

**2-Fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi] etil 2-metakrilat
MONOMERİNİN SENTEZİ VE YAŞAYAN POLİMERİZASYON
YÖNTEMLERİ İLE AŞI BLOK KOPOLİMERLERİNİN ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Şebnem İNCEOĞLU

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimyagerlik

MAYIS 2002

**2-Fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi) etil 2-metakrilat
MONOMERİNİN SENTEZİ VE YAŞAYAN POLİMERİZASYON
YÖNTEMLERİ İLE AŞI BLOK KOPOLİMERLERİNİN ELDESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Şebnem İNCEOĞLU
(509991404)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002

Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Mayıs 2002

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ümit TUNCA
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Gürkan HIZAL
Yrd.Doç. Haluk ÖZBEK**

MAYIS 2002

ÖNSÖZ

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

Öncelikle, tez çalışmam süresince aktarmış oldukları birikimler, göstermiş oldukları yakın ilgi ve desteklerinden dolayı beni en iyi şekilde yetiştiren tez danışmanlarım sayın Prof. Dr. Ümit TUNCA ve sayın Prof. Dr. Gürkan HIZAL 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Prof. Dr.Yusuf Yağcı'ya gösterdiği yakın ilgi ve desteğinin yanı sıra değerli önerilerinden dolayı çok teşekkür ediyorum.

Araştırmalarım sırasında, her zaman yanımda olduğunu hissettiren sevgili arkadaşım, araştırma görevlisi Bekir KARLIĞA 'ya göstermiş olduğu ilgi ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ediyorum.

Laboratuar çalışmalarımda her zaman desteğini gördüğüm Recep UÇAN'a arkadaşlığından ve tüm yardımlarından dolayı teşekkür ediyorum. Birlikte çalışma fırsatı bulduğum diğer tüm laboratuar arkadaşlarıma da ayrıca teşekkür ediyorum.

Son olarak, bana yalnız olmadığımı hissettiren aileme göstermiş oldukları anlayış, sevgi ve tüm desteklerinden ötürü teşekkürü borç bilirim.

Mayıs 2002

Şebnem İncoğlu

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	3
2.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonun Mekanizması	3
2.2. Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonlar	9
2.2.1. Başlatıcı sistemleri	14
2.2.2. Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon	16
2.2.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu	23
2.2.3.1 ATRP'nin Kinetik ve Mekanizması	25
2.2.3.2 ATRP'de Bileşenlerin Roller ve Reaksiyon Koşulları	27
2.3. Kopolimerler	32
2.3.1. Aşı kopolimerleri	34
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
3.1. Kullanılan Kimyasallar	41
3.1.1. Monomerler	41
3.1.2. Çözücüler ve Ligandlar	41
3.1.3. 2-fenil-2-[2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksi]-1-etanol (1) sentezi	41
3.2. 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksi)etil 2-bromopropanoat, (2) sentezi	41
3.3. 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksi)etil 2-metakrilat, (3), sentezi	42
3.4. Yan zincirlerinde TEMPO grubu taşıyan poli(metilmetakrilat) kopolimerlerin sentezi	42
3.5. Aşı blok kopolimerlerin sentezi	43
3.6. Kullanılan Kromotografik ve Spektroskopik Cihazlar	43

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	45
4.1 Başlatıcı ve Monomer Sentezi	45
4.1.1 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksi)etil 2 -bromopropanoat, (2) sentezi	45
4.1.2 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksi)etil 2-metakrilat, (3), sentezi	47
4.2 Yan zincirlerinde TEMPO grubu taşıyan poli(metilmetakrilat) kopolimerlerin sentezi	50
4.3 Aşı blok kopolimerlerin sentezi	57
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	73
EK A	74
EK B	96

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. ATRP yöntemiyle sentez edilebilen polimerik yapılar.....	33
Tablo 4.1. Yan zincirlerinde TEMPO grubu taşıyan poli(metilmetakrilat) kopolimerlerin ATRP yoluyla sentezi.....	52
Tablo 4.2. Yan zincirlerinde ve zincir sonlarında TEMPO grubu taşıyan poli(metilmetakrilat) kopolimerlerin ATRP yoluyla sentezi.....	53
Tablo 4.3. Kararlı serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle I-IV no'lu kopolimerlerden aş blok kopolimerlerin sentezi.....	58
Tablo 4.4. Kararlı serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle V ve VI no'lu kopolimerlerden aş blok kopolimerlerin sentezi.....	59

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 2.1 Makromonomer tekniklerin şematik gösterimi (a) Fırça kopolimerlerinin homopolimerizasyonu. (b) Graft kopolimerin ko-monomer ile kopolimerizasyonu.....	34
Şekil 2.2 Çeşitli polimakromonomerlerin şematik olarak gösterimi: (a)yıldız tipli (b) fırça tipli.....	35
Şekil 4.1 Başlatıcı, 2 , 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi) etil 2-bromopropanoatın ¹ H NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.2 Monomer, 3 , 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi) etil 2-metakrilatın ¹ H NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.3 Monomer, 3 , 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)etil 2- metakrilatın ¹³ C- NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.4 II no'lu kopolimerin ¹ H NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.5 IV no'lu kopolimerin, monomerin ve PMMA'ın UV spektrumu.....	56
Şekil 4.6 XVI no'lu blok kopolimerin ¹ H NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.7 a) PMMA kopolimer (III) ve b) aşı blok kopolimerinin(XIX) GPC gösterimi.....	62
Şekil 4.8 a) PMMA kopolimer (III) ve b) aşı blok kopolimerinin(XIX) GPC gösterimi.....	64
Şekil 4.9 I no'lu kopolimere ait IR spektrumu.....	65
Şekil 4.10 VII no'lu blok kopolimere ait IR spektrumu.....	65

SEMBOL LİSTESİ

M_n	: Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	: Polimerlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_w/ M_n	: Molekül ağırlık dağılımı
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
TEMPO	: 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi
St	: Stiren
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
λ	: Dalgaboyu
EtOH	: Etanol
Et₃N	: Trietilamin
M	: Monomer
CSA	: Kamfor sülfonik asit
Ac₂O	: Asetik anhidrit
BPO	: Dibenzoil peroksit
AIBN	: Azo izobutirilonitril
PMDETA	: <i>N,N,N',N'',N'''</i> -pentametildietilentriamin

2-Fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)-etil 2-metakrilat MONOMERİNİN SENTEZİ ve YAŞAYAN POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ ile AŞI BLOK KOPOLİMERLERİNİN ELDESİ

ÖZET

İyi tanımlanmış mimariye sahip polimerlerin tam kontrollü polimerizasyon yöntemleriyle eldesi polimer kimyasında gittikçe artan bir öneme sahiptir. 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 polimerizasyonun tek dezavantajı, zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarından dolayı makromolekülün yapısıyla birlikte fonksiyonallitesi ve molekül ağırlığı dağılımı değeri 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 molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/’yaşayan’ polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemleri içinde en etkili olanı kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) ve M_t^n /Amin ligand kompleks kataliz sistemli atom transfer radikal polimerizasyonudur (ATRP). SFRP kararlı serbest nitroksil radikalinin, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) kullanımına dayanmaktadır. Bu sistemde radikallerin TEMPO ile tersinir-ayırışma-sonlanma reaksiyonları vermesinin bir sonucu olarak polimerizasyon ortamında aktif radikal konsantrasyonunun minimumda kalması ve böylece kontrollü polimerizasyonun gerçekleştirilmesi mümkün olmaktadır. Yaşayan polimerizasyon teknikleri, makromonomer, makrobaşılatıcı, fonksiyonel polimerler, blok ve aşı kopolimerler ile yıldız tipli polimerler hazırlanmasına olanak sağlar.

Bu çalışmada, MMA ve 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)-etil 2-metakrilat komonomerinin, başlatıcı olarak etil-2-bromo isobutirat veya 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksi)etil 2-bromopropanoat seçilerek, CuCl/PMDETA kompleks kataliz sistemi kullanılarak atom transfer polimerizasyonu ile kopolimerlerinin sentezi ve bu kopolimerlerin stiren varlığında kararlı serbest radikal polimerizasyonu ile iyi tanımlanmış aşı blok kopolimerleri sentezi gerçekleştirilmiştir. Ölçümler ^1H NMR, GPC, UV ve IR cihazları ile yapılmış, sonuçların elde edilen teorik verilerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Zor deneysel koşullar gerektiren iyonik polimerizasyon veya makromer teknikleri ile elde edilen aşı kopolimerlere alternatif olarak, bizim çalışmamızda ATRP-SFRP yöntemlerinin ardışık kullanılarak, TEMPO fonksiyonallitesine sahip monomer varlığında, farklı yapılarda iyi tanımlanmış aşı blok kopolimerlerin çok daha basit deneysel koşullarda sentezlenebileceği gösterilmiştir.

SYNTHESIS of 2-phenyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxy)-ethyl 2-methacrylate and GRAFT BLOCK COPOLYMERS VIA LIVING POLYMERIZATIONS

SUMMARY

Accurate control of polymerization processes to give polymers with well-defined architecture is becoming an increasingly important aspect of polymer chemistry. The field of radical polymerization has exploded with the advent of controlled radical polymerization processes. Radical polymerization is a very important commercial process for preparing high molecular weight polymers. The only disadvantage of conventional radical polymerization is the poor control of macromolecular structures including end functionalities and polydispersities due to chain transfer and termination processes. Specifically, controlled architecture possesses some characteristics, which are molecular weight control, end group control, ability to form block copolymers, and a living nature. Recently, the controlled/'living' radical polymerizations have been utilized for the synthesis of well-defined, narrow polydispersity polymers. Among them stable free radical polymerization (SFRP) and M_i^n /Ligand catalyst mediated atom transfer radical polymerization (ATRP) are versatile methods for the controlled radical polymerizations. SFRP is based on the use of stable nitroxide free radicals, such as 2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-1-oxyl (TEMPO). In this system, the reversible termination-dissociation of the growing polymeric chain is the key step for reducing the overall concentration of the propagating radical chain end. In the absence of other reactions leading to initiation of new polymer chains (i.e., no reaction of the mediating radical with the vinylic monomer), the concentration of reactive chain ends is extremely low, minimizing irreversible termination reactions, such as combination or disproportionation. Macromers, macroinitiators, functional polymers, star-like polymers, block and graft copolymers can be synthesized with living polymerization techniques.

In the present work, several copolymers were prepared by ATRP of MMA ve 2-phenyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxy)-ethyl 2-methacrylate using CuCl/PMDETA as a catalyst and ethyl-2-bromo isobutyrate vey 2-phenyl-2-[(2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxy)etil 2-bromopropanoate as an initiator. The synthesis of graft block copolymers were accomplished by SFRP of stiren using obtained copolymers as macroinitiators. Characterization of polymers was made by using ^1H NMR, GPC, UV and IR techniques.

Traditionally, graft copolymers have been prepared by anionic and cationic polymerizations. However, these techniques suffer from rigorous synthetic conditions and incompatibility wide range of monomer units. In this work, we describe 'living' free radical polymerizations (ATRP-SFRP) which overcomes these problems and allows the synthesis of well-defined graft block copolymers under mild conditions.

1. GİRİŞ

Polimer kimyasında yeni özelliklere sahip polimerlerin dizaynı ve sentezi gittikçe artan bir öneme sahiptir. Son yıllarda, iyi tanımlanmış düşük molekül ağırlığı dağılımı ($M_w/M_n < 1.2$) değerine sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/’yaşayan’ polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

Klasik radikal polimerizasyon, zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarından dolayı makromolekülün yapısını, fonksiyonlitesini ve molekül ağırlığı dağılımını kontrol etmede yetersiz kalmıştır. Kontrollü mimari denilince, molekül ağırlığı kontrolü, uç grup kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme ve yaşayan karakter akla gelmektedir. Anyonik ve katyonik polimerizasyonlar gibi makromoleküler yapı üzerinde, reaksiyon koşulları ve monomere bağlı olarak önceden tahmin edilebilen kontrolü sağlayan klasik teknikler, geniş bir uygulama alanı bulamamaktadır. Diğer yandan, yüksek molekül ağırlıklı polimerler hazırlamak için serbest radikal polimerizasyonun önemli bir yöntem olduğu iyi bilinmektedir. Bu yöntemle basit reaksiyon koşulları altında birçok monomer polimerleştirilebilir veya kopolimerleştirilebilir. Bu nedenle, klasik serbest radikal sistemlerinin kolaylığı ile yaşayan polimerizasyonların istenilen özelliklerini birleştiren yaşayan serbest radikal polimerizasyon prosedürünün gelişimi, genel olarak polimer biliminde önemli bir gelişme olmuştur.

Son yıllarda, kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemleri içinde en etkili olanı kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) ve M_t^n /Amin ligand ile katalizlenen sistemli atom transfer radikal polimerizasyonudur (ATRP). SFRP kararlı serbest nitroksil radikalinin, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) kullanımına dayanmaktadır. Bu sistemde radikallerin TEMPO ile tersinir-ayırışma-birleşme reaksiyonları vermesinin bir sonucu olarak polimerizasyon ortamında aktif

radikal konsantrasyonunun minimumda kalması ve böylece kontrollü polimerizasyonun gerçekleştirilmesi mümkün olmaktadır. Spesifik özelliklerde aşı polimerlerinin dizayn edilmesinde genellikle makromonomer teknikleri ile yaşayan polimerizasyon (iyonik-iyonik, iyonik-SFRP ve iyonik ATRP gibi) yöntemleri kullanılmakta ve hem dalların hem de gövdenin dağılımının iyi tanımlandığı fırça polimerler elde edilmektedir. Fakat bu yöntemlerden en az birindeki deneysel koşulların zorluğu bakımından geniş bir uygulama alanı bulamamaktadır.

Aşı kopolimer sentezinde başvuru olan bu yöntemlere alternatif olarak, bu çalışmada, çok daha basit deneysel koşullar gerektiren yaşayan polimerizasyon teknikleri kullanılmıştır. TEMPO fonksiyoneliğine sahip metilmetakrilat monomeri sentezlenmiş ve ardışık olarak ATRP-SFRP polimerizasyonları ile farklı yapılarda, iyi tanımlanmış aşı blok kopolimerlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

2.TEORİK KISIM

2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

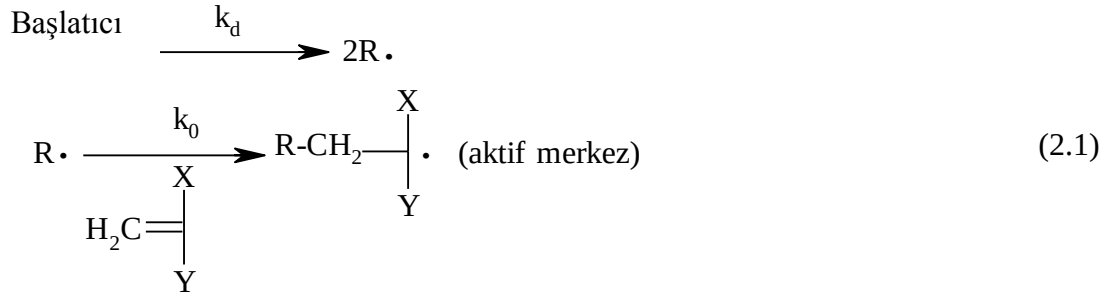
Serbest radikal polimerizasyonu, yüksek molekül ağırlıklı polimerler hazırlamak için özellikle ticari işlemlerde çok kullanılmaktadır. Birçok monomer oldukça basit deneysel koşullarda polimerleştirilebilir veya kopolimerleştirilebilir [1]. Bu metotla elde edilen polimerler, kumaş, yüzey kaplama, plastik, boya, ambalaj ve kontakt lens gibi birçok sayıda ürün imal etmekte kullanılabilir [2]. Genel olarak formülü $CH_2=CR_1R_2$ olan monomerler kullanılır. Bu yüzden vinil polimerizasyonu da denir. Serbest radikal polimerizasyon, 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 dışardan eklenen başlatıcıların homolitik bölünmesini içeren termal, elektrokimyasal ya da fotokimyasal yöntemlerle elde edilirler. Ayrıca, serbest radikal reaksiyonlar emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları gibi sulu ortamlarda gerçekleşebilir.

2.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonunun Mekanizması

Serbest radikal polimerizasyon zincir büyüme reaksiyonudur ve başlama, ilerleme , sonlanma olmak üzere üç temel aşamadan oluşur.

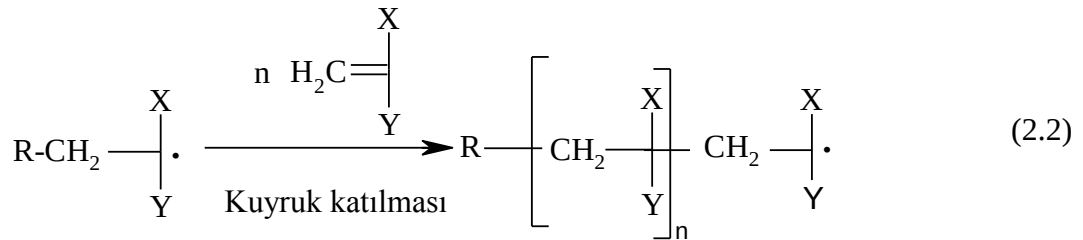
Başlama

Başlama reaksiyonunda ilk olarak radikal başlatıcının homolitik parçalanması sonucunda iki radikal oluşur. Radikaller vinil monomerler varlığında monomerin çift bağı ile reaksiyona girip yeni bir radikal olan aktif merkezi oluşturur ve bu aktif merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlar [3]. Burada k_d başlatıcının ayrışması reaksiyonunun hız sabitini, k_i ise başlama basamağının hız sabitini gösterir [4].



Çoğalma

Bir serbest radikalin bir monomer molekülü ile tepkimeye girmesiyle aktif merkez oluşur. Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif merkeze katılmasıyla lineer bir polimer zinciri ortaya çıkar [3]. Burada k_p çoğalma reaksiyonunun hız sabitidir. Zincirin büyümesine ve yüksek polimerin oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük hızla ilerler. Bir çok monomer için k_p 'nin değeri 100-10000 [L / (mol*sn)] düzeyinde bulunur [4].



Sonlanma

Radikaller çok aktif bileşiklerdir. Dolayısıyla aktif olmayan kovalent bağ oluşturmak için hemen tepkimeye girmek isterler. Radikal konsantrasyonu fazla olduğu zaman, yani radikallerin karşılıklı tepkimeye girme olasılığı yüksek olduğu zaman kısa zincirler oluşur. Uzun zincirler elde etmek için radikal konsantrasyonu düşük tutulmalıdır. Polimerizasyonun sonlanması birkaç yolla olabilir.

1) İki aktif zincirin birbirine etkisi ile sonlanma

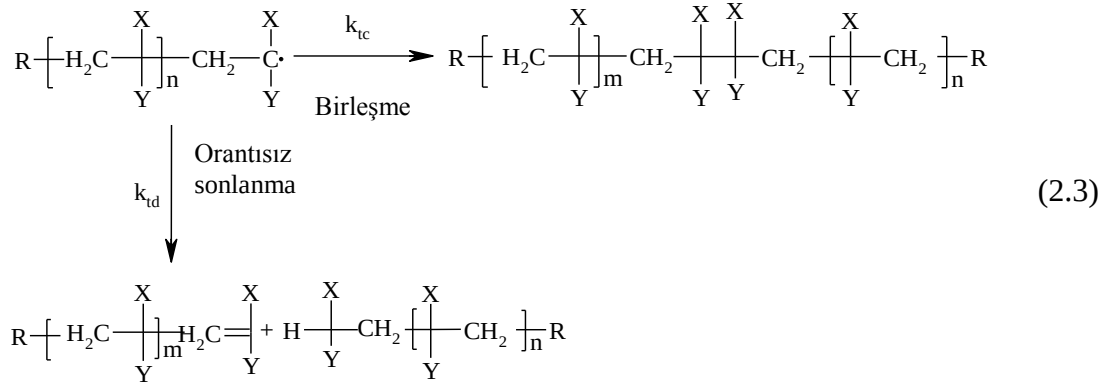
Bu etkiye polimerleşme şartlarına göre ya birleşme ya da bölüşme şeklinde olur ve iki ölü zincir verir.

a) Birleşme

İki aktif radikal zincirin birbirine katılmasıyla yeni daha uzun bir zincir oluşur.

b) Orantısız sonlanma

Zincirlerden birisi, diğerinden bir hidrojen koparır. Sonuçta, birisi ucunda doymamışlık içeren olmak üzere iki ölü zincir ortaya çıkar.



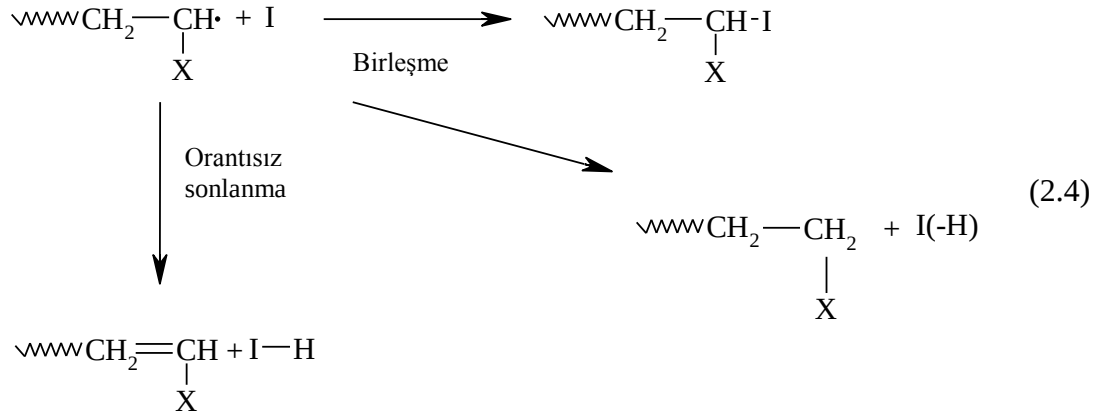
k_{tc}/k_{td} oranı, polimerizasyon koşullarına ve monomerin cinsine bağlıdır. Buna göre, bu iki tepkimeden birisi veya her ikisi etkin olabilir. Örneğin; deneysel olarak 60°C 'den yüksek sıcaklıklarda polistiren birleşme, polimetilmetakrilat bölüşme; düşük sıcaklıklarda ise her iki polimer hem birleşme hem de bölüşme ile sonlanma yaparlar.

2) Bir aktif büyüyen zincirin , başlatıcı radikali ile tepkimeye girmesiyle sonlanma

Bu tip bir sonlanma , aşağıdaki biçimde gerçekleşir.

- İki tür radikalın birleşmesi ile
- Başlatıcı radikali ile büyüyen radikalden hidrojen koparma ile
- Büyüyen radikal ile başlatıcı radikalden hidrojen koparma ile doymuş zincir sonu içeren polimerler verebilir.

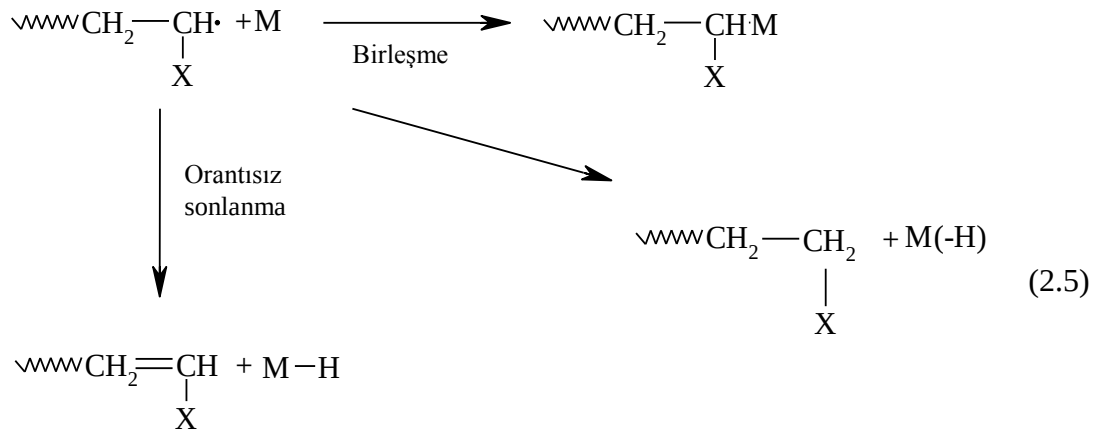
Bu sonlanmanın mekanizması şematik olarak gösterilmektedir (2.4).



3) Zincir transfer tepkimeleriyle sonlanma

Zincir transfer tepkimesi, çözücüye, başlatıcıya, polimere , monomere ve ayarlayıcıya olabilir. Transfer tepkimeleri ile bir zincirin büyümesi durur, fakat aynı zamanda yeni bir radikal üretilmiş olur. Eğer bu yeni radikal yeterince aktif ise zincir oluşumunu başlatabilir. Bu yüzden zincir transferleri adını alır.

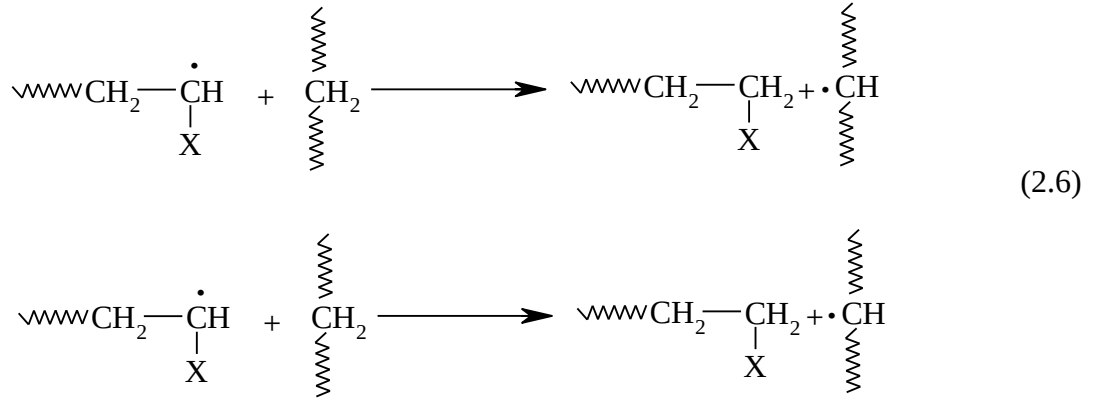
a) Monomere Transfer



Eğer oluşan yeni monomer radikalleri rezonans ile kararlı hale gelirse yeni zincir başlatamaz. Böylece çok çabuk sonlanma olur. Bu tür transferlere azaltıcı transfer tepkimeleri denir.

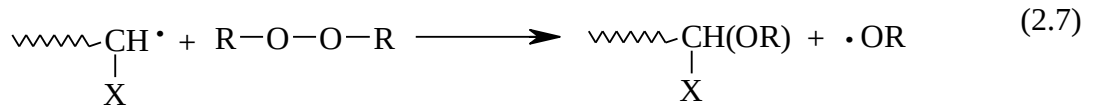
Allil yapısındaki monomerlerde çok görülür. Monomerden bir α -H koparıldığında, rezonansla kararlı hale gelen bir alil radikali açığa çıkar. Bu allil radikali ancak diğer bir allil radikali ile tepkimeye girebilir. Bu bir tür monomerin kendi kendini durdurmasıdır. Propilen monomeri de böyle davranır. Bu yüzden her iki monomer de serbest radikal başlatıcıyla polimerleşmeye yatkın değildir.

c) Polimer Zincirine Transfer



Bu tür transferler zincir uzunluğunu etkilemez, fakat dallanmalara neden olur.

d) Başlatıcıya Transfer



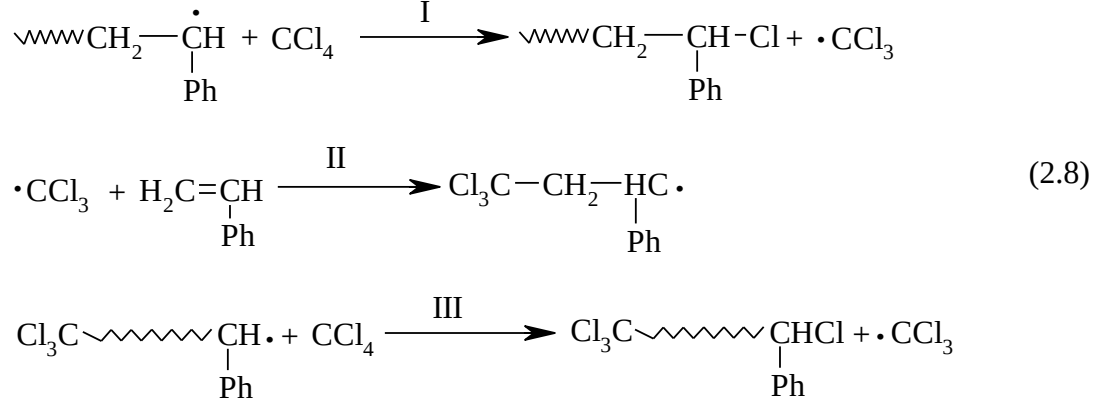
Başlatıcıya transfer, başlatıcı molekülünün büyüyen radikal ile reaksiyona girerek sonlandırmasını kapsamaktadır. Bu tür transfer, başlatıcının veriminin düşmesine neden olur. AIBN bu tür transferlere girmediği için kinetik çalışmalarda kullanılır.

d) Çözücüye Transfer

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

Çözücünün transfer bileşiği olarak etki etmesi için kopan bağın biraz zayıf olması ve oluşan radikalin yeteri kadar kararlı kalması gerekir.

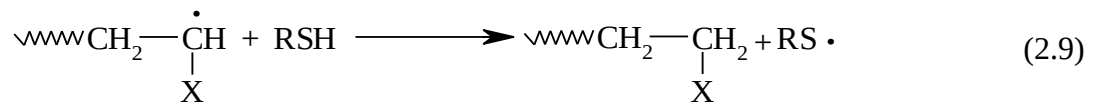
Stirenin CCl₄ içinde polimerleşmesinde bu olay çok iyi görülür.



Eğer yeterli oranda çözücü varsa , I tepkimesi devam eder ve III tepkimesi önem kazanmaya başlar. Sonuçta dört Cl atomu içeren zincir sayısı artar.

e) Ayarlayıcıya Transfer

Polimerleşme sırasında oluşan polimerin mol ağırlığı , ayarlayıcılar kullanılarak istenilen dengede tutulabilir. Alkil merkaptanlar bunun tipik bir örneğidir.



Burada, S-H bağı C-H bağından daha zayıf olup transfere yatkındır.

4) Safsızlıklarla Sonlanma

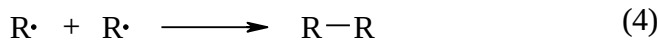
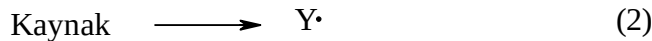
Oluşan radikaller, ortamda bulunan önleyici veya safsızlıklarla – örneğin; oksijenle – tepkimeye girerek hem polimer zincirinin büyümesine hem de polimerleşmenin durmasına neden olur [5].

2.2. Kontrollü/ 'Yaşayan' Radikal Polimerizasyonlar

Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon terimi, bu polimerizasyonları transfer ve sonlanma reaksiyonlarının olmadığı gerçek yaşayan (iyonik) polimerizasyondan ayırmak için Matyjaszewski tarafından kullanılmıştır [6].

Son zamanlarda makromoleküler yapıların kontrolü, hem akademik 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 [7]. Anyonik ve katyonik polimerizasyonlar gibi makromoleküler yapı üzerinde, reaksiyon koşulları ve monomere bağlı olarak önceden tahmin edilebilen kontrolü sağlayan klasik teknikler, geniş bir uygulama alanı bulamamaktadır. Diğer yandan, yüksek molekül ağırlıklı polimerler hazırlamak için serbest radikal polimerizasyonun 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.

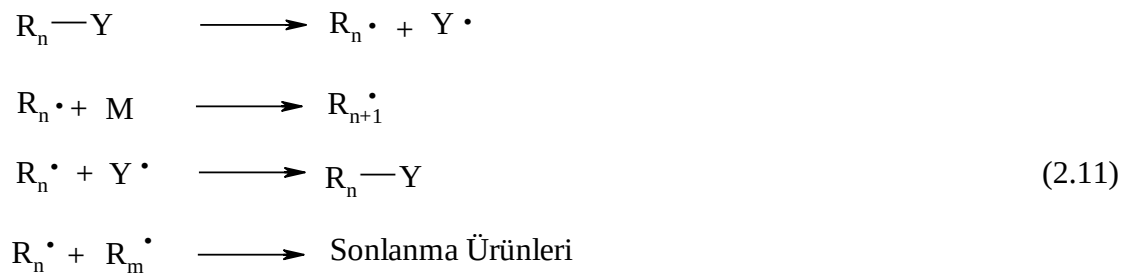
Kontrollü/yaşayan' radikal polimerizasyonu anlamak için öncelikle kalıcı (persistent) radikal etkisi kavramını anlamak gerekir. Geçici (transient) ve kalıcı (persistent) radikallerin olduğu bir reaksiyonda, radikallerin çapraz reaksiyonları sonucu oluşan ürünün oldukça dominant ve beklenmedik şekilde seçici olduğu gözlenmiştir.



(2.10) 'da görüldüğü üzere $R\cdot$, geçici (transient) radikali ; $Y\cdot$ ise kalıcı (persistent) radikali göstermektedir. Bu radikaller, eş zamanlı olarak aynı veya farklı bileşiklerden oluşmaktadır (1,2). Bunların olası radikal-radikal reaksiyonları sonucunda başlıca R-Y ve R-R elde edilir (3,4). $R\cdot$ ve $Y\cdot$ 'nin ortamda eşit konsantrasyonlarda bulunmasından dolayı radikallerin eşit oranlarda katılmaları göz önünde tutulursa, istatistiksel olarak R-Y ve R-R ürünlerinin oluşma ihtimallerinin birbirine oranı 2:1'dir. Buna rağmen, böyle bir durum gözlenmemektedir.

