

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ SİKLOHEKZEN OKSİT FONKSİYONLU
MAKROMONOMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KULLANIMI

DOKTORA TEZİ

Nasrettin GENLİ

Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Fizikokimya

HAZİRAN- 2010

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ SİKLOHEKZEN OKSİT FONKSİYONLU
MAKROMONOMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

Nasrettin GENLİ

(Enstitü No)

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Fizikokimya

Tez Danışmanları: Yrd. Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES

Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 18 Mayıs 2010

HAZİRAN- 2010

ÖNSÖZ

Çalışma sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanlarım Fırat Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın **Yrd. Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES** ve Harran Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın **Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ**'ye ve Fırat Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın **Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ**'ye en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca bize bu çalışmamızda maddi olarak destekte bulunan FÜBAP' a teşekkür ederim

Bana maddi ve manevi her türlü desteği veren Eşim **Tuba GENLİ** ve ailemin tüm fertlerine, en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Nasrettin GENLİ
ELAZIĞ- 2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	VIII
TOPLOLARIN LİSTESİ.....	X
SEMBOLLER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Fonksiyonel Polimerler	2
1.1.1. Fonksiyonel Polimerlerin Yapısı ve Özellikleri	3
1.1.2. Fonksiyonel Polimerlerin Kullanımı ve Avantajları.....	5
1.1.3. Fonksiyonel Polimerlerin Kullanılmasıyla Sağlanan Avantajlara Örnekler..	6
1.2. Makromonomerler.....	10
1.2.1. Stiril Grubu ihtiva Eden Makromonomerler.....	10
1.2.2. Metakril Grubu ihtiva Eden Makromonomerler.....	12
1.2.3. Diğer Vinil Grubları İhtiva Eden Makromonomerler.....	14
1.3. Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri (CRP).....	14
1.3.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP).....	16
1.3.1.1. ATRP’de Kullanılan Bileşikler.....	18
1.3.2. Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP).....	22
1.3.3. Tersinir Katılma-Bölünme Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT).....	25
1.4. Fotokimyasal Polimerizasyon.....	26
1.4.1. Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon.....	28
1.4.1.1. Klasik, Isısal ve Fotokimyasal Başlatıcılar.....	29
1.4.1.2. Fotopolimerizasyon Sisteminde Isısal ve Fotokimyasal Başlatıcılar.....	30
1.4.2. Fotokimyasal Radikalik Polimerizasyon.....	38
1.5. Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP).....	41

1.5.1.	Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) Mekanizması.....	42
1.6.	Kopolimerizasyon.....	42
1.6.1.	Kopolimerizasyon Çeşitleri.....	44
1.6.1.1.	İdeal kopolimerizasyon.....	44
1.6.1.2.	Seçenekli Kopolimerizasyon.....	44
1.6.1.3.	Blok Kopolimerizasyonu.....	45
1.6.1.4.	Graft (Aşı) Kopolimerizasyonu.....	46
2.	MATERYAL ve METOT.	49
2.1.	Materyal.....	49
2.1.1.	Kullanılan Araç ve Gereçler.....	49
2.1.2.	Monomerler.....	49
2.1.3.	Kullanılan Kimyasallar.....	50
2.1.4.	Kullanılan Cihazlar.....	51
2.2.	Metot.....	51
2.2.1.	Başlatıcıların Sentezi.....	52
2.2.1.1.	3-Siklohekzen-1-Metil-2-Bromopropanoat (CH-Br) Sentezi.....	52
2.2.1.2.	3-Siklohekzene-1,1-Diyldi(metilen) Bis(2-bromopropanoate) (Br-CH-Br) Sentezi.....	52
2.2.1.3.	4-4'- Azobis(4- Siyano-3-Siklohekzenilmetil pentanoate) (ACCHMP) Sentezi.....	53
2.2.2.	Atom Transfer Radikalik Polimerizasyon (ATRP) Yöntemiyle Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polisitirenlerin Sentezi.....	53
2.3.2.1.	Zincir Ucunda Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polisitiren (CH-PSt) Sentezi.....	53
2.2.2.2.	Zincir Ortasında Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polisitiren (PSt-CH-PSt) Sentezi.....	54
2.2.3.	Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) Yöntemi ile Zincir Ortasında Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH-PCL) Sentezi.....	54
2.2.4.	Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP) Yöntemiyle Zincir Uçunda Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polisitiren (PSt-CN-CH-CN-PSt) Sentezi.....	54
2.2.5.	Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP) Yöntemiyle Zincir Ucunda Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polimetilmetakrilat (CH -CN-PMMA) Sentezi.....	55
2.2.6.	Makromonomerlerin Sentezi.....	55
2.2.6.1.	Zincir Ucunda Siklohekzen oksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Polisitiren Makromonomerinin (CHO-PSt) Sentezi.....	55

2.2.6.2.	Zincir Ortasında Siklohekzen oksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Polisitiren Makromonomerinin (PSt-CHO-PSt) Sentezi.....	56
2.2.6.3.	Zincir Ortasında Siklohekzen oksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Poli(ϵ -kaprolakton) Makromonomerinin (PCL-CHO-PCL) Sentezi.....	56
2.2.6.4.	Zincir Ucunda Siklohekzen oksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Polisitiren Makromonomerinin (PSt-CN-CHO-CN-PSt) Sentezi.....	56
2.2.6.5.	Zincir Ucunda Siklohekzen oksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Polimetilmetakrilat Makromonomerinin (CHO-CN-PMMA) Sentezi.....	56
2.2.7.	Graft Kopolimerlerin Sentezi.....	57
3.	BULGULAR	58
3.1.	Başlatıcıların Sentezi ve Karakterizasyonu.....	58
3.2.	Atom Transfer Radikallik Polimerizasyon (ATRP) Yöntemiyle Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polistirenlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	63
3.2.1.	Zincir Ucunda Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polistiren (CH-PSt) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	63
3.2.2.	Zincir Ortasında Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polisitiren (PSt-CH-PSt) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	66
3.3.	Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) Yöntemi ile Zincir Ortasında Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL-CH-PCL) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	69
3.4.	Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP) Yöntemi ile Zincir Ortasında Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polistiren (PSt-CN-CH-CN-PSt) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	71
3.5.	Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP) Yöntemiyle Zincir Ucunda Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Poli(metil metakrilat) (CH-CN-PMMA) Sentezi.....	74
3.6.	Makromonomerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	77
3.6.1.	ATRP Yöntemiyle Elde Edilen CH-PSt Polimerinin Epoksidasyonu.....	77
3.6.2.	ATRP Yöntemiyle Elde Edilen PSt-CH-PSt Polimerinin Epoksidasyonu....	80
3.6.3.	ROP Yöntemi ile Elde Edilen PCL-CH-PCL Polimerinin Epoksidasyonu...	83
3.6.4.	SRP Yöntemiyle Elde Edilen PSt-CN-CH-CN-PSt Polimerinin Epoksidasyonu.....	87
3.6.5.	Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP) Yöntemiyle Elde Edilen CH-CN-PMMA Polimerinin Epoksidasyonu.....	90
3.7.	Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	92
3.7.1.	Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon Yöntemi ile Makromonomerlerin Homo Polimerizasyonu.....	92
3.7.2.	Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon Yöntemi ile Makromonomerlerin Siklohekzen Oksit (CHO) Monomeri Varlığında Kopolimerizasyonu.....	98
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	100
5.	ÖNERİLER	101
	KAYNAKLAR	102
	ÖZGEÇMİŞ	110

ÖZET

Bu tezde, atom transfer radikali polimerizasyon (ATRP) ve halka açılması polimerizasyonu (ROP) gibi kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri dışında geleneksel serbest radikalik polimerizasyon (SRP) ve fotopolimerizasyon yöntemleri de kullanıldı.

Bu tez çalışması dört aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada, yeni siklohekzen (CH) fonksiyonel grubuna sahip başlatıcılar sentezlenip karakterize edildi. İkinci aşamada, sentezlenen bu başlatıcılar ve bazı ticari olarak mevcut başlatıcılardan ATRP veya ROP veya geleneksel SRP yöntemleri kullanılarak zincir sonu ve/veya zincir ortasında siklohekzen fonksiyonel grubu taşıyan polimerler sentezlendi. Üçüncü aşamada, sentezlenen siklohekzen fonksiyonlu polimerlerin epoksidasyonu ile zincir sonu ve/veya zincir ortasında siklohekzen oksit (CHO) fonksiyonlu makromonomerler sentezlendi. Dördüncü ve son aşamada ise fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen makromonomerlerden graft kopolimerler sentezlendi. Sentezlenen tüm bileşikler karakterize edildi. Karakterizasyonlarda FT-IR, ¹H-NMR, GPC ve elementel analiz gibi teknikler kullanıldı.

Anahtar Kelimeler : Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP), Halka Açılması Polimerizasyon (ROP), Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP), Fonksiyonlu Polimer, Makromonomer, Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon, Graft Kopolimer.

SUMMARY

Synthesis, Characterization and Application of Novel Cyclohexene Oxide Functional Macromonomers

In this thesis, besides controlled/living polymerization methods such as atom transfer radical polymerization (ATRP) and ring opening polymerization (ROP), conventional free radical polymerization and photopolymerization methods have been used.

This study have been done in four steps. In the first step, novel cyclohexene (CH) functional initiators have been synthesized and characterized. In the second step, the initiators synthesized and some commercially available initiators have been used as initiators for ATRP or ROP or conventional free radical polymerization to obtain end- and/or mid-chain cyclohexene oxide functional polymers. In the third step, end- and/or mid-chain cyclohexene oxide functional macromonomers have been synthesized using epoxidation of obtained cyclohexene (CH) functional polymers. In the fourth and final step, graft copolymers have been obtained via photoinitiated cationic polymerization method by using synthesized macromonomers. All the structures of obtained compounds were determined. In the characterization, FT-IR, ¹H-NMR, GPC, and elemental analysis techniques were used.

Key Words : ATRP, ROP, Conventional Free Radical Polymerization (FRP), Functional Polymers, Macromonomer, Photoinitiated Cationic Polymerization, Graft Copolymer.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. ATRP, SFRP ve RAFT yöntemlerinin aktivasyon, deaktivasyon ve dönüşüm mekanizmaları.....	16
Şekil 1.2. a: Bipy; b: dTBipy; c: dHBipy; d: dNBipy; e: TMDA; f: PMDETA; g: HMTETA.....	21
Şekil 1.3. TEMPO'nun türevleri.....	23
Şekil 3.1. Siklohekzen fonksiyonlu ATRP başlatıcısının (CH-Br) ¹ H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 3.2. Siklohekzen fonksiyonlu ATRP başlatıcısı (CH-Br)'nin FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 3.3. Çift fonksiyonlu ATRP başlatıcısı (Br-CH-Br)'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	60
Şekil 3.4. Çift fonksiyonlu ATRP başlatıcısı (Br-CH-Br)'nin FT-IR spektrumu...	61
Şekil 3.5. ACCHMP başlatıcısının ¹ H-NMR spektrumu.....	62
Şekil 3.6. ACCHMP başlatıcısının FT-IR spektrumu.....	63
Şekil 3.7. CH-PSt polimeri ¹ H-NMR spektrumları.....	64
Şekil 3.8. CH-PSt polimeri (a) ve CHO-PSt makromonomerinin (b) FT-IR spektrumları.....	65
Şekil 3.9. PSt-CH-PSt polimeri ¹ H- NMR spektrumları.....	67
Şekil 3.10. PSt-CH-PSt polimeri (a) ve PSt-CHO-PSt makromonomeri (b) FT-IR spektrumları.....	68
Şekil 3.11. PCL-CH-PCL polimeri ¹ H-NMR spektrumları.....	70
Şekil 3.12. PCL-CH-PCL' nin FT-IR spektrumu.....	71
Şekil 3.13. PSt-CN-CH-CN-PSt polimeri ¹ H-NMR spektrumları.....	73
Şekil 3.14. PSt-CN-CH-CN-PSt polimeri (a) ve PSt-CN-CHO-CN-PSt makromonomeri (b)' nin FT-IR spektrumları.....	74
Şekil 3.15. CH-CN-PMMA polimeri ¹ H-NMR spektrumları.....	76
Şekil 3.16. CH-CN-PMMA polimeri (b) ve CHO-CN-PMMA makromonomeri (a)'nin FT-IR spektrumları.....	77
Şekil 3.17. CH-PSt polimeri (a) ve CHO-PSt Makromonomerinin (b) ¹ H-NMR spektrumları.....	79
Şekil 3.18. CHO-PSt makromonomeri (a) ve PSt-g-PCHO polimerinin (b) GPC garfikleri.....	80
Şekil 3.19. PSt-CH-PSt (a) polimeri ve PSt-CHO-PSt (b)'nin makromonomerinin ¹ H- NMR spektrumları.....	82
Şekil 3.20. PCL-CH-PCL polimeri (a), PCL-CHO-PCL makromonomeri (b) ¹ H-NMR spektrumları.....	85

Şekil 3.21. Zincir ortasında Siklohekzenoksit (CHO) fonksiyonlu Poli(ε-Kaprolakton) makromonomerin GPC grafiği.....	86
Şekil 3.22. PSt-CN-CH-CN-PSt polimeri (a) ve PSt-CN-CHO-CN-PSt makromonomeri (b)'nin ¹ H-NMR spektrumları.....	89
Şekil 3.23. CH-CN-PMMA polimeri (a) ve CHO-CN-PMMA makromonomeri (b)'nin ¹ H-NMR spektrumları.....	91
Şekil 3.24. PCHO-PCL graft kopolimerin ¹ H-NMR spektrumu.....	102
Şekil 3.25. PSt-CHO-PSt-CHO graft kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	102
Şekil 3.26. PCHO-CN-PSt-graft kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	103

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Stiril grubu ihtiva eden makromonomer.....	12
Tablo 1.2. Metakril grubu ihtiva eden makromonomer.....	13
Tablo 1.3. Vinil grubları ihtiva eden makromonomer.....	14
Tablo 1.4. ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar.....	20
Tablo 3.1. ATRP yöntemiyle zincir ucunda siklohekzen fonksiyonlu polistiren (CH-PSt)'nin farklı konsantrasyonlardaki sentezi.....	65
Tablo 3.2. ATRP yöntemiyle PSt-CH-PSt'nin farklı konsantrasyonlardaki sentezi.....	69
Tablo 3.3. Makromonomerlerin fotokimyasal katyonik homo polimerizasyon sonuçları.....	97
Tablo 3.4. Fotokimyasal katyonik yolla makromonomerlerin siklohekzen oksit (CHO) monomeri ile kopolimerizasyonu sonuçları	104

SEMBOLLER ve KISALTMALAR LİSTESİ

ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyon
ROP	: Halka Açılması Polimerizasyon
EO	: Etilen oksit
PEO	: Poli Etilen oksit
CRP	: Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri
SFRP	: Kararlı serbest radikal polimerizasyon
RAFT	: Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu
NMP	: Nitroksi ortamlı polimerleşme tekniği
Dk	: Dakika
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DTA	: Diferensiyel termal analiz
FB	: Fotobaşlatıcı
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
¹H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans
hν	: Işın
I	: Başlatıcı
M	: Monomer
MMA	: Metil metakrilat
M_n•	: Aktif polimer zinciri
M_w	: Kütlece ortalama molekül ağırlığı
nm	: Nanometre
NH₃	: Amonyak
PET	: Poli(etilen adipat)
ppm	: Milyonda bir
PVC	: Poli(vinil klorür)
R•	: Başlatıcı radikali
H.I.	: Heterojenlik indisi
PMDETA	: Pentametil dietilen etil amin
TMEDA	: Tetrametil etilen diamin

HMTETA	: 1,14,7,10,10-hekzametiltriethylentetraamin
TEMPO	: 2,2,6,6 tetrametil-1-piperidinoksi
EMP⁺PF₆⁻	: N-etoksi-2-metilpiridinyumhekzaflorofosfat
ETQ⁺	: N-etoksiisokinolinyum
EPP⁺	: N-etoksi-4-sionopiridinyum
DVB	: Divinil benzen
THF	: Tetra hidrofur
ε-CL	: Epsilon Kaprolaktone
CHO	: Siklohekzen oksit
DMF	: N-N'-Dimetilformamid
Ph₂I⁺ PF₆⁻	: Difenil İyodonyumhekzaflorofosfat
Et₃N	: Trietilamin
PCL	: Poli(ε- kaprolakton)
ACPC	: 4,4'-azobis(4-siyano-pentanoil klorür)
ACPA	: 4,4'-azobis(4-siyano-pentanoik asit)
ACCHMP	: 4-4'- Azobis(4- Siyano-3-Siklohekzenilmetil pentanoate)
CH-PS_t	: Zincir Uçunda Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polisitiren
PS_t-CH-PS_t	: Zincir Ortasında Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polisitiren
PCL-CH-PCL	: Zincir Ortasında Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Poli(ε- kaprolakton)
CH-CN-PMMA	: Zincir Uçunda Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Poli(metil metakrilat)
CHO-PS_t	: Zincir Ucunda Siklohekzen oksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Polistiren
PS_t-CHO-PS_t	: Zincir Ortasında Siklohekzenoksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Polistiren
PCL-CHO-PCL	: Zincir Ortasında Siklohekzenoksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Poli(ε-kaprolakton)
CHO-CN-PMMA	: Zincir Uçunda Siklohekzenoksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Polistiren
DMPA	: 2,2 dimetoksi-2 fenil asetofenon

1.GİRİŞ

Polimer kimyasında, yeni özelliklere sahip materyallerin tasarım ve sentezinin önemi gittikçe artmaktadır. Blok, aşı kopolimer ve yıldız polimerlerin sentezinde kullanılan uç fonksiyonlu polimerler son yıllarda araştırma konusu olmuştur. Önpolimer veya makromonomer olarak da adlandırılan bu polimerlerin zincir uçlarında polimerleşebilen aktif gruplar bulunur. Makromonomerler anyonik, katyonik ve radikal polimerizasyon gibi çeşitli yöntemler ile sentezlenebilir. Ayrıca polimer zincir uçlarının kimyasal modifikasyonu da makromonomer sentezinde kullanılan ayrı bir yöntemdir [1].

Makromonomer kavramı makromoleküler ve monomer kelimelerinin kısaltılmış şeklidir. Genellikle bir makromonomer ana zincir veya zincir ucunda polimerleşebilir bir grup içeren makromolekülü ifade etmektedir. Makromonomerlerde polimerleşebilir gruplar çoğu zaman stiril, (met)akril veya vinilester gibi bir vinil fonksiyonuna sahip olmakla birlikte, oksiran ve siklik imino eter gibi halka açılması polimerizasyonunda kullanılan fonksiyonel gruplar veya glikol ve dikarboksilat gibi basamaklı polimerizasyonda kullanılan çift fonksiyonlu gruplar olabilmektedir.

Polimerleşebilir fonksiyonel gruba sahip polimerlerin sentezi ile ilgili ilk çalışma 1958 yılında Bamford ve White tarafından yapılmıştır [2]. Takip eden yıllarda birkaç çalışma yapılmış [3-7] ise de, bu konuda ilk olarak, 1970'lerin ortalarında Milkovich ve Chiang polimer kimyasına yaptıkları çalışmalar sonucunda yeni bir kavram, makromonomer kavramı, getirdiler bu konuda patent aldılar [8]. Onlar anyonik yaşayan bir polimerin uç grubunu polimerleşebilir fonksiyonel gruplar içeren elektrofiller ile etkileştirerek değişik makromonomerler sentezlediler [9-10]. Bu çalışmalardan sonra makromonomerlere olan ilgi giderek artmış, bunların sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Stril fonksiyonel grubu ihtiva eden makromonomerler [11-14], met(akril) grubu ihtiva eden makromonomerler [15-19], etilen, propilen, vinil klorür ve vinil asetat gibi diğer vinil gruplarını ihtiva eden makromonomerler [20-23], halka açılması yöntemi ile polimerleşebilir grup ihtiva eden makromonomerler [20-25] ve diğer polimerleşebilir fonksiyonel gruplar ihtiva eden makromonomerler [26,27] in sentezi karakterizasyonu ve bir takım uygulamaları ile ilgili çalışmaları literatürde bulmak mümkündür.

Kontrollü polimerizasyon yöntemleri transfer ve sonlanma reaksiyonlarına uğramazlar [28]. Bu yöntemlerle elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımları dar olup özellikleri ise normal geleneksel polimerizasyondan elde edilen polimerlere göre daha iyi olabilmektedir. Kontrollü polimerizasyon yöntemleri ile fonksiyonlandırılmış polimerler diğer monomerlerle blok veya graft (aşı) kopolimere dönüştürülebilirler. Bu anlayış birçok yeni malzemenin, tarak, dentrik, yıldız, rastgele periyodik ve aşırı kopolimeri gibi yeni topoloji ve kompozisyonda elde edilmesine olanak sağlar [29]. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon(ATRP) [30-32] ve Halka Açılması Polimerizasyon (ROP) [26-34] kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden en çok uygulananlarıdır. Bu yöntemlerle değişik makromoleküller tasarımlar gerçekleştirilmiştir.

Fotopolimerizasyon ışık altında bir başlatıcının serbest radikal veya katyonik tanecikler oluşturmasıyla başlar. Isısal ve fotokimyasal olarak onyüm tuzları varlığında gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonlar kaplama, baskı mürekkebi gibi endüstriyel uygulamalarından ve resist teknolojisindeki kullanımlarından dolayı büyük öneme sahiptirler [35,36]. Diaril iyodonyum, triaril süfonyum, N-alkoksi pridinyum tuzları siklik eter ve alkil vinil eterlerin foto uyarılmış katyonik polimerizasyounuda etkin bir şekilde kullanılmaktadır[35-39].

Birçok özelliği bir arada bulunduran yeni polimerik malzemelere (blok ve graft kopolimerler) olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Literatürde graft kopolimerlerin sentezi ile ilgi birkaç metot bilinmektedir; bunlardan biri, bir polimerin kendisinin başlatıcı olarak kullanılarak farklı bir monomer varlığında değişik metotlarla polimerleştirilmesi, diğeri ise yaşayan bir polimerin başka bir polimer varlığında deaktive edilmesidir. Yalnız bu yöntemlerle elde edilen graft kopolimerlerde yapıyı iyi tanımlamak ve kontrol etmek çok zordur [40]. Bunların yerine polimerleşebilir fonksiyonel grup veya gruplara sahip makromonomerlerden yararlanılmaktadır. Bu metot oldukça kullanışlı ve istenilen topolojide yeni malzemelerin sentezine de uygundur.

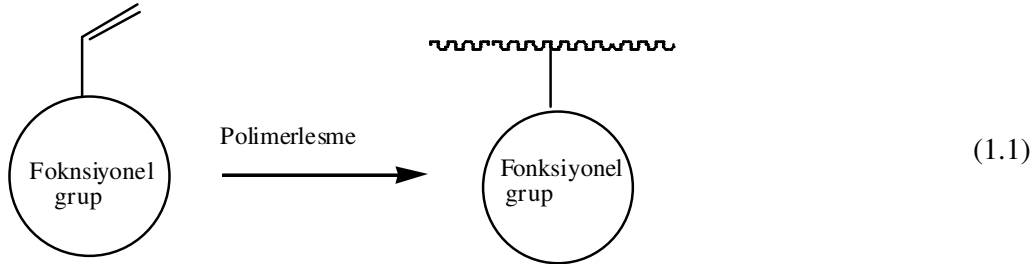
1.1. Fonksiyonel Polimerler

1960'lı yılların ortalarına kadar teknolojik uygulamalar için istenen özelliklerde malzeme elde etmek amacıyla yeni tip polimerlerin sentezlenmesi esas polimer araştırmalarının temelini oluşturuyordu. Ancak bundan sonraki yıllarda bilinen reaksiyonlar yardımıyla, genel prensipleri kullanarak yeni polimerler elde etmek bilimsel yönden yenilik getirmekten çok rutin işlemlerin tekrarından ibaret kalıyordu. Bu nedenle

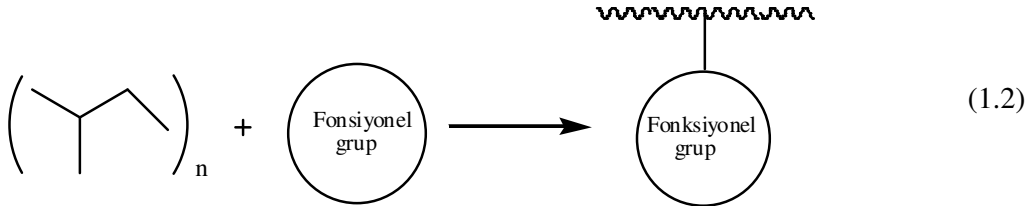
bu alandaki araştırmaların çoğu yeni tip uygulama alanları sağlayacak doğrultuda yönelmiş bulunmektedir. Bu bakımdan değişik fonksiyonel grupları taşıyan polimerlerin sentezlenmesi ve bunların küçük molekül ağırlıklı analoglarının verdiği reaksiyonlarda kullanılması önem kazanmıştır. Bu yöndeki çalışmalar polimer kimyasının bir kolu olarak fonksiyonel polimerlerinin doğmasına yol açmıştır. Fonksiyonel polimerlerinin doğum tarihi Merrifield'in hiçbir çözücüde çözünmeyen çapraz bağlı polimer üzerinde peptit sentezini ortaya koyan çalışmasının yayınladığı 1963 yılı olarak kabul edilir. İlk başta fazla ilgi çekmeyen bu çalışma 1970' li yıllardan itibaren gittikçe artan ölçüde ilgi görmüş ve bu yöndeki araştırmaların artmasına yol açmıştır.

Fonksiyonel polimerlerin sentezi için iki ana yöntem vardır.

1)Fonksiyonel grup taşıyan bir monomerin polimerleştirilmesi



2)Bilinen bir polimere kimyasal reaksiyonla fonksiyonel grup bağlamak



1.1.1. Fonksiyonel Polimerlerin Yapısı ve özellikleri

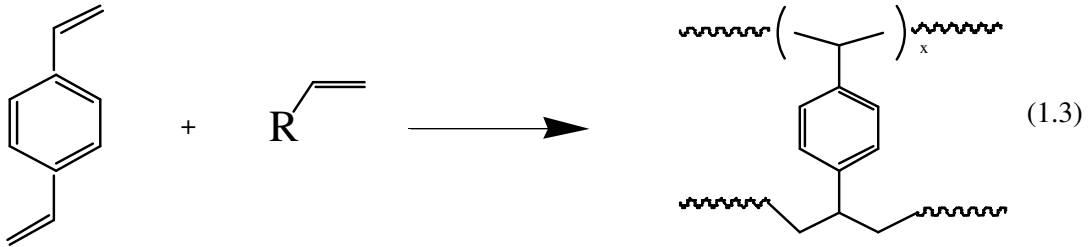
Yeniden hatırlarsak, fonksiyonel polimerler, yapısına kimyasal bağla bağlı fonksiyonel grup ya da grupları taşıyan sentetik makro moleküllerdir. Bu fonksiyonel gruplar, reaktif olarak, katalizör olarak, faz tranfer ajanı olarak, koruyucu grup olarak vs... işlev yaparlar. Bu amaçla kullanılan polimerler ya çözünebilen lineer polimerlerdir, ya da reçine adı verilen ve hiçbir çözücüde çözünmeyen çapraz bağlı(cross-linked) polimerlerdir. Bu polimerler genel olarak ister çözünebilen lineer polimer olsun ister reçine olsun kullandıkları reaksiyon ortamındaki küçük molekül ağırlıklı maddelerden kolayca ayrışabilme özelliğine sahiptir. Bu zellik fonksiyonel polimerlerin küçük ağırlıklı analoglarına göre daha çok tercih edilmelerini sağlar. Reaksiyon ortamından kolay

ayrılabilme özelliği yönünden çözünmezlikleri nedeniyle reçine tipinde olanlar daha çok tercih edilmektedirler. Reaktanların çözünmeyen reçine içine difüzyonunun yavaş olmasına, katı reçine ile sıvı fazdaki reaktanların reaksiyonu heterojen olduğu için faz transfer ajanı kullanılmasını gerektirmesine rağmen reçine tipinde olan fonksiyonel polimerler daha çok uygulama alanı bulmaktadırlar. Bu nedenle fonksiyonel polimer alanında kullanılan polimerlerin çoğu reçine tipindeki polimerlerdir ki bunların kullanıldığı reaksiyonlara ‘solid – faz reaksiyonları’ denir. Bu ad fonksiyonel polimerlerle yapılan kimyasal reaksiyonlara verilen ‘polymer – supported reactions’ la çoğu kez eş anlamında kullanılmaktadır.

Reçineler üç ana tiptir.

- 1) Mikro gözenekli (microporous) veya jel tipi reçineler
- 2) Makro gözenekli (macroporous) reçineler
- 3) Makro retiküler reçineler

Mikroporous reçineler çoğunlukla vinil yada difonksiyonel vinil komonomerlerden solventsiz ortamda hazırlanır. Çapraz bağlayıcı olarak % 1 - %8 arasında divinil benzen içerirler.



Divinil benzen + vinil monomer → (cross-linked) çapraz bağlı polimer

Burada R, alkil, aril veya halojenveya bir başka substitüent olabilir.

X: Çapraz bağlanma miktarını gösterir.

Mikroporous reçinelerin en önemli özelliği, solvente bağlı olarak şişmeleridir. Düşük çapraz bağ içerenler (> % 1), düşük mekanik stabiliteye sahiptirler. Yüksek oranda çapraz bağ içerenlerin mekanik stabiliteleri iyi olmakla beraber, solventin difüzlenme hızı daha yavaştır. Bu iki özelliğin optimum şartlarda bir araya getirilmesi amaçlandığından %2 çapraz bağ içerenler tercih olunmaktadır. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan ticari divinil benzen (DVB), % 50-60 arasında divinil grubu içerir ki bunun % 33’ ü para izomeri % 66’ si meta izomeridir. Geri kalan % 35-45 ise mono fonksiyonel etil vinil benzendir. Bu nedenle pratikte % 2’ lik bir çapraz bağlanma oranı elde edilmek istendiğinde, ticari divinil benzenden yaklaşık % 4 oranında kullanmak gerekir.

Macroporous reçineler ise % 10- % 20 arasında çapraz bağ içerirler. Hem monomeri, hem de polimeri çözen inert bir solvent içinde hazırlanırlar. Solvent uzaklaştırıldığında yapıları micropous reçinelerinkini andırır. Yani matrix kuru halde micropous reçinelerde olduğu hale döner. Solventle şişme halinde macropous özellik kazanırlar.

Macro reticular reçineler ise % 10- % 60 arasında çapraz bağ içerirler. Mekanik dirençleri yüksektir. Ancak rigid olduklarından solventle şişme özellikleri yoktur. Yani gözenek hacimlere sahiptir. Bu tip polimerlerde solvent seçimi soz konusu değildir. Bu sebeple kromotoğrafi kolonlarında dolgu malzemesi olarak kullanılırlar. Ancak bunlar kırılğan yapıya sahiptirler. Bu üç tip reçineden hangisinin kullanılacağı istenilen amaca bağlıdır.

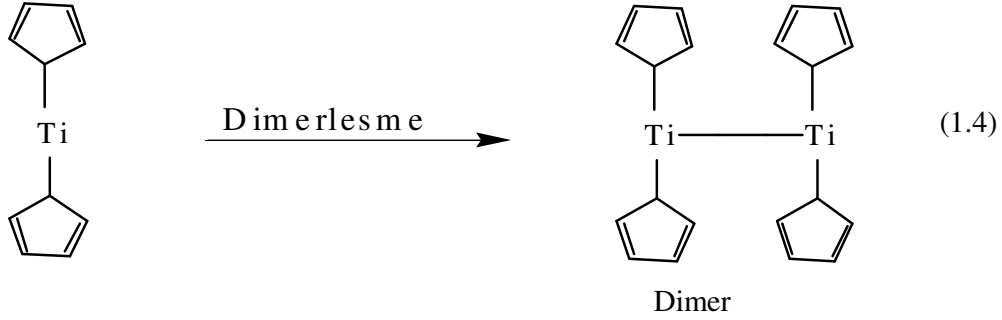
1.1.2. Fonksiyonel Polimerlerin Kullanımı ve Avantajları

Fonksiyonel polimerler, polimerik yapının fiziksel özellikleriyle fonksiyonel grupların kimyasal özelliğini bir arada taşıyan maddelerdir. Bu bakımdan bunların kullanım yerleri taşıdığı fonksiyonel gruba ve polimer zincirlerinin yapısına göre değişiklikler gösterir. Yakın zamanlara kadar polimerlerin reaktivitelerinin monomerik analoglarına oranla daha az olduğu zannediliyordu. Ancak özellikle çözünebilen polimerler üzerinde yapılan denemelerde reaksiyon hızlarının solvante bağlı olduğu , bu nedeninin farklı solventlerin polimer yapısına difüzyonlarının farklı oluşlarından ileri geldiği ortaya çıktı. Difüzyon hızlarındaki fark göz önüne alındığında polimerik fonksiyonel gruplarının reaktivitesinin monomerinkile aynı olduğu anlaşıldı. Sonuç olarak polimerik fonksiyonel gruplarının monomerik analoglarınınki ile aynı olduğu polimerdeki yavaş reaksiyonun solventin, dolayısıyla küçük mleküllü reaktiflerinin difüzyon hızlarındaki yavaşlıktan ileri geldiği söylenebilir. Fonksiyonel polimerlerin çok sayıda uygulama alanı ortaya çıkmaktadır. En önemli kullanım alanları ise; reaktif yada katalizör taşıyıcı olarak, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde işlem basitleştirici olarak diye özetlenebilir. Bütün bu uygulama alanlarında polimerleri üstün kılan şey bunların çoğu solventlerde çözünmedikleri için reaksiyon ortamından kantitatif olarak ayrılabilmeleridir. Reaksiyon ortamından kolay ayrılabilme özelliği reçine tipi polimerlerde daha kesindir. Çünkü çapraz bağ içerdikleri için reçineler hiçbir çözücüde çözünmezler. Dolayısıyla reçine ile yapılan reaksiyonlarda reaksiyon sonunda üzerinde reaksiyon yapılan reçinenin ortamdaki ayrılması basit bir süzme işleminden ibarettir. Bu nedenle uygulamada kullanılan fonksiyonel

polimerlerin hemen hemen tamamı reçine tipindedir. Reçinelerin arasında da en çok tercih olunanı macropous reçineleridir.

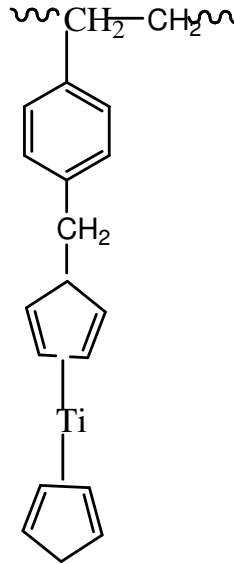
1.1.3. Fonksiyonel Polimerlerin Kullanılmasıyla Sağlanan Avantajlara Örnekler

Örneğin titanosen bir hidrojenasyon katalizörüdür. Ancak ne varki bu madde önemli ölçüde dimerleşmeye uğrayarak deaktive olur. (Aktivitesini kaybeder)



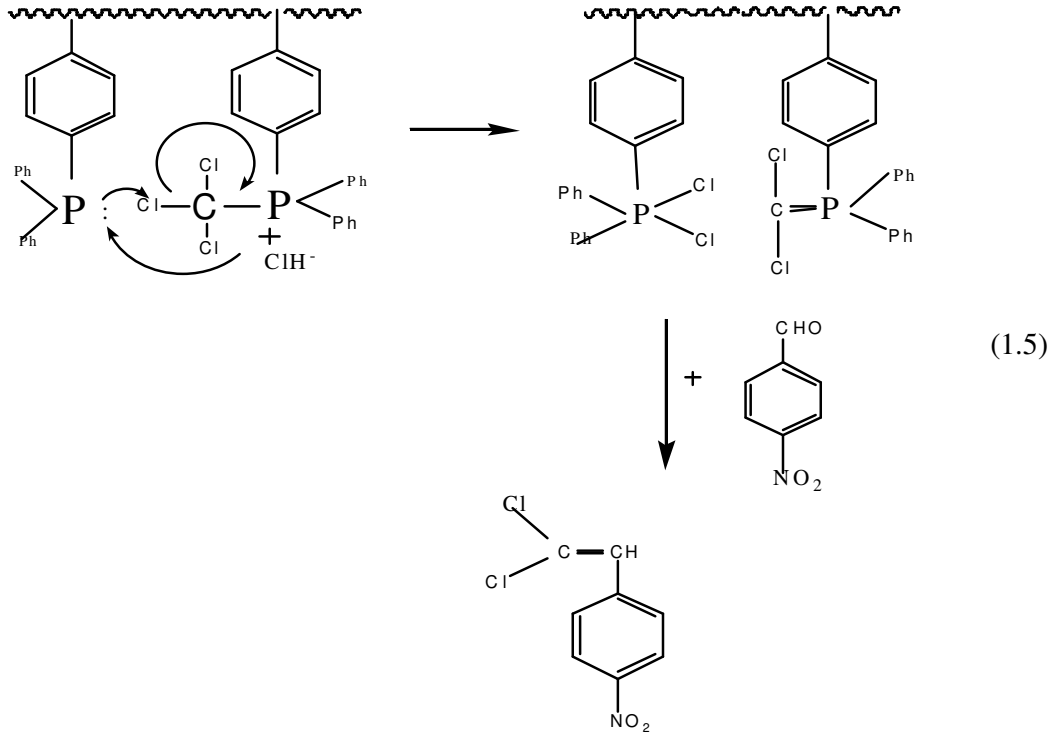
Oysa titanosenin polimere bağlanmış hali de bir hidrojenasyon katalizörüdür. Gram başına 0.14 mmol titanyum içeren %20 çapraz bağlı polistren reçine 120 misli daha uzun süren reaktiviteye sahiptir [41]. Bu özellik polimer zincirine uzak aralıklarla bağlanmış titanosen gruplarının dimerleşmeyecek kadar uzak mesafede bulunmalarıdır.

Bir başka örnek polimere bağlı fosfin gruplarının CCl_4 veya CBr_4 varlığında,

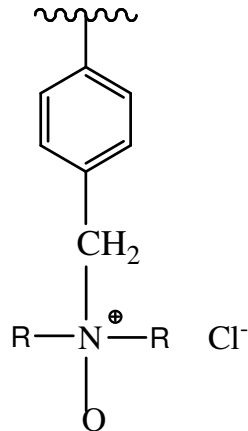


Polimerik titanosen katalizörü etkileşmesi ile alditlerin dikloro veya dibromo olefinlere dönüşmesidir [42]. Solvent olarak H_2CCl_4 veya H_2CBr_4 kullanılır.

Burada CCl_4 önce trifenil fosfin gruplarından biriyle etkileşerek triklormetil fosfinyum klorür meydana getirir. Bu grup yakınındaki bir başka trifenil fosfin grubu ile etkileşerek, tri aril fosfin diklorür ve diklor metilenyxlid gruplarını meydana getirir.

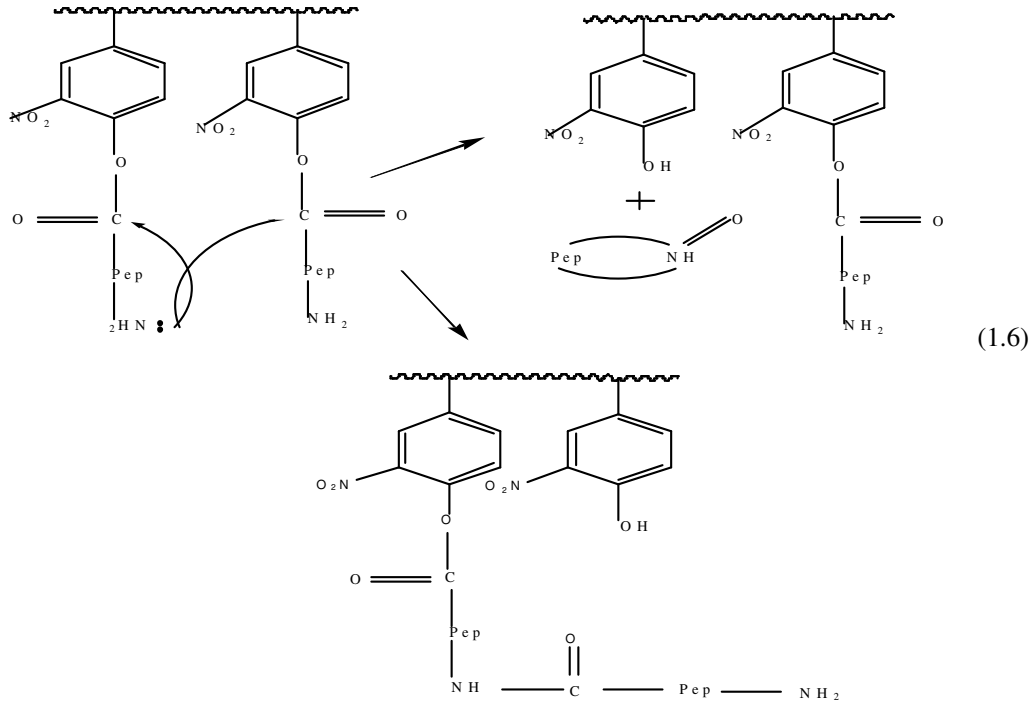


Reaksiyon verimi 3 mmol/g fosfin grubu içeren % 1 cross-linked polistren ve (2.5 mmol fosfin/ mmol aldehit) 1.1mmol CCl_4 / mmol aldehit halinde diklorometen çözücünde % 98 dir. Çapraz bağlanma derecesi artıkça reaksiyon verimi düşer ve % 37 çapraz bağlanma halinde ise pratikçe sıfır olur. Fonksiyonel polimerlerin kullanılmasıyla ilgili daha eski bir örnek kuarter amin grubu içeren polistiren reçinenin endüstriyel ölçüde iyon değiştirici olarak kullanılmasıdır.



İyon değiştirici reçine

Bu reçine özellikle evre kirliliğine yol açan zarralı anyonların kolayca ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılır. Rejenere edilebilirliği ve uzun süre dayanması nedeniyle başka tip iyon değiştiricilerden daha fazla kullanışlıdır.



