İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YILDIZ KOPOLİMERLERİN ATOM TRANSFER VE KARARLI SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU VE HALKA AÇILMASI POLİMERİZASYONU İLE SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep ÖZYÜREK

(509021209)

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

OCAK 2004

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YILDIZ KOPOLİMERLERİN ATOM TRANSFER VE KARARLI SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU VE HALKA AÇILMASI POLİMERİZASYONU İLE SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep ÖZYÜREK

(509021209)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Aralık 2003

Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Ocak 2004

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ümit TUNCA

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Gürkan HIZAL (İ.T.Ü.)

Doç.Dr. Haluk ÖZBEK (İ.T.Ü.)

OCAK 2004

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilimdalı bünyesinde gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle, tez çalışmam süresince göstermiş oldukları yakın ilgi ve desteklerinden dolayı sayın Prof. Dr. Ümit TUNCA ve sayın Prof. Dr. Gürkan HIZAL' a sonsuz saygılarımı sunarım.

Prof. Dr. Yusuf YAĞCI'ya değerli önerilerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında, daima yanımda olan, yakın ilgisi ve desteği sayesinde tez çalışmamı tamamlamış olduğum sevgili dostum Tuba ERDOĞAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuar çalışmalarım sırasında tanışma fırsatı bulduğum, içten dostluklarını benden esirgemeyen ve öncelikli manevi desteklerinden dolayı sevgili arkadaşlarım Nadin NARSİSOĞLU, Melda MISIRLI, Deniz YULUĞ'a, maddelerimin NMR çekimlerini gerçekleştiren sevgili arkadaşım, Araş. Gör. Hakan DURMAZ'a ve tezimin hazırlanma aşamasında emeği geçen değerli arkadaşım Mehmet Atilla TAŞDELEN'e çok teşekkür ederim. Birlikte çalışma fırsatı bulduğum diğer tüm laboratuar arkadaşlarıma ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, aileme göstermiş oldukları anlayış, sevgi ve desteklerinden ötürü bu tezi onlara adamak istiyorum.

Ocak 2004 Zeynep ÖZYÜREK

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ **v**
ŞEKİL LİSTESİ **vi**
SEMBOL LİSTESİ **vii**
SUMMARY **viii**
ÖZET **ix**

1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK KISIM **3**
2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu 3
2.2. Kontrollü / "Yaşayan" Radikal Polimerizasyonlar 4
2.2.1. Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon 6
2.2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu 10
2.2.2.1. ATRP' de Bileşenlerin Rolleri ve Reaksiyon Koşulları 12
2.3. ε-Kaprolakton'un (CL) Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) 18
2.4. Yıldız ve Yıldız Blok Kopolimerler 21
2.4.1. Bir Noktada Birleşen Yıldız Polimerler 22
2.4.2. Bir Noktadan Uzaklaşan Yaklaşımla Sentezlenen Yıldız Polimerler: Multifonksiyonlu Başlatıcıların Kullanılması 24
2.4.3. "Merkez Öncelikli" Yaklaşım ile Yıldız Tipli Blok Kopolimerler 25

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **26**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 26
3.2. 1-hidroksi-2-fenil-2(2,2,6,6 tetrametil piperidin-N-oksil)etan (2) sentezi 26
3.3. 2,2-bis ((2,2-propil)dioksimetil) propiyonik asit (3) sentezi 27
3.4. 2,2,5-Trimetil-[1,3]dioksan-5-carboksilik asit 2-fenil-2-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-yloksi]-etil ester (4) sentezi 27
3.5. 3-Hidroksi-2-hidroksimetil-2-metil-propionik asit 2 fenil-2-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-yloksi)-etil ester sentezi 28
3.6. 2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat sentezi 28
3.7. Yıldız Polikaprolakton Makrobaşlatıcıların Sentezi 28
3.8. Yıldız Diblok Kopolimerlerin Sentezi 29
3.9. Yıldız Triblok Kopolimerlerin Sentezi 29
3.10. Yıldız Homopolimerlerin ve Blok Kopolimerlerin Karakterizasyonu 29

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR **31**

4.1. Başlatıcı Sentezi 31
4.1.1.(2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat] sentezi 31
4.2. Yıldız PCL Makro Başlatıcı Sentezi 34
4.3. Yıldız Blok Kopolimerlerin ROP-SFRP Yoluyla Sentezi 35
4.4. Yıldız Blok Kopolimerlerin ROP-SFRP-ATRP Yoluyla Sentezi 36

SONUÇLAR VE ÖNERİLER **43**
KAYNAKLAR **44**
ÖZGEÇMİŞ **47**

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1 ROP metoduyla PCL makrobaşlatıcıların ve yıldız diblok kopolimerlerin SFRP yoluyla sentezi……..38

Tablo 4.2 Yıldız triblok kopolimerlerin ROP-SFRP-ATRP metoduyla sentezi…….39

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Divinilik bileşik kullanılmasıyla yıldız polimerlerin sentezi…….5

Şekil 4.1 : (2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo -2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat] …….32 sentezi

Şekil 4.2 : Üç fonksiyonlu başlatıcı (2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperi-dinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat] ^{1}H-NMR spektrumu……34

Şekil 4.3 : ε-kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonunun (ROP) şematik gösterimi…….35

Şekil 4.4 : PCL makrobaşlatıcı kullanılarak poli(CL –b–St) diblok kopolimer sentezi……..36

Şekil 4.5 : Poli(CL-b-St)diblok makrobaşlatıcı kulanılarak poli-(CL-b-St-b-tBA) triblok kopolimer sentezi……...37

Şekil.4.6 : (a) PCL (PI) homopolimeri (b) poli(CL-b-St) (PII) kopolimerin GPC pikleri……..40.

Şekil 4.7 : (a) PCL (PI) homopolimeri, (b) poli(CL-b-St) (PII) kopolimeri ,(c) poli(CL-b-St-b-tBA) (PVI) kopolimerinin GPC pikleri……..40

Şekil 4.8 : Yıldız PCL-PSt diblok kopolimerin ^{1}H-NMR spektrumu…….41.

Şekil 4.9 : Yıldız PCL-PSt-PtBA triblok kopolimerin ^{1}H-NMR spektrumu……...42

SEMBOL LİSTESİ

M_n	**:** Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	**:** Polimerlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_w/M_n	**:** Molekül ağılık dağılımı
PSt	**:** Polistiren
PMMA	**:** Poli(metil metakrilat)
P*t*BA	**:** Poli(tersiyer-butilakrilat)
PCL	**:** Poli(ε-kaprolakton)
PMDETA	**:** *N,N,N',N'',N''*-pentametil dietilentriamin
k_a,k_d	**:** Radikal polimerizasyonlarda aktivasyon ve deaktivasyon hız sabitleri
k_t,k_p,k_i	**:** Radikal polimerizasyonlarda sonlanma (termination), büyüme (propagation) ve başlama (initiation) hız sabitleri
TEMPO	**:** 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi
BPO	**:** Dibenzoil peroksit
EtOH	**:** Etanol
Et_3N	**:** Trietilamin
M, I	**:** Monomer, Başlatıcı
$Sn(Oct)_2$	**:** 2- etil hekzanoat (Tin (II) bis(2-ethylhexanoate))

SYNTHESIS OF STARS AND STAR COPOLYMERS VIA ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION , STABLE FREE RADICAL POLYMERIZATION AND RING-OPENING POLYMERIZATION

SUMMARY

Recently, the controlled / "living" radical polymerizations have been utilized for the synthesis of well-defined, narrow polydispersity polymers. Homopolymers and copolymers of ε-caprolactone (CL) are increasingly investigated wordwide for pharmacological, biomedical and enviromental purposes. The ring-opening polymerization of cyclic esters in effective method for preparation of the related aliphatic polyesters. The rapidly growing interest in biodegradable materials has also increased interest in catalyst and mechanisms concering the ring-opening polymerization of lactones and lactides. Macromers, macroinitiatiators, functional polymers, block and graft copolymers, star-shaped polymers can be synthesized with living polymerization tecniques. The field of star polymers has received considerable attention during recent years of the result of these studies, it has been observed that living polymerization techniques give favarouble results. Among this techniques stable free radical polymerization (SFRP) and M_t^n /Ligand catalyst mediated atom transfer radical polymerization (ATRP) are effective methods for the controlled radical polymerizations. One of the advantageous of SFRP and ATRP is that the molecular weight and the chain end functionality can be controlled .

In this study, star triblock copolymer consist of styrene (St) ter-butylacrylate (*t*-BA)-methylmethacrylate (MMA) chains were synthesized via combination of SFRP and ATRP tecniques. First, trifunctional initiator 2-phenyl-2[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl)oxy]ethyl-3-[(2-bromo-2-methylpropanoyl)oxy]-2-(hydroxymethyl)-2-methyl propanoate was synthesized . Second, well-defined star triblock coplymer were obtained via ROP-SFRP-ATRP route. The unimodal shapes of the traces obtained from GPC (Gel Permeation Chromatography) and ^{1}H-NMR spectrum prove that star-shaped block copolymers were successfully synthesized.

ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU, KARARLI SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU VE HALKA AÇILMASI POLİMERİZASYONU İLE YILDIZ POLİMER VE YILDIZ KOPOLİMERLERİN SENTEZİ.

ÖZET

Son yıllarda, iyi tanımlanmış düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin sentezinde kontrollü /"yaşayan" polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Biomedikal ve farmokolojik çevrelerde ise ε-kaprolakton (CL) homopolimerleri ve kopolimerleri artan bir öneme sahiptir. Siklik esterlerin halka açılması polimerizasyonu (ROP) ilgili alifatik proseslerin hazırlanmasında etkili bir yoldur. Vücut tarafından yıkılabilen maddelere olan ilginin artması; laktid ve laktonların halka açılması polimerizasyonunun katalizine ve mekanizmasına olan ilginin artmasına sebep olmuştur. Yaşayan polimerizasyon teknikleri, makromonomer. makrobaşlatıcı , fonksiyonel polimerler , blok ve graft kopolimerler ile yıldız tipli polimerler hazırlanmasına olanak sağlar. Son zamanlarda, yapılan çalışmalar içerisinde yıldız tipli polimerlerin sentezi büyük bir önem taşımaktadır. Bu çalışmaların neticesinde yaşayan polimerizasyon tekniklerinin uygulamada iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Bu etkinlikler içerisinde en etkili olanı kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) ve M_t^n /Amin ligand kompleks kataliz sistemli atom transfer radikal polimerizasyonudur (ATRP). Her iki yöntemin avantajı ise elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı ve uç grubu kontrolunün sağlanmasıdır.

Bu çalışmada stiren (St) , ter-butil akrilat (*t*BA) ve ε-kaprolaktonun (ε-CL) zincirleri içeren yıldız tipli triblok kopolimerlerin sentezi SFRP, ATRP ve ROP teknikleri kullanılarak yapıldı. Çalışmada ilk olarak üç fonksiyonlu başlatıcı 2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat sentezlenmiş ve ROP-SFRP-ATRP polimerizasyon yöntemleri sırasıyla kullanılarak ile iyi tanımlanmış yıldız tipli blok kopolimerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Deneyler sonucunda, GPC ve ^{1}H-NMR cihazlarından alınan sonuçlar hedeflenen yıldız tipli polimerlerin başarıyla sentezlendiğini desteklemiştir. Teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığının deney sonuçları ile uyumluluğu, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip kopolimerlerin elde edilmesi çalışmalarımızda kontrollü/ "yaşayan" polimerizasyonun yürüdüğünü göstermektedir.

1. GİRİŞ

Yıldız kopolimerler dallı yapıları ve farklı üç boyutlu biçimleri nedeniyle araştırmalarda ilgiyi üzerine çekmiştir. Bilinen lineer homologlarından biraz farklı olmasına rağmen, yıldız tipli makromoleküller, özellikli polimerler olarak endüstride çok fazla uygulama alanı bulamamıştır.

Bilinen dallı yapıya sahip tüm polimerler arasında yıldız polimerler deneysel çalışmaları ve teorik ilgiyi üzerine çekmesi sebebiyle en fazla araştırılan yapılardır. Gerçekte yıldız polimerler, her bir molekül için sadece bir merkezi dallanma birimi içeren dallı yapıların en basit model sunumudur. Dallanmış diğer yapıdaki polimerlere nazaran daha az hacim kapladığından dolayı viskozitesi daha düşüktür. Kesin sayıda eşit uzunluklara sahip polimerler arasında en iyi tanımlanmış olanıdır. Bu türde yapılar eriyik ve solvent içinde dallanmanın polimerler üzerine nasıl bir etkide bulunduğunu kavramamıza yardımcı olmuştur [1].

Radikal polimerizasyon alanı kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinin keşfiyle büyük bir patlama yapmıştır. Radikal polimerizasyonu yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin eldesinde kullanılan çok önemli ticari bir yöntemdir. Klasik radikal polimerizasyonunun tek dezavantajı zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarından dolayı makromolekülün yapısıyla birlikte fonksiyonalitesi ve molekül ağırlık dağılımı üzerinde düşük bir kontrole sahip olmasıdır. Kontrollü mimari denilince molekül ağırlık kontrolü, uç grup kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme ve yaşayan karakter akla gelmektedir. Son yıllarda, iyi tanımlanmış düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/ "yaşayan" polimerizasyon teknikleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler içinde en etkili olanı kararlı serbest radikal polimerizsyonu (SFRP) ve Cu(I) kataliz sistemli atom transfer radikal polimerizasyonudur (ATRP).

Serbest radikal mekanizmasıyla yıldız tipli polimerlerin sentezi , sakınılamayan tersinmez sonlanma reaksiyonlarının meydana çıkışını, açıklamayı vazife edinmiştir.

Çeşitli monomerlerin, biri serbest radikal polimerizasyonu kontrollü olmasına izin veren farklı stratejiler tanımlanmış. İyi tanımlanmış yıldız polimerlerin sentezinde kontrollü/ "yaşayan" radikal polimerizasyon prosesinin iyi çalıştığı kanıtlanmıştır. Azot ortamı içeren serbest radikal polimerizasyonu (SFRP), atom transfer radikal polmerizasyonu (ATRP) ve halka açılması polimerizasyonu gibi bir çok kontrollü teknikleriyle yıldız polimerler sentezlenmiştir.

Yıldız tipli polimer oluşturmada kullanılan stratejiler "Kol Öncelikli" (arm first) ve "Çekirdek Öncelikli" (core first) olarak bilinir. "Kol öncelikli" yaklaşımda, ilk olarak tek fonksiyonlu, yaşayan karakterli lineer makromoleküller sentezlenir ve yıldız yapısı sonradan meydana gelir, bu iki yolla yapılabilir: İlerleme basamağı boyunca çapraz bağlar sağlamak amacıyla çift fonksiyonlu komonomerler kullanılır veya merkez çekirdek molekülün kollarına eşit sayıda çok fonksiyonlu sonlandırma ajanı eklenir. "Çekirdek Öncelikli" yaklaşımda ise merkez çekirdekten zincir büyümesi şeklinde olur, burada çok fonksiyonlu başlatıcılar kullanılır. Böylelikle zincir sayıları ve boyları ayarlanmış iyi tanımlanmış yapıda polimerler elde edilir. [2-5]. Yıldız tipli polimerlerin çoğu "Çekirdek Öncelikli" teknikle hazırlanır.

Uygun ve kullanışlı çok fonksiyonlu başlatıcılar sağlanmasıyla, "Çekirdek Öncelikli" yaklaşım daha çekici gözükmektedir. Bu rotayı takiben yıldız kopolimerler üç fonksiyonlu başlatıcıdan başarılı bir biçimde sentezlenmiştir. Bu amaçla kontrollü radikal polimerizasyonu ve halka açılması polimerizasyonu teknikleri uygulanmasıyla stiren (St), ter-bütil akrilat, (*t*-BA) ε-kaprolakton (CL) monomerlerinin yıldız homopolimerleri ve blok kopolimerleri hazırlanmıştır. ^{1}H-NMR ve GPC (Jel Geçirgenlik Kromotografisi) cihazlarından alınan sonuçlar doğrultusunda elde edilen blok kopolimerlerin gerçekten de ATRP ve SFRP tekniklerinin kombinasyonu ile oluştukları belirlenmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu, yüksek molekül ağırlıklı polimerler hazırlamak için özellikle ticari alanda çok kullanılmaktadır. Birçok monomer oldukça basit deney koşullarında polimerleştirilebilir veya kopolimerleştirilebilir [6]. Bu metodla elde edilen polimerler, kumaş, yüzey kaplama, plastik, boya, ambalaj ve kontakt lens gibi birçok alanda kullanılabilir [7].

- Serbest radikal polimerizasyonu nispeten istenilen şartlar tam olarak mümkün olmadığında da gerçekleşebilir.
- Eser miktarda safsızlıklara karşı tolerans gösterir.
- Ticari polimerler içindeki kararlılaştırıcılar uzaklaştırılmadan da yüksek molekül ağırlığına sahip polimerle elde edilebilir.
- Çok az miktardaki oksijen varlığı polimerizasyonu bozmaz.
- Serbest radikal polimerizasyonu emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları gibi sulu ortamlarda gerçeklesebilir
- İyonik polimerizasyon tekniklerinden farklı olarak serbest radikal polimerizasyonu yoluyla birçok monomerin polimerizsyonu gerçekleştirilebilir .

Serbest radikal polimerizasyonu radikaller ile başlatılır ve makroradikaller ile büyür. Son karbondaki çiftleşmemiş elektron, zincirin uzamasına neden olur. Başlatıcı radikaller, seyrek olarak monomerlerin kendileri tarafından üretilebilirler; genel olarak dışarıdan eklen başlatıcıların homolitik bölünmesini içeren termal elektrokimyasal yada fotokimyasal yöntemlerle elde edilirler.

2.2. Kontrollü / "Yaşayan" Radikal Polimerizasyonlar

Son zamanlarda makromoleküler yapıların kontrolü, hem akademik hem de hem de endüstriyel açıdan polimer bilimi için en önemli konulardan biri haline gelmiştir çünkü makromoleküler yapıların kontrolü daha iyi mekanik ve fiziksel özellikli yeni polimerik malzemelerin gelişiminde önemli rol oynamaktadır [8]. Anyonik ve katyonik polimerizasyonlar gibi makromoleküler yapı üzerinde, reaksiyon koşulları ve monomere bağlı olarak önceden tahmin edilebilen kontrolü sağlayan klasik teknikler, geniş bir uyguluma alanı bulamamaktadır. Diğer yandan yüksek molekül ağırlıklı polimerler hazırlamak için serbest radikal polimerizasyonunun önemli bir yöntem olduğu iyi bilinmektedir. Bu yöntemle basit reaksiyon koşulları altında birçok monomer polimerleştirilebilir veya kopolimerleştirilebilir. Bu nedenle, klasik serbest radikal sistemlerinin istenilen özellikleri ile yaşayan polimerizasyonların istenilen özelliklerini birleştiren bir yaşayan serbest radikal polimerizasyon prosedürünün gelişimi, genel olarak polimer biliminde önemli bir gelişme olmuştur.

Karbon merkezli radikaller, birbirlerine yakın yapıdaki ve reaktivitedeki düşük moleküllü bileşiklerden (R-Y) ve uzun zincirli moleküllerden (R_n-Y) türetilir. Bundan dolayı, dormant (uyuyan) polimer R_n-Y ve radikaller arasındaki dengeden karakterize edilen polimerizasyonun sonlanma içermediği düşünülebilir. Monomer miktarı azalana kadar polimerin büyümesinden dolayı, dormant (uyuyan) ürünler yaşayandır.

Polimerizasyon derecesi, monomerin başlangıç konsantrasyonundan ve R_0-Y'den hesaplanabilir ve blok kopolimer oluşturmak mümkün olabilir. Pratik olarak eğer zincirler büyümeye aynı zamanda başlarsa polimerin büyümesi de kontrollü olur.

Kontrollü radikal polimerizasyon, üç ana prensibe bağlıdır.

