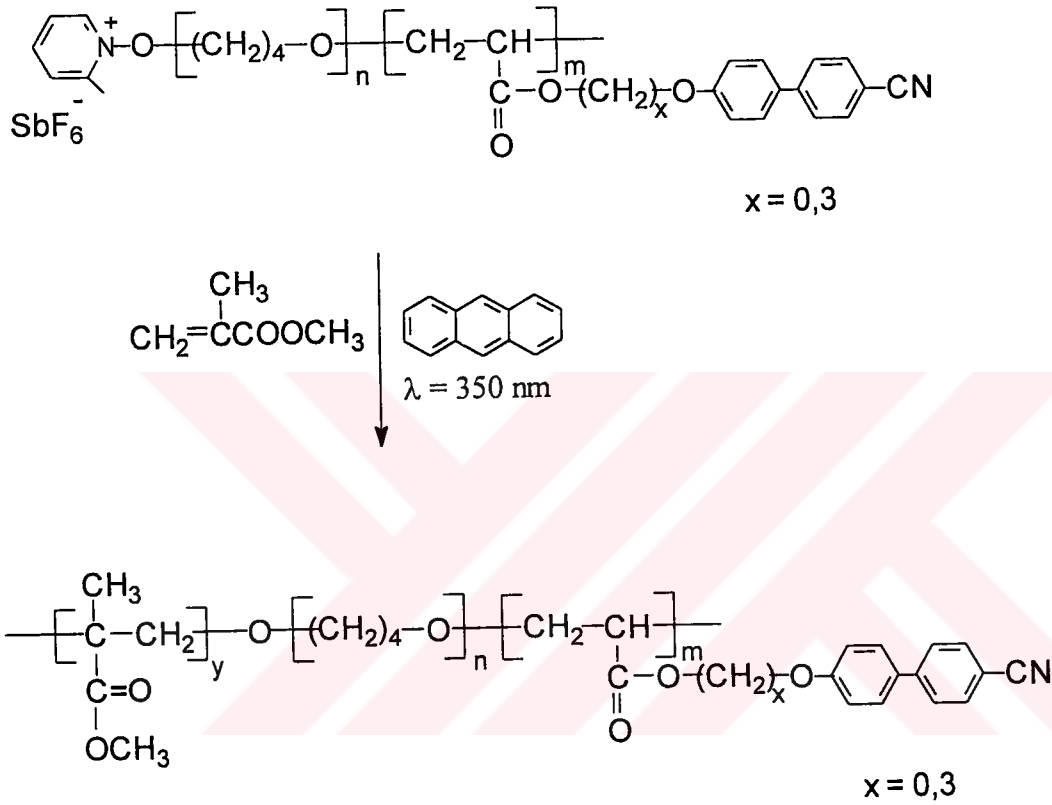
<sup>c</sup> Sıvı kristal akrilat bloğunun camsı geçiş sıcaklığı.

<sup>d</sup> Sıvı kristal akrilat bloğunun izotropik geçiş sıcaklığı ve entalpisi.

<sup>f</sup> Optik mikroskopta gözlemlendi.

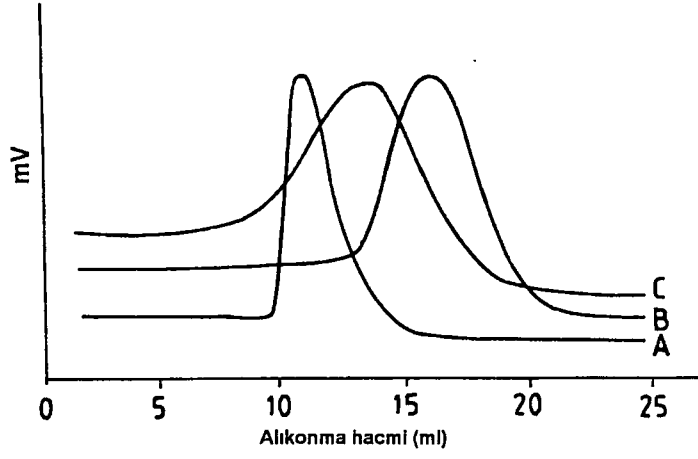
## 5.10. Sıvı Kristal Triblok Kopolimer Sentezi.

Bölüm 5.9 'da bahsedilen fotoaktif uç gruba sahip blok kopolimerler daha sonra fotouyarıcı olarak antrasen varlığında MMA'ın dolaylı fotokimyasal polimerizasyonunda (5.16) başlatıcı olarak kullanılmışlardır. Reaksiyon koşulları ve sonuçlar Tablo 5.15'de gösterilmiştir.

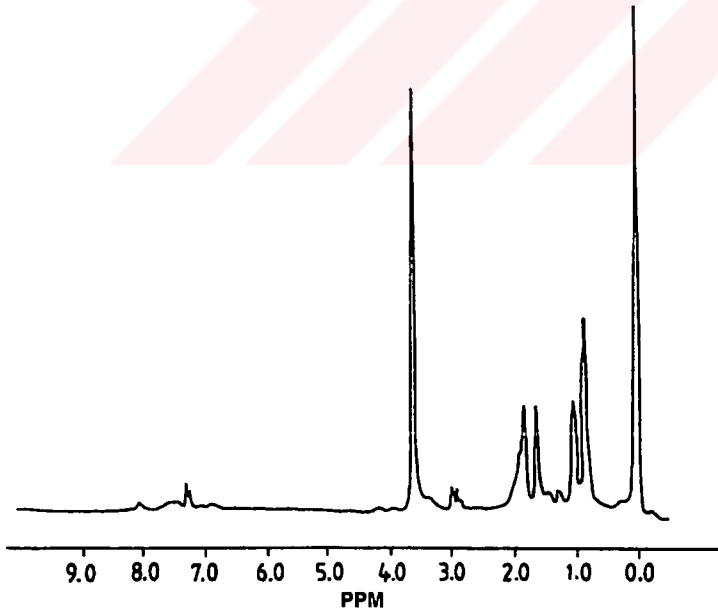


(5.16)

Triblok kopolimer oluşumu GPC ve  $^1\text{H-NMR}$  ile kanıtlanmıştır. PTHF makrobaşlatıcı MAI, blok kopolimer B-LC0 ve triblok MB0'a ait GPC kromatogramları Şekil 5.18'de gösterilmiştir. Triblok kopolimerlere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında, ilgili diblok kopolimerlerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına ek olarak MMA'ın  $-\text{OCH}_3$  grubundaki protonlara ait 3.6 ppm'de gözlenen singlet triblok kopolimer oluşumunu açıkça göstermektedir. MB-3'e ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 5.19'de verilmiştir.



Şekil 5.18. (A) PTHF makrobaşılatıcı (MAI), (B) blok kopolimer BC-LC0 ve (C) triblok kopolimer (MB0)'a ait GPC kromatogramları.



Şekil 5.19. MB-3'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

Tablo 5.14. Triblok kopolimer sentezi.

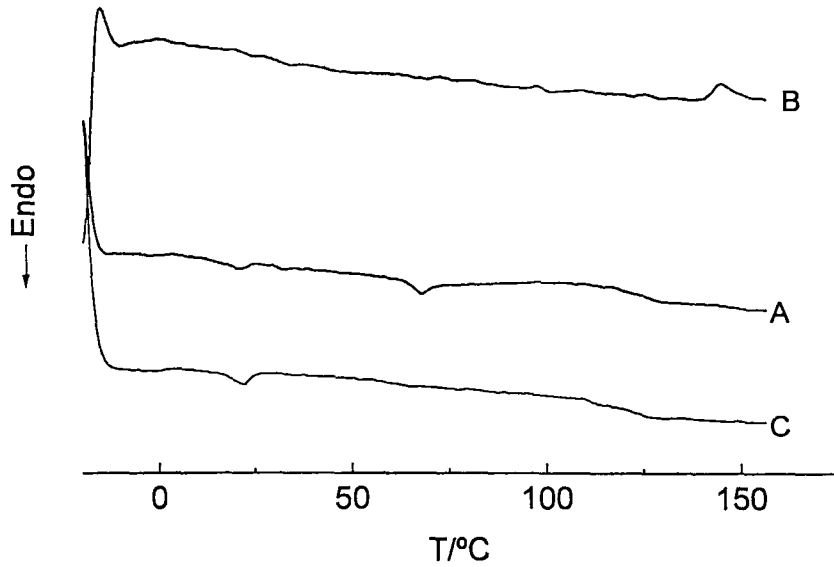
[Antrasen] =  $5.10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>, Çözücü = DMF,  $\lambda$  = 350 nm, Reaksiyon süresi = 4 saat.

Kod	Prepolimer (g.l <sup>-1</sup> )	Monomer (mol.l <sup>-1</sup> )	Dönüşüm (%)	M <sub>n</sub> <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Blok kopolimer bileşimi (%mol)		
						PTHF	PLC	PMMA
MB0	B-LC0	MMA(3.2)	22	16500	3.0	8	39	53
MB3	B-LC3	MMA(4.7)	60	43100	1.3	≤2	2	96

<sup>a</sup> Polistiren standardı baz alınarak GPC ile hesaplandı.