Bir başka polimer üzerindeki reaksiyon rneği; şemada görülen polimerin siklik tetra peptitleri vermesidir. Ana rn siklik tetra peptittir [43].

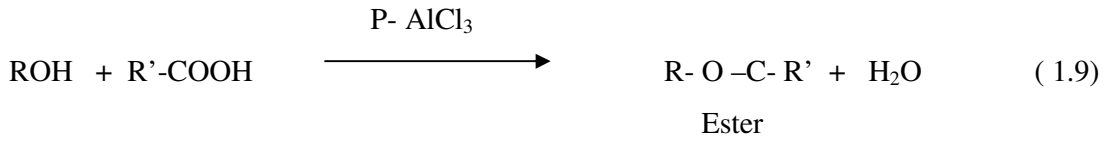
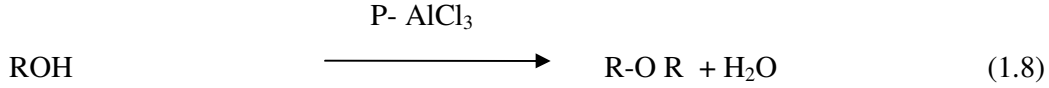
Foksiyonel polimerlerin kullanımı ve avantajları ile ilgili örnekleri çoğaltmak mümkündür. Bunların kullanılmasıyla elde edilecek avantajları kısaca şu şekilde özetleyebiliriz.

- 1) Reaktif olarak kullanıldıklarında, monomerik analoglarına kıyasla yapıya bağlı olarak seçimli reaksiyon verebilirler. Makrosiklik peptit sentezinde olduğu gibi, monomerik reaktifler takdirinde polipeptit elde edildiği halde, polimer üzerinde yapılan reaksiyon makrosiklik bileşik vermektedir.
- 2) Reaktif grup taşıyıcı polimerin reçine olması halinde reçine çözünmediğinden reaksiyon sonunda ortamdan basit bir süzme işlemiyle kantitatif olarak uzaklaştırılabilir. Bu zellik kimyacının en önemli problemlerinden biri olan ayırma ve saflaştırma işleminde çok önemli bir kolaylık sağlar.

- 3) Katalizör taşıyıcı polimerler takdirinde ise katalizörün deaktif olmaması, uzun süre kullanılabilmesi avantajı vardır.
- 4) Monomerik analogların kokulu, zehirli ve tahriş edici olduğu reaksiyonlarda bunların polimerik yapıda olanlarını kullanmakla bu tehlikeli özellikler ortadan kaldırılmış olur. Örneğin önemli bir dehidratasyon ajanı olan AlCl_3 havadan derhal nem kaparak batıcı kokulu HCl gazı dumanları çıkarır.



Bu sebeple AlCl_3 'ün saklanması ve reaksiyonlarda kullanılması özel dikkat ve kuru şartlar gerektirir. Oysa çapraz bağlı polistiren reçine içine dispers edilmiş AlCl_3 ise hava neminden etkilenmez ve kullanılmasında özel dikkat gerektirmez [44].



Bu reçine solvent etkisiyle şiştiğinde AlCl_3 bilinen fonksiyonu gösterir. Kuru halde reçine toksik özelliğini kaybeder.

Bütün bu avantajlar fonksiyonel polimerleri cazip hale getirmektedir. Öyle ki bazı yazarlar fonksiyonel polimerlerin yakın gelecekte endüstride uygulama alanlarını bulacağını, belki de kimya endüstrisinin pek çok alanda değişikliğe uğrayacağını ileri sürmektedirler [45].

Fonksiyonel Polimer Kullanımında Dezavantajlar:

- 1) Fonksiyonel polimerler bazı hallerde aynı zincirde veya farklı zincirler arasında bulunan grupların etkisiyle yan reaksiyonlar verebilmektedir. Çapraz bağlanma oranının değiştirilmesi ve fonksiyonel grup yüzdesinin ayarlanması dışında bunları önlemek mümkün değildir. Bu taktirde polimerik reaktif kullanılamaz.
- 2) İkinci önemli dezavantaj difüzyon hızının yavaş olduğu çözücülerde reaksiyon hızının yavaş olmasıdır. Bu olumsuzluk kullanılarak küçük molekül ağırlıklı reaktif konsantrasyonu artırılarak azaltılabilir veya önenebilir. Bundan başka polimerik

supportlar henüz endüstriyel ölçülerdeki kapasitelerde kullanılmamaktadır. Bunun nedeni polimerik taşıyıcının bugünkü şartlarda pahalıya mal olmasıdır. Ancak bu yalnızca ilk yatırım masraflarının yüksek olması demektir. İşletme masraflarının az olması ise bunları cazip kılmaktadır.

Bir diğer olumsuz yanı polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmaya yol açan reaksiyonların olabilmesidir.

1.2. Makromonomerler

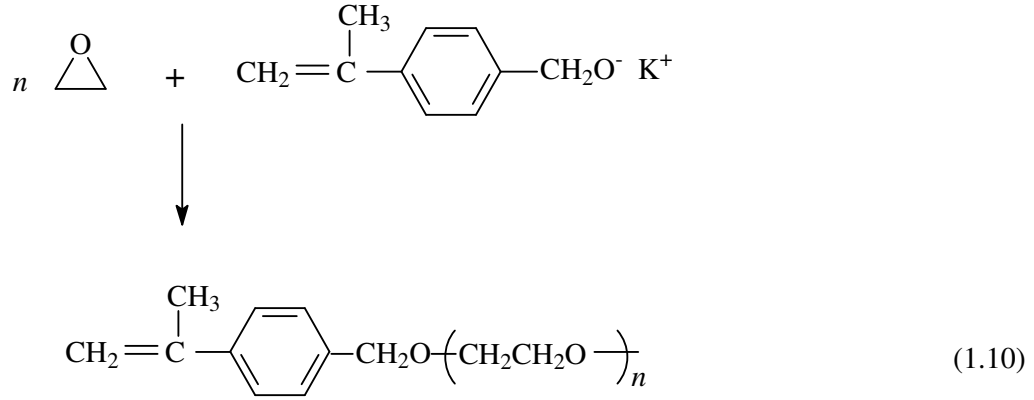
Makromonomer kavramı makromoleküler ve monomer kelimelerinin kısaltılmış şeklidir. Genellikle bir makromonomer ana zincir veya zincir ucunda polimerleşebilir bir grup içeren makromolekülü ifade etmektedir. Genel olarak makromonomerlerin sentezinde dört farklı yöntem kullanılmaktadır.

1. Polimerleşebilir bir grup ihtiva eden bir reaktifin başlatıcı olarak kullanılması (Başlama metodu)
2. Yaşayan bir polimerin polimerleşebilir grup ihtiva eden bir reaktifle sonlandırılması (Sonlanma metodu)
3. α -fonksiyonel bir polimerin polimerleşebilir reaktiflerle reaksiyonu (2- basamak sentezi)
4. Bis- doymamış bir bileşiğin poli katılma tepkimesinde bir reaktif olarak kullanılması

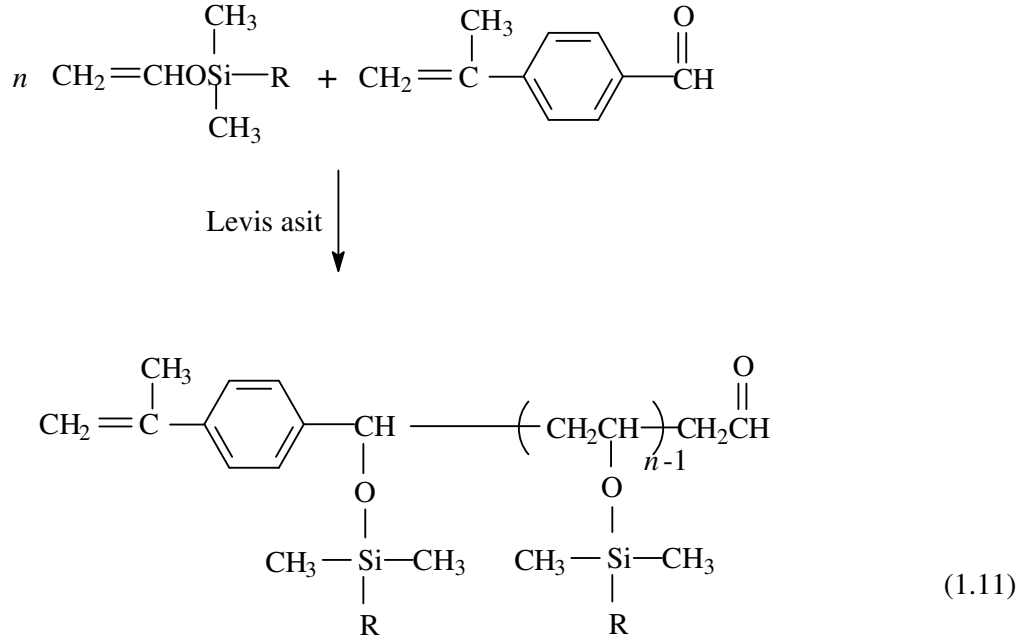
Bu bölümde makromonomerlerin sentezleri polimerleşebilir gruplar dikkate alınarak bir sınıflandırma yapılmıştır.

1.2.1. Stilil Grubu ihtiva Eden Makromonomerler

Stiril yada α -metilstilil gruba sahip bileşimler stilil tipi makromonomerlerin sentezi için bir başlatıcı olarak kullanılmaktadırlar. Etilen oksitin (EO) polimerizasyonu potasyum p-izopropenilbenziloksit başlatıcısı ile poli(etilen oksit) makromonomeri elde edildi [46]. Reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



Diğer bir stiril grubu ihtiva eden poli(sily vinil eter) makromonomerin reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [47] .



Stiril grubu ihtiva eden bazı makromonomerlerin formül ve isimleri listesi aşağıda tablo1.1’de gösterilmiştir.

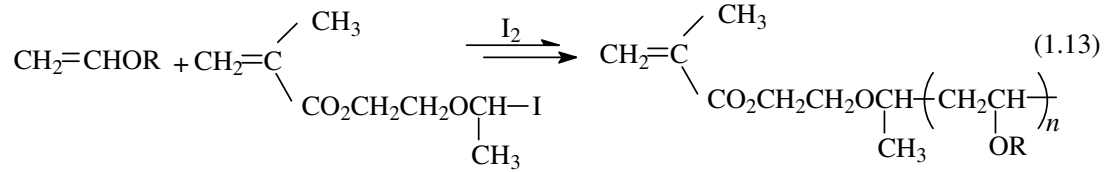
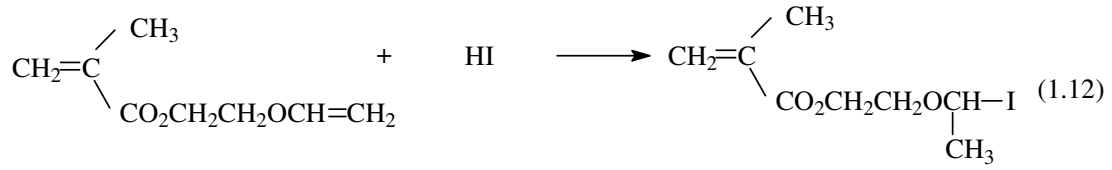
Tablo 1.1. Stiril grubu ihtiva eden makromonomer

Stiril Grubu İhtiva Eden Makromonomer	Referans
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\left(\text{COCHNH}\right)_n\text{H}$ Poli(amino asit) makromonomer	[48]
$\sim\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}^-(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{X})\text{M}^+$ poli (vinilbenzil) klörür makromonomer (X: Cl,Br)	[49]
$\sim\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ Poli(izopropenilbenzil) makromonomer	[50]
$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right)_{3n}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ poli(silooksana) makromonomer	[51]

1.2.2. Metakril Grubu ihtiva Eden Makromonomerler

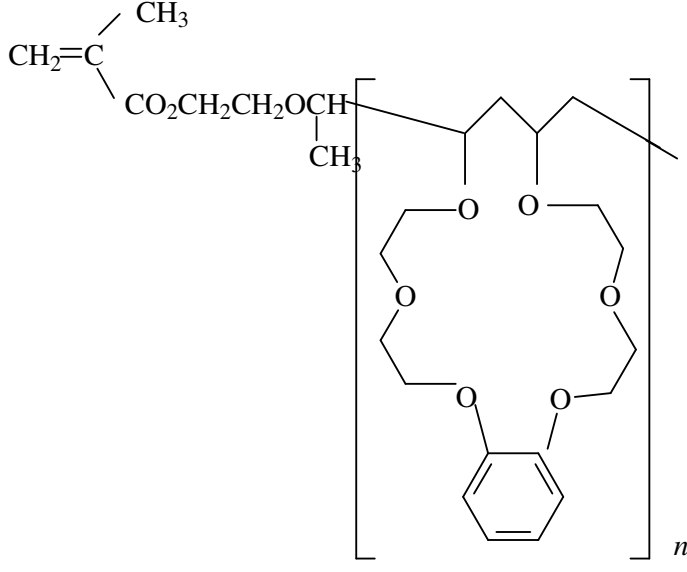
Metakrilol hekzafloroantimonate kullanılarak metkrilol klorür ve gümüş hekzafloroantimonate varlığında metakril tipi makromonomerler elde edilmektedir [52].

Poli(vinil eter) makromonomerinin reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [53].



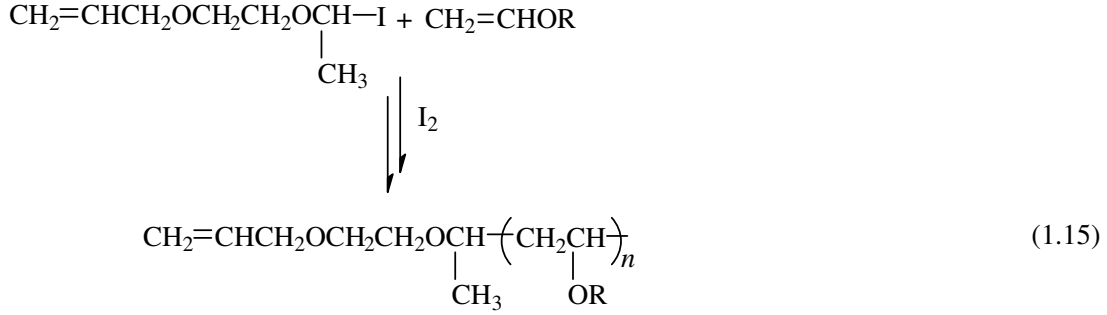
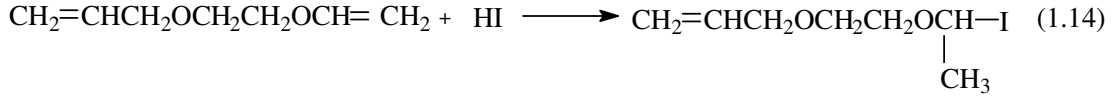
Diğer metakril grubu ihtiva eden makromonomerlerin isimleri ve formülleri aşağıda gösterilmiştir.

Tablo 1.2. Metakril grubu ihtiva eden makromonomer

Metakril Grubu İhtiva Eden Makromonomer	Referans
 Poli(benzo-19-crown-6) metakril gruplu makromonomer	[55]
$\text{CCl}_3-(\text{CH}_2-\text{CRCl})_n\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{O}_2\text{CCH}=\text{CH}_2$ Metakril tipi poli(CV) makromonomeri	[56]

1.2.3. Diğer Vinil Grubları İhtiva Eden Makromonomerler

Alil eter tipi makromonomeri reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [56].



Aşağıda diğer vinil gruba sahip makromonomerlerin formülleri ve isimleri gösterilmiştir.

Tablo 1.3. Vinil grubları ihtiva eden makromonomer

Vinil Grubları İhtiva Eden Makromonomer	Referans
$\text{CH}_3\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\right)_n\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Vinil silane tipi makromonomeri	[57]
$\text{Br}\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\right)_n\text{CH}_2-\text{C}=\underset{\text{CO}_2\text{CH}_3}{\text{CH}_2}$ Poli(MMA) makromonomeri	[58]

1.3 Kontrollü Polimerizasyon Yöntemleri (CRP)

Son on yılda, kontrollü/ yaşayan radikal polimerizasyonunun gelişimi (CRP) sadece tahmin edilebilir polimerizasyon derecesine ve dar molekül ağırlık dağılımına (düşük

polidispersite, M_w/M_n) sahip kopolimerlerin değil aynı zamanda yüksek fonksiyonlu ve istenilen mikroyapılı kopolimerlerin sentezine olanak sağlamıştır [59, 60]

Radikal polimerizasyon yöntemi, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasında önemli bir metottur. Çünkü bu yöntem birçok vinil monomeri için ılıman reaksiyon koşulları altında kullanılır. Bu reaksiyon, oksijenin olmadığı suyun kullanılabilirdiği geniş bir sıcaklık aralığına sahiptir ($-20\text{ }^{\circ}\text{C} - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ayrıca birçok monomer kolayca radikale dönüşüp yardımcı monomerlerle kopolimerleşebilirler. Geleneksel radikal polimerizasyonun dezavantajı, polimerizasyon derecesinin, polidispersitenin, sonlanmış grubun, zincir yapısının ve oluşan yapının kontrollü olmamasıdır. Yaşayan polimerizasyon tekniği, aşı ve blok kopolimer, yıldız polimer, fonksiyonel uç gruplu polimer, makrobaşılatıcı ve makromonomerler hazırlamaya imkân sağlar. Geçmiş yıllarda kontrolü zor olan birçok yaşayan polimerizasyon tekniği geliştirilmiştir. Yaşayan polimerizasyon ile HI / I_2 veya ZnI_2 kullanarak alkil vinil eterlerin polimerizasyonu Higashimura tarafından gerçekleştirilmiştir [61].

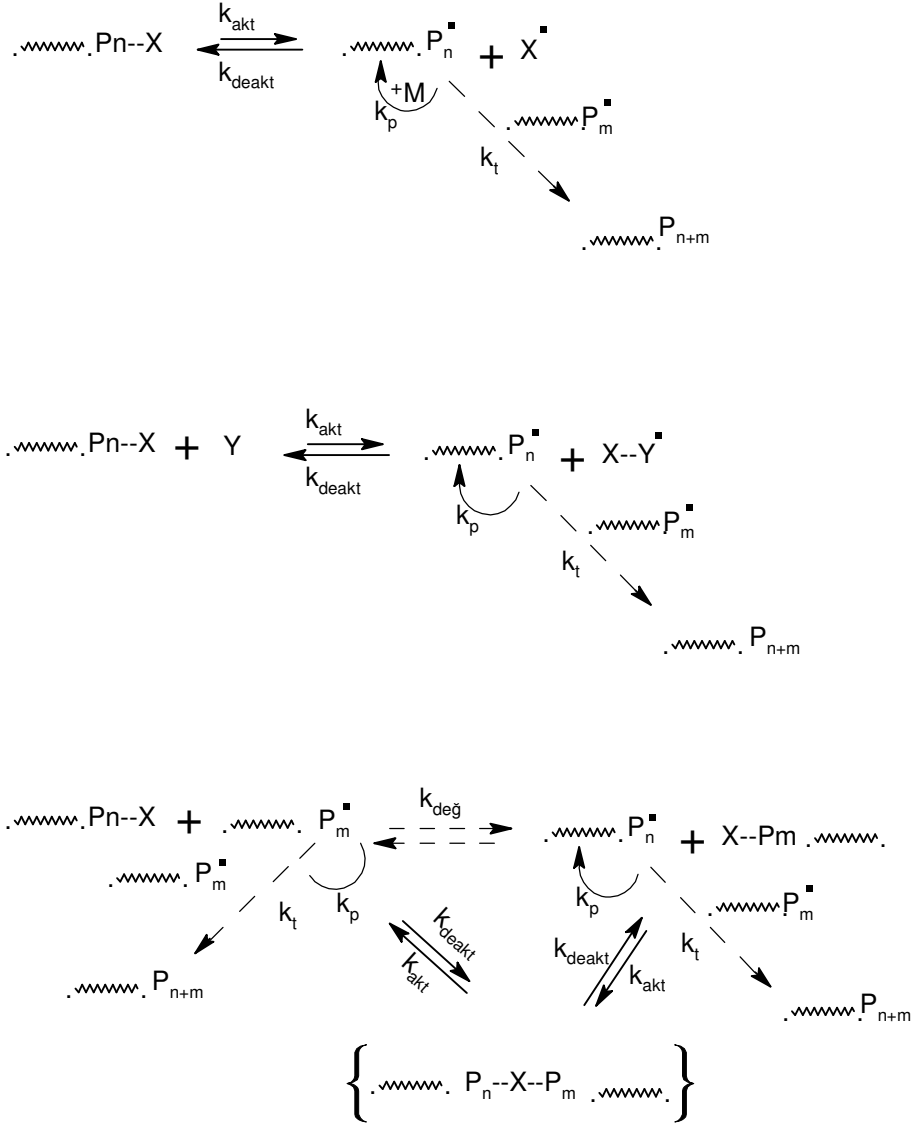
Yaşayan polimerizasyon şu kriterlere uymalıdır.

- Tüm monomerler tükense bile ürün polimerinde aktif uç olmalı.
- Molekül ağırlığı (M_n), dönüşüm ile doğru orantılı olmalı. Monomer ilave edildiğinde tekrar polimerleşme olmalı ve mol ağırlığı artmalı.
- Polimerin molekül ağırlığı reaksiyon stokiyometrisi ile kontrol edilebilmeli.
- Dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler üretilebilmeli.
- İkinci monomer ilavesi ile blok kopolimer hazırlanabilmeli.

Son yıllarda yeni kontrollü/yaşayan polimerlerin sentez yöntemleri geliştirilmiştir (CRP). Polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptir. Son yıllarda daha etkin kontrollü yaşayan serbest radikal polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler, üç kategoriye ayrıldı [61-62].

- Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP)
- Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP)
- Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT).

Tüm kontrollü polimerizasyon reaksiyonlarının, aktivasyon, deaktivasyon ve dönüşüm mekanizmaları aşağıda verilmiştir.



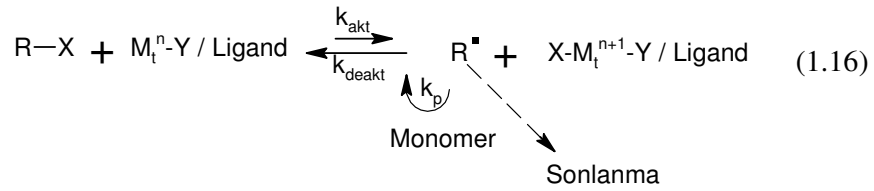
Şekil 1.1. ATRP, SFRP ve RAFT yöntemlerinin aktivasyon, deaktivasyon ve dönüşüm mekanizmaları

1.3.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)

ATRP ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra yoğunlaşmıştır. Başlatıcı olarak aktif halojen bileşikleri kullanılmaktadır. Bu başlatıcılar bir katalizörle birlikte etkindirler. Katalizör olarak da iki yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir. Bu amaçla kullanılan metaller Cu, Fe, Ru, Ni, Pd, ve Pt dir. İlk ikisi belki de ucuzluğundan dolayı daha yaygın kullanılmaktadır. Bunların CuBr, CuCl ve FeCl₂

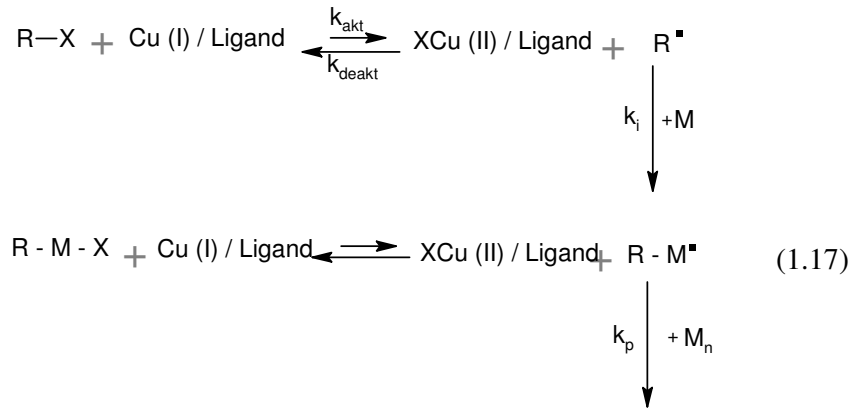
bileşikleri kullanılmaktadır. Cu bileşikleri için daha çok tersiyer amin türü bileşikler ligand olarak kullanılırken Fe bileşikleri için süksinik asit, izofitalik asit, iminodiasetik asit gibi bileşikler kullanılmaktadır.

Metal / ligand (M_t^n-Y / L) kompleksi katalizörlüğünde çeşitli monomerlerin atom transfer radikal polimerizasyonunun nasıl yürüdüğü aşağıda şematik olarak gösterilmiştir. M_t^n-Y / L kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikalik olarak koparır ve halojen radikaline elektron vererek bağladığı için kompleksteki metal yükseltgenir. $X-M_t^{n+1}-Y / L$ kompleksi oluşur [61-63].

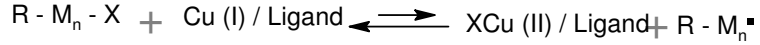


Halojenini kaybeden alkil halojenür bileşiği bir alkil radikali oluşturur. Bu basamağa aktivasyon basamağı denir. Polimerizasyonun başlarında bu basamakta başlatıcı tükenmelidir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır [61].

Başlama



Çoğalma



Sonlanma



Birkaç monomeri kattıktan sonra bu monomerik radikal X-Cu-II /L kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğin kaybeder. Bu basamağa da deaktivasyon basamağı denir. Halojeni radikalik olarak kaybeden kompleksteki metal önceki elektronunu geri aldığı için tekrar indirgenerek Cu-I /L kompleksine dönüşür. Birkaç monomer katarak halojeni alıp aktifliğini kaybetmiş olan türlerden Cu-I /L kompleksinin tekrar halojeni önceki gibi kopararak monomerik ucu aktifleştirmesiyle tekrar monomer katmaya devam eder. Reaksiyon aktivasyon, monomer katma ve deaktivasyon basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar devam eder. Atom transfer radikal polimerizasyonunda geleneksel radikal polimerizasyonundaki gibi sonlanma reaksiyonları yok denecek kadar azdır. Polimerik radikallerin en fazla %10 kadarının sonlanma ile ortadan kalkabileceği ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Buna göre elde edilen polimer reaksiyon ortamındaki deaktive olmuş türlerdir. Bunlar aktif halojen taşıdıkları için her an bir başlatıcı gibi etki ederek yeni monomer katma özelliğine sahiptirler. Bu nedenle bu tür polimerlere yaşayan polimer denir. Bu yolla elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlıkları artar ve başlatıcı polimerizasyonun başında tükenip monomer katmağa başladığı için yaklaşık bütün zincirler kısa bir zaman aralığında büyümeye başlar. Sonlanma da olmadığı için polimerik zincir boyları birbirine yakındır, yani oluşan polimerin molekül ağırlığı dağılımı dar, heterojenlik indisi küçük olur (H.I. = 1,05-1,7). Teorik olarak $DP = \Delta [M] / [I]_0$ yazılabilir. Burada $\Delta [M]$, dönüşen monomer derişimi, $[I]_0$ başlangıçtaki başlatıcı derişimdir.

ATRP ile yüksek derecede uç fonksiyonlu polimerler, blok kopolimerler, aşırı kopolimerler ve çok dallanmış polimerler kolayca sentezlenebilir.

1.3.1.1. ATRP'de Kullanılan Bileşikler

Monomerler: Çeşitli monomerler, ATRP yöntemi ile başarılı bir şekilde polimerleşir. Üretilen radikalleri oluşturan sübstitüentlere stiren, metilakrilat, metilakrilamit, dienler, akrilonitril ve diğer monomerler örnek verilebilir. Halka açılma

polimerizasyonu da muhtemeldir. Son zamanlarda kullanılan kataliz sistemi, düşük aktiviteye sahip α -olefin, vinil klorür ve vinilasetat gibi monomerlerin polimerleşmesinde yeterli değildir. Kopolimerizasyon bazen başarılıdır [61]. ATRP’de en çok kullanılan monomerler stiren ve metilmetakrilattır.

Stiren : Stiren, ATRP ile genellikle bromlu bileşikler kullanılarak 110 °C’de, klorlu bileşikler kullanılarak 130 °C’de polimerleşir. Genellikle çözücüsüz sistem tercih edilir. Çözücü kullanılacaksa polar olmayan çözücüler tercih edilir [64].

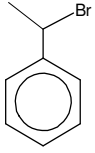
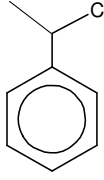
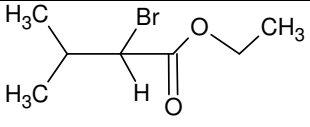
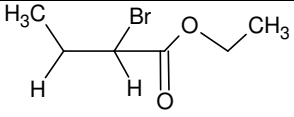
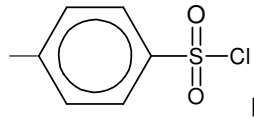
İyi tanımlanmış polistiren 1000-90.000 molekül ağırlığında hazırlanır. Polidispersite değeri 1000-30.000 molekül ağırlığına sahip polimerler için 1.10’dan azdır. 30.000’den yukarı için 1,10-1.50 arasındadır [61].

Metil metakrilat : Metilmetakrilat için standart koşullar stireninkine benzer şekilde eser Cu(I) katalizörlüğüne ihtiyaç vardır. Polimerizasyon %50’lik difenil eter veya dimetoksi benzende 90 °C’de yürür. Bakır (I) bromür, bakır (I) klorürden daha hızlıdır. Deaktivasyon basamağında bromür daha verimlidir. Polimerizasyon düşük konsantrasyonda N-bpy kullanıldığında düşük kontrollüdür [61].

İyi tanımlanan poli(metil metakrilat) 1000-180.000 molekül ağırlığında hazırlanır. 1000-90.000 aralığında polidispersite < 1.10, 90.000’den daha yukarıda polidispersite 1.10-1.50 arasındadır.

Başlatıcılar: ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar tabloda verilmiştir

Tablo 1.4. ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar

Başlatıcı	Monomer
 1-Brom-1-fenil etan	Stiren
 1-Klor-1-fenil etan	Stiren
 Etil-2-Bromizovalerat	Metilmetakrilat
 Etil-2-Brombütanoat	Metil akrilat ve diğer akrilatlar
 p-toluen sülfonil klorür	Metilmetakrilat

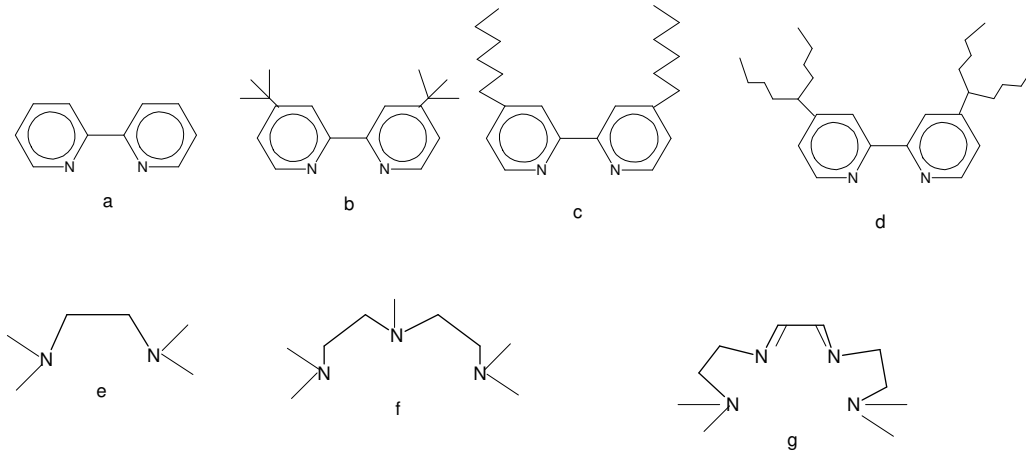
ATRP’de aril, karbonil ve allil grubu içeren süstitüentler ve halojenürler kullanılır. N-Y, S-X ve O-X gibi zayıf bağlı R-X bileşikler muhtemelen ATRP başaltıcısı olarak kullanılır. Verimsiz radikal başlatıcılar da vardır. Örneğin tritil halojenür zayıf bir başlatıcıdır [61] .

Geçiş metalleri: İyi katalizör için temel ihtiyaç atom transferinde yüksek etkiye sahip ve sonuçta $X-M^{n+1}$ türünü verebilen (metalin yüksek oksidasyon basamağı) yüksek kararsızlıkta olmalı. Metal sonuçta yükseltgenerek katılabilen / indirgenerek ayrılabilen fakat atom transferinin içinde olmayan elektron prosesine katılabilmeli, ilaveten metal halojen için yüksek etkinlikte olmalı. Fakat H ve alkil radikali için düşük etkinlikte olmalı. Bir başka açıdan transfer reaksiyonu β -H eliminasyonu ve organometal türevlerinin oluşumunda ürünün indirgen etkisi ve prosesin kontrollü oluşu gözlenebilir. ATRP için katalizör seçiminde en önemli faktör aktif ve aktif olmayan türlerin arasında değişimin

dinamik denge pozisyonudur. Bu parametreler redoks M_t^n / M_t^{n+1} döngüsüne bağlıdır. Fakat ATRP elektron transfer prosesi değil atom transfer prosesidir. ATRP’de kullanılan en önemli katalizör Cu(I)Cl, Cu(I)Br, Ni (II), Ru (II) / Al(OR)₃ ve Fe (II) / 3 PR₃ ‘dir [65].

Ligandlar: Metal ve ligandlar atom transfer dengesinde doğal olarak birbirine bağlıdır. Genellikle daha fazla elektron vererek metalin yükseltgenmesini sağlayan ligandlar polimerleşmeyi de hızlandırır [61].

Genellikle metalin çevresini saran ve alkil halojen radikalini yaklaşmasını engelleyen ligandlar ATRP için zayıf ligandlardır. Geniş çapta kullanılan ligandlar ve türevleri , 2,2-bipiridin ve azot bağlı ligandlar örneğin N, N, N^I, N^{II}, N^{II} pentametil dietilen etil amin (PMDETA), tetrametil etilen diamin (TMEDA), 1,14,7,10,10-heksametiltriethylentetraamin (HMTETA), tris [2-dimetilamino etil amin (Me-TREN)] ve alkil piridil metanimin kullanılır [61].



Şekil 1.2 a: Bipy; b: dtBipy; c: dHBipy; d: dNBipy; e: TMEDA; f: PMDETA; g: HMTETA

Deaktivatörler: Deaktivatörler ATRP yönteminde polimerizasyon oranının ve polidispersitenin azalmasında çok önemli bir role sahiptirler. Deaktivasyon oranı oldukça yavaştır ya da olmaz. Sonra indirgenme polimerizasyonu gerçekleşir. ATRP için katalizör olarak kullanılan bakır deaktivatör olarak Cu (II) X kompleksine dönüşür [61].

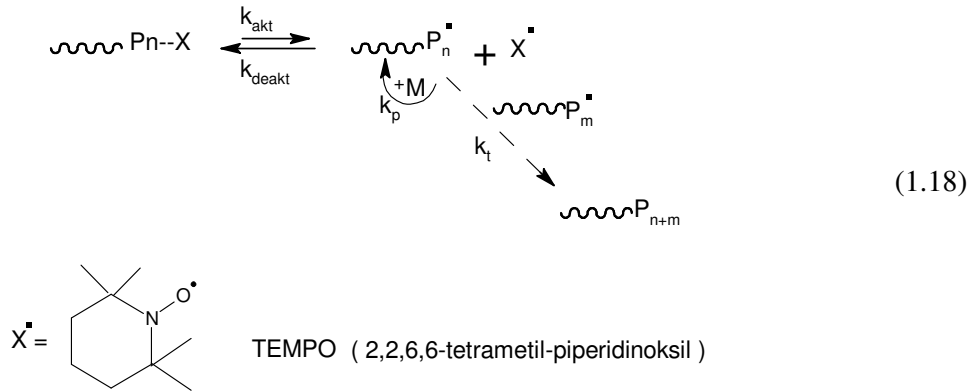
Deaktivatör konsantrasyonu en iyi sistem içinde sürekli. Fakat yavaştır. Radikal çifti tarafından artıktan kaynaklanan yavaş sonlanma gerçekleşir [61].

Sonuç olarak ATRP yöntemi ile stiren, metakrilat, akrilat ve akrilonitril monomerleri verimli bir şekilde polimerleşir. Reaksiyon zor değildir. Polimerizasyon sadece oksijensiz ortamda gerçekleşir [61].

1.3.2. Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP)

Nitroksi ortamlı polimerleşme tekniği (NMP) de dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin sentezinde kullanılan ve koşullara göre polimerizasyon derecesi tahmini olarak ayarlanabilen kontrollü/yaşayan radikal polimerleşmesinin başka bir örneğidir. NMP büyüyen radikal zincirlerin tersinir bir şekilde kararlı bir radikal olan 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoksi (TEMPO) tarafından deaktive edilmesi şeklinde tasavvur edilebilir [66-70].

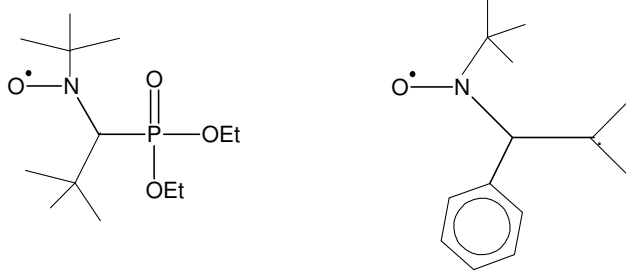
Kararlı serbest radikal polimerizasyonuna (NMP) ait bu yöntem, kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP) olarak adlandırılır. Bu yöntemde kararlı radikallerle ($X^\bullet$) çoğalan türlerin ($P_n^\bullet$) reaksiyonu aşağıda verilmiştir. Sonuçta oluşan ölü tür (P_n-X) tekrar bölünerek serbest radikaller verebilir. $P_n^\bullet$ radikali monomerlerle reaksiyona girerek çoğalır. Yaygın olarak kullanılan kararlı nitroksit radikallerine özellikle 2,2,6,6-tetrametil piperidinoksi (TEMPO) örnek verilebilir (Şekil 1.5.) [71].



SFRP bazı dezavantajlara da sahiptir. Birçok monomer, alkoksi aminin kararlılığından dolayı polimerleşmez. Reaksiyon kinetik olarak yavaş olduğundan çözücüsüz ortam ve yüksek sıcaklık gereklidir. Dönüşümü zor olan alkoksiamin son grubu radikal kimyası için gereklidir.

NMP'ye yönelik son çalışma, zincir sonu fonksiyonlu yeni nitroksit radikallerinin sentezi ve çoğalması ile ilgilidir [72]. Ayrıca blok, aş, gelişigüzel ve yıldız tipi kopolimerlerin sentezleri de araştırılmıştır. NMP için en uygun nitroksit radikali 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-oksi (TEMPO). TEMPO sınırlı sayıdaki monomerlerin polimerleşmesinde kullanılan kararlı bir radikaldir. Hawker ve çalışma arkadaşları son zamanlarda α -tersiyer karbon ile sekonder karbon atomunun yer değiştirerek kararlılığı

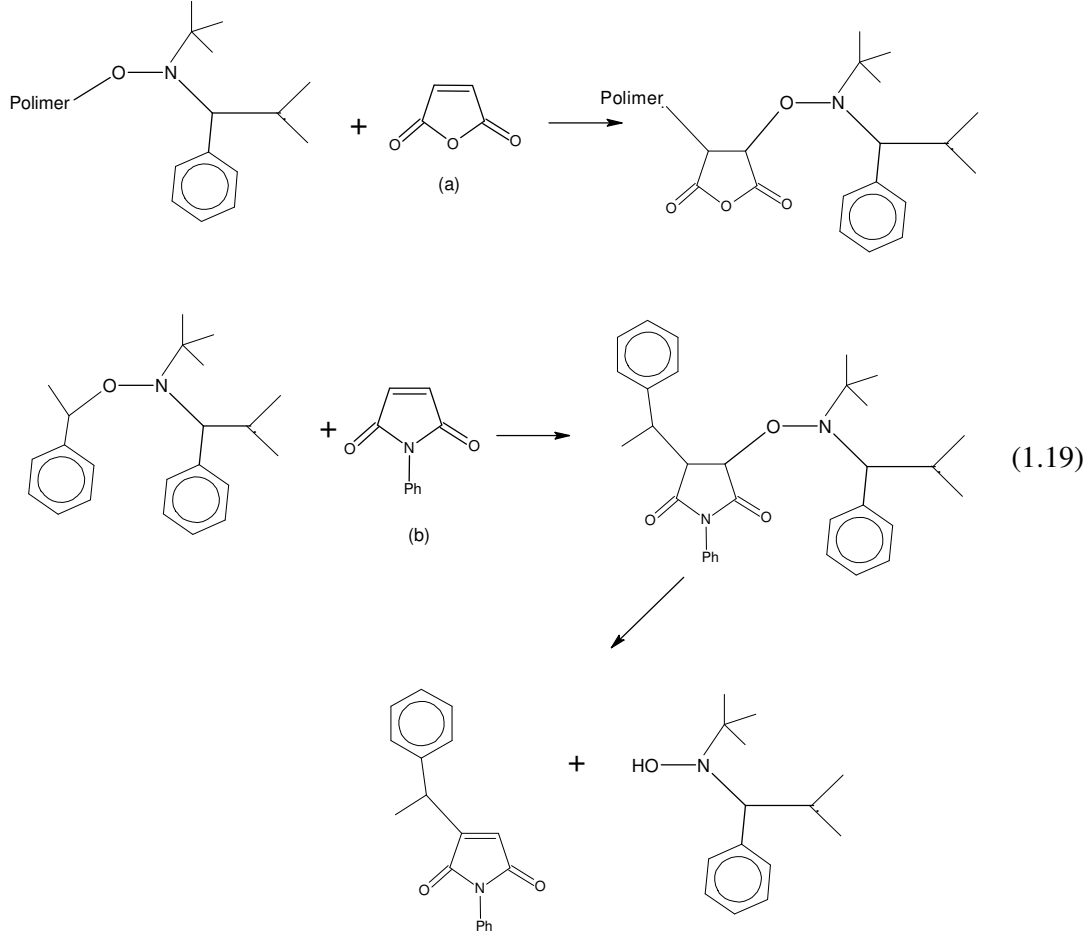
azalmış yeni nitroksit radikali keşfettiler (Şekil 1.3) [73]. Bu radikal TEMPO'nun etkin olmadığı bir çok monomerin polimerleştirilmesinde etkilidir.