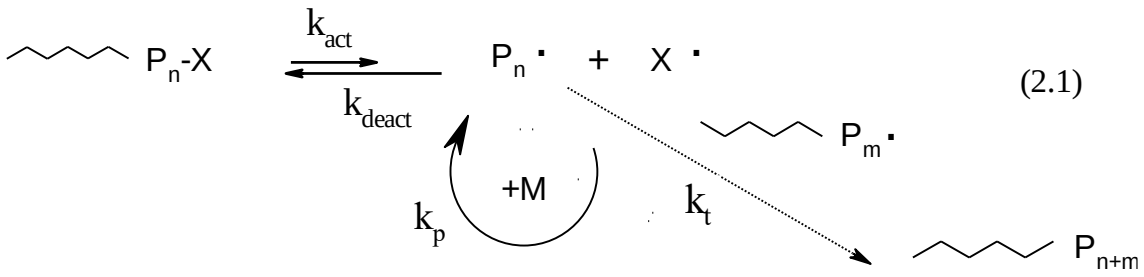
1. Radikal sistemde radikallere bağlı büyüme reaksiyonunun, radikal konsantrasyonuna bağlı olan sonlanma reaksiyonuna göre ön planda olmasıdır. Bundan dolayı yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezlemek için düşük radikal

konsantrasyonlarında polimerizasyonun ilerleme ve sonlanma reaksiyonları hızlarının oranı (R_p/R_t) yüksek olmalıdır.

2. Kontrollü polimerizasyondan polimerizasyonun başlangıcında geçici (transient) radikallerin kendi aralarında sonlanması ile ortamdaki kalıcı (persistent) radikallerin konsantrasyonunun artması ve bunun sonucu olarak çapraz radikal birleşme reaksiyonlarının baskın hale gelmesi, bir başka deyişle kalıcı (persistent) radikal etkisi olmalıdır.

3. Başlama reaksiyonunun büyüyen zinciri (dormant ve aktif ürünlerin toplamı) sabit konsantrasyonda tutmak için çok hızlı olması gerekliliğidir. Genellikle başaltıcılar, makromoleküller dormant ürünlere benzer yapıda kullanılırlar. Büyüyen ürünlerle, başlatıcı arasından yapıdan dolayı kaynaklanan atakların zayıf olması, başlama reaksiyonunun yavaş olmasına ve yüksek molekül ağırlık dağılımına sahip polimerler elde edilmesine yol açar [9].

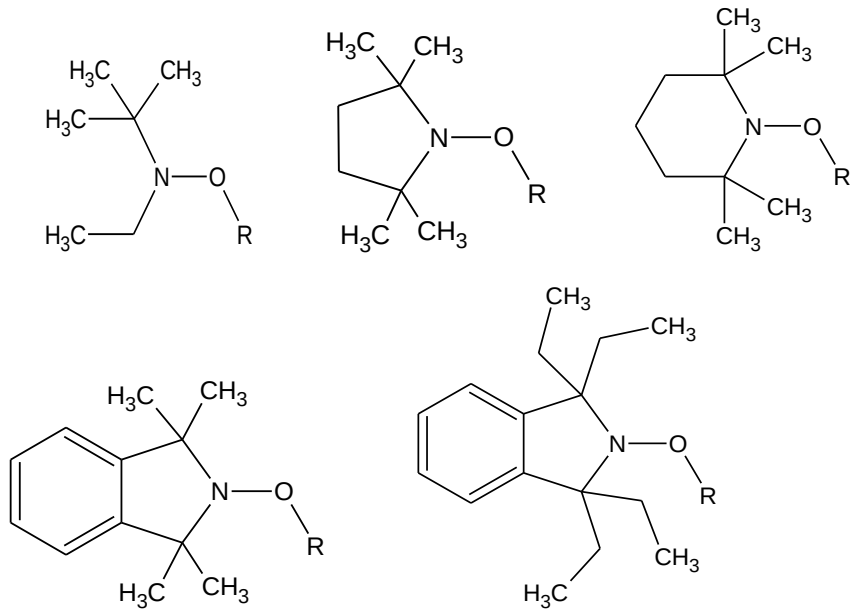
Vinil ve akrilat monomerlerin yaşayan serbest radikal polimerizasyonu, aktif büyüyen zincirin (2.1) aşağıda da görüldüğü gibi tersinir olarak aktif olmayan dormant türlerle değiş tokuş edilmesine ve büyüyen zincirin tersinir olarak korunmasına dayanmaktadır [10].



(2.1)

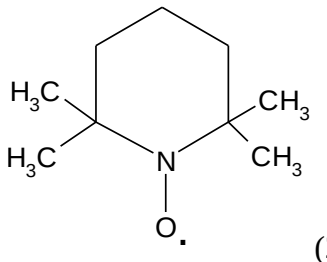
2.2.1. Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon

Çeşitli vinil monomerlerin yaşayan radikal polimerizasyonunda ve blok kopolimerizasyonunda nitroksil radikalleri ve alkoksi aminleri (2.2) ilk olarak Solomon ve Rizzardo [11] kullanmışlardır.



(2.2)

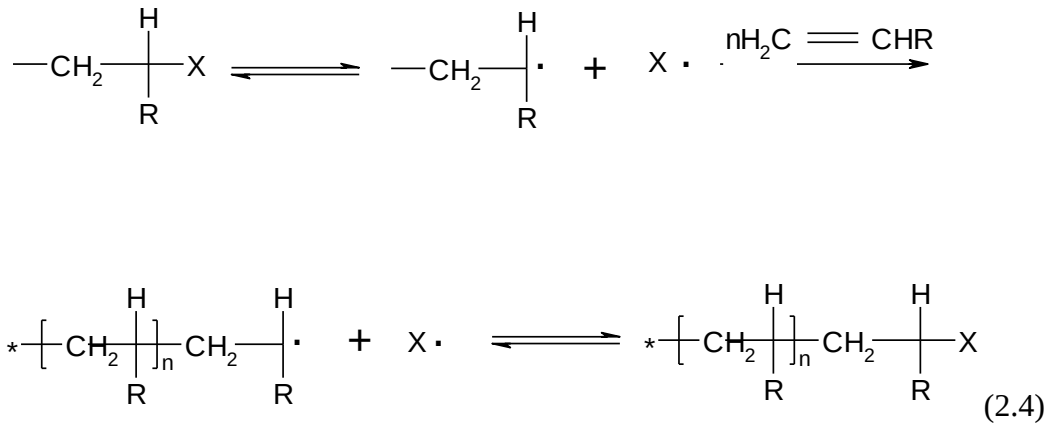
2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) gibi kararlı nitroksil radikallerinin düşük sıcaklıklarda (T<100 ^{0}C) polimerizasyon önleyici olarak kullanıldığı bilinmektedir.



(2.2.6,6)-tetrametilpiperidiloksi(TEMPO)

(2.3)

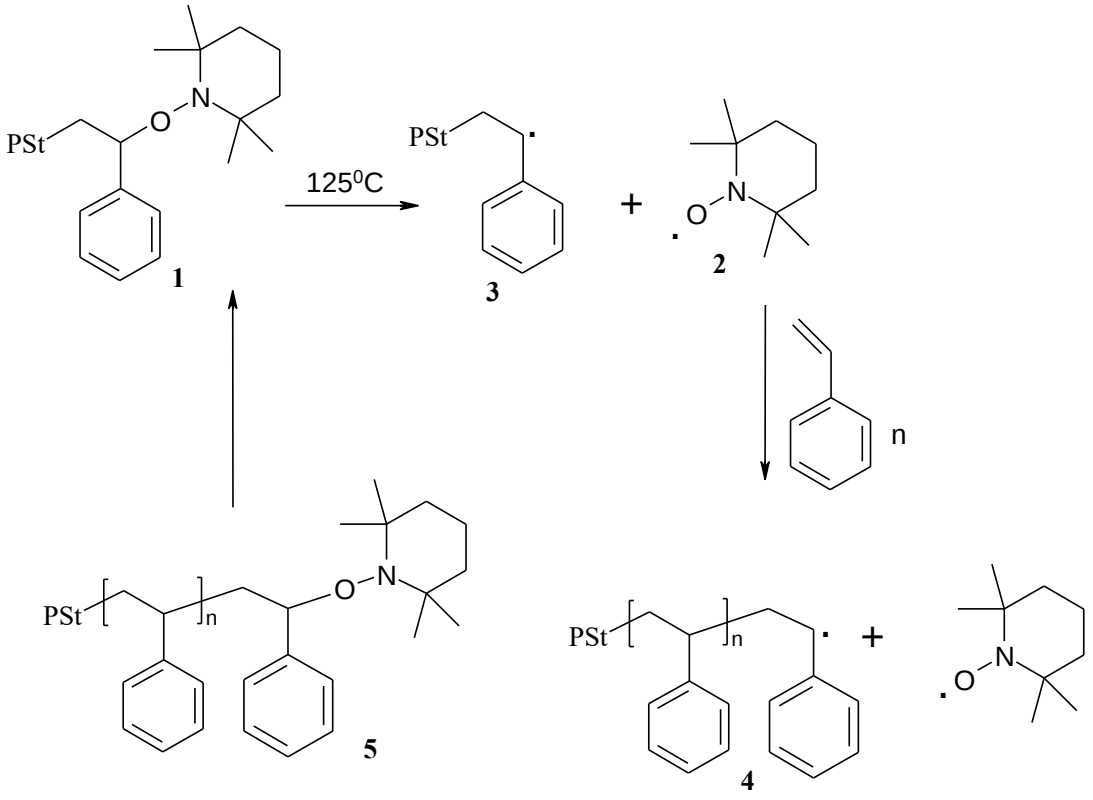
Vinil monomeri ve nitroksil radikali ile yürüyen mekanizma (2.4) incelendiğinde kalıcı radikal etkisi açık olarak görülmektedir. Bundan çıkan sonuç ise geçici (transient) radikaller ile sonlanan zincirlerin sistemden ayrıldığı ve kalıcı ürünlerin konsantrasyonunun arttığıdır [12] .



(2.4)

X = Nitroksil radikali

Nitroksil içeren yaşayan serbest radikal polimerizasyonunda , kararlı nitroksil serbest radikali ile büyüyen, iki yönlü sonlanmaya sahip polimerik radikal , dormant veya in aktif ürünler verir. Bunlardan nitroksil içeren kısım polimer zincir sonuna kovalent bağla bağlanır. Bundan ötürü , düşük sıcaklık, polimerizayonun sonlanmasına yol açar. Fakat yüksek sıcaklıklarda, tipik olarak 100 ^{0}C veya daha üstünde alkoksi aminin C-ON bağı (2.5) (**1**. yapıda) görüldüğü gibi ; ısısal kararsızdır ve kararlı serbest radikal (**2**) ile polimerik radikali (**3**) oluşturmak üzere homolitik olarak parçalanır. Polimerik radikal (**3**) polimerizasyon derecesini arttıran benzer bir polimerik zincir oluşturabilmek için monomerle beraber zinciri uzatır. Nitroksilin, (**4**) ile tekrar birleşmesiyle dormant ürün meydana gelir. Bu ürün (**1**) ile aynı yapıya sahiptir. Bu döngü homolitik parçalanma, monomer katılımı, tekrar birleşme sırasında tekrarlanır.



(2.5)

TEMPO ile yaşayan radikal polimerizasyon yöntemi, stiren monomeri için daha uygundur. Metil metakrilat ve diğer polar monomerlerin polimerizasyonunda etkin olarak kullanılmamaktadır. Alkoksi aminlerin homolitik bölünme hızı polar, sterik elektronik faktörlere bağlıdır. Bunlardan en önemlisi nitroksil yapısı ve bölünme sonucunda karbon merkezli radikal oluşumudur . Primer alkoksi radikalleri ile MMA polimerizasyonu için sekonder ve tersiyer alkoksi aminlere göre daha seçicidir. Sekonder ve tersiyer alkoksi radikaller daha büyük oranda H abstraksiyonu yaparlar. Nitroksil radikali veya oluşan heteroatom içeriyorsa, bunların (F,S,CN) polar etkileri önemli rol oynar.

Nitroksil radikali varlığında gerçekleşen polimerizasyonda kovalent veya deaktif zincirlerin artışı, reaktif zincirlerin konsantrasyonunu azaltır. Bu azalma sonucunda da istenmeyen sonlanma, orantısız sonlanma veya birleşme reaksiyonlarının minimumda olmasına neden olur.

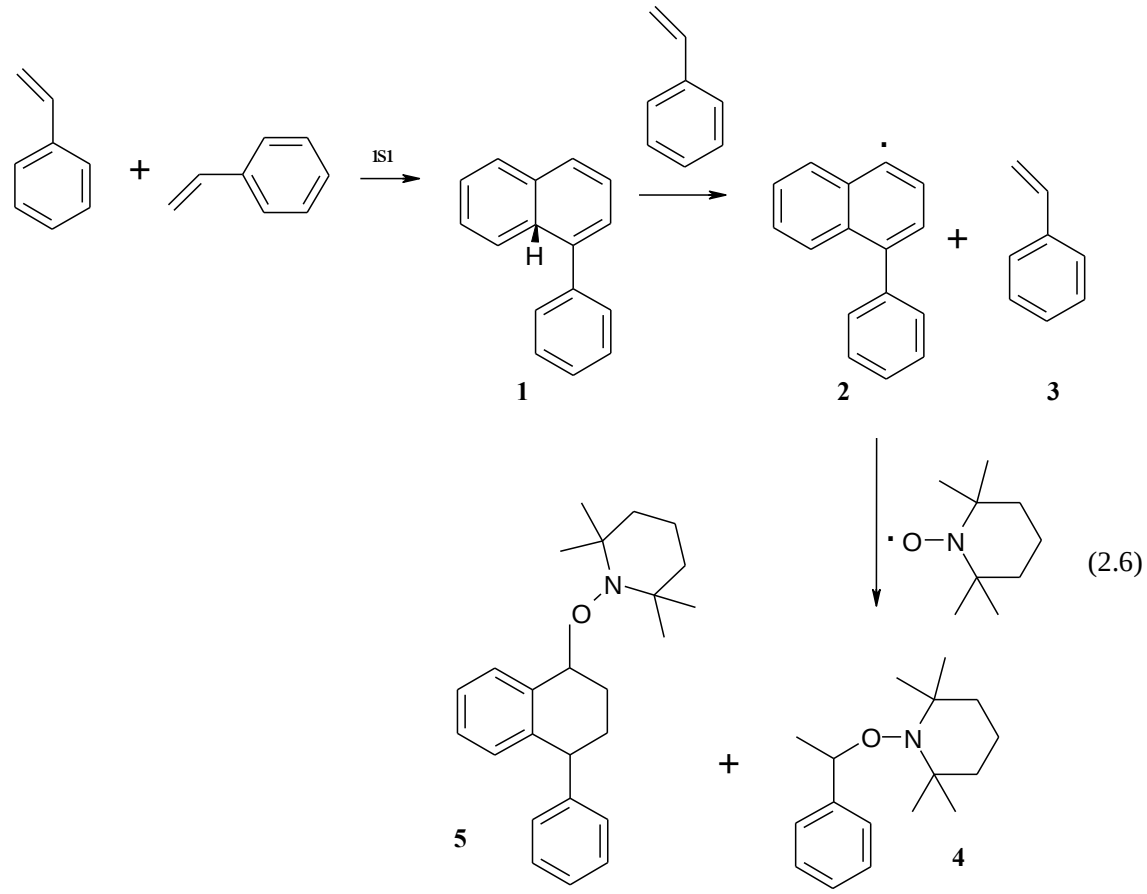
Bu da polimer zincirinin kontrollü olarak büyümesini sağlar. Buna rağmen bu yan reaksiyonların gerçekleşmesi ortadan kaldırılamamaktadır ve bu yüzden polimerizasyon tam olarak yaşayan değildir.

Kararlı nitroksil radikali varlığında BPO ve St polimerizasyonu argon atmosferinde, 95 ^{0}C'de 3,5 saat ve takiben 124 ^{0}C'de 69 saat ısıtılarak gerçekleştirilmiştir ve 1,26 gibi dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler elde edilmiştir. Polimerizasyon yüksek dönüşümlerde bile dar molekül ağırlığı dağılımı göstermektedir. TEMPO varlığında BPO ile butadien ve St'in polimerizasyonunda molekül ağırlığı dağılımı 1,36 olan kopolimer elde edilmiştir. TEMPO'nun olmadığı aynı polimerizasyon sisteminde ise molekül ağırlığı dağılımı 4,21 olarak bulunmuştur [11].

TEMPO ve BPO'in molar oranları hem polimerizasyon hızı hem de molekül ağırlığı dağılımını etkiler. Yüksek TEMPO/BPO oranında daha yavaş reaksiyon fakat daha dar molekül ağırlık dağılımı elde edilmiştir. Nitroksilin büyüyen zincire bağlanma etkinliği, nitroksil ve başlatıcı miktarına bağlıdır. Başlama sırasında aşırı mikradaki nitroksil miktarı bağlanma etkinliğini arttır. Genellikle başlatıcı/nitroksil oranı St/TEMPO/BPO sistemi için 1.3/1 ve 1.1/1 oranı kullanılır. Stiren sistemi için başlatıcıya göre az miktarda nitroksil kullanıldığında tamamiyle yaşayan polimerizasyon gerçekleşmez [13].

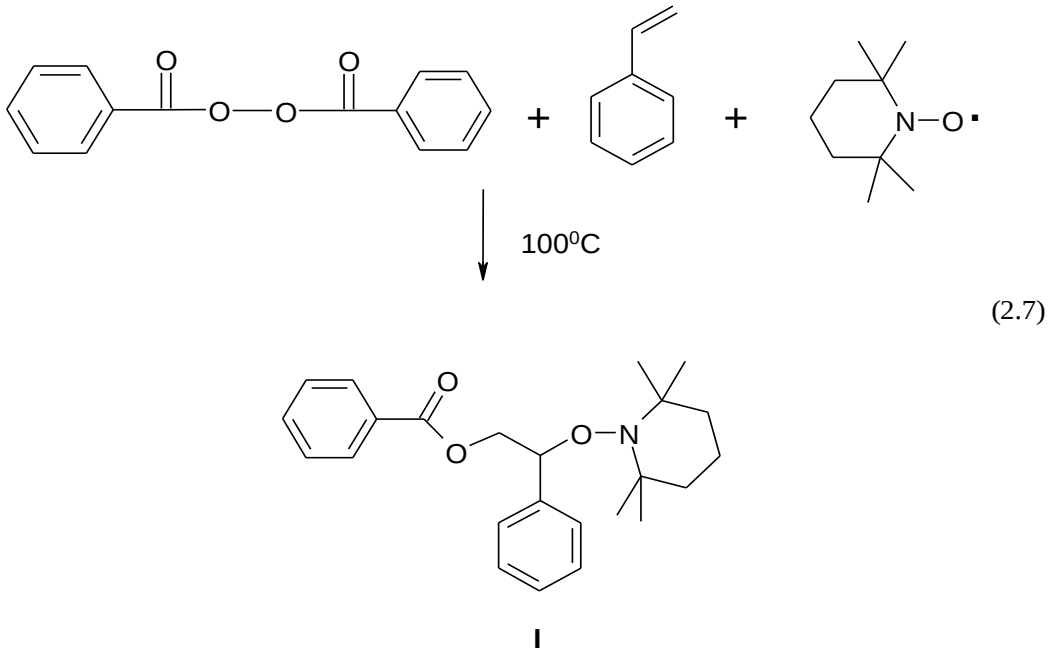
Stiren ve stiren türevlerinin ısısal olarak kendiliğinden polimerizasyonu (100 ^{0}C'nin üzerinde) 1839'dan beri bilinmektedir. Stiren monomerinden kendiliğinden radikal oluşumu için kabul edilen en yaygın mekanizma ilk olarak 1968'de Mayo tarafından ileri sürülmüştür. Bu mekanizma, iki stiren molekülü arasındaki [4+2] Diels-Alder reaksiyonu içerir ve aromatik olmayan Mayo ürünü (**1**) verir (2.6).