Sentez edilen triblok kopolimerlerin ısısal özellikleri DSC ve polarize optik mikroskop ile incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.15'de verilmiştir. DSC ve optik mikroskop sonuçlarına göre, PMMA bloklarını içeren triblok kopolimerler bir sıvı kristal faz geçişi göstermemektedir. Bu olay, blok kopolimerdeki PMMA yüzdesinin yüksek olmasından dolayı LC bloklarına ait sıvı kristal geçişlerin gözlenememesi ile açıklanabilir. Alternatif olarak, sert PMMA matrisi içerisinde, sıvı kristal faz oluşumunun engellendiği de düşünülebilir

MB-3'e ait DSC eğrisinde (Şekil 5.20), 20 °C'de PTHF bloğuna ait bir erime ile 57 °C ve 127 °C'de gözlenen, sırasıyla PLC3 ve PMMA bloklarına ait T<sub>g</sub> geçişleri triblok kopolimer oluşumunu kanıtlamaktadır.



Şekil 5.20 MB-3'ün 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C) aşamalarına ait DSC eğrileri

Tablo 5.15. Triblok kopolimerlerin ısısal<sup>a</sup> davranışları

Kod	$T_e^b$ (°C)	$T_g^c$ (°C)	$T_g^d$ (°C)	$\Delta H_e^b$ (J/g)	
MB-0	28	c	-	105	-
MB-3	20	c	57	127	0.7

<sup>a</sup> DSC yöntemi ile saptandı (10 °C/dk); c = camısı.

<sup>b</sup> PTHF bloğunun erime sıcaklığı ve erime entalpisı.

<sup>c</sup> Sıvı kristal akrilat bloğunun camısı geçiş sıcaklığı.

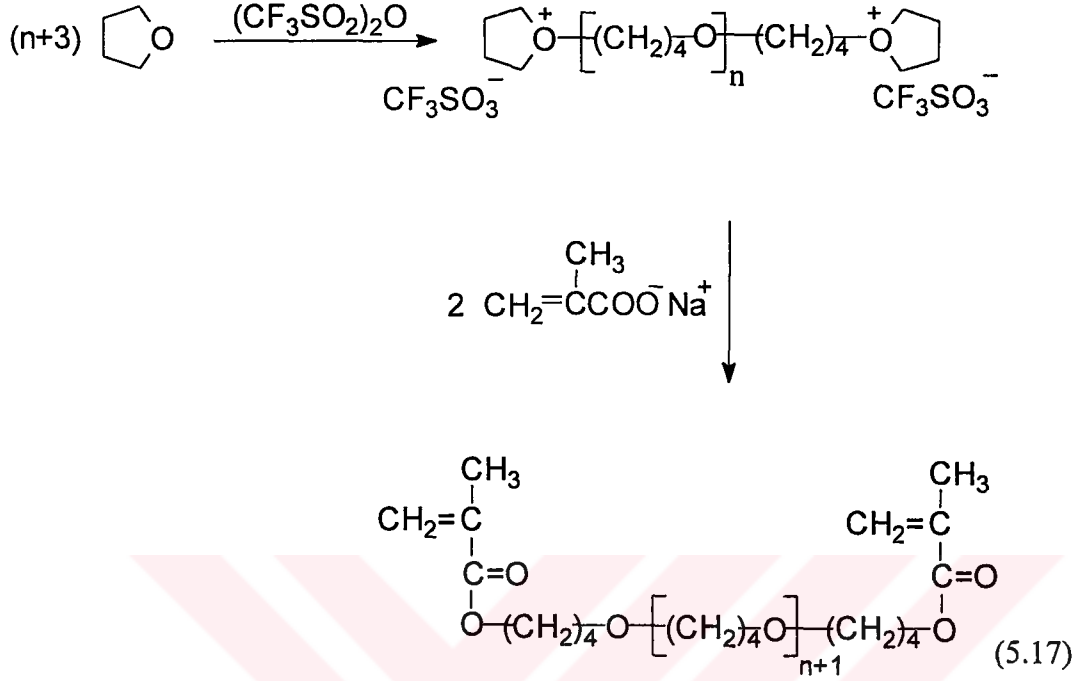
<sup>d</sup> PMMA bloğunun camısı geçiş sıcaklığı.

### 5.11. Birbirinin İçine Nüfuz Etmiş Çapraz Bağlı Polimer Sentezi

Tetrahidrofuranın trifilik anhidrit ile başlatılan katyonik polimerizasyonunun metakrilik asidin sodyum tuzu (MA Na<sup>+</sup>) ile sonlandırılmasıyla poli(tetrahidrofuran) diakrilat (PTHFDA) sentez edilmiştir (5.17). Polimerizasyon koşulları ve sonuçlar Tablo 5.16'da verilmiştir. Polimerin yapısı <sup>1</sup>H-NMR analizi ile aydınlatılmıştır. Tablo 5.16'da görüldüğü gibi, polimerin <sup>1</sup>H-NMR'dan hesaplanan molekül ağırlığı



ile GPC'den hesaplanan molekül ağırlığı birbiri ile uyumludur. Bu sonuç, polimerizasyonun etkin bir şekilde sonlandığını göstermektedir.



Tablo 5.16. PTHF diakrilat sentezi.

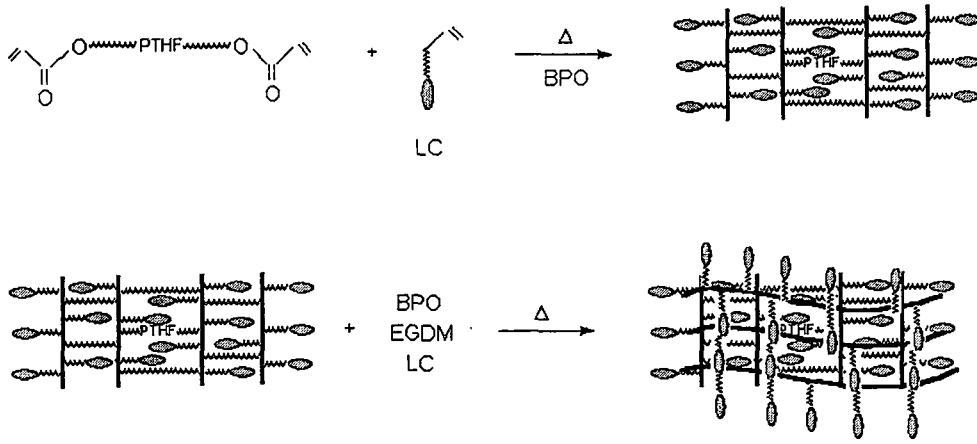
[THF] = 12.3 mol.l<sup>-1</sup>, [Triflik anhidrit] = 0.0124 mol.l<sup>-1</sup>, [MA Na<sup>+</sup>] = 0.62 mmol.

Reaksiyon süresi (dak)	Dönüşüm (%)	M <sub>n</sub> <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> <sup>b</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
PTHF-dA	7	2960	2970	1.15

<sup>a</sup> GPC ile Polistiren standardı baz alınarak hesaplandıktan sonra, M<sub>PTHF</sub> = 0.592 M<sub>PS</sub> eşitliği [215] kullanılarak PTHF verilerine göre tekrar hesaplandı.

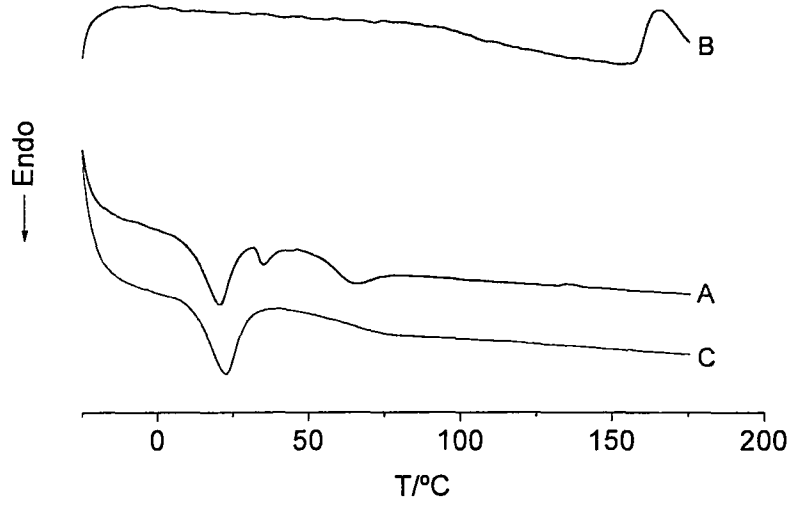
<sup>b</sup> Vinil protonları ile PTHF'ın -OCH<sub>2</sub> protonları karşılaştırılarak <sup>1</sup>H-NMR sonucundan hesaplandı.