Şekil 1.3. TEMPO'nun türevleri

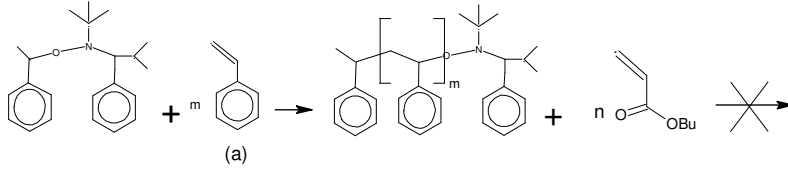
TEMPO ve TEMPO türevleri sadece stirenin polimerleşmesinde kullanılırken yeni türevler akril, akrilamit, 1,3-dien ve bazik akrilonitril monomerlerinin, kontrollü molekül ağırlığına sahip ve düşük polidispersitede, polimerleşmesini sağlarlar [73]. Gnanous ve çalışma grubu tarafından keşfedilen nitroksit ailesine ait fosfonat türevleri de aynı başarıyı göstermiştir.

NMP ile polimer sentezinde zincir sonu fonksiyonalliteye sahip gruplar önemli problemlerdir. Çünkü ölü zincir içeren alkoksiamin yüksek sıcaklıkta depolimerleşerek uç radikale dönüşür. Hawker ve çalışma grubu ilginç uç fonksiyonlu gruplar keşfettiler. Maleik anhidriti veya maleimit türevleri zincir sonundaki alkoksiamin ile yer değiştirir. Alkoksiamin kolayca ayrılır. Maleik anhidrit veya maleimit türevleri homopolimerleşmeye karşı dirençlidir [74].

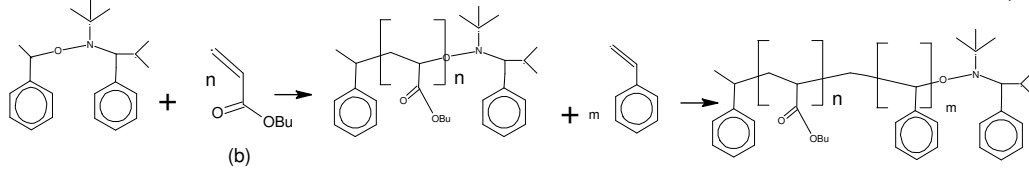


NMP iyi tanımlanmış makromoleküllerin sentezi için iyi bir yöntemdir. Blok kopolimer sentezinde çok çeşitli yöntemler vardır. Frechet ve çalışma grubu tarafından polieter ve klorlanmış alkoksiamin türevlerinden makrobaşılatıcı sentezlediler. Bu makrobaşılatıcı kullanılarak stiren ile düşük polidispersitede ve düşük molekül ağırlığına sahip blok kopolimer sentezlendi [75,76].

Diğer blok kopolimerizasyon reaksiyonları, NMP yöntemi ile diğer polimerizasyon reaksiyonlarının (transfer metal, anyonik, halka açılması) birleştirilmesi ile gerçekleşir. Blok kopolimerler, monomerin bir diğer monomer ile birleşip polimerleşmesi ile gerçekleşir. Hawker ve arkadaşları alkoksiamini kullanarak stiren ve n-butil akrilattan blok kopolimer sentezlediler. Fakat bu polimerleşmeden önce n-butil akrilat, makrobaşılatıcı olarak kullanılmak üzere, polimerleşir daha sonra stiren ile blok kopolimer oluşturulur.



(1.20)



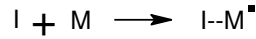
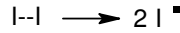
NMP ile yıldız, aş ve dendritik tipi polimerler sentezlenebilir. Aşı kopolimerler alkoksiamin kullanılarak, Frechet ve çalışma grubu tarafından stiren ve p-klor metil stirenin reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir [77,78].

Pispas ve çalışma grubu bu metodu geliştirerek dendritik yapıya sahip polimerler sentezlediler. Stiren ile p-klormetil stirenden gelişigüzel kopolimer sentezlediler ve halojen alkoksiamin ile yerdeğiştirdi. Aşı kopolimer, içinde gelişigüzel kopolimer grupları içerir [74].

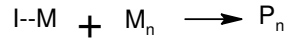
1.3.3. Tersinir Katılma-Bölünme Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

Bu reaksiyon Rizzardo tarafından basitçe açıklanmıştır. Reaksiyon tersinir olarak zincir transferini içermektedir. Ditiyoesterler zincir transfer vasıtası (CTA) gibi davranmaktadır. CTA diğer primer radikaller veya çoğalan zincir ile reaksiyon verir. Reaksiyonda ayrılan radikal ise yeni bir CTA olarak kullanılır [79].

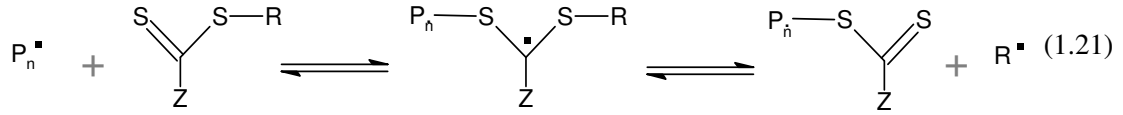
Başlama



Çoğalma



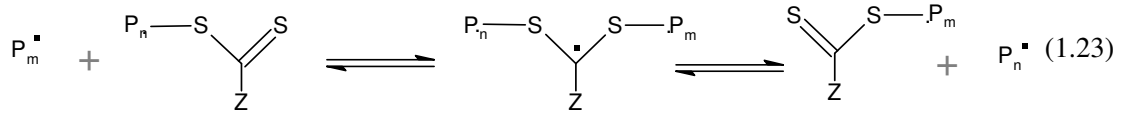
Ekleme-Bölünme



Tekrar başlama / çoğalma



Zincir eşitliği



Sonlanma



RAFT yönteminde CTA “tuzak vasıta” olarak adlandırılır. Çünkü CTA, aktif ve tuzak zincir arasında transferdir. Tuzak zincir genellikle ölü (pasif) zincir olarak tanımlanır. Bu zincirler çoğalmazlar ve sonlanmazlar. Çünkü zincir sonlanma bimoleküler bir reaksiyondur. Bu yüzden sonlanma hızı radikal konsantrasyonuna ($M_m^\bullet$) göre ikinci mertebeden olduğu halde zincir çoğalması radikal konsantrasyonuna göre birinci mertebededir ve monomer konsantrasyonu (M) ile doğru orantılıdır.

1.4. Fotokimyasal Polimerizasyon

İnsanoğlunun, gerçekleşen en önemli olayları gözlemleyememiş olmasına rağmen, ilk fotokimyasal reaksiyonun milyarlarca yıl önce olduğu düşünülmektedir. İnsan düşüncesine göre en büyük fotokimyasal olgu ışığın bir kuantının fotosentetik bir ünite tarafından absorblanması sonucu moleküler oksijenin atmosfere yayılması ve böylece yaşamın başlamasıdır. Fotokimya çalışmaları yıllar boyunca teknolojik ilerlemeler

paralelinde sürekli geliştirilerek yürütülmüştür. Spektroskopi tekniklerinin yüksek şiddete sahip ışık kaynaklarının gelişmesiyle fotokimyasal reaksiyonlar laboratuvar ortamlarında çok kısa sürede gerçekleştirilir. Fotokimya, ışığın madde ile etkileşimini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal reaksiyonları inceler [80].

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarının düşük aktivasyon enerjisi, hızlı reaksiyon derecesi, yüksek monomer dönüşümü, düşük sıcaklıkta veya oda sıcaklığında maddelerin reaksiyona girme kabiliyeti, yanıcı veya toksik olmayan çözücülerin kullanılabilmesi gibi pek çok avantajları vardır.

Fotobaşlatıcılar ışık absorplayan ve reaktif başlatıcı radikalleri oluşturan, bir kimyasal sistemde bir veya daha fazla yardımcı molekül gerektiren ve de yalnız başlarına kullanılan moleküller olup, UV ile polimerizasyon sistemlerinin en önemli bileşenleridir [81-84].

Polimerler ışığı absorbladıkları zaman, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklik gösterebilir. Birçok ticari plastik, oksijen varlığında UV-ışığı altında kaldığında renksizleşir ve mekanik kuvvetini yitirir. Işık altında kalan plastiklerin kullanım alanı fotoyükseltgenme ve fotobozunmaya uğradığından, sınırlıdır. Bununla birlikte bu durumun bir faydası vardır. Atıkları daha kolay yok olur. Bu sebepten dolayı özellikle paketlenme malzemeleri için üretilen plastikler, kolay parçalanabilecek şekilde geliştirilmiştir. Diğer bazı uygulama alanlarında (otomotiv, v.b.) ise foto bozunma olayının gerçekleşmemesi istenir. Bu nedenle fotostabilizatorlere ihtiyaç duyulur.

Işığın polimerler üzerindeki etkisi, özel teknik uygulamalarında önemli bir rol oynar. Fotopolimerizasyon üzerinden elde edilen çapraz bağlı polimerler kalıcı kaplamalarda ve lityografide (taş basma) kullanılır. UV-sertleştirici reçinelere dayanan çözünmeyen bağlar özellikle devlet işlerinde kullanılır. Fotokopinin arkasında yatan temel prensip fotoiletkenliktir. Yarı-iletken polimerlerin fotovoltaj etkisi, güneş ışığından elektrik üretmek için kullanılan solar pillerinin geliştirilebilmesi için incelenmektedir. Bütün bu uygulama alanları, polimerlerin fotokimyası ve fotofiziği hakkında derin bir bilgi birikimini gerektirir.

Fotokimyasal yolla gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarında, reaksiyonu başlatan parçacıkların oluşumunu sağlayan ilk adım bir fotokimyasal reaksiyondur. Bu amaçla kullanılan fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre

- Serbest radikal
- Katyonik

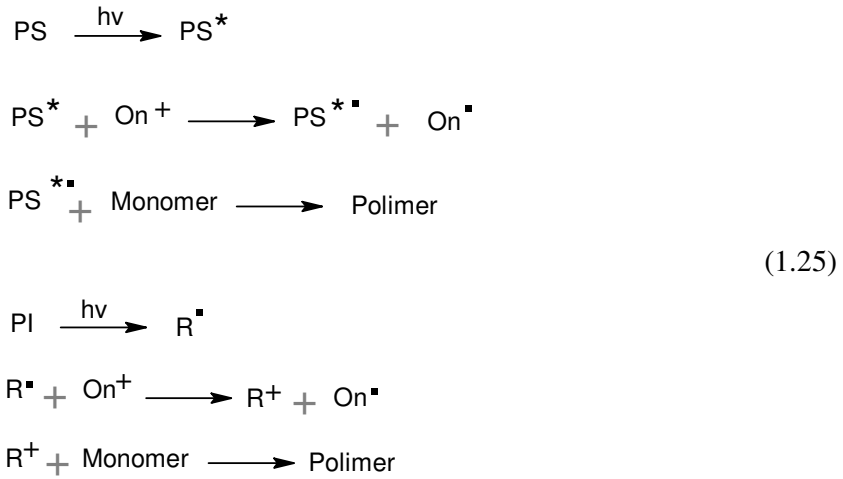
- Anyonik

olarak sınıflandırılır. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler aracılığı ile polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmak için kullanılabilirler. Örneğin iyodonyum tuzları, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri katyonik başlatıcılardır. Ancak bu başlatıcılar serbest radikal mekanizması ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

1.4.1. Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon

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

Diaril iyodonyum, triaril sülfonyum, N-alkoksi piridinyum tuzları, siklik eter ve alkil vinil eterlerin katyonik polimerizasyonunda etkin bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu tuzlar absorpsiyon dalga boylarının kullanılan ışığın dalga boyuna uygunluğuna göre doğrudan ya da dolaylı polimerizasyonu başlatabilirler. Kullanılan ışığın emisyon dalga boyunda tuzun etkinlik kazanabilmesini sağlamak için fotobaşlatıcılar ve fotouyarıcılar kullanılır. Böylece kullanılan tuzun spektral duyarlılığı daha uzun dalga boylarına kaydırılabilir.



Dışarıdan ısı veya ışık gibi bir etki uygulanarak başlatılan katyonik polimerizasyonlar şu avantajlara sahiptirler. Polimerizasyon zamanı istenildiği şekilde ayarlanabilir. Özellikle kaplama teknolojisinde kaplanacak malzeme yüzeye yayıldıktan sonra, sertleştirme işlemi daha sonra gerçekleştirilebilir.

Isısal ya da fotokimyasal polimerizasyonda büyüyen zincir sayısı sırasıyla sıcaklığın ya da ışık yoğunluğunun değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Böylece polimerizasyon hızı da kontrol edinilebilir. Son yıllarda katılma-bölünme mekanizması ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyon yöntemi önem kazanmıştır.

Başlamanın ilk aşamasında dışarıdan bir etki ile oluşturulan serbest radikaller allil onyum tuzu üzerine çift bağa katılırlar. Bunu başlatıcı katyonun oluşumuna neden olan parçalanma aşaması takip eder. Serbest radikallerin oluşumu için tüm radikal kaynakları uygulama koşullarına uygun olarak kullanılabilir. Bu nedenle, başlama hem ışık etkisiyle hem de ısı etkisiyle gerçekleştirilebilir.

1.4.1.1. Klasik, Isısal ve Fotokimyasal Başlatıcılar

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

Bütün klasik başlatıcılar polimerizasyonun başlangıcında katı ya da derişik çözelti içine eklenir ve başlama işlemi derhal gerçekleşir. Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu tepkime süresince sabit kalmaz.

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

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

Dışarıdan etkilenmiş başlatıcı sistemlerinden olan onyum tuzları doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde etkinlik kazanabilirler. Fakat bu iki şekilde ortaya çıkan başlatıcı kısımlar birbirinin aynı değildir. Doğrudan etkilenmiş sistemde, enerji onyum tuzu tarafından absorblanır ve parçalanır. Bunun aksine dolaylı sistemde enerji, sisteme ilave edilen bir başka bileşik tarafından absorplanır. Enerji absorblayan bileşik, ya onyum tuzu ile reaksiyona girerek başlatıcı parçacıkların oluşumuna neden olur ya da enerjisini onyum tuzu moleküllerine transfer eder. İlave edilen bileşiğin seçimi ile polimerizasyon sistemindeki tercih edilen sıcaklık ya da dalga boyu kontrol edilebilir.

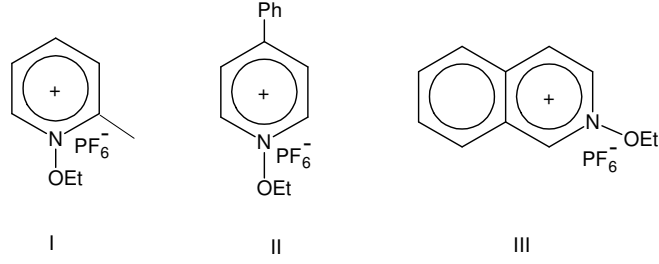
1.4.1.2. Fotopolimerizasyon Sisteminde Isısal ve Fotokimyasal Başlatıcılar

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

Onyum tuzları genel olarak dışarıdan bir etki olmadığı sürece polimerizasyonu başlatmazlar. Ancak çok az bir kısmı karanlıkta ve oda sıcaklığında polimerizasyon başlatabilir [85].

Arildiazonyum, diariliyodonyum, sülfonyum ve fosfonyum tuzları fotokimyasal katyonik polimerleşmede kullanılan etkin fotobaşlatıcılardır. Bu tuzlar teknolojik uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmalarına rağmen sentetik güçlükleri, sağlığa zararlı özellikleri ve uygun olmayan spektral özellikleri sebebiyle birtakım dezavantajlara sahiptirler. Bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kullanılan aydınlatma kaynakları genellikle 350 nm dalga boyu civarında ışın yaymaktadır. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan katalizler ise ancak 300 nm civarında ışığı absorblamaktadır. Bu uyumsuzluk nedeni ile bu tuzlar yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu nedenle tuzların ışık absorpsiyonunu yüksek dalga boyuna taşımak için yoğun bilimsel araştırmalar sürmektedir. Son yıllarda laboratuarda basit bir yöntemle sentezlenebilen piridinyum tuzları kullanılmaktadır.

Piridinyum Tuzları: Piridinyum tuzları yapısında bağlı bulunan gruplara göre geniş bir dalga boyunda aktivite göstermektedir. Bu tuzlar, katyonik polimerizasyon başlatıcısı olarak siklohekzen oksit gibi halkalı eterlerin ve N-bütül vinil eter gibi vinil eterlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. N-alkoksi piridinyum ve N-alkoksi kinolinyum tuzlarının genel yapıları aşağıda verilmiştir [86].



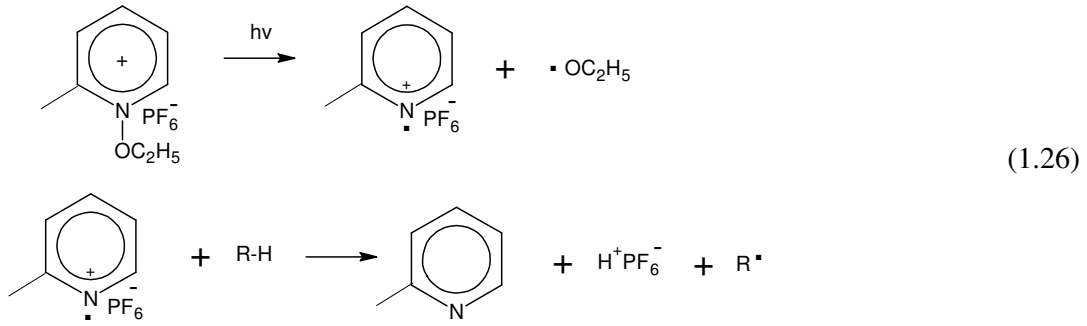
(I) N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorafosfat

(II) N-Etoksi-4-Fenilpiridinyum-Hekzaflorafosfat

(III) N-Etoksi-izokinolinyum-Hekzaflorafosfat

N-alkoksi piridinyum tuzları: N-alkoksi piridinyum tuzları, piridin N-oksitler ile trietiloksonyum tuzlarının metilklorür veya kloroform içinde tepkimeye girmesi ile yüksek verimde elde edilebilir. Her iki durumda da, trietiloksonyum tuzu nükleofilik olmayan bir karışıt iyonuna sahip olduğu için iyon değişimi yapmaya gerek yoktur.

Piridinli başlatıcıların absorbsiyon bandları uzak UV bölgesindedir. Katyonik yolla polimerleşebilen monomerler varlığında UV ışığını absorblayan piridinyum tuzları polimerleşmeyi başlatır. Bunun için önerilen iki mekanizma, başlatıcı olarak kullanılan N-etoksi-2-metilpiridinyumhekzaflorofosfat ($\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$) ile açıklanmıştır [87].

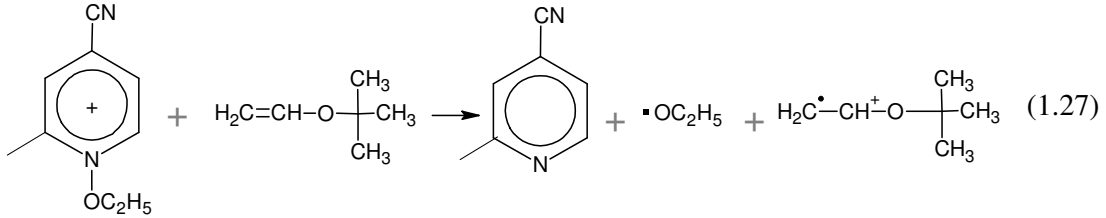


Işık etkisiyle başlatıcıdaki azot-oksijen bağı piridinyum radikal katyonu ve alkoksi radikali oluşturacak şekilde kopar. Radikal katyonun yanında, hidrojen veren bileşikler varlığında (çözücü, monomer) polimerizasyonu başlatabilen Bronsted asiti de oluşur.

N-etoksi-2-metilpiridinyum (EMP^+), N-etoksi-4-sionopiridinyum (EPP^+) ve N-etoksiisokinolinyum (ETQ^+) tuzlarının ayrıca karanlıkta polimerizasyonu denenmiştir [88].

İlk bahsedilen tuz uygun monomerlerle karanlıkta polimer vermezken diğer iki tuz izobutilvinileter ve N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu başlatmışlardır.

Bununla birlikte siklohekzenoksit monomeri için tuzların üçü de karanlıkta polimerizasyon vermez. Karanlıkta polimerizasyonun gerçekleşmesi, monomer molekülünden onyum tuzuna elektron transferi ile açıklanabilir. Katyonik polimerleşebilen monomerin polimerizasyonu başlattığı kabul edilir.

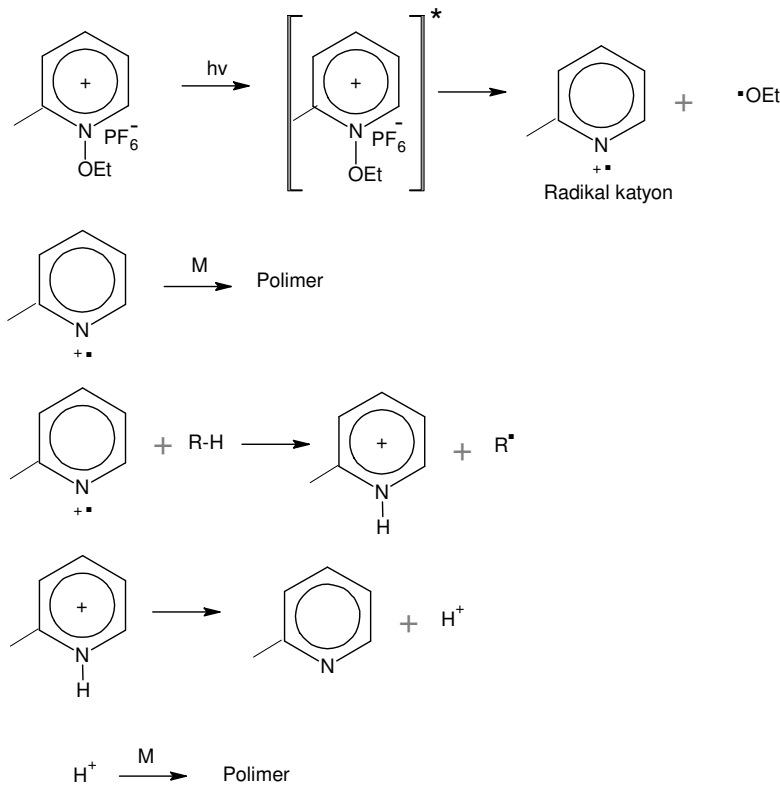


Fotokimyasal katyonik polimerizasyon piridinyum tuzlarının varlığında iki şekilde gerçekleşebilir.

- Doğrudan başlatılan Fotopolimerizasyon
- Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon

Doğrudan başlatılan fotopolimerizasyon: Piridinyum tuzları eğer kendi absorpsiyon bandlarına tekabül eden dalga boyunda ışınlandırılsa doğrudan fotobaşlatıcı olarak davranırlar. Eğer piridinyum halkasına sübstütientler bağlı ise absorpsiyon bandı daha uzun dalga boylarına kayar. Örneğin; bifenilpiridinyum'un absorpsiyon spektrasi piridinyum'un absorpsiyon spektrasına göre daha uzun dalga boyuna kaymıştır [89].

Başlatıcıların, ışık etkisi altında parçalanma mekanizmaları incelenmiş ve polimerizasyonu nasıl başlattıkları ortaya konmuştur. N-etoksi-2-metilpiridinyum-hekzaflorofosfat'ın mekanizması şu şekildedir.



(1.28)

Bu mekanizmaya göre, fotoliz sonucunda oluşan radikal katyon veya hidrojen abstraksiyonu sonucunda ortaya çıkan proton, polimerizasyonu başlatabilir. Bu mekanizma yakın zamanda yapılan flaş-fotoliz çalışmaları ile doğrulanmıştır [89].

Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon: Pratik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan orta ve yüksek basınç lambalarının ışık emisyonu sağlandığı dalga boyuna uygunluk sağlaması için fotobaşlatıcıların uygun konsantrasyonlarda 350 nm'nin üzerinde absorpsiyon göstermediği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle piridinyum tuzunun absorpsiyonunu daha uzun dalga boylarına kaydırmak için çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Kromoforik grupların onyum tuzlarına kimyasal olarak bağlanması ile absorpsiyon dalga boyları daha yüksek dalga boylarına kaydırılabilir.

Yük transfer kompleksi yönteminde, uygun kimyasallar polimerizasyon karışımına eklenebilir. 1,2,4-trimetoksibenzen ya da heksametilbenzen gibi bazı aromatik gruplar piridinyum tuzlarıyla yük transfer kompleksi (CTA) oluşturmada kullanılırlar. Bu kompleksler, piridinyum tuzlarından daha yüksek absorpsiyona sahiptirler. Bunun sonucunda, ışık yük transfer kompleksi tarafından absorplanır.

Ayrıca çok güçlü bir şekilde ışık absorplayan komponentler polimerizasyon karışımına ilave edilebilir. Polimerizasyon için seçilen dalga boyunda onyum tuzu ışığı absorblamaz, gönderilen ışık ilave edilen bileşik tarafından absorblanır ve dolaylı olarak piridinyum tuzunu aktive eder. Bu sistemler katyonik polimerizasyonun başlatmada kullanılır. Mekanizmaları aşağıda açıklanmıştır.

Klasik enerji transferi yönteminde, elektronik olarak uyarılan uyarıcı bileşik enerjisini onyum tuzuna transfer eder. Bu şekilde uyarılan onyum tuzunun parçalanması, doğrudan fotoliz yoluyla gerçekleşenden farklılık gösterir.

Serbest radikallerin oksidasyonu yönteminde, ışık etkisi ile oluşan radikallerin bir kısmı onyum tuzları tarafından oksidasyona uğratılırlar. Oluşan karbokasyonlar katyonik polimerizasyonu başlatırlar.

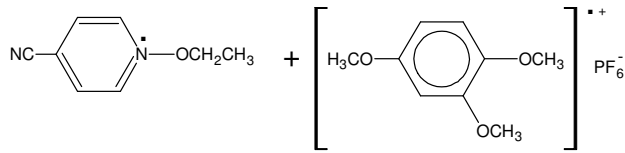
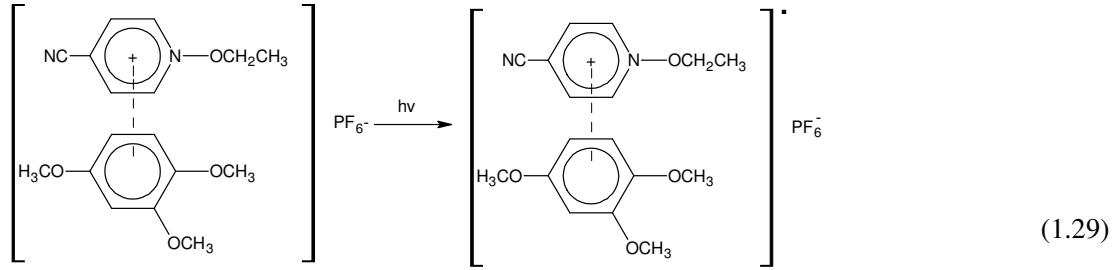
Eksipleks oluşumu ile elektron transferi yönteminde, antrasen, perilen ya da fenotiazon gibi uyarıcılar onyum tuzları ile eksipleks oluştururlar. Oluşan kompleks, temel haldeki onyum tuzu ve elektronik olarak uyarılmış uyarıcı moleküllerini içerir.

Uyarıcı moleküllerinin pozitif yüklenmesi, uyarıcı molekülden onyum tuzuna elektron transferinin bir kanıtıdır.

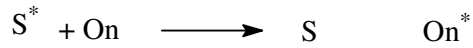
Katılma-parçalanma reaksiyonunun mekanizması, ışık etkisi ile oluşan radikalın allil onyum tuzu ile reaksiyonu sonucu oluşan radikal-onyum ara ürünü ile açıklanabilir. Oluşan bu reaktif yapılar parçalanarak polimerizasyonu başlatan katyonları oluştururlar.

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

Temel haldeki yük transfer kompleksleri: Piridinyum tuzları metil ve metoksi sübstitüe benzenler gibi elektron donör bileşiklerle temel haldeki yük transfer komplekslerini oluşturabilirler. Bu kompleksler oldukça yüksek dalga boylarında absorbsiyon yaparlar. Örnek olarak N-etoksi-4-siyanopiridinyumhekzaflorafosfatın 1,2,4-trimetoksibenzen ile oluşturduğu kompleks 420 nm’de maksimum absorbsiyona sahiptir. Piridinyum ve trimetoksibenzen için maksimum absorbanslar yaklaşık 270 nm ve 265 nm’dir. Piridinyum tuzlarının metil ve metoksi sübstitüe benzenler ile oluşturdukları kompleksler fotobaşlatıcı olarak sikloheksenoksit ve 4-vinilsikloheksen oksit’in katyonik polimerizasyonunda kullanılmışlardır. Katyonik polimerizasyonun başlama mekanizması şu şekilde önerilir [90].



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

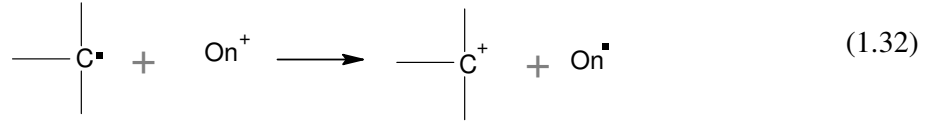


Transfer reaksiyonu sonucunda uyarıcı molekül temel hale dönerken enerjisini onyum tuzuna verir. Onyum tuz uyarılmış hale geçer (On^*). Enerji transferinin gerçekleşmesi ancak, uyarıcı molekülün uyarılma enerjisinin, $E^*(S)$, en az fotobaşlatıcının uyarılma enerjisine, $E^*(I)$, eşit olması halinde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

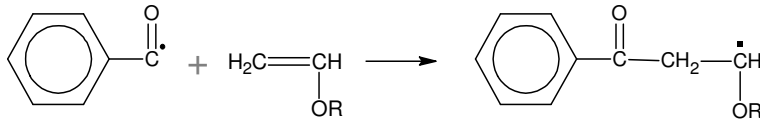
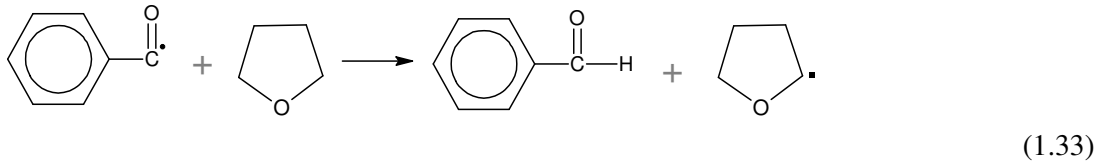
$$E^*(S) \geq E^*(\text{On}) \quad (1.31)$$

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

Serbest radikallerin oksidasyonu: Onyum tuzları katyon olmalarına rağmen, tek başlarına polimerizasyonu başlatmazlar. Bunun yerine, serbest radikallerin katyona yükseltgenmesinde kullanılabilirler.



Serbest radikallerin onyum tuzu tarafından katyona yükseltgendiği bu reaksiyonlar dışarıdan etkilendirilmiş katyonik polimerizasyonda tercih edilen bir yol olmuştur. Serbest radikaller, fotokimyasal, termal veya sistemin yüksek enerjili ışınlar ile aydınlatılması ile üretilebilirler. Fotokimyasal olarak radikal üretimi çok düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebilir. Fotoaktif bileşiğin absorpsiyon spektrumu, seçilen lambanın emisyon spektrumu ile çakışmalıdır. Genellikle onyum tuzunun absorpsiyon yapmadığı dalga boyu aralığında çalışılır. Yüksek kuantum verimine sahip olduğu bilinen benzoin ve türevleri şimdiye kadar bilinen en etkili fotobaşlatıcılar olmuştur. Benzoin türevlerinin fotolizi sonucunda güçlü elektron veren radikaller üretilir. Elektron veren radikaller doğrudan üretildiği gibi ayrıca fotoaktif bileşiklerin fotolizi ile oluşan $\text{PhCO}(\text{R}_1\text{R}_2)\text{Po}$ ve Ph gibi nükleofilik olmayan radikallerin monomer molekülleri ile reaksiyonundan da üretilebilir [90].

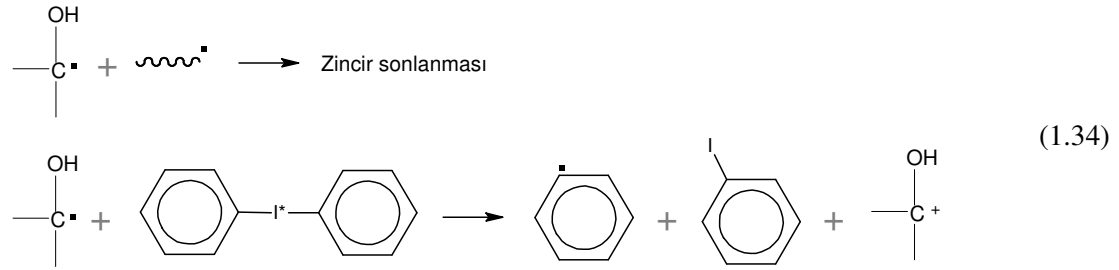


Reaksiyon sonucu oluşan bu radikaller başlatıcı parçacıkları vermek üzere onyum tuzları tarafından kolayca oksidasyona uğratılırlar.

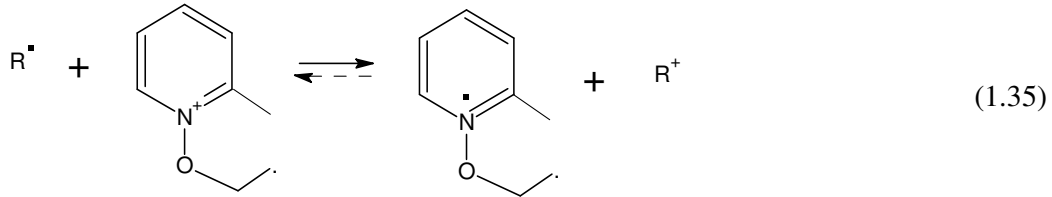
Ayrıca arildiazonyum tuzları da radikallerin oksidasyonunda çok tercih edilmektedir. Ancak pratik uygulamaları ısısal kararsızlıkları nedeni ile yoktur. Difeniliyodonyum tuzları yüksek indirgeme potansiyelleri nedeni ile serbest radikallerin oksidasyonunda daha çok tercih edilirler. Bunun yanı sıra trifenil sülfonyum tuzları radikal tarafından etkilendirilmiştir. Katyonik polimerizasyon için düşük indirgenme potansiyeline

sahip olduklarından dolayı uygun değildirler. Ancak nükleofilitesi fazla olan radikaller, sülfonyum tuzları tarafından indirgenebilir.

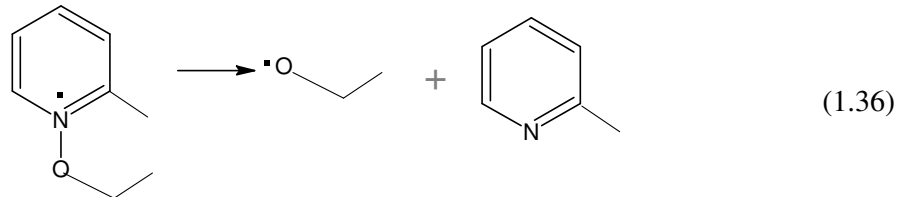
Bazı durumlarda onyum tuzlarının polimerizasyon hızını arttırdığı görülmüştür. Bunun nedeni ortamdaki zincir sonlandırıcı radikallerin onyum tuzu tarafından oksidasyona uğratılması ve böylece sonlanma reaksiyonlarının azalmasıdır. Bununla birlikte onyum tuzunun parçalanması ile oluşan fenli radikalleri de radikal polimerizasyonunu başlatabilir. Bu reaksiyonlar keton / amin / onyum tuzu başlatıcı sistemi ile α -hidroksil tipi radikallerin oluşumu ile açıklanmaktadır [91].



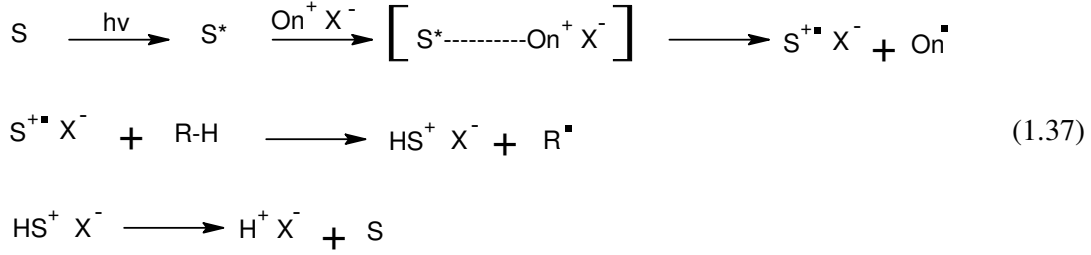
Bunun yanı sıra piridinyum tuzları da karbon merkezli serbest radikallerin oksidasyonunda kullanılır. N-etoksi-2-metil piridinyum (EMP^+) kasyonu butilvinileter ve sikloheksen oksit polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılırlar [92].



Bu reaksiyona göre oluşan piridin radikalinin ömrünün çok kısa olduğu ve reaksiyonuna göre hızla bozunduğu bulunmuştur. Bu nedenle (1.35) reaksiyondaki geri dönüşüm ihmal edilebilir.



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

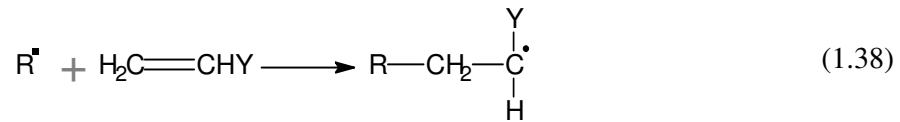


Uyarıcının ışık etkisiyle aktif hale getirilmesinden sonra temel halde bulunan onyum tuzu ile uyarılmış halde bulunan uyarıcı molekülleri arasında kompleks oluşumu meydana gelir. Kompleks içinde uyarıcı molekülden onyum tuzuna bir elektron transferi sonucu uyarıcı radikal katyonu oluşur. Bunlar tek başlarına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

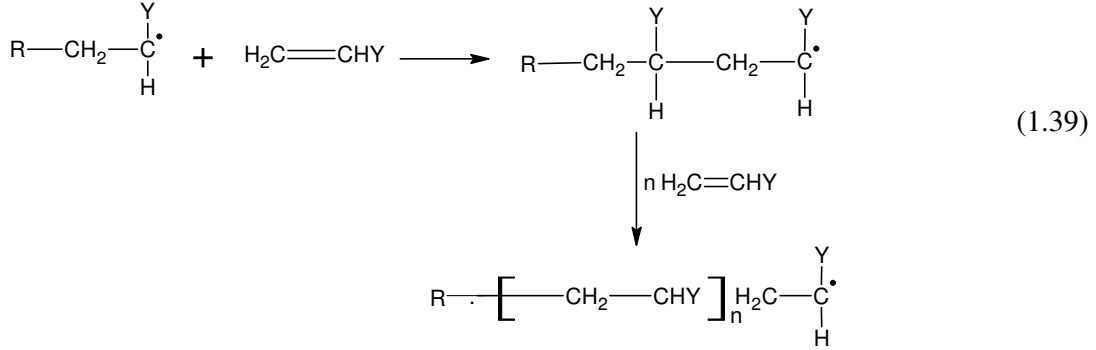
1.4.2. Fotokimyasal Radikalik Polimerizasyon

Fotobaşlama basamağı: Burada ışığa karşı duyarlı bir bileşiğin veya ışığa karşı duyarlı bir bileşiğe elektronik uyarılma enerjisini aktaran bir sensitizer ışığı absorblar. Böylece bileşiğin bağı homolitik olarak parçalanır ve monomer ile reaksiyon verebilen bir radikal oluşur.

Radikallerin kararlılığı tersiyer >sekonder >pirimer şeklindedir. Başlama işleminin ikinci kısmı radikal parçacığın monomerin çifte bağına katılarak, monomer üzerinde yeni bir radikal merkezi oluşturur [93].

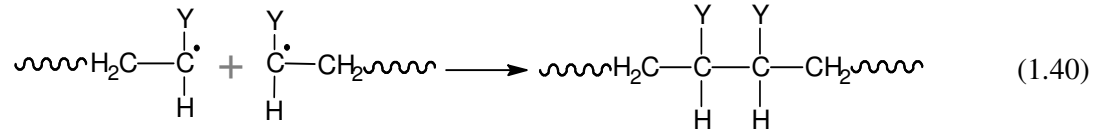


Büyüme (çoğalma) basamağı: Bu aşamada monomer birimleri radikalik zincire katılarak polimerin ana iskeletini oluşturur (1.39).

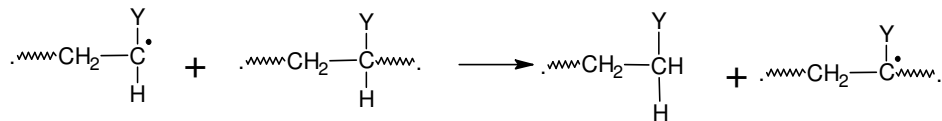
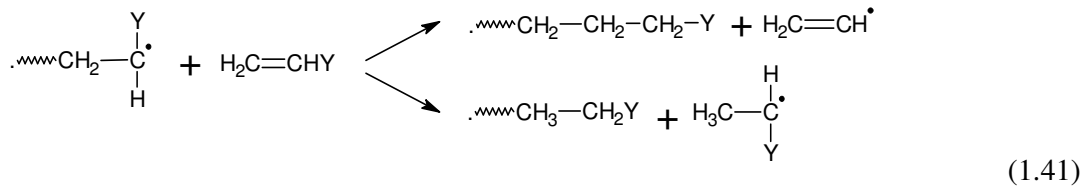


Sonlanma basamağı: Büyüyen bir polimer zincirinin sonlanması, iki polimer radikalinin bimoleküler bir reaksiyonunu kapsar. Sonlanma adımı, iki mekanizma yolu ile ilerler.