Normal ısısal koşullarda **(2)** ve **(3)** kontrolsüz polimerizasyon verir.Stiren ve türevleri veya stiren/metilmetakrilat monomer karışımının kararlı serbest radikal varlığında polimerizasyonu, yaşayan polimerizasyon özellikleri göstermiştir, **(4)** ve **(5)** ürünleri izole edilip saflaştırıldıktan sonra, molekül ağılık ağılımı ve kontrollü molekül ağırlığına sahip polimerler eldesi için bu ürünlerin oldukça etkili başlatıcılar olduğu görülmüştür.



(2.6)

Benzoil peroksit ve stiren ile TEMPO varlığında, unimoleküler ile başlatıcı, **I** sentezlenmiştir.



(2.7)

SFRP tekniği üzerindeki çalışmalar genel olarak şunları göstermektedir.

a) Polimerizasyon oranı öncelikli olarak monomer ve alkoksiamin konsantrasyonuna bağlıdır.
b) Molekül ağırlığı dönüşümle birlikte lineer olarak artar, ve 30000 molekül ağırlığı üzerine kadar polimerizasyon üzerinde iyi bir kontrole sahiptir.
c) Elde edilebilen polidispersite verileri 1.5'den daha küçüktür.
d) Polimerizasyon boyunca TEMPO konsantrasyonu, başlangıçtaki TEMPO'nun %0.1-1 aralığındadır.

SFRP'nin avantajları diğer kontrollü radikal polimerizasyonları ötesinde metal katalizör içermediğinden daha ileri bir saflaştırmaya gerek duyulmaz.

2.2.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

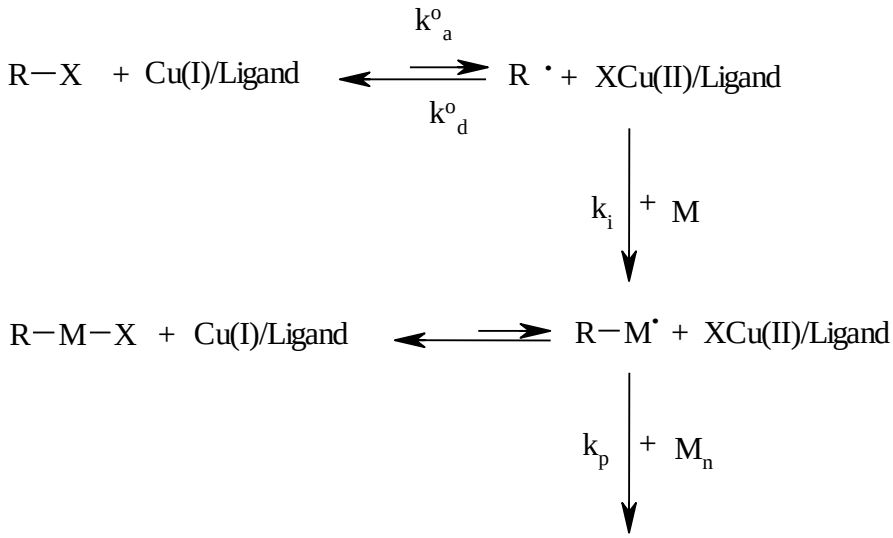
Son yıllara kadar katılma ve sübstitüsyon ürünlerinin düşük verimle elde edilmesine neden olan sonlanma reaksiyonlar yüzünden, radikal reaksiyonlar organik sentezlerde sınırlı uygulama alanı bulmuştur. Radikal reaksiyonların önemi, sonlanma reaksiyonlarını en aza indiren ve ortamdaki radikalin sabit konsantrasyonunun azaltılmasında kullanılabilen karalı radikallerin keşfinden sonra önem kazanmıştır. Bu konuda kullanılan en etkili metotlardan biri (ATRA) atom transfer radikal katılmadır. ATRA, alkil halojenürden geçiş metal kompleksine atom transferi ile oluşan radikalin, bir alkene katılması ve geçiş metalinden sonuç radikale geri transferi şeklinde gerçekleşir. ATRA'da metal katalizör olarak genellikle bakır(I) halojenür ve 2,2'-bipiridil kullanılır.

ATRA'da yalnızca bir katılma aşaması vardır. Eğer birden fazla katılma aşaması mümkün olursa atom transfer radikal katılma, atom transfer radikal polimerizasyonuna (ATRP) dönüştürülebilir. ATRP yöntemi ile metakrilat, akrilat ve stiren gibi monomerlerin polimerizasyonu sonucunda istenilen molekül ağırlığı ve istenilen özelliklere sahip polimerler elde edilir [14,15].

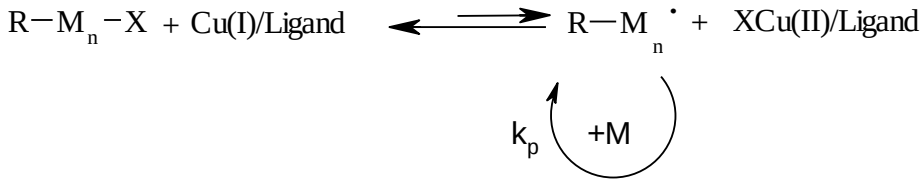
Bir ATRP sistemi; başlatıcı, bakır halojenür, ligand ve monomerden oluşmaktadır. ATRP'nin genel mekanizması [2.7] de gösterilmiştir.

Reaksiyonun ilerleme aşaması halojenürün koparılması sunucu oluşan serbest radikal üzerinden ilerler. Serbest radikal metalden halojenürü tekrar koparır ve dormant ürün oluşur. Bu işlemler oldukça hızlıdır ve reaksiyonda denge dormant ürün oluşumu yönündedir. Bu şekilde bütün zincirler aynı anda başlatılabilir ve ortamda serbest radikal konsantrasyonu oldukça düşüktür, bunun sonucu olarak radikal-radikal arasında sonlanma reaksiyonlar azalır. Polimerizasyon derecesi önceden belirlenebilir.($DP=\Delta[M]/[I_0]$) ve M_w / M_n oranı oldukça düşüktür [16].

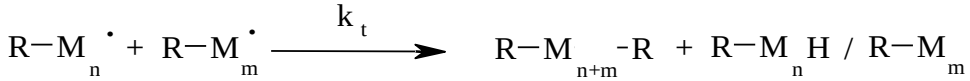
Başlama:



Büyüme :



Sonlama:



(2.8)

2.2.2.1. ATRP' de Bileşenlerin Rolleri ve Reaksiyon Koşulları

A. Monomerler

Stiren, akrilatlar, metakrilatlar, akrilonitril ve dienler gibi pek çok vinil monomerleri ATRP yöntemi ile polimerleştirilerek istenen özellikte polimerler elde edilebilir.

Stiren: Stirenin ATRP'u genellikle halojen olarak brom kullanıldığında 110 ^{0}C, klor kullanıldığında ise 130 ^{0}C'de gerçekleştirilir. Başlatıcı olarak ise 1-fenil etil halojenürler kullanılır [17,18].

Ayrıca benzilik, allilik halojenürler α-bromoesterler, çoklu halojene sahip alkanlar ve arensülfonil klorürler gibi çeşitli bileşikler de başlatıcı olarak kullanılmıştır. Stirenin ATRP'u için çözücü kullanılabilir, fakat çözücüye bağlı olarak halojen uç grubun kararlılığının etkilendiği görülmüştür. Bu yüzden polar olmayan çözücüler kullanılmalıdır.
Molekül ağırlığı 1000-90000 arasında istenilen özellikte polistiren hazırlanabilir. Molekül ağırlığı dağılımı ise molekül ağırlığı 1000-30000 arasında $(M_w/M_n) < 1.1$, 30000 üzerinde ise $1.1 < M_wM_n<1.5$'dir.[19].

Metil Metakrilat: Metil metakrilatın ATRP için standart şartlar daha az bakır(I) kullanılması ve polimerizasyonun 90 ^{0}C'de gerçekleştirilmesi dışında stiren polimerizasyonu ile benzerdir [20]. MMA için büyüme hızı ($k_p=1.6x10^3$ $M^{-1}s^{-1}$, 90^0C), stiren radikalinin büyüme hızından $k_p=8.95x10^2$ $M^{-1}s^{-1}$, 90 ^{0}C) daha büyüktür. Başlama hızı büyüme hızından daha büyük olduğu için MMA'nın ATRP'da kullanılan en iyi başatıcılar p-toluenesulfonil klorür, 2-bromo-2metil malonat ve α-bromo esterlerdir. Molekül ağırlığı 100 ile 18000 arasında istenilen özellikte polimetil metakrilat hazırlanabilir. Molekül ağırlığı dağılımı ise molekül ağırlığı 1000 ile 90000 arasında $(M_w/M_n) < 1.1$, 90000 üzerinde ise $1.1 < M_wM_n<1.5$ arasındadır.

Akrilonitril: Akrilonitrilin ATRP'nunda çözücü kullanılması gerekir, çünkü poliakrilonitril kendi monomerinde çözünmez .Bu yüzden akrilonitril etilen karbonat çözeltisi içinde, polimer uç grubunun homoloğu olan başlatıcı α-halopropionitril ile

katalizör olarak bakır(I) kullanılarak polimerleştirilebilir. 1.05'den az molekül ağırlığı dağılımına sahip istenilen özellikte 1000-10000 molekül ağırlığına sahip poliakrilonitril hazırlanabilir [21].

B. Başlatıcılar

ATRP'de polimerizasyon hızı, R-X başlatıcı konsantrasyonuna göre birinci derecedendir. X halojen grup, hızlı ve şeçici bir şekilde büyüyen zincir ve geçiş metal kompleksi arasında göç etmelidir. Bu dönüşüm için brom ve klor en uygun halojendirler.

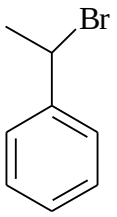
Alkil florürde C-F bağı atom transferinin olması için oldukça güçlü bir bağdır. İyot ise iyi ayrılan grup olmasına rağmen yan reaksiyonlara neden olur [22] . Ayrıca iyot, akrilatların polimerizasyonunda iyi çalışmasına rağmen, stiren polimerizasyonda HI heterolitik eliminasyonuna neden olur.

İyi bir başlatıcı seçimi için başlama hız sabitinin $k_i.K_o$, çoğalma hız sabitine $k_p.K_{eq}$ oranı ele alınmalıdır (k_i, başlatıcı radikalin alkene katılma hız sabiti ve K_o , başlatıcı merkezlerin atom transfer denge sabit i). Eğer ; $k_i.K_o$, $k_p.K_{eq}$'den küçük ise başlama aşaması polimerizasyon boyunca tamamlanamaz ve molekül ağırlığı ile molekül ağırlık dağılımı çok yüksek olur.

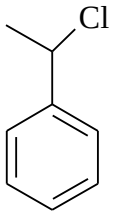
Başlatıcıdaki alkil grubun yapısı, R, polimer uç grubu ile benzer yapıda olmalıdır. Örneğin 1-fenil etil türevleri polistiren zincir ucu ile, α-halopropionatlar akrilat uç grubu ile benzerdir. Başlatıcı seçimi polimer zincir ucu ile yapısal olarak tam ilgili değildir. Örneğin ; alkil 2-kloroizobutirat ve arensulfonil klorür, stiren, alkil akrilat ve alkil metakrilatın ATRP için iyi başlatıcılardır fakat, kloroasetat, 2-kloropropionat ve 1-feniletil klorür MMA polimerizasyonu için zayıf başlatıcı etkinliği gösterirler. Genelde α- karbonunda aril, karbonil veya alkil grubu taşıyan alkil halojenürler ATRP başlatıcısı olarak kullanılabilir. Çoklu halojenli bileşikler (CCl_4 ve $CHCl_3$) ile N-X , S-X ve O-X gibi zayıf R-X bağına sahip bileşikler de ATRP başlatıcısı olarak davranırlar [18,19]. Küçük moleküllerin yanında polimerik alkil halojenür de başlatıcı olarak kullanılarak graft ve kopolimerler de elde edilebilir.

ATRP'de etkili başlama ve polimerizasyon kontrolü, başlama ve ilerleme basamaklarındaki dengenin pozisyonuna ve başlama aşamasında oluşan radikallerin reaktivitelerine bağlıdır. Bu yüzden kontrollü polimerizasyon için uygun bir alkil halojenür ve Cu^{I} halojenür seçimi önemlidir. ATRP'de R-X /Cu-Y (X,Y=Cl veya Br) arasındaki halojen değişiminin etkisi Matyjaszewski tarafından incelenmiştir, 90 ^{0}C de MMA polimerizasyonunda alkil klorürü alkil bromüre tercih ettiğini görmüştür. Bunun nedeni, C-Cl bağının C-Br bağından çok daha güçlü olmasındandır. Etil-2- bromoizobutirat / CuCl ile etil-2-bromoizobutirat /CuBr başlatıcı/kataliz sistemleri karşılaştırıldığında birinci sistemde yüksek dönüşümde çok daha iyi M_w kontrolü sağlanmıştır.

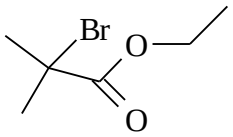
ATRP'de kullanılan başlatıcılar monomer olarak stiren kullanıldığında 1-bromo -1-fenil etan veya 1- kloro-1-fenil etan; monomer olarak metil metakrilat kullanıldığında etil-2-bromo izobutirat veya etil 2-bromo propiyonattır.



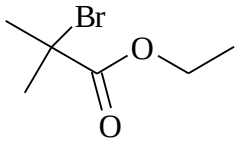
1-Bromo-1-phenyl ethane



1-Chloro-1-phenyl ethane



Etil-2-bromo izobutyrate



Etil-2-bromo propionate (2.9)

C. Ligandlar ve Geçiş Metalleri

ATRP sistemlerinde kullanılan başlıca ligandlar;

- 2,2-bipiridin türevleri [23].

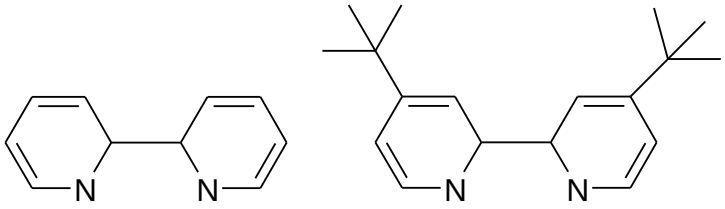
- Basit amin ligandları [24].

*N,N,N',N'',N''*pentametildietilentriamin (PMDETA)

Tetrametiletilendiamin (TMEDA)

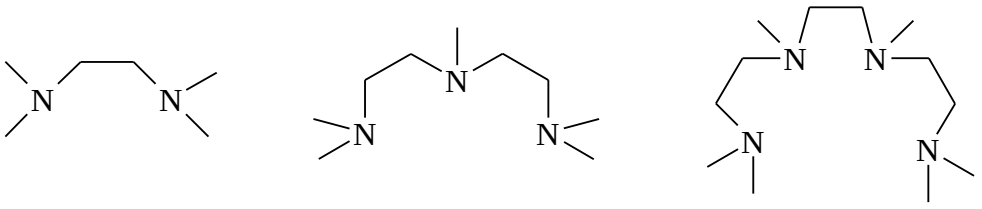
1,14,7,10,10-hekzametiltrietilentetraamin (HMTETA)

Piridin Türevi Olan Ligandlar:



Bipy dTBipy (2.10)

Basit Amin Ligandlar:



TMEDA PMDETA HMTETA (2.11)

Bakır ve primer aminler arasındaki koordinasyon kompleksleri, bakır-bipy kompleksine göre daha düşük redoks potansiyeline sahip olduklarından, polimerizasyon hızını artırır ve daha iyi kontrol sağlar. Bundan dolayı primer aminler bipy ve türevleri olan liganların önemli alternatifleridir [25]. CuCl / PMDETA kompleks sistemi ilk olarak Gnanou, Y.,Hızal G. [26] tarafından kullanılmıştır. PMDETA ve HMTETA kullanıldığında Cu^{I}/Ligand oranı 1:1 bipy veya TEMDA kullanıldığında ise oran 1:2 olduğunda maksimum reaksiyon hızı ve polimerizasyon kontrolü sağlanır.

Ligandlar, katalizi çözerek ve M_t^n / M_t^{n+1}'deki redoks potansiyelini elektronik olarak etkileyerek, ATRP'de önemli bir rol oynarlar. Sterik etkiler eşdeğer öneme sahiptir, çünkü atom transferi metalin koordinasyon yapınsın genişlemesi ile ilerler [27].

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

D. Çözücü ve Diğer Reaktifler

ATRP genellikle kütle polimerizasyonu olarak gerçekleştirilir, fakat çözücü de kullanılabilir. Polimerizasyon için aynı miktarda reaktant kullanılsa bile, çözelti polimerizasyonu, kütle polimerizasyonuna göre, her bir bileşenin konsantrasyonunun reaksiyon hızına olan etkisinden dolayı daha yavaştır.

Çözücü olarak benzen, p-dimetoksibenzen ve difenileter gibi polar olmayan çözücüler kullanıldığı gibi,etilen karbonat, propilen karbonat gibi polar çözücüler de kullanılmaktadır. Çözücü seçimi pek çok faktöre bağlıdır. İlk olarak, bazı çözücüler transfer sabitine bağlı olarak zincir transferine neden olur.
İkinci olarak katalizör sisteminin çözücü molekülleri ile çevrelenmesi veya ligandın yer değiştirmesi gibi çözücü ile katalizör sistemi arasındaki etkileşimler düşünülmelidir. Örneğin halojen olarak bromun kullanıldığı stirenin DMF veya asetonitrildeki ATRP'u daha yavaştır ve kütle veya polar olmayan çözücüdeki polimerizasyona göre molekül ağırlığı kontrolünün daha az olduğu görülmüştür. Üçüncü olarak polistiril halojen gibi bazı polimer uç grupları (110^0 C-130^0 C arasında) birkaç polar çözücü içinde HX eliminasyonuna uğrayabilir veya solvolize olabilir [19].

E. Sıcaklık ve Tepkime Süresi

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

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

2.3. ε-Kaprolakton'un (CL) Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP)

Yıldız polimerler basamaklı polimerizasyon proseslerinden, diasit ve diol karışımlarının veya hidroksi asitlerin polikondensasayonu ile sentezlenebilir [28]. Polikondensatörlerin molekül ağırlığı genellikle on binli rakamlarla sınırlanmıştır. (Mn≤30000), zincir boylarının istenilen sınırlar içerisinde kontrol edilebilmesinin tek yolu sonlandırma ajanlarının (tek fonksiyonlu) kullanılmasıdır. Buna rağmen hidroksil ve asit gruplarının dönüşümü, sonlanmaya yakındır. Reaksiyon steokiyometrisinden herhangi bir sapma zincir uzunluğunda büyük bir zarara neden olur.