İlk aşamada, sentez edilen PTHFDA'nın sıvı kristal akrilat monomer LC3 ile serbest radikal kopolimerizasyonu sonucu, polieter birimlerinin çapraz bağlayıcı olarak davrandığı ağ yapılı blok kopolimerler sentez edilmiştir (5.18).



(5.18)

Daha sonra, ilk aşamada hazırlanan çapraz bağlı blok kopolimer içersinde LC3'ün BPO ve EGDM varlığındaki serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, ilk aşamada hazırlanan PTHF ve PLC3 birimlerini içeren çapraz bağlı polimer ile sadece PLC3 birimlerini içeren çapraz bağlı homopolimerin birbirinin içersine nüfuz ettiği bir ağ yapısı elde edilmiştir. Çapraz bağlı polimerlerin her ikisinin de yapısında bulunan ve kimyasal açıdan aynı olan PLC3 segmentlerinin, çapraz bağlı polimerin karışabilirliğini arttıracığı düşünülmüştür. Ancak, birbirinin içersine nüfuz etmiş çapraz bağlı polimerlerin DSC eğrilerinde 20°C ve 65 °C'de sırasıyla PTHF bloklarına ait erime ile PLC3 bloklarına ait bir  $T_g$  geçişi gözlenmiştir (Şekil 5.21). Bu sonuç, birbirinin içersine nüfuz etmiş çapraz bağlı polimerlerde faz ayrımı olduğunu göstermektedir



Şekil 5.21. IPN'nin 10 °C/ dk hızında ilk ısıtma (A), soğutma (B) ve ikinci ısıtma (C) aşamalarına ait DSC eğrileri

## BÖLÜM 6. SONUÇ

Çalışmamızda, katyonik polimerizasyondan serbest radikal polimerizasyona dönüşüm yöntemi kullanılarak, yarı kristal, amorf ve sıvı kristal birimlerinden oluşan termotropik sıvı kristal yan grup-yan zincir blok kopolimerler ile sıvı kristal yan grup ABC tipi multi-blok kopolimerler sentez edilmiş ve sıvı kristal davranışları incelenmiştir.

Kullanılan yöntemler esas olarak, yaşayan katyonik polimerizasyon tekniği ile fotoaktif uç gruplara sahip makroinimerlerin ve makrobaşlatıcıların kullanılmasına dayandırılmıştır.

Makroinimer ve makrobaşlatıcıların kullanılması, blok veya graft kopolimeri oluşturan birimlerden en az birinin kopolimer sentezinden önce, kontrollü yaşayan polimerizasyon yöntemi ile hazırlanabilmesi ve yapısının tam olarak incelenebilmesine imkan vermesi açısından önemlidir.

Bu yöntemle, istenilen molekül ağırlığında ve dar molekül ağırlık dağılımına sahip makrobaşlatıcı ( $M_w/M_n = 1,6$ ) ve makroinimerler ( $1,07 \leq M_w/M_n \leq 1,3$ ) hazırlanmıştır. Seçilen mekanizmaya bağlı olarak ( katyondan-radikale dönüşüm) elde edilen sıvı kristal yan grup-yan zincir blok kopolimerler ile sıvı kristal yan grup ABC tipi multi-blok kopolimerlerin molekül ağırlık dağılımları,  $1,3 \leq M_w/M_n \leq 3,1$  arasında değişmektedir.

Elde edilen kopolimerlerin ısısal özellikleri incelenmiş ve kopolimeri oluşturan birimlerin homopolimerlerine karşılık gelen iki  $T_g$  geçişinin kaydedilmesi ile faz ayrımı gözlenmiştir. Kopolimerlerin sıvı kristal özelliklerinin, sıvı kristal monomerin yapısına ve kopolimeri oluşturan birimlerin mol yüzdelere bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. LC blok yüzdesinin düşük olduğu durumlarda sıvı kristal özellikler gözlenememiştir. Bu nedenle, bu aşamadan sonra yapılacak olan çalışmalar, LC blok

yüzdesi daha yüksek olan kopolimerlerin hazırlanması ve kopolimer bileşiminin sıvı kristal özellikler üzerindeki etkilerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaştırılacaktır.

Hazırlanan sıvı kristal yan grup ABC tipi multi blok kopolimerler ve sıvı kristal yan grup-yan zincir blok kopolimerler, şu ana kadar çalışılmamış ve uygulama alanları henüz araştırılmamış yeni bir makromoleküler yapı teşkil etmektedir.

Çalışmamızda ayrıca, birbirinin içine nüfuz etmiş çapraz bağlı sıvı kristal polimerler iki aşamalı bir yöntem ile hazırlanmıştır. Her iki çapraz bağlı yapıdaki benzer PLC bloklarının söz konusu polimerlerin karışabilirliğini arttıracakı düşünülmüştür. Ancak, DSC ölçümlerinde PTHF bloğuna ait bir erime ile PLC bloğuna ait bir camsı geçişin gözlenmesi sistemde faz ayrımı olduğunu göstermiştir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Noshay, A. And McGrath J.E.**, 1997. Block Copolymers: Overview and Critical Survey, Academic Press, new York.
- [2] **Hsieh, H.L. and Quirk, R.P.**, 1996. Anionic Polymerization Principles and Practical Applications, Marcel Dekker, New York..
- [3] **Matyjaszewski, K.**, 1996. Cationic Polymerizations, Mechanisms, Synthesis and Applications, Marcel Dekker, New York.
- [4] **Schue, F.**, 1989. in Compherensive Polymer Science, Chapt.10. edited by G. Allen and J.C. Bevington Pergamon, Oxford.
- [5] **Steward, M.J.**, 1991. in New Methods of Polymer Synthesis. pp. 107. edited by J.R. Ebdon, Blackie & Sons., New York.
- [6] **Yağcı, Y. and Mishra, M.K.**, 1994. in Macromolecular Design; Concept and Practise, Chapt. 10, edited by M.K. Mishra, Polymer Frontiers Int., Inc., New York.
- [7] **Nomura, R. and Endo, T.**, 1994. Two-Electron Reduction of the Cationic Propagating End of Poly(tetrahydrofuran) into Terminating Nucleophiles by Samarium Iodide. *Macromolecules*, **27**, 5523.
- [8] **Nomura, R., Narita, N. and Endo, T.**, 1994. Novel Transformation Reaction of a Cationic propagating End into an Anionic One via Electron Transfer Induced by Samarium Iodide. *Macromolecules*, **27**, 7011.
- [9] **Nomura, R., Narita, N. and Endo, T.**, 1995. Polarity Inversion of Cationic Growing Centers into Anionic Ones by Samarium Iodide. Synthesis of Poly(tert-butyl methacrylate-b-tetrahydrofuran-b-tert-butyl methacrylate) Triblock Copolymer. *Macromolecules*, **28**, 86.
- [10] **Nomura, R. and Endo, T.**, 1995. Synthesis of Poly( $\epsilon$ -caprolactone-b-tetrahydrofuran-b- $\epsilon$ -caprolactone, through the Samarium Iodide-Induced Transformation. *Macromolecules*, **28**, 5372.
- [11] **Nomura, R., and Endo, T.**, 1995. One-Pot Transformation of Living Cationic Polymerization into a Living Anionic One by Samarium (II) Iodide. Synthesis of Poly(tetrahydrofuran-b- $\epsilon$ -caprolactone) Block Copolymer. *Macromolecules*, **28**, 1754.

- [12] **Nomura, R., Shibasaki, Y. and Endo, T.**, 1996. Block Copolymerization of Tetrahydrofuran with  $\delta$ -Valerolactone by the Samarium Iodide-induced Transformation. *Polym. Bull.*, **37**, 597.
- [13] **Nomura R. and Endo, T.**, 1996. in *The Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol.3, p.2016, edited by J.C. Salamone, CRC Press, New York.
- [14] **Nomura, R., Narita M. and Endo, T.**, 1996. *Macromolecules*, **29**, 3699.
- [15] **Narita, M., Nomura, R. and Endo, T.**, 1998. Transformation of the Cationic Growing Center of Poly(Tetrahydrofuran) into a Samarium Enolate. Block Copolymerization of Tetrahydrofuran with Methyl Methacrylate. *Macromolecules*, **31**, 2774.
- [16] **Guo, H.Q., Kajiwara, A., Morishima Y., and Kamachi, M.**, 1996. Radical/Cation Transformation Polymerization and Its Application to the Preparation of Block Copolymers of *p*-Methoxy Styrene and Cyclohexene Oxide. *Macromolecules*, **29**, 2354.
- [17] **Rempp, P. F., Lutz, P. J.**, 1989. in *Comprehensive Polymer Science*, p.p. 403, edited by G.C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo and P. Sigwalt, Pergamon Press, New York.
- [18] **Ueda A. and Nagai, S.**, 1994. in *Macromolecular Design: Concept and Practise*, Chap. 7, edited by M. K. Mishra, Polymer Frontiers Int., Inc., New York.
- [19] **Nuyken O. and Voit, B.**, 1994. in *Macromolecular Design: Concept and Practise*, Chap. 8, edited by M. K. Mishra, Polymer Frontiers Int., Inc., New York.
- [20] **Matsukawa, K., Ueda, A., Inoue H. and Nagai, S.**, 1990. Direct Polycondensation of 4-4'-azobis-4-cyanopentanoic acid with diols and diamines using 1-methyl-2-chloropyridinium iodide. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28**, 2107.
- [21] **Smith, D. A.**, 1967. *Makromol. Chem.*, **103**, 301.
- [22] **Ueda, A. and Nagai, S.**, 1986. Block Copolymers Derived from Azobiscyanopentanoic Acid. VI. Synthesis of a Polyethylene Glycol-Polystyrene Block Copolymer. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **24**, 405.
- [23] **Ueda, A. and Nagai, S.**, 1987. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 3495.
- [24] **Hazer, B.**, 1992. Synthesis of PS-PEG and PMMA-PEG Branched Block Copolymers by Macroinimers. *Macromol. Chem.*, **193**, 1081.
- [25] **Cowie, J.M.G. and Yazdani-Pedram, M.**, 1984. *British Polym. J.*, **16**, 127.
- [26] **Yağcı, Y., Tunca, U. and Bıçak, N.**, 1986. A New Macro-azo Initiator for the

Synthesis of Polymers with Crown Ether Units *J. Polym. Sci., Part C: Polym Lett.*, **24**, 491.