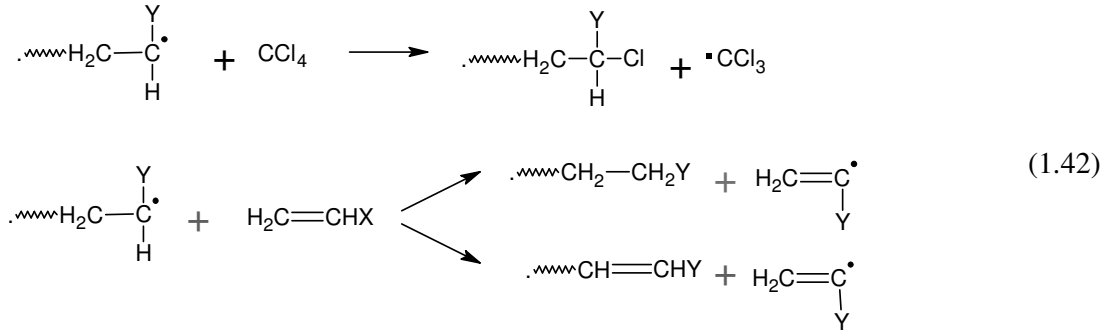
Birleşerek (kombinasyon) sonlanma: Bir polimer zincirini oluşturmak için iki radikal çifti içindeki katılmalardır.



Orantısız (Disproporsiyonlanma) sonlanma: Bir polimer zinciri diğerinden bir hidrojen kopararak doymuş yapıya dönüşür. Doymamış sonlu bir grubun doymuş sonlu bir grup ile birlikte, iki polimer zincirinin içindeki hidrojen transferi sonucu oluşur [93].



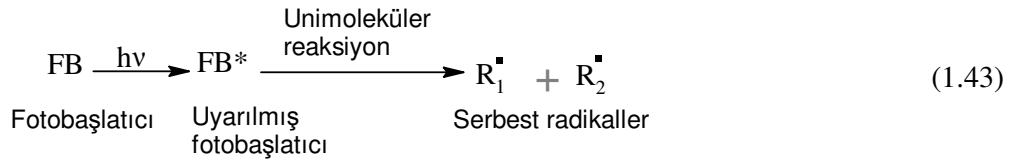
Zincir polimerizasyonu; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar; zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlarından oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücünden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir [93].



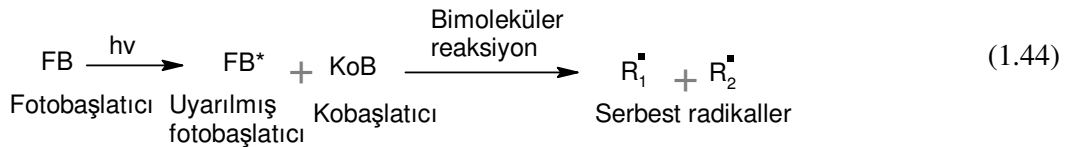
Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan fotobaşlatıcılar, radikal polimerizasyonu için iki gruba ayrılırlar.

- Molekül içi bağ kırılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar (Homolitik bölünme).
- Bir hidrojen donör' den hidrojen abstrakte eden moleküller arası fotobaşlatıcılar

Molekül içi bağ kırılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar I. Tip fotobaşlatıcılar olarak tanımlanır. Bu tür fotobaşlatıcılar unimoleküler bir reaksiyon sonucunda üretilirler (1.43).

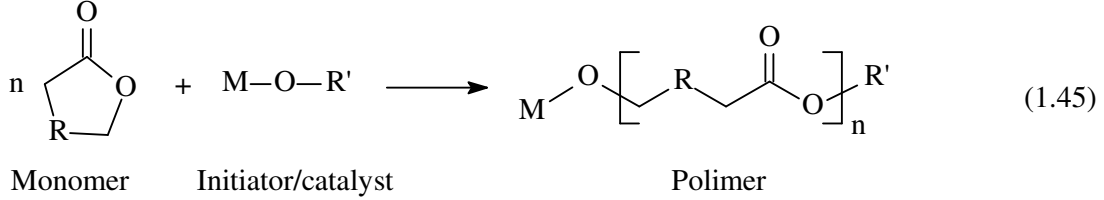


Moleküller arası hidrojen abstraksiyonuna uğrayan fotobaşlatıcılar ise II. Tip fotobaşlatıcılar olarak tanımlanır. Verdikleri reaksiyon bir bimoleküler reaksiyondur (1.44).



1.5. Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP)

Halka açılması polimerizasyonu halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve aşağıdaki verilen genel tepkime üzerinden ilerler [94].



R = (CH₂)₀₋₃, M = Metal

Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı imitler (laktamlar) ve halkalı aminler halka açılması polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli(bütilen oksit), poli (etilen amin), polikaprolaktam halka açılması polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir.

Genel gösterimden anlaşılabileceği gibi halka açılması polimerizasyonda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde , birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılmapolimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer mölekülleri arasında tepkime gözlenir, monomerden büyük iki molekül tepkimeye giremez. Bu özellikleri açısından halka açılması polimerizasyonu katılma polimerizasyonuna benzemektedir. Ancak, halka açılması polimerizasyonu aşağıda sıralanan bazı noktalarda katılma polimerizasyondan ayrılır.

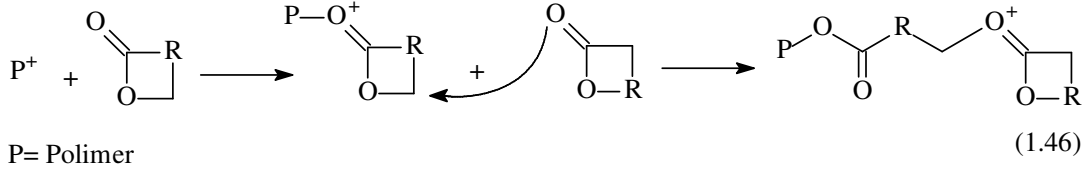
Katılma polimerizasyonu ile polimerleşen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken halka açılması polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur.

Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimerlere ulaşılır, bazı halka açılma polimerizasyonu sistemlerinde basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son aşamalarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir.

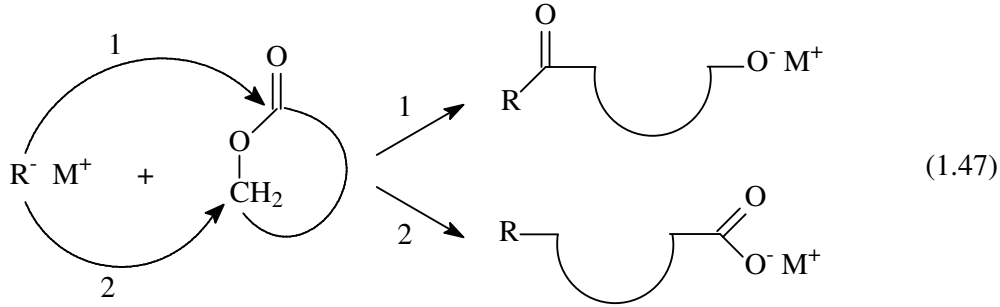
Katılma polimerizasyonunda herhangi bir denge tepkimesi söz konusu değildir, bazı halka açılma polimerizasyonu sistemleri denge tepkimesi üzerinden ilerlerler.

1.5.1. Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) Mekanizması

Halkalı bileşiklerin bazıları metatez, katalizörsüz halka açılma veya radikalik halka açılma gibi yöntemlerle polimeleşse de, halka açılma polimerizasyonu genelde anyonik veya katyonik mekanizmayı izler. Katyonik mekanizma aşağıda gösterilmiştir [94].



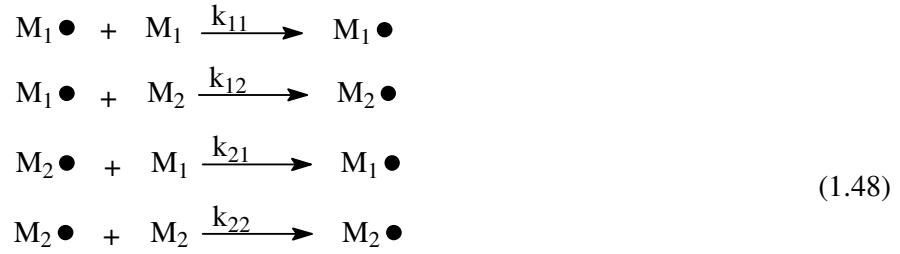
Anyonik mekanizma ise katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılır. Bu etkileşim sonucu iyonik uç grup, bir başka monomerle tepkimeye girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler. Mekanizma aşağıda gösterilmiştir [95].



1.6. Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştğinde kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük önem taşır. Polimer kimyacı, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabilir. Çünkü kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilebilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı özellikteki polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir [96].

Polimerizasyon ortamında birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimer yanında kopolimerde meydana gelir. Kopolimerizasyonun mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktivliklerinin monomerden, monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır. M_1 ve M_2 radikalleri aşağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir.



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{ve} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Genel olarak bu iki oranın farklı olacağını söyleyebiliriz. Çünkü kullanılan monomerler aktiflikleri farklıdır. r_1 ve r_2 terimleri monomer reaktivite oranları olarak adlandırılır ve göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya kopolimerize olma eğilimlerini verir. Eğer $r_1 > 1$ ise M_1 homopolimerize olma eğiliminde, $r_1 < 1$ ise kopolimerize olmayı tercih eder.

Monomerlerin diziliş sırasına göre dört tür kopolimer elde edilebilir. Reaksiyon ortamında A ve B iki ayrı cins monomer olsun.

1) İki ayrı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş kopolimer



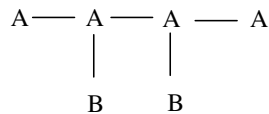
2) A ve B monomerlerin, polimer zinciri boyunca ard arda sıralanarak oluşturduğu polimerler:



3) A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanmasıyla meydana gelen blok polimerler.



4) A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıyla elde edilen dallı kopolimerler.



1.6.1. Kopolimerizasyon Çesitleri

1.6.1.1. İdeal kopolimerizasyon

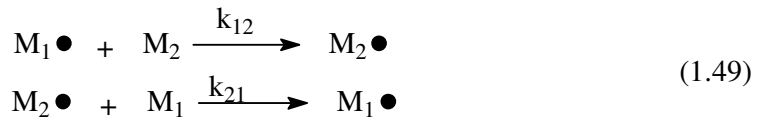
Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan M_1 ve M_2 radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgiyi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir. Burada

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}, \quad r_1 = \frac{1}{r_2}$$

Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktivliğine bağlı olmak üzere rastgele sıralanırlar. ideal kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve 2-viniltiofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ($r_1=0.35$ ve $r_2=3.10$, $r_1.r_2=1.09$).

1.6.1.2. Seçenekli Kopolimerizasyon

Seçenekli kopolimerizasyonda, büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktivlik oranları arasında $r_1=r_2=0$, $r_1.r_2=0$ ilişkisi vardır. Çoğu kopolimerlerde reaktivlik parametreleri $0 < r_1.r_2 < 1$ arasında yer alır. $r_1.r_2$ çarpımı sıfıra yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal polimer oluşturma eğilimini gösterir. $r_1.r_2$ çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarakta monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşiminide içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin reaktivliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktivliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra, oluşan kopolimerde reaktivliği düşük olan monomerin fazlası bulunur.



Burada reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{12} \gg k_{11}$, $k_{21} \gg k_{22}$ ilişkisi vardır. Böylece M_1 ve M_2 temel moleküllerinin arka arkaya sıralandığı, bir makromolekül oluşur. Seçenekli kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve dietil fumarat monomerlerinin karışımı için hesaplanan monomer reaktivite oranları ($r_1=0.30$ ve $r_2=0.07$, $r_1.r_2=0.021$).

1.6.1.3. Blok Kopolimerizasyonu

Bu kopolimerizasyonda monomer reaktivlik oranları arasında $r_1.r_2 >1$ bağıntısı vardır. Blok kopolimerizasyonuna ender rastlanır. Eger r_1 ve r_2 birden çok büyükse her iki monomer, aynı zamanda homopolimer vererek polimerleşir.



Buna göre M_1 monomeri M_1 radikali ile M_2 monomeri M_2 radikali ile birleşerek, yalnız M_1 ve M_2 temel moleküllerinden oluşan bir blok kopolimeri elde edilir. Blok kopolimerde reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{11} \gg k_{12}$ ve $k_{22} \gg k_{21}$ ilişkisi vardır. Reaktivite oranlarının hesaplanması sonucu bulunan r_1 ve r_2 değerleri şu şekilde kıyaslanır.

1) $r_1 = r_2$ hali

$k_{11}=k_{12}=k_{22}=k_{21}$ olduğundan, polimerdeki M_1 ve M_2 'nin sıralanışı istatistiksel olmakla beraber, oranları bunların başlangıçtaki oranlarına eşittir. Bu şekilde ideal veya gelişiğüzel kopolimer elde edilir.

2) $r_1 < 1$ ve $r_2 < 1$ hali

$k_{11} < k_{12}$ ve $k_{22} < k_{21}$ olduğundan, her büyüyen uç son grubundakinden farklı bir monomerle birleşmeye çalışır. r_1 ve r_2 birden ne kadar küçük ise M_1 ve M_2 'nin polimerdeki dizilişi o kadar düzenli olur. Böylece "alternatif" kopolimerler oluşur.

3) $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ hali

Bu durumda $k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ olduğundan, aynı monomerlerin ardı ardına katılmasıyla zincir büyür. Bunun sonucu "blok kopolimerler" elde edilir.

4) $r_1 < 1$ ve $r_2 = 0$ hali

Bu durumda M_1 monomeri bulunduğu sürece kopolimer oluşur. M_1 bitince tepkime durur. Bu hal için kopolimer eşitliği:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

Bu noktada kopolimerdeki monomerlerin oranı, başlangıçtaki monomerlerin oranına eşit olur. Buna "azeotropik bileşim" denir. Bunun dışındaki noktalarda bir monomer diğerine kıyasla daha çabuk azaldığından, ortamdaki monomer derişimleri devamlı değişir. Bu nedenle polimerdeki monomerlerin oranları ve sıralanışı da değişir.

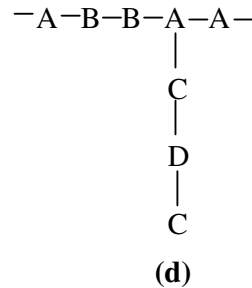
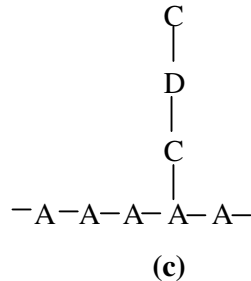
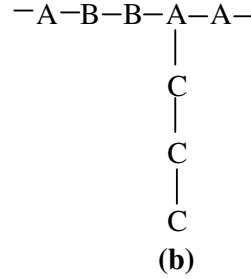
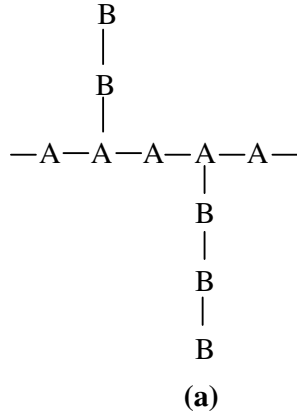
1.6.1.4. Graft (Aşı) Kopolimerizasyonu

Üstün özellikler gösteren ileri polimerik malzemeler büyük ilgi görmektedir. Farklı fiziksel ve mekanik özellikleri bir arada bulunduran blok ve aşırı kopolimerler en çok rağbet gören ileri malzemeler arasındadır. Çeşitli makromoleküler yapılara sahip olmaları bu polimerlere ileri teknoloji uygulamaları için gereken özgün özellikler kazandırmıştır [97].

Aşırı kopolimerlerde bir polimerin ana zincirine farklı bir polimer zinciri zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi blok kopolimer yapısına yol açar.

Aşırı kopolimerler, bir polimer yanında başka bir tür monomerin polimerizasyonu ile elde edilebilir. Bu koşullarda polimerizasyon sonunda ortamda aşılınmamış polimer, aşırı kopolimer ve aşılana monomerin homopolimerinin bulunduğu bir karışım olacaktır. Karışım homopolimerleri çözebilen uygun çözücülerle yıkanarak aşırı kopolimerler ayrılır. Karışımından aşırı kopolimerin çöktürülerek ayrılması başka bir yöntemdir.

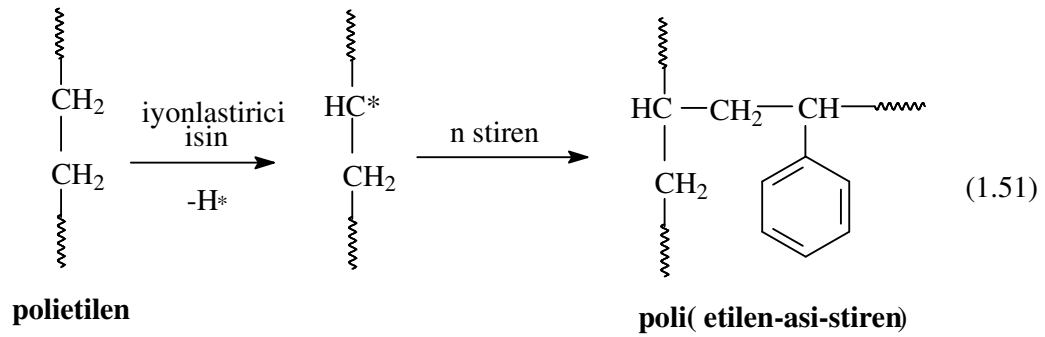
Aşırı kopolimerlerde kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirlerine bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının sayısı az yada çok olabilir. Aşırı kopolimerlerin özellikleri genelde homopolimerlerinin özellikleri arasına düşer. Aşağıda bazı aşırı kopolimer türleri örnek verilmiştir.



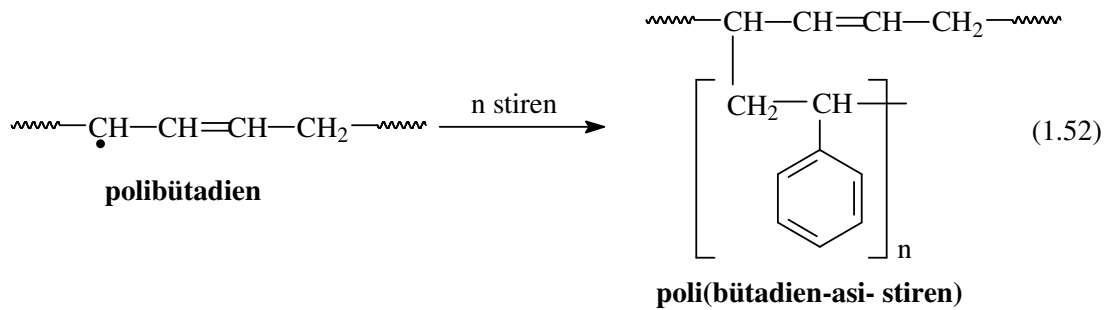
- (a) = Ana zincir ve aşılınmış zincirler homopolimerler
- (b) = Ana zincir kopolimer, aşılınmış zincirler homopolimerler
- (c) = Ana zincir homopolimer, aşılınmış zincirler kopolimerler
- (d) = Ana zincir ve aşılınmış zincirler kopolimerler

Aşı kopolimerler çok değişik yollardan sentezlenebilir [98]. Aşağıda bazı örnekler verilmiştir.

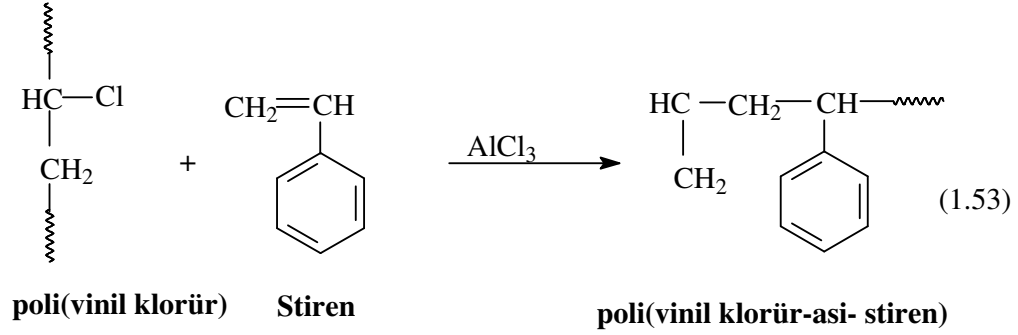
1-) Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileştirilmesi aşı kopolimer verebilir. Polimerizasyon ortamında çoğu kez aşılana monomerin homopolimeri de oluşur. Poli(etilen-aşı-stiren) kopolimerinin sentezi, bu yaklaşıma bir örnektir. Işın etkisiyle polietilen zincirlerinden hidrojenler homolitik kopar ve polietilen zincirleri üzerinde kalan radikallere ortamda bulunan stiren molekülleri yan dal halinde ard arda katılır.



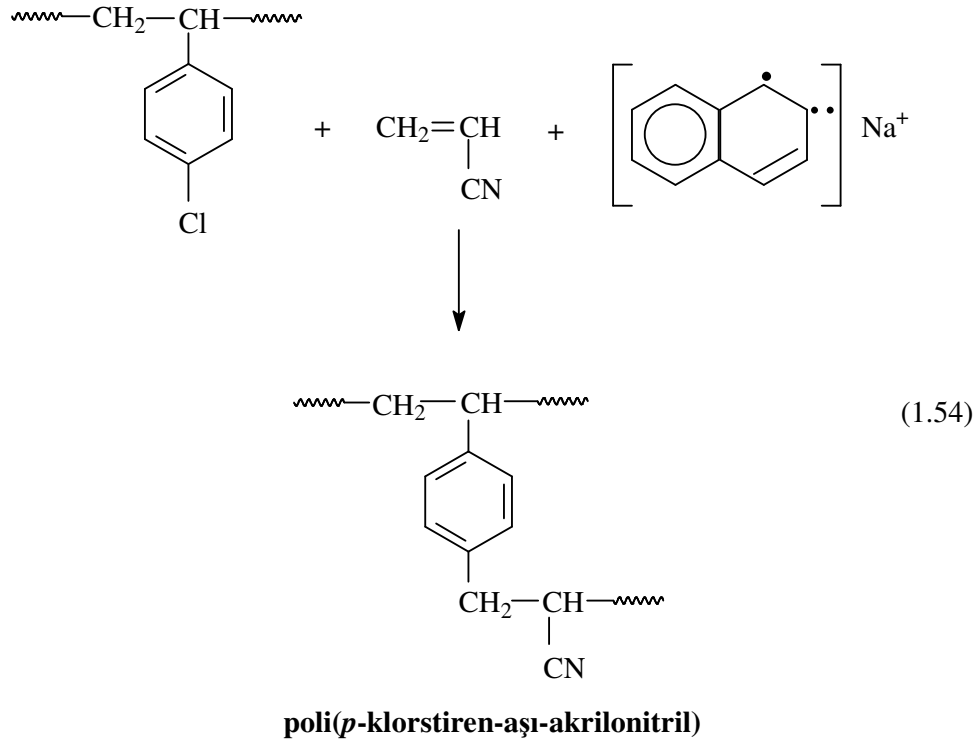
2-) Herhangi bir monomerin radikalik katılma polimerizasyonu ortamda bulunan başka bir tür polimer varlığında yapılırsa, polimere zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Örneğin, polibütadien yanında stiren polimerleşirken aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluşturlar. Daha sonra bu aktif merkezlere stirenin katılması ile poli(bütadien-aşı-stiren) elde edilir.



3-) Katyonik polimerizasyon yöntemi de aşı kopolimer sentezinde kullanılabilir. Stiren, AlCl_3 yardımı ile poli(vinil klorür) üzerine aşağıda gösterildiği gibi katyonik mekanizma üzerinden aşılır.



4-) Akrilonitrilin, poli(*p*-klorstiren) üzerine anyonik polimerizasyon yöntemi ile aşılması poli(*p*-klorstiren-aşı-akrilonitril) kopolimeri verir. Anyonik başlatıcı sodyum naftalin, çözücü tetrahidrofurandır.



2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda beherler ve pipetler, pyrex ve quartz tüpler, schlenk tüpler, pastör pipeti, nuçe krozesi, nuçe erleni, huni, şırınga, parafilm, su trompu, geri soğutucu,
- Sıcaklık ölçümleri için -4 ile 304 °C arasını gösteren termometre,
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar, puar, spatül, spor ve kısıkaçlar,
- Tartım için Sertorius CP 224S model hassas terazi,
- Isıtma için; manyetik ısıtıcılar ve su banyosu,

2.1.2. Monomerler

- **Stiren**
- %5 lik Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ve su ile çalkalandıktan sonra CaCl_2 üzerinden distillendi ve buzdolabında saklandı.
- **Epsilon Kaprolaktone ($\epsilon\text{-CL}$)**
- Kalsiyum hidrür (CaH_2) üzerinden vakum destilasyon yapıldı ve buzdolabında 0 °C'de saklandı
- **Siklohekzen oksit (CHO) (Fluka)**
- Kalsiyum hidrür (CaH_2) üzerinden vakum destilasyonu yapıldı ve buzdolabında 0 °C'de saklandı.
- **Metil Metakrilat (MMA) (Aldrich)**
Fluka firmasından temin edildi. %5'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile ekstraksiyon yapıldı ve iki kez saf suyla yıkandıktan sonra magnezyum sülfat (MgSO_4) içerisinde bir gece bekletilerek kurutuldu. Süzüldü. Kalsiyum hidrür (CaH_2) ile bir gece bekletilerek destilasyon yapıldı. Buzdolabında saklandı.

2.1.3. Kullanılan Kimyasallar

- **Kalsiyum Hidrür:** Monomerlerin destillenmesinde kurutucu olarak kullanıldı. ALDRICH CHEMIE firmasından temin edildi.
- **Dimetilsülfooksit (DMSO):** MERCK firmasından temin edildi
- **Vakum Yağı:** Cam musluklara ve cam malzemelerin rodaj kısımlarına sürülmek için kullanıldı.
- **Parafilm:** Cam musluklara ve cam malzemelerin rodaj kısımlarını kapatmak için kullanıldı.
- **Potasyum Bromür (KBr) :** Polimerlerin FT-IR spektrometresinde karakterizasyon işlemleri için kullanıldı
- **n-Hekzan:** Merk firmasından temin edildi saflaştırılmadan kullanıldı
- **Aseton:** LAB SCAN firmasından temin edildi.
- **Diklorometan (DCM):** Blok kopolimeri ve homopolimeri çözmek için ve kolonda yürütücü olarak kullanıldı. LAB SCAN firmasından temin edildi.
- **Tetrahidrofuran(THF):** Merk firmasından temin edildi saflaştırılmadan kullanıldı.
- **Kloroform:** Polimerleri çözmek amacıyla ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı. LAB SCAN firmasından temin edildi.
- **Bakır (I) Bromür:** ATRP için kullanıldı. Nemden uzaklaştırmak için kullanılmadan önce etüvde 110 °C’de 10 dk bekletildi
- **Alüminyum Oksit:** ATRP yolu ile elde edilen polimerleri saflaştırmak için kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi
- **Difenil İyodonyumhekzaflorofosfat Tuzu ($\text{Ph}_2\text{I}^+ \text{PF}_6^-$):** Fluka firmasından temin edildi.
- **2,2’-Bipiridin:** ATRP’de ligand olarak kullanıldı. MERCK firmasından temin edildi.
- **Piridin:** Lab-Scan firmasından temin edildi.
- **Sodyum bikarbonat(NaHCO_3):** Merk firmasından temin edildi. Temin edildiği gibi kullanıldı.
- **3-Kloroperbenzoik asit (m-CPBA):** Aldrich firmasından temin edildi. Epoksidasyon reaksiyonları için kullanıldı.
- **Trietilamin (Et_3N):** Alfa Aesar firmasından temin edildi.
- **Fosfor Pentaklorür(PCl_5):** Fluka firmasından temin edildi.

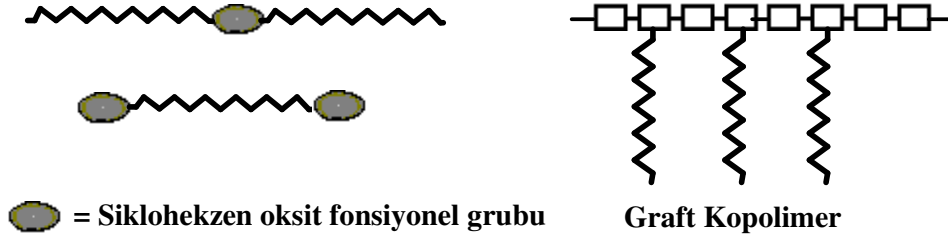
- **3-Siklohekzen-1,1-dimetanol:** Aldrich firmasından temin edildi. Sentezlerde kullanıldı.
- **3-Siklohekzen-1-metanol:** Aldrich firmasından temin edildi. Sentezlerde kullanıldı.
- **Antresen:** Aldrich firmasından temin edildi. Temin edildiği gibi kullanıldı.

2.1.4. Kullanılan Cihazlar

- **¹H NMR:** ¹H NMR spektrumu standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak 250 MHz veya 400 MHz Bruker spektrometresinde alındı.
- **GPC:** Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Agilent 1100 RI), polimerlerin mol kütlelerinin tayininde kullanıldı.
- **Foto reaktör:** Fotopolimerizasyonu gerçekleştirmek için 16 Philips 8 W/08 lamps emitting light model merry-go round tipi foto reaktör kullanıldı.
- **FT-IR:** IR ölçümleri için Perkin Elmer FT/IR spektrofotometresi kullanıldı.
- **Hassas Terazi:** Sartorius CP 224S kullanıldı.
- **Etüv:** Nüve FN 500, Safety Termostat kullanıldı.
- **Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı:** Micromagmix Lovango SL 00739-00005 kullanıldı.
- **Vakum Pompası:** Neuberger N022AN, 18 kullanıldı.
- **Argon Tüpü:** RE-VA firmasından temin edildi.
- **Azot Tüpü:** RE-VA firmasından temin edildi.
- **Manyetik Karıştırıcı:** Chiltern manyetik stiren MS21S kullanıldı.
- **Vakum Etüv:** Vacrotem-T (J.P. selecta, 0430229) kullanıldı..

2.2. Metot

Bu çalışmada aşağıda şematik olarak gösterilen Siklohekzen oksit fonksiyonel grubuna sahip makromonomerlerin sentezi, karakterizasyonu ve graft blok kopolimer eldesinde kullanılması verilmiştir. Makromonomerlerin sentezinde yöntem olarak kontrollü/yaşayan Polimerizasyon yöntemleri Atom Transfer Radikallik Polimerizasyonu ve Halka Açılması Polimerizasyonu (ATRP ve ROP) ve normal geleneksel Serbet Radikallik Polimerizasyon yöntemleri kullanılmıştır.



Graft kopolimerlerin sentezinde ise yöntem olarak fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır.

2.2.1. Başlatıcıların Sentezi

2.2.1.1. 3-Siklohekzen-1-Metil-2-Bromopropanoat (CH-Br) Sentezi

Yoğunlaştırıcısı, magnetik karıştırıcısı ve azot giriş-çıkışı bulunan üç boyunlu yuvarlak tabanlı bir cam balona 3-siklohekzen-1-metanol (5.02 mL, 44.6 mmol), piridin (5.40 mL, 66.9 mmol), 30 mL kuru CH_2Cl_2 ilave edildi. Sonra balona, içerisinde 2-bromopropanoil bromür (7.07 mL, 66.90 mmol) ve 5-7 ml CH_2Cl_2 bulunan bir damlatma hunisi takıldı. Balon buz-su karışımı banyosuna konuldu. Karıştırma işlemi devam ederken damlatma hunisindeki karışım, 1 saat boyunca, damla damla azot gazı altında balona ilave edildi. Sonra karışımın oda koşullarına gelmesi sağlandı ve bir gece boyunca karıştırma işlemine devam edildi. Daha sonra karışım süzüldü, beyaz çökelek atıldı, sıvı kısım üç kez 0.2 N'lık HCl ve iki kez su ile yıkandıktan sonra içerisine kurutucu olarak MgSO_4 konuldu, bir gece bekletildikten sonra vakum altında çözücüsü uzaklaştırıldı ve sarımtırak renkli vizkoz bir sıvı elde edildi. Verim: 9.97g % 91. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$: (247,131): Hesaplama. C, 48.60 %; H, 6.07 %, Bulunan: C, 48.12 %; H, 6.01

2.2.1.2. 3-Siklohekzene-1,1-Diyldi(metilen) Bis(2-bromopropanoate) (Br-CH-Br) Sentezi

Yoğunlaştırıcısı, magnetik karıştırıcısı ve azot giriş-çıkışı bulunan üç boyunlu yuvarlak tabanlı bir cam balona 3-siklohekzen-1,1- dimetanol (2 g, 14 mmol), piridin (2.65 mL, 32.83 mmol), 20 mL kuru CH_2Cl_2 ilave edildi. Sonra balona, içerisinde 2-bromopropanoil bromide (3 mL, 28 mmol) ve 5 mL kuru CH_2Cl_2 karışımı bulunan bir damlatma hunisi takıldı. Balon buz-su karışımı banyosuna konuldu. Karıştırma işlemi devam ederken damlatma hunisindeki karışım, 1 saat boyunca, damla damla azot gazı altında balona ilave edildi. Sonra karışımın oda koşullarına gelmesi sağlandı ve bir gece

boyunca karıştırma işlemine devam edildi. Daha sonra karışım süzüldü, beyaz çökelek atıldı, sıvı kısım üç kez 0.5 N'lık HCl ve iki kez su ile yıkandıktan sonra içerisine kurutucu olarak MgSO₄ konuldu, bir gece bekletildikten sonra vakum altında çözücüsü uzaklaştırıldı ve sarımtırak renkli vizkoz bir sıvı elde edildi. Verim: 4.87 g, 84%. C₁₄H₂₀O₄Br₂: (412.12): Hesaplanan. C, 40.80%; H, 4.89%, bulunan: C, 40.20%; H, 4.76%.

2.2.1.3. 4-4'- Azobis(4-Siyano-3-Siklohekzenilmetil pentanoate) (ACCHMP) Sentezi

Yoğunlaştırıcısı, magnetik karıştırıcısı ve azot giriş-çıkışı bulunan iki boyunlu yuvarlak tabanlı bir cam balona ACPC'dan (1,698 g, 5.35 mmol), 30 mL kuru diklorometan (CH₂Cl₂) ve 1.85 mL (0.0134mol) Et₃N ilave edildi. Sonra balona, içerisinde 3-Siklohekzen -1- metanol (1.56g, 13.4mmol) ve 5 mL kuru CH₂Cl₂ karışımı bulunan bir damlatma hunisi takıldı. Balon buz-su karışımı banyosuna konuldu. Karıştırma işlemi devam ederken damlatma hunisindeki karışım, 30 dakika boyunca, damla damla azot gazı altında balona ilave edildi. Sonra karışımın oda koşullarına gelmesi sağlandı ve bir gece boyunca karıştırma işlemine devam edildi. Daha sonra karışım süzüldü, beyaz çökelek atıldı, sıvı kısım üç kez 0.5 N'lık HCl ve iki kez su ile yıkandıktan sonra içerisine kurutucu olarak MgSO₄ konuldu, bir gece bekletildikten sonra vakum altında çözücüsü uzaklaştırıldı ve vizkoz bir sıvı elde edildi. C₂₆H₃₆N₄O₄ : (468.60), Hesaplanan. C: 66.64%, H: 7.74, bulunan: C: 66.41%, H: 7.25

2.2.2. Atom Transfer Radikallik Polimerizasyon (ATRP) Yöntemiyle Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polisitirenlerin Sentezi

2.2.2.1. Zincir Ucunda Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polisitiren (CH-PSt) Sentezi

ATRP için tek boyunlu, yan tarafında tek musluğu ve karıştırıcısı bulunan bir cam balon kullanıldı. Sistem, vakum ile havası iyice alındı ve birkaç kez azot gazından geçirildi. Daha sonra balona azot gazı altında katalizör (CuBr) (0,415 g, 2.89 mmol), ligand bipiridin (Bpy) (1.36 g, 8.69 mmol), başlatıcı (CH-Br) (0,716 g, 2.89 mmol) ve Stiren (5mL) ilave edildi. Balon 110 °C' deki yağ banyosuna yerleştirildi ve belirtilen sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sistem durduruldu, balona THF

konularak biraz seyreltildi, içerisinde karışımın on katı kadar metanol bulunan kapta çöktürüldü. Vakum fırınında 40 °C de kurutuldu.

Polimerler içerisindeki kompleks tuz ve katalizörden uzaklaştırmak için tekrar THF de çözüldü, silika-jel kolonundan geçirildikten sonra tekrar metanolde çöktürülerek kurutuldu. Yüzde dönüşümler gravimetrik olarak hesaplandı. Verim: 3.94 g, 88%, $M_{n\text{ teo}} = 4173$, $M_{n\text{ GPC}} = 4200$ $M_w/M_n = 1.19$.

2.2.2.2. Zincir Ortasında Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polisitiren (PSt-CH-PSt) Sentezi

Bu polimerin sentezi **bölüm2.3.2.1'** dekine benzer şekilde gerçekleştirildi. Bu sentez için, katalizör (CuBr) (0.21 g, 1.46 mmol), ligand bipiridin (Bpy) (0.68 g, 4.35 mmol), başlatıcı (**Br-CH-Br**) (0.27 g, 0.66 mmol) ve Stiren (5mL) alınarak ATRP gerçekleştirildi. Yüzde dönüşümler gravimetrik olarak hesaplandı. Verim: 3.94 g, 88%, $M_{n\text{ teo}} = 4173$, $M_{n\text{ GPC}} = 4200$ $M_w/M_n = 1.19$.

2.2.3. Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) Yöntemi ile Zincir Ortasında Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Poli(ϵ -kaprolakton) (PCL-CH-PCL) Sentezi

ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonu (ROP) 110 °C' de gerçekleştirildi. Vakum pompasıyla havası iyice alınmış bir shlenk tüpene azot gazı altında epsilon kaprolakton (ϵ -CL) monomeri (6.18 g, 54.1 mmol), 3-siklohekzen-1,1-dimetanol (0.19 g, 1.35 mmol), stannous octoate ($\text{Sn}(\text{oct})_2$) (2.74×10^{-3} g, 6.76×10^{-3} mmol) sırasıyla eklenip iyice izole edildikten sonra 110 °C' ye ayarlı yağ banyosuna alındı ve karıştırıldı. Reaksiyon 72 saat sürdü. Polimerizasyonu durdurmak için Schlenk tüp yağ banyosundan alınıp buz banyosuna daldırıldı. Sonra CH_2Cl_2 ile seyreltilip soğuk metanolde çöktürülü, süzülde ve oda sıcaklığında iki gün kurumaya bırakıldı. Yüzde dönüşüm gravimetrik olarak hesaplandı. Verim: 4.84 g, 78%, $M_{n\text{ GPC}} = 3000$, $M_w/M_n = 1.25$.

2.2.4. Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP) Yöntemiyle Zincir Uçunda Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polisitiren (PSt-CN-CH-CN-PSt) Sentezi

Vakum pompasıyla havası iyice alınmış bir shlenk tüpene azot gazı altında (**ACC-HMP**) (0,4 g, 8.6 mmol), stiren 4 ml, eklendi, tam çözünmesi sağlandı. Karışım azot gazı altında yapıldı. Schlenk tüpü iyice izole edildikten sonra 70 °C'ye ayarlanmış yağ

banyosuna kondu. Reaksiyon yaklaşık 3 saat sürdü. Schlenk tüpüne biraz diklorometan (CH_2Cl_2) ile seyreltilip soğuk metanolde çöktürüldü. Nuçe krozesinden süzüldü. Süzülen ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu. Yüzde dönüşüm gravimetrik olarak hesaplandı. Verim: % 53, $M_n \text{ GPC} = 3000$, $M_w/M_n = 1.25$.