Bunun nedeni, $R\cdot$, geçici (transient) radikallerin hem kendileri (4) ile hem de çapraz sonlanma reaksiyonları (3) sonucunda tükenmeleri, bunun aksine $Y\cdot$ kalıcı (persistent) radikallerin ise yalnızca çapraz reaksiyon (3) ile tükenmeleri, kendileri ile reaksiyon vermemelerinden (5) kaynaklanmaktadır. Her $R\cdot$ radikalinin kendisi ile sonlanması $Y\cdot$ radikalinin fazlasının ortamda bulunmasına yol açmaktadır ve bu artış, zaman ilerledikçe devam eder. $Y\cdot$ konsantrasyonunun sürekli olarak artışı çapraz reaksiyonları (3) çabuklaştırır. Bu reaksiyon döngüsü tam anlamıyla bitmez fakat çok, çok düşük seviyelerde kalır. Tüm bu reaksiyonlar sonucunda ise ana ürün R-Y olur (3).

Teknik olarak önemli bir nokta ise, ortama M monomerinin katılması ile $R\cdot$ radikalinin $R'\cdot$ radikale dönüşmesi ve sonuç ürünü olan $R'-Y = R-M-Y$ 'nin bölünmesi sonucu oluşan $R-M\cdot$ 'e monomer katılımı ile döngünün sağlanmasıdır. Bu mekanizma (2.11) 'de gösterilmektedir.



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

Polimerizasyon derecesi, monomerin başlangıç konsantrasyonundan ve R_0-Y 'den hesaplanabilir ve blok kopolimer oluşturmak mümkün olabilir. Pratik olarak eğer zincirler büyümeye aynı anda başlarsa polimerin büyümesi de kontrollü olur [8].

Başlama reaksiyonunun büyüme reaksiyonu ile benzer olarak hızlı; sonlanma ve transfer reaksiyonlarının katkısı önemsenmeyecek kadar az olması sonucunda, tüm zincirlerin büyümeye eş zamanlı başlaması göz önünde bulundurularak iyi tanımlanmış polimerler kontrollü olarak sentezlenebilir.

Bu tip polimerizasyon, stiren ve dienlerin anyonik polimerizasyonunda ve büyüyen enolat anyon veya karbokasyonlar ile olası uyuyan (dormant) ürünler arasındaki grup transfer veya karbokasyonik polimerizasyonda kolaylıkla gerçekleşmektedir.

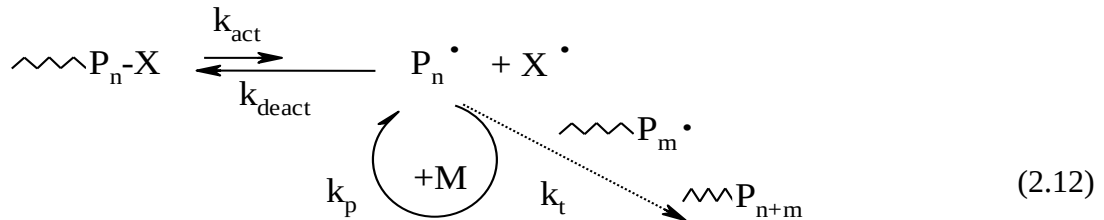
Kontrollü radikal polimerizasyon, üç ana prensibe bağlıdır.

Birincisi, 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.

İkinci olarak, kontrollü polimerizasyonda 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.

Üçüncü olarak ise, başlama reaksiyonunun büyüyen zincirleri (dormant ve aktif ürünlerin toplamı) sabit konsantrasyonda tutmak için çok hızlı olması gerekliliğidir. Genellikle başlatıcılar, makromoleküler dormant ürünlere benzer yapıda kullanılırlar. Büyüyen ürünlerle, başlatıcı arasında yapıdan dolayı kaynaklanan atakların zayıf olması, başlama reaksiyonunun yavaş olmasına ve yüksek molekül ağırlık dağılıma sahip polimerler elde edilmesine yol açar [9].

Vinil ve akrilat monomerlerin yaşayan serbest radikal polimerizasyonu, aktif büyüyen zincirin (2.12)'de görüldüğü gibi tersinir olarak aktif olmayan dormant türlerle değiş tokuş edilmesine ve büyüyen zincirin tersinir olarak korunmasına dayanmaktadır [10].



Kontrollü radikal polimerizasyon kavramının gerçekleştirilmesi için üç ihtimal vardır.

a) Kovalent Bağlı Aktif Merkezlerin Tersinir Homolitik Parçalanması



Kovalent bağlı P-R (2.13)'de görüldüğü gibi tersinir ve homolitik olarak parçalanır. R', ne monomer ne de kendi ile reaksiyona giremez, yalnızca P• ile reaksiyon verir. P• ise sadece M ve R• ile değil aynı zamanda bir başka P• ile reaksiyona girerek sonlanabilir. Çünkü sonlanma hızı $[P\bullet]^2$ ile çoğalma hızı $[P\bullet]$ ile orantılıdır.

R[•] olarak Otsu ve Yoshida [11] ditiyokarbamat radikallerini, Georges et al. [12-13] nitroksil radikallerini, Borsig et.al. [14] triaril metil ve substitüye diaril metil türevleri gibi hacimli organik radikalleri kullanmışlardır. Bunlardan nitroksil radikalleri hariç birçoğunun kendi kendilerine polimerizasyon başlatması ve yan reaksiyonlara neden olması gibi problemleri vardır.

b) Kararlı Radikallerin Tersinir Homolitik Parçalanması



Kararlı radikal, $[P-X]^\bullet$, homolitik olarak bölünerek $P^\bullet$ ve X türlerini oluşturur, fakat X , monomer ile reaksiyona girmez, yalnızca $P^\bullet$ ile reaksiyona girer. Büyüyen radikal; X , M ve $P^\bullet$ ile reaksiyona girebilir.

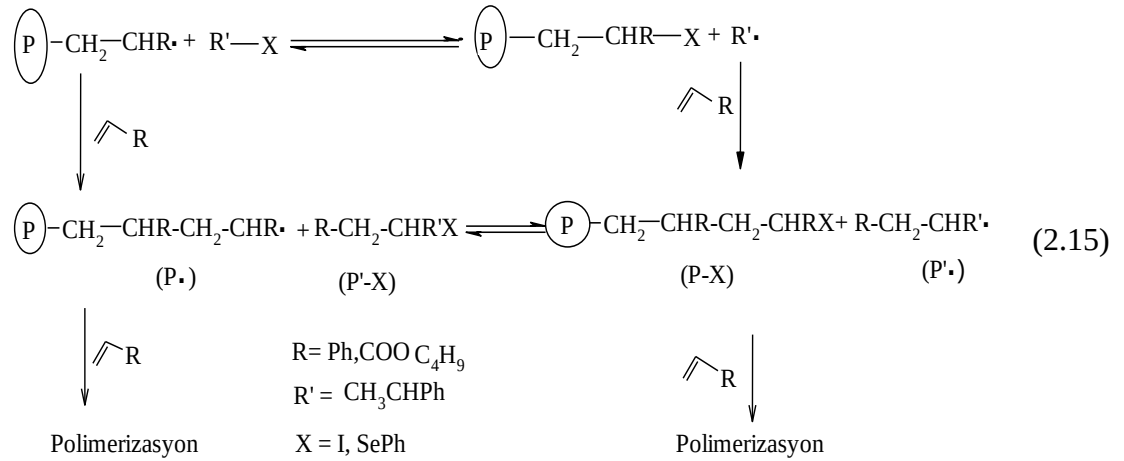
Bazı organik elementler veya elektronlara sahip organometalik bileşikler X olarak kullanılabilirler. Co [15] ve Cr' un [16] organometalik türevleri ve diğer geçiş metalleri kadar alüminyum, fosfor gibi XIII ve CXV. Grup elementlerinin kullanıldığı da bilinmektedir.

Bazı durumlarda yalnızca radikal polimerizasyon değil aynı zamanda iyonik ve/veya koordinasyon polimerizasyonu da oluşabilir. Bazen de her iki mekanizma kendiliğinden gerçekleşir.

Bu olay aynı anda hem homolitik hem de heterolitik bölünme olduğunda meydana gelir. Değişik mekanizmaların olma olasılığı ligand, metal veya elementin yapısına bağlıdır.

c) Dejeneratif Transfer (Dönüşümlü Transfer)

Dejeneratif transfer yöntemi, transfer bileşiğinin dönüşümlü reaksiyonunu içerir [17].



Dejeneratif transfer termodinamik olarak dormant ve aktif merkezler arasındaki nötral değişim esasına dayanır. (2.15)'de görüldüğü gibi transfer bileşiği, $R'-X$, $P^\bullet$ büyüyen radikal ile reaksiyona girer ve $P-X$ dormant polimer zinciri oluşur. $(P^\bullet)$, AIBN, BPO ve redoks sistemi gibi klasik radikal başlatıcılar ile üretilir.

Yeni radikal $R'^{\bullet}$, polimerizasyonu yeniden başlatır ve oluşan $P'^{\bullet}$, dormant polimer zinciri $P-X$ ile reaksiyona girer, $P'-X$ ve $P^{\bullet}$ oluşur.

Büyüyen radikal ile dormant türler arasındaki değişimin hızlı olması gereklidir. Bu değişim hızlı olursa düşük molekül ağırlık dağılımına sahip polimerler hazırlanabilir [10].

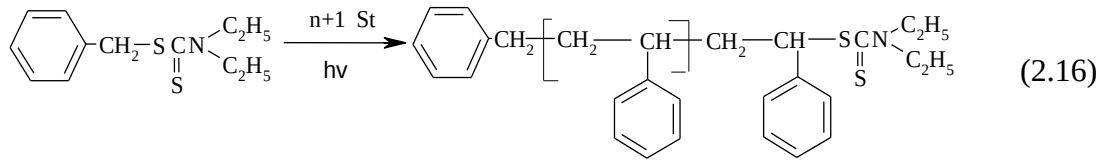
2.2.1. Başlatıcı Sistemleri

Dört ana tip başlatıcı kontrollü radikal polimerizasyonda büyüyen radikal zincirlerinin tersinir deaktivasyonunda kullanılmaktadır.

a) Organosülfürler

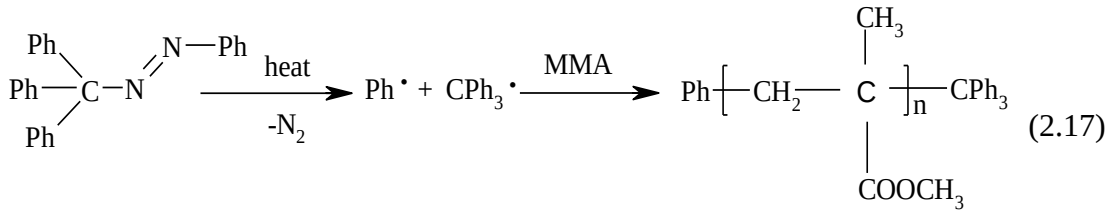
Yaşayan polimerizasyonda başlatıcı olarak organosülfürler ilk olarak Otsu ve Yoshida [11] tarafından kullanılmıştır. Bu başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilen yaşayan polimerizasyon monomerin C-S bağının arasına girmesi ile başlatılır.

Mono ve difonksiyonel fotointerferterler olan Benzil N,N-dietyl ditiokarbamat (BDC) ve Ksilen bis (N,N dietyl dikarbamat) (XDC) stiren ve metil metakrilatın yaşayan radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır [18]. Stirenin BDC ile yaşayan radikal polimerizasyonu (2.16)'da verilmiştir.



b) Di ve trifenilmetiller

Otsu ve Tazaki [19] yaşayan polimerizasyonda fenil azotrifenilmetan tipi bileşiklerin termal iniferterler olarak kullanılabileceklerini göstermişlerdir. Fenil radikali polimerizasyonu başlatırken, kararlı trifenilmetil (tritol) radikali yalnızca büyüyen zinciri sonlandırır. Isıtma işlemi boyunca tritol uç gruba sahip polimer geri dönüşümlü olarak bölünmeye uğrar. Elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dönüşüm ile doğru orantılı olarak artmaktadır ve bu yaşayan radikal polimerizasyonun kanıtlarından birisidir. Tritol uç gruba sahip polimer, bir sonraki aşamada blok kopolimer eldesi için makroiniter olarak kullanılmıştır [19].



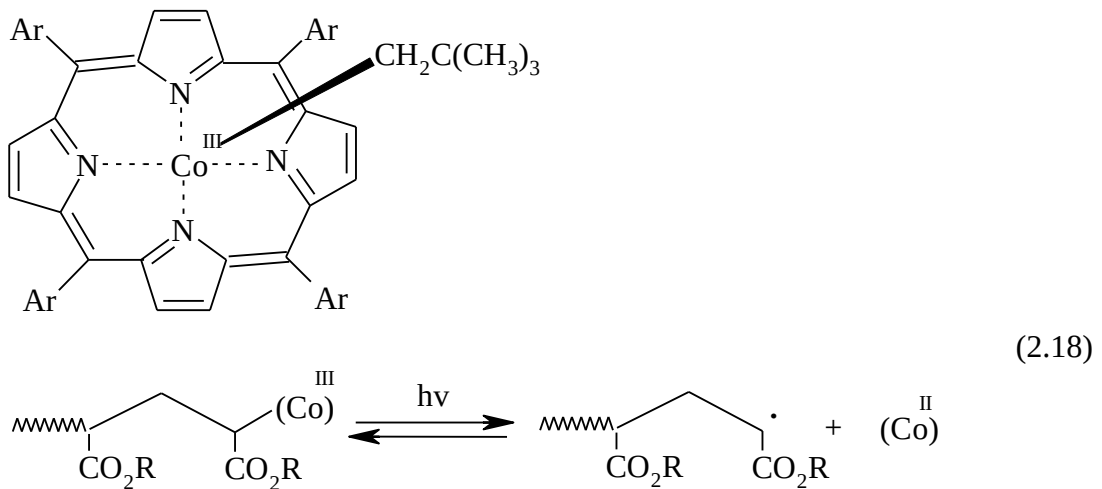
c) Alkoksi aminler

Rizzardo ve arkadaşları [20] , alkoksi aminlerin yaşayan serbest radikal polimerizasyonda başlatıcı olarak kullanımında öncü olmuşlardır. C-O bağı göreceli olarak zayıftır ve ısıtıldığında reaktif karbon merkezli radikal ile kararlı nitroksil vermek üzere homolitik olarak ayrılırlar.

Karbon merkezli radikal polimerizasyonu başlatır. Nitroksil radikali monomer için inerttir, fakat yeni oligo- ve polimerik alkoksi amin radikali vermek üzere birincil radikal sonlanma yolu ile büyüyen radikallerle reaksiyona girerler.

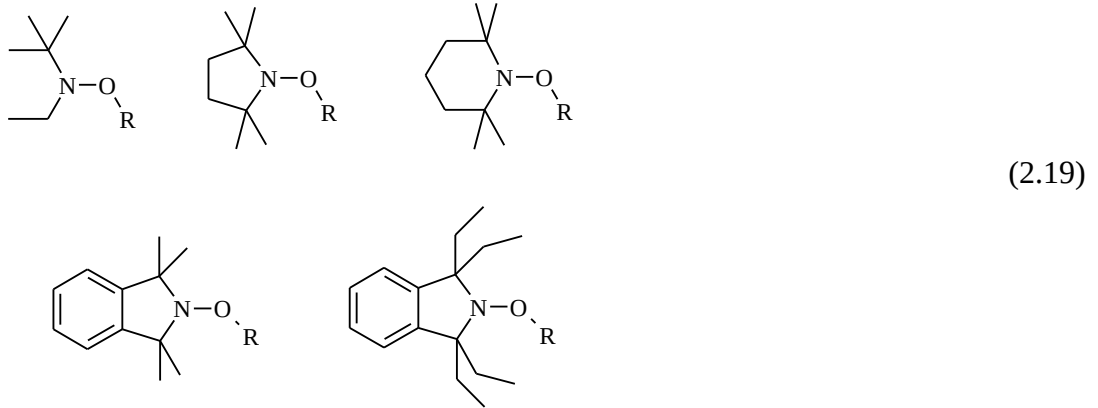
e) Organokobalt bileşikleri

Organokobalt bileşikleri yarı-yaşayan polimerizasyonda başlatıcı fonksiyonunu görürler. Wayland ve arkadaşları [15], dar molekül ağırlığı dağılımına sahip (1.1-1.3) yüksek molekül ağırlıklı polimetilakrilat sentezlenebileceğini göstermişlerdir. Organokobalt bileşikleri ile metil akrilatın yarı-yaşayan radikal polimerizasyonu şematik olarak gösterilmiştir (2.18).

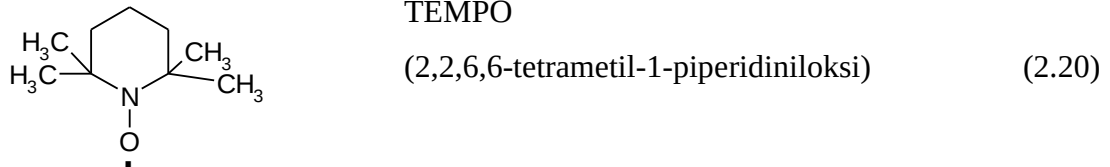


2.2.2. Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyon

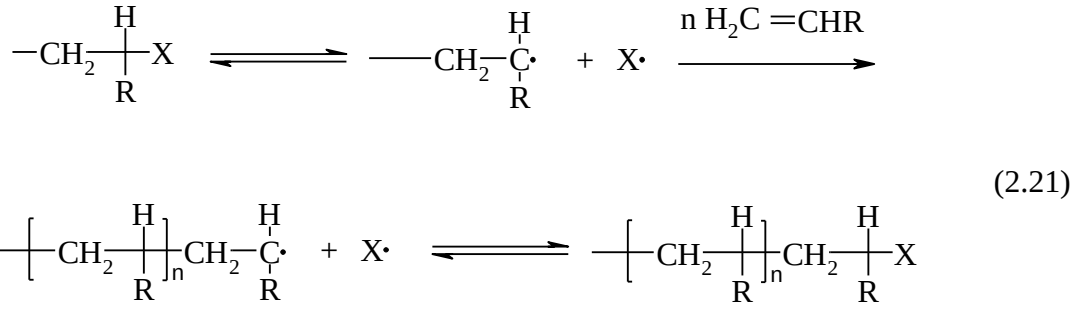
Çeşitli vinil monomerlerin yaşayan radikal polimerizasyonunda ve blok kopolimerizasyonunda nitroksil radikalleri ve alkoksiaminleri (2.19) ilk olarak Solomon ve Rizzardo [21] kullanmışlardır.



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



Vinil monomeri ve nitroksil radikali ile yürüyen mekanizma (2.21) incelendiğinde kalıcı radikal etkisi açık olarak görülmektedir. Bundan çıkan sonuç ise geçici (transient) radikaller ile sonlanan zincirlerin sistemden ayrıldığı ve kalıcı ürünlerin konsantrasyonunun arttığıdır [8].



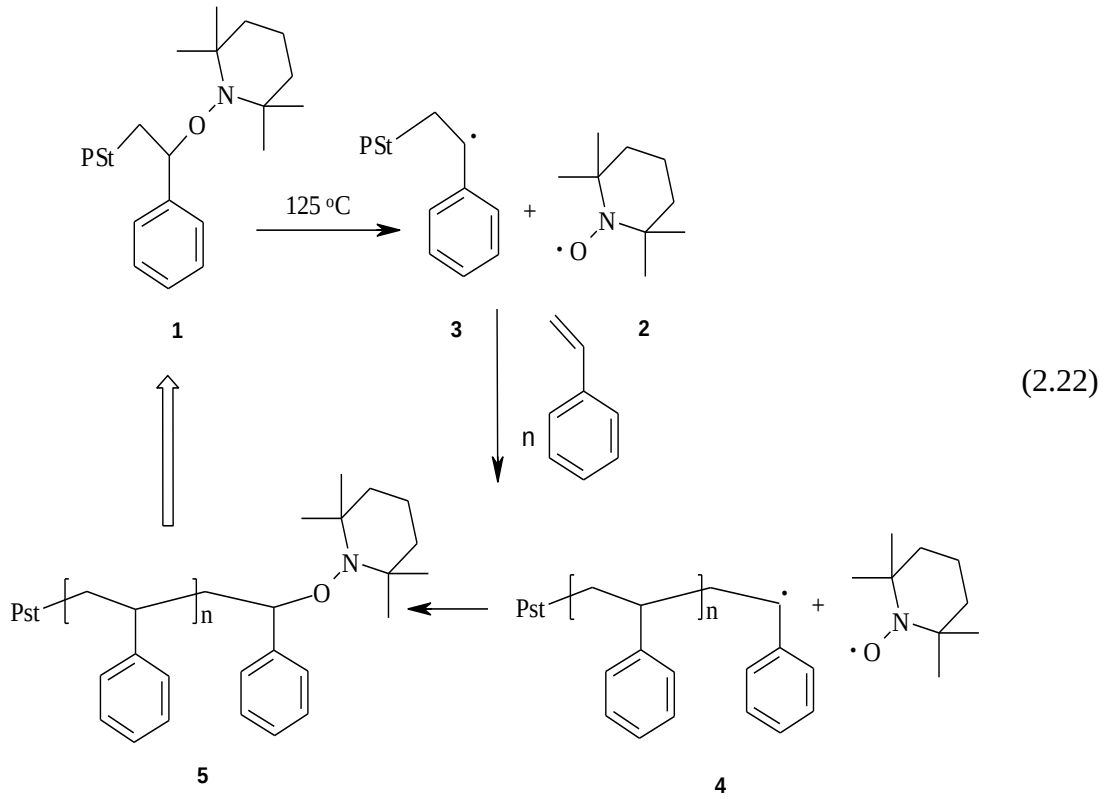
X =Nitroksil radikali

Rizzardo'nun elde ettiği polimerler oligomer şeklinde, düşük molekül ağırlığına sahipti. Bundan dolayı Georges ve grubu [12] , TEMPO varlığında stiren polimerizasyonu ile istenilen özellikte dar molekül ağırlık dağılımına sahip polimerler sentezlemişlerdir.

Alkoksi aminler ile stiren polimerizasyonunun başlatılması şu üç yolla sağlanır. Birincisi, Rizzardo ve Solomon'un çalışmalarına benzer olarak istenilen özellikte alkoksi amin oluşturulmasıdır. İkinci olarak, nitroksil radikalleri ile diazo bileşikler veya peroksitler kullanarak alkoksi aminler hazırlanmasıdır. Üçüncü yol ise ısısal olarak kendiliğinden başlayan polimerizasyon sırasında nitroksil radikalleri varlığında alkoksi amin oluşturulmasıdır.

Nitroksil içeren yaşayan serbest radikal polimerizasyonda, kararlı nitroksil serbest radikali ile büyüyen, iki yönlü sonlanmaya sahip polimerik radikali, dormant veya inaktif ürünler verir. Bunlardan nitroksil içeren kısım polimer zincir sonuna kovalent bağla bağlıdır. Bundan ötürü, düşük sıcaklık, polimerizasyonun sonlanmasına yol açar. Fakat yüksek sıcaklıklarda, tipik olarak 100°C veya daha üstünde alkoksi aminin C-ON bağı (2.22) (1)'de görüldüğü gibi; ısısal kararsızdır ve kararlı serbest radikali (2) ile polimerik radikali (3) oluşturmak üzere homolitik olarak parçalanır. Polimerik radikali (3) polimerizasyon derecesini arttıran benzer bir polimerik zincir oluşabilmek 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.



TEMPO ile yaşayan radikal polimerizasyon yöntemi, stiren monomeri için daha uygundur. Metilmetakrilat ve diğer polar monomerlerin polimerizasyonunda etkin olarak kullanılmamaktadır. Alkoksilaminlerin homolitik bölünme hızı polar, sterik ve elektronik faktörlere bağlıdır. Bunlardan en önemlisi nitroksilin yapısı ve bölünme sonucunda karbon merkezli radikal oluşumudur. Primer alkoksil radikalleri MMA polimerizasyonu için sekonder ve tersiyer alkoksilaminlere göre daha seçicidir. Sekonder ve tersiyer alkoksil radikaller daha büyük oranda H abstraksiyonu yaparlar. Nitroksil radikali veya oluşan radikal 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.

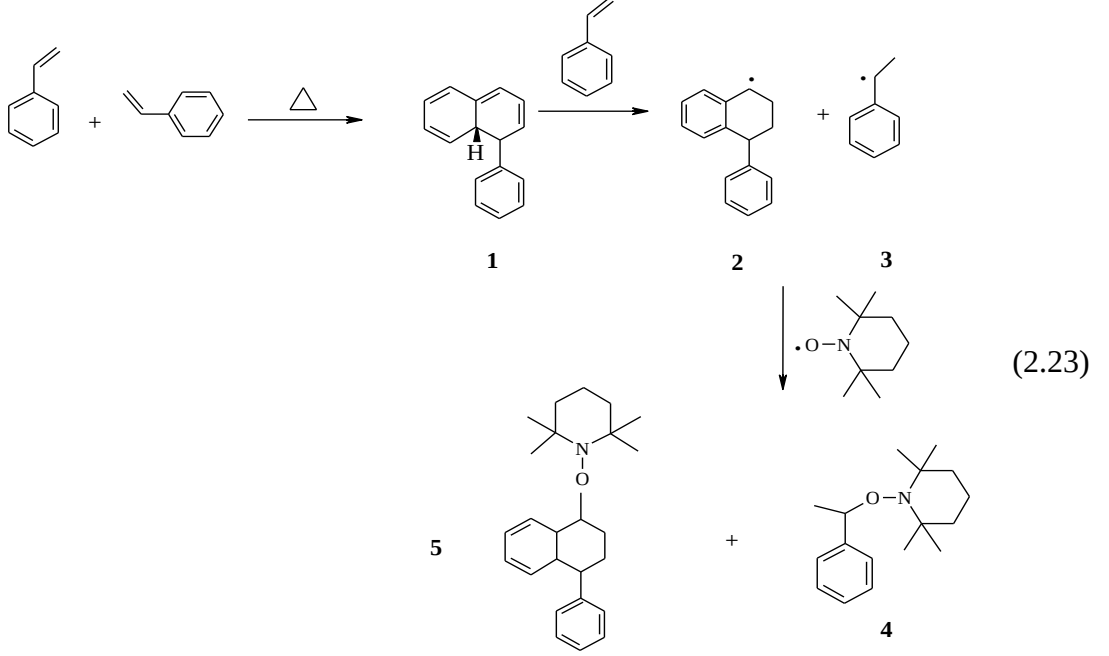
Kararlı nitroksil radikali varlığında BPO ve St polimerizasyonu argon atmosferinde, 95⁰C’de 3.5 saat ve takiben 125⁰C’de 69 saat ısıtılarak gerçekleştirilmiş ve 1.26 gibi dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler elde edilmiştir. Polimerizasyon yüksek dönüşümlerde bile dar molekül ağırlığı dağılımı 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 [21].

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

TEMPO ve BPO’in molar oranları hem polimerizasyon hızını hem de molekül ağırlık 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 miktardaki nitroksil miktarı bağlanma etkinliğini artırır. Genellikle başlatıcı/nitroksil oranı St/TEMPO/BPO sistemi için 1.3/1 ve 1.1/1 olarak kullanılır. Stiren sistemi için başlatıcıya göre az miktarda nitroksil kullanıldığında tamamıyla yaşayan polimerizasyon gerçekleşmez. Stirenin kendiliğinden polimerizasyonu nitroksid ve başlatıcı olmadan gerçekleştirildiğinde, 3 saat kendiliğinden polimerizasyon sonunda %43 dönüşüm, 315 000 molekül ağırlığı ve 2.0 polidispersiteye sahip polimerler elde edilmiştir. 0.5/1 TEMPO/BPO oranı kullanılan SFRP sonunda %73 dönüşüm 27500 molekül ağırlığı ve 1.5 polidispersiteye sahip polimerler elde edilmiştir. St ve BPO karışımı 135⁰C’de 30 dk gibi kısa bir süre içinde çok viskoz hale gelmiştir. Oluşan polimerler 3.45 molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Bu deneyler, küçük miktardaki nitroksil konsantrasyonunda bile TEMPO’nun büyük bir etkinliği olduğunu göstermiştir [22].

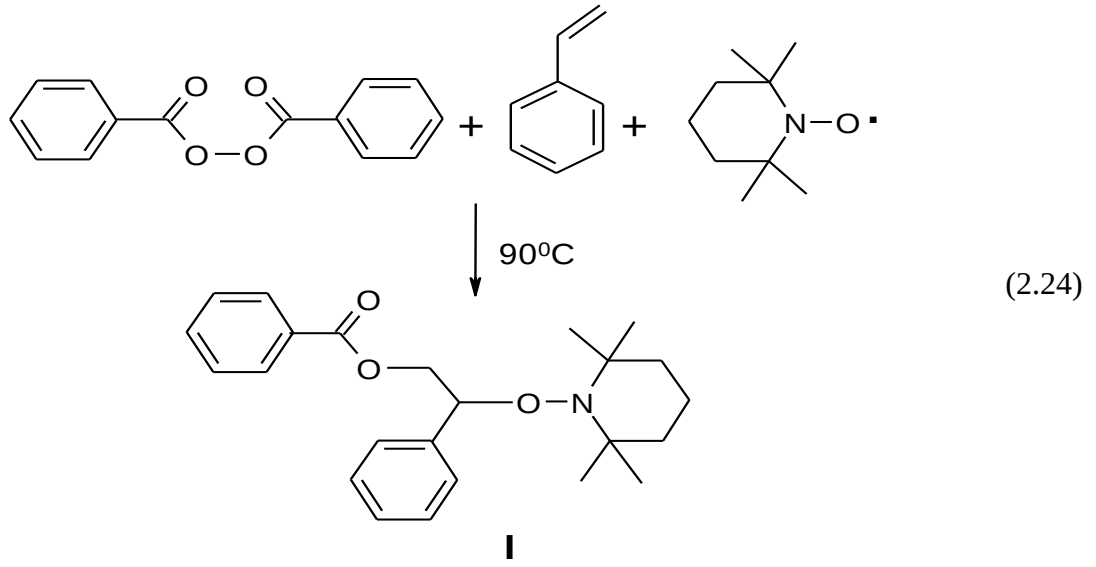
Stiren ve stiren türevlerinin ısısal olarak kendiliğinden polimerizasyonu (100⁰C’nin üzerinde) 1839’dan beri bilinmektedir. Stiren monomerinden kendiliğinden radikal oluşumu için kabul edilen en yaygın mekanizma, ilk olarak 1968’de Mayo tarafından ileri sürülmüştür. Bu mekanizma, iki stiren molekülü arasındaki [4+2] Diels-Alder reaksiyonunu içerir ve aromatik olmayan Mayo ürünü (1) verir (2.23).

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

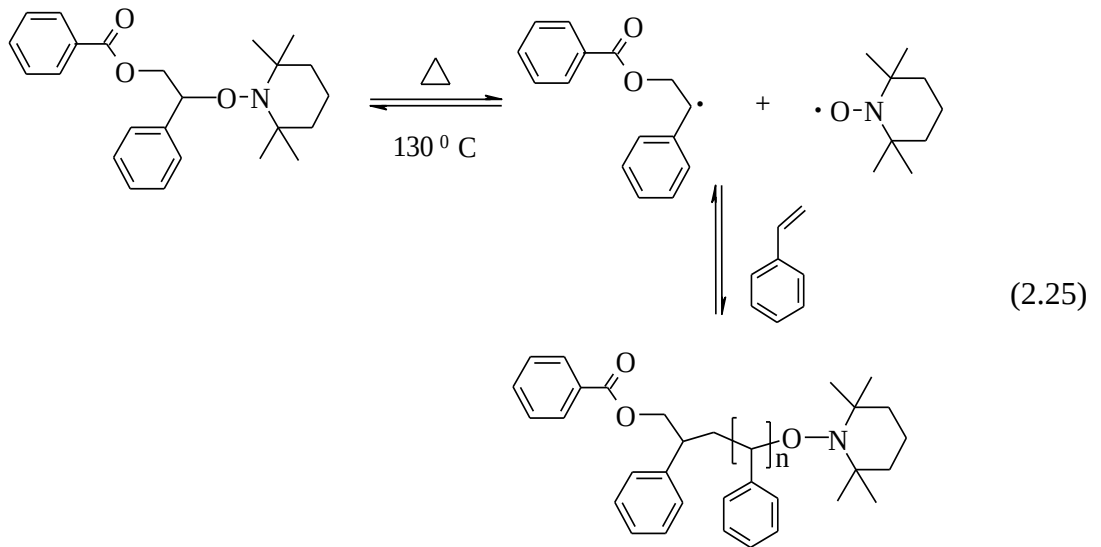


4 ve 5 ürünleri izole edilip saflaştırıldıktan sonra, molekül ağırlık dağılımı ve kontrollü molekül ağırlığına sahip polimer eldesi için bu ürünlerin oldukça etkili başlatıcılar olduğu görülmüştür.

Hawker [23] tarafından benzoil peroksit ve stiren ile TEMPO varlığında, unimoleküler bir başlatıcı , **I**, sentezlenmiştir (2.24).



I ve St karışımı 130⁰C’de 72 saat ısıtıldığında molekül ağırlığı 13 000 ve molekül ağırlığı dağılımı 1.1 olan polistiren sentezlenmiştir. Molekül ağırlığı başlatıcı/monomer oranı ile ayarlanmış ve her iki zincir ucu başlatıcıdan türetilmiştir.



Polimerizasyon hızlandırıcı reaktifler

Nitroksil radikal varlığında gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyonun en büyük dezavantajı yüksek dönüşüme ulaşmak için gerekli sürenin uzun olması ve polimerizasyonun gerçekleşmesi için gerekli sıcaklığın yüksek olmasıdır. Tipik olarak, çözücü içermeyen monomer ve başlatıcının bulunduğu bir yaşayan radikal polimerizasyon 120-130⁰C ‘de 36-72 saat arasında gerçekleşmektedir.

Gerçi, bu sıcaklıklarda meydana gelen stiren polimerizasyonunda, polimerizasyonun “yaşayan” karakterinin azaldığı ve yüksek molekül ağırlıklarına (örneğin, 200 000) ulaşamaması gibi önemli problemlerle karşılaşmaktadır. Endüstriyel açıdan, 36-72 saat süren bir reaksiyon zamanı ekonomik olarak kabul edilememektedir. Bu nedenle, polimerizasyonu hızlandırıcı reaktiflerin kullanılması yoluna gidilmiştir.