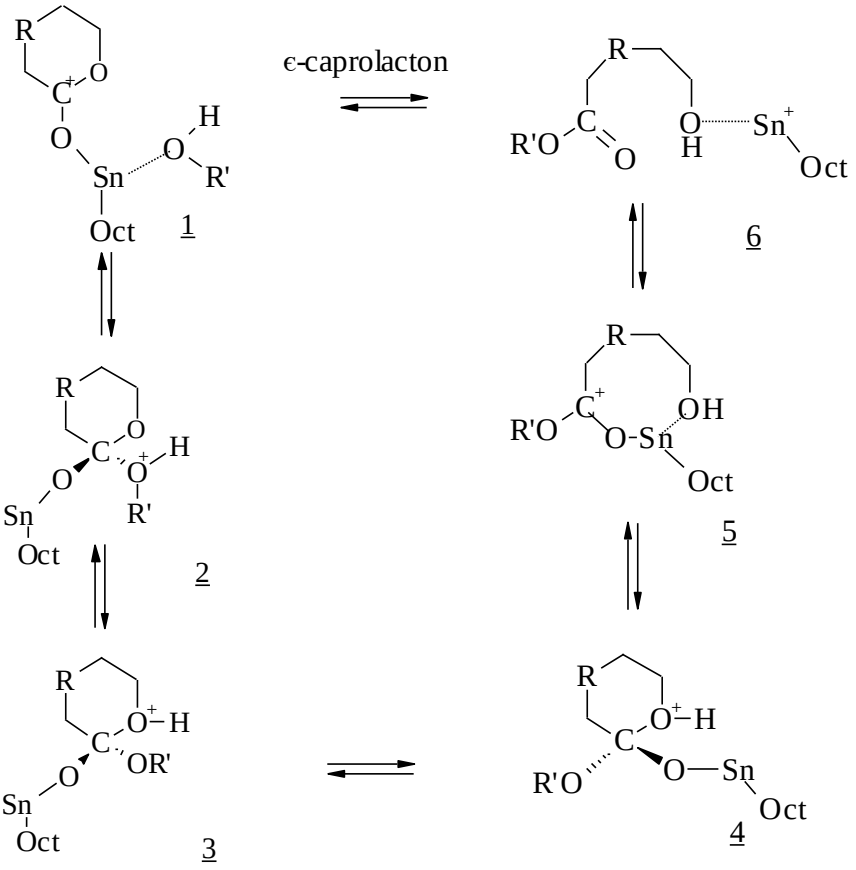
Siklik ester ve benzer bileşiklerin halka açılması (ROP) polimerizasyonu, alifatik poliesterlerin sentezi için alternatif bir metodtur. Halka açılması polimerizasyonunda ilk denemeler temel olarak anyonik ve katyonik prosese dayanır [29]. Bir çok durumda, düşük molekül ağırlıklı polimerler tekrar elde edilebilir. Lineer ve siklik moleküllerin karışımının sorumlu olduğu yan intra ve intermoleküler transesterifikasyon reaksiyonlarının meydana gelmesi sebebiyle polimerizasyon prosesi üzerinde kontrol yoktur.

Ilımlı şartlar altında halka açılması polimerizasyonu (ROP) sınırlamalardan kurtulmuştur. Yüksek molekül ağırlıklı alifatik poliesterler hazılanabilir.

Yüksek molekül ağırlıklı PCL sentezinde bazı organometalik bileşiklerin kullanımının keşfiyle, özellikle metal alkilleriyle ve metal alkoksitleriyle yapılan ε- kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonuna (ROP) olan ilgi artmaktadır [30].

Organometalik türevlerinin yapılarına dayanarak bunlar katalizör veya başlatıcı olarak kullanılabilirler.

- Metal halojenürler, oksitler ve karboksilatlar ROP'da Lewis asidi gibi davranırlar. Aslında su alkol gibi hidroksil grubu içeren bileşikler tarfından başlatılırlar. Polimerizasyonun ekleme mekanizması boyunca ilerlediği kabul edilir.Lewis asidi katalizörü olarak Stannous 2- etil hekzanoat olarak da bilinen Stannous Oktanoat $Sn(Oct)_2$ kullanılır.



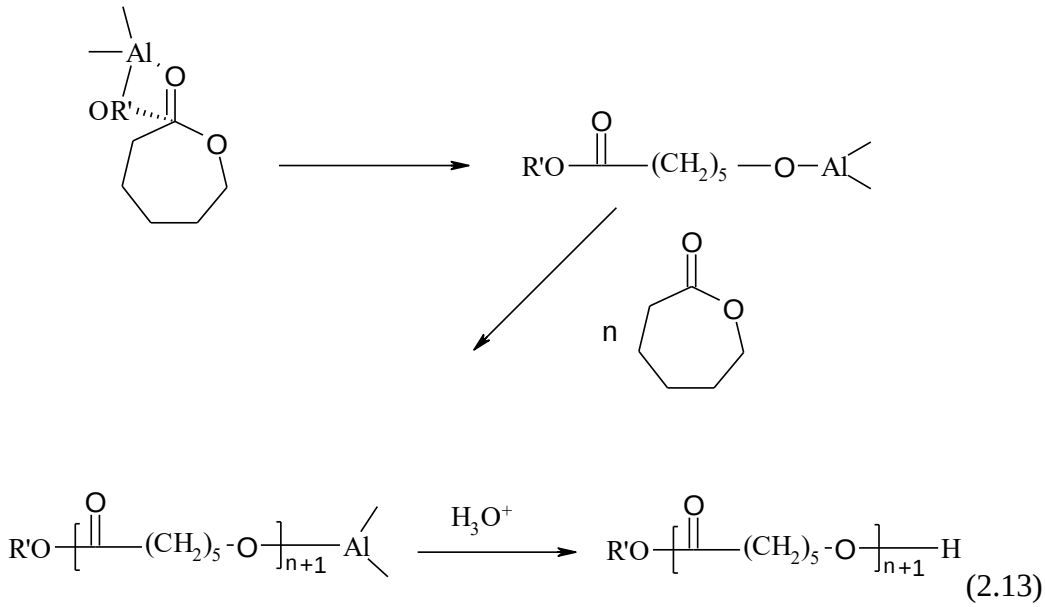
(2.12)

Hidroksil grubu içeren R'OH bileşiğinin lakton/$Sn^{+}(Oct)_2$ kompleksi ile reaksiyona girmesiyle kompleks karbona nükleofilik atak yapar ve böylece polimerizasyon başlar (yapı **1** ve **2**). Koordinasyon kompleki **6**'nın şekil almasından sonra ,tekrar ε-kaprolakton içeren yeni koordinasyon türü meydana gelir. Burada R' büyüyen polimer zinciridir. Katalizör büyüyen zincirin sonuna bağlı değildir (yapı **6**). Böylelikle bu yapılar bir zincirden fazlasını aktive edebilir. Sonuç olarak, ortama polimerizasyon derecesi direkt olarak monomer katalizör mol oranı tarafından kontrol edilemez [31]. Moleküler ağırlık monomer/başlatıcı mol oranı kullanılarak

tahmin edilebilir ve molekül ağırlığı dağılımı dardır. Monomer çözeltisi içerisinde katalizin iyi çözünebilmesi çok önemlidir. Düşük konsantrasyon kullanıldığında $Sn(Oct)_2$ yüksek molekül ağırlıklı PCL ürünleri verir.

- Uygun enerjili serbest p-,d-,f orbitalleri içeren metal alkoksidleri (Mg-,Sn-,Ti-,Fe-,Al-,Zn- alkoksidleri) başlatıcı olarak kullanılır, iki basamaklı "koordinasyon-araya girme" mekanizması kabul görmüştür. Siklik monomerin asil-oksijen bağı ve ilerletici türlerin metal-oksijen bağlarının kırılmasıyla yürüyen bir mekanizmaya sahiptir. Lakton kompleksinin ilerletici türlere atak yapmasıyla reaksiyon ilerler.

Bunlar arasında alüminyum alkoksidlerin halka açılması polimerizasyonunu ilerlettiği kanıtlanmıştır. Aynı zamanda bu polimerizasyon reaksiyonlarının ileri derecede yaşayan karakterde olduğu ve yan transesterifikasyon reaksiyonlarının, transfer ve sonlanma reaksiyonlarının meydana gelişinin kısıtlandığı da gösterilmiştir. Kricheldof birçok farklı metal alkoksidleriyle çalışmıştır ve incelenen metal alkoksidlerinin aktif kovalent bağlarının intramoleküler transesterifikasyon reaksiyonlarının oluşumunu gerçekleştirebilecek kadar reaktif olduğunu ortaya koymuştur. Yan ürün olarak meydana gelen siklik oligomerler transesterifikasyon reaksiyonları neticesinde oluşan kuyruk ısırması (back-biting) olarak bilinen reaksiyonlarla olur. Sınırlı çalışılan başlatıcılar içerisinde, alüminyum triizopropoksit ($Al(O^iPr)_3$ reaktivitesinin en az olduğu gösterilmiştir.



(2.13)

R'= ^{i}Pr

Şekilde ε-CL'nun halka açılması polimerizasyonu $(Al(O^{i}Pr)_3$ ile katalizi gösterilmiştir. Bu iki basamaklı "koordinasyon-araya girme" mekanizması, monomerin; başlatıcının "Al-O" bağı içine yerleşmesini içerir. Büyüyen zincir alkoksid bağı içinde alüminyuma bağlandığını doğrulayan yolla ε-CL'nun asil-oksijen bağı kırılır. Polimerizasyon aktif alüminyum alkoksid bağının hidrolizi ile durdurulur ve zincir uçları hidroksil sonlu olurlar.

3-p inaktif alkil grubuyla birleştirilmiş p (p-1.3) fonksiyonlu alkoksid grubu tüm türevlerinin çok yüksek derecede etkili olduğu kanıtlanmıştır. "Koordinasyon-araya girme" mekanizmasıyla uygun bir şekilde alkoksidin OCH_2X grubu seçici bir şekilde ester bağıyla α-sonlu zincire bağlanır. Büyüyen alüminyum alkoksid türünün hidrolitik deaktivasyonunun sonucu olarak OH- sonlu grup ω- pozisyonunda yer alır.

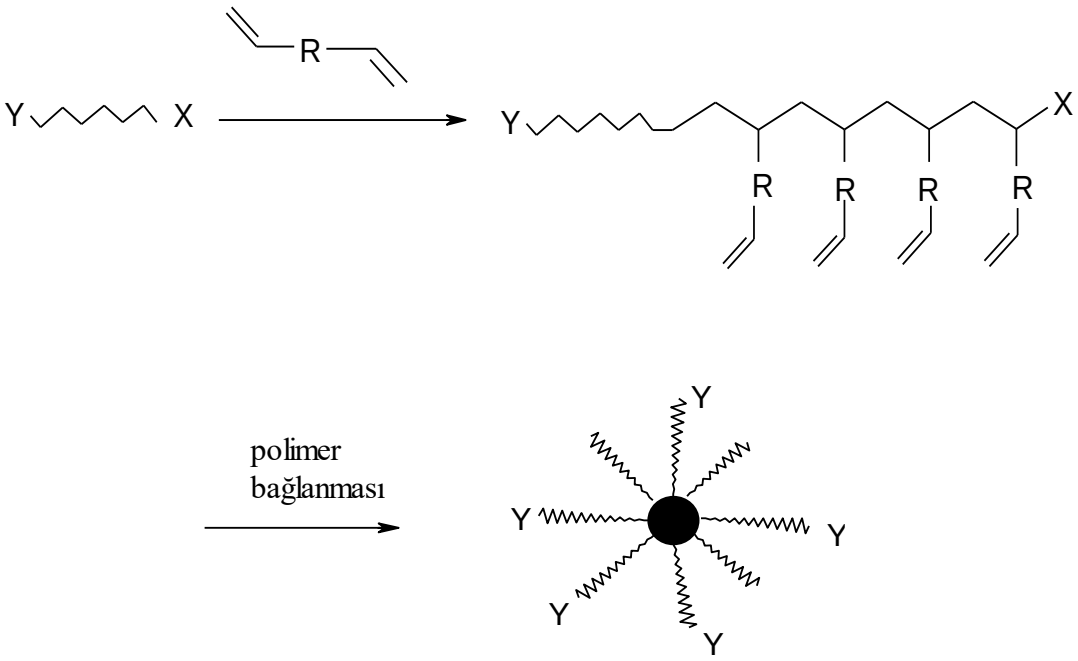
2.4. Yıldız ve Yıldız Blok Kopolimerler

Dallanmış yıldız tipli polimerlerin inşasında esasen iki strateji vardır.Bunlar " Çekirdek-Öncelikli" (core first) ve "Kol-Öncelikli" (arm first) olarak ayrılabilir. İki yaklaşımın da kendi arasında kullanımının daha çok tercih edildiği daha faydalı bulunduğu durumların yanı sıra kullanımının uygun bulunmadığı durumlar da vardır. Tüm dallı yapılar arasında yıldız polimerler; dallanmış yapı içerisinde makromoleküllerin mümkün olan en basit şekilde düzenlenmiş halidir. Bunlar her bir molekül için bir dallanma merkezi içerir [32].

2.4.1. Bir Noktada Birleşen Yıldız Polimerler

1950'li yıllardan beri bilinmesine ve anyonik polimerizasyon kapsamı altında geliştirilmiş olmasına rağmen, yıldız polimerlerin oluşumunda divinilik bileşiğin yer aldığı bu yaklaşım son zamanlarda C/LRP'a uygulanmıştır. Esasen divinilik bileşik birleştirme ajanı olarak rol oynar. Yaşayan polimer içeren çözelti içerisine eklenmesiyle polimerizasyon başlatılabilir ve asılı çift bağ içeren kısa blok oluşur. Yıldız tipli polimerlerin şekil alması ikinci basamakta, kalan "yaşayan" karakterli öncül ile asılı çift bağlar arasında inter moleküler reaksiyonlarla gerçekleşir. Yıldız yapı aynı zamanda divinilik blokların kendi kendilerine divinilik reaksiyonlar

vermesiyle gerçekleşir. Bu şartlar altında çekirdeğe bağlanan zincirlerin sayısı divinilik bileşik ile öncülün mol oranı, sonuç ürünün molar ağırlığı, ve sıcaklık gibi bir çok parametreye bağlıdır. Uzun zaman önce anyonik yolla elde edilen star polimerler için kabul edilen bu özellikler aynı zamanda C/LRP ile türetilen yıldız polimerler için de geçerlidir. Son zamanlarda çalışılan bir noktada birleşen tipte yıldız polimerlerin sentezi aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Divinilik bileşik kullanılmasıyla yıldız polimerlerin sentezi.

Bu yapıların polistiren starlarının türevlerinin hazırlanmasında Matyjaszweski ve ekibi [33], ATRP ile elde edilen PS makro başlatıcılar kullandılar. Bunlar 110 ^{0}C de anisol içinde CuBr/dipyridyl varlığında çeşitli divinilik monomerler ile reaksiyon verebilirler. Yıldız şekli için divinil benzen ve PS makro başlatıcılar arasındaki optimal oran 5:15 olarak bulunmuştur. Etkili bir star formu için diğer deneysel koşullarda kritiktir; bunlar arasında çözücü seçimi, Cu(II) eklenmesi ve reaksiyon zamanı sayılabilir.

Bir noktada birleşme yoluyla, SFRP metodunu uygulayarak yıldız polimerlerin sentezi sunulan iki çalışmada açıklanmıştır. PS yıldızlar elde etmek için Long ve çalışma arkadaşları [34], divinil benzen ve bunların PS-TEMPO öncülleri arasındaki

oranın 67 olması gerektiğini öne sürmüştür. Fakat bu Hadjichristadis'in çalışmalarıyla [35] tezatlık gösterir. PS yıldızların elde edilmesi için çok daha küçük oranlarda (3-13 arası) çalışılmıştır. Çekirdeğinde TEMPO'ya dayalı alkoksiamin içeren yıldızlar, SFRP yoluyla yürüyen ve sayısı 600'e kadar ulaşan kollar sentezlenebilir. Fakat polidispersite aralığı 1.55-1.56 aralığındadır. Lineer öncül ve divinil monomer arasındaki oranın kritik değeri üzerinde jel oluşumu gözlenir.

Kol öncelikli yaklaşıma dayalı orijinal bir çalışmada da Fraser ve ekip arkadaşları tarafından yayımlanmıştır [36], metalik bir merkez içeren yıldız tipli polimerler elde etmek için ATRP metoduyla sentezlenmiş PS ve PMMA zincirleri taşıyan 2,2-dipiridil sentezlenmiş ve altı dişli Fe(II)' ye dayalı bir kompleks ile çelat oluşturulmuştur. Buna rağmen aşağıda da anlatıldığı gibi, çekirdek öncelikli metot kesin fonksiyonalitesinden dolayı iyi tanımlanmış yıldız tipli polimerlerin sentezi için daha uygundur.

2.4.2 Bir Noktadan Uzaklaşan Yaklaşımla Sentezlenen Yıldız Polimerler: Multifonksiyonlu Başlatıcıların Kullanılması

Multiiyonik başlatıcılardan elde edilen kesin fonksiyonaliteye sahip yıldız tipli polimerler 1990' larda çalışılmaya başlandıktan sonra "Çekirdek Öncelikli" yaklaşım çok kullanılır bir hal almıştır. Kesin fonksiyonlu iyi tanımlanmış yıldız polimerler; eriyik ve solusyon içinde, dallanmanın polimer üzerinde nasıl bir etkide bulunduğunu anlamamızı sağlar. Buna rağmen "Çekirdek Öncelikli" metod uygun multifonksiyonlu başlatıcıların geliştirilmesiyle sınırlıdır.

"Çekirdek Öncelikli" metodu kullanarak iyi tanımlanmış PS yıldızların elde edilebileceğini ilk gösteren Hawker'dır [37]. TEMPO' ya dayalı trialkoksiamin kullanarak, stirenin SFRP metoduyla sentezi yolunu kullanmıştır. Böylelikle üç kollu PS yıldızlar elde etmiştir (Mn=20000g/mol; PDI=1.2). Ele geçen ürünün karekterizasyonu, molar ağırlığı ile merkez çekirdeğin kırılmasından sonra izole edilen hidrolizlenmiş kolların karşılaştırılmasıyla yapılır. Gnanou ve çalışanları [38] daha büyük molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için üç kollu PS ve Pn-BuA yıldızların SFRP yoluyla sentezini gerçekleştirmiştir.

Diğer bir çok gruplar da çeşitli multi fonksiyonlu başlatıcılar kullanarak "Çekirdek Öncelikli" metotla ATRP yöntemi kullanarak yıldız polimerlerin birçok türevleri

hazırlanmıştır [39,40]. Sonuç polimer ; siklotetrasiloksan veya siklofosfonaz gibi inorganik heterochelicler, aktive edilmiş fenol türevleri, glukoz veya 4'den 8'e kadar ATRP başlatıcı kısımları içeren kalikseren türevleri , tetrakis (bromometil benzen), dentritik merkeze dayalı altılı ve dodeka fonksiyonlu karboksilanlar ve birçok multifonksiyonlu aromatik sülfonil klorürler içerir. Bunlar, çeşitli ligandlar nikel bakır veya rutenyuma dayalı birçok aktivatörler ile birlikte kullanılır. Üçden yirmibire kadar değişen sayıda polistiren , polimetil metakrilat veya polisrilat kolları taşıyan yıldız polimerler bu rota ile sentezlenmiştir. Dipiridil/CuBr kataliz sistemi ile sınırlanmış faaliyet alanı içerisinde en genel kullanım alanı ATRP'dir. Yıldız polimerlerin sentezi çalışmaları içerisinde Gnanau grubu bu tarz araştırmalar yapmıştır. Kalikseren türevi başlatıclar kullanarak, 4, 6, ve 8 kollu istenilen polidispersitede ve tahmin edilebilir molar ağırlıklı PS yıldızlar meydana getirilmiştir. Örnek olarak, stirenin kütle içerisindeki polimerizasyonunda molekül ağırlığı 600000 g/mol'e kadar çıkan 8 fonksiyonlu PS yıldızlar elde edilebilir. Oluşan yıldızların karşılıklı birleşmesinden' den dolayı polimerizasyon tipik olarak %15-20' nin altında sonlanır. Sekiz fonksiyonlu sistemlerle karşılaştırıldığında yedi ve dört kollu türevlerin birleşmesinin düşük ihtimalinden dolayı altı ve dört fonksiyonlu PS yıldızların iyi tanımlanmış örnekleri daha geniş dönüşüm aralığında elde edilir. Bununda ötesinde yıldız-yıldız birleşmelerin gözlenebildiği yukarıdakinden daha yüksek dönüşümlerde , düşük fonksiyonlu yıldız polimerler hazırlanabilir.