- [27] **Yağcı, Y., Tunca, U. and N. Bıçak**, 1986. Preparation of the Makro-azo Initiator by Interfacial Polymerization *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **24**, 491.
- [28] **Yağcı, Y. and Mishra, M. K.**, 1994. in *Macromolecular Design: Concept and Practise*, Chap. 7., edited by M. K. Mishra, Polymer Frontiers Int., Inc., New York.
- [29] **Smets, G.**, 1985. *Polym. J.*, **17**, 153.
- [30] **Doi, T. and Smets, G.**, 1989. Photochemical Synthesis of Block Polymers of Poly(Bisphenol A Carbonate) with Vinyl Monomers. *Macromolecules*, **22**, 25.
- [31] **Lanza, E., Bergmans, H. and Smets, G.**, 1973. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 95.
- [32] **Bamford, C.H.**, 1985. in *New Trends in the Photochemistry of Polymers*, p.p.129, edited by N. S.Allen and J. F. Rabek (Elsevier Appl. Sci. Publishers, London).
- [33] **Bamford C. H. and Han, X. Z.**, 1981. *Polymer*, **22**, 1299.
- [34] **Matyjaszewski, K., Gaynor, S. G., Gresta, D., Mardare, D., Shigemoto T. and Wang, J.S.**, 1995. *Macromol. Symp.*, **95**, 217.
- [35] **Hawker, C. J.**, 1996. *Trends Polym.Sci.*, **4**, 183.
- [36] **Sawamoto, M. and Kamigaito, M.**, 1996. *Trends Polym. Sci.*, **4**, 371.
- [37] **Gaynor, S.G. and Matyjaszewski, K.**, 1997. Step-Growth Polymers as Macroinitiators for "Living" Radical Polymerization: Synthesis of ABA Block Copolymers. *Macromolecules*, **30**, 4241.
- [38] **Kricheldorf, H.R. and Lee, S. R.**, 1995. Polylactones. 35. Macrocyclic and Stereoselective Polymerization of  $\beta$ -D,L-Butyrolactone with Cyclic Dibutyltin Initiators. *Macromolecules*, **28**, 6718.
- [39] **Kricheldorf, H.R., Lee, S.R. and Bush, S.**, 1996. Macrocyclic Polymerization of Lactides With Cyclic  $Bu_2Sn$  Initiators Derived from 1,2-Ethandiol 2-Mercaptoethanol and 1,2-Dimercaptoethane. *Macromolecules*, **29**, 1375.
- [40] **Kricheldorf, H.R., Lee, S.R. and Bush, S.**, 1998. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 273.
- [41] **Kricheldorf, H.R. and Eggerstedt, S.**, 1998. Macrocycles IV. Macrocyclic Polylactones as Bifunctional Monomers for Polycondensations. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **36**, 1373.



- [42] **Kricheldorf, H.R. and Hauser, K.**, 1998. Macrocycles. 3. Telechelic Polylactones via Macrocyclic Polymerization. *Macromolecules*, **31**, 614.
- [43] **Reeb, R., Vinchon, Y., Riess, G., Catula, J.M. and Brossas, J.**, 1975. *J. Bull. Soc. Chim.*, France, 11-12, 2717.
- [44] **Vinchon, Y., Reeb, R., and Riess, G.**, 1976. *Eurp. Polym. J.*, **12**, 317.
- [45] **Nicolova-Nankova, Z., Palacin, F., Raviola, F. and Kiess, G.**, 1975. *Eur. Polym. J.*, **11**, 301.
- [46] **Abadie, M.J.M., Qurahmoune, D. and Mendjel, H.**, 1990. Synthesis and Characterization of Block Copolymers by Transformation of the Active Center. Study of Radical-Cationic and Anionic-Radical Transitions. *Eur. Polym. J.*, **26**, 515.
- [47] **Huang, J., Huang, X. and Zhang, S.**, 1995. Block Copolymerization of Ethylene Oxide and Styrene by Sequential Initiation of an Anion and a Photoinduced Charge Transfer Complex. *Macromolecules*, **28**, 4421.
- [48] **Rizzardo, E.**, 1987. *Chem. Aust.*, **54**, 32.
- [49] **Georges, M.K., Veregin, R.P., Kazmaier, P.M. and Hamer, G.K.**, 1993. *Polym. Mater. Sci., Eng.*, **6**, 68.
- [50] **Georges, M.K., Veregin, R.P., Kazmaier, P.M. and Hamer, G.K.**, 1993. Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Proses. *Macromolecules* **26**, 2987.
- [51] **Yoshida, E., and Osagawa, Y.**, 1998. Synthesis of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) With a Stable Nitroxyl Radical as an End-Functional Group and Its Application to a Counter Radical for Living Radical Polymerization. *Macromolecules*, **31**, 1446.
- [52] **Endo, T., Takuma, K., Takata, T. and Hirose, C.**, 1993. Synthesis and Polymerization of 4-(Glycidyoxy)-2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1-oxyl. *Macromolecules*, **26**, 3227.
- [53] **Yağcı, Y.**, 1985. Block Copolymers by the Combination of Radical and Cationic routes . 1 A New Difunctional Azo-oxocarbenium Initiator for Cationic Polymerization *Polym. Commun.*, **27**, 25.
- [54] **Yağcı, Y., Hızal, G., Önen, A. and Serhatli, I. E.**, 1994. Synthetic Routes to Block Copolymerization by Changing Mechanism from Cationic Polymerization to Free Radical Polymerization *Macromol. Symp.*, **84**, 127.
- [55] **Yağcı, Y.**, 1986. Block Copolymers by Combination of Radical and Cationic Routes. 2. Use of Polymers with Acylchloride Terminal Groups *Polym. Commun.*, **27**, 21.
- [56] **Denizligil, S., Başkan, A. and Yağcı, Y.**, 1995. Synthesis of Bifunctional

Polymeric Initiation for Sequential Photochemical and Thermal Initiation  
*Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 387.

- [57] **Serhatli, I. E., Galli, G., Yağcı, Y., Chiellini, E.**, 1995. Synthesis of Liquid Crystalline Block Copolymers by Combination of Cationic or Promoted Cationic and Free - Radical Polymerization *Polym. Bull.*, **34**, 539.
- [58] **Yoshida, E., and Sugita, A.**, 1996. Synthesis of Poly(tetrahydrofuran) With a Nitroxyl Radical at the Chain End and Its Application to Living Radical Polymerization. *Macromolecules*, **29**, 6422.
- [59] **Kajiwara, A., and Matyjaszewski, K.**, 1998. Formation of Block Copolymers by Transformation of Cationic Ring-Opening Polymerization to Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Macromolecules*, **31**, 3489.
- [60] **Coca, S. and Matyjaszewski, K.**, 1997. Block Copolymers by Transformation of "Living" Radical Polymerization. *Macromolecules*, **30**, 2808.
- [61] **Vlasov, G.P., Rudkovskaya, G.D. and Ovsyannikova, L.A.**, 1982. Preparation of *tert*-Butoxycarbonylaminoacyl Sephadexes by the Activated Ester Method. Study of the Principles of Peptide Synthesis in the Gel Phase. *Makromol. Chem.*, **183**, 2635.
- [62] **Jannash, P. and Wesslen, B.**, 1993. Synthesis of Poly(styrene-graft-ethylene oxide) by exhoxylation of amide group containing styrene copolymers. *J. Polym. Sci., Polym. Ed.*, **31**, 1519.
- [63] **Yağcı, Y., Önen, A. and Schnabel, W.**, 1991. Block Copolymers by Combination of Radical and Promoted Cationic Polymerization Routes *Macromolecules*, **24**, 4620.
- [64] **Önen, A. and Yağcı, Y.**, 1990. Bifunctional Initiators . Synthesis, Characterization and Initiator Properties of Azo-benzoin Initiators. *J. Macromol Sci.-Chem.*, **A27**, 743.
- [65] **Önen, A. and Yağcı, Y.**, 1990. Bifunctional Initiators . II . Bulk Polymerization of Styrene Initiated by 4,4-Azobis(4-cyanopentanoyl) - (methanoyl benzoin methyl ether) *Angew. Makromol. Chem.*, **181**, 191.
- [66] **Muhlbach, K. and Schulz, R.C.**, 1989. *Makromol. Chem.*, **190**, 1267.
- [67] **Schappacher, M. and Deffieux, A.**, 1997. *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 3953.
- [68] **Deffieux, A. and Schappacher, M.**, 1998. Design of New Polymer Architectures by Combination of Anionic and Cationic Living Polymerization Techniques. *Macromol. Symp.*, **132**, 45.
- [69] **Brzezinska, K., Szymanski, R., Kubisa, P. and Penczek, S.**, 1986. Activated Monomer Mechanism in Cationic Polymerization I. Ethylene Oxide, Formulation of Mechanism. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 1.