Georges [24], başlatıcı olarak benzoil peroksitin kullanıldığı TEMPO içeren stiren polimerizasyonun hızının camfor sülfonik asit (CSA) kullanıldığında arttığını gözlemlemiştir. Bu yöntemle, takriben altı saatte polimerizasyonun %90’ının tamamlanmış olmasının yanı sıra CSA’nın miktarının artmasıyla molekül ağırlığı dağılımında da artış gözlemlenmiştir.

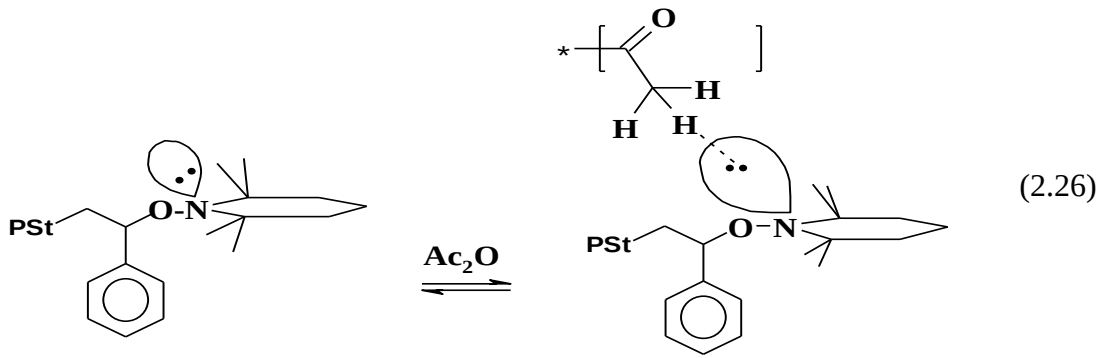
CSA gibi güçlü bir asit kullanıldığında molekül ağırlığı dağılımının da artması, nitroksil içeren yaşayan serbest radikal polimerizasyon için farklı hızlandırıcı reaktiflerin araştırılmasına neden olmuştur. Birçok bileşik denenmiş, asetik anhidrit ve aromatik anhidritlerin de CSA kullanımında gözlemlenen aynı hızlandırıcı etkiler gözlenmiştir. Ek olarak asit klorür gibi bileşiklerin de hızlandırıcı etki gösterdiği bulunmuştur. Asetik anhidritin ucuz olmasının yanısıra uzaklaştırılması da uçuculuğundan ötürü çok kolaydır.

Yaşayan radikal proseslerle, zincir sonlarında uyuyan (dormant) alkoksiamin fonksiyonelitesine sahip makromoleküllerin hazırlanması ile blok kopolimer sentezi birçok araştırmaya konu olmuştur [25].

Bundan dolayı, asetik anhidritin katılımı ile alkoksiamin grubunun azalıp azalmadığı konusu gündeme gelmiş ve asetik anhidrit içeren birçok stiren polimerizasyonu yapılmış; sonuç olarak polimerin yapısının bozulmadığı ve herbir polimer zincirinde alkoksi amin zincir sonu olduğu gözlemlenmiştir.

Açıl grubunun hızlandırıcı etkisi şöyle açıklanmıştır; açillenme reaksiyonu alkoksi amin azotu atomu üzerindeki tek e⁻ çifti üzerinden yürür (2.26). Açıl grubundaki hidrojenlerin azotun bağ yapmamış elektron çiftine yönelmesi sonucunda azotun üzerinde kısmi pozitif yük oluşur ve C-O bağının zayıflamasına, termal disosiasyonun kolaylaşmasına neden olur. Böylece polimerizasyonun hızında artış gözlenir.

Alternatif olarak, açıl grupları serbest nitroksil veya onun hidroksiamin türevleri ile reaksiyona girebilir ve bundan dolayı ortamdaki nitroksil konsantrasyonu azalır [25].



2.2.3. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu

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

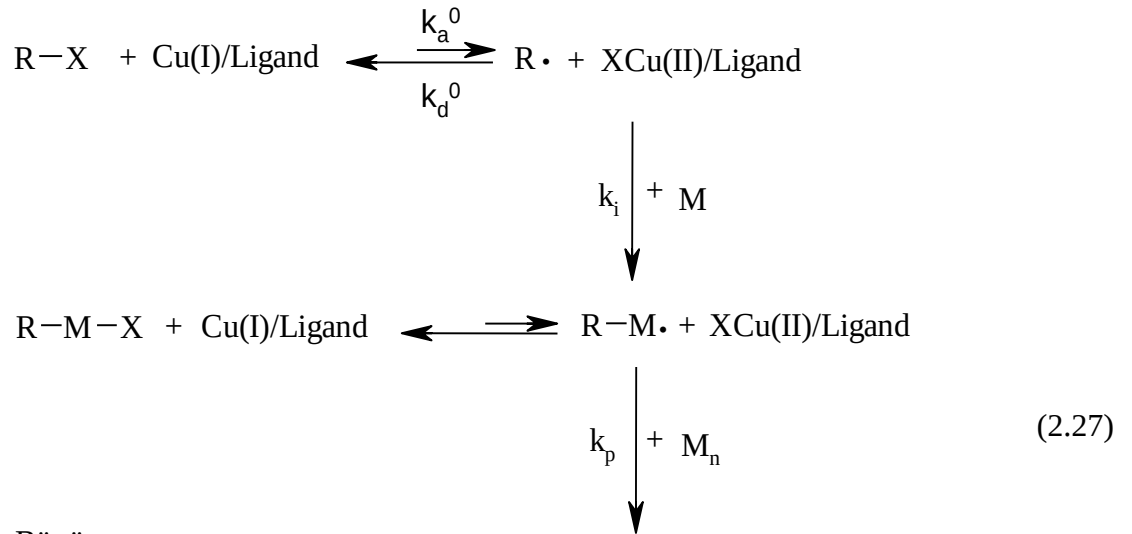
ATRA'da yalnızca bir katılma aşaması vardır. Eğer birden fazla katılma aşaması mümkün olursa atom transfer radikal katılma, atom transfer radikal polimerizasyonuna (ATRP) dönüştürülebilir.

ATRP yöntemi ile metakrilat, akrilat ve stiren gibi monomerlerin polimerizasyonu sonucunda istenilen molekül ağırlığı ve istenilen özelliklere sahip polimerler elde edilir [26,27].

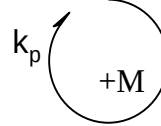
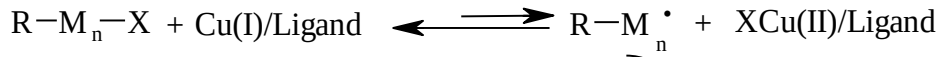
Bir ATRP sistemi; başlatıcı, bakır halojenür, ligand ve monomerdendir. ATRP'nin genel mekanizması (2.27) 'de gösterilmiştir.

Reaksiyonun ilerleme aşaması halojenürün koparılması sonucu oluşan serbest radikal üzerinden ilerler. Serbest radikal metalden halojenörü 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 sonlanma reaksiyonları azalır. Polimerizasyon derecesi önceden belirlenebilir ($DP = \Delta[M]/[I_0]$) ve M_w/M_n oranı oldukça düşüktür (1,05-1,5) [28].

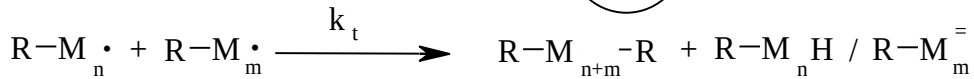
Başlama



Büyüme

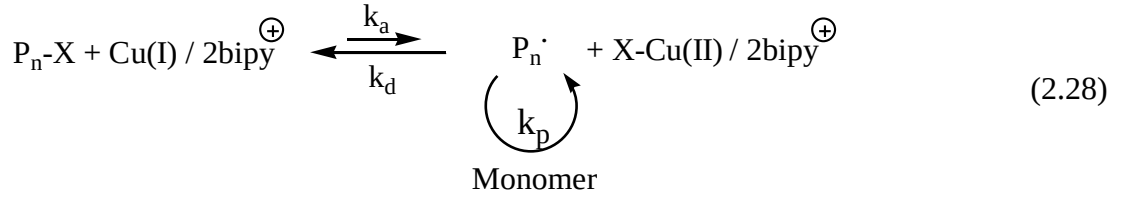


Sonlanma



2.2.3.1. ATRP'nin Kinetik ve Mekanizması

ATRP, Cu(I), Co, Rh, Fe, ... / Ligand sistemi ile katalizlenen yaşayan radikal polimerizasyon sistemlerinden biridir. Organik halojen ile Cu(I) tuzları gibi geçiş metali arasındaki redoks reaksiyonu yoluyla karbon-halojen bağının geri dönüşümlü homolitik bölünmesini içerir [29].



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

ATRP için hız denklemi, sonlanmanın katkısının ihmal edilmesi, başlama aşamasında başlatıcı moleküllerinin tamamen tükendiği varsayılarak aşağıdaki gibi türetilmiştir (2.29).

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

$$K_{eq} = \frac{k_{act}}{k_{deact}} = \frac{[P^{\cdot}][Cu(II)X]}{[Cu(I)][PX]} \quad (2.29)$$

Homojen kataliz sistemlerinin kullanıldığı polimerizasyon reaksiyonlarının kinetik sonuçları, polimerizasyon hızının monomer, başlatıcı (alkil halojenür) ve Cu(I) kompleks konsantrasyonuna göre birinci dereceden olduğunu göstermiştir [30].

Polimerizasyonun ve sonuç polimerin kontrolü, yalnızca büyüyen radikal konsantrasyonuna değil aynı zamanda büyüme ve deaktivasyon hızlarına da bağlıdır.

Eğer deaktivasyon prosesi olmuyor veya çok yavaşsa ($k_p \gg k_d$), ATRP bilinen redoks başlatılmış radikal polimerizasyon haline dönüşür, transfer ve sonlanma reaksiyonları olabilir.

Prosesin kontrolünün iyi sağlanması için, her aktivasyon aşamasında bir veya birkaç monomer ünitesinin katılması beklenir. Sistemin molekül ağırlık dağılımı (2.30)'daki formülden hesaplanabilir.

$$M_w / M_n = 1 + \left(\frac{k_p[RX]_0}{k_d[XCu^{II}]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (2.30)$$

p: Polimerizasyon verimi

$[RX]_0$: Fonksiyonel polimer zincirlerinin konsantrasyonu

$[XCu^{II}]$: Deaktivatör konsantrasyonu

$P=1$ olduğunda yani %100 verime ulaşıldığında bu eşitlikten yararlanılarak aşağıdaki sonuçlara ulaşılır :

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

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

c) Sonuç molekül ağırlık dağılımı deaktivatör konsantrasyonu arttıkça azalır.

ATRP çok komponentli bir sistemdir. Bundan dolayı bütün bileşenlerin konsantrasyonu ve yapıları polimerizasyon hızını ve elde edilen polimerin özelliklerini etkiler.

2.2.3.2. ATRP' de Bileşenlerin Roller ve Reaksiyon Koşulları

A. Monomerler

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

Stiren: Stirenin ATRP'u genellikle halojen olarak brom kullanıldığında 110 °C, klor kullanıldığında ise 130 °C'de gerçekleştirilir. Başlatıcı olarak ise 1-fenil etil halojenürler kullanılır [31,32].

Ayrıca benzilik, alilik 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 $1.1 < M_w/M_n < 1.5$ 'dir [33].

Metil Metakrilat: Metil metakrilatın ATRP için standart şartlar, daha az bakır(I) kullanılması ve polimerizasyonun 90 °C'de gerçekleştirilmesi dışında stiren polimerizasyonu ile benzerdir [34]. MMA için büyüme hızı ($k_p = 1.6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 90°C), stiren radikalının büyüme hızından $k_p = 8.95 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 90°C) daha büyüktür. Başlama hızı büyüme hızından daha büyük olduğu için MMA'nın ATRP'da kullanılan en iyi başlatıcılar p-toluensülfonil klorür, 2-bromo-2-metil malonat ve α -bromo esterlerdir. Molekül ağırlığı 1000 ile 180000 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 $1.1 < M_w/M_n < 1.5$ arasındadır.

Akrilonitril: Akrilonitrilin ATRP'nunda çözücü kullanılması gerekir, çünkü poliakrilonitril kendi monomerinde çözünmez. Bu yüzden akrilonitril etilen karbonat çözeltisi içinde, polimer uç grubunun homologue 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 [35].

B. Başlatıcılar

ATRP’de polimerizasyon hızı, R-X başlatıcı konsantrasyonuna göre birinci derecedendir. X halojen grup, hızlı ve seçici bir şekilde büyüyen zincir ve geçiş-metal kompleksi arasında göç etmelidir. Bu dönüşüm için Brom ve Klor en uygun halojenlerdir.

Alkil florürde C-F bağı atom transferinin olması için oldukça güçlü bir bağdır. İyot ise iyi ayrılan grup olmasına rağmen yan reaksiyonlara neden olur [36]. Ayrıca iyot, akrilatların polimerizasyonunda iyi çalışmasına rağmen , stiren polimerizasyonunda HI heterolitik eliminasyonuna neden olur.

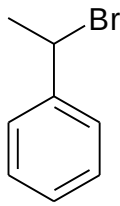
İyi bir başlatıcı seçimi için başlama hız sabitinin $k_i.K_o$, çoğalma hız sabitine $k_p.K_{eq}$ oranı ele alınmalıdır. (k_i , başlatıcı radikalın alkene katılma hız sabiti ve K_o , başlatıcı merkezlerin atom transfer denge sabiti). Eğer ; $k_i.K_o$, $k_p.K_{eq}$ ’den küçük ise başlama aşaması polimerizasyon 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-feniletil 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 [31,32]. Küçük moleküllerin yanında polimerik alkil halojenür de başlatıcı olarak kullanılarak graft ve kopolimerler de elde edilebilir.

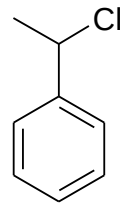
ATRP’de etkili başlama ve polimerizasyon kontrolü, başlama ve ilerleme basamaklarındaki dengenin pozisyonuna ve başlama aşamasında oluşan radikallerin reaktivitelerine bağlıdır. Bu yüzden kontrollü polimerizasyon için uygun bir alkil halojenür ve Cu^I halojenür seçimi önemlidir. ATRP’de R-X / Cu-Y (X,Y= Cl veya Br) arasındaki halojen değişiminin etkisi Matyjaszewski tarafından incelenmiştir.

90⁰C’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 [37].

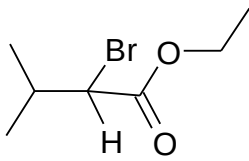
ATRP’de kullanılan başlatıcılar monomer olarak stiren kullanıldığında 1-bromo-1-fenil etan veya 1-Kloro-1-fenil etan; monomer olarak metilmetakrilat kullanıldığında 2-Bromo etilizobutirat veya 2-Bromo etil propiyonattır.



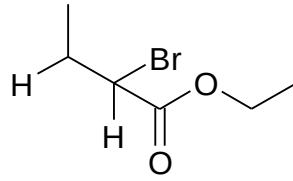
1-Bromo-1-fenil etan



1-Kloro -1-fenil etan



2-Bromo etilizobutirat



2-Bromo etil propiyonat

(2.31)

C. Ligandlar ve Geçiş Metalleri

ATRP sistemlerinde kullanılan başlıca ligandlar ;

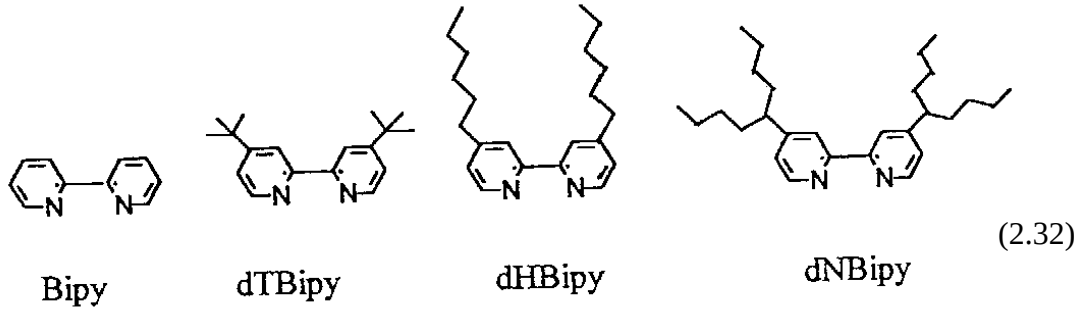
- 2,2-bipiridin türevleri [38]
- Basit amin ligandları [39]

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

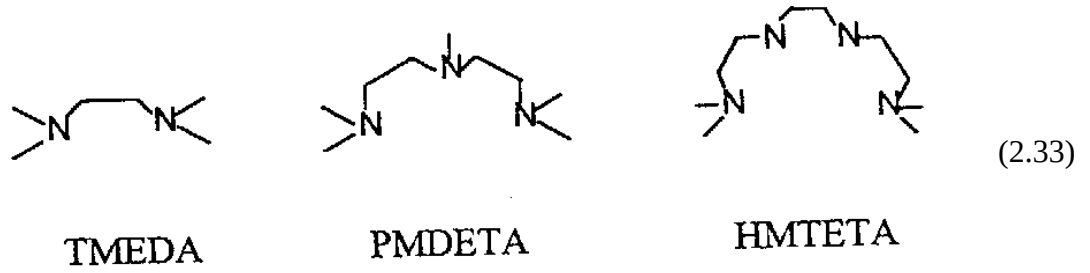
Tetrametiletilediamin(TMEDA)

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

Piridin türevi olan ligandlar :



Basit amin ligandlar :



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 ligandların önemli alternatifleridir [40]. CuCl/PMDETA kompleks sistemi ilk olarak Gnanou, Y., Hızal, G [41] tarafından kullanılmıştır. PMDETA ve HMTETA kullanıldığında Cu^{I} / Ligand oranı 1:1 bipy veya TMEDA kullanıldığında ise oran 1:2 olduğunda maksimum reaksiyon hızı ve polimerizasyon kontrolü sağlanır.

Ligandlar, katalizi çözerek ve $\text{M}_t^n / \text{M}_t^{n+1}$ 'deki redoks potansiyelini elektronik olarak etkileyerek, ATRP'de önemli bir rol oynarlar. Sterik etkiler eşdeğer öneme sahiptir, çünkü atom transferi metalin koordinasyon yapısının genişlemesi ile ilerler [42].

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

D. Çözücü ve Diğer Reaktifler

ATRP genellikle kütle polimerizasyonu olarak gerçekleştirilir, fakat çözücü de kullanılabilir. Polimerizasyon için aynı miktarda reaktan kullanılsa bile, çözelti polimerizasyonu, kütle polimerizasyonuna 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 çevrenmesi veya ligandın yer değiştirmesi gibi çözücüyle katalizör sistemi arasındaki etkileşimler düşünülmelidir. Örneğin halojen olarak bromun kullanıldığı stirenin DMF veya asetonitrildeki ATRP'ü daha yavaştır ve kütle veya polar olmayan çözücüdeki polimerizasyona göre molekül ağırlığı kontrolünün daha az olduğu görülmüştür. Üçüncü olarak , polistiril halojen gibi bazı polimer uç grupları (110°C - 130°C arasında) birçok polar çözücü içinde HX eliminasyonuna uğrayabilir veya solvolize olabilir [33].

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 da daha hızlı olur. Bu yüzden her ATRP sistemi için monomer, katalizör sistemi ve istenen 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. Kopolimerler

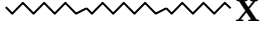
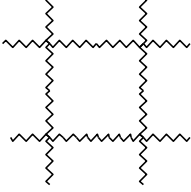
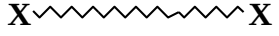
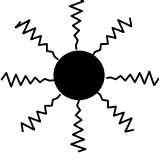
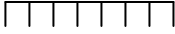
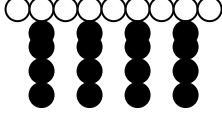
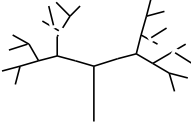
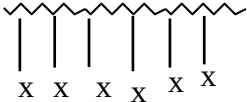
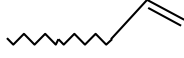
ATRP yöntemi kullanılarak monomer başarılı bir şekilde polimerleştirilmiş ve düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip homopolimerler elde edilmiştir ($1.1 < M_w/M_n < 1.5$). Homopolimerler bir tür monomerden oluşurken kopolimerler iki ya da birçok monomerin bir araya gelmesiyle oluşur. İki, üç, dört monomerden oluşan kopolimerler bipolimerler, terpolimerler ve kuarter polimerler olarak adlandırılır. Kopolimerler blok, gradient, rastgele ve graft olarak sınıflandırılır. Blok kopolimerler; iki yada daha fazla türde monomerden oluşan küçük polimer zincirlerinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan daha büyük polimer zincirleridir.

Gradient kopolimerler zincir boyunca dizgisel bir eğilim sergiler ; polimerin bir ucu birinci monomer birimiyle diğer ucu ise ikinci monomer birimiyle zenginleşmiştir. Rastgele kopolimerler birim değişimlerde süreklilik göstermeyen polimer zincirleridir.

Aşı kopolimerler ise ana zincire blokların yan zincirler şeklinde bağlanmasıyla oluşur.

Kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemiyle hazırlanmış polimer zincirlerinin topolojisi, kompozisyonu ve fonksiyonallitesine ait bazı örnekler Tablo 2.1’de verilmiştir [43].

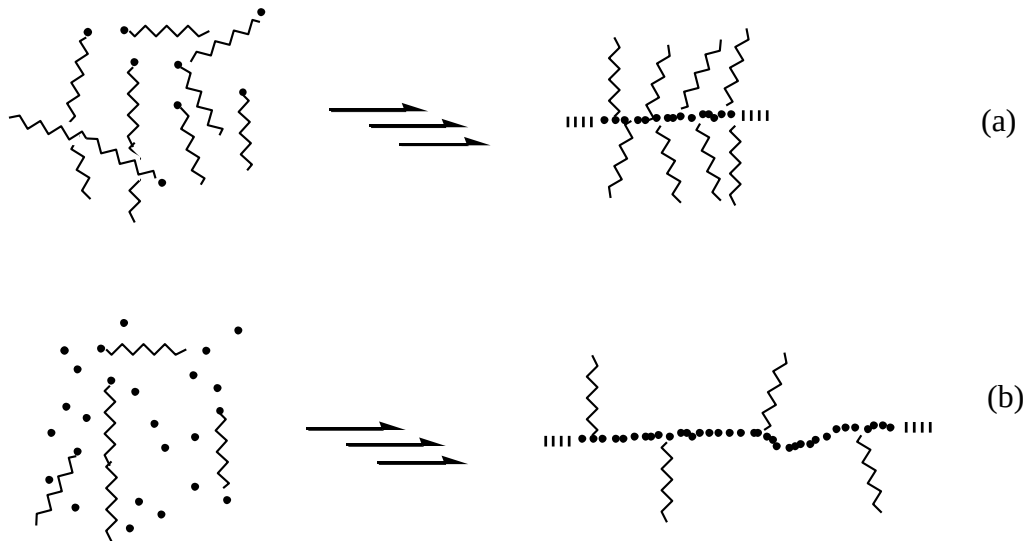
Tablo 2.1. ATRP yöntemiyle sentez edilebilen polimerik yapılar

Topoloji	Kompozisyon	Fonksiyonlandırma
 Lineer	 Homo(pre)polimer	 Fonksiyonlu polimer
 Network	 Blok kopolimer	 Telekelik polimer
 Yıldız	 Rastgele kopolimer	 Merkezde fonksiyon taşıyan polimer
 Tarak	 Aşı kopolimer	Merkezde fonksiyon taşıyan polimer
 Dendrimer	 Gradient kopolimer	 Yan fonksiyonlu polimer
		 Makromonomer

2.3.1. Aşı Kopolimerleri

Spesifik özelliklerde, iyi tanımlanmış aşı polimerlerinin sentezinde kullanılan bir yöntem, makromonomer metodudur. Çünkü, molekül ağırlığı önceden tahmin edilebilen ve düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip iyi tanımlanmış yan zincirler içeren aşı kopolimerlerin yaşayan sistemlerle hazırlanması makromonomer metodu ile gerçekleştirilebilir [44].

Makromonomerler veya makromerler, molekül ağırlığı 10^3 - 10^4 olan monomer ve aynı zamanda polimer olan makromoleküler monomerler için kullanılan bir kısaltmadır. Genellikle, makromerler bir zincirin sonunda polimerleşebilen grup içeren ve bundan dolayı düzenli fırça polimerleri oluşturabilen homopolimer ve aynı zamanda geleneksel olarak kullanılan monomerlerle birlikte graft kopolimer oluşturabilen kopolimerlerdir.

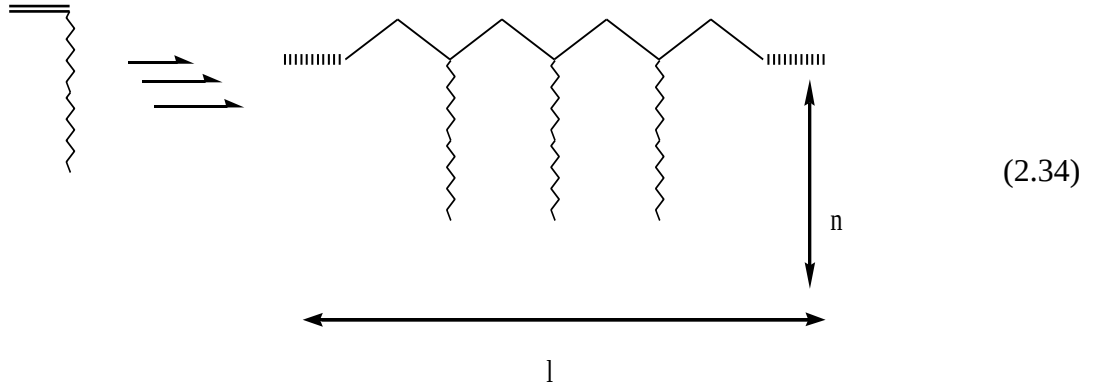


Şekil 2.1 Makromonomer tekniklerin şematik gösterimi (a) Fırça kopolimerlerinin homopolimerizasyonu. (b) Graft kopolimerin ko-monomer ile kopolimerizasyonu

Makromonomer tekniği iyi tanımlanmış dallanmış polimerler oluşturmada dikkate alınması gereken bir yöntemdir. Makromonomerin yan zincir uzunluğu (polimerizasyon derecesi) genellikle önceden tahmin edilebilir ve de zincir uzunluğu ile ana zincirin kompozisyonu bir sonraki polimerizasyon basamağında kontrol edilebilir.

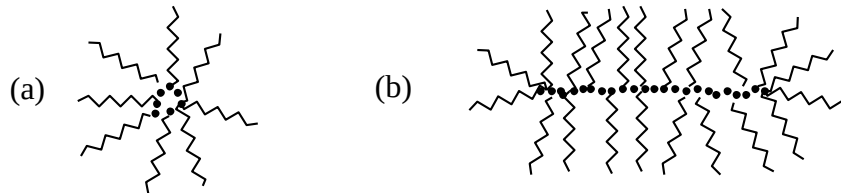
Makromonomerlerin kopolimerizasyonu iyi tanımlanmış aşı kopolimerleri için çok önemlidir. Geleneksel monomer olan A ve makromonomer B kullanılarak bir kopolimerizasyon düşünüldüğünde, hazırlanan aşı kopolimerin ana zinciri A, yan zinciri de B olur.

Makromonomerler çok çeşitli yollarla dallanmış polimerler dizayn etmek için kullanılmaktadır. Homopolimerizasyon biçimsel olarak dalların ana zincire düzgün olarak yerleştiği tarak polimerler meydana getirir. (Örneğin, vinil polimerizasyon)



(2.34)'deki n ve l gövdenin ve dalın polimerizasyon derecesini veya dalların uzunluğu ile sayısını göstermektedir.

Polimakromonomerler Şekil 2.2'de gösterilen konformasyonda sağlam yapıda yıldız tipli veya fırça tipli olurlar.



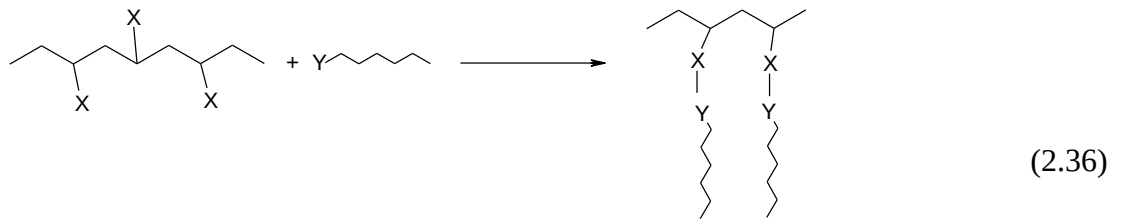
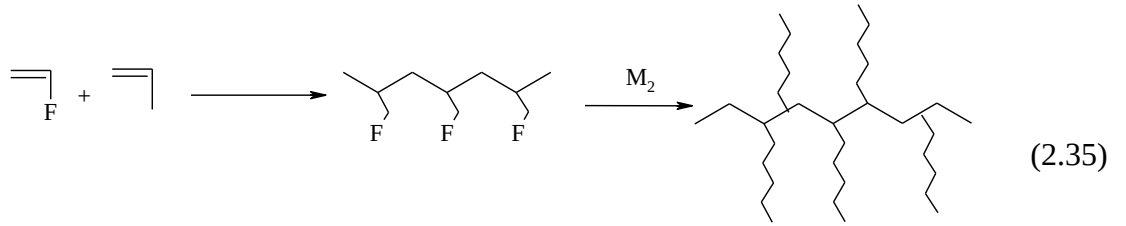
Şekil 2.2 Çeşitli polimakromonomerlerin şematik olarak gösterimi:
(a) yıldız tipli (b) fırça tipli

Şekil 2.2’de gösterilen fırça polimerlerinde n ve l ilgili makromonomerin hazırlanması ve polimerizasyonu esnasında kontrol edilebilir. Burada yapısı bilinen bir makromonomerin kullanılması avantajdır.

Böylece n ve l onun molekül ağırlığı dağılımı önceden saptanabilir ve hazırlanma yöntemi ile kontrol edilebilir ya da hiç olmazsa uygun bir yöntemle, örneğin GPC ile, karakterize edilebilir. Bununla beraber l ve onun molekül ağırlığı dağılımı da makromonomerin polimerizasyonunun yöntemiyle prensip olarak kontrol edilebilir.

Yaşayan polimerizasyonlar, eğer makromonomer başarılı bir şekilde elde edilmiş ise, kesin olarak hem dalların hem de gövdenin dağılımının iyi tanımlandığı fırça polimerler elde edilebilir [45].

Aşı blok kopolimer sentezinde, ‘zincirden (grafting from)’ ve ‘(zincire) grafting onto’ olmak üzere iki farklı aşılama metodu kullanılır [46]. Bu çalışmada kullanılan, ‘grafting from’ metodudur (2.35).

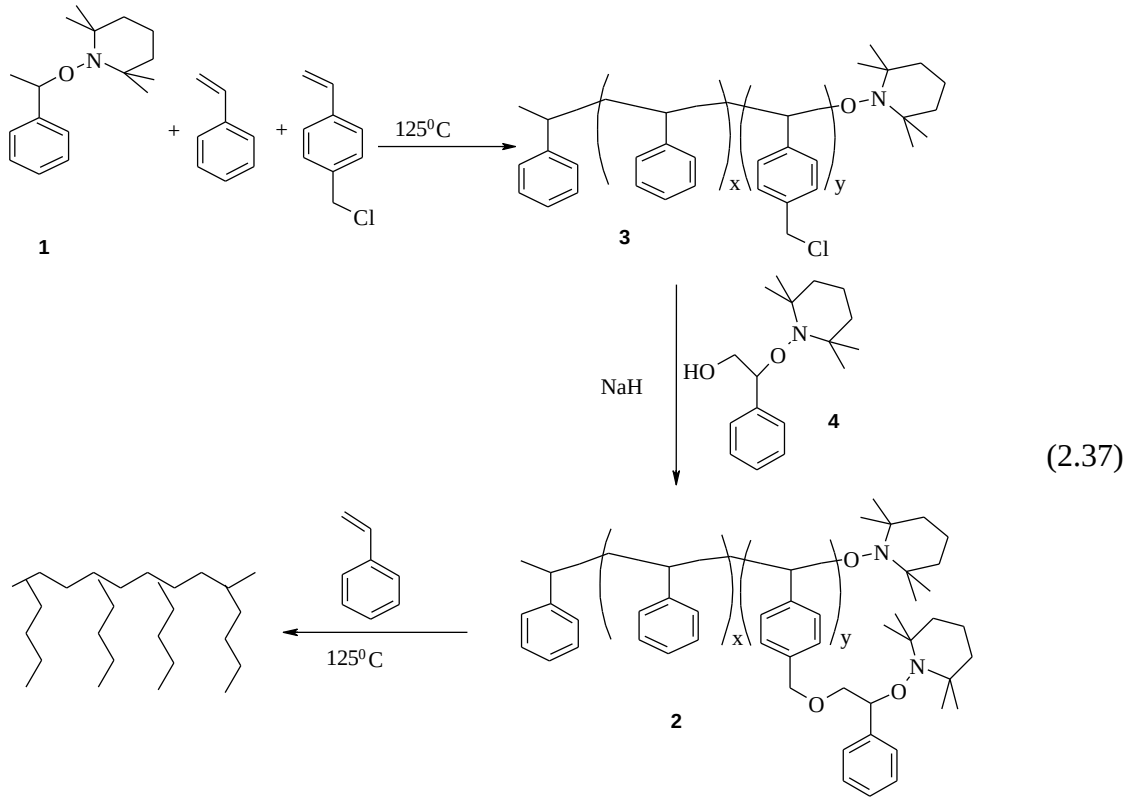


Nitroksil radikali ile yeni polimerik malzemelerin sentezi

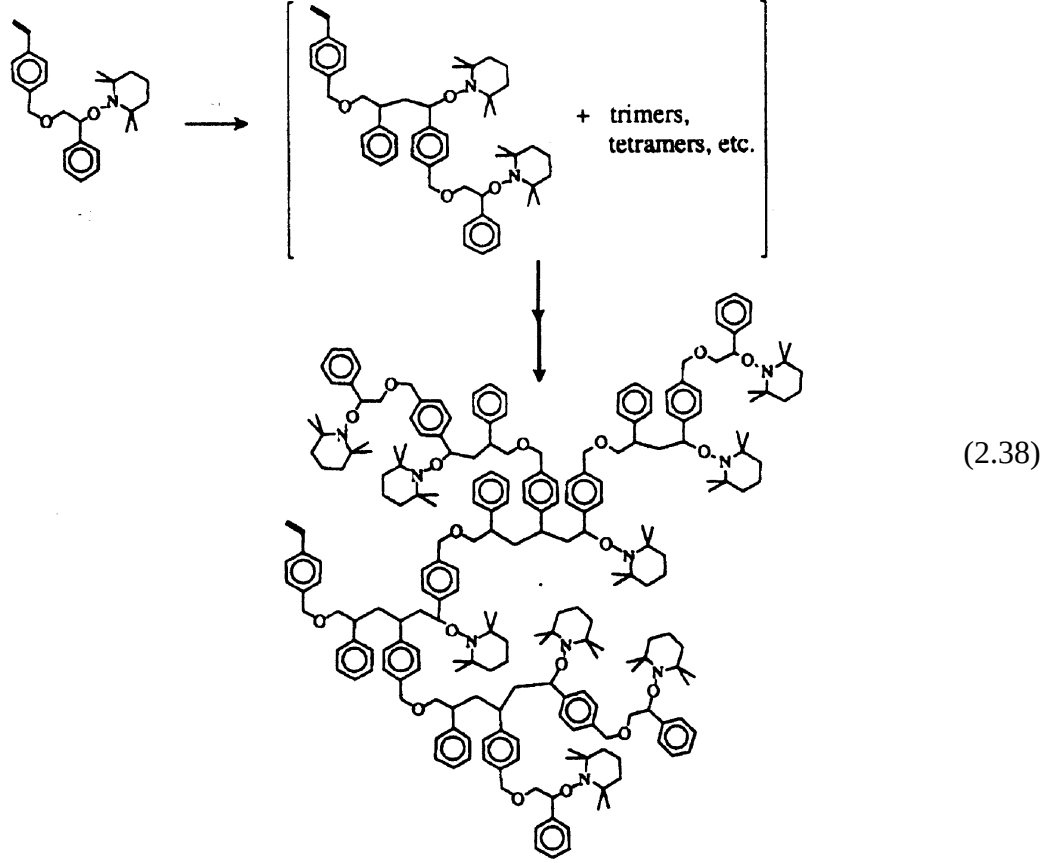
Nitroksil ortamlı yaşayan radikal polimerizasyon prosedürü dallanmış polimer sentezi için pek çok strateji geliştirilmesine olanak vermektedir. Bu dallanmış makromoleküler yapılar, aşı kopolimerden çok yüksek dallanmış makromoleküler yapılar ve dendritik lineer blok kopolimerlere kadar değişmektedir.