2.2.5. Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP) Yöntemiyle Zincir Ucunda Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polimetilmetakrilat (CH -CN-PMMA) Sentezi

Vakum pompasıyla havası iyice alınmış bir shlenk tüpene azot gazı altında (ACPC-CH) (0,4 g, 8.6 mmol), metil metakrilat (4 ml), eklenerek, tam çözünmesi sağlandı. Karışım azot gazı altında yapıldı. Schlenk tüpü iyice izole edildikten sonra $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış yağ banyosuna kondu. Reaksiyon yaklaşık 15 dakika sürdü. Schlenk tüpüne biraz diklorometan (CH_2Cl_2) ilave edilip polimerin çözünmesi sağlandı ve soğuk metanolde çöktürüldü. Nuçe krozesinden süzüldü. Süzülen ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu. Yüzde dönüşüm gravimetrik olarak hesaplandı. Verim %30

2.2.6. Makromonomerlerin Sentezi

2.2.6.1. Zincir Ucunda Siklohekzen oksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Polisitiren Makromonomerinin (CHO-PSt) Sentezi

Zincir ucunda siklohekzen oksit fonksiyonel grubuna sahip polisitiren makromonomerinin (CHO-PSt) sentezi, ATRP yöntemiyle elde edilen CH-PSt polimerinin epoksidasyonu ile gerçekleştirildi. CH-PSt' nin epoksidasyonu için 250 ml' lik üç boyunlu bir balon kullanıldı. Balona azot gazı altında CH-PSt ($M_n \text{ GPC} = 2500$) (2.5 g), $\square$ odium bikarbonat (0.34 g, 4 mmol) ve 50 mL CH_2Cl_2 çözücüsü eklendikten sonra balon bir su-buz banyosuna yerleştirildi ve karıştırıldı. Karıştırma işlemi devam ederken bir damlatma hunisinden sisteme 3-kloroperoksibenzoik asit (0.35 g, 2 mmol) ve 20 mL CH_2Cl_2 karışımı 2 saat süreyle aralıklarla damlatıldı. Sonra balon su-buz banyosundan çıkartılarak oda sıcaklığında 1 gece reaksiyona devam edildi. Daha sonra çözelti 3 kez saf su ile yıkandı. İçerisine MgSO_4 eklenip 1 gece bekletildi, süzülüp çözücüsü uçurulduktan sonra metanolde çöktürüldü. Verim : > % 99

2.2.6.2. Zincir Ortasında Siklohekzen oksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Polisitiren Makromonomerinin (PSt-CHO-PSt) Sentezi

Zincir ortasında siklohekzen oksit fonksiyonel grubuna sahip polisitiren makromonomerinin (**PSt-CHO-PSt**) sentezi, ATRP yöntemiyle elde edilen **PSt-CH-PSt** polimerinin epoksidasyonu ile gerçekleştirildi. **PSt-CH-PSt**' nin epoksidasyonu **bölüm 2.3.6.1**'dekine benzer şekilde yapıldı. Bu epoksidasyon işlemi için, **PSt-CH-PSt** ($M_{n \text{ GPC}} = 2500$) (2.5 g), sodyum bikarbonat (0.34 g, 4 mmol) ve 3-kloroperoksibenzoik asit (0.35 g, 2 mmol) olarak alındı. Verim : > % 99

2.2.6.3. Zincir Ortasında Siklohekzen oksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Poli(ϵ -kaprolakton) Makromonomerinin (PCL-CHO-PCL) Sentezi

Zincir ortasında siklohekzen oksit fonksiyonel grubuna sahip poli(ϵ -kaprolakton) makromonomerinin (**PCL-CHO-PCL**) sentezi, ROP yöntemiyle elde edilen **PCL-CH-PCL** polimerinin epoksidasyonu ile gerçekleştirildi. **PCL-CH-PCL**'nin epoksidasyonu **bölüm 2.3.6.1**'dekine benzer şekilde gerçekleştirildi. Bu epoksidasyon işlemi için, **PCL-CH-PCL** ($M_{n \text{ GPC}} = 3000$) (2g), sodyum bikarbonat (0.34 g, 4 mmol) ve 3-kloroperoksibenzoik asit (0.35 g, 2 mmol) olarak alındı. Verim : > % 99

2.2.6.4. Zincir Ucunda Siklohekzen oksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Polisitiren Makromonomerinin (PSt-CN-CHO-CN-PSt) Sentezi

Zincir ucunda siklohekzen oksit fonksiyonel grubuna sahip polistiren makromonomerinin (**PSt-CN-CH-CN-PSt**) sentezi, serbest radikalik polimerizasyon (**SRP**) yöntemiyle elde edilen **PSt-CN-CH-CN-PSt**'nin polimerinin epoksidasyonu ile gerçekleştirildi. **PSt-CN-CH-CN-PSt**' nin epoksidasyonu da **bölüm 2.3.6.1**'dekine benzer şekilde gerçekleştirildi. Bu epoksidasyon işlemi için **PSt-CN-CH-CN-PSt**' den (2.5 g), sodyum bikarbonat (0.42 g, 5 mmol), 3-kloroperoksibenzoik asit (0.43 g, 2.5 mmol) olarak alındı. Verim : > % 99

2.2.6.5. Zincir Ucunda Siklohekzen oksit Fonksiyonel Grubuna Sahip Polimetilmetakrilat Makromonomerinin (CHO-CN-PMMA) Sentezi

Zincir ucunda siklohekzen oksit fonksiyonel grubuna sahip polimetilmetakrilat makromonomerinin (**CH-CN-PMMA**) sentezi, serbest radikalik polimerizasyon (**SRP**)

yöntemiyle elde edilen **CH-CN-PMMA**'nin polimerinin epoksidasyonu ile gerçekleştirildi. **CH-CN-PMMA**'nin epoksidasyonu **bölüm 2.3.6.1**'dekine benzer şekilde yapıldı. Bu epoksidasyon işlemi için **CH-CN-PMMA**'den (2.5 g), sodyum bikarbonat (0.201 g, 2.4 mmol), 3-kloroperoksibenzoik asit (0.207 g, 1.2 mmol) olarak alındı. Verim : > % 99

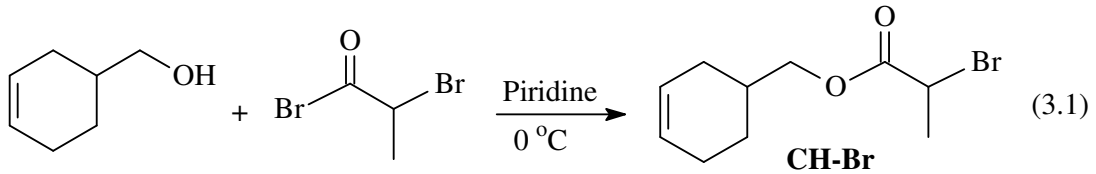
2.2.7. Graft Kopolimerlerin Sentezi

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi kullanılarak graft kopolimerler sentezlendi. Fotopolimerizasyon tepkimeleri hem bulk hemde çözücü varlığında oda koşullarında gerçekleştirildi. Bu amaçla belirli miktarlardaki makromonomerler ve diğer bileşenler (ilgili detaylar Bulgular kısmındaki tablo 3.3 ve tablo 3.4'te verilmiştir.) azot gazı altında pyrex ve/veya quartz tüplere konularak fotoreaktörde aydınlatılmaya bırakıldı. Fotopolimerizasyon tepkimelerini gerçekleştirmek için kullanılan fotoreaktör 16 Philips 8 W/08 markalı lambalardan oluşan lamps merry-go round tipi bir fotopreaktördür. Fotoreaktörde normal olarak dalga boyları $\lambda = 300$ nm ve/veya $\lambda = 350$ nm 'de ışık yayan lambalar kullanıldı. Polimerizasyon tepkimeleri tamamlandıktan sonra karışımlar soğuk metanolde çöktürüldü, elde edilen graft kopolimerler süzüldü ve kurutuldu. Dönüşüm hesaplamaları gravimetrik yöntemle yapıldı.

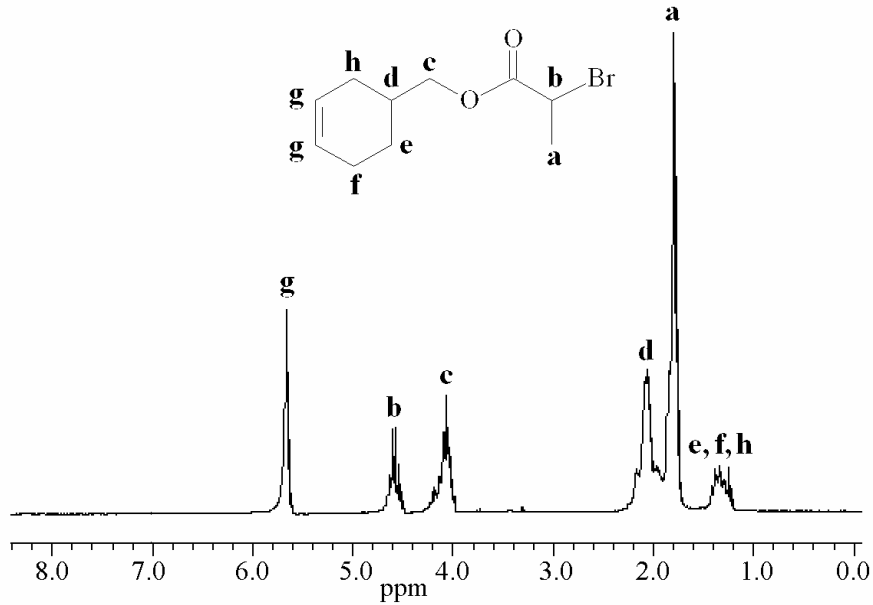
3. BULGULAR

3.1. Başlatıcıların Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada başlatıcı olarak, aşağıda formülleri gösterilen 3-siklohekzen-1-metil-2-bromopropanoat (**CH-Br**), 3-siklohekzene-1,1-diildi(metilen) bis(2-bromopropanoat) (**Br-CH-Br**) ve 4,4'-azobis(4-siyano-3siklohekzenilmetil pentanoate) (**ACCHMP**) olmak üzere üç tane başlatıcı sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Tek fonksiyonlu bir ATRP başlatıcısı olan 3-siklohekzen-1-metil-2-bromopropanoat (**CH-Br**), aşağıda görüldüğü gibi 3-siklohekzen-1-metanol ile 2-bromopropanoil bromürün kondenzasyonundan elde edildi.

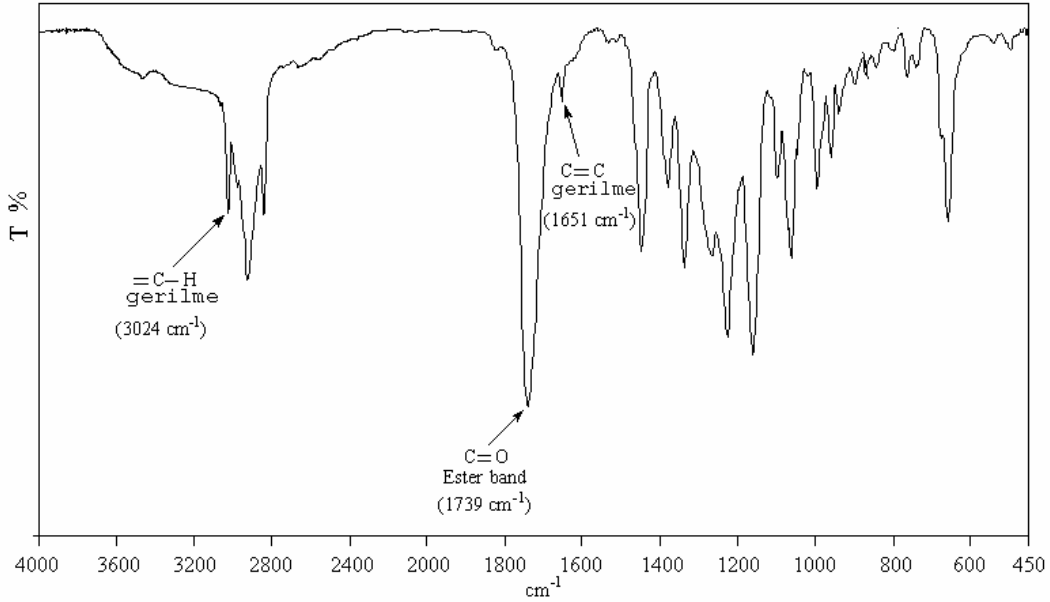


Sentezlenen tek fonksiyonlu siklohekzen ATRP (**CH-Br**) başlatıcısının yapısı, ^1H -NMR, FT-IR spektroskopik yöntemler ve elementel analiz metodu ile tayin edildi. Elementel analiz sonuçları **bölüm 2.3.1.1'** de verilmiştir. Şekil 3.1.' de verilen **CH-Br**'nin ^1H NMR spektrumunda bileşiğin karakteristik pikleri görülmektedir. Spektrumda 5.6 -5.7 ppm'de olefinik **g protonları** açık bir şekilde görülmektedir.



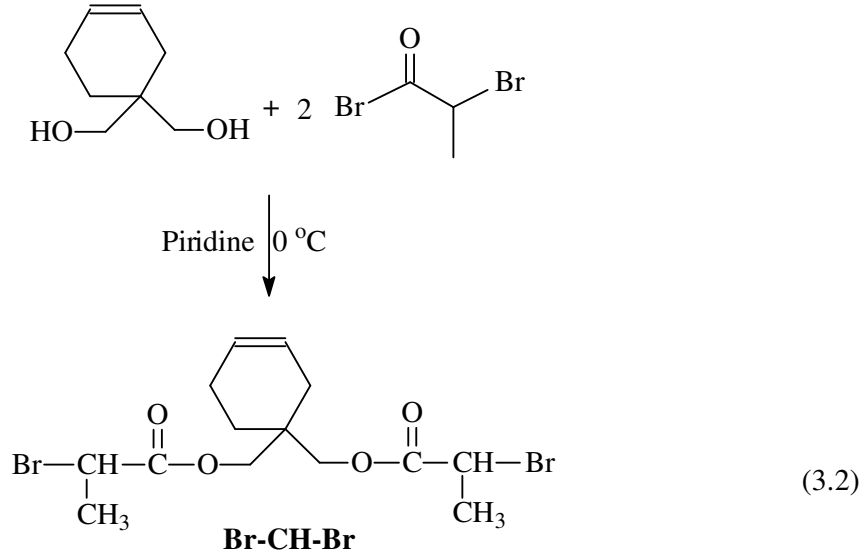
Şekil 3.1. Siklohekzen fonksiyonlu ATRP başlatıcısının (**CH-Br**) ^1H -NMR spektrumu

Şekil 3.2 **CH-Br**' nin FT-IR spektrumunu göstermektedir. Bileşiğin karakteristik =C-H gerilmesi 3024 cm^{-1} de, C=O ester bandı 1739 cm^{-1} de ve C=C gerilmesi 1651 cm^{-1} de açık bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR verileri bize reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

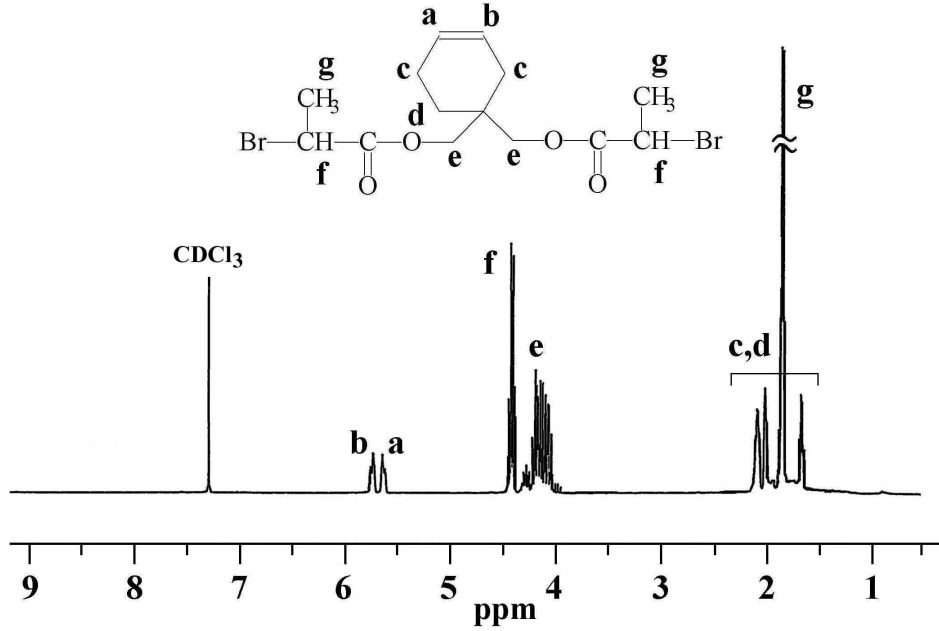


Şekil 3.2. Siklohekzen fonksiyonlu ATRP başlatıcısı (**CH-Br**)'nin FT-IR spektrumu

Çift fonksiyonlu ATRP başlatıcısı, 3-siklohekzen-1,1-diildi(metilen) bis(2-bromopropanoate) (**Br-CH-Br**) ise 3-siklohekzen-1,1-dimetanol ile 2-bromopropanoil bromür kondenzasyonununundan elde edildi. İlgili başlatıcının sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.

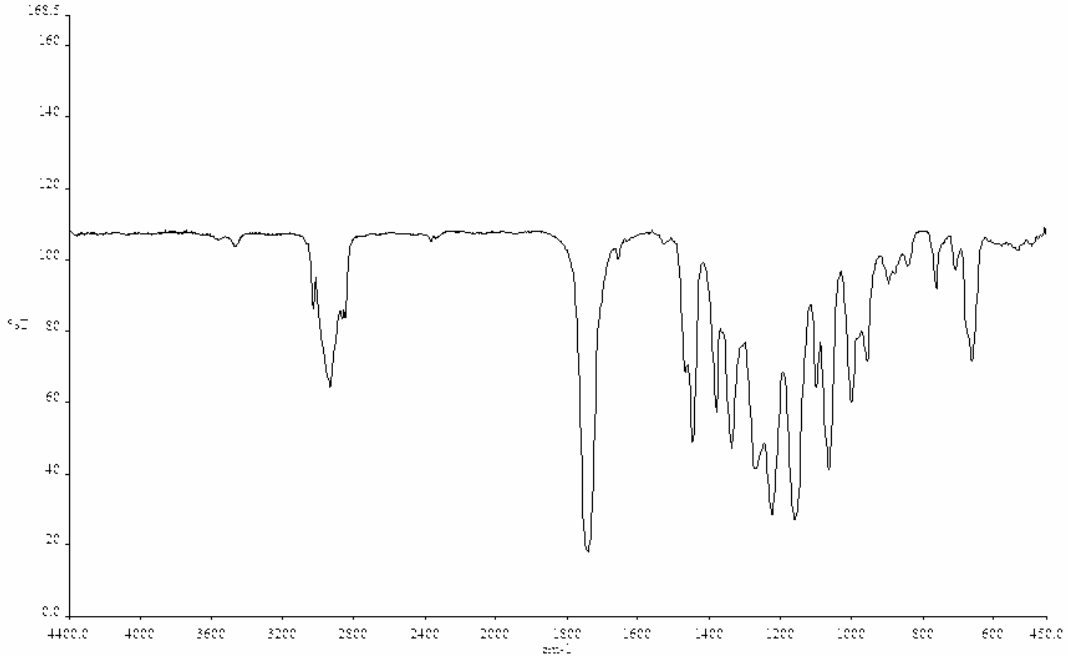


Sentezlenen çift fonksiyonlu Siklohekzen ATRP başlatıcısının (**Br-CH-Br**) yapısı spektroskopik yöntemler ve elementel analiz metodu ile tayin edildi. Elementel analiz sonuçları **bölüm 2.3.1.2'** te verilmiştir. **Br-CH-Br**'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 3.3'te verilmiş olup ilgili bileşiğin karakteristik pikleri görülmektedir. **Br-CH-Br** $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde siklohekzen grubundan gelen karakteristik olefinik **a** ve **b** protonlarına ait pikler 5.92-5.52 ppm' de ortaya çıkmıştır.



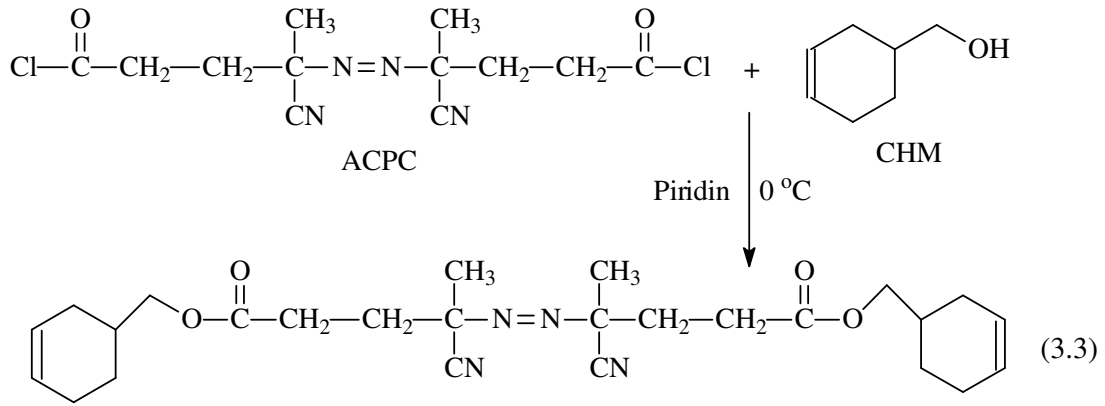
Şekil 3.3. Çift fonksiyonlu ATRP başlatıcısı (**Br-CH-Br**)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Başlatıcının yapısı aynı zamanda FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. **Br-CH-Br**'nin FT-IR spektrumunda (Şekil 3.4) siklohekzen halkasına ait C=C gerilimi 1654 cm^{-1} 'de ve =C-H grubundan kaynaklanan karakteristik gerilim bandı 3026 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C=O ester grubundan kaynaklanan gerilim bandı ise 1740 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

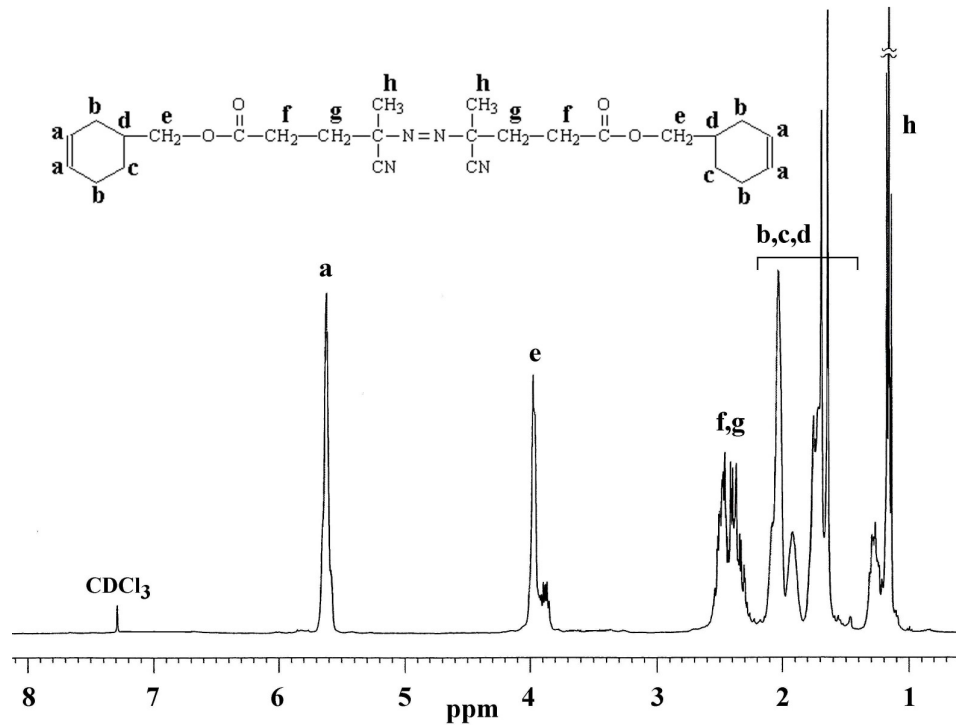


Şekil 3.4. Çift fonksiyonlu ATRP başlatıcısı (**Br-CH-Br**)'nin FT-IR spektrumu

4,4'-Azobis(4-siyano-3siklohekzenilmetil pentanoate) (**ACCHMP**) başlatıcısı, 4,4'-azobis-4-siyanopentanoil klorür (**ACPC**) ile 3-Siklohekzen-1-metanol'ün Et_3N varlığında 0 $^{\circ}\text{C}$ 'deki kondenzasyonunundan elde edildi. 4,4'-Azobis-4-siyanopentanoil klorür (**ACPC**) ise 4,4'-azobis-4-siyanopentanoik asit (**ACPA**) ile fosfor pentaklorür (**PCl₅**) reaksiyonundan sentezlendi ve sentezlendiği gibi hemen kullanıldı. İlgili reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



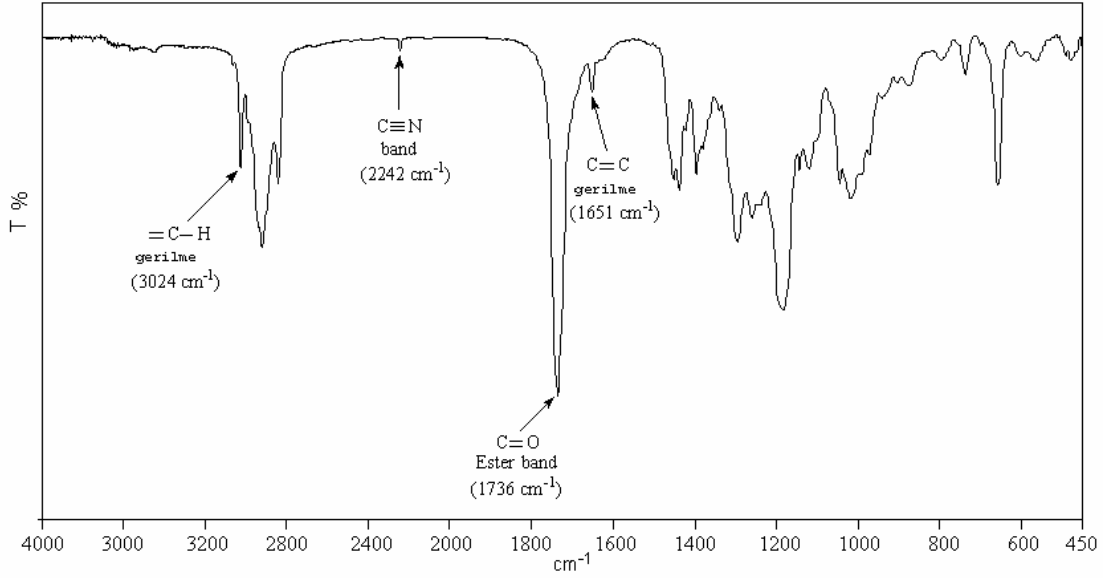
Sentezlenen (**ACCHMP**) başlatıcısının yapısı spektroskopik yöntemler ve elementel analiz metodu ile tayin edildi. Elementel analiz sonuçları **bölüm 2.3.1.3** verilmiştir. Bileşiğin ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.5’ de verilmiş olup, karakteristik pikleri şekil üzerinde görülmektedir.



Şekil 3.5. ACCHMP başlatıcısının ^1H -NMR spektrumu

ACCHMP' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde siklohekzenden kaynaklanan karakteristik olefinik pikler 5.72-5.52 ppm' de ortaya çıktığı görülmektedir.

Başlatıcının yapısı aynı zamanda FT-IR spektroskopisi ile de karakterize edildi. ACCHMP' nin FT-IR spektrumunda C=O ester grubundan kaynaklanan gerilim bandı 1736 cm^{-1} 'de siklohekzen halkasına ait C=C gerilimi bandı ise 1651 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Diğer karakteristik pikler Şekil 3.6'da açık bir şekilde görülmektedir.

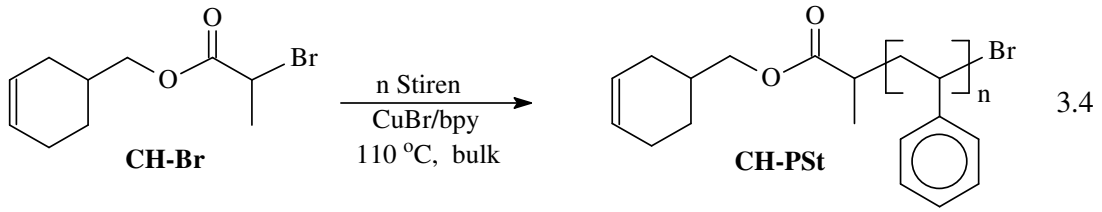


Şekil 3.6. ACCHMP başlatıcısının FT-IR spektrumu

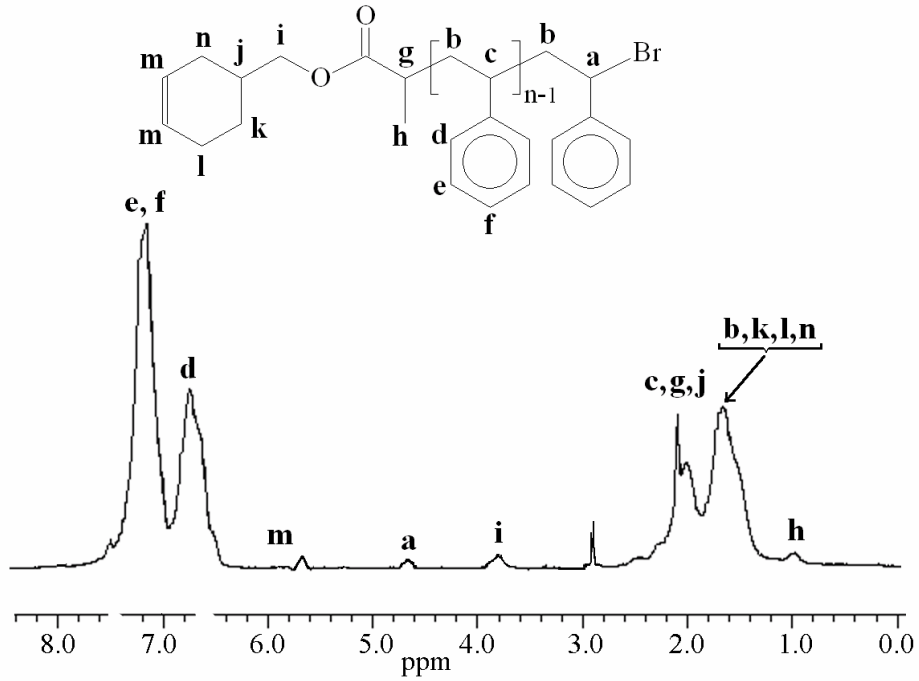
3.2. Atom Transfer Radikallik Polimerizasyon (ATRP) Yöntemiyle Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polistirenlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

3.2.1. Zincir Ucunda Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polistiren (CH-PSt) Sentezi ve Karakterizasyonu

Zincir ucunda siklohekzen fonksiyonlu polistiren polimeri, **CH-Br** başlatıcısı ve stiren monomeri varlığında, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) yöntemi ile $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bulk olarak sentezlendi. İlgili polimerin sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.

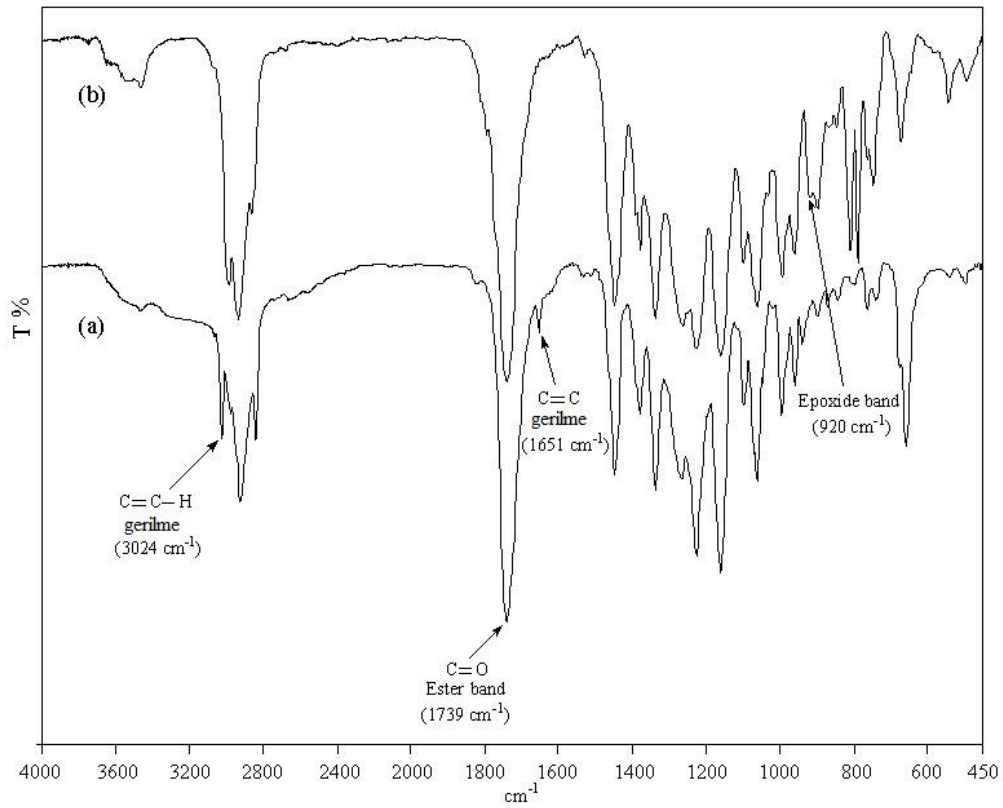


Zincir ucunda Siklohekzen fonksiyonel gruba sahip polisitiren (**CH-PS**)'nin yapısı $^1\text{H-NMR}$, FT-IR yöntemleri, molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı GPC ile tayin edildi. CH-PS polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yalnızca polistirene ait spesifik pikler değil aynı zamanda ATRP başlatıcısından (**CH-Br**) gelen kısmın da pikleri (Şekil 3.7)'da görülmektedir .



Şekil 3.7. CH-PS polimeri $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

Zincir ucunda siklohekzen fonksiyonel gruba sahip polistiren (**CH-PS**)'nin yapısı aynı zamanda FT-IR spektroskopisi ile de karakterize edildi. CH-PS'nin FT-IR spektrumu Şekil 3.8(a)' da verilmiştir.



Şekil 3.8. CH-PSt polimeri (a) ve CHO-PSt Makromonomerinin (b) FT-IR spektrumları

Tablo 3.1’de görüldüğü gibi hesaplanan ve ölçülen M_n değerleri oldukça bir birine yakın ve uyumlu olması, aynı zamanda düşük heterojenlik indeksine sahip olması iyi tanımlanmış Siklohekzen fonksiyonlu polimerin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.1. ATRP yöntemiyle zincir ucunda siklohekzen fonksiyonlu polistiren (CH-PSt)’nin farklı konsantrasyonlardaki sentezi

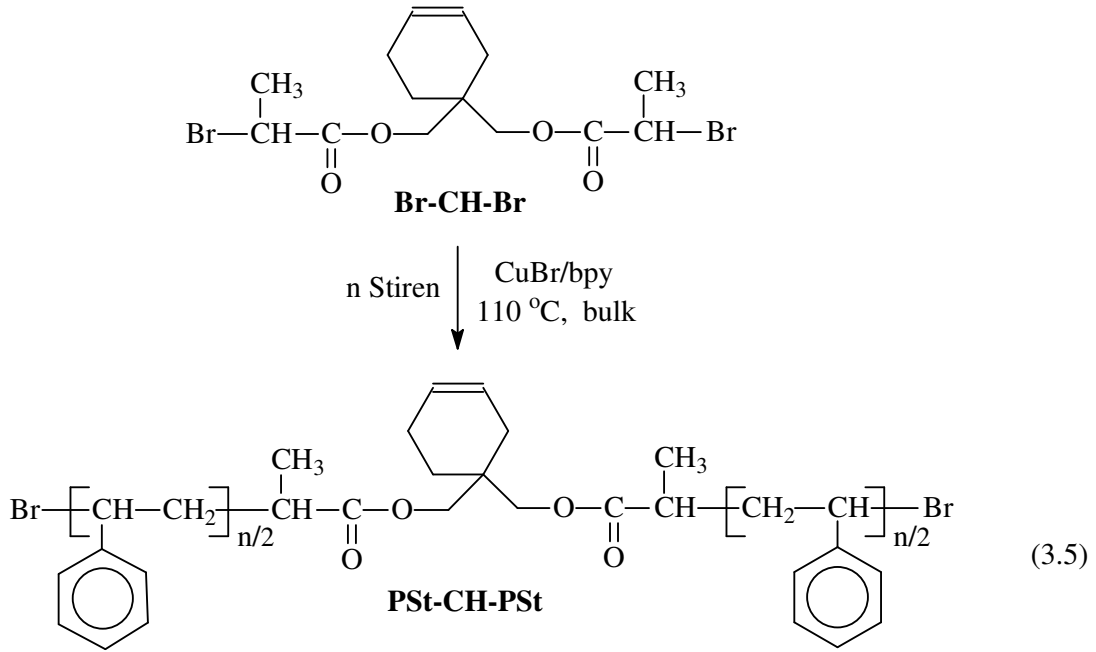
Kod	[I] x 10 ⁻² (mol L ⁻¹)	Zaman (dk)	Dönüşüm (%)	$M_{n\text{ teo}}$	$M_{n\text{.GPC}}^b$	M_w/M_n	$M_n^{\text{H NMR}}$
1	9.7	180	45	4484	3600	1.22	4200
2	28.9	90	39	1474	1560	1.26	1900
3	57.9	60	59	1144	950	1.23	1000

^a Sıcaklık 110 °C, [St]₀=8.75 mol L⁻¹ (bulk), [I]: [CuBr]:[Bpy] = 1:1:3

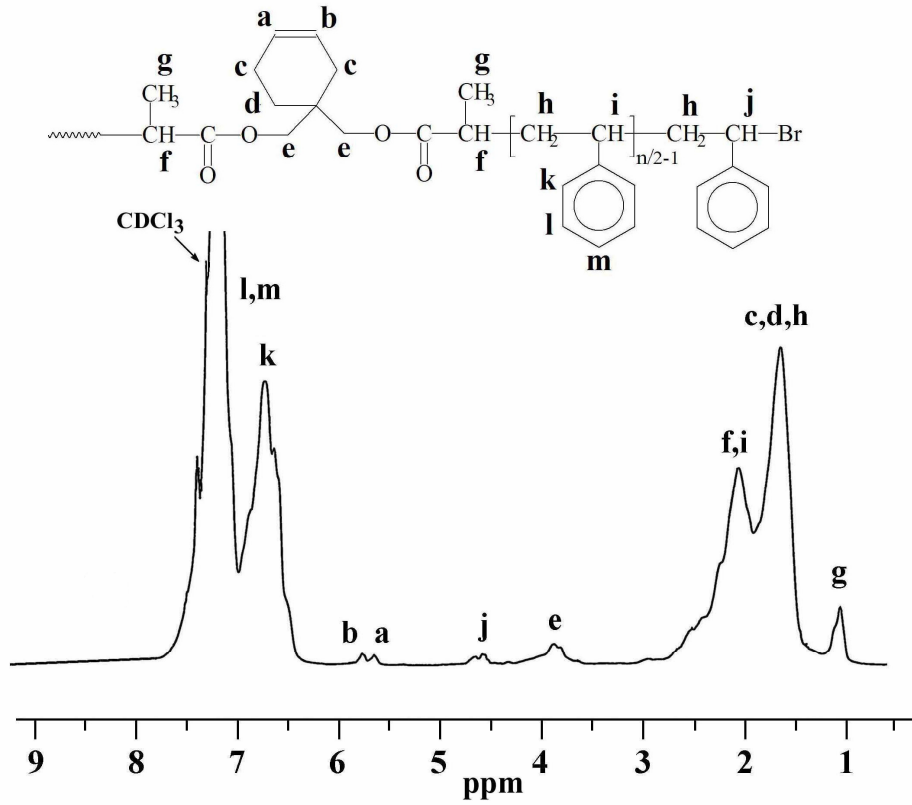
^b PSt standartlara göre belirlenen GPC

3.2.2. Zincir Ortasında Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polistiren (PSt-CH-PSt) Sentezi ve Karakterizasyonu

Zincir ortasında Siklohekzen fonksiyonlu polistiren polimeri, **Br-CH-Br** başlatıcısı ve stiren monomeri varlığına atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemi kullanılarak sentezlendi. Reaksiyon 110 °C’de ve bulk olarak yürütüldü. İlgili polimerin sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.

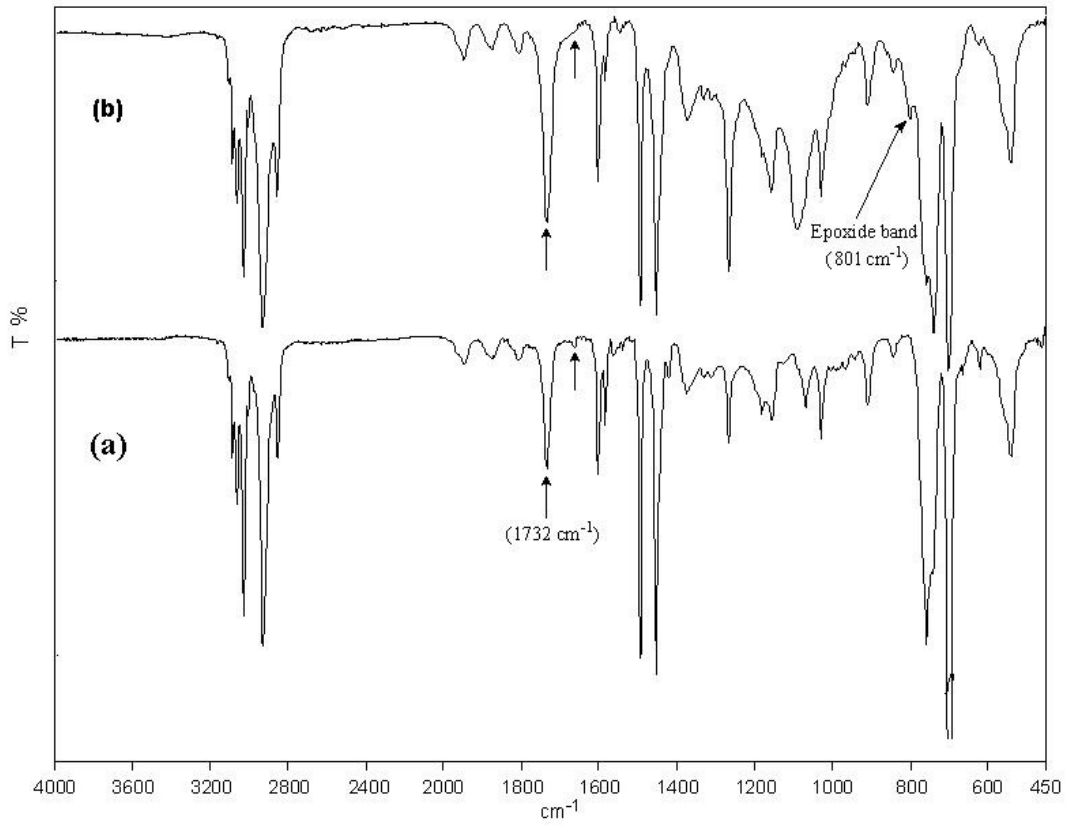


Sentezlenen **Pst-CH-Pst**’nin yapısı, ¹H-NMR, FT-IR yöntemleri ile molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı ise GPC ile tayin edildi. **PSt-CH-PSt** polimerinin (Tablo 3.1 Kod 2) ¹H-NMR spektrumunda Şekil 3.9 (b) yalnızca polistirenin spesifik pikleri değil aynı zamanda başlatıcıdan geri kalan kısmın da pikleri görülmektedir .