- [70] Penczek, S., Kubisa, P. and Szymanski, R., 1986. Activated Monomer Propagation in Cationic Polymerization. *Makromol.Chem., Macromol.Symp.*, **3**, 203.
- [71] Kubisa, P., 1988. Activated Monomer Mechanism in the Cationic Polymerization of Cyclic Ethers. *Makromol.Chem., Macromol.Symp.*, **13/14**, 203.
- [72] Yağcı, Y., Serhatli, I. E., Kubisa, P. and Biedron, T., 1993. Synthesis of Block Copolymers by Combination of an Activated Monomer and Free Radical Polymerization Mechanism *Macromolecules*, **26**, 2397.
- [73] Milkovich, R. and Chiang, M.T., U.S. Patents, No: 3788116, 3842050, 3842057, 3842058, 3842059(1974), 3862098, 3862101, 3862102, 3862267(1945); Milkovich, R., 1980. *ACS Polym. Prepr.*, **21**, 40.
- [74] Masson, P., Beinert, G., Franta, E. and Rempp, P., 1982. *Polym. Bull.*, **7**, 17.
- [75] Kawakami, Y., Aoki, T. and Yamashita, Y., 1987. Enhancement of Oxygen Permselectivity of Polydimethylsiloxane-b-Polycarbonate Film by the Surface Modification with Fluorine Containing Polymer. *Polym. Bull.*, **18**, 473.
- [76] Rempp, P., Lutz, P., Masson, P. and Franta, E., 1984. *Macromol. Chem., Suppl.*, **8**, 3.
- [77] Asami, R., Takaki, M. and Hanahata, H., 1983. Preparation of (p-Vinylbenzyl) polystyrene Macromer. *Macromolecules*, **16**, 628.
- [78] Asami, R., Takaki, M., Kita, K. and Asakura, E., 1980. Synthesis and Polymerizations of Macromers. I. Synthesis of p-vinylbenzyoxyl (Polytetrahydrofuran) Macromer and Its Radical Polymerization. *Polym. Bull.*, **2**, 713.
- [79] Asami, R., Takaki, M., Kyuda, K. and Asakura, E., 1984. *Polym. J.*, **15**, 139.
- [80] Hamaide, T., Mariaggi, N., Foureys, J.L., Le Perchec, P. and Guyot, A., 1984. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3091.
- [81] Akashi, M., Kirikihira, I. and Miyauchi, N., 1985. Synthesis and Polymerization of a Styryl-terminated Oligovinylpyrrolidone Macromonomer. *Angew. Macromol. Chem.*, **132**, 81.
- [82] Akashi, M., Yanagi, T., Yashima, E. and Miyauchi, N., 1989. Graft Copolymers Having Hydrophobic Backbone and Hydrophilic Branches IV. A Copolymerization Study of Water-Soluble Oligovinylpyrrolidone Macromonomers. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 3521.
- [83] Ishizu, K., Mitsutani, K. and Fukutomi, T., 1987. Synthesis of Poly(t-butyl methacrylate) Macromonomer. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **25**, 287.

- [84] **Ishizu, K.**, 1990. Synthesis of Novel Primary Amino-Terminated Polymer and Application for Macromonomer. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 1887.
- [85] **Tsuruta, T., Narita, T., Nitadori, Y. and Irie, T.**, 1976. *Makromol. Chem.*, **177**, 3255.
- [86] **Nitadori Y. and Tsuruta, T.**, 1979. Macromolecular Monomer "Macromer", Monomers Having Specific Functions. *Makromol. Chem.*, **180**, 1877.
- [87] **Vergas, J.S., Zilliox, J.G., Rempp, P. and Franta, E.**, 1980. *Polym. Bull.*, **3**, 83.
- [88] **Asami, R., Takaki, M. and Moriyama, Y.**, 1986. Synthesis of Macromers by Means of Living Polymers and Their Polymerizabilities. *Polym. Bull.*, **16**, 125.
- [89] **Rao, P.R., Masson, P., Lutz, P., Beinert, G. and Rempp, P.**, 1984. *Polym. Bull.*, **11**, 115.
- [90] **Kawakami, Y., Miki, Y., Tsuda, T., Murthy, R.A.N. and Yamashita, Y.**, 1982. *Polym. J.*, **14**, 913.
- [91] **Suzuki T., and Lo, P.Y.**, 1991. Preparation of Poly(dimethylsiloxane) Macromonomers Having Ethynylene Functionality by the "Initiator Method" *Macromolecules*, **24**, 460.
- [92] **Yamada, B. and Otsu, T.**, 1991. Macromonomer prepared by Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Ethyl  $\alpha$ -(bromomethyl) acrylate. *Polym. Bull.*, **25**, 423.
- [93] **Tezuka, Y., Fukushima, A. and Imai, K.**, 1985. Synthesis of Poly(vinyl alcohol)/ poly(dimethylsiloxane) Graft Copolymer. *Makromol. Chem.*, **186**, 685.
- [94] **Kobayashi, S., Mizutani, T. and Saegusa, T.**, 1984. Control of Propagation in Ring-opening Polymerization. *Makromol. Chem.*, **185**, 441.
- [95] **Sivaram, S., Dhal, P.K., Kashikar, S.P., Shinde, B.M., Baskaran, D., and Khisti, R.S.**, 1991. Approaches to Controlled Polymerization of Methyl Acrylate through functional anionic initiators. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 435.
- [96] **Kennedy, J.P. and Carter, J.D.**, 1990. The Synthesis, Characterization and Copolymerization of the Macromonomer  $\alpha$ -(p-Phenyl glycidyl ether)- $\omega$ -chloropolyisobutylene (PEG-PIB) 2. The Synthesis of PGE-PIB and Its Copolymerization with Epichlorohydrin and Ethylene Oxide. *Macromolecules*, **23**, 1238.
- [97] **Yamashita, Y., Chujo, Y., Kobayashi, H. and Kawakami, Y.**, 1981. *Polym. Bull.*, **5**, 361.

- [98] **Chujo, Y., Kobayashi, H. and Yamashita, Y.**, 1984. *Polym. Commun.*, **25**, 278.
- [99] **Chujo, Y., Hiraiwa, A., Kobayashi H. and Yamashita, Y.**, 1988. Synthesis of Aromatic Polyamide-Poly(methyl methacrylate) Graft Copolymers by the Macromonomer Method. *J. Polym.Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 2991.
- [100] **Chujo, Y., Kobayashi, H. and Yamashita, Y.**, 1989. Synthesis of Aromatic Dicarboxyl-Terminated Poly(methyl methacrylate) Macromonomers. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 2007.
- [101] **Heitz T. and Hocker, H.**, 1988. *Makromol. Chem.*, **189**, 777.
- [102] **Schulz, G.O. and Milkovich, R.**, 1982. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4773.
- [103] **Schulz, G.O. and Milkovich, R.**, 1984. Graft Copolymers with Macromonomers. II. Copolymerization Kinetics of Methacrylate-Terminated Polystyrene and Predicted Graft Copolymer Structures. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 633.
- [104] **Anderson, B.C., Andrews, G.D., Arthur, P., Jr., Jacobson, H.W., Melby, L.R. and Sharkey, W.H.**, 1981. Polystyrene Fluorescence: Effects of Molecular Weight in Various Solvents. *Macromolecules*, **14**, 1601.
- [105] **Sierva-Vergas, J., Zilliox, J.G., Rempp, P. and Franta, E.**, 1980. *Polym. Bull.*, **3**, 83.
- [106] **Sierva-Vergas, J., Masson, P., Beinert, G., Rempp P. and Franta, E.**, 1982. *Polym. Bull.*, **7**, 277.
- [107] **Asami R. and Takaki, T.**, 1985. *Makromol. Chem., Suppl.* **12**, 163.
- [108] **Goethals E. J., and Vlegels, M.A.** 1981. Synthesis of a Polyamine Macromer by Cationic Polymerization. *Polym. Bull.*, **4**, 521.
- [109] **Fukutomi, T., Yokota, A. and Ishisu, K.**, 1984. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2983.
- [110] **Ishisu, K., Mitsutani, K. and Fukutomi, T.**, 1987. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **25**, 287.
- [111] **Ishisu K. and Fukutomi, T.**, 1987. Preparation of Graft Copolymers Using a Monofunctional Polystyrene. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **25**, 168.
- [112] **Ito, K., Usami, N. and Yamashita, Y.**, 1980. Synthesis of Methyl Methacrylate-Stearyl Methacrylate Graft Copolymers and Characterization by Inverse Gas Chromatography. *Macromolecules*, **13**, 216.
- [113] **Walbridge, D.J.**, 1975. in *Dispersion Polymerization in Organic Media*, Chapter 3., K.E.J. Barret, Ed., Wiley, London.