St ve p-klorometilstiren karışımı **1** başlatıcısı kullanarak polimerleştirilir ve klorometil grubu içeren kopolimer elde edilir (2.37).

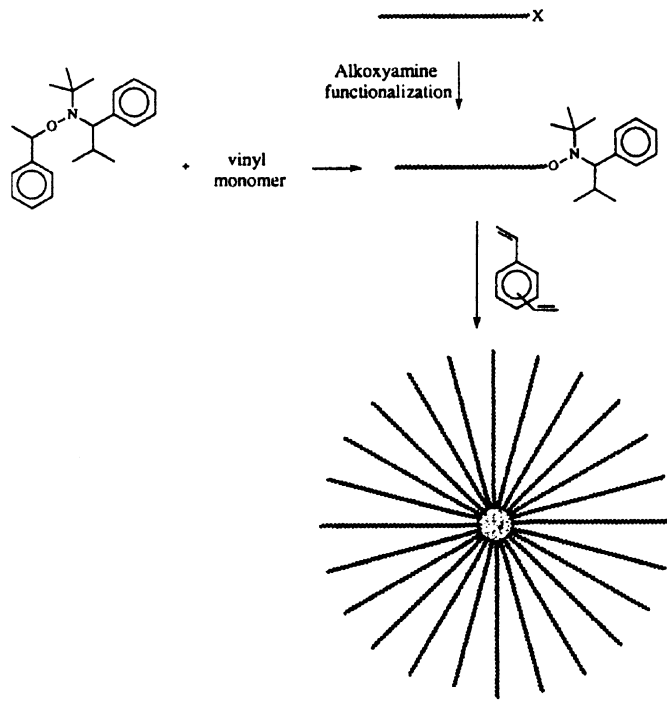
3 ve hidroksi fonksiyonlu alkoksi aminin, **4**, sodyum tuzu ile reaksiyonu polimerik başlatıcı **2**'yi verir. Bu da birçok aşı kopolimerlerini oluşturmak için kullanılır. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı yaşayan radikal polimerizasyon yöntemiyle kontrol edilebilmektedir [47].



Ayrıca hem vinil grubuna hem de TEMPO fonksiyonuna sahip başlatıcı alkoksiamin, çok dallanmış polimer sentezinde kullanılmıştır (2.38).

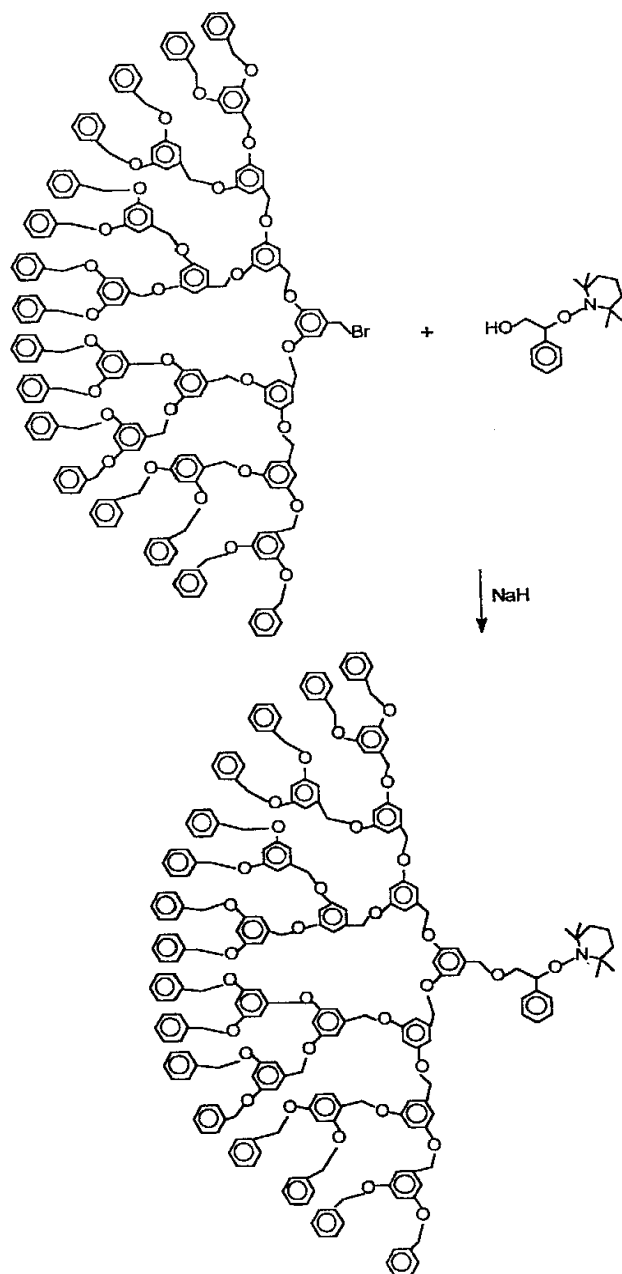


Alkoksiamin gruplarına sahip yapılar zincir büyümeyi başlatabilir ve dallanmış çekirdeğe sahip yıldız polimer elde edilebilir (2.39).



(2.39)

Bir diğer çalışmada ise, TEMPO fonksiyonuna sahip dendrimer sentezlenmiştir. Bromometil grubu içeren dendritik lineer poliyeter makromolekül ile alkoksiaminin, NaH varlığında tepkimesi sonucu dendritik başlatıcı elde edilmiştir (2.40).



(2.40)

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

3.1.1. Monomerler

Metilmetakrilat (MMA, 99% Acros) ve Stiren (St, 99% Acros) CaH₂ üzerinden vakum destilasyonu yapıldı.

3.1.2. Çözücüler ve Ligandlar

Tetrahidrofuran (THF, 99.8% J.T. Baker) azot altında CaH₂ üzerinden; Diklorometan (CH₂Cl₂, Aldrich) P₂O₅ üzerinden ; Hekzan (J.T.Baker) silika jel üzerinden; N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamin (PMDETA) (Aldrich) NaOH üzerinden destillendi. Diğer kimyasal bileşikler saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.1.3. 2-fenil-2-[2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksi]-1-etanol (1) sentezi

Bu bileşik Hawker'ın prosedürüne göre sentezlenmiştir [45] (%92). ¹H-NMR (CDCl₃) δ 1.15-1.58 (m, 18H), 3.72 (d of d, J=2.5 ve 12 Hz, 1H, CH₂), 4.22 (d of d, J=9.5 ve 12 Hz, 1H, CH₂), 5.31 (d of d, J=2.5 ve 9.5 Hz, 1H, CH), 5.89 (br s, OH), 7.29-7.36 (m, 5H, ArH). ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 17.25, 20.66, 25.64, 32.20, 34.21, 39.99, 40.52, 61.03, 67.93, 84.23, 126.96, 127.83, 128.31, 139.1

3.2. 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)etil 2-bromopropanoat, (2) sentezi

2-fenil-2-[2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi]-1-etanol (1) (2.24 g, 8.09 mmol), trietilamin (Et₃N) (1.84 ml, 13.14 mmol) ve 30 ml kuru tetrahidrofuran (THF) içeren reaksiyon karışımı azot altında oda sıcaklığında karıştırıldı.

20 ml THF içindeki 2-bromopropanoilbromür (1.4 ml, 13.21 mmol) bir saatlik bir periyotta damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırıldı. Oluşan tuz filtreden geçirilerek süzüldü ve THF fazlası evapore edildi. Elde edilen ürün diklorometan (CH_2Cl_2) ile çözüldü ve sırasıyla K_2CO_3 ' ın sulu çözeltisi ve destile su ile ekstrakte edildi ve susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Elde edilen ester, eluent olarak hekzan kullanılarak silika jel kolondan geçirilerek saflaştırıldı. Tüm bu işlemler sonunda istenilen ürün mat sarı yağ gibiydi. (1.8 g, %54) ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.75-1.60 (m, 18H), 1.77 (s, 6H, CH_3), 4.44 (m, 1H, CHH), 4.60 (m, 1H, CHH), 4.96 (m, 1H, CH), 7.28-7.34 (m, 5H, ArH)

3.3. 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)etil 2-metakrilat, (3) sentezi

2-fenil-2-[2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksi]-1-etanol (1) (2,57 g, 9,26 mmol), trietilamin (Et_3N) (1,68 ml, 12,04 mmol) ve metakriloil klorür (1,17 ml, 12,04 mmol) ile 60 ml kuru tetrahidrofuran (THF) içeren reaksiyon karışımı buz banyosunda 1 saat karıştırıldı. Buz banyosundan alınan reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırıldı. Oluşan tuz filtreden geçirilerek süzüldü ve THF fazlası evapore edildi. Elde edilen ürün diklorometan (CH_2Cl_2) ile çözüldü ve sırasıyla Na_2CO_3 ' ın fazlasının sulu çözeltisi ve destile su ile ekstrakte edildi ve susuz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Elde edilen ürün, eluent olarak hekzan kullanılarak silika jel kolondan geçirilerek saflaştırıldı. Renksiz sıvı durduğu yerde katılaştı. (1,86g, %58) ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.70-1.40 (m, 18 H), 1.48 (s, 1H), 4.29-4.36 (dd, 1H), 4.58-4.65 (dd, 1H), 4.92-4.97 (dd, 1H), 5.46 (d,1H), 5.97 (d, 1H) , 7.25-7.34 (m, 5H, ArH). ^{13}C -NMR (CDCl_3) δ 17.12, 20.53, 25.16, 40.39, 40.40, 60.01, 66.45, 83.84, 125.34, 127.59, 136.16, 140.64, 171.86

3.4. Yan zincirlerinde TEMPO grubu taşıyan poli(metilmetakrilat) kopolimerlerin sentezi

Yan zincirlerinde TEMPO grubu taşıyan poli(metilmetakrilat) kopolimerleri, CuCl / N,N,N',N'',N'' pentametildietilentriamin (PMDETA) katalizliğinde; çözücü olarak difenileter (DPE), başlatıcı olarak etil-2-bromoizobutirat veya 2, monomer olarak aynı ortamda metilmetakrilat ve 3 'ün kullanılmasıyla 80°C 'de ATRP metoduyla hazırlanmıştır.

Sırasıyla monomerlerin, çözücü, ligand, metal ve başlatıcının konulduğu Schlenk tüp yüksek vakum hattında üç kez degas edildikten sonra istenilen sıcaklığa ayarlanmış olan yağ banyosunda karıştırıldı. Polimerizasyon sonunda reaksiyon karışımı soğutularak THF ile seyreltildi ve metal kompleksi ayırmak için nötral alumina içeren kolondan geçirildi. THF' in fazlası evapore edildikten sonra kalan çözeltideki polimer hekzanda veya metanolde çöktürüldü ve filtreden süzülerek vakum etüvünde kurutuldu.

3.5. Aşı blok kopolimerlerin sentezi

Elde edilen kopolimerlere stiren eklenerek, çözücülü (DPE) veya çözücsüz ortamda 125⁰C 'de SFRP metoduyla blok kopolimerler hazırlandı. Schlenk tüpe sırasıyla kopolimer, DPE ve stiren konularak yüksek vakum hattında üç kez degas edildikten sonra istenilen sıcaklığa ayarlanmış olan yağ banyosunda polimerleştirildi. Polimerizasyon sonunda reaksiyon karışımı soğutularak THF ile seyreltildi ve hekzanda veya metanolde çöktürüldü, çöken polimerler filtreden süzülerek vakum etüvünde kurutuldu.

3.6. Kullanılan Kromatografik ve Spektroskopik Cihazlar

Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FT-IR)

Infrared spektrumları için JASCO FT/IR-5300 model spektrofotometre kullanıldı. Ölçümler NaCl disk ile yapılmış, çözücü olarak THF kullanılmıştır.

Ultraviolet-Visible Spektrofotometre (UV/VIS)

Perkin-Elmer Lambda 2 spektrofotometresi kullanıldı. Ölçümler için örneklerin diklorometandaki çözeltileri hazırlanmıştır.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Agilent 1100 marka jel geçirgenlik kromatografisi, 1100 Model Agilent Pompa, Refraktif İndeks dedektör ve değiştirilebilir dalga boylu UV dedektör ve 4 adet (HR 5E, 4E, 3, 2) Waters styragel kolondan oluşmaktadır. Polimerlerin molekül ağırlıkları PS ve PMMA standartlar kullanılarak bulunmuştur. Ölçümler hareketli faz olan THF (HPLC kalitesinde) 30⁰C'de 0.3 ml/dk akış hızı kullanılarak yapılmıştır.

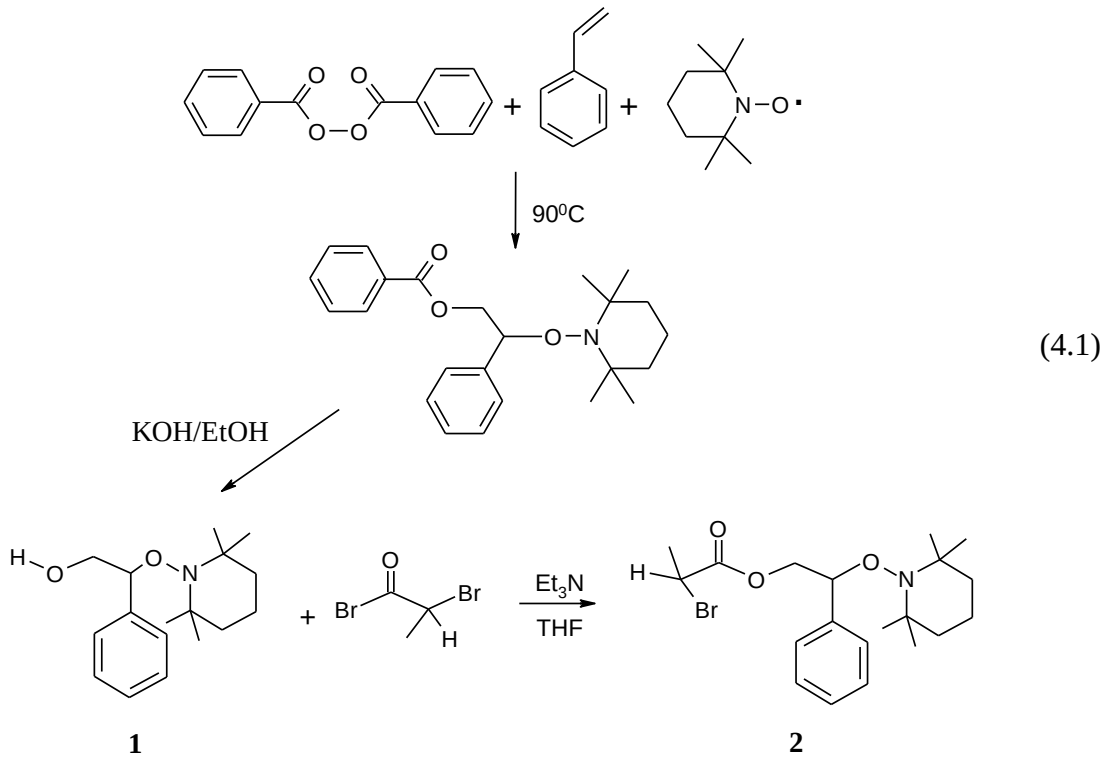
Proton-Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi (^1H -NMR)

^1H -NMR spektrumları Bruker 250 MHz'lik NMR cihazı kullanılarak ölçüldü (CDCl_3). Polimerlerin molekül ağırlıkları ve kompozisyonlarının hesaplanması amacıyla kullanılmıştır.

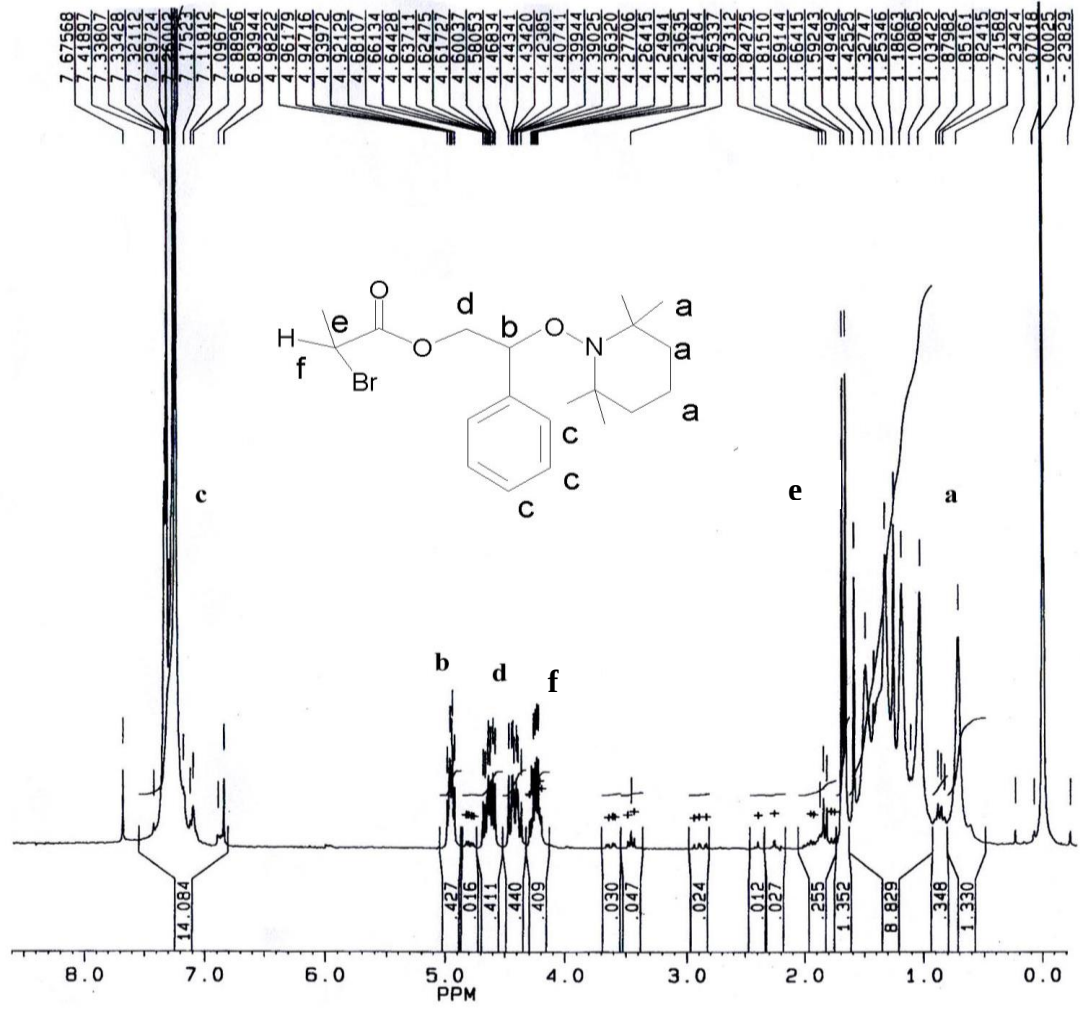
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Başlatıcı ve Monomer Sentezi

4.1.1. 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)etil] 2-bromopropanoat, (2) sentezi

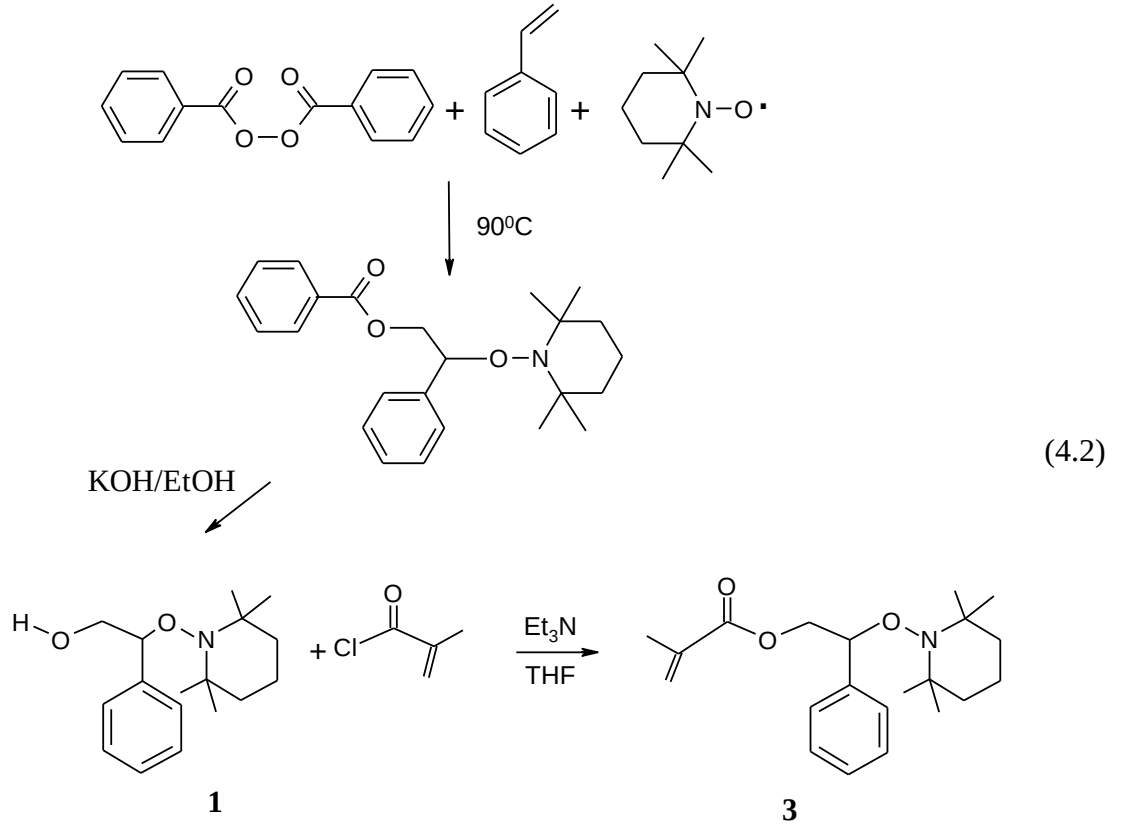


2-fenil-2-(2',2',6',6'-tetrametil-1-piperidinoksi)-1-etanol (**1**) kısmen değiştirilmiş Hawker prosedürüne göre hazırlanmıştır [48]. İki fonksiyonlu asimetrik başlatıcı, (**2**), tempo alkol ve asit bromürden %54 verimle hazırlandı. Elde edilen başlatıcı ^1H NMR ile karakterize edildi. ^1H NMR spektrumu tempo alkolden gelen OH protonlarının olmadığı yani esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.1).

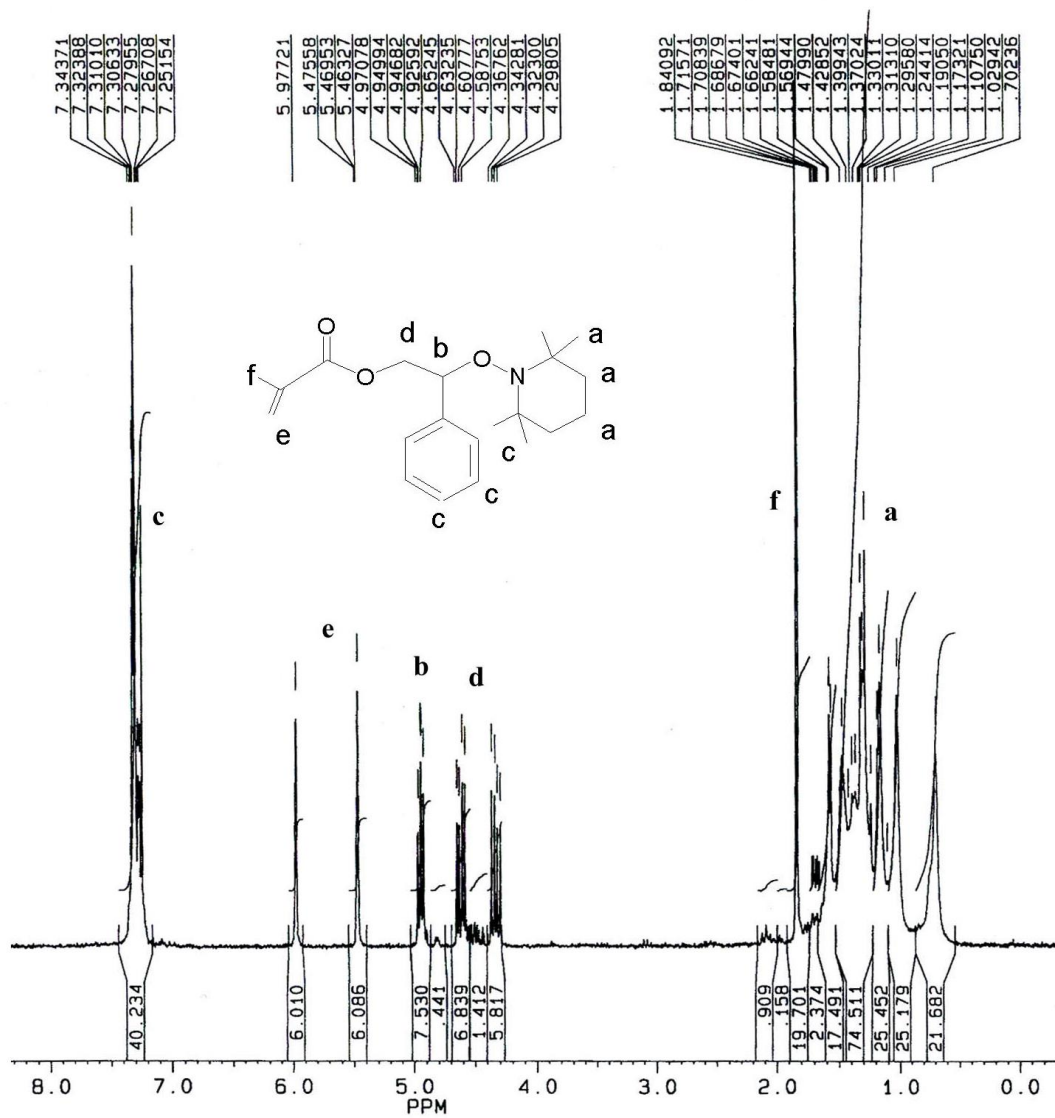


Şekil 4.1 Başlatıcı, 2, 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)etil 2-bromo propanoatın ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

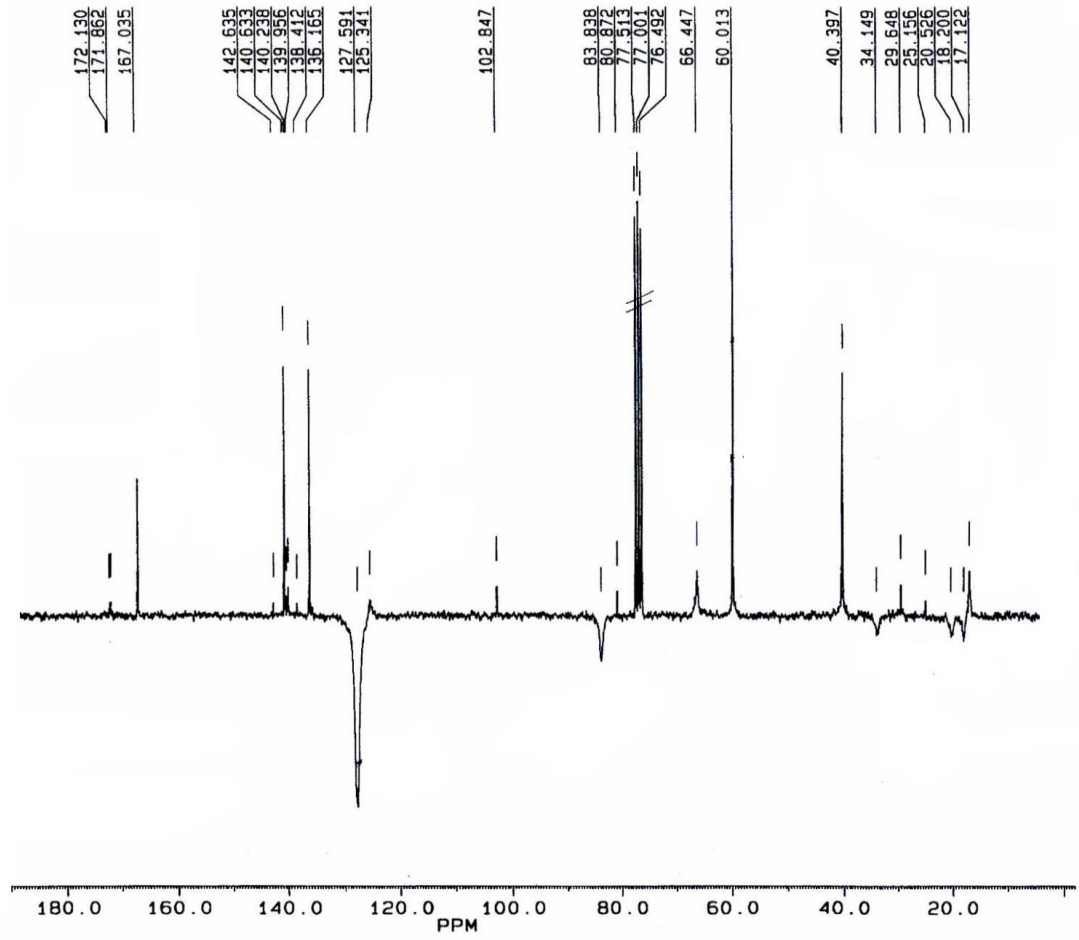
4.1.2. 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi) etil 2-metakrilat, (3) sentezi



2-fenil-2-(2',2',6',6'-tetrametil-1-piperidiniloksi)-1-etanol (**1**) kısmen değiştirilmiş Hawker prosedürüne göre hazırlanmıştır [48]. Monomer (**3**), tempo alkol (**1**) ve metakrilolil klorürden hazırlandı. Elde edilen monomer ^1H ve ^{13}C -NMR ile karakterize edildi. ^1H -NMR spektrumu tempo alkolün OH protonlarının olmadığını göstermekte ve ^{13}C -NMR spektrumu, ^1H -NMR spektrumu ile karakterize edilen monomerin yapısını doğrulamaktadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Monomer, 3, 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)etil 2-metakrilatın ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 4.3 Monomer, 3, 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)etil 2-metakrilatın ^{13}C - NMR spektrumu (CDCl_3)

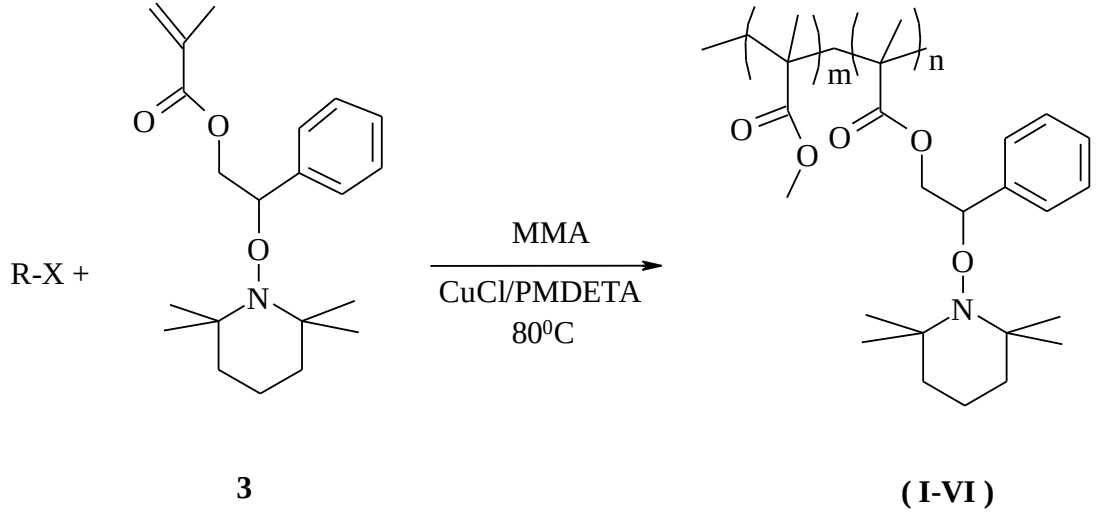
4.2. Yan zincirlerinde TEMPO grubu taşıyan poli(metilmetakrilat) kopolimerlerin sentezi

ATRP yöntemiyle, monomer olarak MMA ve **3**'ün birbirlerine göre belli oranlarda kullanıldığı, çözücü olarak difenileter (DPE) ortamında CuCl/ PMDETA kompleksi katalizliğinde 80⁰C'de farklı molekül ağırlıklarında kopolimerler hazırlanmıştır. Yapılan diğer tüm çalışmalarda, MMA monomerinin atom transfer radikal polimerizasyonları genellikle 90⁰C'de gerçekleştirilmesine rağmen; bizim bu çalışmamızda kopolimerizasyonları 80⁰C'de gerçekleştirmemizin nedeni, sentezlemiş olduğumuz monomerin yapısında bulunan TEMPO'nun C-ON bağının yüksek sıcaklıklarda homolitik olarak parçalanmasından kaynaklanmaktadır.