2.4.3 "Merkez Öncelikli" Yaklaşım ile Yıldız Tipli Blok Kopolimerler

Kol uçlarının türetilebilme ve bununda ötesinde reaktif yıldız polimerlerin çeşitlenebilme ihtimali "Merkez Öncelikli" metodun daha çekici olmasının diğer bir sebebidir. Merkez öncelikli yolla sentezlenen yıldızlar polimerlerin reaktif son grup taşıması ona birçok avantaj katar, bu yolla birçok yıldız tipli blok kopolimerler (PS,PMMA,PTHF,PEO,PC vb…) sentezlenmiştir.

Yıldız blok kopolimerler sentezlemek için en basit metotdur, buna rağmen birbirini izleyen iki monomerin polimerizasyonu C/LRP yoluyla olur ve blok kopolimerler alanında vurgulanan tüm sınırlamalar burada da geçerlidir [41,42]. Bu yolla birçok yıldız tipli blok kopolimerler türetilmiştir. Altı kollu poli(metil akrilat-b-izobornil akrilat), sekiz kollu poli(metil metakrilat-b-ter bütil akrilat) yıldızlar potansiyel

olarak termoplastik elastomer olarak faydalıdır. Aynı zamanda poli(ter-bütil akrilat – b-metil metakrilat) ve poli(metil metakrilat-b-ter bütil akrilat) yıldızlar yayımlanmıştır. İki polimerik yapının olduğu durumlarda , Pt-BuA bloğunun ter-butil grupları seçici olarak hidrolizlenebilir; böylelikle oniki kollu poli(akrilik asit)$_{12}$-b-PMMA$_{12}$ ve PMMA$_{12}$-b-poli(akrilik asit)$_{12}$ kopolimeri elde edilebilir. ^{1}H-NMR'la yapılan araştırmalar gösterir ki; bu yapılar, içinde bulunduğu solventin polaritesinden kaynaklanan değişikliklerden sorumludur [43,44].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasallar

a) Monomerler

Stiren (St. % 99 Aldrich), ter-bütil akrilat (*t*BA, % 99 Aldrich), metil metakrilat (MMA, % 99Aldich), ε-kaprolakton (CL, % 99 Fluka) kullanılmadan önce CaH_2 üzerinden vakum destilasyonu yapıldı.

b) Çözücüler

Tetrahidrofuran (THF, %99.8, J.T. Baker HPLC kalitesinde). Diklorometan (Teknik) P_2O_5 üzerinden, Hekzan (Teknik) ve Toluen (Merck) sodyum üzerinden destile edildikten sonra kullanılmıştır. Diğer tüm solventler daha ileri bir saflaştırma yöntemine gerek duyulmadan kullanılmıştır.

3.2 1-hidroksi-2-fenil-2(2,2,6,6 tetrametil piperidin-N-oksil)etan (2) sentezi

Yuvarlak bir balona BPO (4,7 g; 14,57 mmol), 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi (TEMPO 3 g ;19,19 mmol), 300 ml stiren içerisinde azot atmosferinde 90-95 ^{0}C'de 30 dakika reaksiyona sokuldu ve sonrasında fazla stiren geri destilasyon ile ortamdan uzaklaştırıldı ve ele geçen ürün Hawker prosedürüyle saflaştırıldı. **(1)** bileşiği (BST) (2,75 g) açık sarı bir katı olarak elde edilir. Ürünün ^{1}H-NMR spektrumu Hawker prosedürü ile aynıdır [45].

(1) bileşiği (2,75g) üzerine 35 mL etanol ve sulu 0.2 N 8,5 mL KOH eklendi ve çözelti karışımı azot altında 5 saat boyunca reflux edilir. Daha sonra fazla etanol uzaklaştırılır. Ham ürün CH_3Cl' de çözülür ve su ile ekstrakte edilir ve kurutulur. Ele geçen madde hidroksil türevi vermek üzere 1:4 hekzan:diklorometan ve daha sonra kademeli bir şekilde 1:9 hekzan:diklorometan eluenti kullanarak silikajelli kolondan

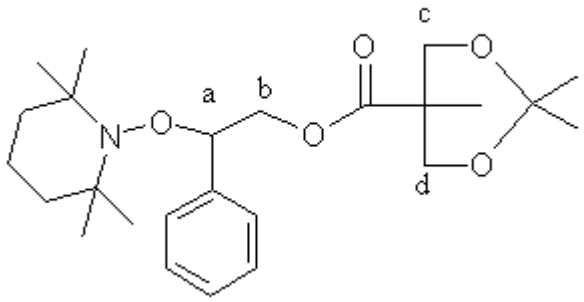
geçirilir. Ürün 1-hidroksi-2-fenil-2(2,2,6,6 tetrametil piperidin-N-oksil)etan **(2)** açık sarı yağ şekilde elde edilir.

3.3 2,2-bis ((2,2-propil)dioksimetil) propiyonik asit (3) sentezi

Oda sıcaklığında 2,2-bis(hidroksimetil) propiyonik asit (bis-MPA) (4,007 g;29.84 mmol), 2,2-dimetiloksipropan (5,6 mL; 44.8 mmol) ve p-TSA (0.112g) 20 mL kuru aseton içerisinde 2,5 saat oda sıcaklığında reaksiyona sokulur. Daha sonra birkaç damla NH_4OH (%30 sulu) EtOH (1/1) solusyonu katalizi nötrleştirmesi için eklenir. Reaksiyon karışımı CH_2Cl_2'de çözülür ve su ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz ayrılır (4,11 g; % 77 verim) ve Na_2SO_4 üzerinden kurutulup filtrasyon sonucu beyaz kristaller şeklinde 2,2-bis [(2,2-propil)dioksimetil] propiyonik asit **(3)** elde edilir

3.4 2,2,5-Trimetil-[1,3]dioksan-5-karboksilik asit 2-fenil-2-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-iloksi]-etil ester (4) sentezi.

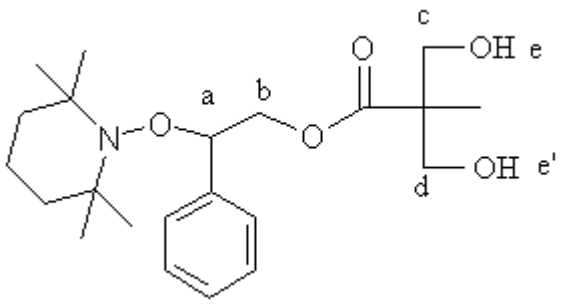
Tempo alkol (2,80 g; 10,10mmol); 2,2-bis ((2,2-propil)dioksimetil) propiyonik asit (1,85g; 10,68 mmol) ve DPTS (0,45g; 1.45mmol) bir balonda CH_2Cl_2 içerisinde çözüldü. Disiklohekzilkarboimid (DCC) (2,58g ;12.5 mmol) 5 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözülür ve derhal reaksiyon karışımına eklenir; oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Ele geçen ürün süzülür, çözücüsü uzaklaştırılır ham ürün silikajelli bir kolondan hekzan ve daha sonra kademeli bir şekilde 1:4 (hekzan:EtAc) geçirilmek suretiyle final ürün 3.68 g, % 84 verimle açık sarı yağ şekilde ele geçer. Ürün karakterizasyonu ^{1}H-NMR spektrumunun incelenmesiyle aydınlatılmıştır. Spektrumda a pikleri 4.90-4.94 ppm [H, (CH)] ; b ve b'pikleri aynı karbona bağlı protonlar olmasına rağmen birbirine yakın farklı alanlarda 4.58-4.52 ve 4.43-4.36 ppm aralığında [2H (CH_2)]; c pikleri 3.93-3.94 ppm [2H (CH_2)]; d pikleri 3.50-3.45 ppm aralığında [2H, (CH_2)], ketal grubuna ve tempoya ait CH_3' e ait protonlar 1-1.5 ppm aralığında karışmış biçimde gözlenebilmektedir.



(3.1)

3.5 3-Hidroksi-2-hidroksimetil-2-metil-propionik asit 2 fenil-2-(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-iloksi)-etil ester sentezi.

Sentezlenen **(4)** bileşiği (3,68g) 22.2 mL THF ve 11.1 mL 1 M HCl (aq) karışımında çözülür. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 4 saat karıştırılır. Oluşan çökelti filtrasyonla uzaklaştırılır ve kuruluğa kadar uçurulur. Ham ürüm CH_2Cl_2 ile çözülür ve su ile yıkanır ve kurutulur. Saf ürün beyaz kristaller şeklinde (3,14g ; % 94 verim) elde edilir. Sonuç ürünün ^{1}H-NMR spektrumunun incelenmesiyle a piki 4.99 ppm [2H (CH_2)]; b piki 4.53-4.51 ppm aralığında [2H (CH_2)]; c ve d pikleri birbirine karışmış durumda 3.97-3.59 ppm aralığında; e ve e' ile temsil edilen –OH pikleri 2.69 ve 2.57 ppm de gözlenmiştir. Aynı zamanda piklerin integrallerinden alınan protonların oranları verilerle örtüşmektedir.



(3.2)

3.6 2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat sentezi.

Sentezlenen **(5)** bileşiği (4,19g; 10.67 mmol); kuru trietilamin (3,28 ml) 20 mL CH_2Cl_2 içinde çözülür ve 0 ^{0}C' ye soğutulur. 2-Bromoisobütirilbromid (1.32 mL) 0 ^{0}C de yavaş yavaş damla damla eklenir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 4 saat karıştırılır. Ürün CH_2Cl_2**'** de çözülür ve doymuş sodyum bikarbonat ile ekstrakte edilir. Ham ürün silikajelli kolondan EtAc/hekzan (1:10) eluenti geçirilerek final ürün (4.37, %75 verim) açık sarı yağ şekilde elde edilir .

3.7 Yıldız Polikaprolakton Makrobaşlatıcıların Sentezi

Polikaprolakton (PCL) makrobaşlatıcılar üç fonksiyonlu başlatıcı 2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat kullanılarak $Sn(Oct)_2$ katalizliğinde ε-kaprolakton'nun halka açılması polimerizasyonu (ROP) ile 110 ^{0}C de hazırlandı. Reaksiyon ortamının nemden tamamen arınmış olması gerekliliği sebebiyle monomer, başlatıcı ve katalizatör tüpe argon altında sırasıyla eklenir. Reaksiyon karışımı bir Schlenk tüpte üç kez degas edilir ve en son vakumda bırakılarak istenilen sıcaklıktaki yağ banyosuna konulur. Polimerizasyon gerçekleştikten sonra reaksiyon karışımına THF eklenir ve metanolde çöktürülür, polimer vakum filtrasyonu ile izole edilir.

3.8 Yıldız Diblok Kopolimerlerin Sentezi

Poli(St-b-CL) diblok kopolimerler stirenin SFRP metoduyla polikaprolakton makro başlatıcılar kullanılarak 125 ^{0}C'de polimerleştirilmesine dayanır. Reaksiyon karışımı Schlenk tüp içerisinde üç kez degas edilir ve vakum altında yağ banyosuna bırakılır. Polimerizasyon sonunda THF eklenir ve metanolde çöktürülür. Daha sonra filtreden geçirilerek polimer elde edilir.

3.9 Yıldız Triblok Kopolimerlerin Sentezi

Yıldız tipli triblok kopolimerlerin sentezi ROP-SFRP-ATRP metoduyla gerçekleştirilir. Triblok kopolimerler, *t*BA'ın ATRP metoduyla CuBr/PMDETA katalizi ile poli (CL-b-St) diblok kopolimerin makrobaşlatıcı olarak kullanılmasıyla elde edilir. Schlenk tüp içerisine magnetik karıştırıcı konulur, monomer ligand, kataliz ve başlatıcı sırasıyla eklenir. Tüp üç kez degas edilir, vakumda bırakılır ve 100 ^{0}C deki yağ banyosunda verilen zaman aralıklarında polimerizasyon gerçekleştirilir. Polimerizasyondan sonra THF eklenir ve ardından metal tuzlarını uzaklaşırmak amacıyla nötral alümina kolondan geçirilir. THF fazlası ve reaksiyona girmemiş polimer indirgen basınç altında evapore edilir. Sonuç polimer; THF içerisinde çözülür ve metanol/su (80/20; v/v) içinde çöktürülür ve sonrasında vakum filtrasyonu ile izole edilir.

3.10 Yıldız Homopolimerlerin ve Blok Kopolimerlerin Karakterizasyonu

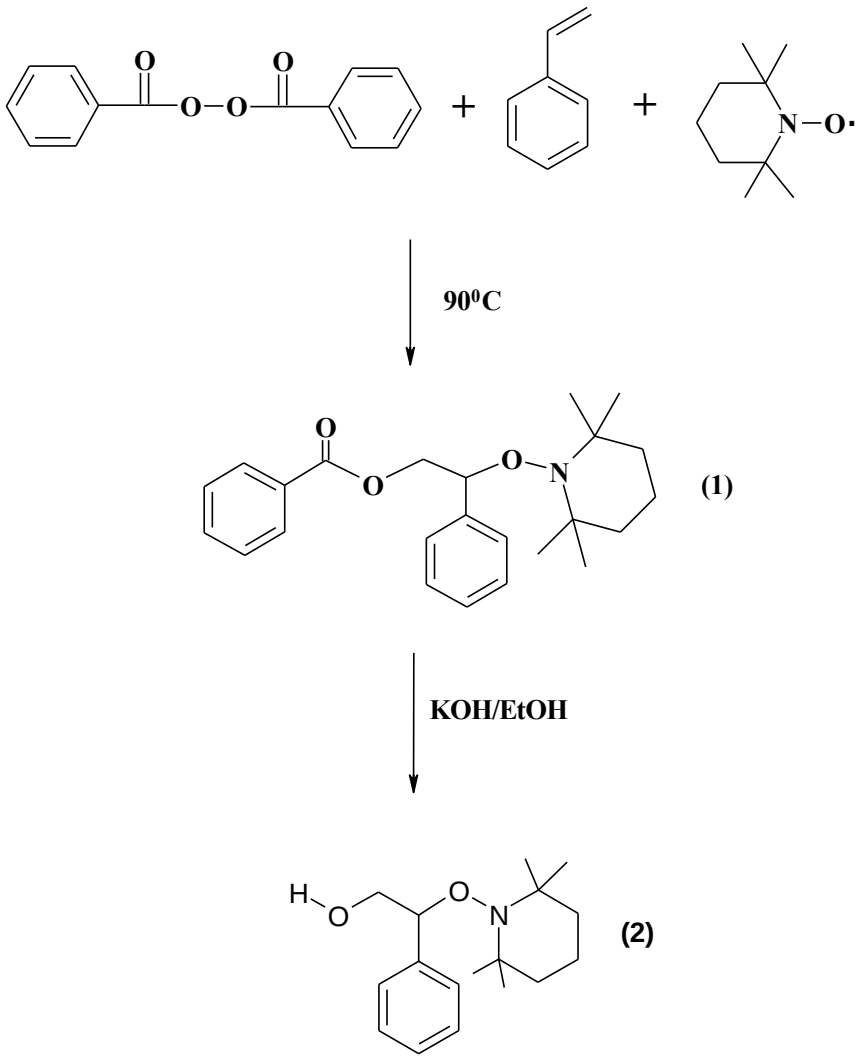
^{1}H-NMR spektrumu Bruker 250 MHz'lik NMR cihazı kullanılarak standart olarak $CDCl_3$ kullanılmasıyla ölçülmüştür. Molekül ağırlığı ortalaması (Mn) ve molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) gel geçirgenlik kromotografisiyle (GPC) ölçülmüştür. GPC analizi, refraktif indeks detektörü ve 4 Waters Styragel kolonu (HR 5E,HR 4E,HR 3, HR 2) içeren Agilent 1100 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler hareketli faz olan THF, (HPLC kalitesinde) 30 ^{0}C'de 0.3 ml/dk akış hızı kullanılarak yapılmıştır. Polimerlerin molekül ağırlığı, polistiren standartlar kullanılarak ölçülmüştür. Tüm polimerler 24 saat vakum altında kurutulduktan sonra dönüşüm gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

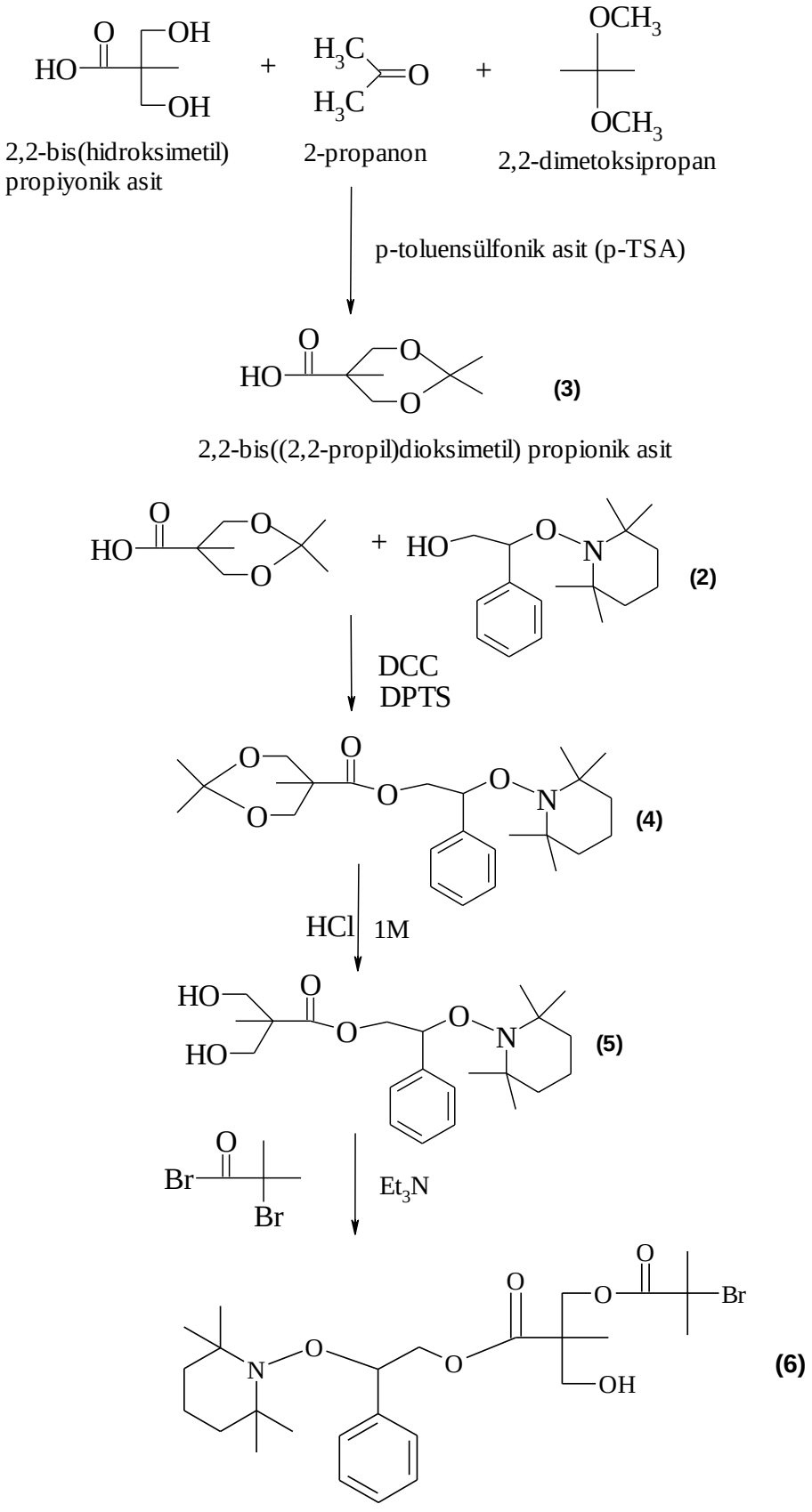
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1 Başlatıcı Sentezi

4.1.1.(2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat] sentezi

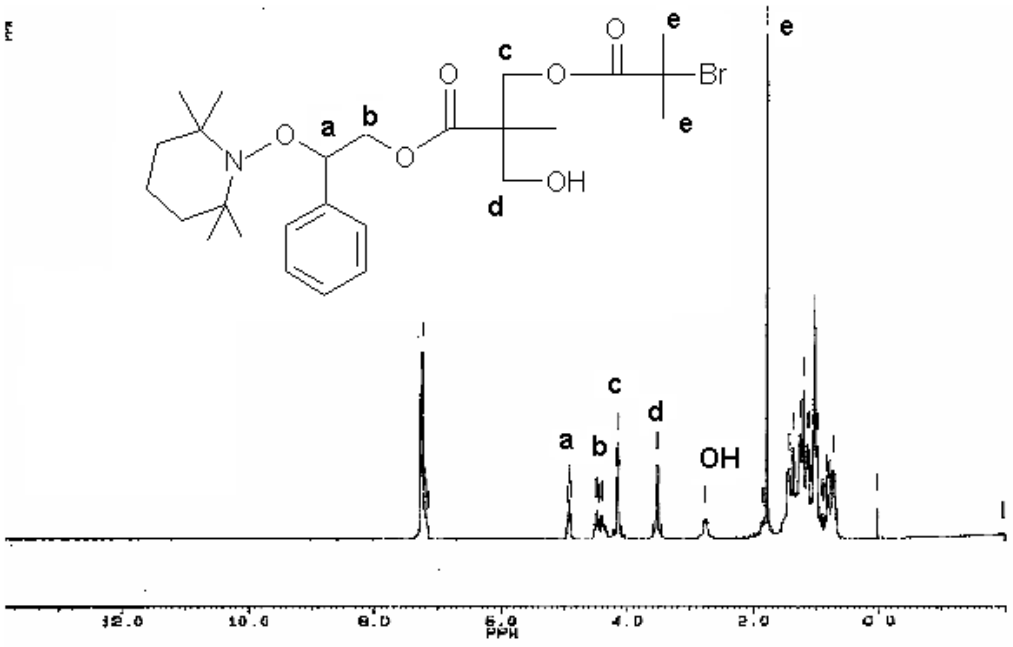
Başlatıcı sentezi Şekil 4.1. de gösterilmektedir.