- [114] **Waite, F.A.**, 1971. Development of Graft Copolymers as Macromolecular Surfactants for Use in Nanaqueous Media. *J.Oil Colour.Chem.Assoc.*, **54**, 342.
- [115] **Boutevin, B., Pietrasanta, Y., Taha, M. and Sarraf, T. E.**, 1983. Synthesis of Macromers of Vinyl Chloride from Telomers. *Polym.Bull.*, **10**, 157.
- [116] **Hazer, B.**, 1992. *Macromol. Chem.*, **193**, 1081.
- [117] **Hazer, B.**, 1991. *Macromol. Rept.*, **A28** (suppl.1), 47.
- [118] **Hazer, B.**, 1993. *J. Appl. Polym. Sci.*, **47(6)**, 1097.
- [119] **Imoto, M., Kondo K. and Takemoto, K.**, 1965. Grafting of Vinyl Monomers onto various fibers. *Makromol. Chem.*, **89**, 165.
- [120] **Imoto, M., Takemoto K. and Kondo, M.**, 1966. Grafting of vinyl monomers to various fibers. *Makromol. Chem.*, **98**, 74
- [121] **Imoto, M., Takemoto, K., Okura A. and M. Izubayashi**, 1968. Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate) and Water. *Makromol. Chem.*, **113**, 111.
- [122] **Takemoto, K. and Imoto, M.**, 1969. Initiating Species of the Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated with Cellulose and Water. Accelerating effect of Carbon Tetrachloride on the Polymerization. *Cell. Chem. Techn.*, **4**, 347.
- [123] **Ouchi, T., Nishimura, T. and Imoto, M.**, 1976. Effect of Urea on the Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated with Nylon-3 and Copper(II)-Ion in Aqueous Medium. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2695.
- [124] **Whister, R.L. and Goatley, J.L.**, 1962. Preparation and Polymerization of 6 – 0-vinyl-1,2-3,4-di-0-isopropylidene galactopyranose. *J. Polym. Sci.*, **62**, 123.
- [125] **Crusos, A., Feldman, D. and Simionescu, C.**, 1968. Mechano-Chemical Grafting of Poly(oxymethylenes). I. Mechano-Chemical Destruction. *Rev.Roum.Chim.*, **13**, 1489.
- [126] **Simionescu, C., Neguleanu, C. and Oprea, C.V.**, 1971. Mechanochemical Synthesis by Polycondensation on a Polyester Carrier. II. Effect of Some Physical and Chemical Factors. *Makromol.Chem.*, **148**,155.
- [127] **Oprea, C.V. and Popa, M.**, 1985. *Polymer*, **26**, 452.
- [128] **Önen, A. and Yağcı, Y.**, 1990. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A27**, 743.
- [129] **Hepuzer, Y., Bektaş, M., Denizligil, S., Önen, A. and Yağcı, Y.**, 1993. Bifunctional Initiators. V. Preparation of Polymers with Azo Linkage by Using Azo-benzoin Initiators and Their Use in Block Copolymerization. *Macromol. Reports.*, **A30**, (suppl.1&2) 111.

- [130] **Kurusu, Y., Shiyama, H.N., and Okawara, M.**, 1967. *J. Chem.Soc.Jap., Ind.Chem. Sec.*, **70**, 593.
- [131] **Rudolph, H., Rosenkrantz, H.J. and Heine, H.G.**, 1975. *App. Polym. Symp.*, **26**, 157.
- [132] **Yağcı, Y., Hizal, G. and Tunca, U.**, 1990. Preparation of Polystyrene with Tertiary Amine End Groups and Its Use in Block Copolymerization by Photoinduced Process *Polymer Commun.*, **31**, 7.
- [133] **Bamford, C.H., Middleton, J.P., Al-Lamee, K.G. and Paprotny, J.**, 1987. Routes to Bioactive Hydrophilic Polymers. *Br. Polym.J.*, **19**, 269.
- [134] **Bamford, C.H.**, 1974. in *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry* , p.p. 52, (A.D. Jenkins and A. Ledwith, Eds.) J. Wiley, New York.
- [135] **Mishra, M.K.**, 1980. *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C19(2)**, 193.
- [136] **Lenka, S.**, 1982-83. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto PET Fibers Using Acetylacetonate Complex of Tetravalent Vanadium. *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.* **C22(2)**, 303.
- [137] **Samal, R.K., Sahoo, P.K. and Samantary, H.S.**, 1986. *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C26(1)**, 81.
- [138] **Samal, R.K., and Giri, G.S.**, 1992. Graft Copolymerization of Wool Fibers. *J. Macromol. Sci. -Rev. Macromol. Chem.*, **C32(1)**, 55.
- [139] **Chandalia, K.B. and Preston F.J.**, (to Olin Corp.). U.S. Pat. 4,094, 868 (June 13, 1978), C.A. 89, 164347g (1978).
- [140] **Nagai, S., Hidaka, Y., Ueda, A.**, 1974. High-Molecular Weight Azo Compounds. *Japan Kokai*, 74/17, 895, C.A. **81**, 92227c.
- [141] **George, M.H., Ward, J.R.**, 1973. Polymerization of Styrene in N-N-dimethylformamide. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2909.
- [142] **Ueda, A., Nagai, S.**, 1984. Synthesis of a Copolyamide Containing Scissile Azo Linkage in Its Main Chain. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1611 and 1783.
- [143] **Sheppard, C.S., MacLeay, R.E.** (to Pennwalt Corp.), U.S. Pat. 4, 101, 522 (Jul. 18, (1978), C.A. 90, 39595f (1979).
- [144] **Vollmert, B., Bolte, H.**, 1960. Preparation of Graft Polymers by azonitrile groups. *Macromol. Chem.*, **36**, 17.

- [145] **Kennedy, J.P. and Melby, E.G.**, 1974. Carbenium Ion Rearrangements in the Alkylation of Tertiary Halides With Trimethylaluminum. *Polym. Preprints*, **15**, 180.
- [146] **Kennedy, J.P. and Melby, E.G.**, 1975. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **13**, 29.
- [147] **Kennedy, J.P. and Kurian, J.**, 1990. Living Carbocationic Polymerization of p-Halostyrenes. II. Synthesis of poly(p-chlorostyrene)-b-Polytetrahydrofuran *Polym. Bull.*, **23**, 259.
- [148] **Webster, O.W., Hertler, W.R., Sogah, D.Y., Farnham, W.B. and Rajan Babu, T.V.** 1983. A New Concept for Addition Polymerization with Organosilicon Initiators. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706.
- [149] **Hertler, W.R., Sogah, D.Y., Webster, O.W. and Trost, B.M.**, 1984. *Macromolecules*, **17**, 1415.
- [150] **Dicker, I.B., Cohen, G.M., Farnham, W.B., Hertler, W.R., Laganis, E.D. and Sogah, D.Y.**, 1990. Oxyanions Catalyze Group-Transfer Polymerization to Give Living Polymers. *Macromolecules*, **23**, 4034.
- [151] **Müller, A.H.E.**, 1987. in “*Recent Advances in Anionic Polymerization*”, p.p. 205. T.E. Hogen-Esch and J. Smid, Eds. Elsevier, New York.
- [152] **Hatada, K., Kiyama, T., Fumikana, K., Onto, K. and Yuki, H.**, 1981. ACS Symp. Ser., 166, 327.
- [153] **Jenkins, A.D., Tsartolia, E., Walton, D.R.M., Jenkins, J.H., Kratochyl, P. and Stejskal, J.**, 1990. *Macromol. Chem.*, **191**, 2511.
- [154] **Ruth, W.G., Moore, C.G., Brittain, W.J., Si, J., and Kennedy, J.P.**, 1993. *Polymer Preprints*, **34 (1)**, 479.
- [155] Sumitomo Chemical co., Osaka, Japan, Ger. Offen., 200, 9066 (1971).
- [156] **Eastmond, G.C., Parr, K.J. and Woo, J.**, 1988. The Synthesis of Block Copolymers: 3. The Use of Functionalized Polystyrene as a Macroinitiator for Free-Radical Polymerization. *Polymer*, **29 (5)**, 950.
- [157] **Burgess, F.**, 1976. M.S. Thesis, University of St. Andrews.
- [158] **Galli, G., Chiellini, E., Yağcı, Y., Serhathi, I.E., Laus, M., Bignozzi, M.C. and Angeloni, A.S.**, 1993. Block Copolymers with Crystalline and Side-Chain Liquid Crystalline Blocks *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **14**, 185.
- [159] **Handa, S., and Tsubotawa, N.**, 1991. *Polym. Preprints*, **40**, 2567.
- [160] **Nicora, C., Borsini, G. and Ratti, L.**, 1966. Polymerization of Vinyl Chloride



by Tetraethyllead and Multivalent Metal Salts. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **4**, 151.