Yan zincirinde TEMPO grubu taşıyan poli(metil metakrilat) kopolimerlerinin kontrollü radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak etil-2-bromo isobutirat; hem yan zincirinde hem de zincir sonlarında TEMPO grubu taşıyan poli(metil metakrilat) kopolimerlerini sentezlerken başlatıcı olarak ise 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi] etil 2-bromo propanoat (**2**) kullanılmıştır. Başlatıcı ve metal/ligand kompleksinin seçimi, MMA polimerizasyonlarında halojen değişiminin (alkil bromür/CuCl sisteminin) polimerizasyon kontrolündeki olumlu sonuçları göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

Etil-2-bromo izobutirat ile başlatılmış MMA ve **3** ile gerçekleştirilmiş ATRP sonucunda elde edilen kopolimerlerin polimerizasyon sonuçları ve deneysel koşulları Tablo 4.1'de ve 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi]etil 2-bromo propanoat (**1**) ile başlatılmış MMA ve **3** monomerlerinin, ATRP ile elde edilen kopolimerlerinin polimerizasyon sonuçları ve deneysel koşulları Tablo 4.2 'de gösterilmiştir.

Şema 4.1'de MMA ve **3**'ün ATRP yöntemiyle kopolimerizasyonu gösterilmektedir.



R-X : Etil-2-bromo-izobutirat veya 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)etil 2-bromo propanoat (**2**)

Şema 4.1. MMA ve **3** monomerinin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun (ATRP) şematik gösterimi

Kopolimerlerin molekül ağırlıkları teorik olarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır. Ortamda iki tür monomer olduğu için bunların ortalama molekül ağırlığı değeri de ayrıca hesaplanmıştır. 1 no'lu monomer MMA, 2 no'lu monomer 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)etil 2-metakrilattır. Kopolimerlerin deneysel molekül ağırlıkları ise PMMA standartlarına göre kalibre edilmiş jel geçirgenlik kromatografisi ile elde edilmiştir.

$$M_{n \text{ teorik}} = M_0/I_0 \times \text{dönüşüm \%} \times M_{n \text{ (ort)}}$$

$$M_{n \text{ (ort)}} = n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2 / n_1 + n_2 \text{ (g/mol)} \quad (4.3)$$

n_1 =MMA ve n_2 =**3** monomerlerinin başlangıç besleme mol değerleri

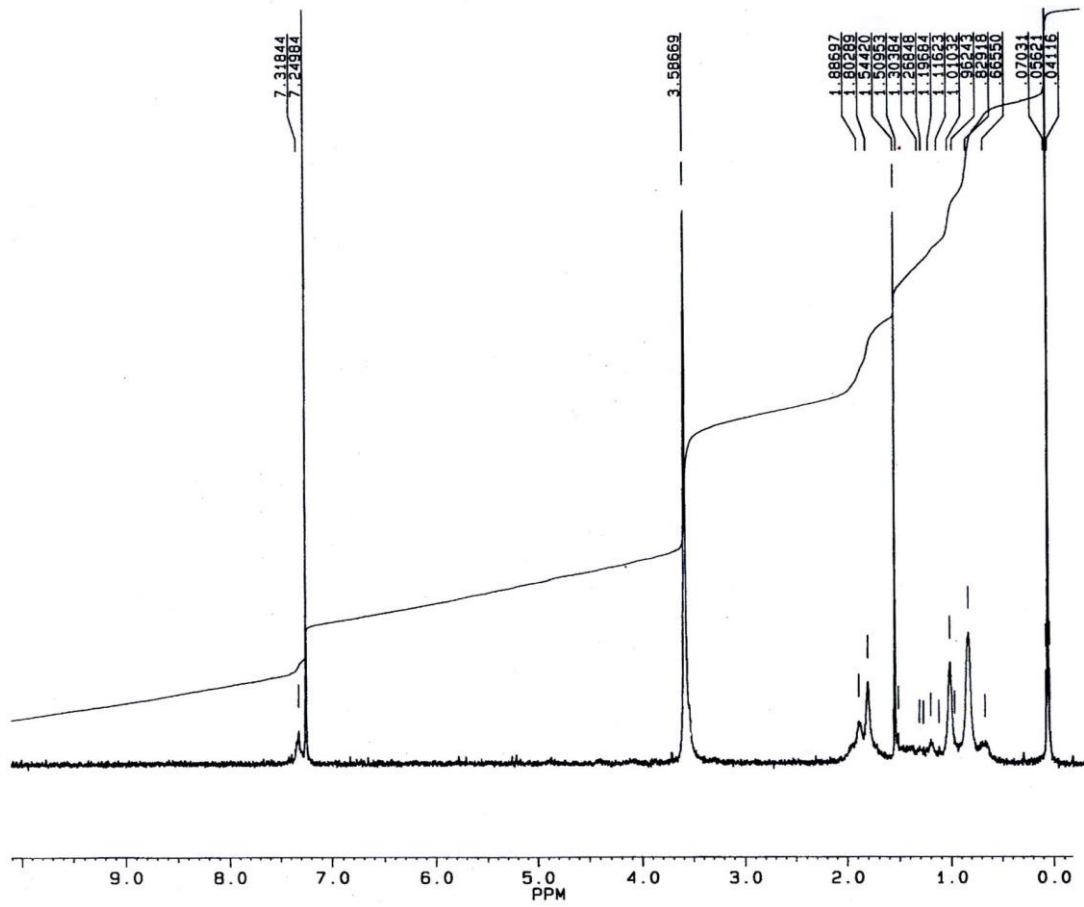
M_1 =MMA ve M_2 =**3** monomerlerinin molekül ağırlıkları (100.12 ; 345.476 g/mol)

Dönüşümler ise gravimetrik olarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Dönüşüm} = W / (M_1 + M_2) \times 100 \quad (4.4)$$

Burada W elde edilen polimerin ağırlığını , $(M_1 + M_2)$ ise her iki monomerin başlangıçta alınan ağırlıkları toplamını göstermektedir.

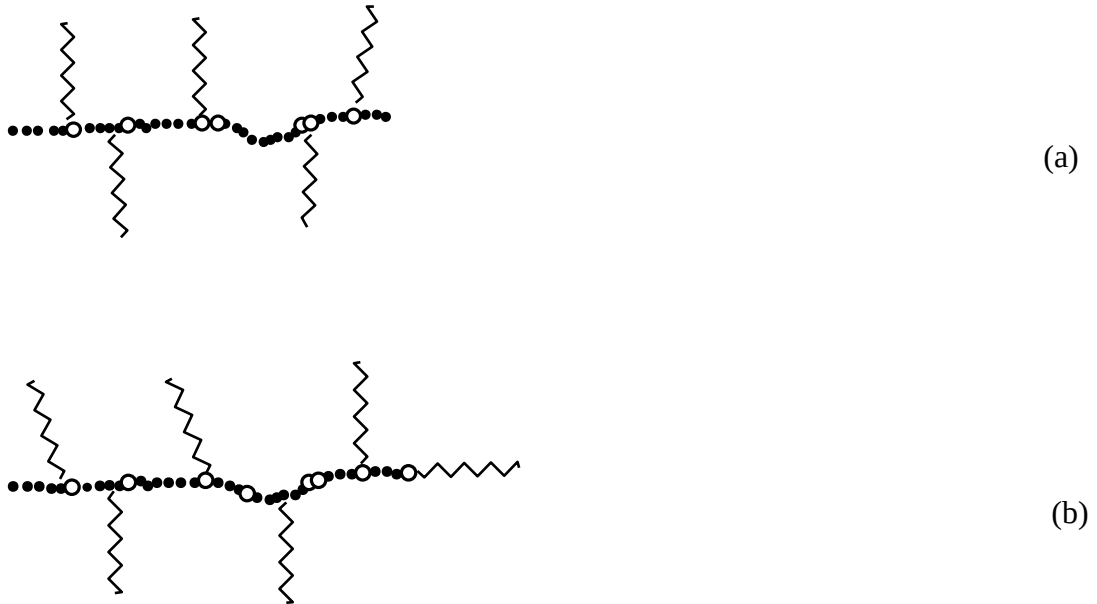
Kopolimerlerin ^1H NMR'ları spektrumlarından, Şekil 4.4'deki polimer örneğinde görüldüğü gibi, metil metakrilatın 3.58 ppm'deki $(-\text{OCH}_3)$ 'ün 3H'ununa ait sinyallerinin integralleri toplamının, 7,31-7,38 ppm arasında TEMPO'nun aromatik 5H'una ait sinyallerinin integralleri toplamına oranından MMA ve TEMPO'nun % mol fraksiyonları bulunmuştur. Ayrıca Tablo 4.1 ve 4.2 'de yer alan kopolimerlerin ^1H NMR 'ları sırasıyla **Ek A** 'da verilmiştir.



Şekil 4.4. II no'lu kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

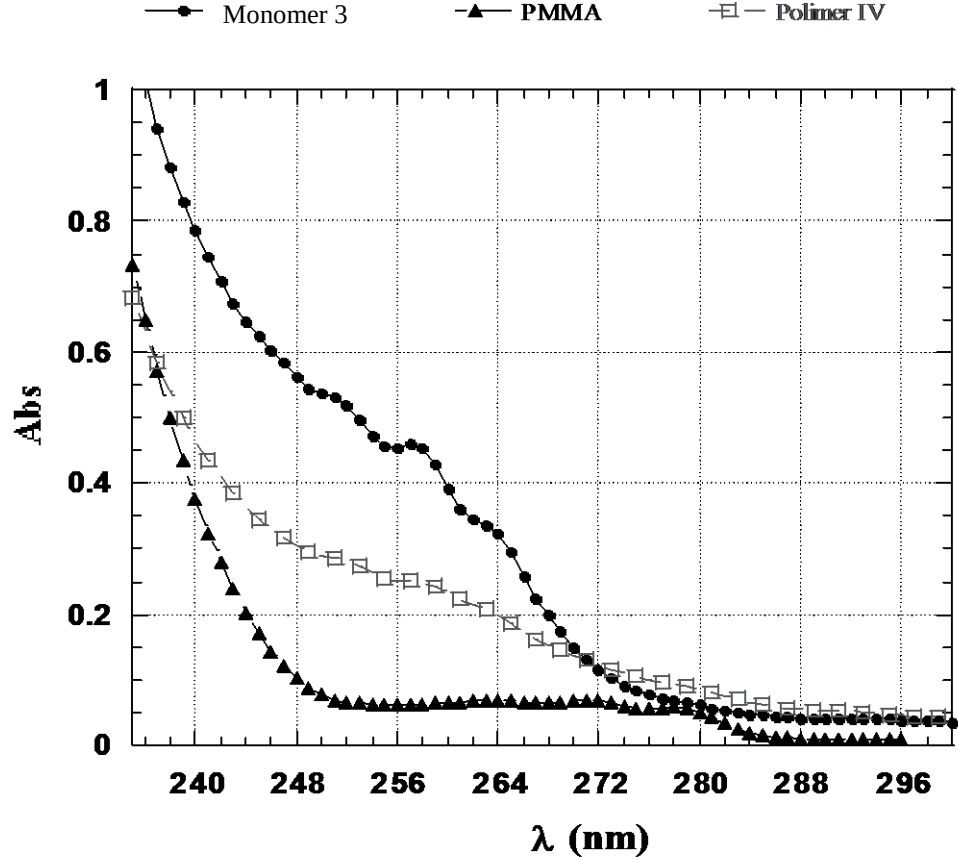
Tablo 4.1 ve 4.2'deki kopolimerlerin, ^1H NMR spektrumundan hesaplanan kompozisyonlarında MMA ve TEMPO'nun mol fraksiyonlarının birbirlerine oranının başlangıçtaki monomer besleme oranlarıyla deneysel hata sınırları içinde aynı olduğu görülmektedir. Ayrıca, kopolimerlerin molekül ağırlık dağılımları ise düşüktür ($M_w/M_n < 1.3$). Elde edilen kopolimerlerden metanolde çöktürülenlerin, düşük molekül ağırlığına sahip fraksiyonlarının metanol içinde kısmen çözünmesinden dolayı, bazı polimerler polimerizasyon sonunda heksanda çöktürülerek elde edilmiş, daha sonra metanolde çöktürülerek saflandırma işleminden geçirilen polimerlerden blok kopolimer eldesine geçilmiştir. Bu şekilde elde edilen kopolimerlerin sonuçlarına bakıldığında teorik ve deneysel molekül ağırlıklarının birbirleri ile uyumlu oldukları gözlenmiştir.

Elde edilen kopolimerlerden başlayarak stirenin kararlı serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmesi hedeflenen aşılı blok kopolimerlerin şematik gösterimi Şema 4.2 'de verilmiştir.



Şema 4.2 (a)Etil-2-bromo izobutirat (b) 2 ile başlatılarak elde edilmiş kopolimerlerden sentezlenen aşılı blok kopolimerlerin şematik gösterimi

Sentezlenen monomerin (3), IV no'lu kopolimerin ve etil-2-bromo isobutirat ile başlatılmış CuCl/PMDETA katalizliğinde 80⁰C'de hazırlanmış homo PMMA 'ın diklorometan çözeltisinde elde edilen absorpsiyon spektrumları Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. IV no'lu kopolimerin, monomerin ve PMMA'ın UV spektrumu

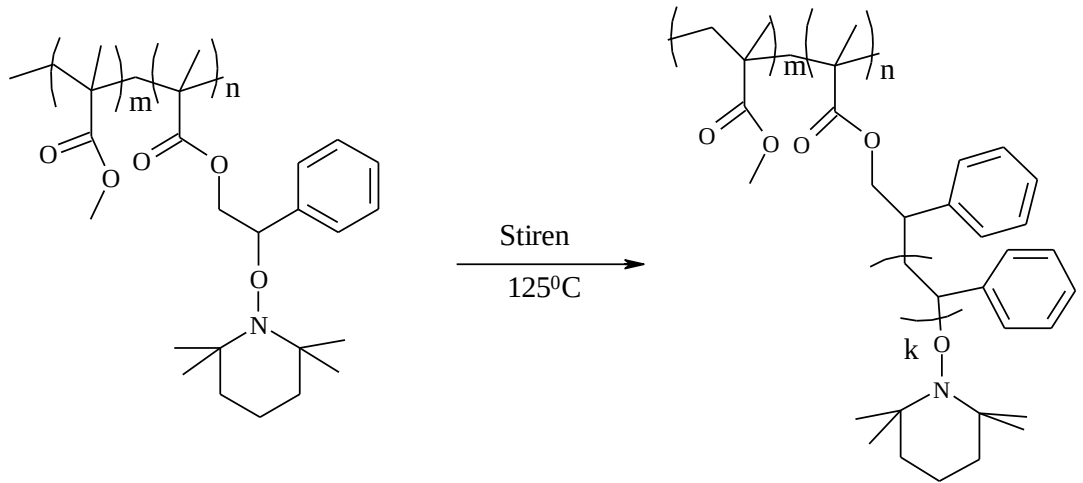
Monomer (3) 'ün UV spektrumunda üç farklı dalga boyunda ($\lambda = 264, 258, 250$ nm) absorbans gözlenmiştir. 3 monomeri kullanılarak elde edilen kopolimerin UV spektrumunda da aynı dalga boyu aralığında belirgin olmamakla birlikte benzer absorbans karakteristiği gözlenmiştir. Etil-2-bromo-izobutirat ile başlatılmış, ATRP ile elde edilen homo PMMA örneğinin, söz konusu dalga aralığında absorbansının oldukça düşük ve farklı karakteristiğe sahip olduğu görülmektedir.

Monomerdeki aromatik halkadan kaynaklanan absorpsiyon karakteristiğinin IV no'lu örnek polimerde kısmen gözlenmesi, kopolimer yapısının kalitatif ispatıdır. Homo PMMA'nın 248 ve 290 nm arasındaki kuyruk absorbansının olması nedeniyle, kopolimerdeki monomer TEMPO oranının kantitatif olarak belirlenmesi yapılmamıştır.

4.3. Aşı blok kopolimerlerin sentezi

Aşı blok kopolimerlerin sentezi, elde edilen kopolimerlerin stiren ile kütle veya çözünürlüğü ($St/DPE=1,v/v$) kararlı serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle $125^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sonuçları ve deneysel koşullar Tablo 4.3 ve 4.4 'de verilmiştir.

Şema 4.3 'de kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP) yöntemi ile aşı blok kopolimerlerin sentezi şematik gösterimi yer almaktadır.



Şema 4.3. Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP) ile aşı blok kopolimerizasyonun şematik gösterimi

Blok kopolimerleri hazırlarken, M_0/I_0 oranındaki M_0 (stiren) miktarı, kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıklarından, ^1H NMR spektrumlarından ve GPC sonuçlarından yola çıkılarak aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$DP_n = M_{n \text{ GPC}} / M_{n \text{ Ort.}} \quad (4.5)$$

Bu eşitlik bize kopolimerde bulunan toplam polimer ünitesini verir. $M_{n \text{ Ort.}}$, eşitlik (4.3) 'deki gibi hesaplanmıştır.

Blok kopolimerde toplam 100 ünite olduğunu düşünürsek ve kopolimerlerin ^1H NMR spektrumundan hesapladığımız %TEMPO oranını kullanarak 1 mol polimerde kaç ünite TEMPO olduğu hesaplanabilir.

$$1 \text{ mol polimerdeki TEMPO ünitesi} = \text{Kopolimerdeki TEMPO ünitesi} * \quad (4.6)$$

Kopolimerdeki toplam polimer ünitesi /100

$$I_0 (\text{mol}) = A \text{ g. kopolimer} * 1 \text{ mol polimerdeki TEMPO ünitesi} / M_{n \text{ GPC}} \quad (4.7)$$

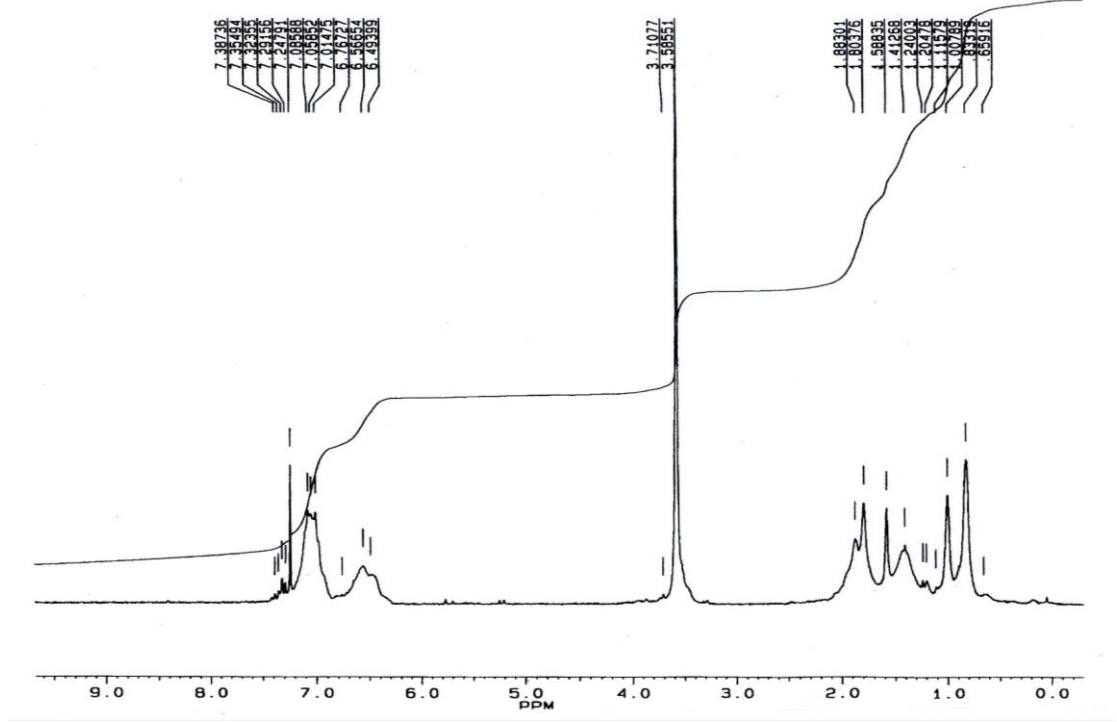
Alınan kopolimerin gram miktarının 1 mol polimerdeki TEMPO ünitesi ile çarpımının $M_{n \text{ GPC}}$ değerine bölümünden makrobaşılatıcı (I_0) miktarı mol cinsinden hesaplanır.

Aşı blok kopolimerlerin tablolarda görülen deneysel molekül ağırlıkları, PS standartlarına göre kalibre edilmiş jel geçirgenlik kromatografisinden ve ^1H NMR'dan alınan sonuçlarına göre hesaplanmıştır.

Blok kopolimerlerin ^1H NMR spektrumlarından molekül ağırlıkları hesaplanırken, öncelikle metil metakrilatin 3.58 ppm'deki ($-\text{OCH}_3$) 3H'ununa ait sinyallerinin integralleri toplamının, 6,5 -7 ppm arasında PSt'in aromatik 5H'una ait sinyallerinin integralleri toplamına oranı bulunmuştur (MMA/St). $DP_n = M_{n \text{ GPC}} / M_{n \text{ Ort.}}$ eşitliğinde kopolimerin GPC'den elde edilen sayıca ortalama molekül ağırlığı ve ortalama molekül ağırlığı değerleri konulduğunda blok kopolimerde kaç ünite MMA olduğu bulunur. Bu değer, (MMA/St) oranında yerine konulduğunda kaç ünite PSt olduğu da hesaplanmış olur. Bu değer St'in molekül ağırlığı ile çarpımının makrobaşılatıcı olarak kullanılan kopolimerin molekül ağırlığı ile toplamı aşırı blok kopolimerin deneysel molekül ağırlığıdır.

$$M_n(^1\text{H NMR}) = [DP_n / (\text{MMA/St})] * M_{a \text{ St.}} (104.15 \text{ g/mol}) + M_{n \text{ GPC}} (\text{kopolimer}) \quad (4.8)$$

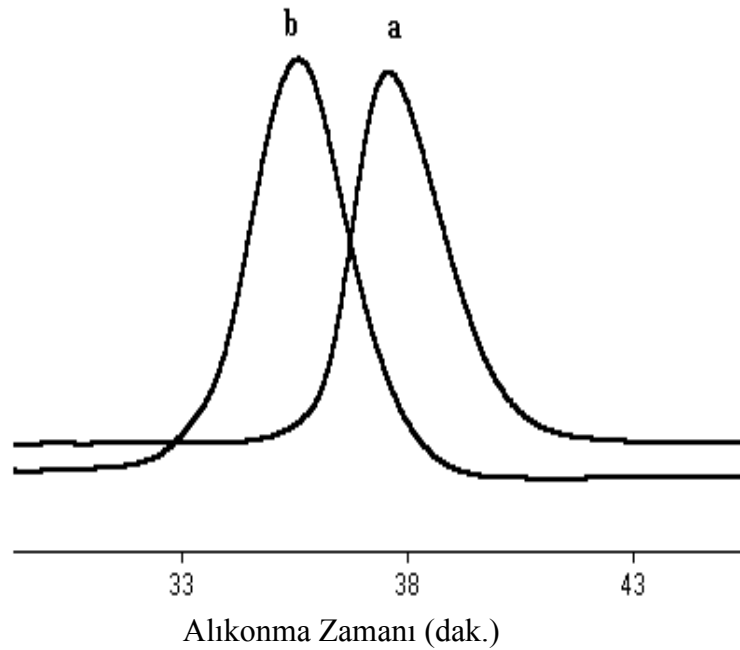
Şekil 4.6 'da XVI no'lu blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu gösterilmiş olup tablo 4.3 ve 4.4 'de yer alan diğer tüm aşı blok kopolimerlerin ^1H NMR 'ları **Ek A** 'da verilmiştir.



Benzer şekilde çöktürücü ortamının etkisi (hekzan veya metanol) blok kopolimerlerde de molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımlarına bağlı olarak gözlenmiştir. Genellikle hekzanda çöktürülen polimerlerin polidispersiteleri, metanolde çöktürülen polimerlerin polidispersitelerinden az da olsa yüksek olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca blok kopolimerizasyonlar yapılırken açılme etkisi de, ortama CSA veya asetik anhidritin farklı oranlarda katılması ile denenmiş, fakat teorik kısımda yer alan açılme etkisinin [25] tam tersi bir durumla karşılaşmıştır. Ac_2O 'in kararlı serbest radikal polimerizasyonuna etkisi konusunda yeni yapılmış bir çalışmada [49], Ac_2O 'in C-ON bağını zayıflatıcı ve tersinir reaksiyonda radikal arttırıcı etkisinin olmadığı bu etkinin ancak radikal başlatıcılar varlığında stirenin , serbest TEMPO ile gerçekleştirilen reaksiyonlarında gözleendiği ispatlanmıştır. Yapılan çalışmada başlatıcı olarak TEMPO ünitesinin kovalent bağlı olduğu başlatıcı kullanılmış ve stirenin polimerizasyonunun hızlanmadığı gözlenmiştir. Elde edilen bulguların da, bizim sonuçlarımızı doğrular nitelikte olduğu görölmektedir.

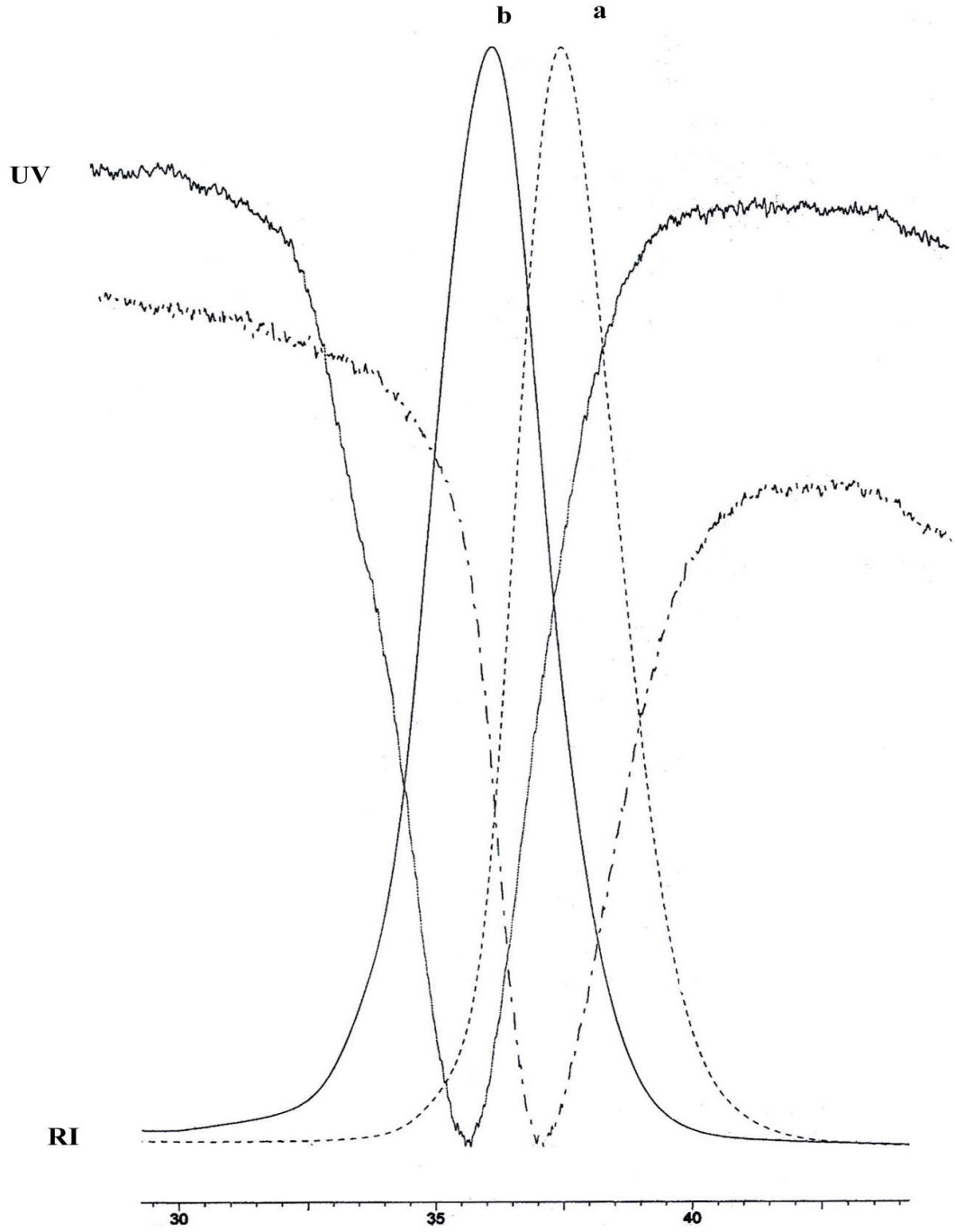
Sırasıyla ATRP ve SFRP yöntemleriyle elde edilmiş kopolimer III (Tablo 4.1) ve aş blok kopolimeri XIX (Tablo 4.3)'nin jel geçirgenlik kromotogramları Şekil 4.6 'da yer almaktadır.



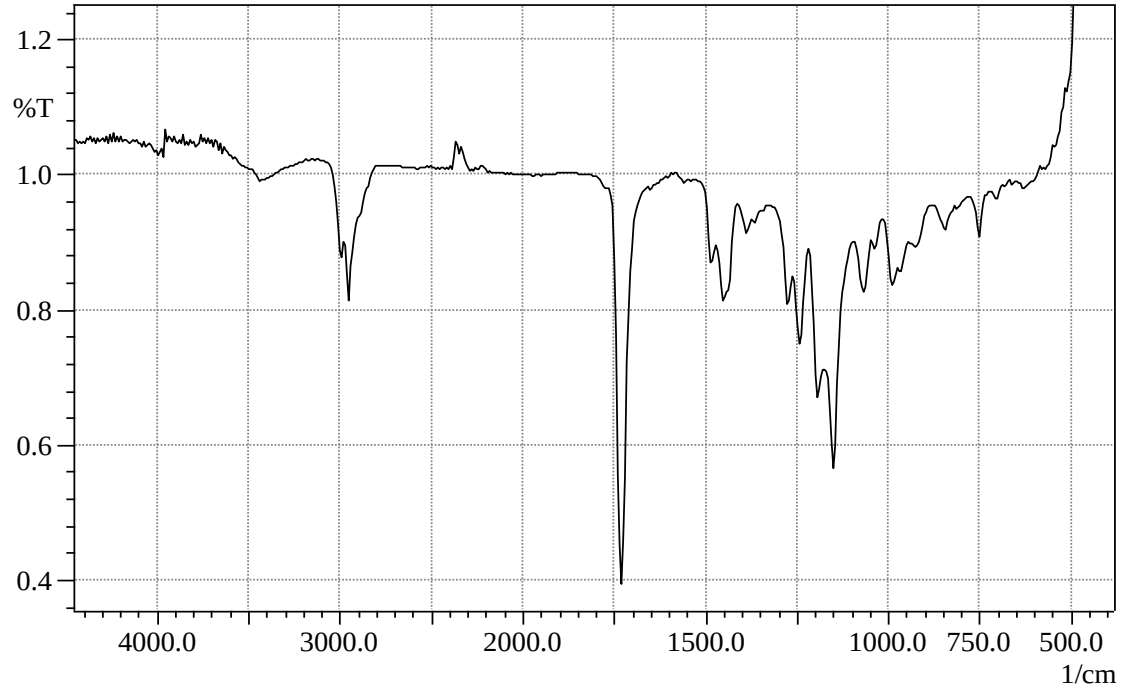
Şekil 4.7. a) PMMA kopolimer (III) ve b) aş blok kopolimerinin(XIX) GPC gösterimi

Jel geçirgenlik kromatogramında, kopolimerden (a) elde edilen blok kopolimerin (b) moleköl ağırlığındaki artış açıkça görölmemtedir. Ayrıca tablo 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4 ‘de yer alan tüm kopolimer ve blok kopolimerlerin GPC’ leri **Ek B** ‘de gösterilmiştir.