Şekil 4.1. (2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat] sentezi

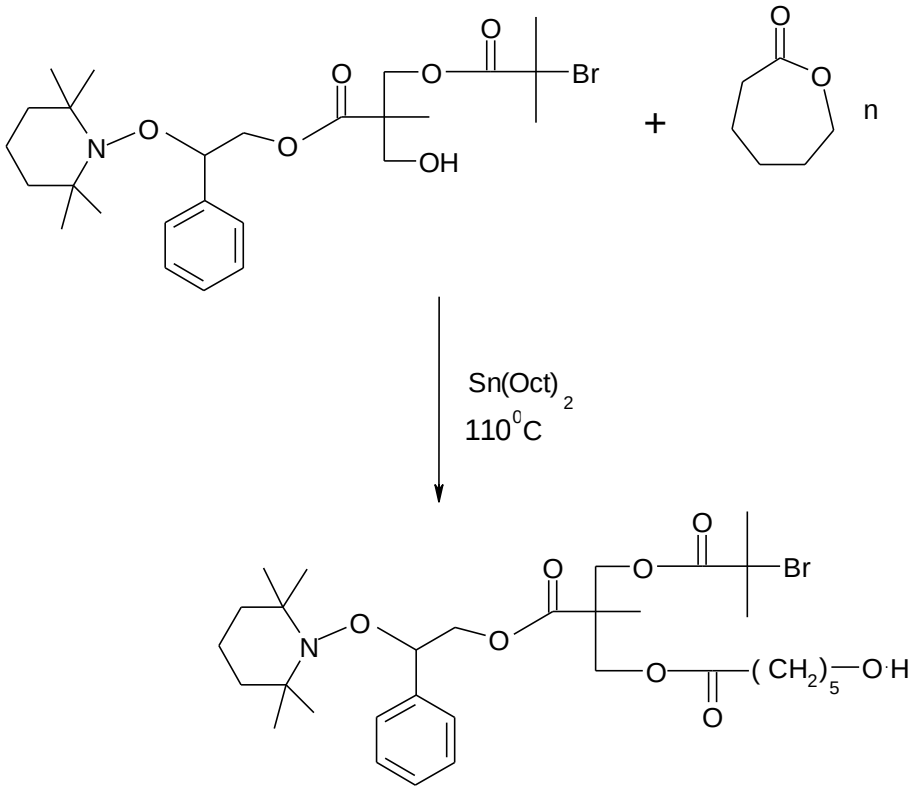
İlk olarak **(2)** bileşiği, benzoil peroksit (BPO) ve 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO)'nun stiren içindeki 90-95 ^{0}C'deki reaksiyonundan elde edilir. Daha sonra sulu KOH ile TEMPO alkol vermek üzere reaksiyona sokulur. Daha sonra 2,2-bis((2,2-propil)dioksimetil)propionik asit **(3)** hazırlanır ve tempo alkol ile DCC ve DPTS eklenmesiyle reaksiyona sokulur. Seyreltik HCl (1M) ile ketal yapılar açılır (**5** bileşiği.). Trietilamin (Et_3N) katalizliğinde **(5)** bileşiği 2-Bromoiso butiril bromür ile reaksiyonundan üç fonksiyonlu başlatıcı (2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat] elde edilir ve ^{1}H-NMR ile karakterize edilir. Başlatıcının ^{1}H-NMR spektrumu şekil 4.2' de gösterilmektedir. Spektruma göre OH protonu diğer piklere göre daha geniş olarak 2.76 ppm (ayrıca OH protonları D_2O değişimi işlemiyle kaybolduğu gözlenmiştir); e pikleri 1.79-1.78 ppm [6H, $(CH_3)_2$]; d pikleri 3.53-3.50 ppm [2H, (CH_2)]; c pikleri 4.14-4.16 ppm [2H, (CH_2)]; b pikleri 4.38-4.49 ppm [2H, (CH_2)]; a pikleri 4.90-4.94 ppm [H, (CH)] de gözlenebilmektedir.



Şekil 4.2. Üç fonksiyonlu başlatıcı (2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat] ^{1}H-NMR spektrumu.

4.2 Yıldız PCL Makrobaşlatıcı Sentezi

Üç fonksiyonlu (2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat] **(6)** bileşiği başlatıcı olarak ε-kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonunda (ROP) kullanılmıştır. Bu reaksiyonda kataliz olarak toluen ile hazırlanmış $Sn(Oct)_2$ stok çözeltisi kullanılarak 110 ^{0}C' de gerçekleştirilmiştir. Ele geçen polimer beyaz toz şeklindedir.

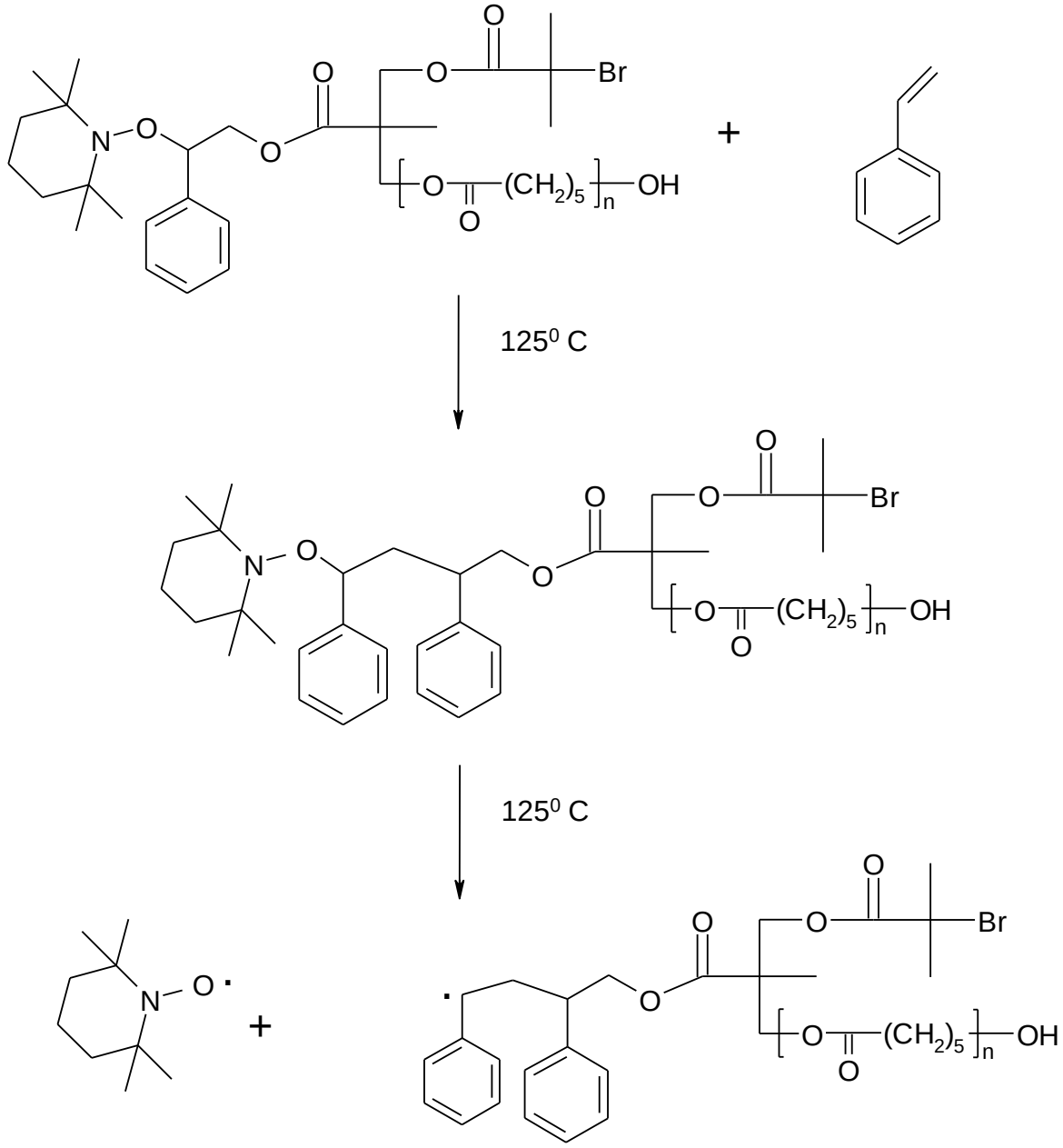


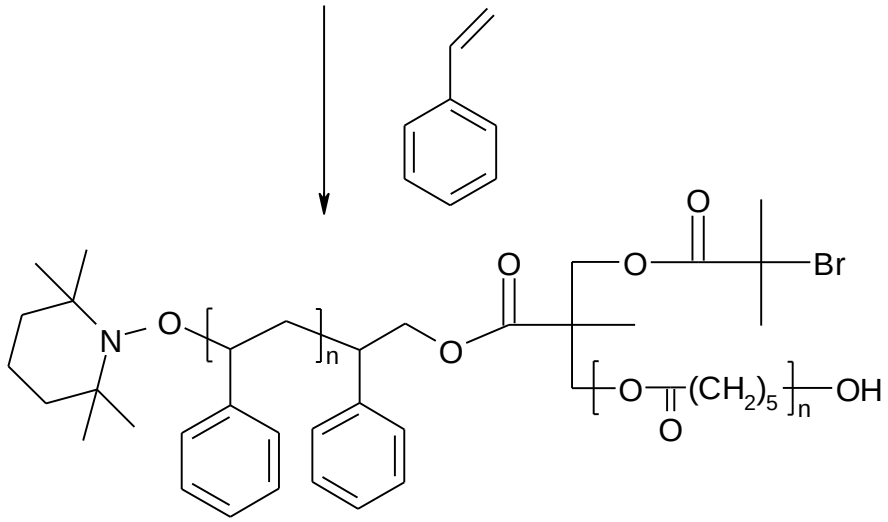
Şekil 4.3. ε-kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonunun (ROP) sistematik gösterimi.

Deneysel molekül ağırlıkları GPC ile hesaplanmıştır. Bu molekül ağırlıkları $M_{n,theo}=[M]_0 / [I]_0$ x dönüşüm% x $M_{w\ (\varepsilon\text{-CL})}$+ $M_{w(başlatıcı)}$ formülü ile hesaplanan teorik molekül ağırlığı ile uyumludur.

4.3 Yıldız Blok Kopolimerlerin ROP-SFRP Yoluyla Sentezi

St ve ε-CL segmentlerini içeren yıldız diblok kopolimerlerin sentezi, PCL makrobaşlatıcı kullanılarak stirenin SFRP metoduyla 125 ^{0}C'de polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Yıldız PCL-PSt diblok kopolimerlerin sentezi şekil 4.4'de gösterilmiştir.



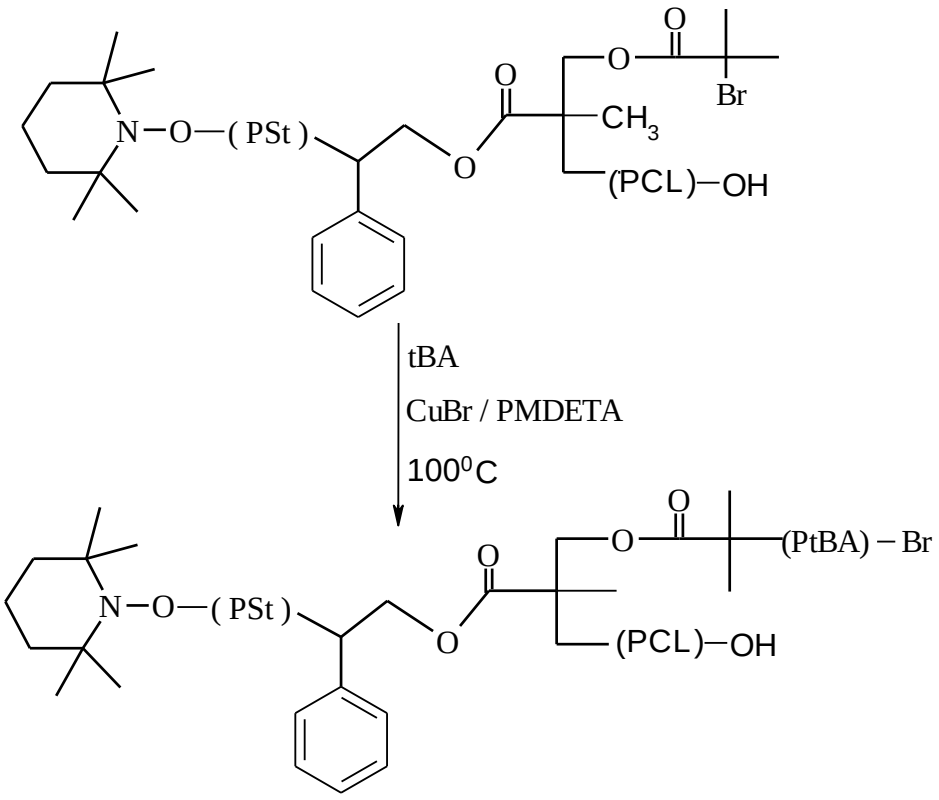


Şekil 4.4. PCL makro başlatıcı kullanılarak poli(St-b-CL) diblok kopolimer sentezi.

Deneysel molekül ağırlıkları GPC ile hesaplanmıştır. Bu molekül ağırlıkları $M_{n,theo}=[M]_0 / [I]_0$ x dönüşüm% x $M_{w\,(St)}$+ $M_{w(makrobaşlatıcı)}$ formülü ile hesaplanır.

4.4 Yıldız Blok Kopolimerlerin ROP-SFRP-ATRP Yoluyla Sentezi

CL ,St, *t*BA segmentleri içeren farklı kollu yıldız triblok kopolimerlerin sentezi poli(CL-b-St) diblok kopolimerleri makrobaşlatıcı olarak kullanılmasıyla ,tBA'ın CuBr/PMDETA katalizliğinde ATRP metoduyla 100 ^{0}C'de gerçekleştirilmiştir. Yıldız PCL-PSt-PtBA triblok kopolimerlerin sentezi aşağıdaki Şekil 4.5.'da gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Poli(CL-b-St)diblok makro başlatıcı kulanılarak poli(CL-b-St-b-tBA) triblok kopolimer sentezi.

Deneysel molekül ağırlıkları GPC ile hesaplanmıştır. Bu molekül ağırlıkları $M_{n,theo}=[M]_0 / [I]_0$ x dönüşüm% x $M_{w\ (t\text{-BA})}$+ $M_{w\ (\text{diblok makrobaşlatıcı})}$ formülü ile hesaplanır.

Sonuçlar ve diğer şartlar verilen tablolarda gösterilmektedir.GPC'den hesaplanan molekül ağırlığı her durumda teorik molekül ağırlığı ve ^{1}H-NMR'dan elde edilen molekül ağırlığı ile uyumlu değildir; fakat teorik ve NMR'dan hesaplanan molekül ağırlıkları birbirleriyle çok iyi uyuşur.

Şekil 4.6 ve 4.7.'de gösterilen GPC pikleri, diblok ve triblok yapılarının makro başlatıcıya göre daha büyük molekül ağırlıklı alana doğru kaydığını göstermektedir. Bu kayma makrobaşlatıcının fonksiyonel uç gruplarının etkinliğini koruduğunu kanıtlar. Blok yapıların GPC piklerinde gözlenemeyen makrobaşlatıcıya ait pik olmayışı tüm makrobaşlatıcının harcandığını ve dönüşümün tam olduğunu gösterir. Ayrıca *t*-BA monomeri polimerleştirilmesiyle ele geçen polimerin Tg değerini daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.1 ROP metoduyla PCL makrobaşlatıcıların ve yıldız diblok copolimerlerin SFRP yoluyla sentezi.

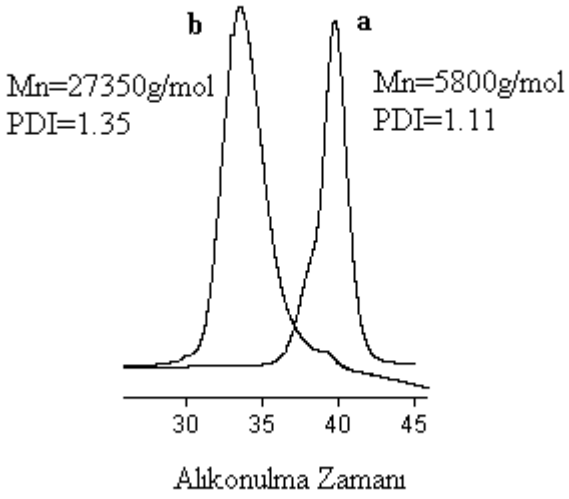
No	Monomer	[M]o mol.L^{-1}	[M]o/[I]o	Başlatıcı	Zaman (dak.)	Dönüşüm (%)	$M_{n,teo}$	$M_{n,GPC}$	$M_{n,HNMR}$	PDI
PI[a]	ε-CL	9.43	40	**1**	2460	65	3500	3900	5800	1.11
PII[b]	St	8.72	600	PI	1080	30	24550	38800	27350	1.35
PIII[b]	St	8.72	600	PI	1710	45	33900	46800	29550	1.35
PIV[b]	St	8.72	600	PI	6000	32	25800	39150	25400	1.45
PV[b]	St	8.72	250	PI	1100	75	25350	41500	40700	1.36

a) Polimerizasyon 110 ^{0}C'de gerçekleştirilmiştir.
b) Polimerizasyon 125 ^{0}C'de gerçekleştirilmiştir.