Şekil 3.9. PSt-CH-PSt polimeri ^1H - NMR spektrumları

Zincir ortasında siklohekzen fonksiyonel gruba sahip Polisitiren (**PSt-CH-PSt**) yapısı aynı zamanda FT-IR spektroskopisi ile de karakterize edildi. **PSt-CH-PSt**'nin FT-IR spektrumunda [Şekil3.10(b)] stirenden kaynaklanan karakteristik gerilim bandları 1832 cm^{-1} , 1874 cm^{-1} ve 1946 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Ayrıca bileşiğin C=O ester bandından kaynaklanan pik 1739 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Bütün bu veriler **PSt-CH-PSt**'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 3.10. PSt-CH-PSt polimeri (a) ve PSt-CHO-PSt makromonomeri (b) FT-IR spektrumları

Tablo 3.2’de görüldüğü gibi hesaplanan ve ölçülen M_n değerleri birine oldukça yakın ve uyumludur. Aynı zamanda düşük heterojenlik indeksine sahip polimer elde edilmiştir. Bu durum bize iyi tanımlanmış siklohekzen fonksiyonlu polistiren polimerinin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.2. ATRP yöntemiyle **PSt-CH-PSt**'nin farklı konsantrasyonlardaki sentezi

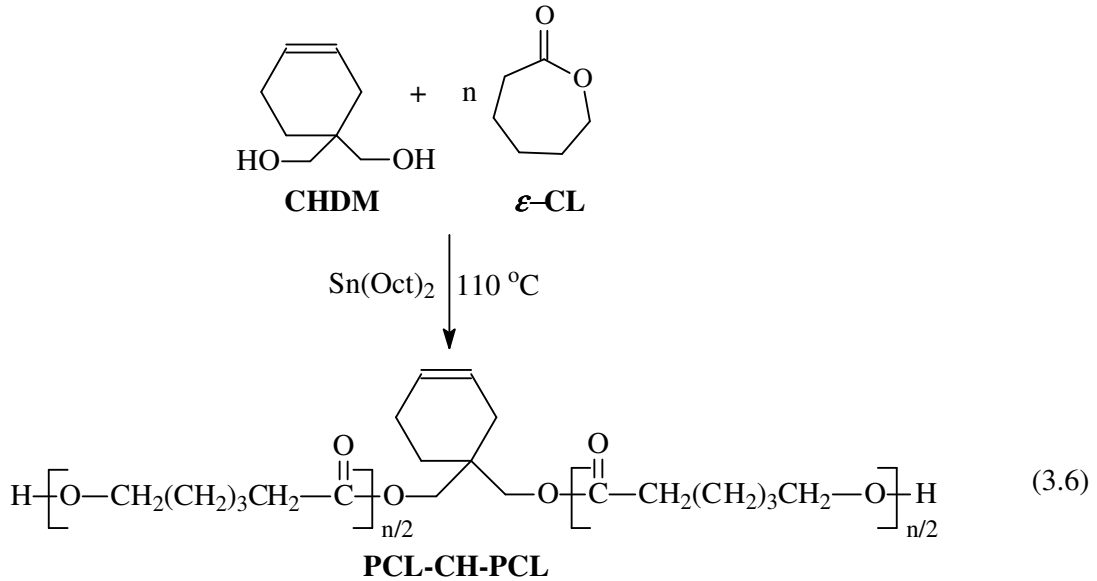
Kod	[I] x 10 ⁻² (mol L ⁻¹)	Zaman (dk)	Dönüşüm (%)	M _n teo	M _n .GPC ^b	M _w /M _n
1	3.64	180	52	13163	12900	1.21
2	7.24	120	56	7287	8000	1.14
3	14.98	60	76	5009	5900	1.14
4	28.98	40	88	3164	3750	1.19

^a Sıcaklık 110 °C, [St]₀=8.75 mol L⁻¹ (bulk), [I]: [CuBr]:[Bpy] = 1:1:3

^b PSt standartlara göre belirlenen GPC

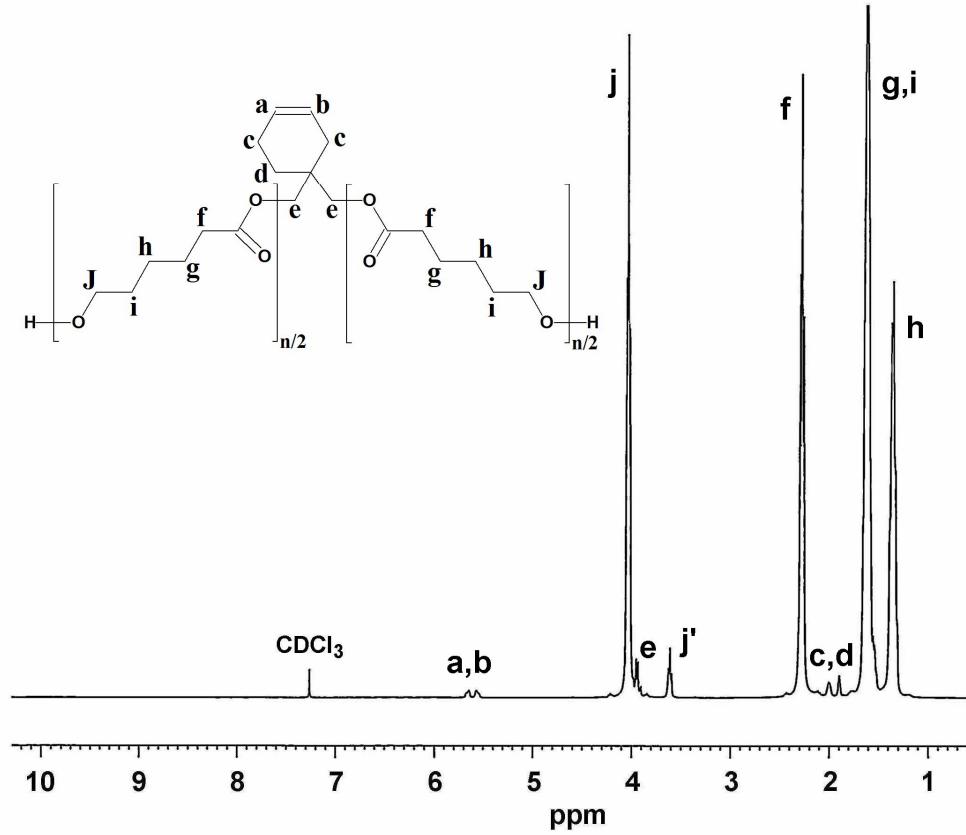
3.3. Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) Yöntemi ile Zincir Ortasında Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH-PCL) Sentezi ve Karakterizasyonu

Zincir ortasında siklohekzen (CH) fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) polimeri (**PCL-CH-PCL**), ε-kaprolakton monomeri, 3-siklohekzen-1,1-dimetanol başlatıcısı ve Tin(II) 2-ethylhekzanoate [Sn(Oct)₂] katalizörü varlığında halka açılması polimerizasyonu (**ROP**) ile çözücüsüz ortamda 110 °C'de sentezlendi. İlgili polimer (**PCL-CH-PCL**)'in sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



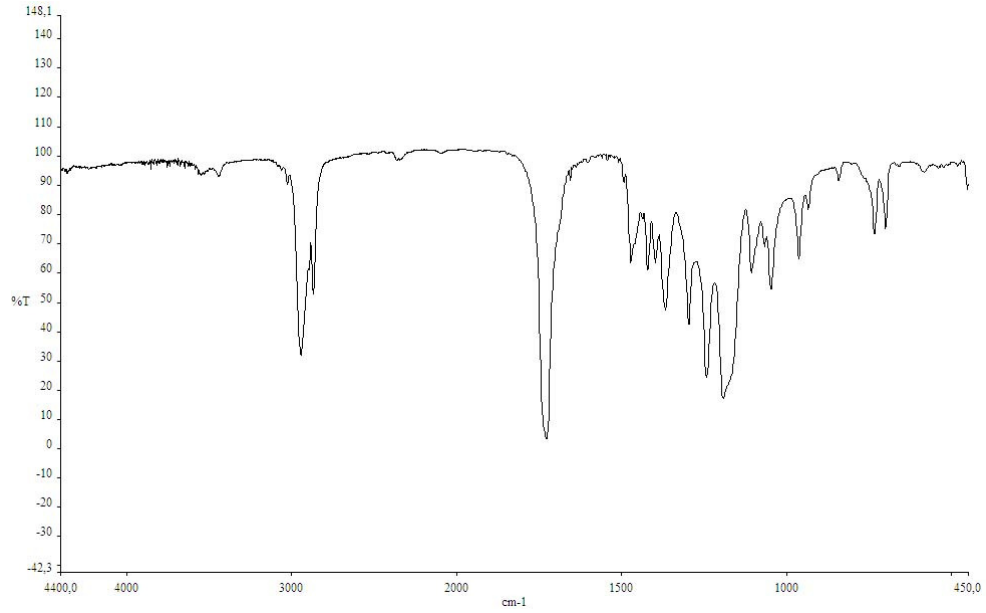
Sentezlenen **PCL-CH-PCL** polimerinin yapısı, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR yöntemleri, molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı GPC ile tayin edildi

PCL-CH-PCL $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda [Şekil3.11(a)] 5.64 ppm ve 5.56 ppm’de çıkan **a ve b** ikili bandı **PCL-CH-PCL**’deki karakteristik siklohekzen grubundan kaynaklanan olefinik protonlara aittir.



Şekil 3.11. **PCL-CH-PCL** polimeri $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

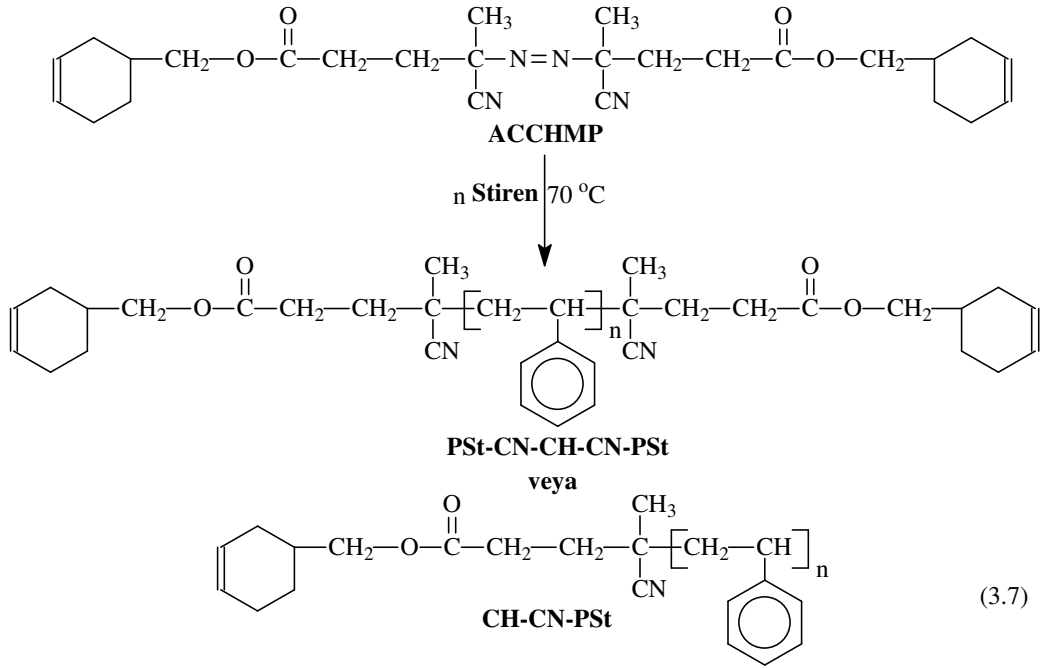
PCL-CH-PCL polimerinin FT-IR spektrumunda (Şekil 3.12) siklohekzen halkasına ait C=C gerilimi 1653 cm^{-1} ’de ve =C-H grubundan kaynaklanan karakteristik gerilim bandı 3026 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. C=O Ester grubundan kaynaklanan gerilim bandı ise 1736 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Bütün bu sonuçlar bize halka açılması polimerizasyonu (**ROP**) yöntemi ile zincir ortasında siklohekzen Fonksiyonel gruba sahip poli(ϵ -kaprolakton) (**PCL-CH-PCL**)’nin sentezlenmiş olduğunu gösteriyor.



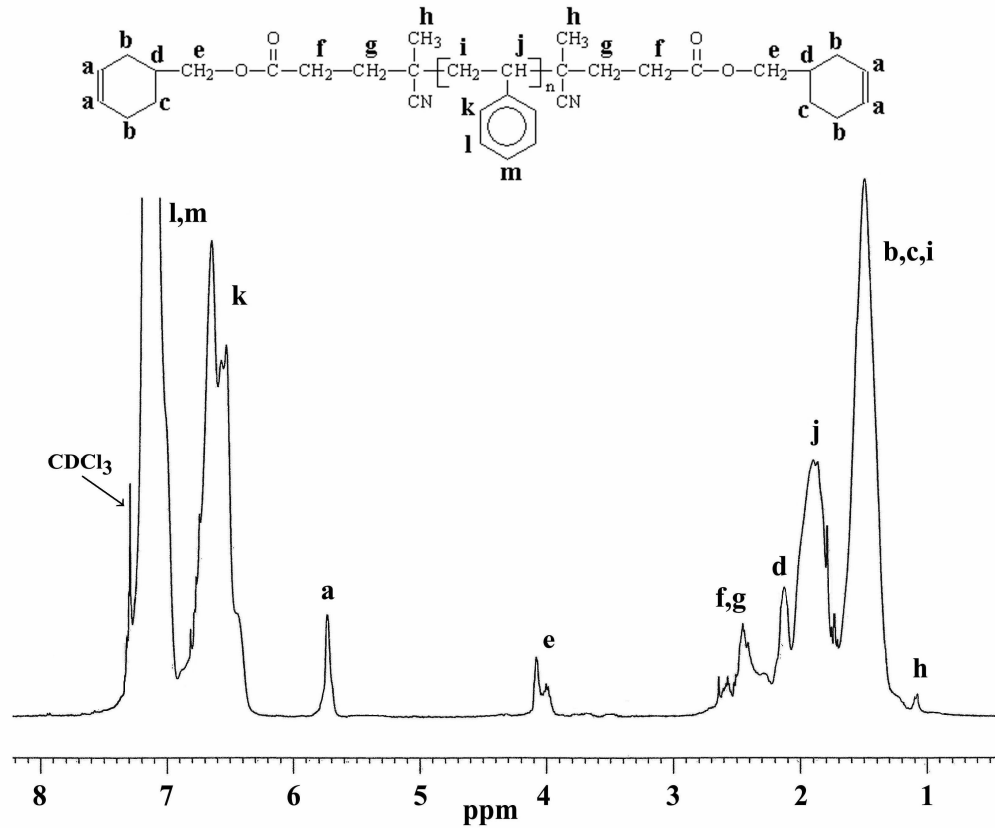
Şekil 3.12. PCL-CH-PCL' nin FT-IR spektrumu

3.4. Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP) Yöntemi ile Zincir Ortasında Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Polistiren (PSt-CN-CH-CN-PSt) Sentezi ve Karakterizasyonu

Serbest radikalik polimerizasyon (SRP) yöntemiyle zincir ortasında siklohekzen fonksiyonel gruba sahip polistiren (PSt-CN-CH-CN-PSt) polimerinin sentezi, ACCHMP başlatıcısı ve stiren monomerinin 70 °C'deki termal polimerizasyonu ile CH₂Cl₂ çözücüsü içerisinde gerçekleştirildi. İlgili polimerin sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.

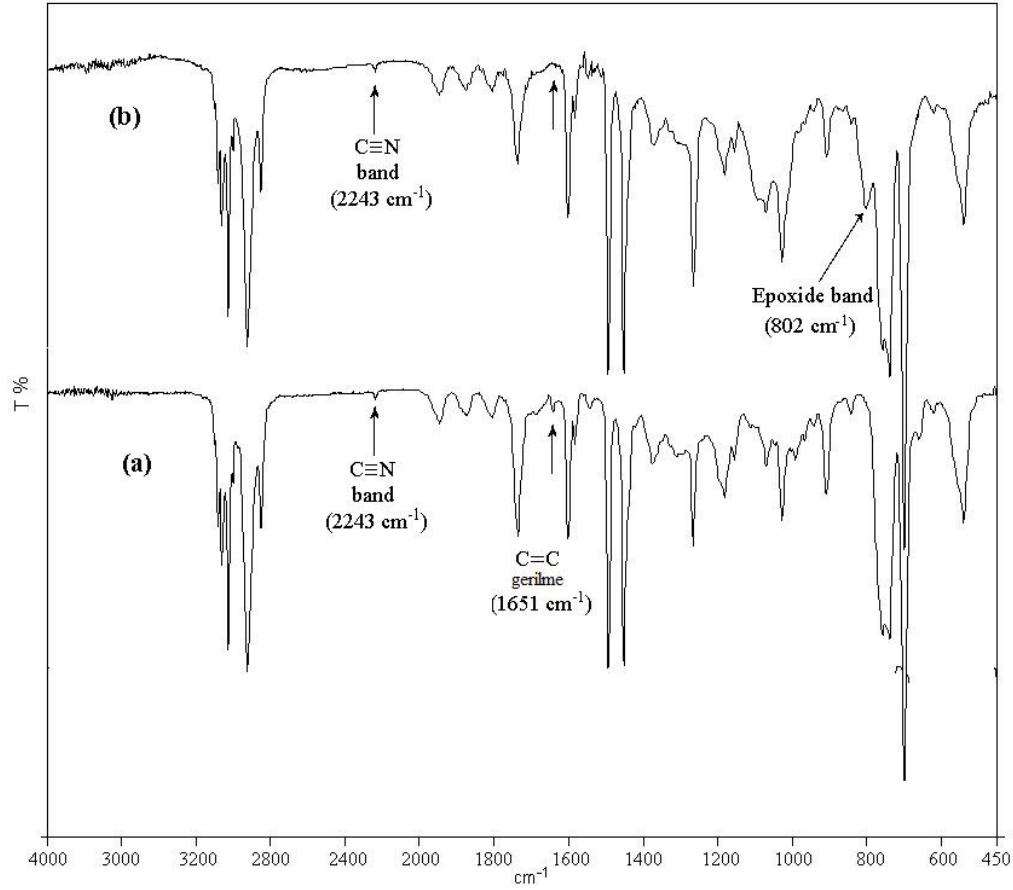


Sentezlenen **PSt-CN-CH-CN-PSt** polimerinin yapısı, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR yöntemleri, molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı GPC ile tayin edildi. **PSt-CN-CH-CN-PSt** polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 3.13)'de görülmektedir.



Şekil 3.13. PSt-CN-CH-CN-PSt polimeri ^1H -NMR spektrumları

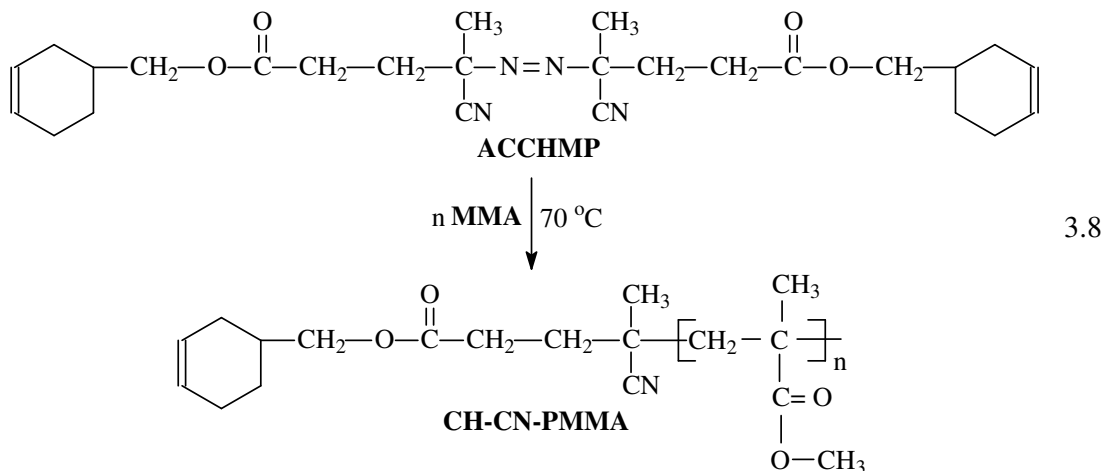
PSt-CN-CH-CN-PSt polimerinin yapısı aynı zamanda FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. PSt-CN-CH-CN-PSt' nin FT-IR spektrumunda (Şekil 3.14) fenil grubuna birleşik bandları 1804 cm^{-1} , 1872 cm^{-1} , 1944 cm^{-1} açık bir şekilde görülmektedir.



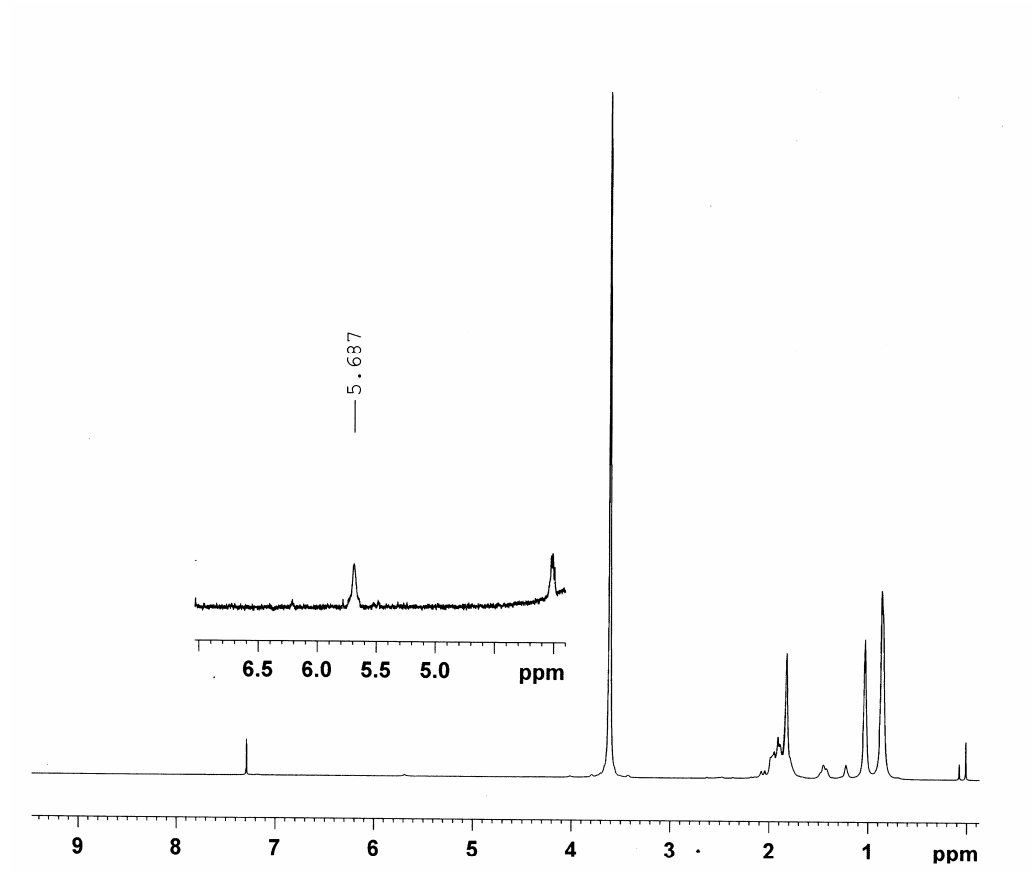
Şekil 3.14. PSt-CN-CH-CN-Pst polimeri (a) ve PSt-CN-CHO-CN-Pst makromonomeri (b)'nin FT-IR spektrumları

3.5. Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP) Yöntemiyle Zincir Ucunda Siklohekzen Fonksiyonel Gruba Sahip Poli(metil metakrilat) (CH-CN-PMMA) Sentezi

Serbest radikalik polimerizasyon (SRP) yöntemiyle zincir ucunda siklohekzen fonksiyonel gruba sahip poli(metil metakrilat) (CH-CN-PMMA) polimeri, ACCHMP başlatıcısı ve metil metakrilat monomerinin ve CH_2Cl_2 çözücüsünün içerisinde 70 °C'deki reaksiyonundan sentezlendi. İlgili polimerin sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.

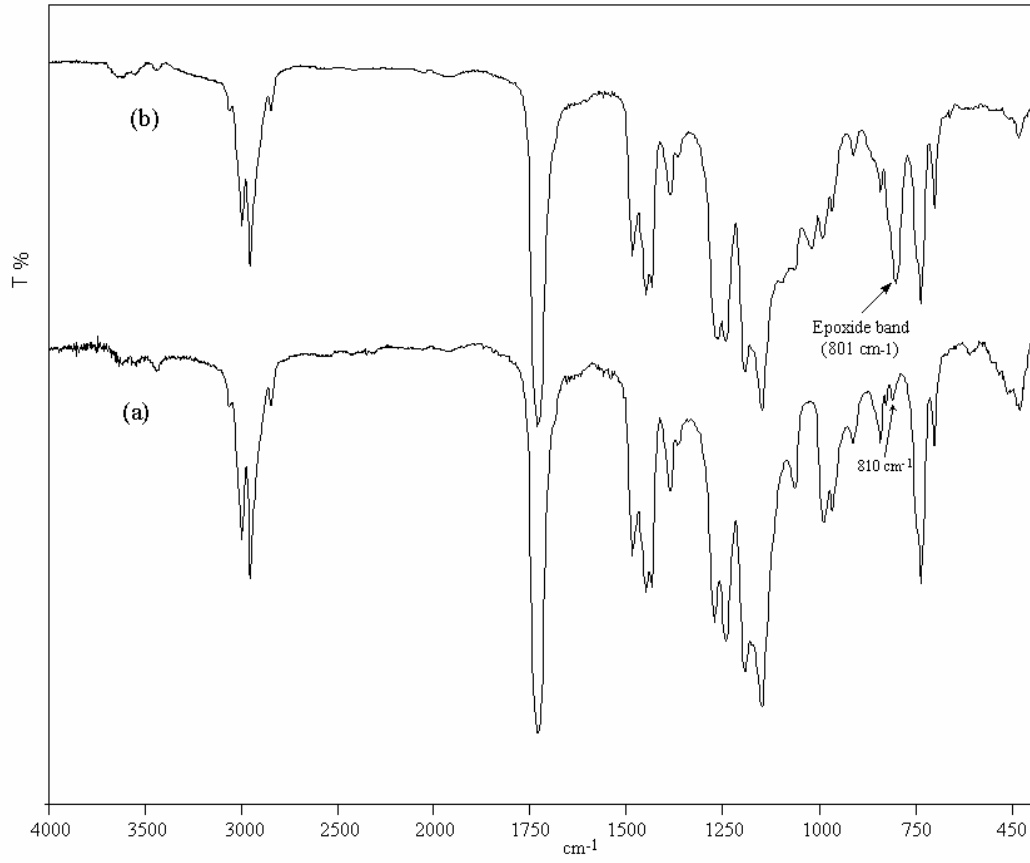


Zincir ucunda siklohekzen fonksiyonel gruba sahip poli(metil metakrilat) (**CH-CN-PMMA**) polimerinin yapısı, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR yöntemleri, molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı GPC ile tayin edildi. **CH-CN-PMMA** polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda [Şekil 3.15(a)] siklohekzenden gelen çift bağ protonları 5.68 ppm' de, O-CH₂' den kaynaklanan protonlar 4.288 ppm'de ortaya çıkmıştır ve ayrıca PMMA'dan gelen O-CH₃ protonlarının da 3.6 ppm'de çıkması polimerin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.15. CH-CN-PMMA polimeri ^1H -NMR spektrumları

Zincir ucunda siklohekzen fonksiyonel gruba sahip poli(metil metakrilat) (**CH-CN-PMMA**) polimerinin yapısı aynı zamanda FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. Karakteristik pikleri Şekil 3.16(b)' de görülmektedir.

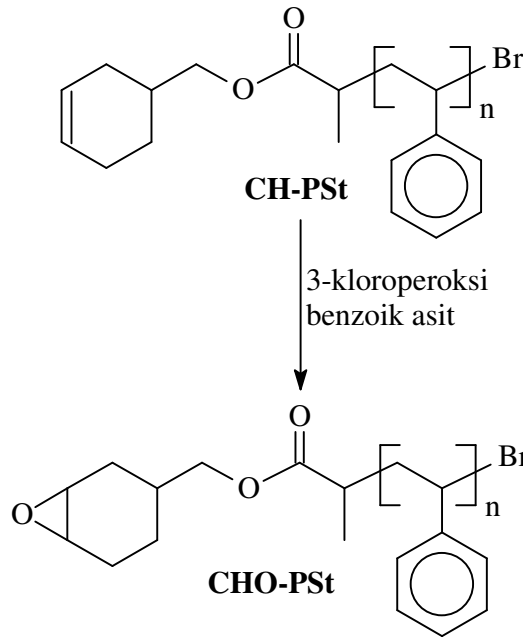


Şekil 3.16. **CH-CN-PMMA** polimeri (a) ve **CHO-CN-PMMA** makromonomeri (b)'nin FT-IR spektrumları

3.6. Makromonomerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

3.6.1. ATRP Yöntemiyle Elde Edilen CH-PSt Polimerinin Epoksidasyonu

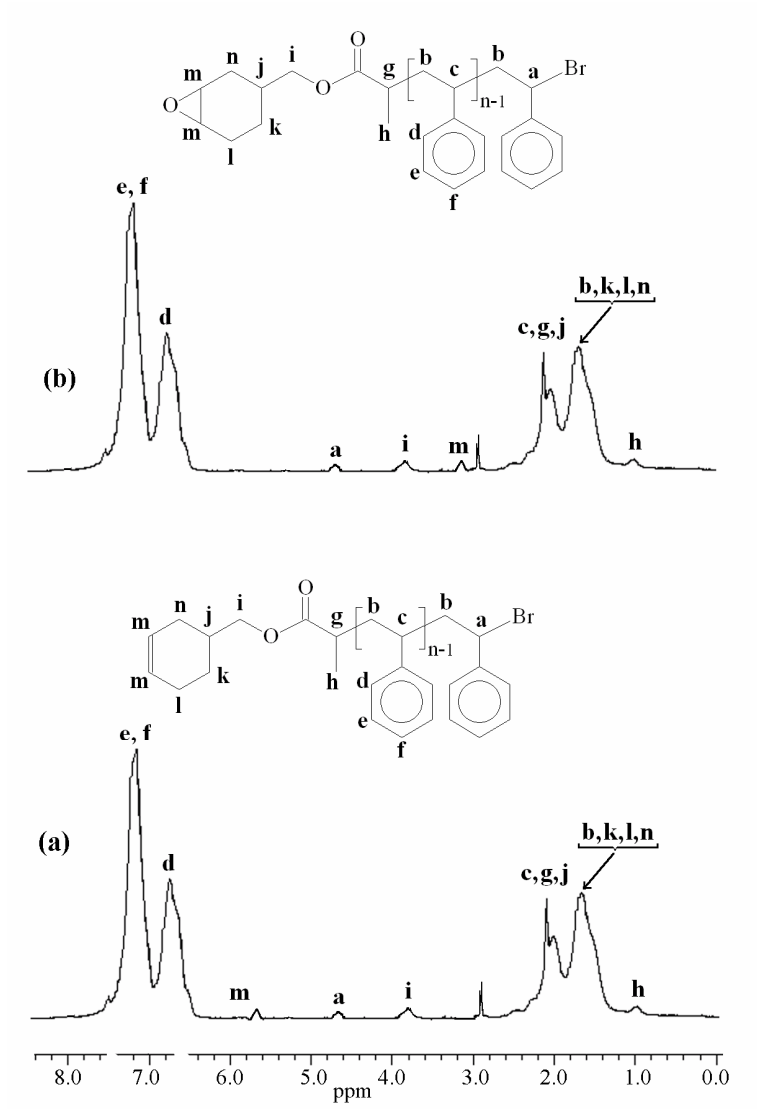
ATRP yöntemiyle elde edilen **CH-PSt** polimerinin epoksidasyonu 3-kloroperoksibenzoik asit kullanılarak gerçekleştirildi. İlgili makromonomerin (**CHO-PSt**) sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



3.9

CHO-PSt makromonomerinin yapısı, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR yöntemleri, molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı GPC ile tayin edildi

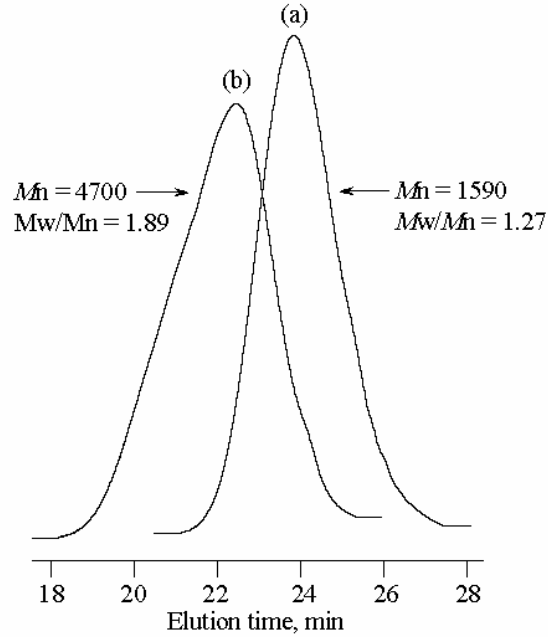
CHO-PSt $^1\text{H-NMR}$ spektrumu [Şekil 3.17 (b)]’de verilmiştir. Spektrumdan görüldüğü gibi siklohekzen fonksiyonlu **CH-PSt**’ den gelen olefinik H-C=C-H protonlarına ait 5.65 ppm’deki pik [Şekil 3.17(a)], **CHO-PSt** durumunda [Şekil 3.7(b)] kaybolmuş onun yerine 3.00-3.25 ppm’de epoksit protonlarına ait pikler ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.17. CH-PSt polimeri (a) ve CHO-PSt Makromonomerinin (b) ¹H-NMR spektrumları

CHO-PSt makromonomerin yapısı aynı zamanda FT-IR spektroskopisi ile de karakterize edildi [Şekil3.8(b)]. **CHO-PSt**'nin FT-IR spektrumunda görülen, 1651 cm^{-1} de siklohekzene ait C=C pikinin kaybolması ve 920 cm^{-1} de epoksidasyon bandının görülmesi, epoksidasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

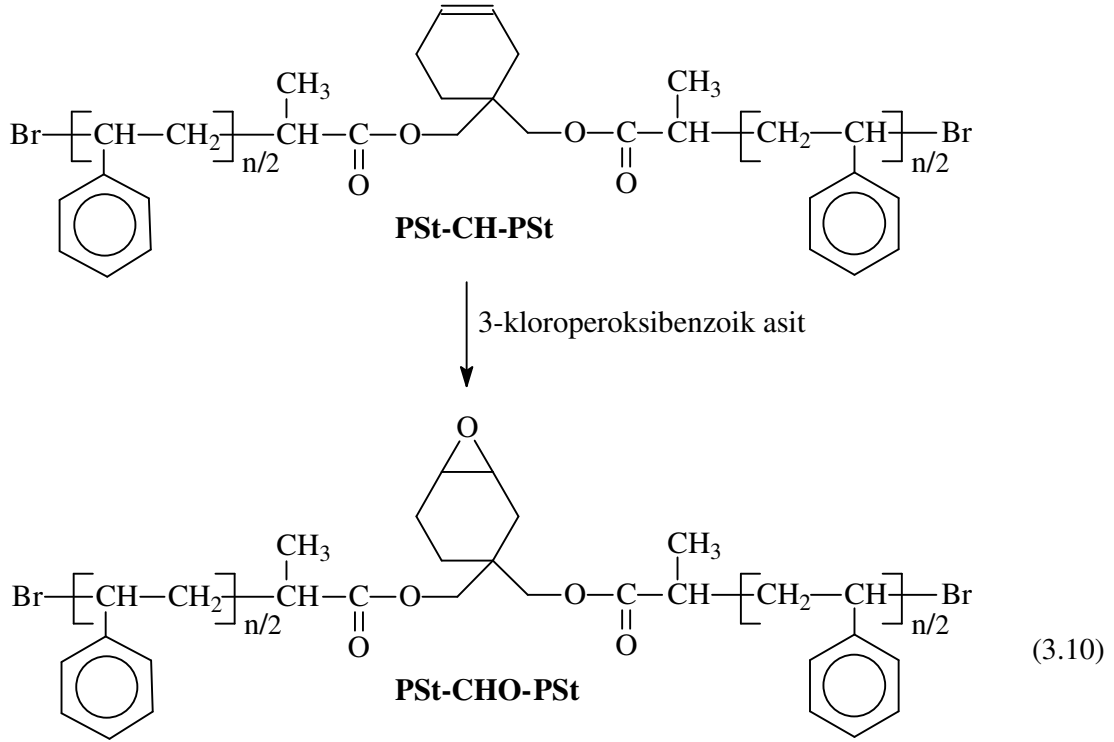
Şekil 3.18(a) görüldüğü gibi zincir ucunda siklohekzen oksit fonksiyonlu makromonomeri **CHO-PSt**'nin GPC grafiği tek tepeli dar dağılımlı ve düşük heterojenlik indeksine sahiptir. Bu durum epoksidasyon sırasında yan reaksiyonların olmadığını ve reaksiyonun kontrollü bir şekilde ilerlediğini göstermektedir.



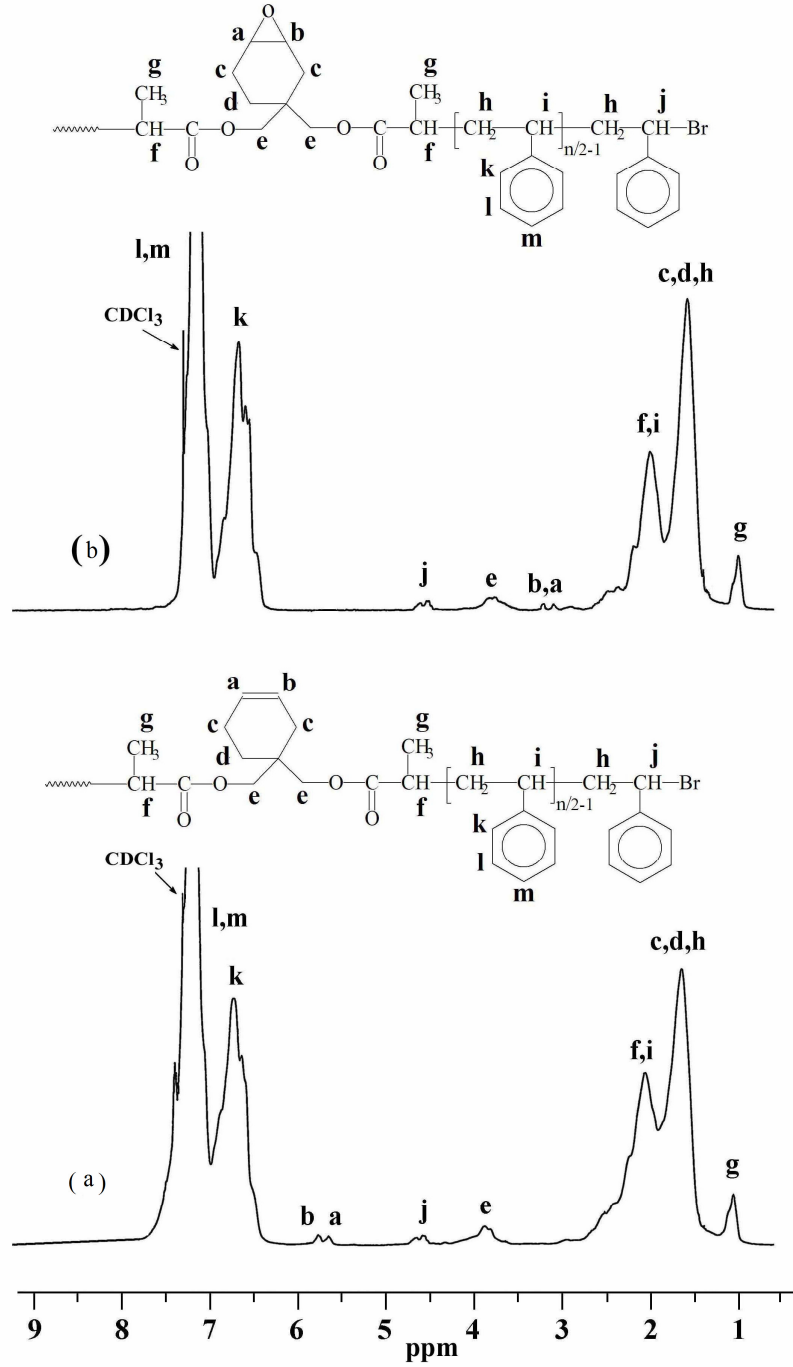
Şekil 3.18. **CHO-PSt** makromonomeri (a) ve **PSt-g-PCHO** polimerinin (b) GPC grafikleri

3.6.2. ATRP Yöntemiyle Elde Edilen PSt-CH-PSt Polimerinin Epoksidasyonu

ATRP yöntemiyle elde edilen **PSt-CH-PSt** polimerinin epoksidasyonu, **CH-PSt** polimerine benzer şekilde, 3-kloroperoksibenzoik asit kullanılarak gerçekleştirildi. Epoksidasyon sonucunda zincir ortasında siklohekzen oksit fonksiyonel grubu bulunduran polistiren (**PSt-CHO-PSt**) makromonomerinin sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



PSt-CHO-PSt makromonomerinin yapısı, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR yöntemleri, molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı GPC ile tayin edildi. **PSt-CHO-PSt** makromonomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda [Şekil 3.19 (b)] Sikloheksen fonksiyonlu **PSt-CH-PSt** polimerinin çift bağ protonlarından kaynaklanan 5.65 ppm'deki pik kaybolmuş, onun yerine 3.00-3.25 ppm'de yeni epoksidasyon pikleri ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.19. PSt-CH-PSt (a) polimeri ve PSt-CHO-PSt (b)'nin makromonomerinin ^1H -NMR spektrumları

PSt-CHO-PSt makromonomerinin yapısı aynı zamanda FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. **PSt-CHO-PSt**'nin FT-IR spektrumunda [Şekil3.10(b)] bu sonuçları destekleyen titreşim bandları vardır. **PSt-CH-PSt**'nin FT-IR spektrumunda [Şekil3.10(a)]

1651 cm⁻¹ de siklohekzen grubuna ait C=C piki kaybolması ve **PSt-CHO-PSt**'nin FT-IR spektrumunda 801 cm⁻¹ de epoksidasyon bandı görülmesi, epoksidasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

PSt-CHO-PSt makromonomerinin teorik olarak molekül ağırlığı ($M_{n\text{ teo}} = 4126$) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$M_{n\text{ teo}} = M_{n\text{ PSt-CH-PSt}} + M_O \quad (3.12)$$

Burada, $M_{n\text{ PSt-CH-PSt}}$: **PSt-CH-PSt**'nin teorik molekül ağırlığı M_O : Oksijenin molekül ağırlığı

$$M_{n\text{ PSt-CH-PSt}} = [M]_0/[I]_0 \times M_{St} \times \text{Dönüşüm} + M_I \quad (3.13)$$

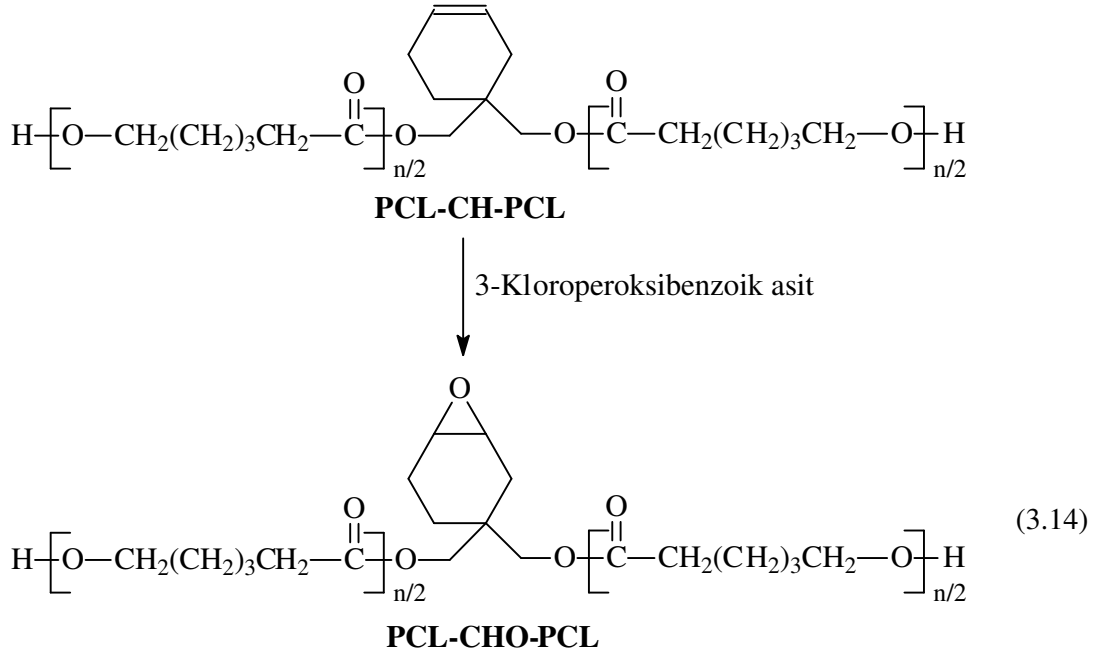
Burada, M_O ve I_0 monomerin ve başlatıcının (3-siklolohekzen-1,1-dimethanol) başlangıç molar konsantrasyonu, M_{St} , stirenin molekül ağırlığı, M_I ise makrobaşlatıcının molekül ağırlığıdır M_O ise oksijenin molekül ağırlığıdır.