- [161] **Yağcı, Y., Menciloğlu, Y.Z., Baysal, B. and Gungor, A.**, 1989. Acrylonitrile Block Copolymers. I. Preparation of Polyacrylonitrile Containing Azo-linkage in the Main Chain by Anionic Insertion Polymerization *Polym. Bull.*, **21**, 259.
- [162] **Yağcı, Y., Önen, A.**, 1991. Bifunctional Initiators III. Photochemical Synthesis of Block Copolymers of Styrene and Methylmethacrylate with the Aid of Azo-benzoin Initiators *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A 28**, 129.
- [163] **Yağcı, Y., Schnabel, W.**, 1988. Light Induced Cationic Polymerization *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **13-14**, 161.
- [164] **Yağcı, Y., Schnabel, W.**, 1992. New Aspect on the Photoinitiated Free Radical Promoted Cationic Polymerization. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **60**, 133.
- [165] **Cai G. and Yan, D.**, 1987. Cationic Graft Copolymerization of Tetrahydrofuran with Partially  $\alpha$ -brominated Polystyrene. *Makromol. Chem.*, **188**, 1005.
- [166] **Ishikawa, S., Ishizu, K. and Fukutomi, T.**, 1986. *Polym. Bull.*, **16**, 223.
- [167] **Burges, F.J., Cunliffe, A.V., MacCallum, J.R. and Richards, D.H.**, 1977. Reaction to Effect the Transformation of Anionic Polymerization into Cationic Polymerization. 1. Synthesis and Reactivities of Anionically Generated Bromine Terminated Polymers. *Polymer*, **18**, 718.
- [168] **Burges, F.J., Cunliffe, A.V., MacCallum, J.R. and Richards, D.H.**, 1977 *Polymer*, **18**, 726.
- [169] **Burges, F.J., Cunliffe, A.V., Dawkins, J.V. and Richards, D.H.**, 1977. Reaction to Effect the Transformation of Anionic Polymerization into Cationic Polymerization. 3. Analysis of Block Copolymer Formation by Gel Permeation Chromatography. *Polymer*, **18**, 733.
- [170] **Morishima, Y., Tanaka, T. and Nozakura, S.**, 1981. Synthesis of Block Copolymers of 2-Methyl -2-oxazoline and aromatic Vinyl Complexes. *Polym. Bull.*, **5**, 19.
- [171] **Abadie, M.J.M., Schue, F., Souel, Th. and Richards, D.H.**, 1982. *Polymer*, **23**, 445.
- [172] **Cohen, P., Abadie, M.J.M., Schue, F. and Richards, D.H.**, 1982. *Polymer*, **23**, 1105.
- [173] **Nemes, S. and Kennedy, J.P.**, 1991. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A28**, 311-328.

- [174] **Reinitzer, F.**, 1888. *Montsch. Chem.*, **9**, 421.
- [175] **Preston, J.**, 1982. *Angew. Makromol. Chem.*, **1**, 109/110.
- [176] **Jackson W.J.**, 1980. Liquid Crystal Polymers. III. Preparation and Properties of Poly(ester amides) from p-hidroksi *Br. Polym. J.*, **12**, 154.
- [177] Du Pont US Patent 4, 93, 595 (1976).
- [178] **Jackson, W.J.; Kuhfuss, H.F.**, 1976. Liquid Crystal Polymers. I. Preparation and Properties of p-Hydroxybenzoic Acid Copolyesters. *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **14**, 2043.
- [179] **Finkelmann, H., Siol, H., Ringsdorf, H., Wendorff, J.H.**, 1978. Enantiotropic (Liquid Crystalline) Polymers: Synthesis and Models. *Makromol. Chem.*, **179**, 273.
- [180] **Pugh, C., Percec, V.**, 1988. Chemical Reactions on Polymers; Chapters 8,9. Benham, J.L., Kinstle, J.F., Eds.; Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 364, Washington, DC.
- [181] **McArdle, C.B.** Ed., 1989. Side Chain Liquid Crystal Polymers; Blackie: Glasgow.
- [182] **Percec, V.; Tomazos, D.**, 1992. Contemporary Topics in Polymer Science Vol.7; Salamone, J.C.; Riffle, J., Eds.; Plenum: New York.
- [183] **Gemmell, P.A.; Gray, G.W.; Lacey, D.; Alimoglu, A.K.; Ledwith, A.**, 1985. Polymers with rigid anisotropic side groups. 1. Side chain induced crystallinity in substituted biphenyl acrylates and methacrylates. *Polymer*, **26**, 615.
- [184] **Jackson, C.L. and Shaw, M.T.**, 1991. *Int. Mater. Rev.*, **36**, 165.
- [185] **Lambert, J.M., Yilgor, E., Wilkes, G.I. and McGrath. J.E.**, 1985. *ACS Polymer Preprints*, **26 (2)**, 275.
- [186] **Pugh, C. and Percec, V.**, 1986. Graft Copolymers Containing Thermotropic Side Chain Liquid-Crystalline Backbones. *ACS Polymer Preprints*, **27 (1)**, 367.
- [187] **Galli, C., Chiellini, E., Laus, M., Angeloni, A.S., Bignozzi, M.C., and Francescangeli, O.**, 1994. Synthesis and Thermotropic Properties of New Polyacrylates Containing Alkanoyl-Substituted Azobenzene Mesogens. *Mol. Crystal. Liq. Cryst.*, **254**, 429.
- [188] **Angeloni, A.S., Bignozzi, M.C., Laus, M., Chiellini, E., and Galli, C., Fanelli, E. B., Gallet** 1993. *Polymer Bull.*, **31**, 387.
- [189] **Radzilowski, L.H. and Stupp, S.I.**, 1994. Nanophase Separation in Monodisperse Rodcoil Diblock Polymers. *Macromolecules*, **27**, 7747.

- [190] Schulze, U., Reichelt, N. and Schmidt, H.W., 1997. Block Copolymers with Liquid-Crystalline Segments. *Macromol. Symp.*, **117**, 131.
- [191] Varshney, S.K., Jacobs, C., Hautekeer, J.P., Bayard, P., Jerome, R., Fayt, R. and Teyssie, P., 1991. Anionic Polymerization of Acrylic Monomers. 6. Synthesis, Characterization and Modification of Poly(methyl methacrylate)-Poly(tert-butyl acrylate) Di- and Triblock Copolymers. *Macromolecules*, **24**, 4997.
- [192] Beckmann, J., Auschra, C. and Stadler, R., 1994. "Ball at the Wall" A new Lamellar Multiphase Morphology in a Polystyrene-block-Polybutadiene-block-Poly(methyl methacrylate) Triblock Copolymer. *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **15**, 67.
- [193] Hahn, B., Wendorff, J.H., Portugal, M. and Ringsdorf, H., 1981. *Colloid Polym. Sci.*, **259**, 875.
- [194] Yamada, M., Iguchi, T., Hirao, A., Nakahama, S. and Watanabe, J., 1995. Synthesis of Side-Chain Liquid Crystalline Homopolymers and Block Copolymers with Well-Defined Structures by living Anionic Polymerization and Their Thermotropic Phase Behaviour. *Macromolecules*, **28**, 50.
- [195] Kodaira, T. and Mori, K., 1992. Block Copolymers of Narrow Molecular-Weight Distribution With a Side-Chain Liquid Crystalline Polymeric Block as One Component. *Macromol. Chem.*, **193**, 1331.
- [196] Laus, M., Bignozzi, M. C., Fagnani, M., Angeloni, A.S., Galli, G., Chiellini, E. and Francescangali, O., 1996. Liquid Crystalline Poly(vinylether)s and Block Copoly(vinyl ether)s by Living Cationic Polymerization. *Macromolecules*, **29**, 5111.
- [197] Galli, G., Chiellini, E., Laus, M., Bignozzi, M. C., Angeloni, A.S. and Francescangali, O., 1994. Synthesis and Thermal Behaviour of Liquid Crystalline Block Copolymers Containing Both Main-Chain and Side-Chain Mesomorphic Blocks. *Macromol. Chem.*, **195**, 2247.
- [198] Keller, A., Hikosaka, M., Rastogi, S., Toda, A., Barham, P.J. and Goldbeck-Wood, G., 1994. An Approach to the Formation and Growth of New Phases with Application to Polymer Crystallization: Effect of Finite Size, Metastability and Ostwald's Rule of Stages. *J. Mater. Sci.*, **29**, 2579.
- [199] Gottschalk, A. and Schmidt, H. W., 1993. *ACS Polymer Preprints*, **34** (2), 188.
- [200] Hefft, M. and Springer, J., 1992. Polymethacrylate Graft Copolymers with a Liquid-Crystalline Component. *Macromol. Chem.*, **193**, 329.
- [201] Gottschalk, A. and Schmidt, H. W., 1989. *Liq. Cryst.*, **5**, 1619.
- [202] Blankenhagel, M. and Springer, J., 1992. *Macromol. Chem.*, **193**, 3031.