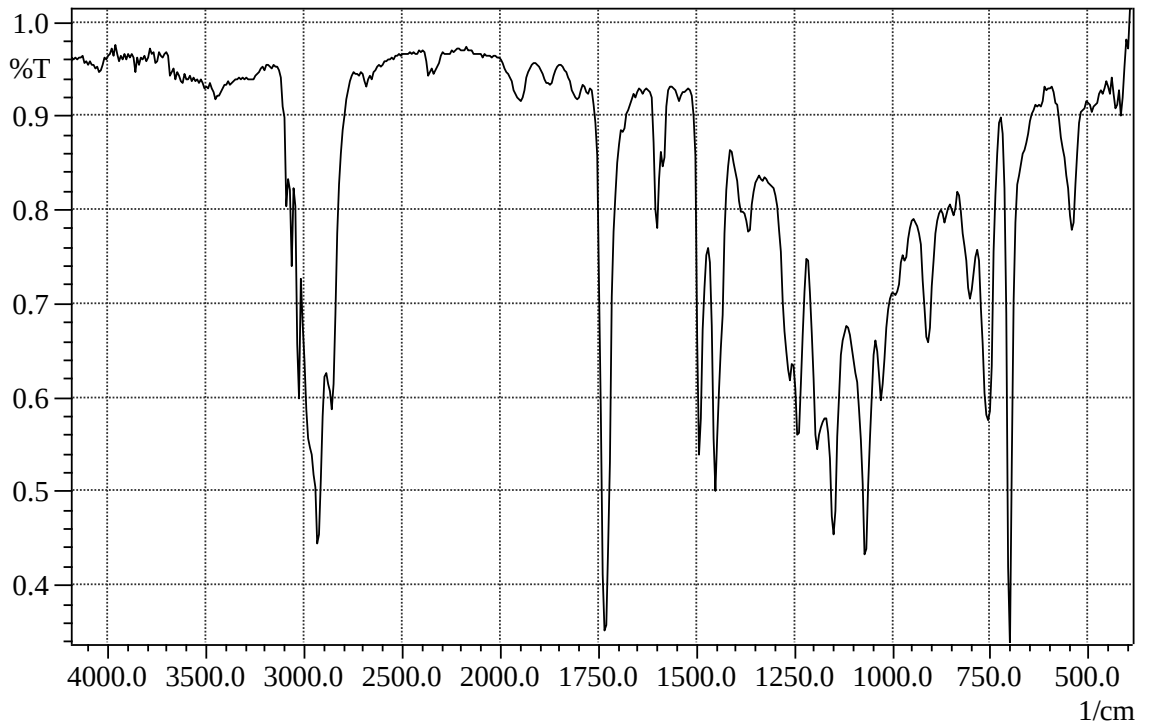
Ayrıca, RID ve UV dedektörü kullanılarak (290 nm) elde edilen III no’lu kopolimerin ve XIX no’lu blok kopolimerin jel geçirgenlik kromatogramları Şekil 4.8’de verilmiştir. Aşı blok kopolimerin (diğer ölçüm koşulları aynı kalmak kaydıyla) UV absorbsiyonunun kopolimerin UV absorbsiyonundan daha şiddetli olması, polimerdeki stiren ünitesi sayısının çokluğuna ve dolayısıyla blok kopolimerizasyonun başarılı ile gerçekleştiğine işaret etmektedir.



Şekil 4.8. a) PMMA kopolimer (III) ve b) aşı blok kopolimerinin(XIX) GPC gösterimi



Şekil 4.9. I no'lu kopolimere ait IR spektrumu (NaCl disk)



Şekil 4.10. VII no'lu blok kopolimere ait IR spektrumu (NaCl disk)

Şekil 4.9 ve 4.10 'da I no'lu kopolimer ve VII no'lu blok kopolimerin NaCl disk üzerinden alınmış IR spektrumu yer almaktadır. Polimerlerin IR spektrumlarında; 1740 cm^{-1} 'de estere ait C=O gerilmesi her iki spektrumda da görülmektedir. Blok kopolimere ait spektrumda aromatik C-H 'a ait spesifik bandlar $3030\text{-}3040\text{ cm}^{-1}$ arası 1600 cm^{-1} , $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ arası ve $900\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ arasında net bir şekilde gözlenmektedir. Kopolimerde fenil grubu yer almasına rağmen blok kopolimere nazaran çok az olduğundan absorptionsları aromatik bölgede aynı şiddette görülmemektedir. Bu durum, RID-UV dedektörü kullanılan jel geçirgenlik kromatogramında alınan sonuç ile uyumludur.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)etil 2-metakrilat (3) monomer ve 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksi)etil 2-bromopropanoat (2) başlatıcı sentezlenmiştir.

Sentezlenen monomer ile MMA'nın farklı oranlarda kullanımı ile atom transfer radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiş, başlatıcı olarak etil-2-bromo-izobutirat veya 2 seçilerek iki farklı yapıda kopolimerler elde edilmiş, her iki monomerin kopolimerdeki oranının polimerizasyonda kullanılan monomer oranından bağımsız olduğu ¹H-NMR analizleri sonucunda bulunmuştur. Böylece, yan zincirde istenilen oranda TEMPO fonksiyonlitesi taşıyan, düşük moleköl ağırlığı değerine sahip, moleköl ağırlığı kontrol edilebilen polimerlerin kolaylıkla sentezlenebileceği gösterilmiştir.

Monomerin UV absorpsiyon karakteristiği kullanılarak kopolimer yapısındaki varlığı kalitatif olarak ispatlanmıştır.

Aşı blok kopolimerleri, kararlı serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle stiren monomeri kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen polimerler ¹H-NMR, GPC ve IR kullanılarak karakterize edilmiştir. Blok kopolimerler sentezlenirken, düşük dönüşümde ve çözücü varlığında gerçekleştirilen deneylerde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Stirenin kararlı serbest radikal polimerizasyonun hızını arttırmak için kullanılan Ac₂O ve CSA'nın beklenenin tersi etki gösterdiği görülmüştür. Tez çalışmamızın yapılışı sırasında Schmitt-Naake G. [49] tarafından yapılan çalışmadaki sonuçlar bizim sonuçlarımızı doğrular niteliktedir.

Bilindiđi üzere zor deneysel koşullar gerektiren Anyonik-SFRP [50] veya makromer teknikleri ile elde edilen aşı kopolimerlere alternatif olarak, bizim alışmamızda ATRP-SFRP yöntemlerinin ardışık kullanılarak TEMPO fonksiyonalitesine sahip monomer varlığında farklı yapılarda iyi tanımlanmış blok kopolimerler elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Moad, G., Solomon, D.H.**, 1995, The Chemistry of Free Radical Polymerization, Pergamon Press, Oxford
- [2] **Solomon, J.C.**, 1996. Polymeric Materials Encyclopedia, CRN Press, Massachusetts, V4
- [3] **Matyjaszewski, K.**, 1995. Macromol. Eng., (Ed, Mishara, M.K.), Plenum Press, New York
- [4] **Baysal, B.**, 1981, Polimer Kimyasi, ODTU Basim Isbirligi, Ankara
- [5] **Akar, A.**, 1999, Polimer Kimyasina Giriş, ITU, Istanbul
- [6] **Matyjaszewski, K., Gaynor, S., Greszta, D., Mardare, D., Shigemoto, T.**, 1995, Living and controlled radical polymerization, *J. Physical Org.Chem.*, **8**, 306
- [7] **Malmstrom, E.E., Hawker, J.C.**, 1998, Macromol. Chem. Phys., **199**, 923
- [8] **Fischer, H.**, 2001, The persistent radical effect : A principle for selective radical reactions and living radical polymerizations, *Chem. Rev.*, **101**, 3581-3610
- [9] **Matyjaszewski, K.**, 1996, Controlled radical polymerization, *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 Press, New York, Part 2, 11
- [11] **Otsu, T., Yoshida, M.**, 1982, A model for living radical polymerization, Macromol. Chem. Rapid Commun., **3**, 133
- [12] **Georges, M.K., Veregin, R.P.N., Kazmaier, P.M., Hamer, G.K.**, 1993, Narrow molecular weight resins by a free radical polymerization process, *Macromolecules*, **26**, 2987
- [13] **Georges, M.K., Veregin, R.P.N., Kazmaier, P.M., Hamer, G.K.**, *Macromolecules*, **26**, 5316 (1993)
- [14] **Borsig, E., Lazar, M., Capla, M., Fldrian, S.**, 1969, Reinitiation reactions of poly(methyl methacrylate) with labile bound fragments of initiator, *Angew. Macromol. Chem.*, **9**, 89
- [15] **Wayland, B.B., Pszmik, G., Mukerjee, S.L., Fryd, M.**, 1994, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7943

- [16] **Gaynor S.,Mardare, D., Matyjaszewski K.**, 1994, Radical polymerization of vinyl acetate and methyl methacrylate using organo chromium initiators complexed with macrocyclic polyamins, *ACS polymer preprints*, **36(1)**, 700
- [17] **Tatemoto M.**, 1992, Developments of iodine transfer polymerization and its applications to telechelically reactive polymers, *Kobunshi Ronbunshu*, **49**, 765
- [18] **Otsu, T., Kuriyama A.**, 1985, Polymer design by iniferter technique in radical polymerization, *Polym. J.*, **17**, 97
- [19] **Otsu, T., Tazaki, T.**, 1986, Living radical polymerization in homogenous system by using iniferter, *Polym. Bull.*, **16**, 277
- [20] **Rizzardo, E.**, 1987, *Chem. Aust.*, **54**, 32
- [21] **Solomon DH., Waverly G., Rizzardo E., Hill W., Cacioli P.**, 1986, *US Pat.*, 4 581 429
- [22] **Maclead PJ., Veregin RPN., Odell PG., Georges MK.**, 1997, Stable free radical polymerization of styrene-Controlling the process with low level of nitroxide, *Macromolecules*, **30**, 2207
- [23] **Hawker, C.J.**, 1994, Macromolecular weight control by a living free radical polymerization process, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11185
- [24] **Georges, M.K., Veregin, R.P.N., Kazmaier, P.M., Hamer, G.K., Saban, M.**, 1994, *Macromolecules*, **27**, 7228
- [25] **Hawker J.C., Miller R.D., Malmström E.**, 1997, Development of a new class of rate-accelerating additives for nitroxide-mediated 'living' free radical polymerization, *Tetrahedron*, **53**, 45, 15225
- [26] **Matyjaszewski, K.**, 1997, *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints*, **38** (1), 736
- [27] **Greszta, D., Matyjaszewski, K.**, 1997, *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints*, **38** (1), 709
- [28] **Matyjaszewski, K., Jon-Lung Wang**, 1998, *Macromolecules*, **31**
- [29] **Matyjaszewski, K.**, 1995, Introduction to living polymerization, *Living and/or controlled polymerization*, *J.Phys Org. Chem.*, **8**, 197
- [30] **Matyjaszewski, K., Patent TE., Xia JH.**,1997, Controlled/ living radical polymerization-Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 674
- [31] **Wang J S., Matyjaszewski, K.**, 1995, Controlled/ living radical polymerization.Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process,*Macromolecules*, **28** ,7901
- [32] **Percec V., Barboiu B.**, 1995, Living radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and $\text{Cu}^1(\text{bpy})_n\text{Cl.}$, *Macromolecules*, **28**,7970
- [33] **Matyjaszewski, K.**, 1997, Controlled radical polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, Washington DC, chap.**16**, 258

- [34] **Paik H., Matyjaszewski, K.,** 1996, Kinetic studies of atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, Abstract of papers the Am.Chem. Soc., 212,92
- [35] **Jo S.M., Paik H., Matyjaszewski, K.,** 1997, Polyacrylonitrile with low polydispersities by atom transfer radical polymerization, Abstracts of papers of the Am. Chem. Soc., **213**, 325
- [36] **Davis K., O'Malley J., Paik HJ., Matyjaszewski, K.,** 1997, Effect of the counter anion in atom transfer radical polymerization using alkyl halide initiators, Abstracts of papers of the Am. Chem. Soc., **213**, 320
- [37] **Matyjaszewski K.,** 1998, Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **31**, 6836
- [38] **Wang J.S., Matyjaszewski K.,** 1995, Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Polymerization in the presence of transition-metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614
- [39] **Xia J., Matyjaszewski K.,** 1997, Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Polymerization Using Multidentate Amine Ligand, *Macromolecules*, **30**, 7697
- [40] **G. Odian ,** 1991, Principle Of Polymerization, 3rd Edition, Wiley, New York
- [41] **Angot, S., Taton, D., Hizal, G., Murthy, K.S., Gnanou, Y.,** 1999, Stars and star-block copolymers of precise functionality by ATRP, *ACS poly.prep.*, Volume 40, **2**, 348
- [42] **Matyjaszewski K.,** 1996, Current Opinion in Solid State & Materials Science **1**, 769-776
- [43] **Matyjaszewski K.,** 2001, Macromol. Engineering by Controlled/Living Ionic and Radical Polymerizations, *Macromol.Symp*, **174**, 51
- [44] **Ioan Cianga, Yusuf Yağcı,** 2001, Polystyrene macromonomer with boronic acid propanediol diester functionality prepared by ATRP for synthesis of comb-like polyphenylenes, *Polymer Bulletin*, **47**, 17
- [45] **Ito K.,** 1998, Polymeric design by macromonomer technique, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 581
- [46] **Matyjaszewski K., Beers, K., Börner, H.G.,** 2001, Synthesis of molecular brushes with block copolymer side chains using atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, **34**, 4375
- [47] **Hawker J.C., Bosman A.W., Harth E.,** 2001, New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations, *Chem.Rev.*, **101**, 3661
- [48] **Hawker, C.J., Barclay, G.G., Orellana, A., Dao, J., Davenport, W.,** *Macromolecules*, **29**, 5245 (1996)
- [49] **Schmidt-Naake, G., Baumann, M.,** 2001, Acetic anhydride –Accelerating agent for nitroxide-controlled free-radical copolymerization of styrene and acrylonitrile, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2727

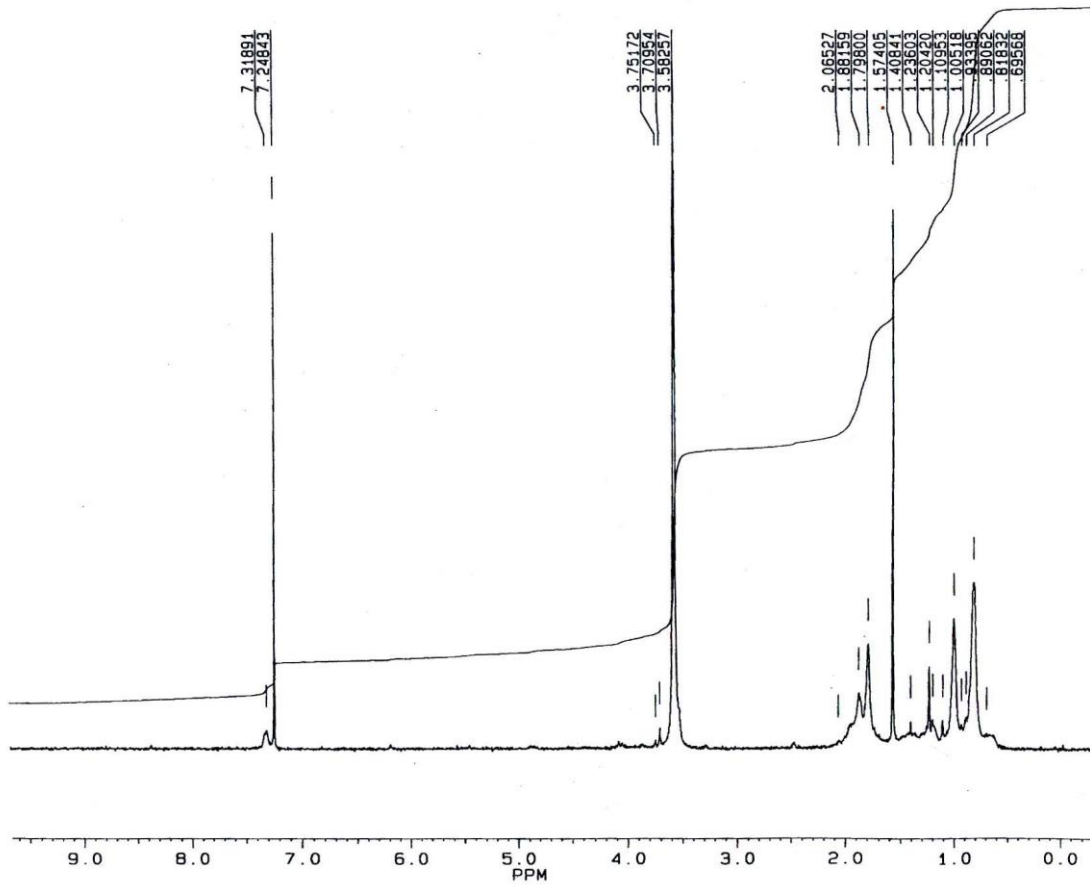
- [50] **Cheng, C., Yang, N-L.**, 2000, Accurate structure control of graft copolymers via well-defined polyfunctional macroinitiators for nitroxide-mediated “living” free radical polymerization, *ACS Poly.Prep.*, **41(2)**, 1197

ÖZGEÇMİŞ

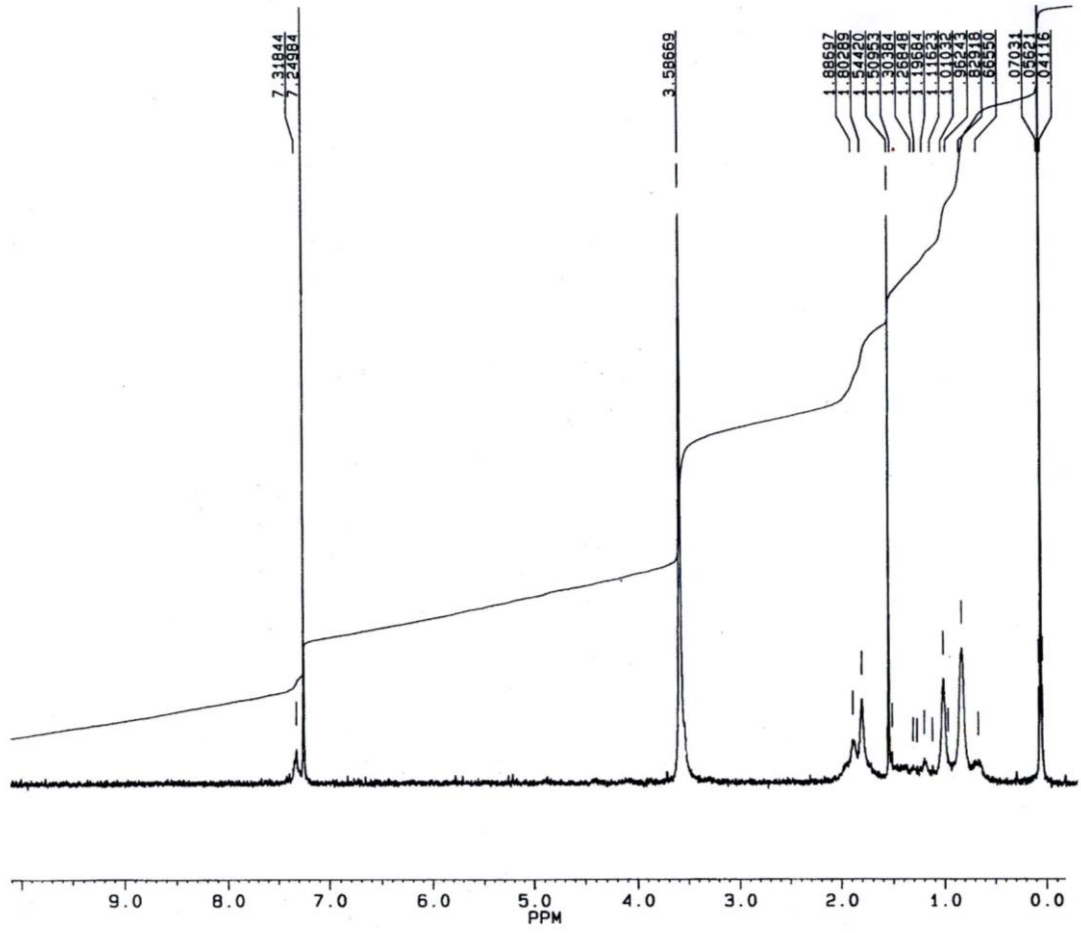
1978 yılında İstanbul'da doğdu. Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden 1999 yılında mezun oldu ve İstanbul Teknik Üniversitesi Organik Kimya Bölümü Kimyagerlik Programı'na yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi. 1 yıl İngilizce Yüksek Lisans Hazırlık programına devam etti. 2000 yılında Yüksek Lisans çalışmalarına başladı.

EK A

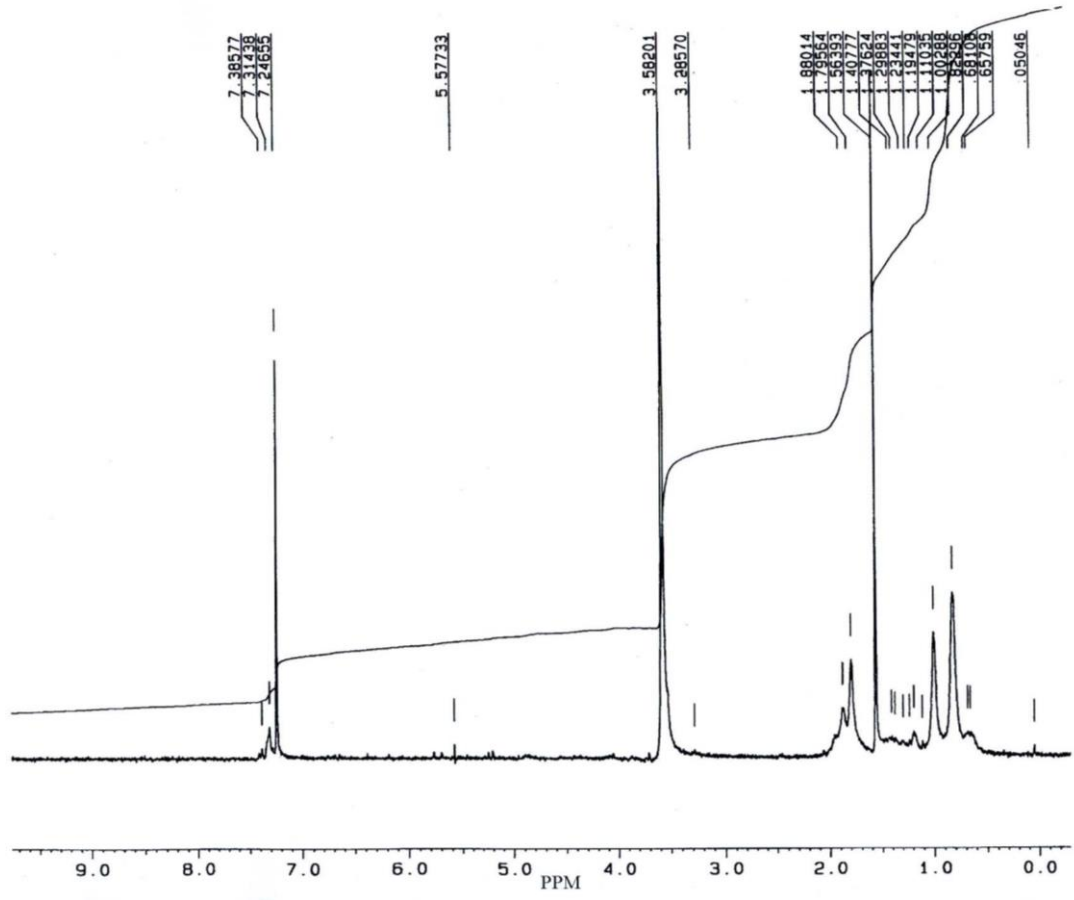
POLİMERLERİN ^1H NMR SPEKTRUMLARI



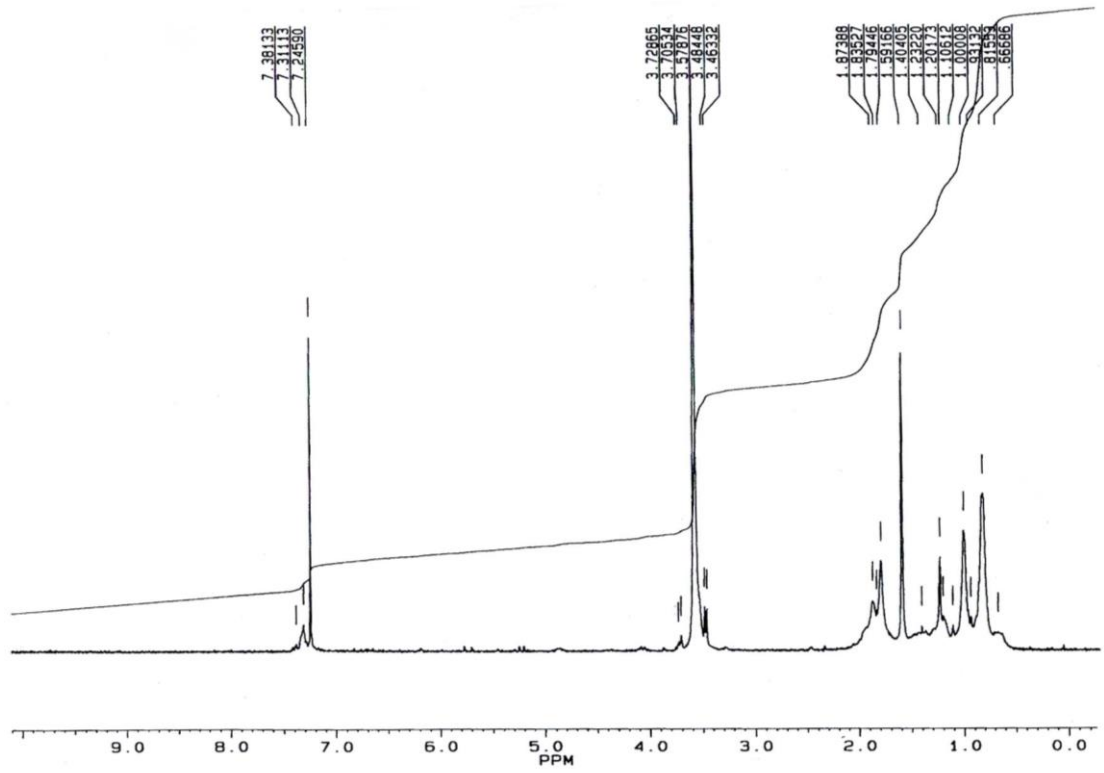
Şekil A.1. I no'lu kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



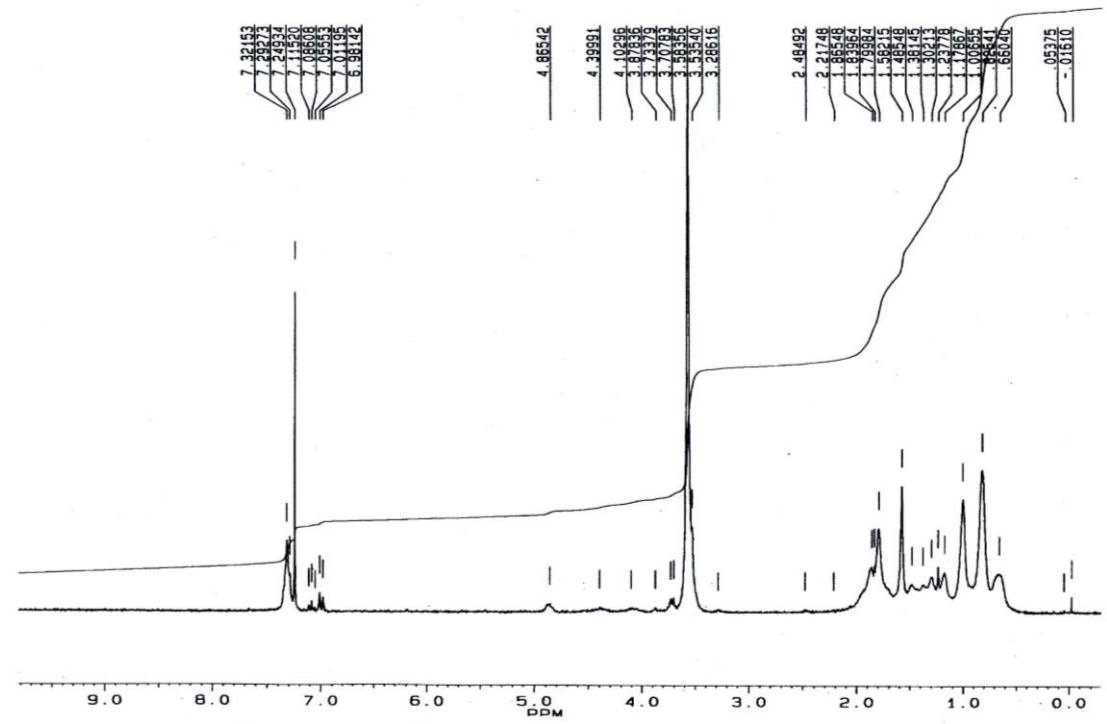
Şekil A.2. II no'lu kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



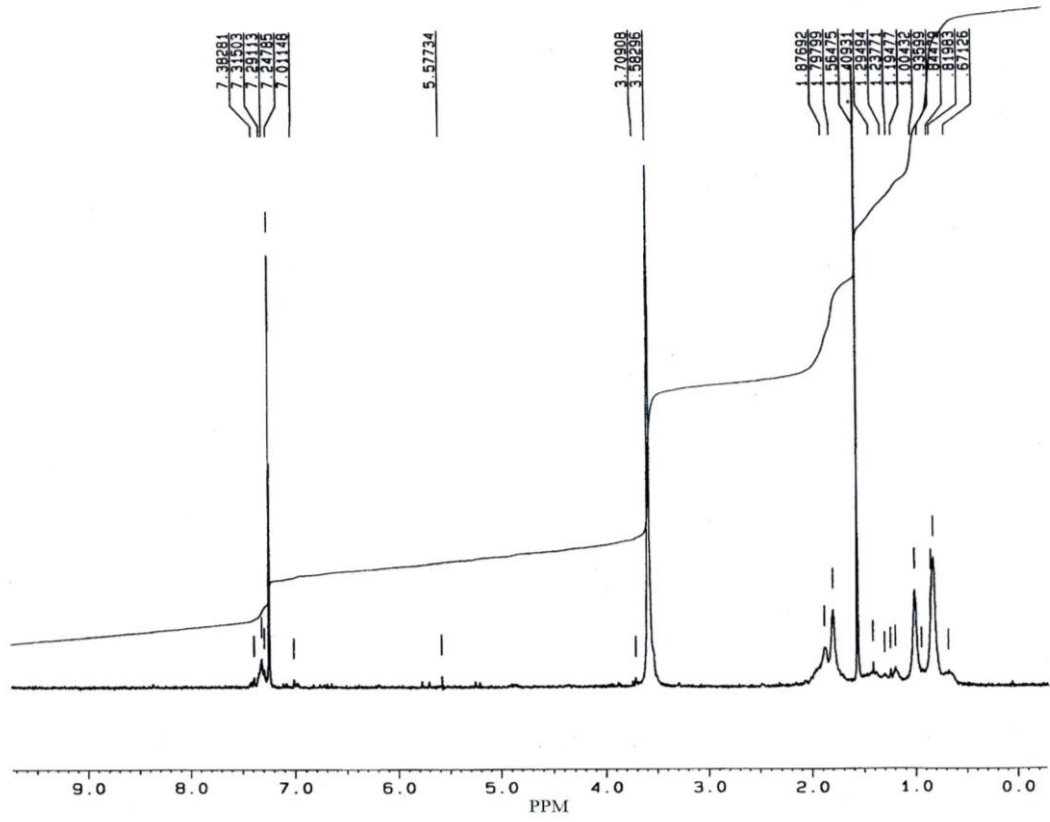
Şekil A.3. III no'lu kopolimerin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)



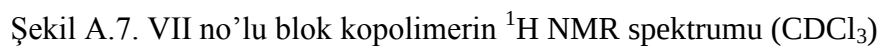
Şekil A.4. IV no'lu kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