PSt-CHO-PSt makromonomerinin molekül ağırlığı aynı zamanda ¹H-NMR spektrumu kullanılarak da hesaplandı ($M_{n\text{ NMR}} = 4550$). Hesaplama işleminde, polistirenin aromatik protonları ile zincir otasında siklohekzen (CH) yada siklohekzene oksit (CHO) grubundan kaynaklanan **a** ve **b** protonlarına ait piklerin integral alanları göz önüne alınarak hesaplandı.

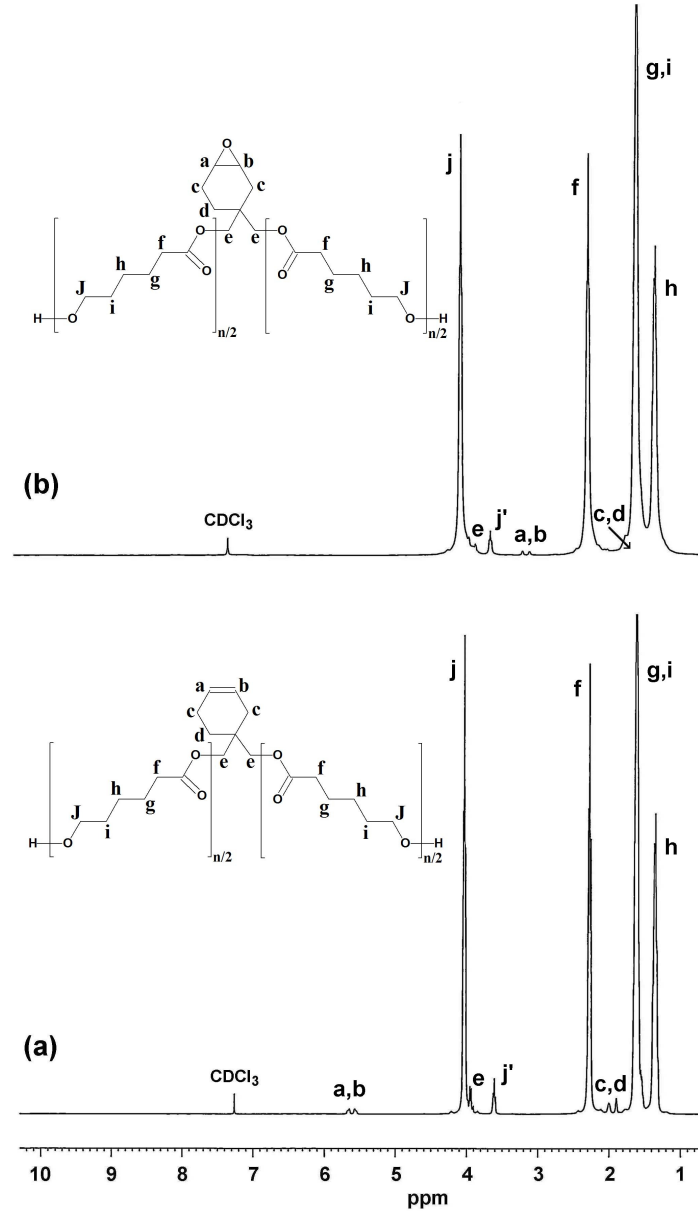
¹H-NMR'de hesaplanan molekül ağırlığı ile teorik olarak ve GPC'den elde edilen olarak molekül ağırlıklarının uyum içerisinde olması, polimerizasyon işleminin kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini ve yan reaksiyonların minimum seviyede olduğunu göstermektedir.

3.6.3. ROP Yöntemi ile Elde Edilen PCL-CH-PCL Polimerinin Epoksidasyonu

Halka Açılması Polimerizasyon (ROP) yöntemiyle elde edilen **PCL-CH-PCL** polimerinin epoksidasyonu **PSt-CH-PSt** polimerine benzer şekilde, 3-kloroperoksibenzoik asit kullanılarak gerçekleştirildi. Epoksidasyon sonucunda elde edilen **PCL-CHO-PCL** makromonomerinin sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



Zincir ortasında siklohekzen oksit fonksiyonel gruba sahip poli(ϵ -kaprolakton) (**PCL-CHO-PCL**) makromonomerinin yapısı $^1\text{H-NMR}$, FT-IR yöntemleri, molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı ise GPC ile tayin edildi. **PCL-CHO-PCL** $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda [Şekil 3.20(b)] karakteristlik pikleri görülmektedir. **PCL-CH-PCL** spektrumunda [Şekil 3.11(a)] görüldüğü gibi siklohekzen grubuna ait 5.64 ppm ve 5.56 ppm'de çıkan çift bağ protonlarına ait **a** ve **b** pikleri tamamen kaybolmuştur. **PCL-CHO-PCL** spektrumunda [Şekil 3.11(b)]. Siklohekzen oksite ait 3.18 ppm ve 3.09 ppm'lerde epoksidasyon piki çıkmıştır.

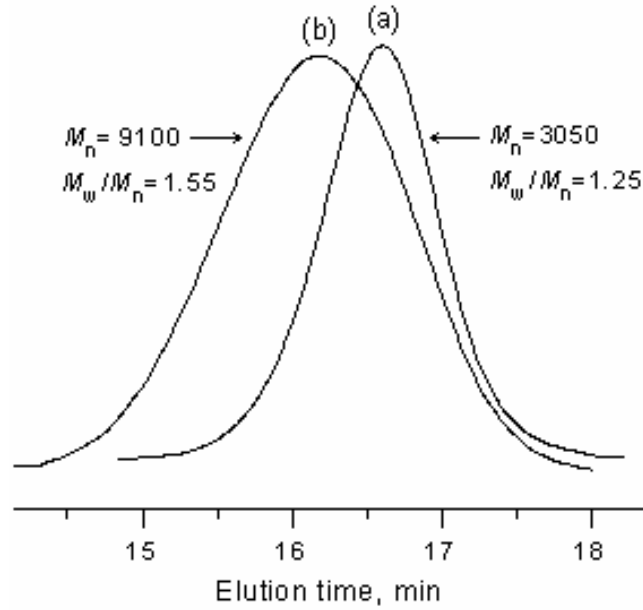


Şekil 3.20. PCL-CH-PCL polimeri (a), PCL-CHO-PCL makromonomeri (b) ¹H-NMR spektrumları

PCL-CHO-PCL makromonomeri FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. PCL-CHO-PCL FT-IR spektrumunda ¹H-NMR sonuçlarını destekleyen titreşim bandları vardır. Örneğin PCL-CH-PCL'nin siklohekzen H-C=C-H grubundan kaynaklanan 1654 cm⁻¹ gerilim bandı, PCL-CHO-PCL'de tamamen kaybolmuştur. Bunun yerine 802 cm⁻¹,

de epoksidanyon piki açıkça görülmektedir. Buda bize epoksidasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 3.21(a) görüldüğü gibi **PCL-CHO-PCL** makromonomerinin GPC grafiği tek tepeli dar dağılımlıdır. GPC değeri $M_n = 3050$ polidispersite değeri ise 1.33'dür. Bütün bu sonuçlar bize epoksidasyonun kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini ve yan reaksiyonların minimum seviyede olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.21. Zincir ortasında siklohekzenoksit (**CHO**) fonksiyonlu poli(ϵ - Kaprolakton) makromonomerinin GPC grafiği

PCL-CHO-PCL makromonomerinin teorik olarak molekül ağırlığı ($M_{n\text{ teo}} = 3730$) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$M_{n\text{ teo}} = M_{n\text{ PCL-CH-PCL}} + M_O \quad (3.15)$$

Burada, $M_{n\text{ PSt-CH-PSt}}$: **PCL-CH-PCL**'nin teorik molekül ağırlığı M_O : Oksijenin molekül ağırlığı

$$M_{n\text{ PCL-CH-PCL}} = [M]_0/[I]_0 \times M_{\epsilon\text{-CL}} \times \text{Dönüşüm} + M_I \quad (3.16)$$

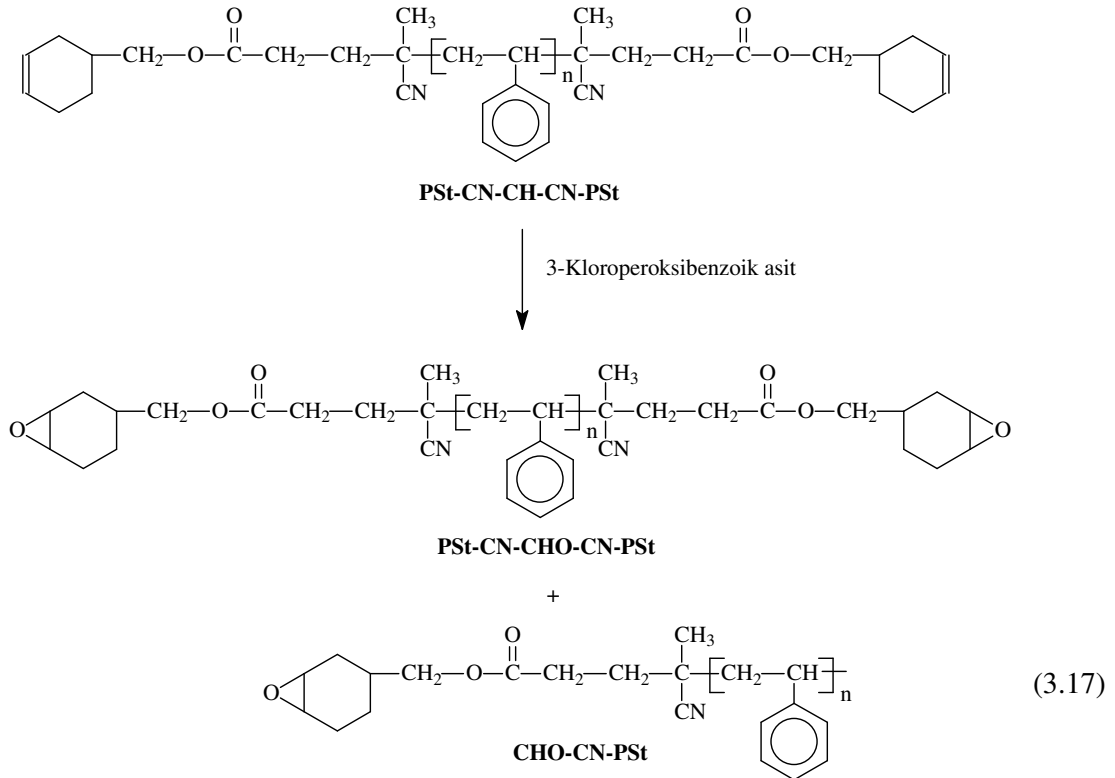
Burada, M_0 ve I_0 monomerin ve başlatıcının (3-siklohekzen-1,1-dimetanol) başlangıç molar konsantrasyonu, $M_{\epsilon-CL}$, ϵ -Kapolakton molekül ağırlığı, M_1 ise makrobaşlatıcının molekül ağırlığıdır M_0 ise oksijenin molekül ağırlığıdır.

PCL-CHO-PCL makromonomerinin molekül ağırlığı aynı zamanda ^1H -NMR spektrumu kullanılarak da hesaplandı ($M_{n\ NMR} = 3800$). Hesaplama işleminde, zincir otasında siklohekzen (CH) yada siklohekzene oksit (CHO) grubundan kaynaklanan **a** and **b** protonlarına ait piklerin integral yükseklikleri göz önüne alınarak hesaplandı.

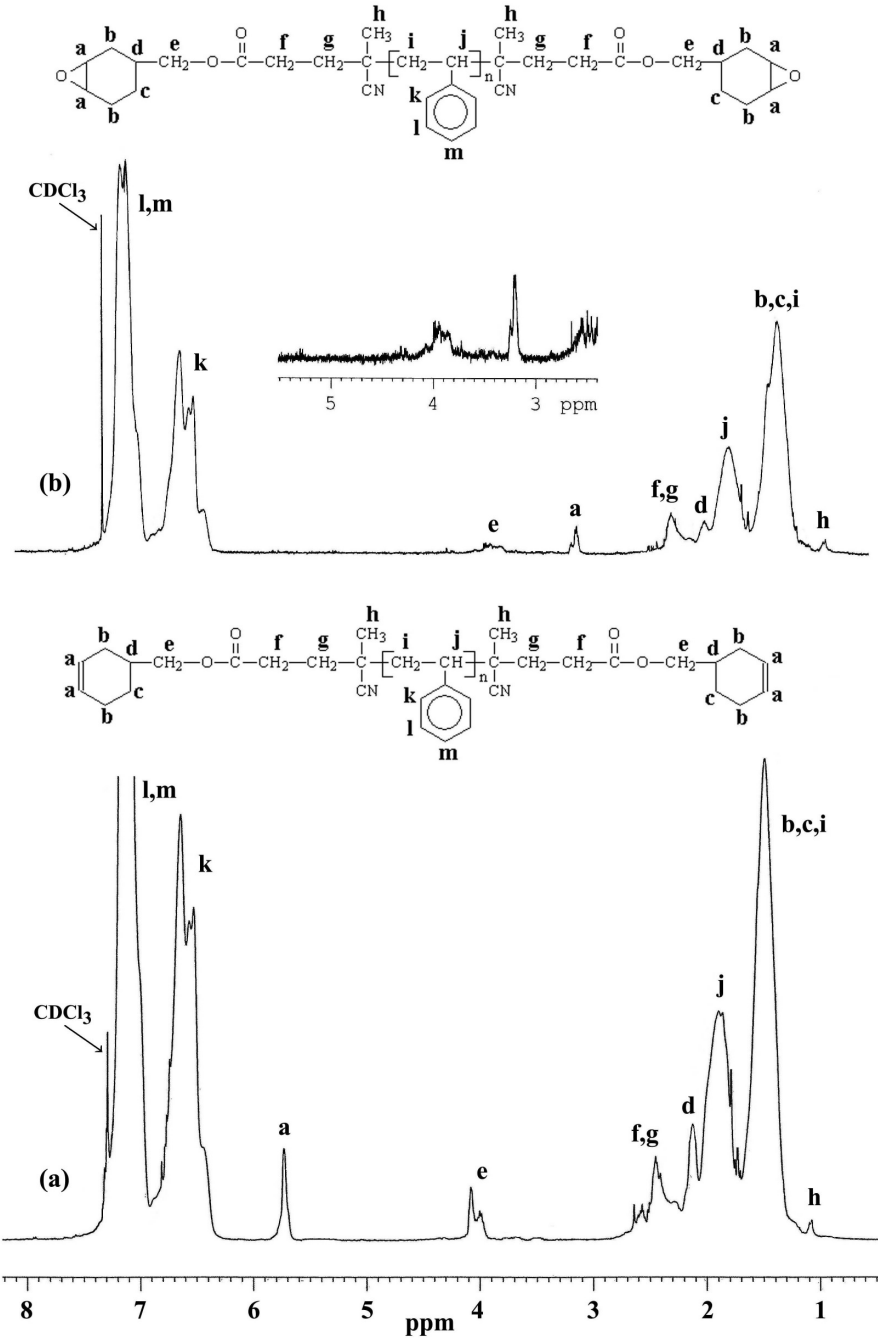
^1H -NMR'den hesaplanan molekül ağırlığı ile teorik olarak ve GPC'den elde edilen olarak molekül ağırlıklarının uyum içerisinde olması, polimerizasyon işleminin kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini ve yan reaksiyonların minimum seviyede olduğunu göstermektedir.

3.6.4. SRP Yöntemiyle Elde Edilen PSt-CN-CH-CN-PSt Polimerinin Epoksidasyonu

Serbest radikalik polimerizasyon (SRP) yöntemiyle elde edilen **PSt-CN-CH-CN-PSt** polimerinin epoksidasyonu 3-kloroperoksibenzoik asit kullanılarak gerçekleştirildi. İlgili makromonomerin sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



Zincir uçunda siklohekzenoksit fonksiyonel gruba sahip polisitiren (**PSt-CN-CHO-CN-PSt**) makromonomeri ¹H-NMR, FT-IR yöntemleri, molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı GPC ile tayin edildi. **PSt-CN-CH-CN-PSt** polimerinin ¹H-NMR spektrumundaki [Şekil 3.22(a)] siklohekzen grubuna ait 5.64 5.86 ppm’de çıkan çift bağ protonlarına ait pik tamamen kaybolmuştur. Ayrıca **PSt-CN-CHO-CN-PSt** makromonomerinin ¹H-NMR spektrumunda [Şekil 3.22(b)] görüleceği gibi siklohekzen oksite ait pik 3.18 ppm ve 3.09 ppm’de ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.22. PSSt-CN-CH-CN-PSSt polimeri (a) ve PSSt-CN-CHO-CN-PSSt makromonomeri (b)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

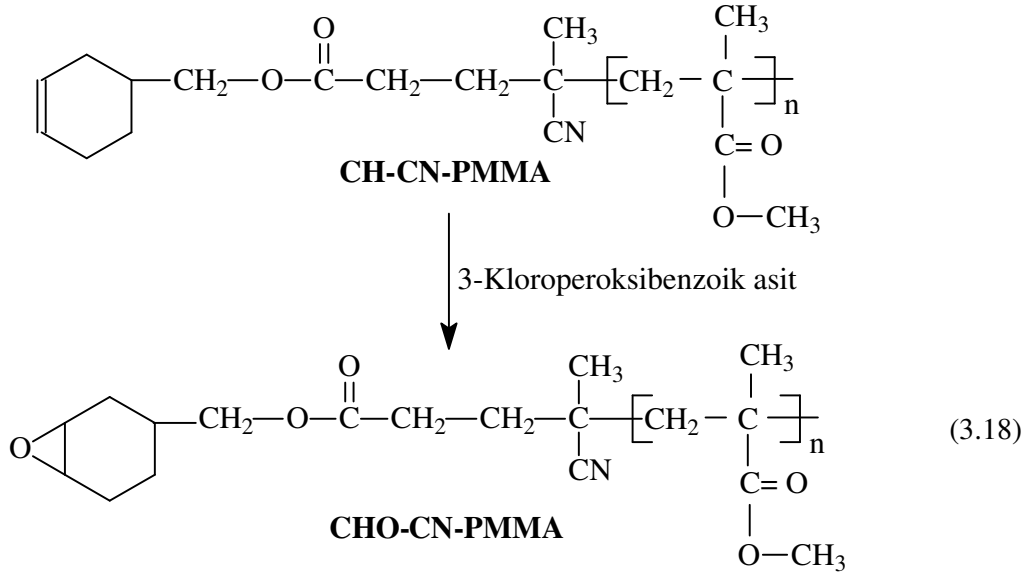
PSSt-CN-CHO-CN-PSSt makromonomeri FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. PSSt-CN-CHO-CN-PSSt FT-IR spektrumunda [Şekil 3.15(b)] yukarıdaki sonuçları destekleyen titreşim bandları vardır. PSSt-CN-CH-CN-PSSt'nin FT-IR spektrumunda 1651

cm^{-1} siklohekzen grubuna ait $\text{C}=\text{C}$ piki kaybolması ve **PSt-CN-CHO-CN-PSt**'nin FT-IR spektrumunda 802 cm^{-1} de Epoksidasyon bandı görülmesi, epoksidasyonun başarılı bir şekilde olduğunu göstermektedir.

PSt-CN-CHO-CN-PSt makromonomerin GPC grafiğinin iki tepeli olması ($M_n=13000$) polimerizasyon tepkimesinin hem birleşerek hemde ayrı ayrı sonlanma (reaksiyon 3.17) ile gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar literatür ile de uyumludur.

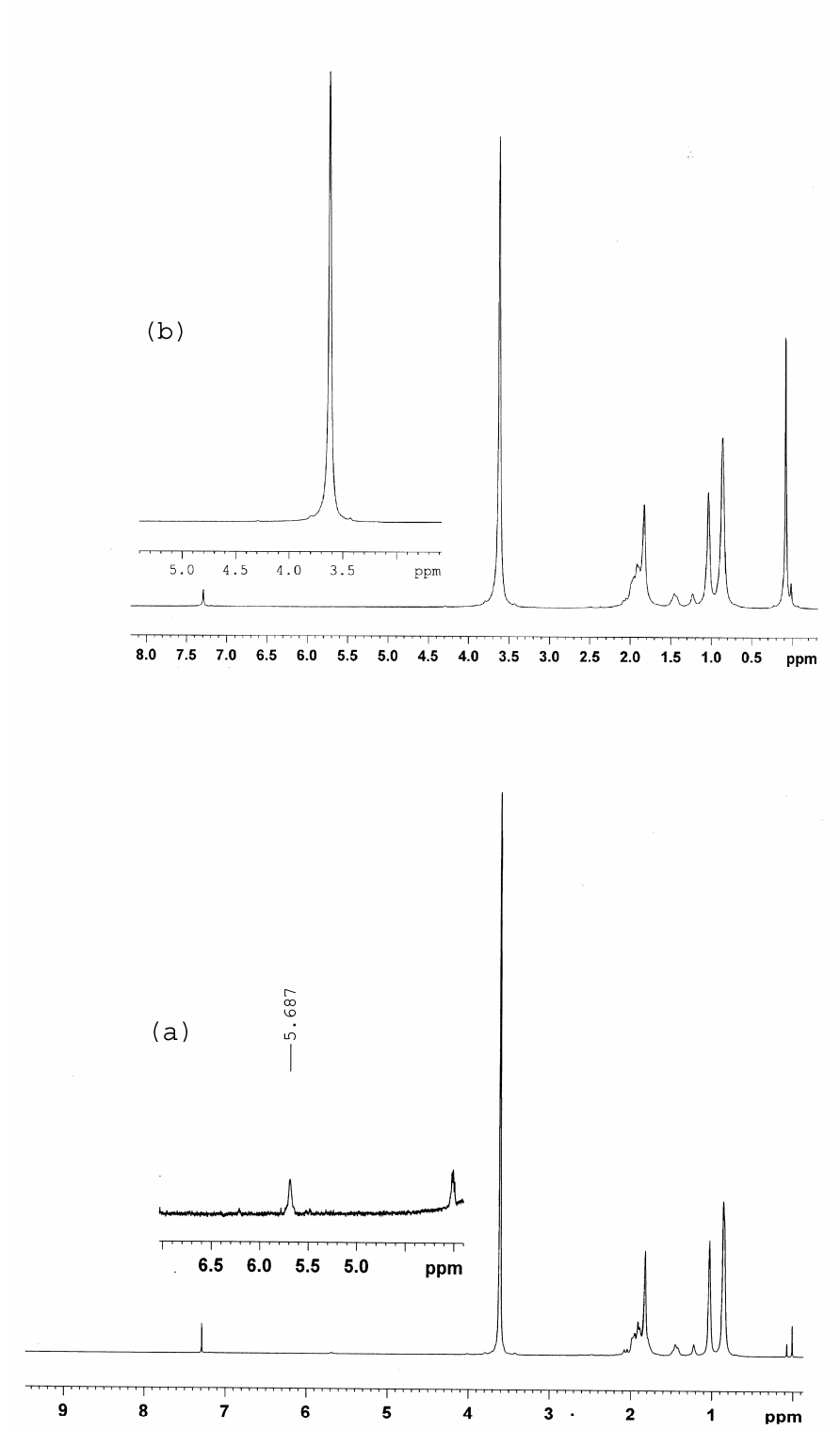
3.6.5. Serbest Radikalik Polimerizasyon (SRP) Yöntemiyle Elde Edilen **CH-CN-PMMA** Polimerinin Epoksidasyonu

Serbest radikalik polimerizasyon (SRP) yöntemiyle elde edilen **CH-CN-PMMA** polimerinin epoksidasyonu 3-kloroperoksibenzoik asit kullanılarak gerçekleştirildi. İlgili makromonomerin sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.



CHO-CN-PMMA makromonomerinin yapısı $^1\text{H-NMR}$, FT-IR yöntemleri, molekül kütlesi ve molekül kütlesi dağılımı GPC ile tayin edildi.

Şekil 3.23 (b)' da verilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda siklohekzenden gelen çift bağ protonlarına ait pikler tamamen kaybolmuştur. Elde edilen makromonomerin mol kütlesi ($M_n=47700$) çok yüksek olduğundan epoksidasyona ait pikler gözlemlenememiştir.



Şekil 3.23. **CH-CN-PMMA** polimeri (a) ve **CHO-CN-PMMA** makromonomeri (b)'nin ^1H -NMR spektrumları

Zincir ucunda siklohekzen oksit fonksiyonel gruba sahip poli(metil metakrilat) (**CHO-CN-PMMA**) makromonomeri FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. **CHO-CN-PMMA** FT-IR spektrumunda [Şekil 3.16(a)] $^1\text{H-NMR}$ 'da gözlemlenemeyen epoksidasyon piki çok açık bir şekilde 801 cm^{-1} 'de görülmektedir. Tüm bu durumlar bize epoksidasyonun tamamlanmış olduğunu ve epoksit uçlu **PMMA** makromonomerinin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.

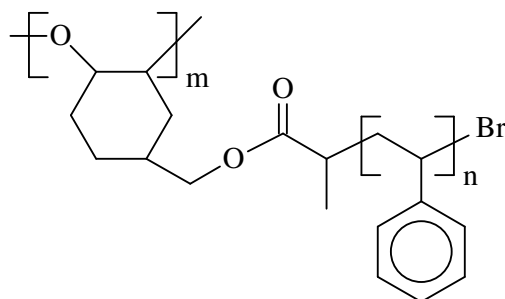
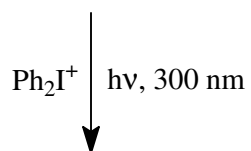
3.7. Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

3.7.1. Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon Yöntemi ile Makromonomerlerin Homo Polimerizasyonu

Yukarda sentezlenen makromonomerler (**CHO-PSt**, **PSt-CHO-PSt**, **PCL-CHO-PCL**, **PSt-CN-CHO-CN-PSt**, **CHO-CN-PMMA**) Tablo 3.3' de isimleri, reaksiyon koşulları ve detayları verilen reaktifler varlığında quartz ve/veya pyreks tüplerde 300 nm ve/veya 350 nm dalga boylarında homo- polimerizasyona tabi tutularak, aşağıda formül ve reaksiyonları verilen graft kopolimerler sentezlenmiştir.

CHO-PSt, **PSt-CHO-PSt** ve **PSt-CN-CHO-CN-PSt**'nin homo polimerizasyon reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir.

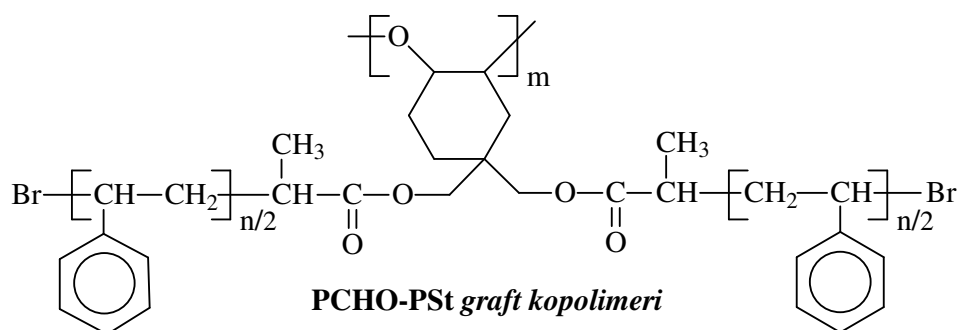
CHO-PSt veya **PSt-CHO-PSt** veya **PSt-CN-CHO-CN-PSt**



(3.19)

PCHO-PSt graft kopolimeri

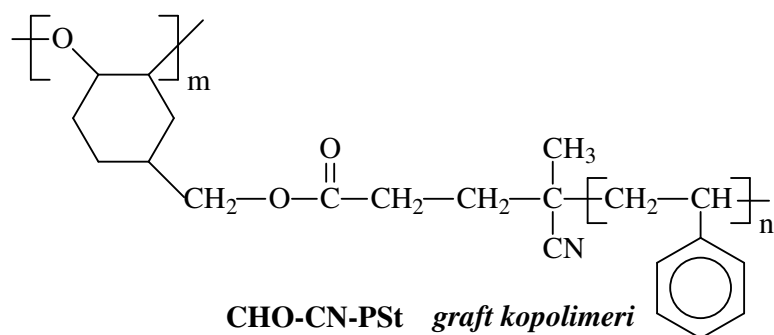
veya



(3.20)

PCHO-PSt graft kopolimeri

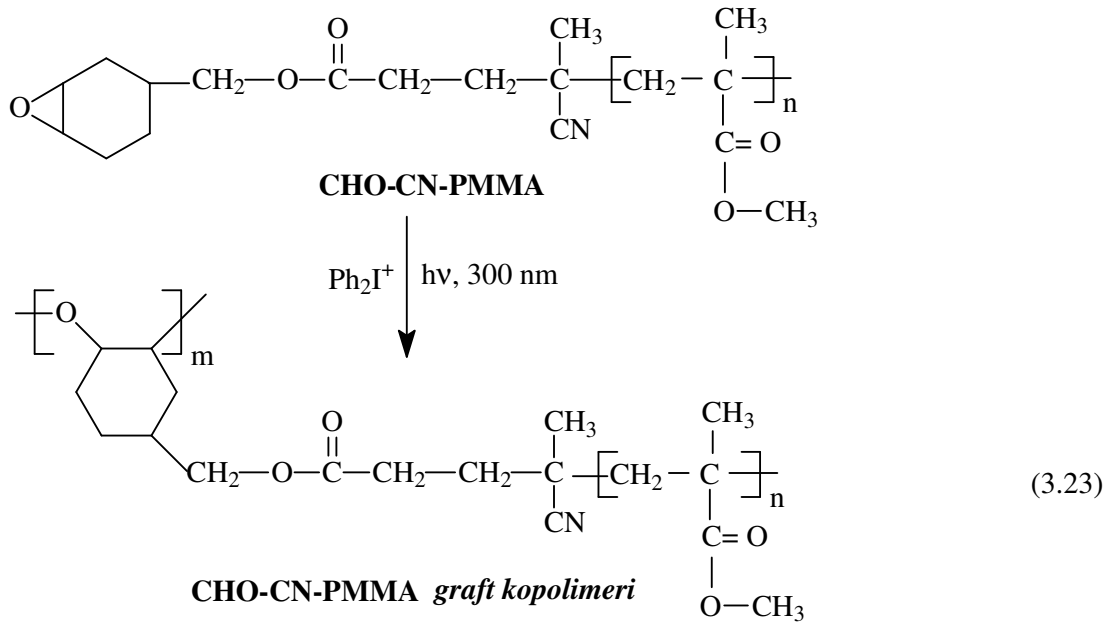
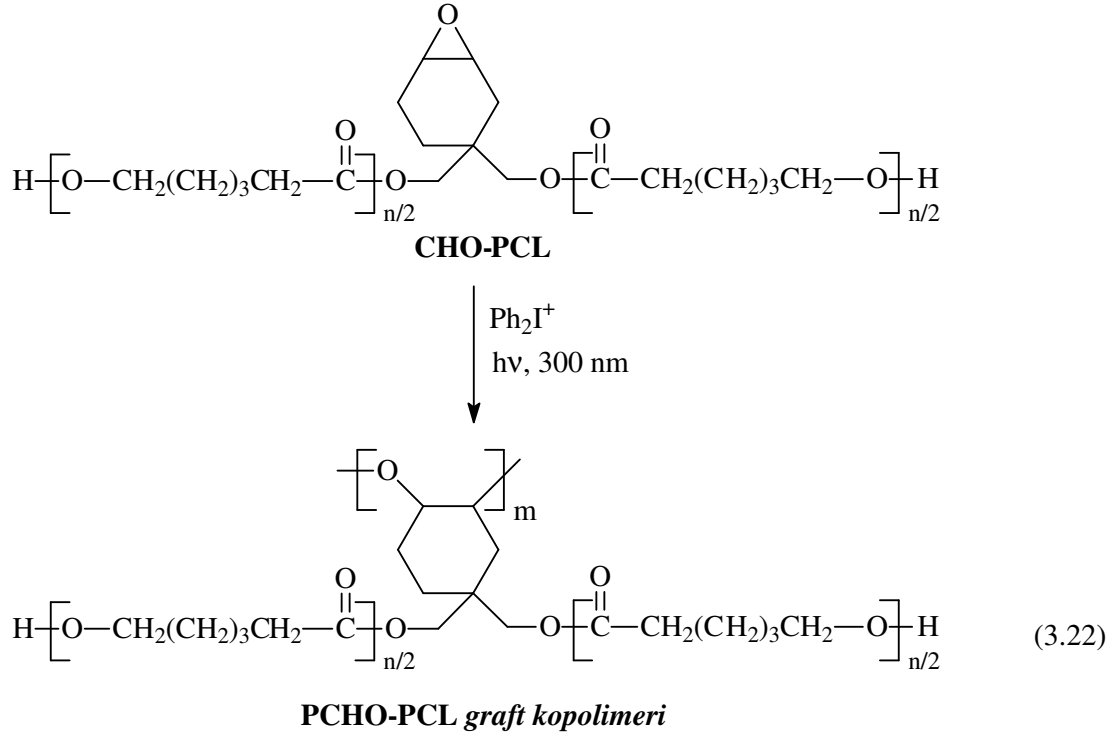
veya



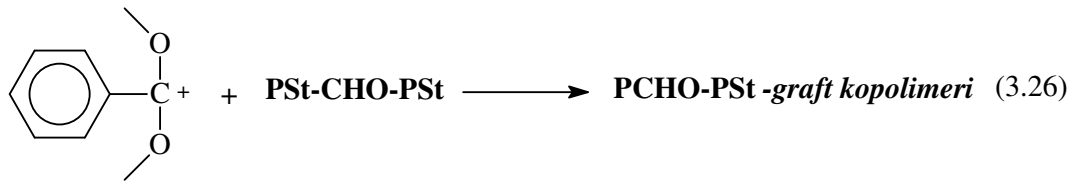
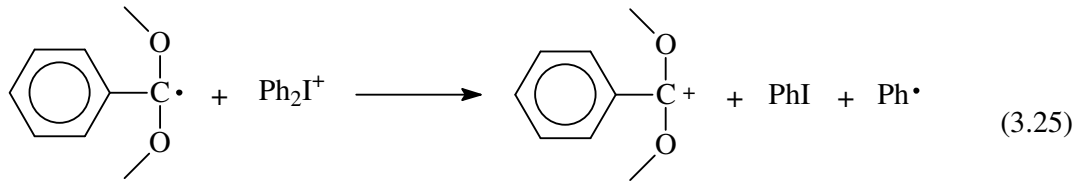
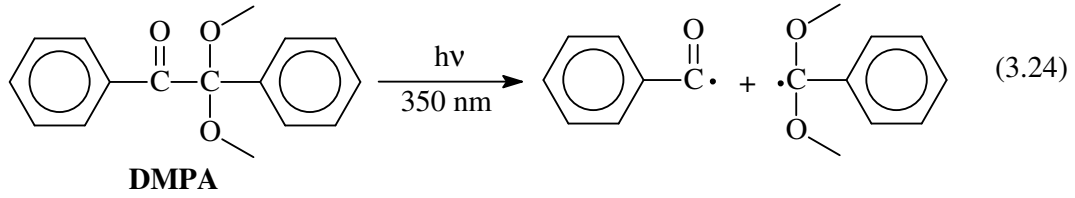
(3.21)

CHO-CN-PSt graft kopolimeri

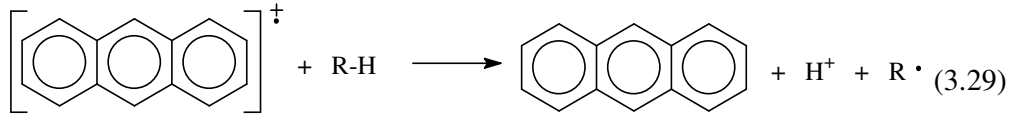
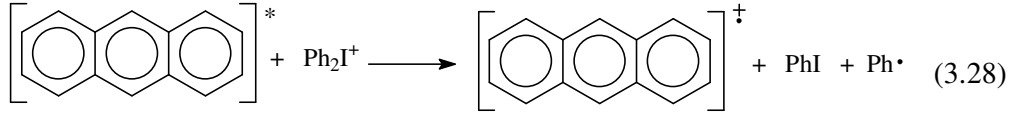
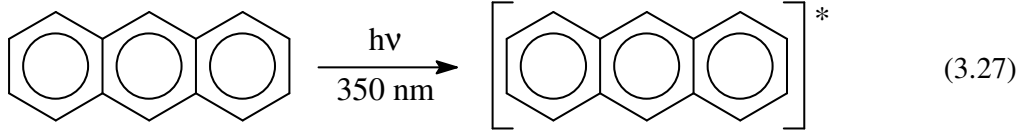
PCL-CHO-PCL ve **CHO-CN-PMMA** homo polimerizasyon reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir.



Makromonomerler ayrıca $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$, DMPA ve $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ -Antresen varlığında homo polimerizasyon reaksiyonları da yapıldı. Aşağıda örnek olarak **PSt-CHO-PSt** makromonomerinin yukarıda belirtilen maddeler varlığında homo polimerizasyon reaksiyonu verilmiştir. Diğer makromonomerlerin homopolimerizasyon da benzer şekilde yapıldı. Homopolimerizasyon ile ilgili sonuçlar Tablo 3.3'te verilmiştir.



Aşağıda örnek olarak **PSt-CHO- PSt** makromonomerinin $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ -Antresen maddeler varlığında homopolimerizasyon reaksiyonu verilmiştir.