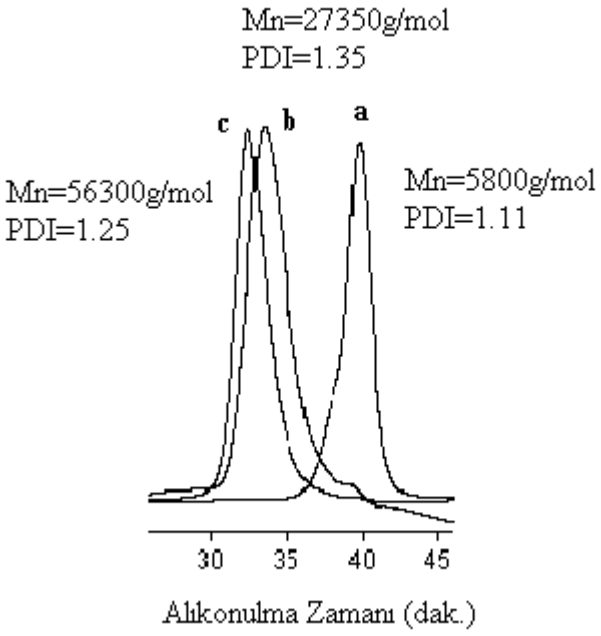
Tablo 4.2. Yıldız triblok kopolimerlerin RPO-SFRP-ATRP metoduyla sentezi.

No	Monomer	[M]o mol.L^{-1}	[M]o/[I]o	Başlatıcı	Zaman (dak.)	Dönüşüm (%)	$M_{n,theo}$	$M_{n,GPC}$	$M_{n,HNMR}$	PDI
PVI[c]	t-BA	6.82	900	PII	100	15	44700	61400	56300	1.25
PVII[c]	t-BA	3.41	575	PIII	150	37	56800	64900	60900	1.43
PVIII[c]	t-BA	6.82	900	PII	180	35	67700	70900	67300	1.37
PIX[c]	t-BA	6.82	1000	PIV	300	5	31800	46000	40400	1.37
PX[c]	t-BA	6.82	4000	PVIII	1560	2	77600	79250	79100	1.50
PXI[c]	t-BA	3.41	1000	PVII	240	30	99400	68500	86500	1.45
PXII[c]	t-BA	6.82	1500	PV	1465	31	100300	64800	72150	1.30

c) $[I]_0$: $[PMDETA]_0$:$[CuBr]_0$ =1:1:1, Polimerizasyon 100 ^{0}C'de gerçekleştirilmiştir.
PVII ve PXI'de monomer ile aynı miktarda DMF çözücüsü kullanılmıştır.

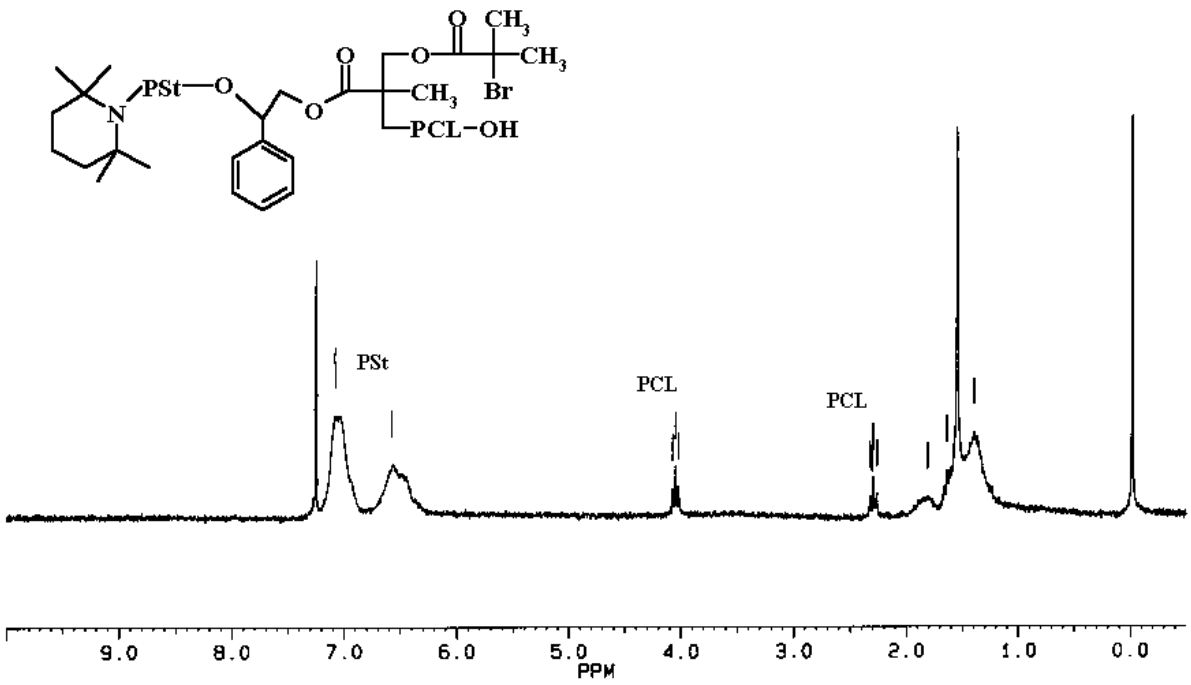


Şekil.4.6. (a) PCL (PI) homopolimeri (b) poli(CL-b-St) (PII) kopolimerin GPC pikleri.



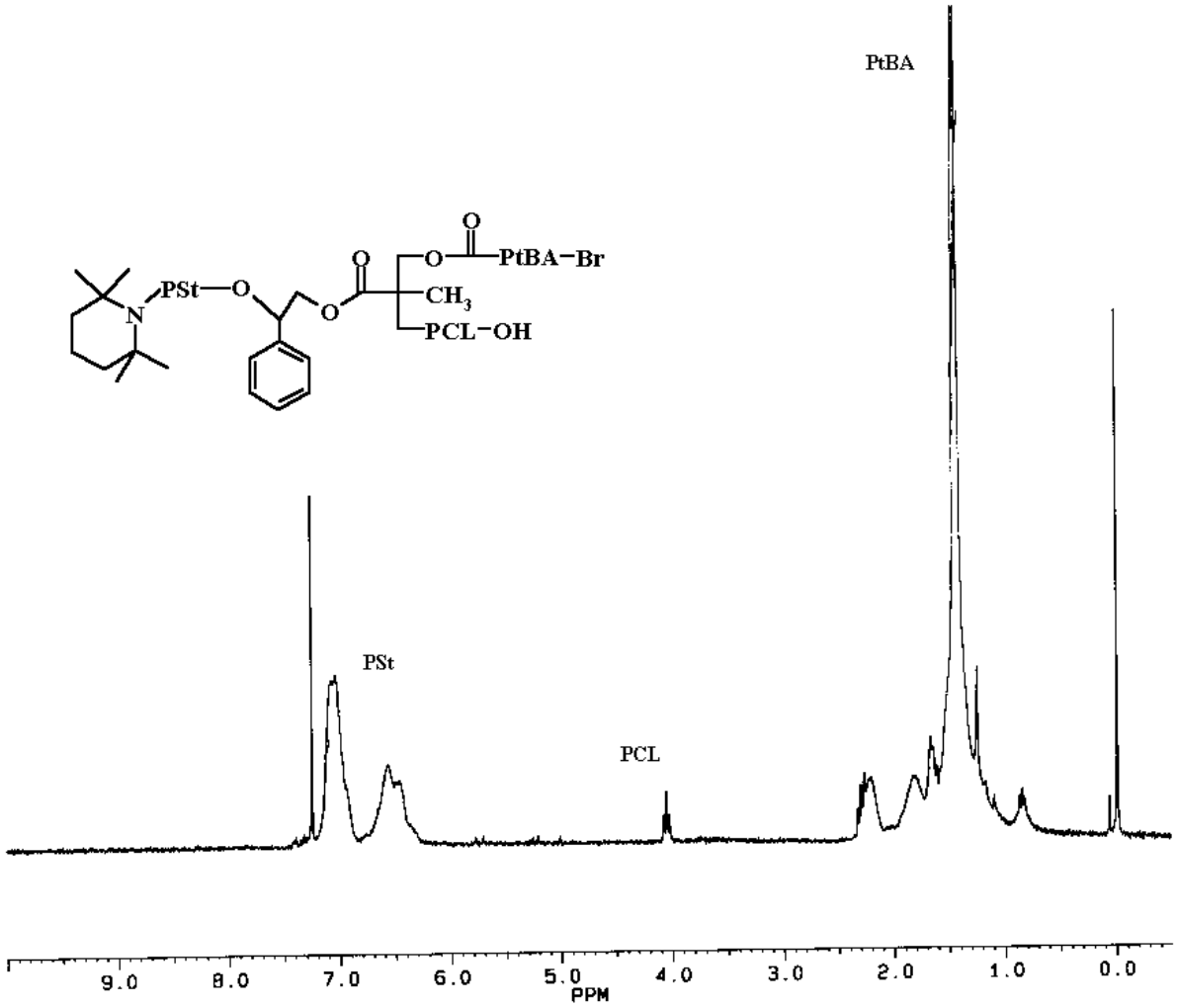
Şekil 4.7. (a) PCL(PI) homopolimeri, (b) poli(CL-b-St) (PII) kopolimeri ,(c) poli(CL-b-St-b-tBA) (PVI) kopolimerinin GPC pikleri.

Diblok kopolimerlerin molekül ağırlığı ve kompozisyonu ^{1}H-NMR ölçümlerinden bulunmuştur (Şekil 4.8). Poli(CL-b-St) blok kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumundan PSt ve PCL segmentlerin'e ait karakteristik ana pikler gözükmektedir. PSt'e ait aromatik protonlar 6.5-7.2 ppm aralığında, PCL' a ait [$(CH)_2$] protonlarının 4.27-4.21 ppm aralığındaki piklerin integrallerinden molekül ağırlığı hesaplanabilir.



Şekil 4.8. Yıldız PCL-PSt diblok kopolimerin ^{1}H-NMR spektrumu.

Benzer şekilde triblok kopolimerlerin molekül ağırlığı ve kompozisyonu ^{1}H-NMR ölçümlerinden bulunmuştur (Şekil 4.9). Poli(CL-b-St-b-tBA) blok kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumundan PSt , PCL ve PtBA segmentlerin'e ait karakteristik ana pikler gözükmektedir. PSt'e ait aromatik protonlar 6.5-7.2 ppm aralığında, PCL' a ait [$(CH)_2$] protonlarının 4.27-4.21 ppm ya da 2.3-2.2 ppm aralığındaki ve PtBA'a ait [$C(CH_3)_3$] protonları 1.41 ppm aralığındaki piklerin integrallerinden molekül ağırlığı hesaplanabilir.



Şekil 4.9. Yıldız PCL-PSt-PtBA triblok kopolimerin ^{1}H-NMR spektrumu.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada , (2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat] (**6**) üç fonksiyonlu başlatıcı sentezlenmiştir. Sırasıyla ROP-SFRP-ATRP yöntemleri kullanılarak; farklı kollu yıldız blok kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılmıştır.

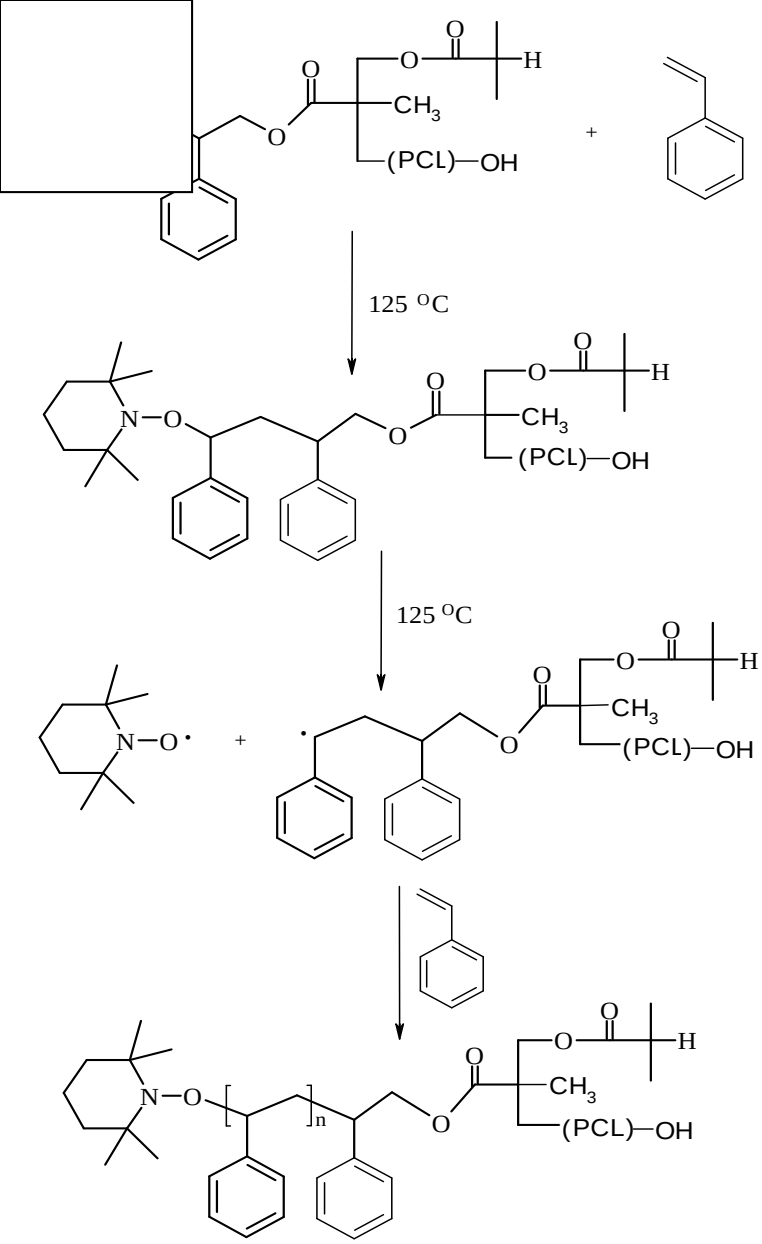
Yapılan deneyler halka açılması polimerizasyonu (ROP) ilk yöntem olarak kullanılması en iyi sonucu vermiştir. ε-kaprolakton monomerinin polimerizasyonunda ortamdaki nemin çok büyük önemi vardır; ε-kaprolakton –OH fonksiyonalitesi bulunan herhangi bir bileşiği başlatıcı olarak kullanıp polimerizasyonunu gerçekleştirebilir. Buna ek olarak $[M]_0/[I]_0$ oranın düşük tutulması, gerçekleşmesi olası olan transesterifikasyon reaksiyonlarını minimuma indirger.

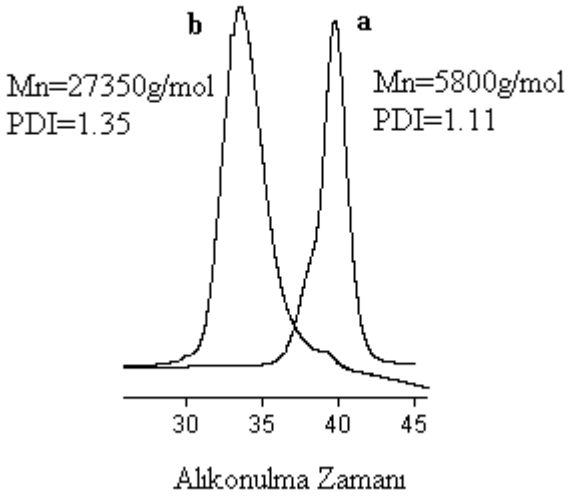
Bizim çalışmamızda yıldız blok kopolimerlerin sentezinde ROP-SFRP-ATRP sırası en iyi yöntem olarak bulunmuştur; çünkü ATRP' nin SFRP' den önce uygulanması makrobaşlatıcının ucundan TEMPO fonksiyonalitesinin kaybına neden olabilir.

Karakterizasyon sonucunda yıldız blok kopolimerlerin teorik olarak hesaplanan molekül ağırlıkları ile ^{1}H-NMR'dan bulunan molekül ağırlığı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. GPC analizleri yıldız blok kopolimerlerin molekül ağırlık dağılımının düşük olduğunu (PDI<1.5) göstermektedir.

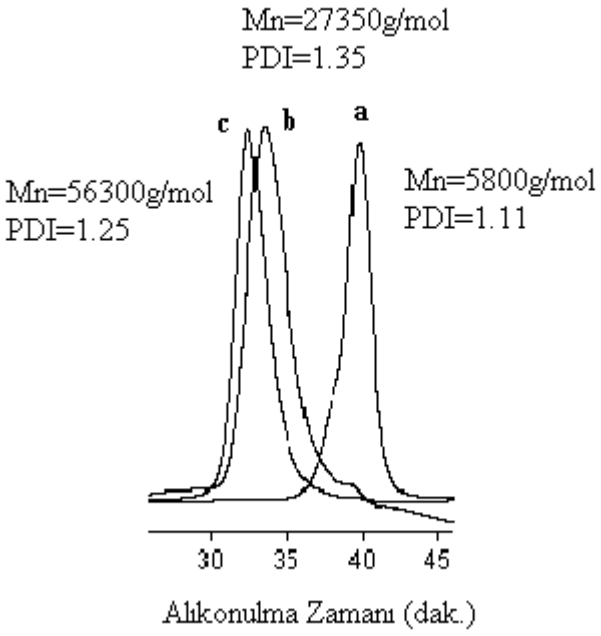
Kontrollü/ "yaşayan" polimerizasyon tekniklerinin birbirini izleyen sırada kullanılması ile farklı kompozisyonlara, farklı topolojiye ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip farklı kollu yıldız tipli polimerler elde edilebilmektedir. Bu karmaşık yapıların kontrollü/ "yaşayan" polimerizasyonların tek başlarına uygulanması ile elde edilemeyeceği ortadır.

No	Monomer	[M]o mol.L-1	[M]o/[I]o	Başlatıcı	Zaman (min.)	Sıcaklık (oC)	Dönüşüm (%)	Mntheo	MnGPC	M
TE92	t-BA	6.82	900	TE60	100	100	15	44700	61400	
TE99	t-BA	3.41	575	TE64	150	100	37	56800	64900	
TE112	t-BA	6.82	900	TE60	180	100	35	67700	70900	
TE114	t-BA	6.82	1000	TE109	300	100	5	31800	46000	
TE115	t-BA	6.82	4000	TE112	1560	100	2	77600	79250	
TE116	t-BA	3.41	1000	TE99	240	100	30	99400	68500	
TE117	t-BA	6.82	1500	TE93	1465	100	31	100300	64800	
TE118	t-BA	6.82	2000	TE92	180	100	23	115250	74500	


125 °C
125 °C

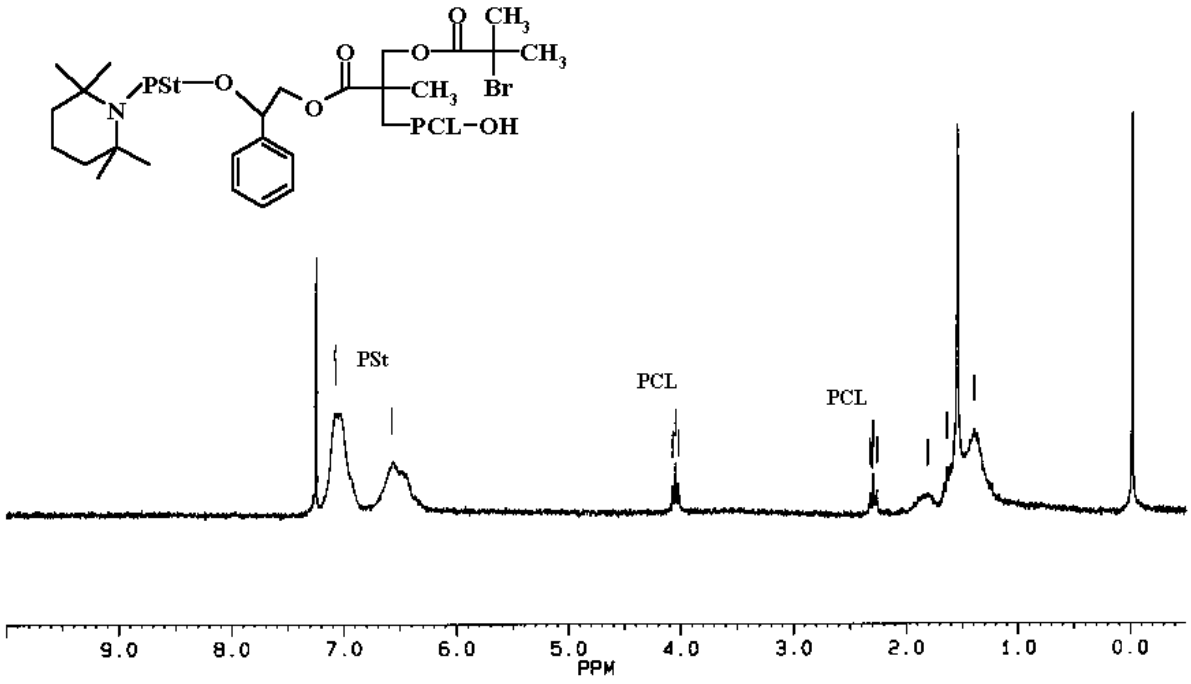


Şekil.4.6. (a) PCL (PI) homopolimeri (b) poli(CL-b-St) (PII) kopolimerin GPC pikleri.