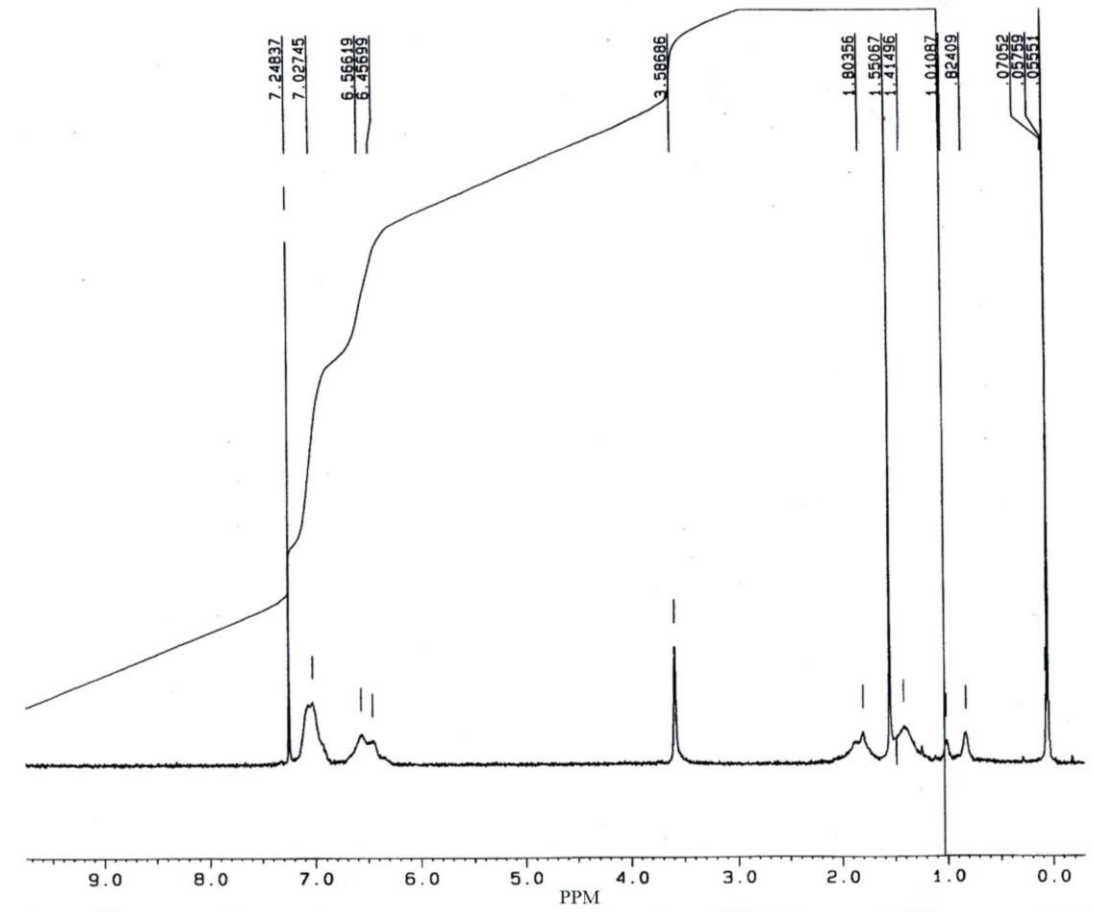


Şekil A.5. V no'lu kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

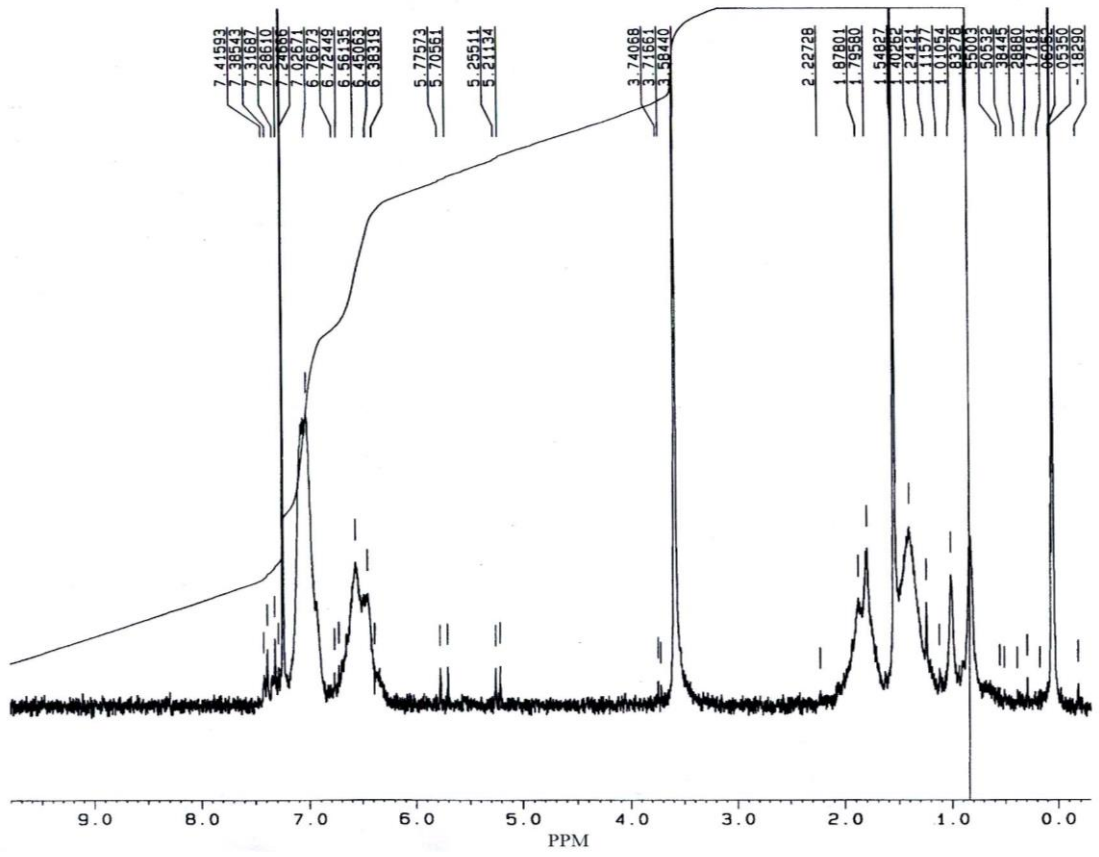


Şekil A.6. VI no'lu kopolimerin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃)

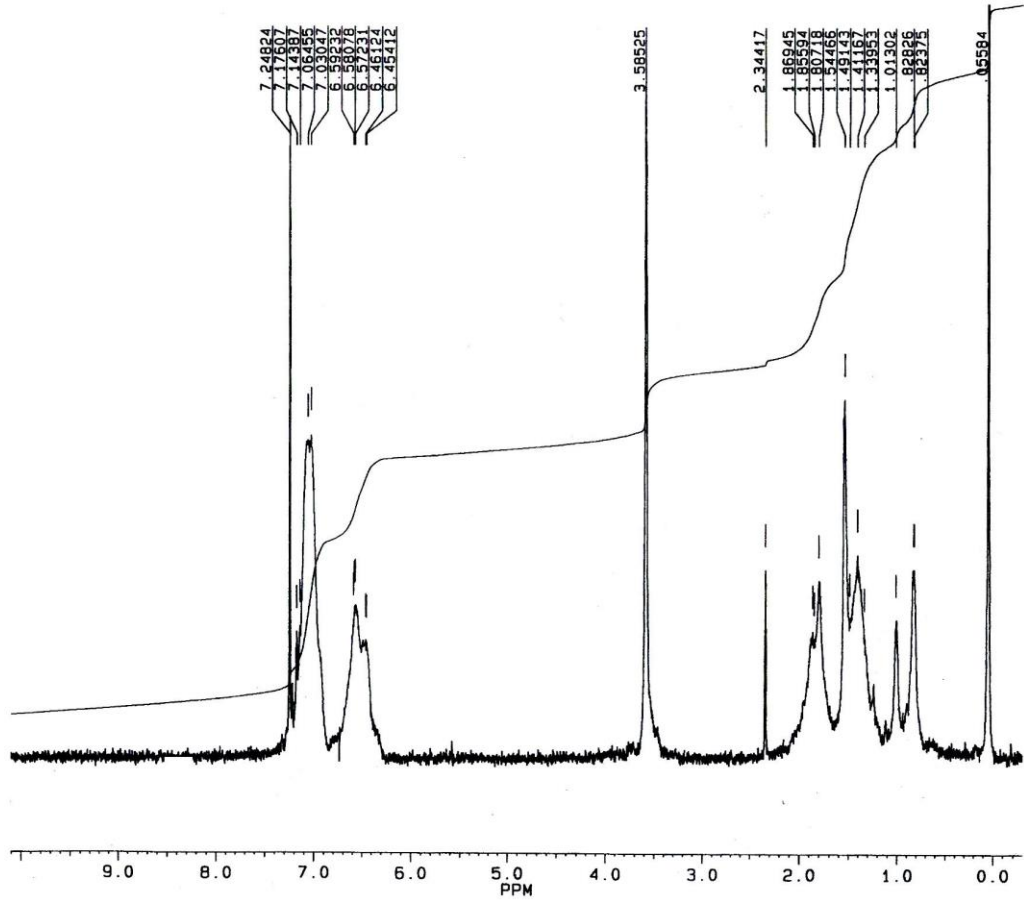




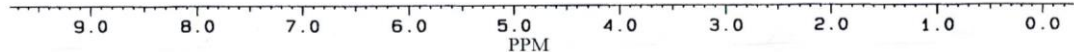
Şekil A.8. VIII no'lu blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



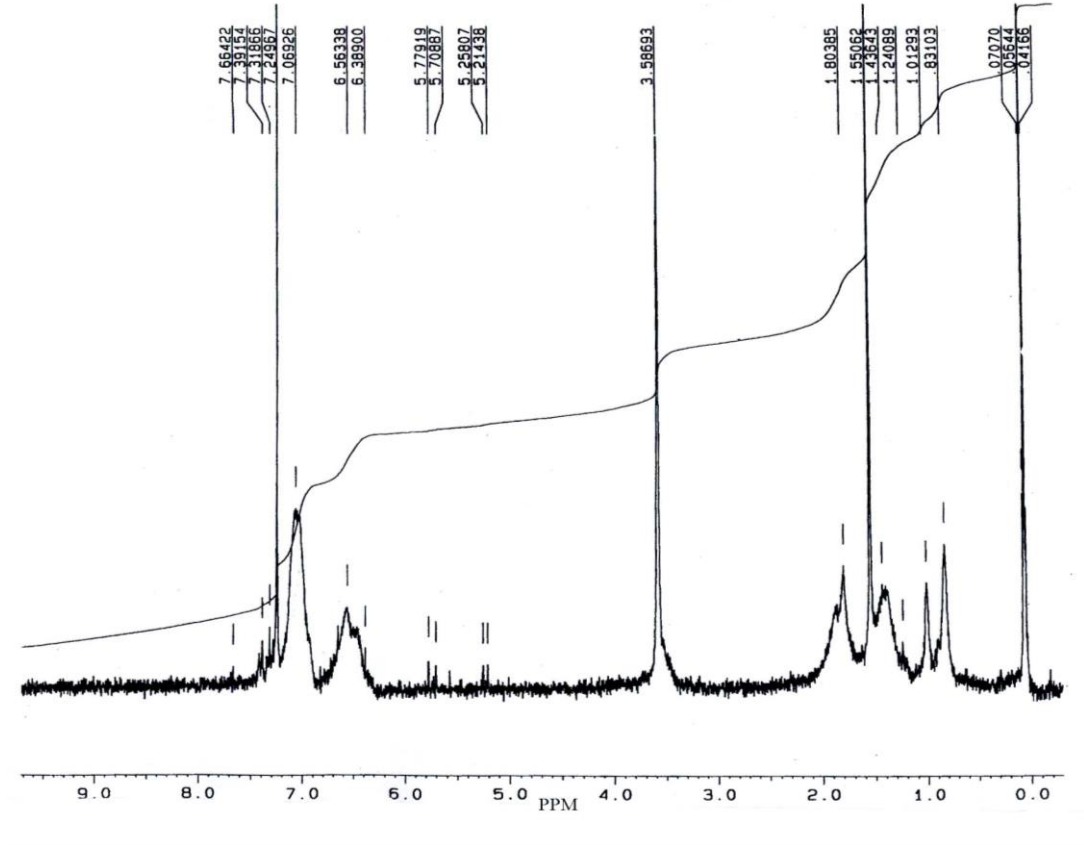
Şekil A.9. IX no'lu blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



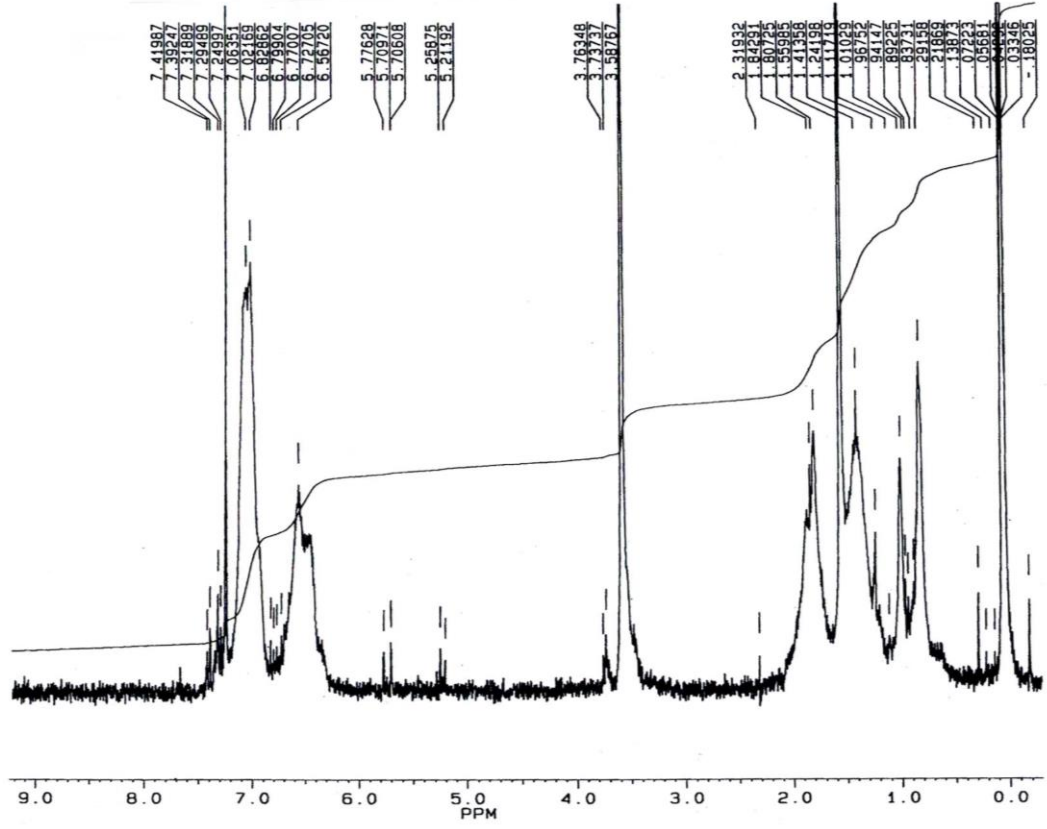
Şekil A.10. X no'lu blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



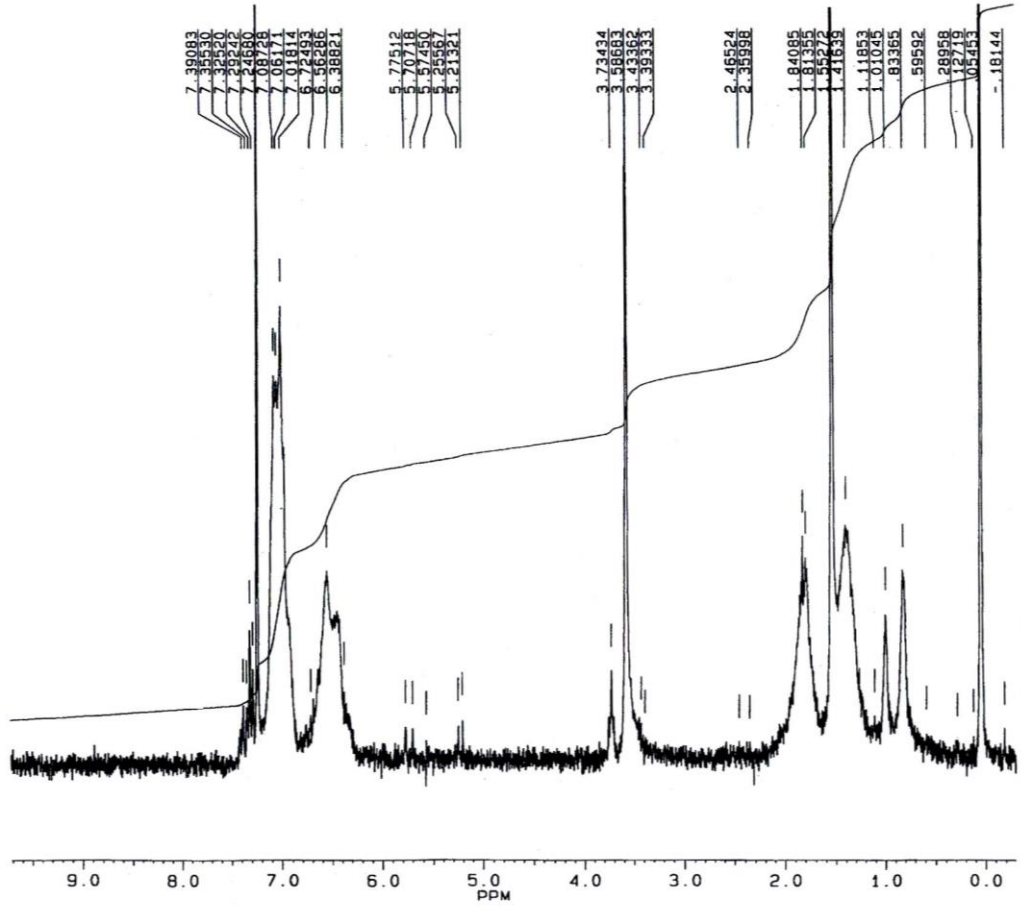
Şekil A.11. XI no'lu blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



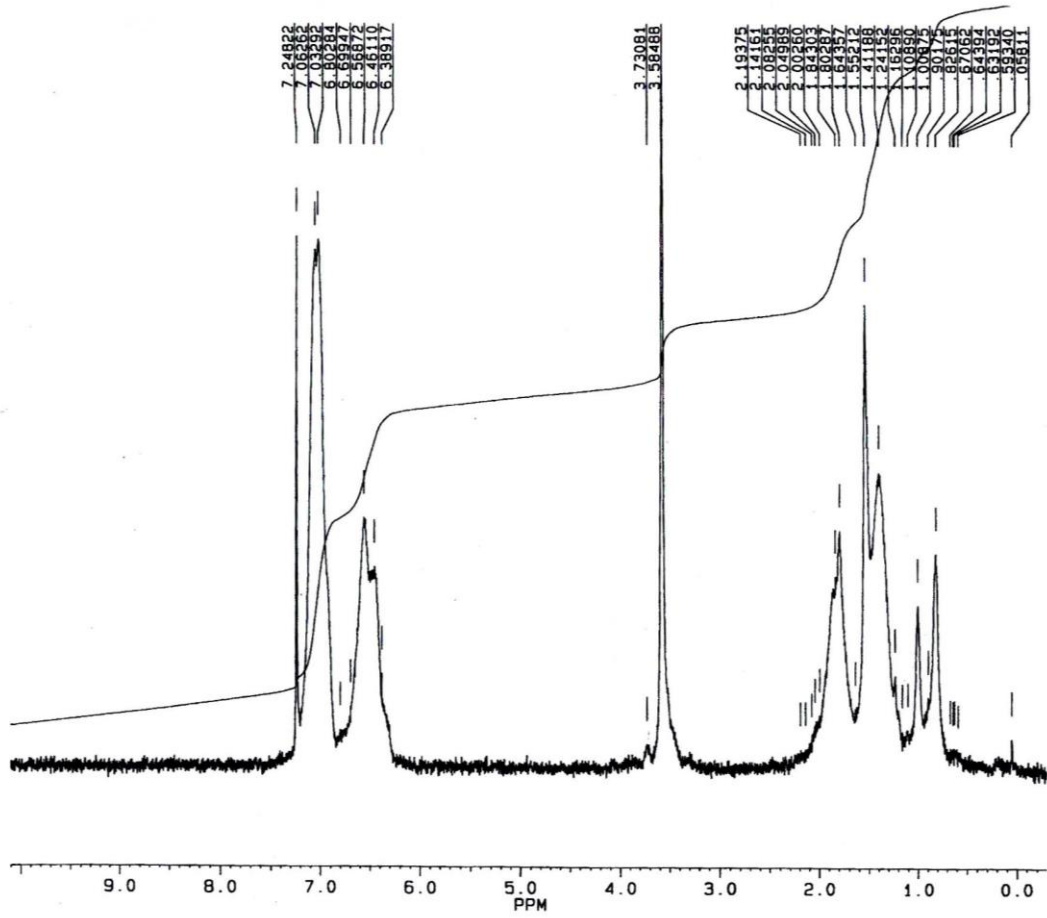
Şekil A.12. XII no'lu blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



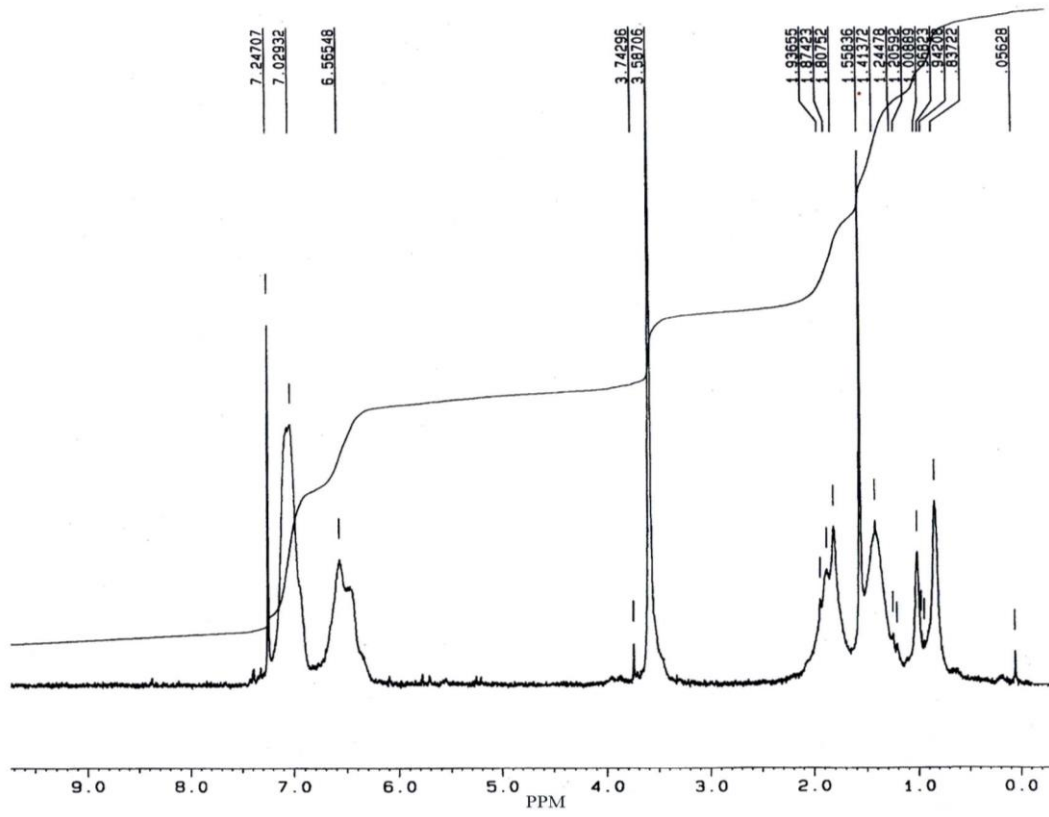
Şekil A.13. XIII no'lu blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



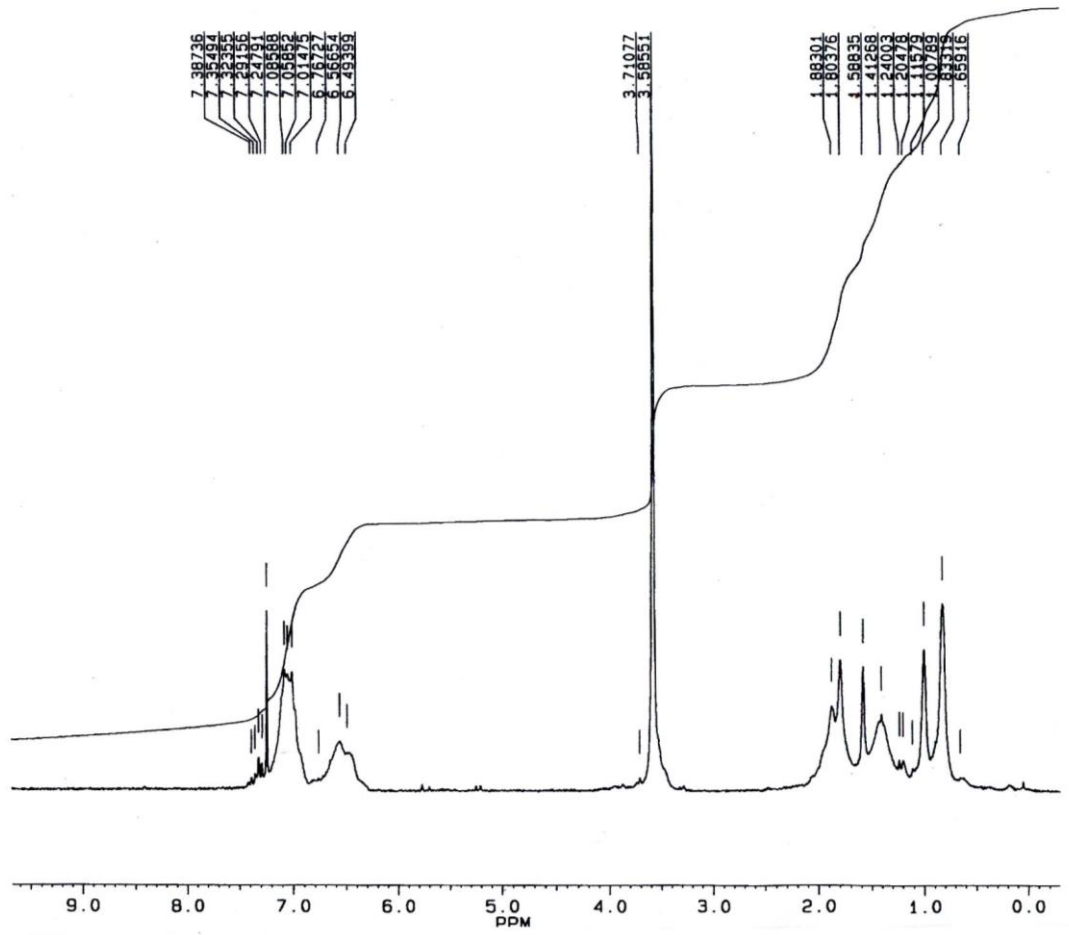
Şekil A.14. XIV no'lu blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



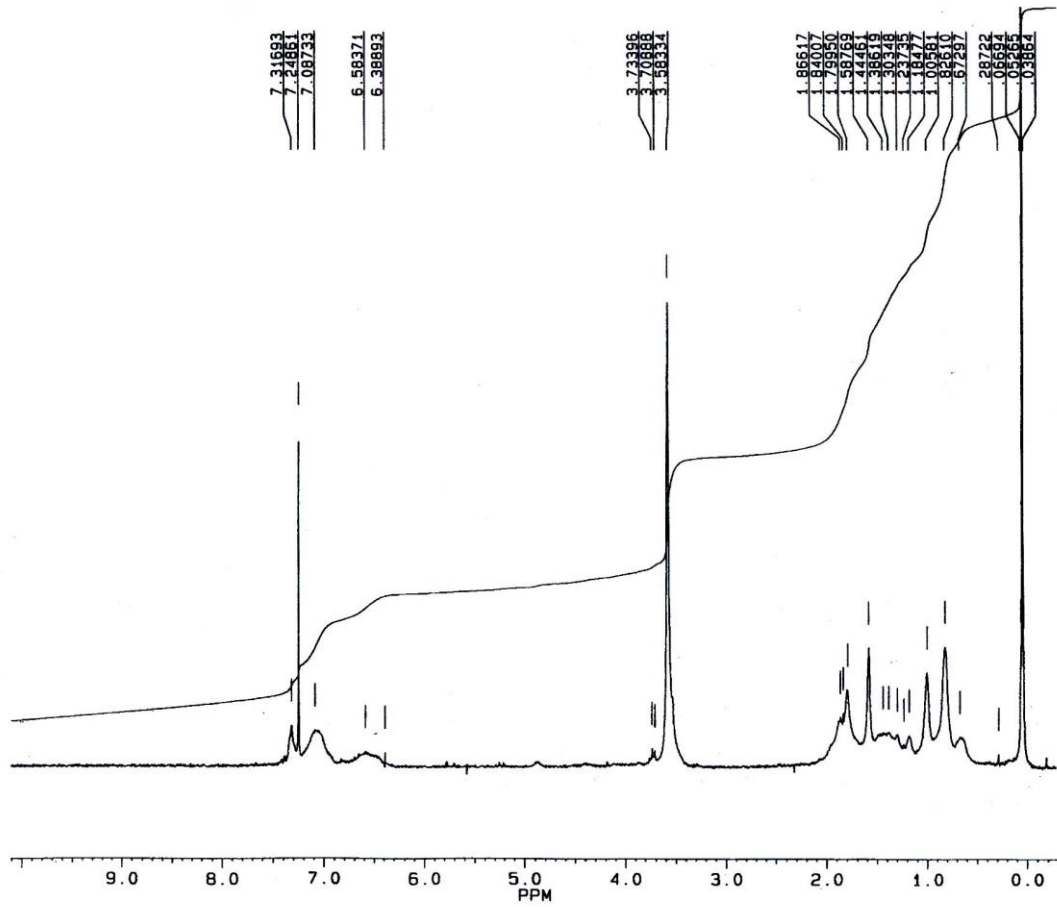
Şekil A.16. XVI no'lu blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil A.17. XVIII no'lu kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

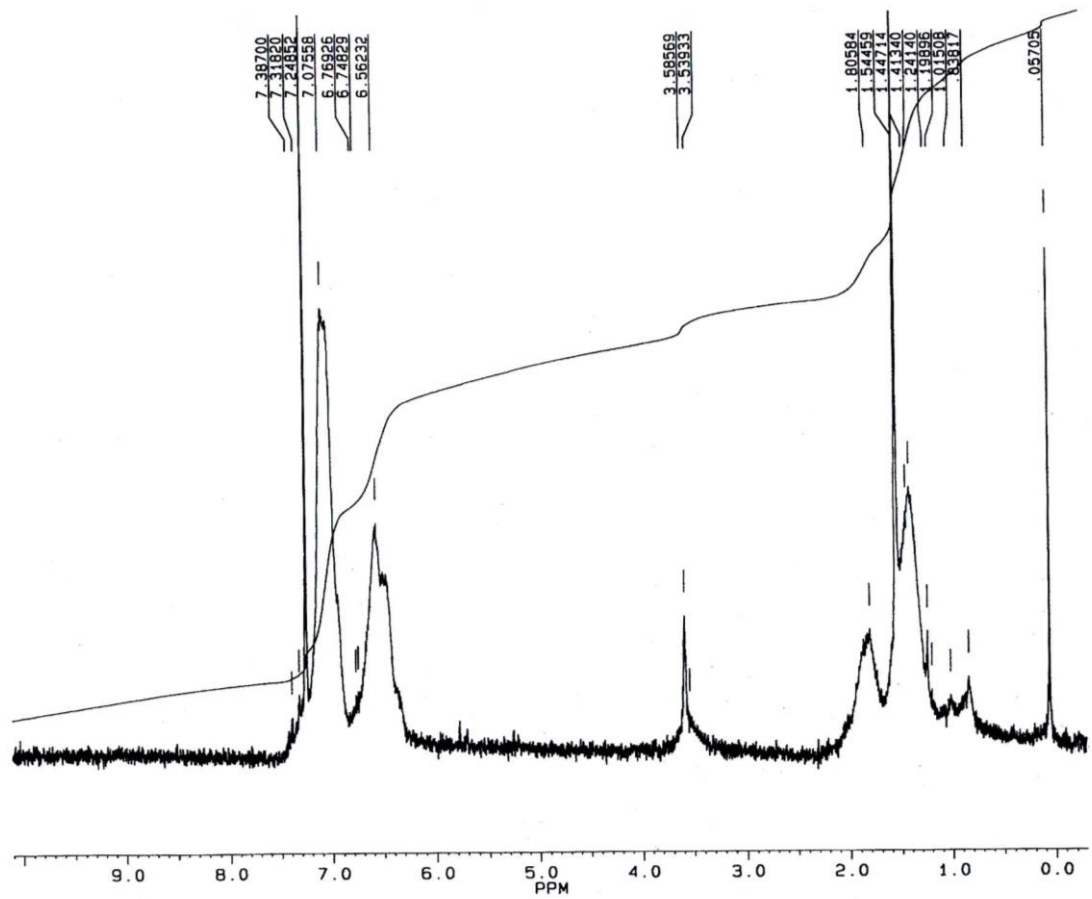


Şekil A.18. XIX no'lu kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

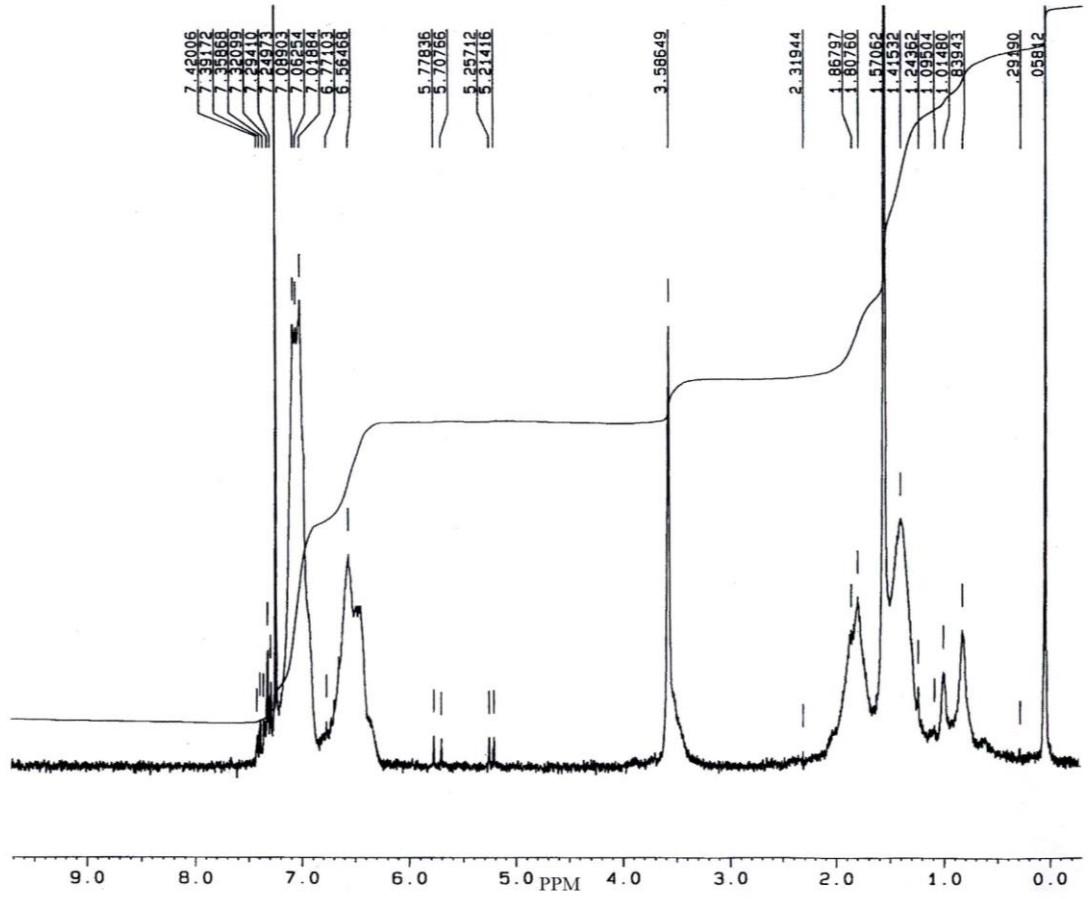


Şekil A.19. XX no'lu blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)