- [203] **Sperling, L.H.**, 1981. "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Plenum, New York.
- [204] **Klempner, D., Sperling, L.H., Utracki, L.A.**, 1994. Eds., "Interpenetrating Polymer Networks", Adv. in. Chem. Series no. 239, ACS Books, Am. Chem.Soc., Washington DC.
- [205] **Sperling, L.H.**, 1981. Interpenetrating Polymer Networks and related Materials, Plenum Press, New York.
- [206] **Flory, P.J.**, 1953. "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y.
- [207] **Millar, J.R.**, 1960. Interpenetrating Polymer Networks Styrene-Divinyl Benzene Copolymers with Two and Three Interpenetrating Networks and Sulfonates. *J. Chem. Soc.*, 1311.
- [208] **Shibayama, K.**, 1962. *Kobunshi Kagaku* **19**, 219.
- [209] **Shibayama, K. and Suzuki, Y.**, 1966. Viscoelastic Properties of Multiple Network Polymers-Copolymers of Styrene and Divinylbenzene. *Kobunshi Kagaku* **23**, 24.
- [210] **Prez F., Goethals E.J.**, 1995. Compatibilizing Effect in Interpenetrating Polymer Networks. *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 903-914.
- [211] **Yağcı, Y., Kornowski, A. and Schnabel, W.**, 1992. N- Alkoxy Pyridinium and N- Alkoxy Quinolinium Salts as Initiators for Cationic Polymerization *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 1987.
- [212] **Böttcher, A., Hasebe, K., Hızal, G., Stellberg, P., Yağcı, Y. and Schnabel, W.**, 1989. *Polymer*, **22**, 2289.
- [213] **Yağcı, Y., Lukac, I. and Schnabel, W.**, 1993. Photosensitized Cationic Polymerization Using N-Ethoxy-2-methylpyridinium hexafluorophosphate *Polymer*, **34**, 1130.
- [214] **Kayaman, N., Önen, A., Yağcı, Y. and Schnabel, W.**, 1994. Photosensitized Free Radical Polymerization Using Pyridinium Salts *Polym. Bull.*, **32**, 589.
- [215] **Dawkins, J. V. and Maddoc, J.W.**, 1972. Jel Permeation Chromatography calibration procedures for linear polyethylene. *Polym. J.*, **4**, 87.
- [216] **Yağcı, Y., Hızal, G., Stellberg, P., Schnabel, W., Hasebe, K. and Böttcher, A.**, 1991. Initiation of Cationic Polymerization via Oxidation of Free Radicals Using Pyridinium Salts. *Polymer*, **32**, 2289.
- [217] **Yağcı, Y., Lukac, I. and Schnabel, W.**, 1993. Photosensitized Cationic Polymerization Using N-Ethoxy-2-methylpyridinium hexafluorophosphate *Polymer*, **34**, 1130.

- [218] **Hızal, G., Yağcı, Y. and Schnabel, W.**, 1994. Charge Transfer Complexes of Pyridinium Ions and Methyl and Methoxy Substituted Benzenes as Photoinitiators for the Cationic Polymerization of Cyclohexene Oxide and Related Compounds. *Polymer*, **35**, 2428.
- [219] **Bamford C.H., Ledwith A., and Yağcı, Y.**, 1978. Synthesis and Reactions of Polymers with Photoactive Terminal Group 2. New Azo- initiator for the Synthesis of Polymers with N-Acyldibenz Azepine Terminal Units *Polymer*, **19**, 354.
- [220] **Alimoglu, A.K., Ledwith, A. and Gemmell, P.A., Gray, G.W.**, 1984. Side chain induced crystallinity in substituted biphenyl acrylates and methacrylates, *Polymer*, **25**, 1342.
- [221] **Dubois, J.C., Decobert, G., Barny, P.**, 1986. Liquid crystalline side chain polymers derived from poly-acrylate, poly-methacrylate and poly- $\alpha$ -chloroacrylate. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **137**, 349-364.



## ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında İstanbul'da doğan Yeşim Hepuzer, 1987 yılında Erenköy Kız Lisesinden mezun oldu. 1988 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden 1992 yılında mezun oldu. 1995 yılında aynı üniversitede Yüksek Kimyager ünvanını aldı. Aynı yıl Doktora öğrencisi olarak kabul edildi. Yüksek lisans ve Doktora çalışması "TÜBİTAK-Bilim Adamı Yetiştirme Grubu"nun sağlamış olduğu öğrenim bursu ile desteklendi. 1998 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Organik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Yeşim Hepuzer'in şu ana kadar uluslararası dergilerde yayınlanmış 11 adet makalesi bulunmaktadır.

- [1] Hepuzer, Y., Bektaş, M., Denizligil, S., Önen, A. and Yağcı, Y., 1993. Preparation of polymers with azo linkage by using azo-benzoin initiators and their use in block copolymerization. *Macromol. Reports*, A30 (Suppl. 1&2), 111-115.
- [2] Yağcı, Y., Hepuzer, Y., Önen, A., Serhatlı, İ.E., Kubisa, P. and Biedron, T., 1994. Synthesis of polyepichlorohydrin with terminal benzoin groups by activated monomer polymerization. *Polym. Bull.*, 33, 411-416.
- [3] Hepuzer, Y., Yağcı, Y., Biedron, T., Kubisa, P., 1996. Photoinitiated free radical and promoted cationic polymerization by using polyepichlorohydrin with benzoin terminal groups. *Angew. Makromol. Chem.* 237, 163-171.
- [4] Hepuzer, Y., Serhatlı, İ.E. and Yağcı, Y., 1998. Synthesis of Polymethyl methacrylate with side chain block copolymers of tetrahydrofuran and methyl methacrylate. *Eurp. Polym. J.*, 34, 631-636.
- [5] Hepuzer, Y., Serhatlı, İ.E. and Yağcı, Y., 1997. New synthetic approach for the synthesis of liquid crystalline block and graft copolymers. *Turk. J. Chem.*, 21, 286-295.
- [6] Günersel, E., Hepuzer, Y. and Yağcı, Y., 1999. Bisacylphosphine Oxides as Bifunctional Photoinitiators for Block Copolymer Synthesis. *Angew. Makromol. Chem.* 264, 88-91.

- [8] **Yağcı, Y. and Hepuzer, Y.**, 1999. A novel light initiating system for cationic polymerization. *Macromolecules*, **32**, 6367-6370.
- [9] **Alkan, S., Toppare, L., Hepuzer, Y. and Yağcı, Y.**, 1999. Block copolymers of thiophene-capped poly(methyl methacrylate) with pyrrole. *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4218-4225.
- [10] **Alkan, S., Toppare, L., Yağcı, Y. and Hepuzer, Y.**, 1999. Immobilization of invertase in conducting thiophene-capped poly(methyl methacrylate) polypyrrol matrices. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **10**, 223-1235.
- [11] **Hepuzer, Y., Küçüktönbekici, U. and Yağcı, Y.**, 2000. Photoinitiation of cationic polymerization by using poly(methyl phenyl silane) in combination with addition-fragmentation agents. *J. Photochem. and Photobiology A: Chemistry*, **130**, 71-74.
- [12] **Serhatlı, I.E., Hepuzer, Y., Yağcı, Y., Chiellini, E. and Galli, G., Mishra, M.K., Nuyken, O., Winek, G.**, Design Synthesis and Thermal Behaviour of Liquid Crystalline Block Copolymers by Using Transformation Reactions. *Tailored Polymers & Application*, pp. 1-21 Eds., Y. Yağcı, M.K. Mishra, VSH Publisher,
- [13] **Giz, H. and Hepuzer, Y.**, 2000. Block Copolymer Synthesis and Chain Extension from TEMPO Terminated Chains Formed by Ultrasonic Chain Scission. *J. Appl. Polym. Sci.*, **77** (9), 1950-1953
- [14] **Özbek, H., Yildiz, S., Pekcan, Ö., Hepuzer, Y., Berker, A.N., Galli, G., Chiellini, E.**, Comparative Study of Liquid Crystalline Ordering in Monomers, Linear Polymers and Graft Copolymers via the Photon Transmission Technique, To be submitted.
- [15] **Hepuzer, Y., Serhatlı, I.E., Yagci, Y., Galli, G., Chiellini, E.** The Synthesis of Liquid Crystalline Copolymers with Block Copolymer. To be submitted.