Tablo 3.3. Makromonomerlerin fotokimyasal katyonik homo polimerizasyon sonuçları

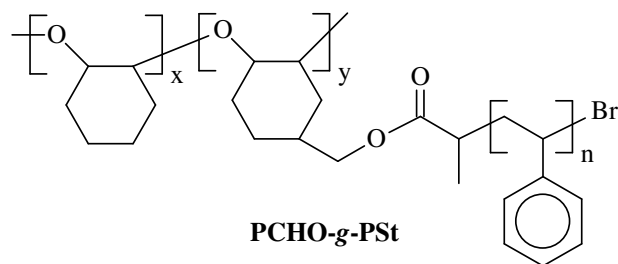
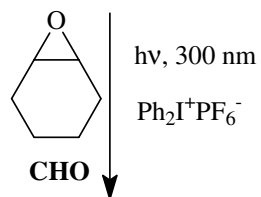
Makromonomer	Fotobaşlama tipi	Activator (mol L ⁻¹)	Dalga boyu (λ , nm)	M_n	M_w/M_n
CHO-PS_t	Direk	---	300	3940	1.60
CHO-PS_t	Dolaylı (Promoted)	DMPA	350	4110	1.44
PS_t-CHO-PS_t	Direct	---	300	5550	1.51
PS_t-CHO-PS_t	Dolaylı (Promoted)	DMPA	350	5900	1.51
PS_t-CHO-PS_t	Dolaylı (Sensitized)	Antresen	350	7100	1.44
PCL-CHO-PCL	Direct	---	300	7450	1.75
PCL-CHO-PCL	Dolaylı (Promoted)	DMPA	350	9100	1.55
PCL-CHO-PCL	Dolaylı (Sensitized)	Antresen	350	11200	1.81
PS_t-CN-CHO-CN-PS_t	Direct	---	300	19000	2.11
PS_t-CN-CHO-CN-PS_t	Dolaylı (Promoted)	DMPA	350	20500	2.44
PS_t-CN-CHO-CN-PS_t	Dolaylı (Sensitized)	Antresen	350	21200	2.25
CHO-CN-PMMA	Direct	---	300	44000	1.98
CHO-CN-PMMA	Dolaylı (Promoted)	DMPA	350	46000	1.77
CHO-CN-PMMA	Dolaylı (Sensitized)	Antresen	350	47700	2.02

CHO-PS_t (200 g L⁻¹, M_n = 1590), **PS_t-CHO-PS_t** (500g L⁻¹, M_n = 4250), **PCL-CHO-PCL** (200g L⁻¹, M_n = 3050), **PS_t-CN-CHO-CN-PS_t** (M_n = 14000), **CHO-CN-PMMA** (M_n = 40150), Ph₂I⁺PF₆⁻ (5x10⁻³ mol L⁻¹) varlığında, oda sıcaklığında, çözücü: CH₂Cl₂. Verimler: > 99, aydınlatma süreleri : 5 saat, DMPA: 5x10⁻³ mol L⁻¹, Antresen: 5x10⁻³ mol L⁻¹

3.7.2. Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon Yöntemi ile Makromonomerlerin Siklohekzen Oksit (CHO) Monomeri Varlığında Kopolimerizasyonu

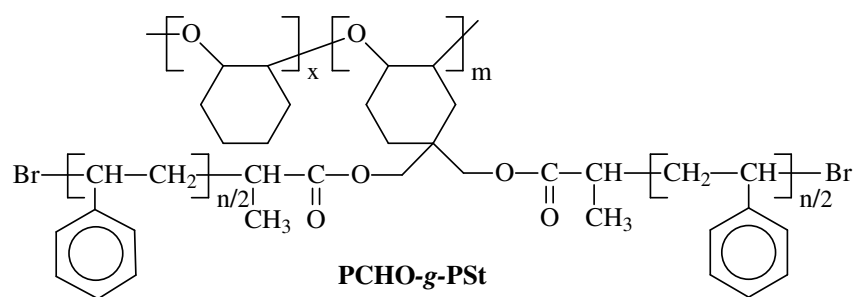
Elde edilen makromonomerlerin kopolimerizasyon reaksiyonları, $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ varlığında **Siklohekzen Oksit (CHO)** monomeri kullanılarak 300 nm dalga boyunda lambalar içeren fotoreaktörde gerçekleştirildi. **CHO-PSt**, **PSt-CHO-PSt** ve **PSt-CN-CHO-CN-PSt'** makromonomerlerinin **CHO** monomeri ile graft kopolimerizasyon sentezleri aşağıda gösterilmiştir.

CHO-PSt veya **PSt-CHO-PSt** veya **PSt-CN-CHO-CN-PSt**



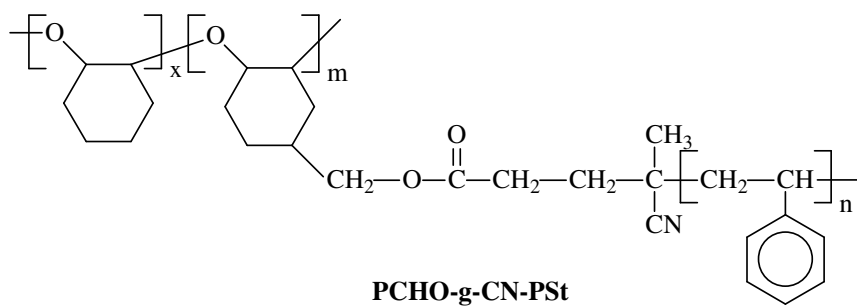
(3.31)

veya



(3.32)

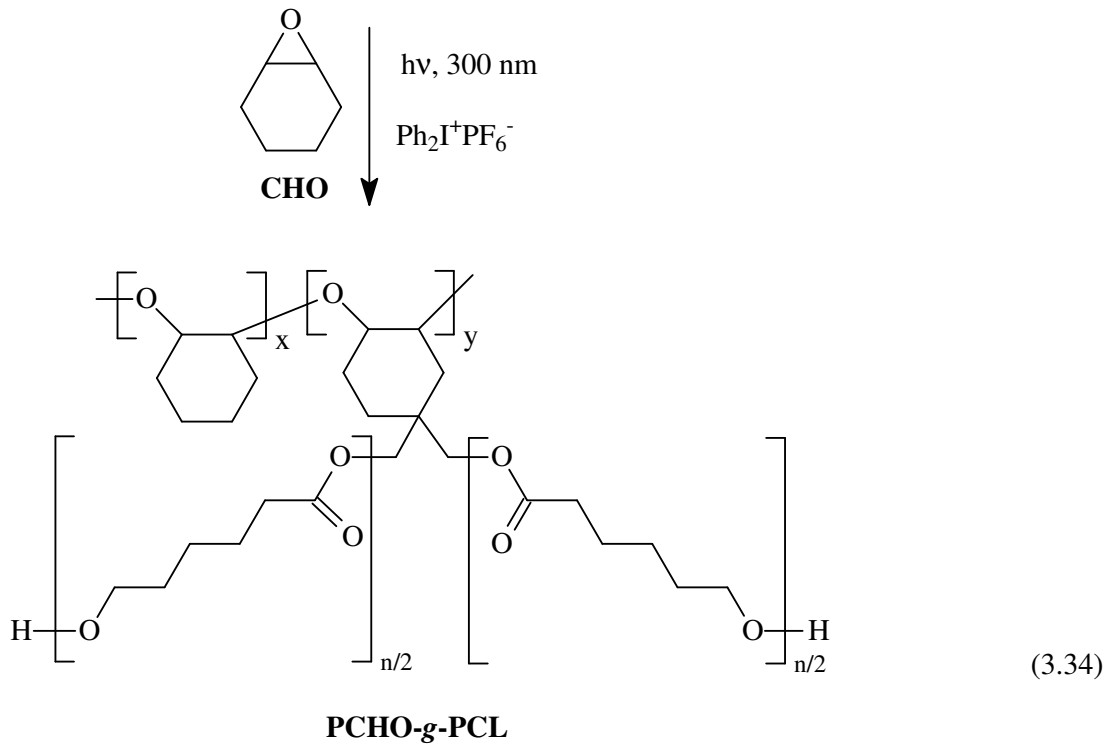
veya



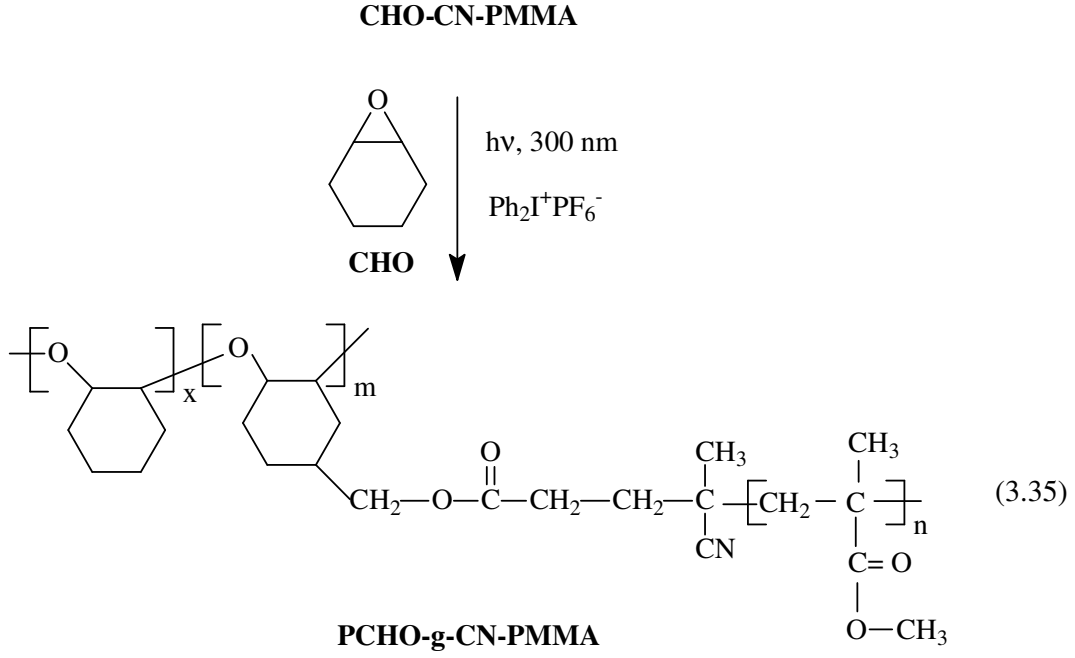
(3.33)

PCL-CHO-PCL makromonomerinin **CHO** monomeri ile graft kopolimerizasyon sentezi aşağıda gösterilmiştir.

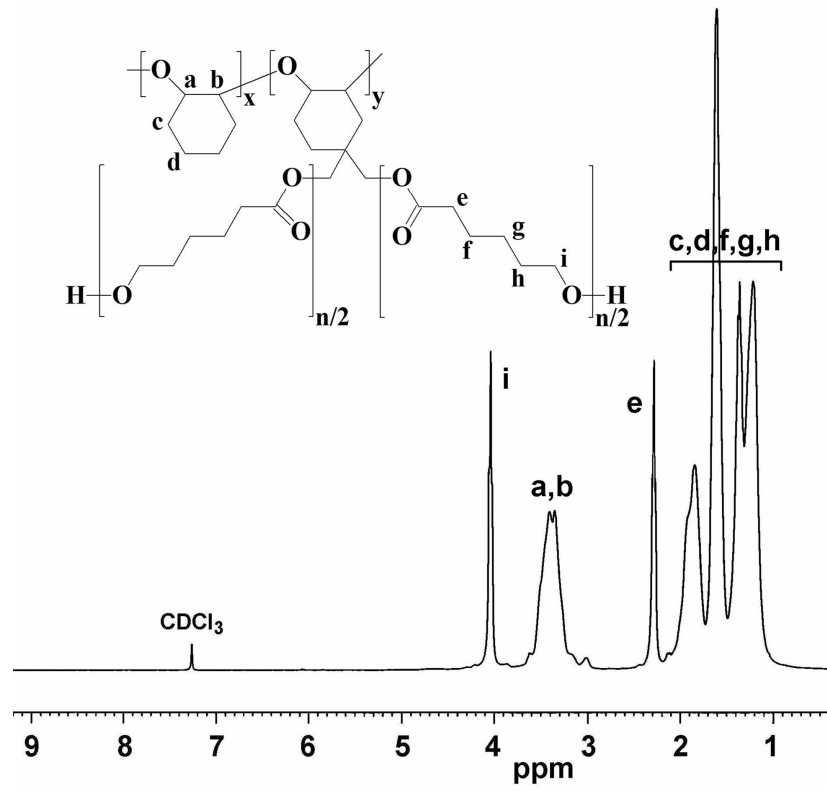
PCL-CHO-PCL



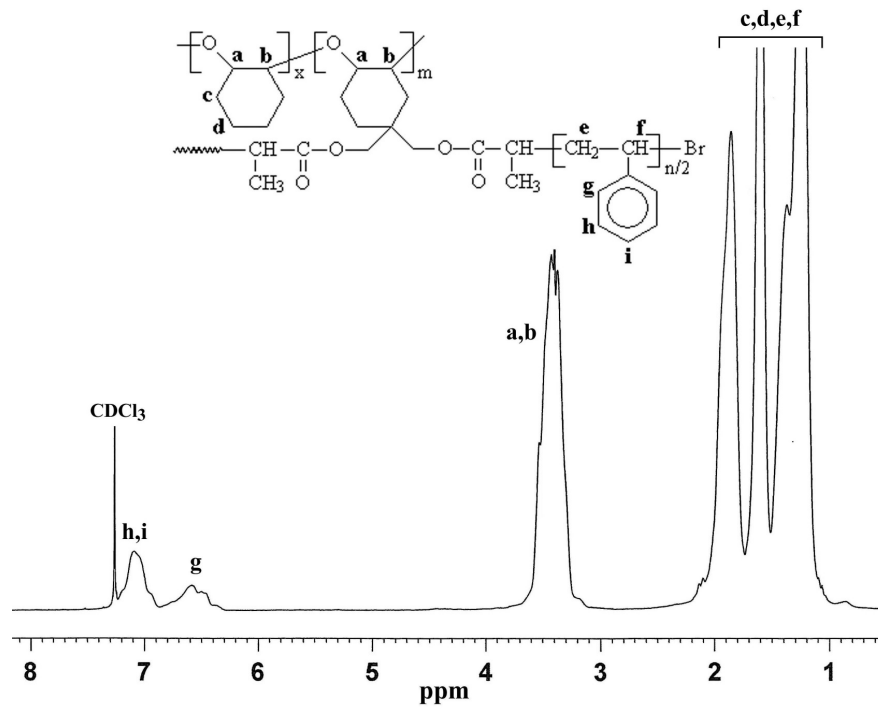
CHO-CN-PMMA makromonomerinin **CHO** monomeri ile graft kopolimerizasyon sentezleri aşağıda gösterilmiştir.



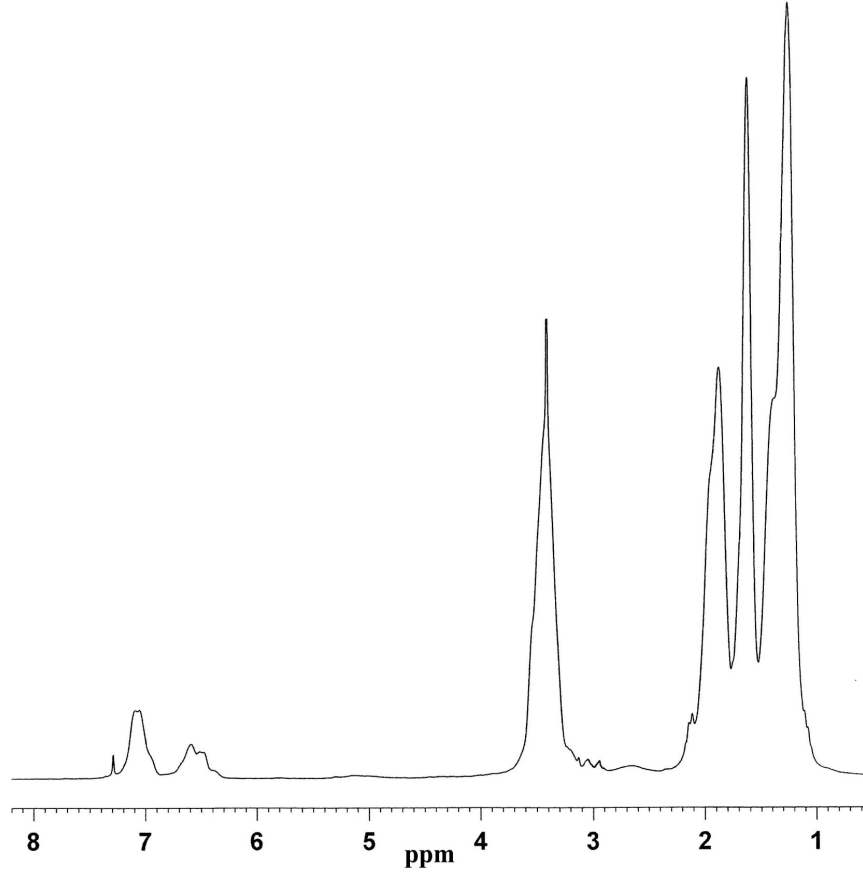
Elde edilen graft polimerlerden **PCHO-PCL graft kopolimeri**, **PSt-CHO-PSt-CHO graft kopolimeri** ve **PCHO-CN-PSt graft kopolimerinin** $^1\text{H-NMR}$ spektrumları aşağıdaki (Şekil 3.24, Şekil 3.25, Şekil 3.26)'de verilmiştir.



Şekil 3.24. PCHO-PCL graft kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 3.25. PSt-CHO-PSt-CHO graft kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 3.26. PCHO-CN-PSt-graft kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 3.4. Fotokimyasal katyonik yolla makromonomerlerin siklohekzen oksit (CHO) monomeri ile kopolimerizasyonu sonuçları

Makromonomer	CHO (mol L ⁻¹)	Aydınlatma Zamanı (dk)	Verim ^a (%)	M_n	M_w/M_n	Kopolimer bileşimi ^b (mol, %)	
						PSt veya PCL	PCHO
CHO-PSt	1.65	60	50	4700	1.89	65	35
CHO-PSt	4.95	45	45	3200	1.90	21	79
CHO-PSt	6.60	25	23	2500	2.14	19	81
CHO-PSt^c	9.90	20	37	4600	1.95	23	77
PSt-CHO-PSt	1.98	20	84	5800	1.70	27	73
PSt-CHO-PSt	3.30	20	89	5400	1.28	18	82
PSt-CHO-PSt	4.95	20	95	5500	2.01	9	91
PSt-CHO-PSt	5.94	20	85	5600	1.99	6	94
PSt-CHO-PSt^c	9.90	20	55	6300	1.96	22	78
PCL-CHO-PCL	3.30	35	63	3800	2.08	26	74
PCL-CHO-PCL	4.95	25	60	3770	1.76	18	82
PCL-CHO-PCL	5.94	20	45	3700	1.98	13	87
PCL-CHO-PCL^c	9.90	10	35	4000	1.90	17	83
PSt-CN-CHO-CN-PSt	3.30	180	89	37600	1.59	64	36
PSt-CN-CHO-CN-PSt	4.95	110	77	41700	1.19	29	71
PSt-CN-CHO-CN-PSt	6.60	40	69	43800	1.99	19	81
PSt-CN-CHO-CN-PSt^c	9.90	25	51	49000	2.12	25	75

CHO-CN-PMMA	3.30	30	87	44000	1.74	67	33
CHO-CN-PMMA	4.95	30	77	47000	1.73	31	69
CHO-CN-PMMA	6.60	30	68	48000	1.84	25	75
CHO-CN-PMMA^c	9.90	30	57	48000	1.94	28	72

Fotokimyasal Katyonik polimerizasyon **CHO-PSt** makromonomer (200 g L⁻¹, $M_n = 1590$) **PSt-CHO-PSt** makromonomer (100 g L⁻¹ with $M_n = 4250$), **PCL-CHO-PCL** Macromonomer, **PSt-CN-CHO-CN-PSt** makromonomer, **CHO-CN-PMMA** makromonomeri, siklohekzen oksit (CHO) monomer ile Ph₂I⁺PF₆⁻ (5 x 10⁻³ mol L⁻¹) varlığında, oda sıcaklığında, çözücü: CH₂Cl₂, $\lambda = 300$ nm

^a CHO Dönüşüm

^b ¹H-NMR spektrumunda hesaplandı

^c Bulk

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

1-) Siklohekzen fonksiyonel grubuna sahip başlatıcılar (3-Siklohekzen-1-metil-2-bromopropanoat (**CH-Br**), 3-Siklohekzene-1,1-diildi(metilen) bis(2-bromopropanoate) (**Br-CH-Br**) ve 4-4'- azobis(4- siyano-3siklohekzenilmetil pentanoate) (**ACCHMP**)) başarılı bir şekilde sentezlenip karakterize edildi.

2-) Atom transfer radikal polimerizasyon (**ATRP**), halka açılması polimerizasyon (**ROP**) ve serbest radikalik polimerizasyon (**SRP**) yöntemleri başarılı bir şekilde uygulanarak Siklohekzen fonksiyonel grubuna sahip polimerlerin (**CH-PSt**, **PSt-CH-PSt**, **PSt-CN-CH-CN-PSt**) sentezi ve karakterizasyonları gerçekleştirildi.

3-) Sentezlenen siklohekzen fonksiyonlu polimerlerin epoksidasyonu 3- kloroperoksibenzoik asit ile yapıldı. Epoksidasyon işleminden sonra zincir sonu ve/veya zincir ortasında siklohekzen fonksiyonel grubu taşıyan makromonomerler sentezlendi.

4-) Elde edilen makromonomerlerden (**CHO-PSt**, **PSt-CHO-PSt**, **PCL-CHO-PCL**, **PSt-CN-CHO-CN-PSt**, **CHO-CN-PMMA**) fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi kullanılarak detayları tablo 3.3 ve tablo 3.4'te verilen reaktifler varlığında quarz ve/veya payreks tüplerde 300 nm ve/veya 350 nm dalga boylarında hem homo-polimerizasyona ve hem de siklohekzen oksit monomeri varlığında kopolimerizasyona tabi tutularak graft kopolimerler sentezlendi.

5-) Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları karakterize edildi.

6-) Karakterizasyonda **FT-IR**, **¹H-NMR**, **GPC** ve elementel analiz yöntemleri kullanıldı.

5. ÖNERİLER

Bu çalışmamızda yeni başlatıcılar sentezlenmiş ve bu başlatıcılar atom transfer radikal polimerizasyon (**ATRP**) ve serbest radikalik polimerizasyon (**SRP**) yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen başlatıcıların belirtilen yöntemlerle çalışabilmesi için iyice saflaştırılması gerekir. Atom transfer radikal polimerizasyon (**ATRP**) ve halka açılması polimerizasyon (**ROP**) gibi kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemlerinin başarılı bir şekilde uygulanması bu yöntemlerde kullanılan reaktifler ve reaksiyon koşullarına bağlıdır, bu nedenle bunlara dikkat edilmesi gerekir. Makromonomerler polimerleşebilir fonksiyonel gruplara sahip polimerlerdir. Bizim çalışmamızda öncelikle siklohekzen fonksiyonel gruba sahip polimerler sentezlenmiş ve bunların epoksidasyonu ile siklohekzen oksit fonksiyonlu makromonomerler elde edilmiştir. Bütün zincirlerdeki siklohekzen grubunun siklohekzen oksit grubuna dönüşebilmesi için epoksitleme işleminde kullanılan 3- kloroperoksi benzoik asit'in aşırısı alınmalıdır. Elde edilen makromonomerlerden fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile graft kopolimer elde etmek için kullanılan kimyasalların oldukça saf ve malzemelerin oldukça temiz olmasına dikkat edilmelidir. Makromonomerin molekül ağırlığı çok büyük olduğu zaman bunun graft kopolimer sentezinde kullanılması zorlaşmakta ve uzun reaksiyon süreleri gerekmektedir. Bu konu ile ilgili olarak çalışmak isteyen araştırmacıların yukarıdaki belirtilen hususlar dikkat etmeleri gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. **Mishra, M. K.**, 1994. Macromolecular Design: Concept and Practice, Polym. Frontiers Int. Inc., New York, part 1.
2. **Bamford, C. H.** and **White, E. F. T.**, 1958. The preparation of block copolymers by the tertiary base method, Trans. Faraday Soc., 54, 268.
3. **Waack, R.**, and **Doran, M. A.**, 1961. Reactivities of organo-lithium compounds as polymerization initiators, Polymer., 2, 365-366.
4. **Greber, G.**, and **Reese, E.**, 1962. Über oligomere siliciumverbindungen mit funktionellen gruppen. 11. Mitt. Über die herstellung und polymerisation der p-vinylphenylpolysiloxanhomologen, Macromol. Chem., 55, 96-120.
5. **Greber, G.**, and **Balciunas, A.**, 1963. Über die herstellung von makromolekülen mit funktionellen endgruppen 1. Mitt., Macromol. Chem., 69, 193-205.
6. **Waack, R.**, and **Doran, M. A.**, 1967. Reactivities of organolithium compounds in tetrahydrofuran. I. As vinyl polymerization initiators, J. Org. Chem, 32, 3395-3399.
7. **Gillman, K. F.**, and **Senogles, E.**, 1967. Graft copolymers with short side chains, Poly. Lett., 5, 477-481.
8. **Milkovich, R.**, and **Chiang, M. T.**, 1974. U.S. Pat. No: 3842050 and subsequent patents.
9. **Schulz, G. O.**, and **Milkovich, R.**, 1982. Graft polymers with macromonomers. I. Synthesis from methacrylate-terminated polystyrene, J. Appl. Polym. Sci., 27, 4773-4786.
10. **Schulz, G. O.**, and **Milkovich, R.**, 1984. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 1633.
11. **Charleux, B.**, and **Pichot, C.**, 1993. Styrene-terminated poly(vinyl alcohol) macromonomers: 1. Synthesis by aldol group transfer polymerization, Polymer, 34, 195-203.
12. **Wang, Y.**, **Lu, C. Q.**, and **Huang, J. L.**, 2004. Copolymerization of the macromonomer poly(ethylene oxide) with styryl end group and styrene in the presence of poly(ϵ -caprolactone) with 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy end group by controlled radical mechanism, J. Polym. Sci., Pol. Chem., 42, 2093-2099.

13. **Yagci, Y., and Ito, K.,** 2005. Macromolecular Architecture Based on Anionically Prepared Poly(ethylene oxide) Macromonomers, *Macromol. Symp.*, 226, 87-96.
14. **Quirk, R. P., Pickel, J. M., Arnould, M. A., Wollyung, K. M., Wesdemiotis, C.,** 2006. Efficient Synthesis of ω -(p-Vinylbenzyl)polystyrene by Direct Functionalization of Poly(styryl)lithium with p-Vinylbenzyl Chloride in Hydrocarbon Solvent with Lithium 2,3-Dimethyl-3-pentoxide, *Macromolecules* 39, 1681-1692.
15. **Kakuchi, T., Kobayashi, O., Nakay, D., and Yokota, K.,** 1989. *Polym. J.*, 21, 649
16. **Uyama, H., Suda, S., and Kobayashi, S.,** 1998. Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of lactones to polyesters and its mechanistic aspects, *Acta Polymerica*, 49, 700.
17. **Shimano, Y., Sato, K., and Kobayashi, S.,** 1999. *Polym. J.*, 31, 458.
18. **Lequieu, W., Velde, P. V. D., Prez, F. E. D., Adriaenssens, P., Storme, L., and Gelan, J.,** 2004. Solid state NMR study of segmented polymer networks: fine-tuning of phase morphology via their molecular design, *Polymer* 45, 7943-7951.
19. **McHale, R., Aldabbagh, F., Carroll, W. M., and Yamada, B.,** 2005. Efficient Synthesis and Copolymerization of Poly(acrylic acid) and Poly(acrylic ester) Macromonomers: Manipulation of Steric Factors, *Macromol. Chem. Phys.* 206, 2054-2066.
20. **Quirk, R. P., Cheong, T. H., Jiang, K., Gomochak, D. L., Yoo, T. J., Andes, K. T., and Mathers, R. T.,** 2003. Recent advances in the anionic synthesis of chain-end functionalized polymers, *Macromol. Symp.*, 195, 69-74.
21. **Gaynor, S. G.,** 2003. Vinyl Chloride as a Chain Transfer Agent in Olefin Polymerizations: Preparation of Highly Branched and End Functional Polyolefins, *Macromolecules*, 36, 4692-4698.
22. **Kweon, C. S., Kim, D. W., Cho, H. K., and Noh, S. T.,** 2003. *J. Indust. Eng. Chem.* 9, 146.
23. **Hutchings, L. R., and Roberts-Bleming, S. J.,** 2006. DendriMacs. Well-Defined Dendritically Branched Polymers Synthesized by an Iterative Convergent Strategy Involving the Coupling Reaction of AB₂ Macromonomers, *Macromolecules* 39, 2144-2152.

24. **Sivaram, S., and Khitsi, R. S.,** 1991. Oxazoline terminated poly(methyl acrylate) macromonomers: synthesis and characterization , Makromol. Chem., Rapid Commun., 12, 435-438.
25. **Mecerreyes, D., Dahan, D., Lecomte, P., Dubois, P., Demonceau, A., Noels, A. F., and Jerome, R.,** 1999. Ring-opening metathesis polymerization of new α -norbornenyl poly(ϵ -caprolactone) macromonomers , J. Polym. Sci., Pol. Chem., 37, 2447-2455.
26. **Degirmenci, M., Izgin, O., and Yagci, Y.,** 2004. Synthesis and characterization of cyclohexene oxide functional poly(ϵ -caprolactone) macromonomers and their use in photoinitiated cationic homo- and copolymerization, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 42, 3365-3372.
27. **Kobayashi, S., Uyama, H., and Shirasaka, H.,** 1990. Synthesis and polymerization of poly(2-oxazoline) macromonomers having a glycol group , Makromol. Chem., Rapid Commun., 11, 11-14.
28. **Matyjaszewski, K.,** 2003. "Advances in Controlled/Living Radical Polymerization", American Chemical Society: Washington DC, Vol. 854, ACS Symposium Series.
29. **Webster, O. W.,** 1991. Living Polymerization Methods, Science., 251, 887-.
30. **Matyjaszewski, K., and Xia, J.,** 2001. Atom transfer radical polymerization, Chem. Rev., 101, 2921.
31. **Gaynor, S. G., Edelman, S., and Matyjaszewski, K.,** 1996. Synthesis of Branched and Hyperbranched Polystyrenes, Macromolecules 29, 1079-1081.
32. **Degirmenci, M., Cianga, I., and Yagci, Y.,** 2002. Synthesis of well-defined polystyrene macrophotoinitiators by atom-transfer radical polymerization , Macromol. Chem. Phys., 203, 1279-1284.
33. **Storey, R. F., Wiggins, J. S., and Puckett, A. D.,** . Hydrolyzable poly(ester-urethane) networks from L-lysine diisocyanate and D,L-lactide/ ϵ -caprolactone homo- and copolyester triols, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 32, 2345-2363.
34. **Kim, C., Lee, S. C., Kwon, I. C., Chung, H., and Jeong, S. Y.,** 2002. Complexation of Poly(2-ethyl-2-oxazoline)-block-poly(ϵ -caprolactone) Micelles with Multifunctional Carboxylic Acids, Macromolecules 35, 193-200.
35. **Dietliker, K.,** 1991. "Chemistry & Technology of UV&EB Formulation for Coatings Inks& Paints", SITA Technology Ltd., London, Vol.III.

36. **Pappas, S. P.**, 1978. UV Curing: Science and Technology; Technology Marketing Corp. Norwalk, CT.
37. **Crivello, J. V.**, 1999. The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators , J. Polym.Sci.,Polym. Chem. 37, 4241-4254.
38. **Crivello, J. V.**, and **Lam, J. H. W.**, 1977. Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization, Macromolecules, 10, 1307-1315.
39. **Yagci, Y.**, **Lukac, I.**, and **Schnabel, W.**, 1993. Photosensitized Cationic Polymerization Using N-Ethoxy-2-Methylpyridinium Hexafluorophosphate, Polymer 34, 1130-1133.
40. **Kobayashi, S.** and **Uyama, H.**, 1994. "Macromolecular Design: Concept and Practice", M. K. Mishra Ed., Advanced Polymers via Macromolecular Engineering series, New York, ch.1.
41. **Hodge, P.** and **Khoshdel, E.**, 1985, Reactive polymers, 3, 143.
42. **Fridkin, M.**, **Patchornik, A.**, and **Katchalski, E.**, 1965, J. Am. Chem. Soc. 87, 4646.
43. **Neckers., et al.** 1972, J. Am. Chem. Soc. 94, 9284.
44. **Kraus, M.A.**, and **Patchornik, A.**, 1980, J. Polymer Soc. Macromol. Rev. 15, 55-106
45. **Guyot, A.**, 1988, Synthesis and separations by using functional polymers, 1-42s
46. **Masson, P.**, **Beinert, G.**, **Franta, E.**, and **Rempp, P.**, 1982, Polym. Bull.7, 17.
47. **Kawakami, Y.**, **Aoki, T.**, and **Yamashita, Y.**, 1987, Polym. Bull. 18, 473.
48. **Maeda, M.**, and **Inoue, S.**, 1981, Chem.Rapid. Commun.2, 357.
49. **Rempp, P.**, **Lutz, P.**, **Masson, P.**, and **Franta, E.**, 1984, Makromol.Chem.Suppl. 8, 3.
50. **Rao, P.R.**, **Masson, P.**, **Lutz, P.**, **Beinert, G.**, and **Rempp, P.**, 1984, Polym. Bull.11, 115.
51. **Kawakami, Y.**, **Miki, Y.**, **Tsuda, T.**, **Murty, R.A.N.**, and **Yamashita, Y.**, 1982, Poly. J.14, 913.
52. **Goethals, E.J.**, **Haucourt, H.**, **Berheyen, A. M.**, and **Habimana, J.**, 1990, Makromol. Chem. Rapid.Comm. 11, 623.
53. **Aoshima, S.**, **Ebara, K.**, and **Higashimura, T.**, 1985, Polym. Bull.14, 425.
54. **Kakuchi, T.**, **Kobayashi, O.**, **Nakaya, D.**, and **Yokota, K.**, 1989, Poly. J.21, 649.
55. **Boutevin, B.**, **Pietrasanta, Y.**, **Taha, M.**, and **Sarraf, T. E.**, 1983, Polym. Bull.10, 157.

56. **Sawamoto, S., Aoshima, S., and Higashimura, T.,** 1988, Makromol. Chem. Makromol. Symp. 13/14, 513.
57. **Tezuka, Y., Okabayashi, A., and Imai, K.,** 1989, Makromol. Chem.,190, 753.
58. **Yamada, B., Kato, E., Kobataka, S., and Otsu, T.,** 1991, Polym. Bull.25, 423.
59. **Kamigaito, M., Ando, T., Sawamoto, M.,** 2001, Chem. Rev., 101, 3689
60. **Matyjaszewski, K., Davis, T. P.,** 2002, Eds. Handbook of Radical Polymerization; Wiley: Hoboken, NJ,
61. **Matyjaszewski, K.,** 1998. Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC. 685p.
62. **Matyjaszewski, K.,** Ed., 2000. Controlled/Living Radical Polymerization. Progress in ATRP, NMP and RAFT, Journal of American Chemical Society, 7, 36-41.
63. **Matyjaszewski, K., and Xia, J.,** 2001. Atom Transfer Radical Polymerization. Chem. Rev., 101, 2921-2930.
64. **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, 5523-5530.
65. **Mishra, M.K., Nuyken, O., Kobayashi, S., Yağcı, Y., and Sar, B.,** 1995. Macromolecular Engineering Recent Advances, P. 11, Plenum Press, New York. 625p.
66. **Hawker, C. J., Bosman, A. W., Harth, E.,** 2001. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations., Chem. Rev., 101(12), 3661-3668.
67. **Salomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P.** U.S. Patent 4,581,429, 1986.
68. **Rizzardo, E.** Chem. Austr. 1987, 54, 32.
69. **Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kozmaier, P. M., Hamer, G. K.,** 1993, Trends Polym. Sci. 2, 66.
70. **Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kozmaier, P. M., Hamer, G. K.,** 1993. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process., Macromolecules, 26(11), 2987-2998.

71. **Bachofner, H. E., Beringer, F. M., and Meites. L.,** 1958. Diaryliodonium Salts. The Electroreduction of Diphenyliodonium Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4269-4274.
72. **Harth, E., Hawker, C.J., Fan, W., and Waymouth, R. M.,** 2001. Chain End Functionalization in Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations. *Macromolecules*, 34, 3856-3860.
73. **Benoit, D., Grimaldi, S., Robin, S., Finet, J.P., Tordo, P., and Gnanou, Y.,** 2000. Kinetics and Mechanism of Controlled Free - Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic β -Phosphonylated Nitroxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5929-5935.
74. **Harth, E., Hawker, C.J., Fan, W., and Waymouth, R. M.,** 2001. Chain End Functionalization in Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations, *Macromolecules*, 34, 3856-3860.
75. **Tsoukatos, T., Pispas, S., and Hadjichritidis, N.,** 2000. Complex Architectures by Combining TEMPO Living Free Radical and Anionic Polymerization, *Macromolecules*, 33, 9504-9510.
76. **Puts, R.D. and Sogah, D. Y.,** 1998. Multifunctional Initiators Containing Orthogonal Sites. One-Pot, One-Step Block Copolymerization by Simultaneous Free Radical And Either Cationic Ring-Opening or Anionic-Ring-Opening Polymerization, *Macromolecules*, 31(23), 8425-8428.
77. **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-Methoxystyrene and Cyclohexene Oxide. *Macromolecules*, 29, 2354-2361.
78. **Puts, R.D. and Sogah, D. Y.,** 1998. Multifunctional Initiators Containing Orthogonal Sites. One-Pot, One-Step Block Copolymerization by Simultaneous Free Radical And Either Cationic Ring-Opening or Anionic-Ring-Opening Polymerization, *Macromolecules*, 31(23), 8425-8428.
79. **Fisher, H., and Poser, S.,** 1996. Broadband Dielectric Spectroscopy On The Collective and Molecular Dynamic in (Low Molecular Weight and Polymeric) Ferroelectric Liquid Crystals, *Acta Polym.*, 47, 417-425.

80. **Cowan, D. O., and Drisko, R. L.,** 1976. Elements of Organic Photochemistry Plenum Press, New York and London. 562p.
81. **Aydin, M., Arsu, N., Yagci, Y.,** 2003. One-Component Bimolecular Photoinitiating Systems., *Macromol. Rapid Commun.*, 24, 718-723.
82. **Aydin, M., Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S., Turro, N.J.,** 2005. Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone Thioacetic Acid as One-Component Type II Photoinitiator., *Macromolecules* 38, 4133-4138.
83. **Cokbaglan, L., Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S., Turro, N.J.,** 2003. 2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization., *Macromolecules.*, 36, 2649-2653.
84. **Balta, DK., Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S., and Turro, N.J.,** 2007. Thioxanthone–Anthracene: A New Photoinitiator for Free Radical Polymerization in the Presence of Oxygen., *Macromolecules.*, 40 (12), 4138 – 4141.
85. **Wang, J. S., and Matyjaszewski, K.,** 1995. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in The Presence of Transition-Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5614-5619.
86. **Yağci, Y., Kornowski, A., and Schnabel W.,** 1992. N- Alkoxy Pyridinium and N-Alkoxy Quinolinium Salts as Initiators for Cationic Polimerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem: Ed.*, 30, 45-50.
87. **Yağci, Y., and Schnabel W.,** 1993. Flash Photolysis Experiments with Pyridinium Salts Regarding the Initiation of Cationic Polymerization, *Macromol. Reports A.*, 30, 175-180.
88. **Yağci, Y., and Mishra, M.K.,** 1994. In *Macromolecular Design: Concept and Practise*, edited by Mishra, M. K., (Polymer Frontriers Int., Inc., New York,) Chap.10.
89. **Yağci, Y., Kornowski, A., and Schnabel W.,** 1992. N- Alkoxy Pyridinium and N-Alkoxy Quinolinium Salts as Initiators for Cationic Polimerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem: Ed.*, 30, 45-50.
90. **Hizal, G., Yağci, Y., and Schnabel, W.,** 1994. Charge Tranfer Complexes of Pyridinium Ions and Methyl and Methoxy-Substituted Benzenes as Photoinitiators For The Cationic Polymerization of Cyclohexene Oxide and Related Compounds, *Polymer*, 35(11), 2428-2431.

91. **Allen, N. S., and Rabek, J. F.,** 1985. New Trends in the Photochemistry of Polymers, Elsevier Applied Science Publishers, London. 582p.
92. **Böttcher, A., Hasebe, K., Hizal, G., Yağci, Y., Stellberg, P., and Schnabel, W.,** 1991. Initiation of Cationic Polymerization Via Oxidation of Free Radicals Using Pyridinium Salts, *Polymer*, 32(12), 2289-2293.
93. **Butte, A., Storti, G., and Morbidelli, M.,** 2001. Miniemulsion Living Free Radical Polymerization by RAFT, *Macromolecules*, 34, 5885-5896.
94. **Johns, D., Lenz, R.W. and Luecke, A.,** 1984. Lactones, in Ring-Opening Polymerization, 1, 464 Ivin K.J., Saegusa, T., Eds, Elsevier, London.
95. **Penczek, S., and Slomkowski, S.,** 1987. Progress In Anionic Ring-Opening Polymerization, in "Recent Advances In Anionic Polymerization, Chap 19, 275, Hogen, E.T., Smid, J., Eds, Elsevier, New York.
96. **Baysal, B.** 1994. Polimer Kimyası. ODTÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 442s, Ankara.
97. **Yagci, Y., and Schnabel, W.,** 1990, Light-Induced synthesis of block and graft-copolymers, *Progress in Polymer Science*, 15, 4, 551-601.
98. **Saçak, M.,** 2004, Polimer Kimyası, Özbaran Ofset Matbacılık, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Batman'da doğan Nasrettin GENLİ ilk öğrenimini Batman Sakarya İlkokulunda, orta öğrenimini Batman 100.Yıl ilköğretim okulunda, Lise öğrenimini Batman Fatih Lisesinde tamamladı. 1997 yılında başladığı Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümündeki yüksek öğrenimini 2001 yılında tamamladı. Aynı yıl Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalında Araştırma görevlisi olarak başladı, 2004 yılında yüksek lisansını tamamladı. 2005 Yılında Şanlıurfa İl Kontrol Lab. Müdürlüğünde kimyager olarak göreve başladı. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında doktora eğitimine başladı. Halen Şanlıurfa İl Kontrol Lab. Müdürlüğünde kimyager olarak görevine devam etmektedir.