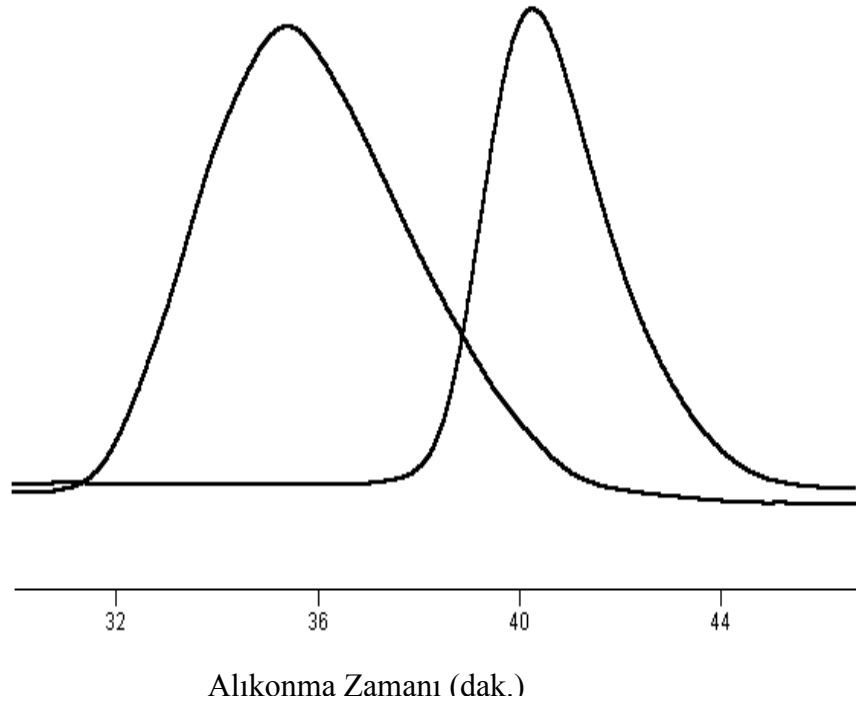
Şekil A.21. XXII no’lu blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



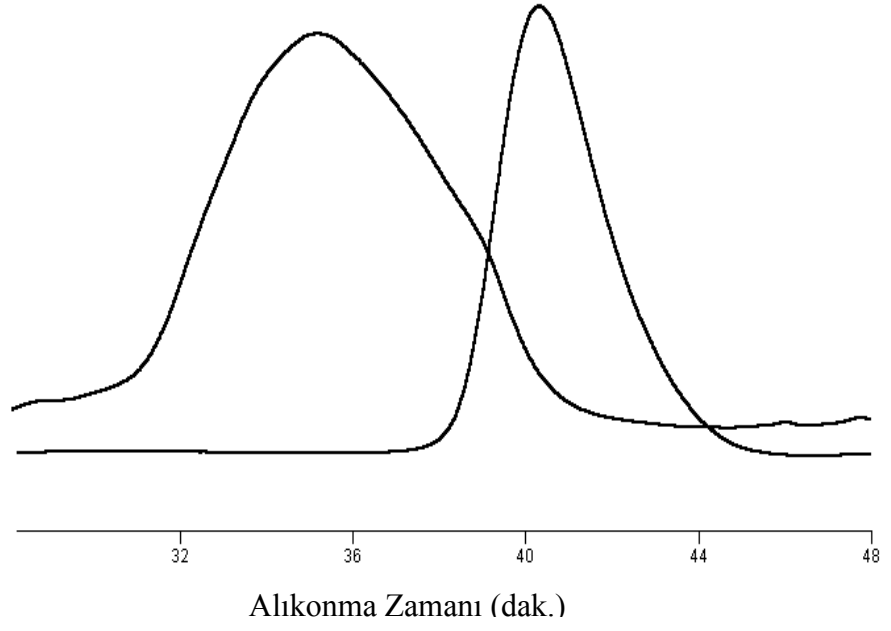
Şekil A.22. XXIII no'lu blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)

EK B

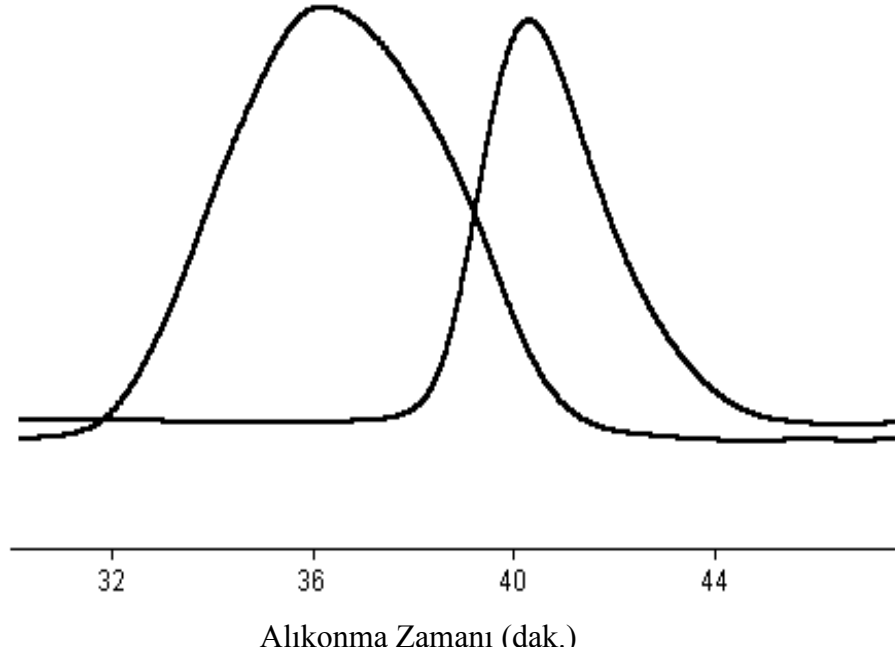
Tablo 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4 'de bulunan kopolimer ve blok kopolimerlerin GPC-overlay gösterimleri



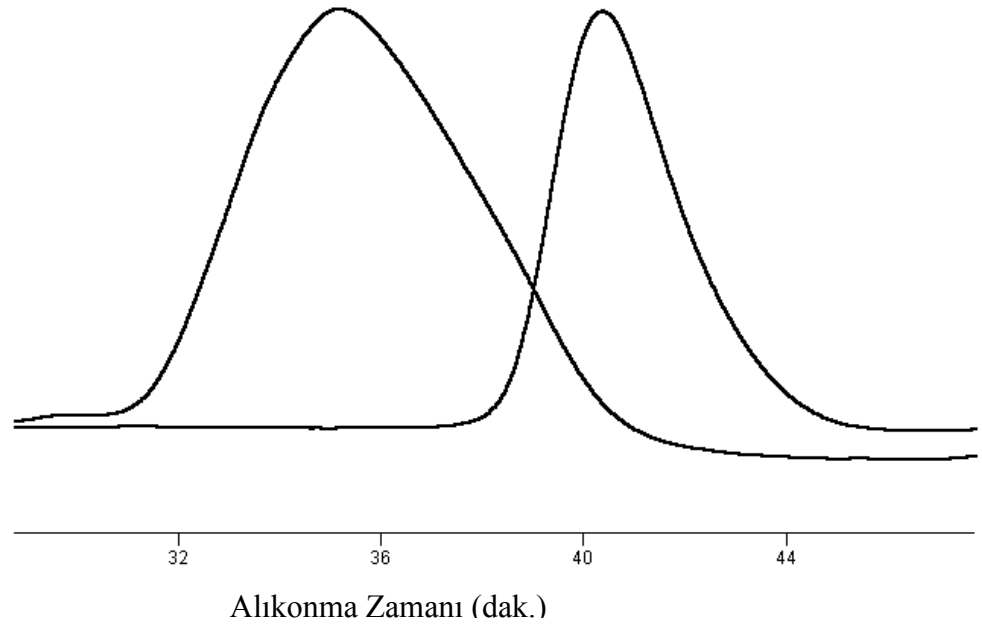
Şekil B.1. I ve VII no'lu polimerler



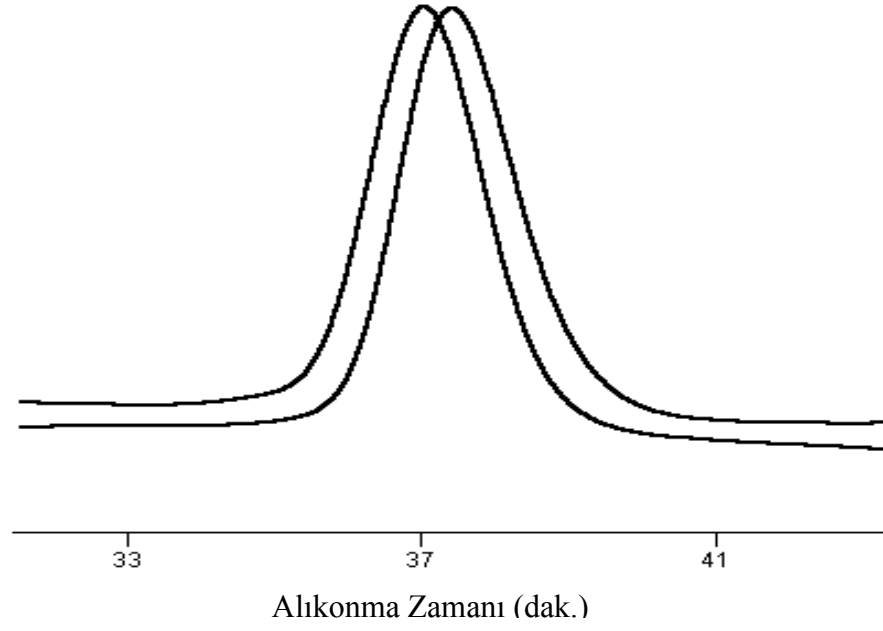
Şekil B.2. I- IX no'lu polimerler



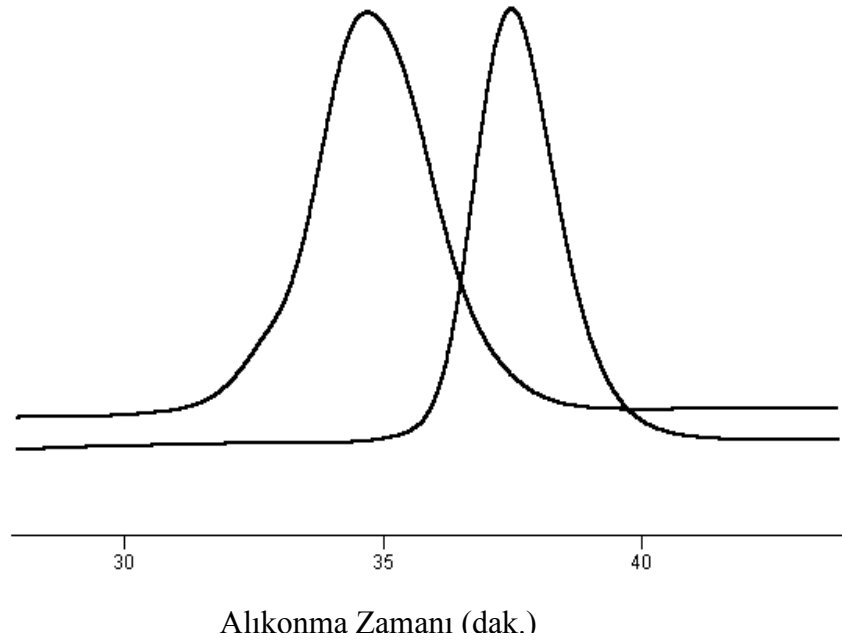
Şekil B.3. I-X no'lu polimerler



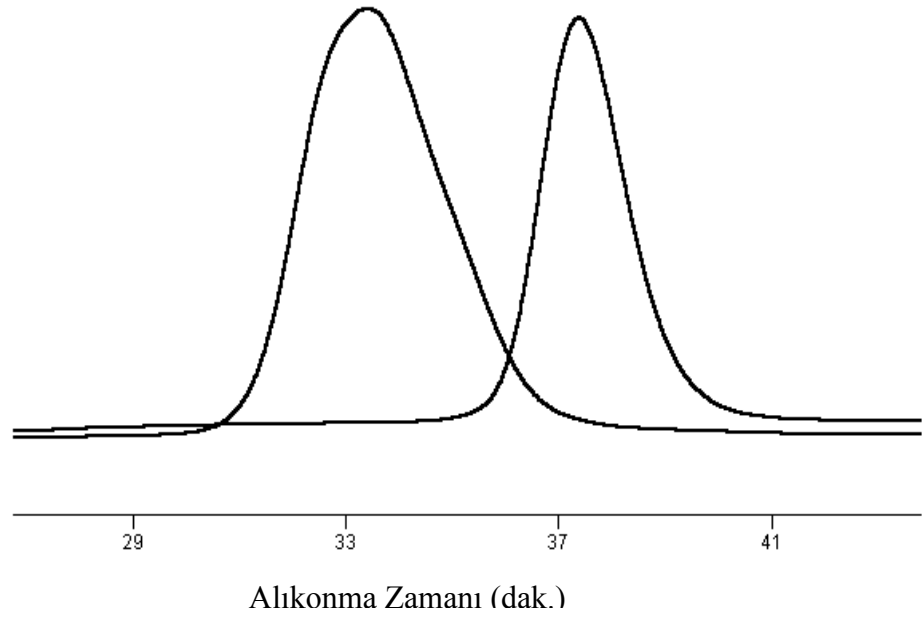
Şekil B.4. I- VIII no'lu polimerler



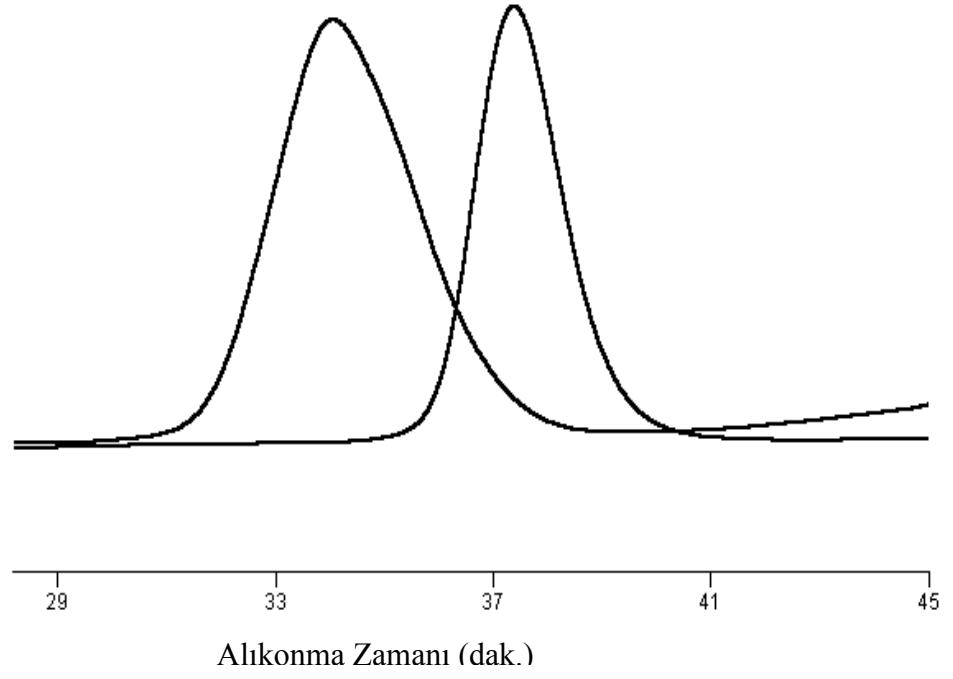
Şekil B.5. II-XI no'lu polimerler



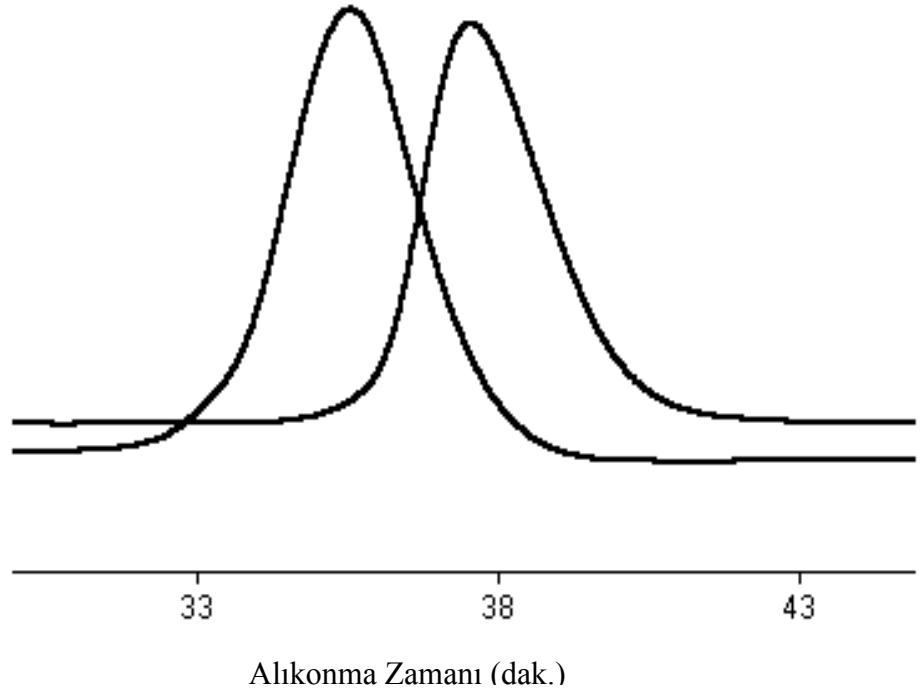
Şekil B.6. II- XII no'lu polimerler



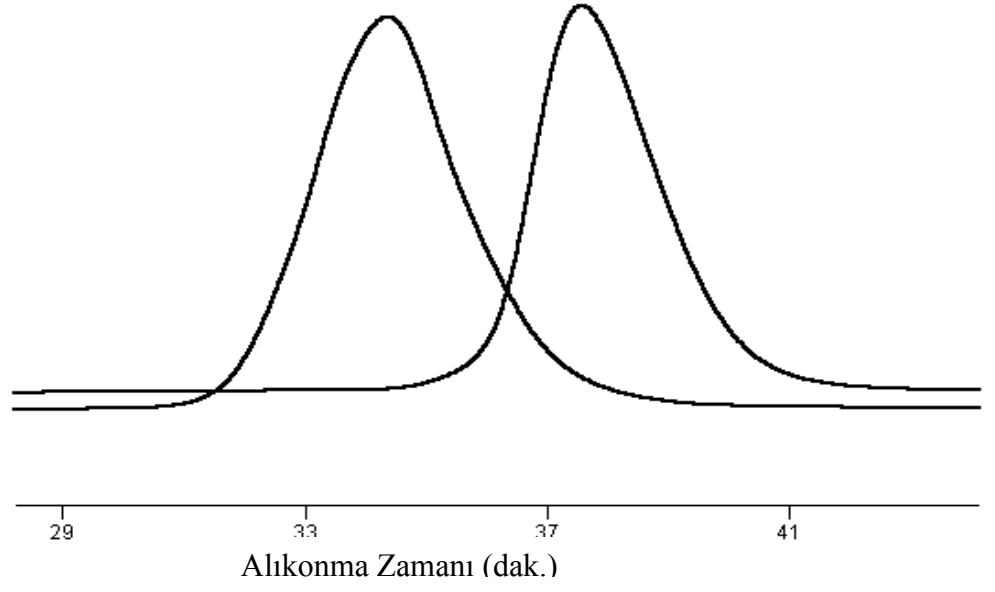
Şekil B.7. II-XIV no'lu polimerler



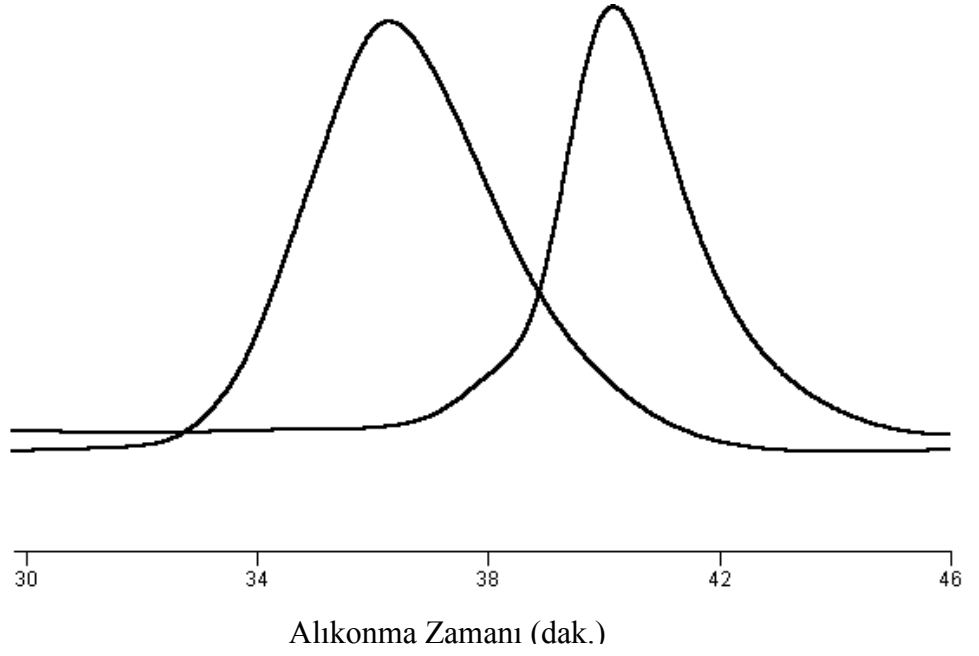
Şekil B.8. II-XIII no'lu polimerler



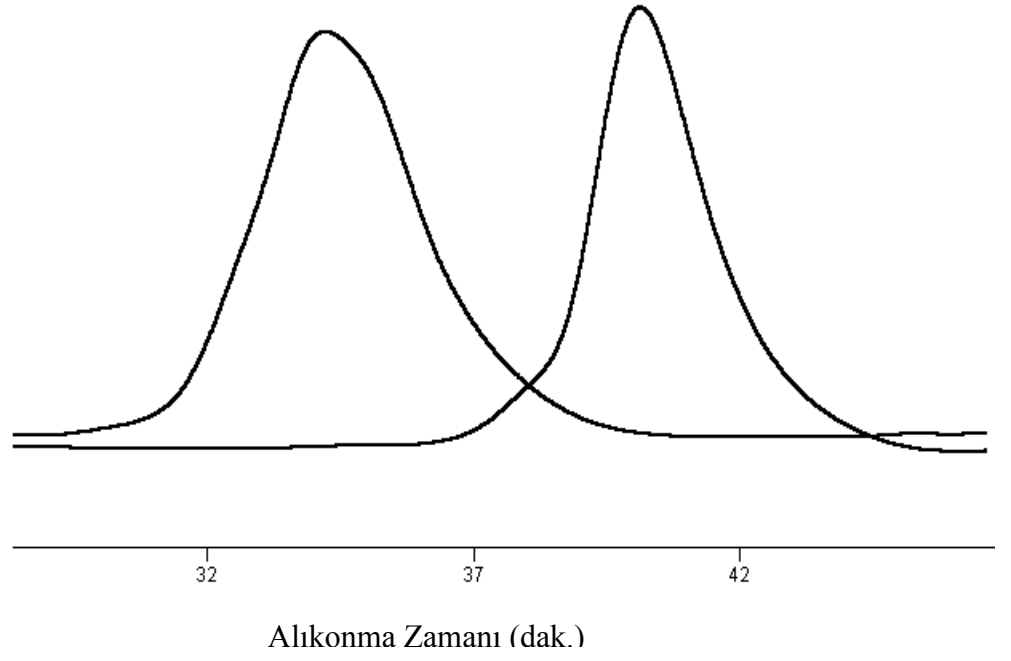
Şekil B.9. III-XIX no'lu polimerler



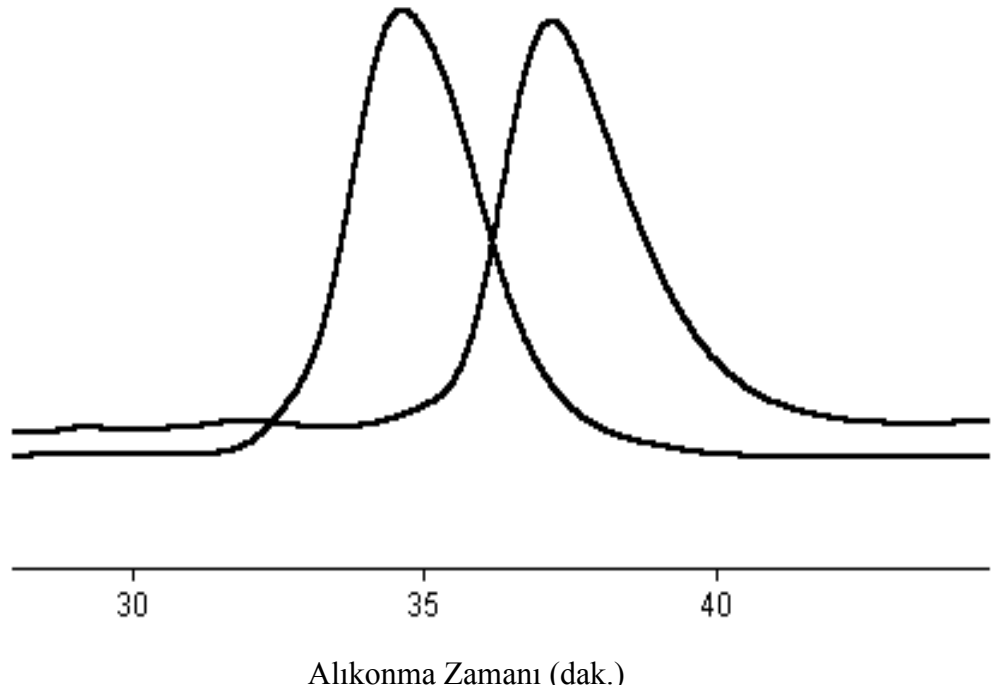
Şekil B.10. III-XVIII no'lu polimerler



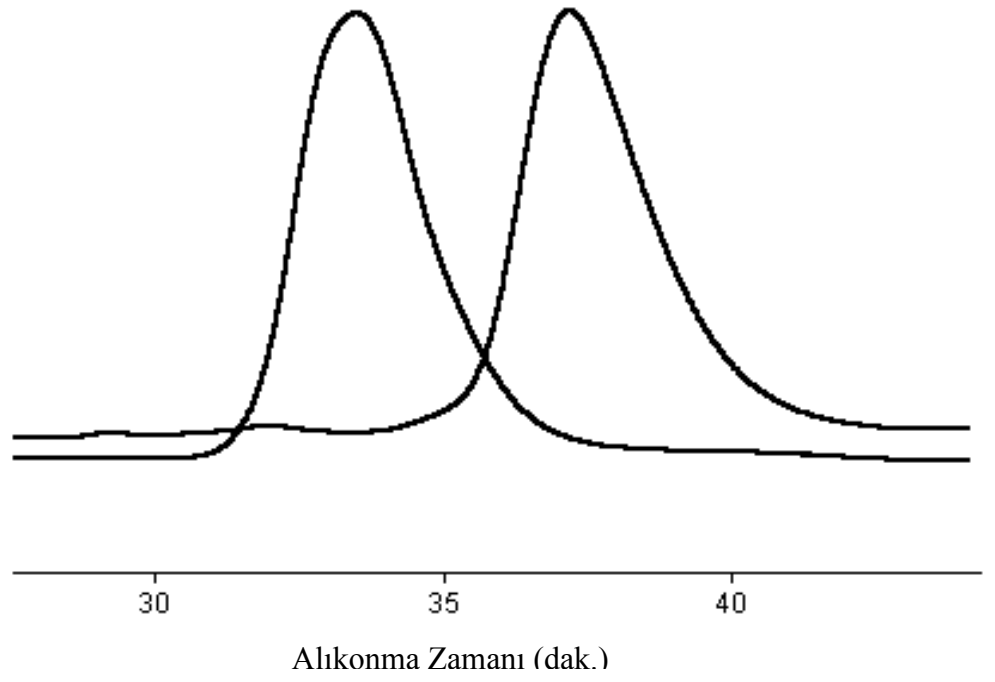
Şekil B.11. IV-XV no'lu polimerler



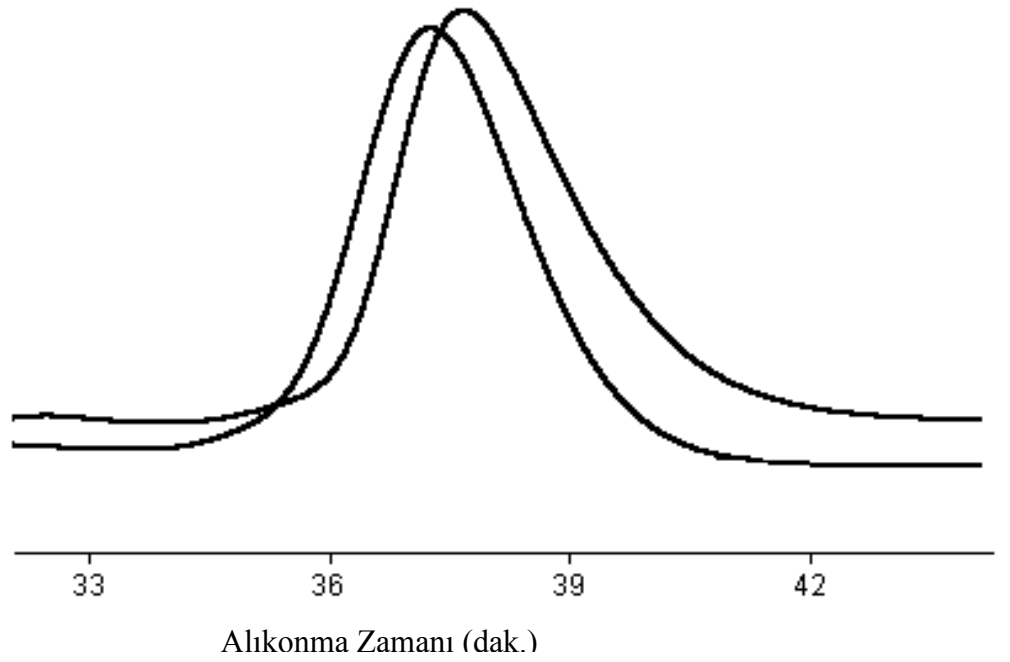
Şekil B.12. IV-XVI no'lu polimerler



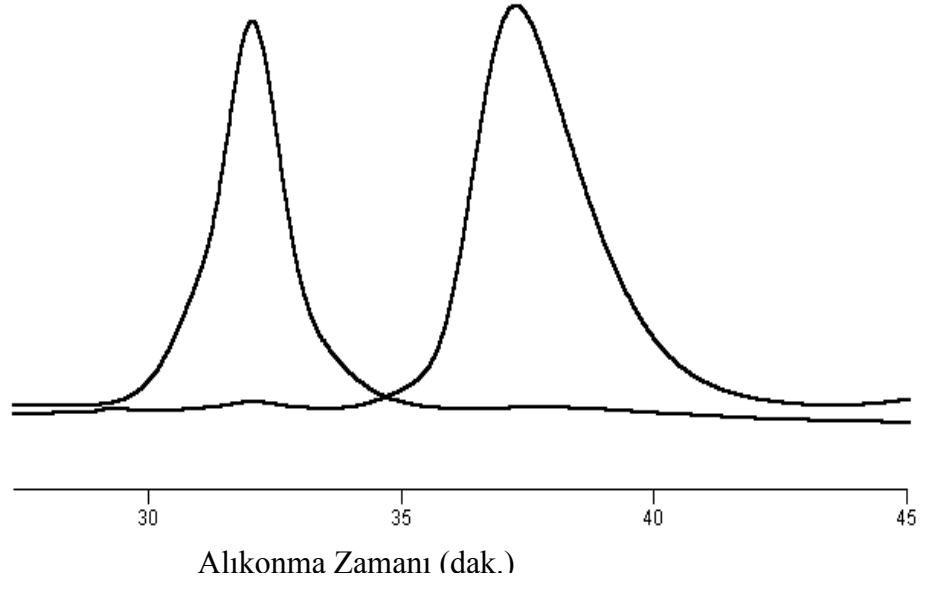
Şekil B.13. V-XXI no'lu polimerler



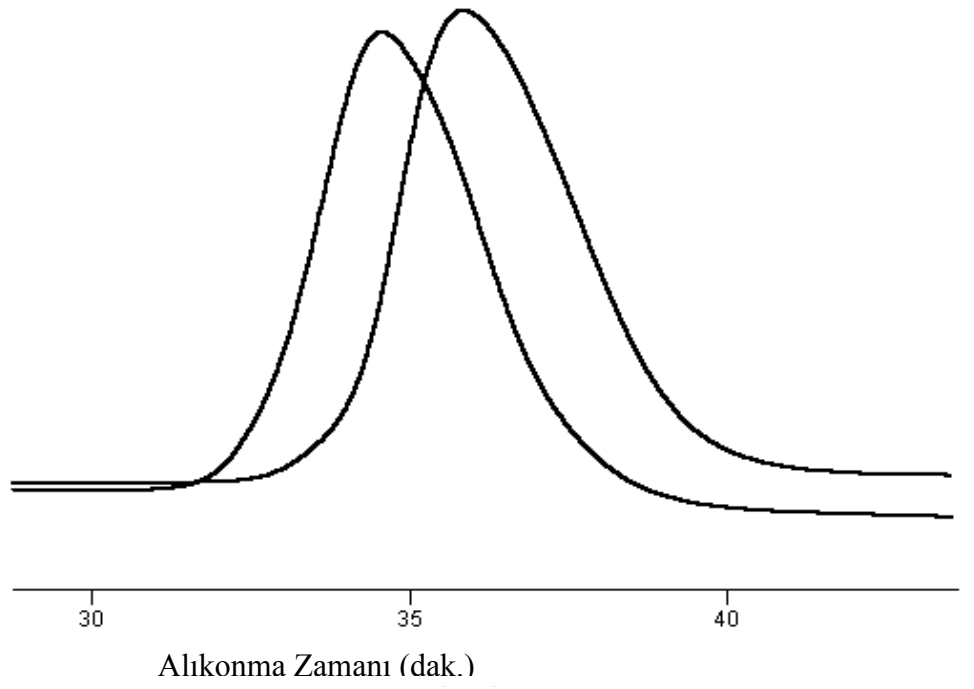
Şekil B.14. V-XXIII no'lu polimerler



Şekil B.15. V-XX no'lu polimerler



Şekil B.16. V-XXII no'lu polimerler



Şekil B.17. VI-XXIV no'lu polimerler