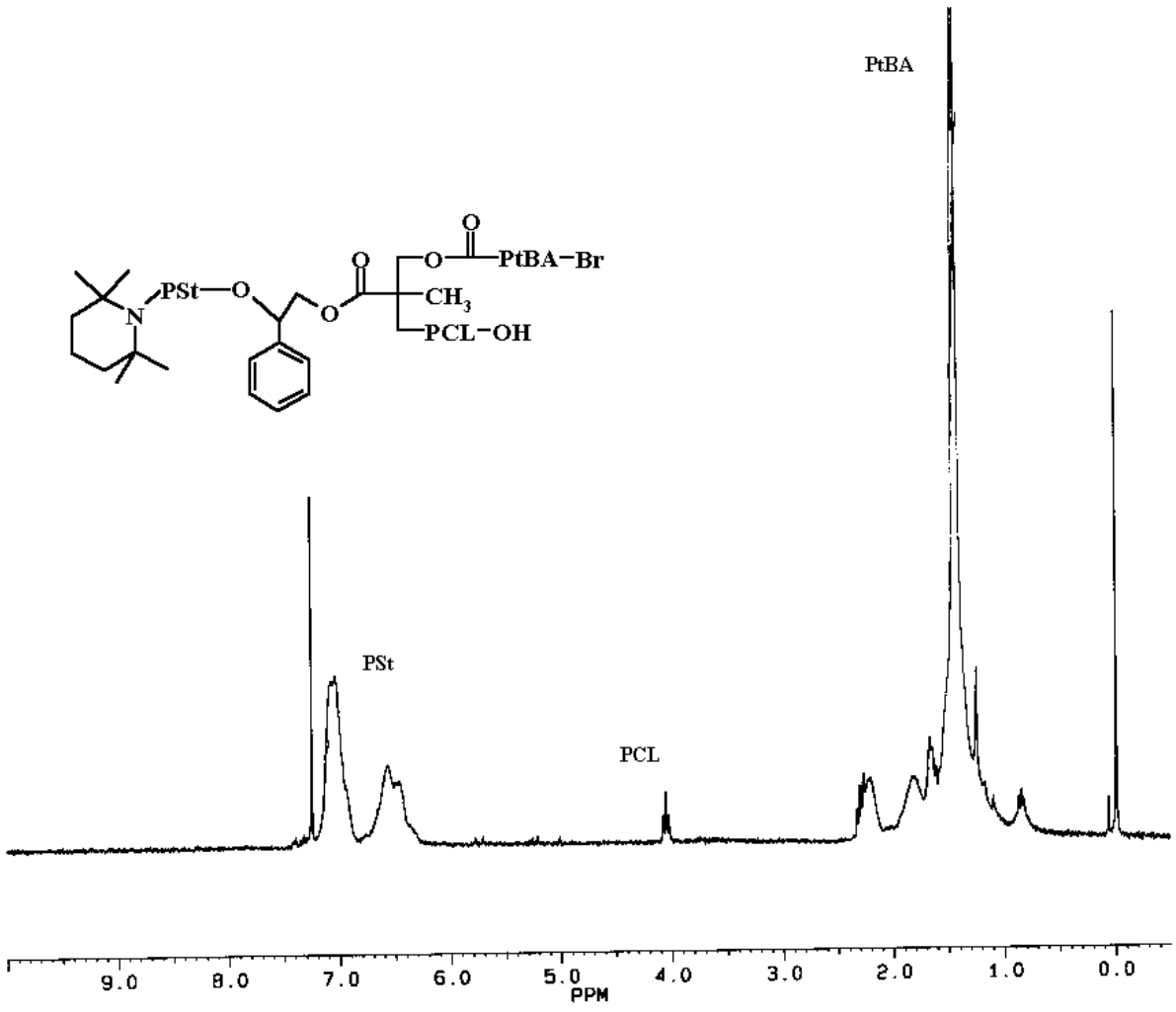
Şekil 4.7. (a) PCL(PI) homopolimeri, (b) poli(CL-b-St) (PII) kopolimeri ,(c) poli(CL-b-St-b-tBA) (PVI) kopolimerinin GPC pikleri.

Diblok kopolimerlerin molekül ağırlığı ve kompozisyonu ^{1}H-NMR ölçümlerinden bulunmuştur (Şekil 4.8). Poli(CL-b-St) blok kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumundan PSt ve PCL segmentlerin'e ait karakteristik ana pikler gözükmektedir. PSt'e ait aromatik protonlar 6.5-7.2 ppm aralığında, PCL' a ait [$(CH)_2$] protonlarının 4.07-4.01 ppm aralığındaki piklerin integrallerinden molekül ağırlığı hesaplanabilir.



Şekil 4.8. Yıldız PCL-PSt diblok kopolimerin ^{1}H-NMR spektrumu.

Benzer şekilde triblok kopolimerlerin molekül ağırlığı ve kompozisyonu ^{1}H-NMR ölçümlerinden bulunmuştur (Şekil 4.9). Poli(CL-b-St-b-tBA) blok kopolimerinin ^{1}H-NMR spektrumundan PSt , PCL ve PtBA segmentlerin'e ait karakteristik ana pikler gözükmektedir. PSt'e ait aromatik protonlar 6.5-7.2 ppm aralığında, PCL' a ait [$(CH)_2$] protonlarının 4.07-4.01 ppm ya da 2.3-2.2 ppm aralığındaki ve PtBA'a ait [$C(CH_3)_3$] protonları 1.41 ppm aralığındaki piklerin integrallerinden molekül ağırlığı hesaplanabilir.



Şekil 4.9. Yıldız PCL-PSt-PtBA triblok kopolimerin ^{1}H-NMR spektrumu.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada , (2-fenil-2[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)oksi]etil-3-[(2-bromo-2-metil propanoil)oksi]-2-(hidroksimetil)-2-metil propanoat] (**6**) üç fonksiyonlu başlatıcı sentezlenmiştir. Sırasıyla ROP-SFRP-ATRP yöntemleri kullanılarak; farklı kollu yıldız blok kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Yapılan deneyler halka açılması polimerizasyonu (ROP) ilk yöntem olarak kullanılması en iyi sonucu vermiştir. ε-kaprolakton monomerinin polimerizasyonunda ortamdaki nemin çok büyük önemi vardır; ε-kaprolakton –OH fonksiyonalitesi bulunan herhangi bir bileşiği başlatıcı olarak kullanıp polimerizasyonunu gerçekleştirebilir. Buna ek olarak $[M]_0/[I]_0$ oranın düşük tutulması, gerçekleşmesi olası olan transesterifikasyon reaksiyonlarını minimuma indirger.

Bizim çalışmamızda yıldız blok kopolimerlerin sentezinde ROP-SFRP-ATRP sırası en iyi yöntem olarak bulunmuştur; çünkü ATRP' nin SFRP' den önce uygulanması makrobaşlatıcının ucundan TEMPO fonksiyonalitesinin kaybına neden olabilir.

Karakterizasyon sonucunda yıldız blok kopolimerlerin teorik olarak hesaplanan molekül ağırlıkları ile ^{1}H-NMR'dan bulunan molekül ağırlığı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. GPC analizleri yıldız blok kopolimerlerin molekül ağırlık dağılımının düşük olduğunu (PDI<1.5) göstermektedir.

Kontrollü/ "yaşayan" polimerizasyon tekniklerinin birbirini izleyen sırada kullanılması ile farklı kompozisyonlara, farklı topolojiye ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip farklı kollu yıldız tipli polimerler elde edilebilmektedir. Bu karmaşık yapıların kontrollü/ "yaşayan" polimerizasyonların tek başlarına uygulanması ile elde edilemeyeceği ortadır.

Tablo 4.1 ROP metoduyla PCL makrobaşlatıcıların ve yıldız diblok copolimerlerin SFRP yoluyla sentezi

No	Monomer	[M]o mol.L^{-1}	[M]o/[I]o	Başlatıcı	Zaman (dak.)	Dönüşüm (%)	$M_{n,teo}$[c]	$M_{n,GPC}$[d]	$M_{n,HNMR}$	PDI
PI[a]	ε-CL	9.43	40	**1**	2460	65	3500	3900	5800	1.11
PII[b]	St	8.72	600	PI	1080	30	24550	38800	27350	1.35
PIII[b]	St	8.72	600	PI	1710	45	33900	46800	29550	1.35
PIV[b]	St	8.72	600	PI	6000	32	25800	39150	25400	1.45
PV[b]	St	8.72	250	PI	1100	75	25350	41500	40700	1.36

a) Polimerizasyon 110 ^{0}C'de gerçekleştirilmiştir.

b) Polimerizasyon 125 ^{0}C'de gerçekleştirilmiştir.

c) $M_{n,theo(CL)}=[M]_0 / [I]_0$ x dönüşüm% x $M_{w\ (\varepsilon\text{-CL})}$ + $M_{w(başlatıcı)}$

$M_{n,theo(St)}=[M]_0 / [I]_0$ x dönüşüm% x $M_{w\ (St)}$ + $M_{w(makrobaşlatıcı)}$

$M_{n,\ NMR}$ = Poli(CL) molekül ağırlığı hesaplanması 4.2 ppm civarında çıkan CH_2 protonlarından; poli(CL-b-St) diblok kopolimerinin hesaplanmasında ise St'nin 6.5-7 ppm civarında çıkan fenil grubuna ait beş proton kullanılır.

d) $M_{n,GPC}$=Poli(CL) ve poli(CL-b-St) polimerlerinde stiren standartları kullanılarak ölçüm yapılmıştır. PCL polimerinin molekül ağırlığının hesaplanmasında PSt standartlarına göre aşağıdaki dönüşüm formülü kullanılır.

$Mn_{\ PCL} = (Mn_{\ PSt})^{1.073}$ x 0.259

Tablo 4.2. Yıldız triblok kopolimerlerin RPO-SFRP-ATRP metoduyla sentezi.

No	Monomer	[M]o mol.L^{-1}	[M]o/[I]o	Başlatıcı	Zaman (dak.)	Dönüşüm (%)	$M_{n,theo}$[e]	$M_{n,GPC}$[f]	$M_{n,HNMR}$	PDI
PVI[d]	t-BA	6.82	900	PII	100	15	44700	61400	56300	1.25
PVII[d]	t-BA	3.41	575	PIII	150	37	56800	64900	60900	1.43
PVIII[d]	t-BA	6.82	900	PII	180	35	67700	70900	67300	1.37
PIX[d]	t-BA	6.82	1000	PIV	300	5	31800	46000	40400	1.37
PX[d]	t-BA	6.82	4000	PVIII	1560	2	77600	79250	79100	1.50
PXI[d]	t-BA	3.41	1000	PVII	240	30	99400	68500	86500	1.45
PXII[d]	t-BA	6.82	1500	PV	1465	31	100300	64800	72150	1.30

d) $[I]_0$: $[PMDETA]_0$:$[CuBr]_0$ =1:1:1, Polimerizasyon 100 ^{0}C'de gerçekleştirilmiştir.
PVII ve PXI'de monomer ile aynı miktarda DMF çözücüsü kullanılmıştır.

e)$M_{n,theo(t\text{-}BA)}=[M]_0 / [I]_0$ x dönüşüm% x $M_{w\ (t\text{-}BA)}$+ $M_{w(makrobaşlatıcı)}$

f)$M_{n,\ NMR}$ =Poli(*t*-BA) polimerinin ^{1}H-NMR hesabında *t*-BA'a ait 1.4 ppm civarında çıkan $-C(CH_3)_3$ dokuz proton kullanılır.

KAYNAKLAR

[1] **Cloutet, E., Fillaut, J., Astruc, D., and Gnanou, Y.,** 1996. *Macromolecules,* **31**, 6748.

[2] **Francis, R., Lepoittevin, B., Taton, D., Gnanou, Y.,** 2002. Polymer Prep., **43(2),** 32.

[3] **Matyjaszewski, K., Miller, P. J., Pyun J., Kickelbick, G., and Diamanti, S.,** 1999. *Macromolecules,* **32,** 6526.

[4] **Angot, S., Murthy, K., S., Taton, D., and Gnanou, Y.,** 2000. Macromolecules, **33,** 7261.

[5] **Heise, A., Trollsas, M., Magbitang, T., Hedrick, J. L., Frank, C. W.,and Miller, R. D.,** 2001. *Macromolecules,* **34,** 2798

[6] **Moad, G; Solomon, D.H;** 1995, The Chemistry of Free Radical Polymerization, Pergamon Pres, Oxford.

[7] **Solomon, J.C;** 1996. Polimeric Materials Encyclopedia, CRN Pres, Massachusetts,V4

[8] **Malmstrom, E.E; Hawker, J.C;** 1998, *Macromol. Chem. Phys*; **199,** 923

[9] **Matyjaszewski,K;** 1996, Controlled radical polimerization, *Current Opinion in Solid State & Materials Science,* **1**, 769-776

[10] **Matyjaszewski,K;** 1995, Fundamentals and practical aspects of " Living" radical polymerization, Macromol. Eng; (Ed, Mishara, M.K.); Plenum Pres, New York, Part **2**,11

[11] **Solomon DH; Waverly G; Rizzardo E; Hill W; Cacioli P;**1986, *US Pat;***4** 581 429

[12] **Fischer, H;** 2001,the persistent radical effect: A principle for selective radical reactions and living radical polimerization, *Chem. Rev;* **101**, 3581-3610

[13] **Maclead PJ; Veregin, R.P.N; Odell PG; Georges MK;** 1997, Stable free radical polimerization of styrene-controlling the process with low nitroxide, *Macromolecules,* **30**, 2207

[14] **Matyjaszewski, K;** 1997, Am. Chem. Soc.Polym. Preprints, **38** (1),736

[15] **Greszta, D; Matyjaszewski, K;** 1997, Am. Chem. Soc. Polym. Preprints, **38** (1), 709

[16] **Matyjaszewski, K; Jon-Lung Wang,** 1998, *Macromolecules,* **31**

[17] **Wang J S; Matyjaszewski, K;** 1995, Controlled /Living radical polimerization. Halojen atom transfer radical polimerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process, *Macromolecules,* **28**, 7901

[18] **Percec V; Barboiu B;** 1995 Living radical polimerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and $Cu^{I}(bpy)_{n}Cl$; *Macromolecules* , **28** 7970

[19] **Matyjaszewski, K;** 1997, Controlled radical polimerization, J. Am. chem. Soc; Washington DC, chap. **16**; 258

[20] **Paik H; Matyjaszewski, K;** 1996, Kinetic studies of atom transfer radical polimerization of methyl metacrylate , Abstract of papers the Am. Chem. Soc; **212**,92

[21] **Jo S.M; Paik H; Matyjaszewski, K;** 1997, Polyacrylonitrile with low polidispersities by atom transfer radical polimerization, Abstract of papers the Am. Chem. Soc; **213**,320

[22] **Davis K; O'Malley J; Paik HJ; Matyjaszewski, K;** 1997, Effect of the counter anion in atom transfer radical polimerization using alkyl halide initiators , Abstract of papers of the Am. Chem. Soc; **213** 320

[23] **Wang J.S; Matyjaszewski, K** 1995,Controlled/ Living Radical Polimerization. Atom Transfer Radical Polimerization in the presence of transition-metal complex, *J. Am. Chem. Soc.;* **117**, 5614

[24] **Xia J; Matyjaszewski, K;** 1997, Controlled/ Living Radical Polimerization. Atom Transfer Radical Polimerization Using Multidentade Amine Ligand, *Macromolecules,***30**, 7697

[25] **G. Odian** , 1991, Principle Of Polimerization, 3rd Edition , Wiley, New York

[26] **Angot, S; Taton, D; Hızal, G; Murthy, K.S; Gnanou, Y;** 1999, Stars and star-blok copolymers of precise functionality by ATRP,*ACS poly.prep*; Volume 40, **2**,348

[27] **Matyjaszewski, K;** 1996 Current Opinion in Solid State& Materials Science 1, 769-776

[28] **Mecerreyes, D., Jerome, R., Dubois, P**., 1999. *Advances in Polymer Science,* V147

[29] **Yamashita, Y., Mcgrath, J.E.,** (eds) 1981. Anionic polymerization: kinetics, mechanism and synthesis, ACS Symposium Series 66:199

[30] **Lundberg, R.D., Cox EF,** 1969. Ring opening polymerization. Marcel Dekker, New York, London, chap 6, p 266

[31] **Nijenhuis, A.J., Grijpma, D.W., Pennings, A.J**., 1992. *Macromolecules,* 25, 6419-6424

[32] **Burchard, W.,** 1998. Adv. Polym. Sci., **143**.

[33] **Xia, J., Zhang, X., and Matyjaszewski, K.,** 1999. *Macromolecules,* **32,** 4482.

[34] **Long, T. E., and Pasquale, A. J.,** 2001. J. Polym. Sci.; Part A : Polym. Chem. **39,** 216.

[35] **Tsoukatos, T., Pipas, S., and Hadjichristidis, N.,** 2001. J. Polym. Sci.; Part A : Polym. Chem. **39,** 320.

[36] **Wu, X., and Fraser, C. L.,** 2000. *Macromolecules,* **33,** 4053.

[37] **Hawker, C. J.,** 1995. Angev. Chem. Int. Ed. Engl. **34,** 1456.

[38] **Robin, S., Guerret, O., and Couturier, J. L., Gnanou, Y.,** 2002. *Macromolecules,* **35,** 2481.

[39] **Angot, S., Murthy, K., S., Taton, D., and Gnanou, Y.,** 1998. *Macromolecules,* **31,** 7218.

[40] **Hizal, G., Angot, S., Murthy, K., S., Taton, D., and Gnanou, Y.,** 1999. Polymer Prep., **40 (2),** 348.

[41] **Ueda, J., Kamigaito, M., and Sawamoto, M.,** 1998. *Macromolecules,* **31,** 6762.

[42] **Heise, A., Hedrick, J. L., Tröllsas, M., Miller, R. D.,** 1999. *Macromolecules,* **32,** 231.

[43] **Matyjaszevski, K., Miller, P. J., Pyun, J., Kickelbick, G., and Diamanti, S.,** 1999. *Macromolecules,* **32,** 6526.

[44] Heise, A., Hedrick, J. L., Franck, C., Miller, R. D., 1999. J. Am. Chem. Soc., 121, 8647

[45] **Kobatake, S., Harwood, H. J., and Quirk, R. P.,** 1997. *Macromolecules,* **30,** 4832.

[46] **Trollsas M; Hedrick J.L;** 1998, *Macromolecules,* **31**, 2756-2763

[47] **Glauser T; Stancik C.M; Möller M; Voytek S; Gast A.P; Hedrick J.L;** 2002, *Macromolecules,***35**, 5774-5781

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul'da doğdu. Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2002 yılında mezun oldu ve İstanbul Teknik Üniversitesi Organik Kimya Bölümü Kimyagerlik Programı'na yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi.