

ATRP yöntemi ile tasarlanmış polistiren makrofotobaşlatıcıların sentezi

Mustafa DEĞİRMENCİ*, Yusuf YAĞCI

İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, yeni tek ve çift fonksiyonlu atom-transfer radikal polimerizasyon (ATRP) başlatıcıları, 2-bromopropanoil bromür'ün, 2-hidroksi-2-metil-1-fenil propan-1-on (HMPP) ve [4-(2-hidroksietoksi) fenil]-2-metil propan-1-on (HE-HMPP), fotobaşlatıcıları ile kondenzasyonu sonucu elde edildi ve karakterizasyonu yapıldı. ATRP başlatıcıları ve bakır(I) kompleksi, Cu(I)Br/bipiridin, varlığında çözücüsüz ortamda, 110 °C'de gerçekleştirilen stirenin (St) atom transfer radikal polimerizasyonundan, fotoaktif alkoksi fenil keton gruplarını içeren tasarlanmış polistiren makrofotobaşlatıcıları elde edildi. Başlama etkinliğinin kantitatif olduğu ve zincir ucunda veya ortasında istenilen fotobaşlatıcı fonksiyonu içeren dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polistiren polimerlerinin sentezlendiği, Jel Geçirgenlik Kromatografisi, spektroskopik ve fotodegradasyon çalışmaları ile ispatlandı.

Anahtar Kelimeler: Atom-transfer radikal polimerizasyon (ATRP), makrofotobaşlatıcı, polistiren.

Synthesis of well-defined polystyrene macrophotoinitiators by ATRP

Abstract

Macrophotoinitiators are polymers with a photoinitiator functionality at side chains or in the end or middle of the chain. These materials are of great scientific and technological interest because of their application in UV-curable coatings and as precursors for graft and block copolymers depending on the position of the photoinitiator moiety incorporated. Many macrophotoinitiators have been synthesized and their utilization in both applications have been studied. The major concern for their uses particularly in the latter application was related to the efficiency of functionalization, well-defined and predetermined structures, and low polydispersities. Obviously, if the all chains are not functionalized, upon irradiation non-functionalized chains will not be activated and consequently remain as homopolymers in the system. In this study, new mono and bifunctional atom transfer radical polymerization (ATRP) initiators were synthesized by the condensation of 2-bromopropanoyl bromide with 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl propan-1-one (HMPP) and 2-hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy) phenyl]-2-methyl propan-1-one (HE-HMPP), respectively and characterized. The ATRP of styrene (St) in bulk at 110°C by means of these initiators in conjunction with a cuprous complex Cu(I)Br/bipyridine yields polystyrenes with photoactive alkoxy phenylketone groups. GPC, spectroscopic and photodegradation studies revealed that the initiation efficiency was quantitative and low-polydispersity polystyrenes with photoinitiator functionality in the end or middle of the chain were obtained.

Keywords: Atom transfer radical polymerization (ATRP), macrophotoinitiator, polystyrene.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mustafa DEĞİRMENCİ. degirmencim@hotmail.com; Tel: (212) 285 32 41.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış "Synthesis and characterization of novel well-defined macrophotoinitiators prepared by ATRP and ROP methods and their use in block copolymerization" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 27.02.2003 tarihinde dergiye ulaşmış, 27.03.2003 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2005 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Ana zincir ve zincir ucuna bağlanan fotoaktif gruplar, blok ve grafit kopolimerlerin elde edilmesine uygun bir olanak sağlamaktadır (Yağcı, 1995; Yağcı, 2000; Carlini vd., 1995). Örneğin Smets (1985); ve Doi ve diğerleri (1989), 4,4'-dihidroksi benzoin metil eter varlığında, fosgen ile bisfenol A'nın polikondenzasyonundan benzoin metil eter gruplarının polikarbonata bağlanmasını gerçekleştirmişlerdir.

Polikondenzasyon yöntemi ile elde edilen bu polimer, metil metakrilat (MMA) varlığında UV ışığına maruz bırakıldığında bir kopolimer elde edilmiştir. Azo-benzoin başlatıcılarının kullanılması ile zincir ucunda fotoaktif benzoin grupları içeren polimerler sentezlenmiştir (Önen vd., 1990; Önen vd., 1990). Bu başlatıcıların (polimerlerin) stiren varlığında ısıtılması sonucu oluşan, polistiril radikallerinin birleşme ile sonlanmalarından dolayı, her iki uçta da benzoin gruplarını içeren polistiren polimerleri elde edilmiştir (Denklem 1).

Bu tip fotoaktif polimerler, bileşiminde sıvı-kristal öğelerini bulunduran blok kopolimerlerin sentezinde kullanılabilir (Galli vd., 1996). Benzer şekilde aktifleşmiş monomer polimerizasyonu yöntemi ile de zincir ucunda benzoin

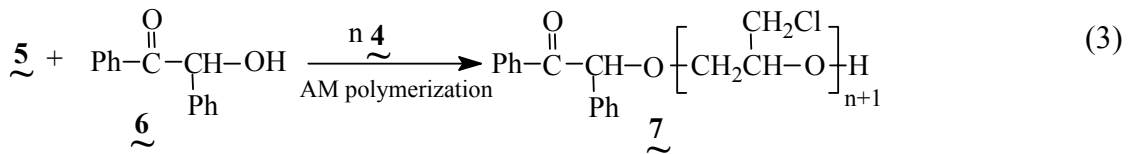
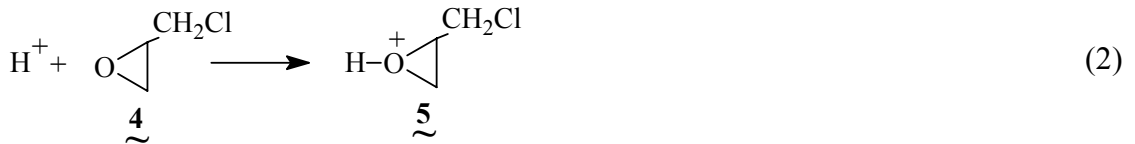
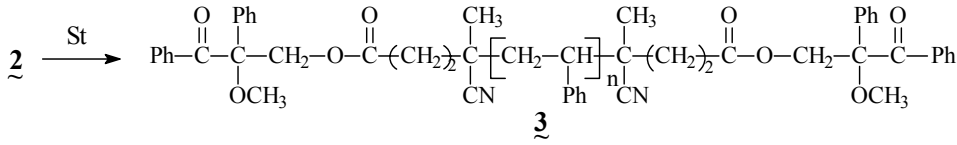
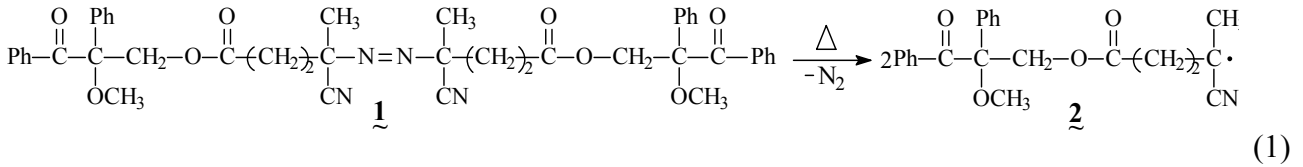
gruplarını bulunduran polimerler sentezlenmiştir (Yağcı vd., 1994; Hepuzer vd., 1996). Hidroksi gruplarını içeren benzoin tipi fotobaşlatıcılar, aktifleşmiş monomer polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmalarından dolayı, bu yöntemi uygulamak oldukça basittir (Denklem 2 ve 3). Ayrıca zincir ucunda benzoin gruplarını bulunduran polimerler başka birçok yazar tarafından da sentezlenmiştir (Carlini vd., 1995).

Bu çalışmada, atom transfer radikal polimerizasyon yönteminin kullanılmasıyla, bir α -alkoksi fenil keton fotobaşlatıcısının tasarlanmış bir polimer zincirinin ucuna veya ortasına bağlanması yeni bir yaklaşım ile rapor edilmektedir. Matyjaszewski ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilen ATRP tekniği, kontrollü/yaşayan polimerizasyon alanında son yıllarda geliştirilen ve kontrollü, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip vinil türü polimerlerin elde edilmesine olanak sağlayan yeni bir yöntemdir (Wang vd., 1995; Gaynor vd., 1996; Matyjaszewski, 1998).

Deneyel kısım

Kullanılan kimyasal maddeler

2-Hidroksi-2-metil-1-fenil propan-1-on(HMPP), darocure 1173, ve 2-hidroksietoksi]fenil]-2-metil propan-1-on)(HE-HMPP), Irgacure 2959 fotobaşlatıcıları Ciba firmasından alındı ve



saflaştırılmadan kullanıldı. 2-Brompropanoil bromür (Aldrich), CuBr (Aldrich), 2,2'-bipiridin (Merck), ve piridin (Lab-scan) alındığı gibi kullanıldı. Diklormetan (CH₂Cl₂) (Lab-scan) bilinen metodlarla saflaştırıldı sonra CaH₂ üzerinden damıtıldı. St ve MMA kullanılmadan önce %5'lik NaOH ve damıtılmış su ile yıkandı, CaCl₂ ile kurutma işleminden sonra vakum damıtması ile saflaştırıldı.

Tek fonksiyonlu başlatıcı sentezi (Br-HMPP) (10)

Yoğunlaştırıcısı, magnetik karıştırıcısı ve azot giriş-çıkışı bulunan üç boyunlu yuvarlak tabanlı bir cam balona HMPP (8) (2.27 g, 13.8 mmol) 30 ml CH₂Cl₂ ve piridin (1.21 g, 15.3 mmol) ilave edildi. Sonra balona, içerisinde 2-brompropanoil bromür (9) (3.30 g, 15.3 mmol) ve 5-7 ml CH₂Cl₂ bulunan bir damlatma hunisi takıldı. Balon buz-su karışımı banyosuna konuldu. Karıştırma işlemi devam ederken damlatma hunisindeki karışım, yarım saat boyunca, damla damla azot gazı altında balona ilave edildi. Sonra karışımın oda koşullarına gelmesi sağlandı ve bir gece boyunca karıştırma işlemine devam edildi. Daha sonra karışım süzüldü, beyaz çökelek atıldı, sıvı kısım üç kez 1M'lık HCl ve iki kez su ile yıkandıktan sonra içerisine kurutucu olarak MgSO₄ atıldı, bir gece bekletildikten sonra vakum altında çözücüsü uzaklaştırıldı ve turuncu renkli vizkoz bir sıvı (10) elde edildi.

Verim %86, 3.62g

C₁₃H₁₅O₃Br (299.163)

Hesaplanan : C 52.80 H 5.16

Bulunan : C 52.19 H 5.05

¹H-NMR CDCl₃ de alındı, (δ ppm): 8.0-7.92 (d, 2H, o-aromatik); 7.56-7.37 (m, 3H, m, p - aromatik); 4.29-4.2 (q, 1H, CH-Br); 1.75 (s, 6H, CH₃-C-CH₃); 1.63-1.62 (d, 3H, CH₃-CH-)

¹³C-NMR CDCl₃ de alındı, (δ ppm): 198.64, 168.65, 134.14, 132.72, 129.67, 128.53, 85.77, 39.87, 25.14, 24.81, 21.25

UV (CH₂Cl₂): λ_{max}/nm (ε/(L mol⁻¹ cm⁻¹)) = 280 (1460); 350 (176)

Çift fonksiyonlu başlatıcı sentezi (Br-HE-HMPP-Br) (12)

Turuncu renkli yağimsı Br-HE-HMPP-Br (12), tek fonksiyonlu başlatıcı (10) sentezinde kullanılan metod takip edilerek elde edildi.

Verim %80, 3.63g

C₁₈H₂₂O₆Br₂ (494.174):

Hesaplanan : C 43.89 H 4.66

Bulunan : C 43.75 H 4.49

¹H-NMR CDCl₃ de alındı, (δ ppm): 8.08-8.01 (d, 2H, CO-aromatik); 6.98-6.89 (d, 2H, O-aromatik); 4.57-4.51 (t, 2H, CH₂-O-aromatik); 4.47-4.23 (m, 4H, CH-Br + CH₂-O-CO); 1.84-1.63 (m, 12H, CH₃)

¹³C-NMR CDCl₃ de alındı (δ ppm): 196.70, 170.24, 168.51, 161.83, 132.47, 131.2, 114.14, 85.79, 65.6, 63.80, 40.02, 39.65, 24.85, 21.36, 21.57.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max}/nm (ε/(L mol⁻¹ cm⁻¹)) = 272 (17150); 320 (288)

Atom transfer radikal polimerizasyon

ATRP için tek boyunlu, yan tarafında tek musluğu ve karıştırıcısı bulunan bir cam balon kullanıldı. Sistem, vakum ile havası iyice alındı ve birkaç kez azot gazından geçirildi. Daha sonra balona azot gazı altında katalizör (CuBr), ligand bipiridin (Bpy), başlatıcı (10 veya 12) ve St ilave edildi. Balon 110 °C deki yağ banyosuna yerleştirildi ve belirtilen sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sistem durduruldu, balona THF konularak biraz seyreltildi, içerisinde karışımın on katı kadar metanol bulunan kaptaki çöktürüldü. Vakum fırınında 40 °C de kurutuldu.

Polimerler içerisindeki kompleks tuz ve katalizörden uzaklaştırmak için tekrar THF de çözüldü, silika-jel kolonundan geçirildikten sonra tekrar metanolde çöktürülerek kurutuldu.

Karakterizasyon

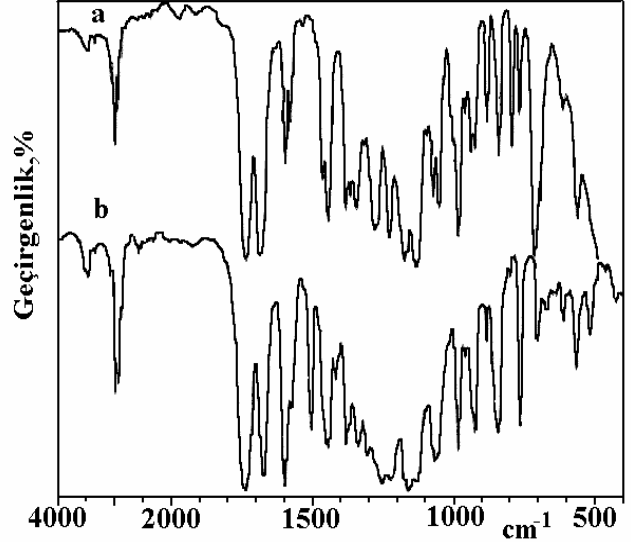
UV grafikleri Perkin-Elmer Lambda 2 spektrofotometre cihazı ile alındı. Floresans grafikleri Perkin Elmer LS50 spektrofotometre cihazı ile alındı. ¹H-NMR grafikleri Bruker 250 MHz spektrometre ile çözücü olarak CDCl₃ ve

standard olarak tetrametilsilane kullanılarak alındı. IR grafikleri Shimadzu IR-470 infrared spektrofotometre cihazı ile alındı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizleri polistiren standartlarına göre kalibre edilmiş üç ultrastyajel kolon (HR serileri 4, 3, 2 dar çaplı) ve bir refraktif indeks dedektörü olan Agilent 1100 RI marka cihaz ile alındı. Hareketli faz olarak akışı hızı 0.3 ml dk⁻¹ olan THF kullanıldı. Elementel analiz sonuçları CHNS-932 LECO cihazından alındı.

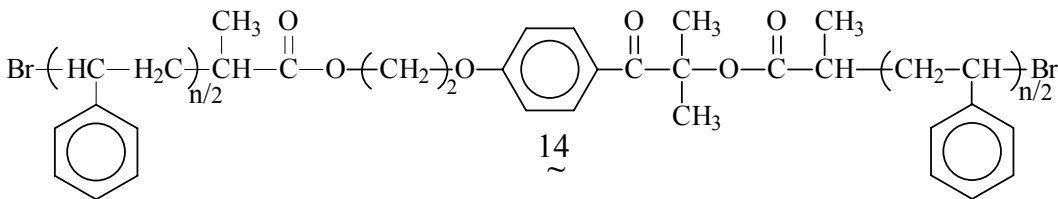
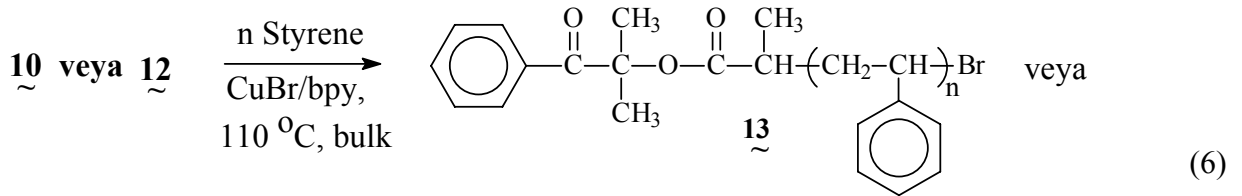
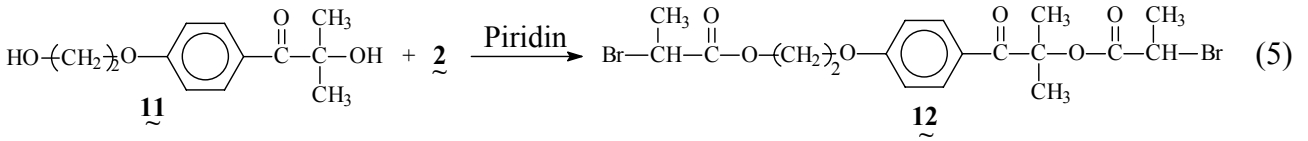
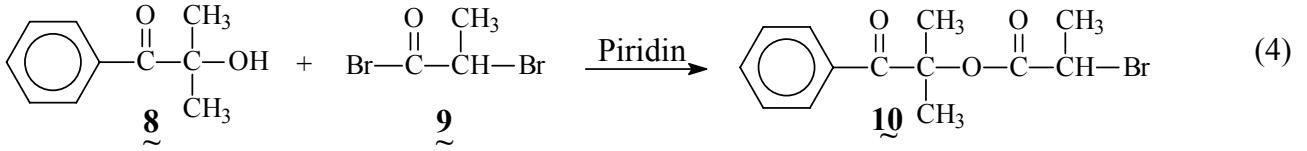
Sonuçlar ve tartışma

ATRP için alkil halojenürlerle birlikte CuBr/bipiridin kompleksinin çok etkili olduğu görülmüştür. Bu çalışmanın amacı alkoksi fenil keton grubu içeren alkil bromür(ler) sentezlemek ve bunları başlatıcı olarak foto fonksiyonallığa sahip polimerler elde etmek için kullanmaktır. Reaksiyon 3'te görüldüğü gibi tek ve çift fonksiyonallığa sahip başlatıcılar 2-bromopropanoil bromür (9)'ün, 2-hidroksi-2-metil-1-fenil propan-1-on (8) ve 2-hidroksietoksi]fenil]-2-metil propan-1-on (11) ile kondenzasyonu sonucu elde edildi (Denklem 4 ve 5).

Yeni ATRP başlatıcılarının yapıları spektroskopik yöntemlerin yanısıra elementel analiz sonuçları ile de aydınlatıldı. Şekil 1'de görüldüğü gibi, fotobaslatıcılardaki ester (CO) ve keto (CO) gruplarının bandları 1735 ve 1686 cm⁻¹ görülmektedir.



Şekil 1. Yeni ATRP başlatıcılarının IR grafikleri; 10 (a) ve 12 (b)

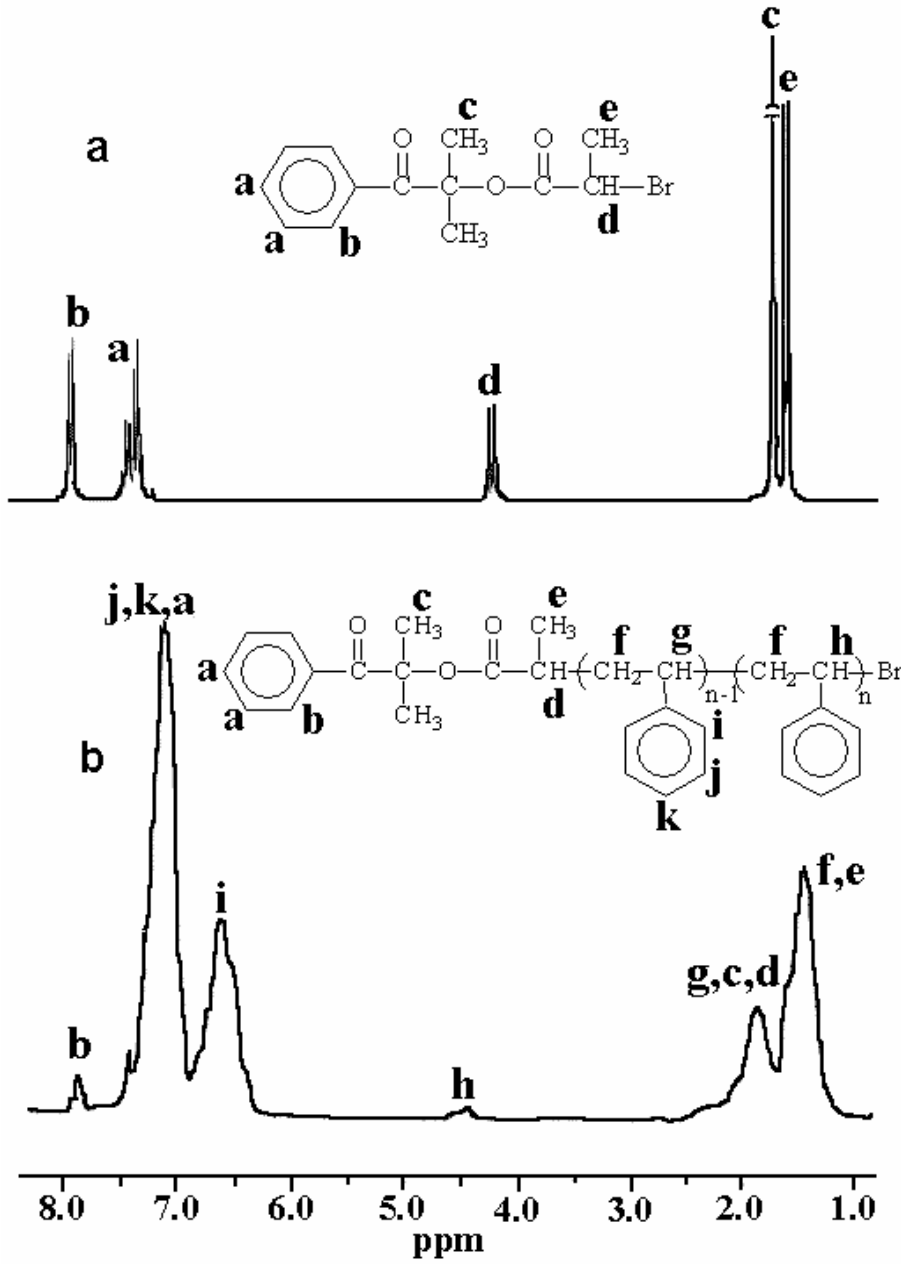


$CDCl_3$ 'de alınan 1H -NMR grafiklerinden de görüldüğü gibi, numaraları belirtilen protonlara ait rezonans sinyalleri fotobaşlatıcıların sentezlenmiş olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 2 ve 3). ^{13}C -NMR grafikleri de beklenen pikleri göstermekte olup başlatıcılarının sentezlenmiş ve yapılarının doğru olduğunu desteklemektedir (Şekil 4).

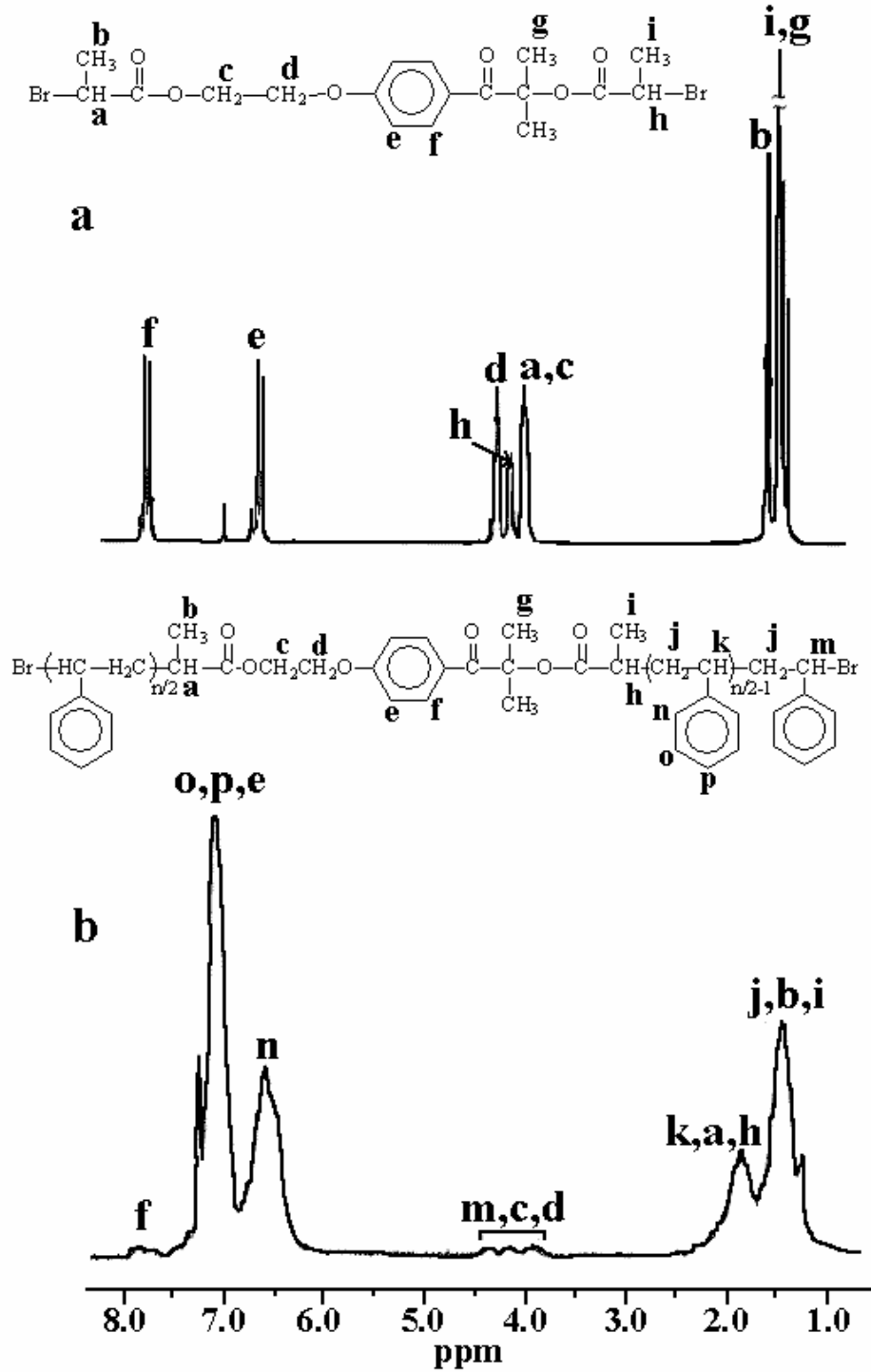
Stirenin ATRP polimerizasyonu tek ve çift fonksiyonlu başlatıcılar olan Br-HMPP ve Br-HE-HMPP-Br kullanılarak gerçekleştirildi (Denklem 6).

Tablo 1'de görüleceği gibi hesaplanan Mn değerlerinin ölçülen değerleri ile iyi bir uyumluluk göstermesi, ilave edilen her bir başlatıcının başlatıcı fonksiyonlitesine bağlı olarak bir polimer zincirini tek veya her iki taraftan ilerlettiğini göstermektedir.

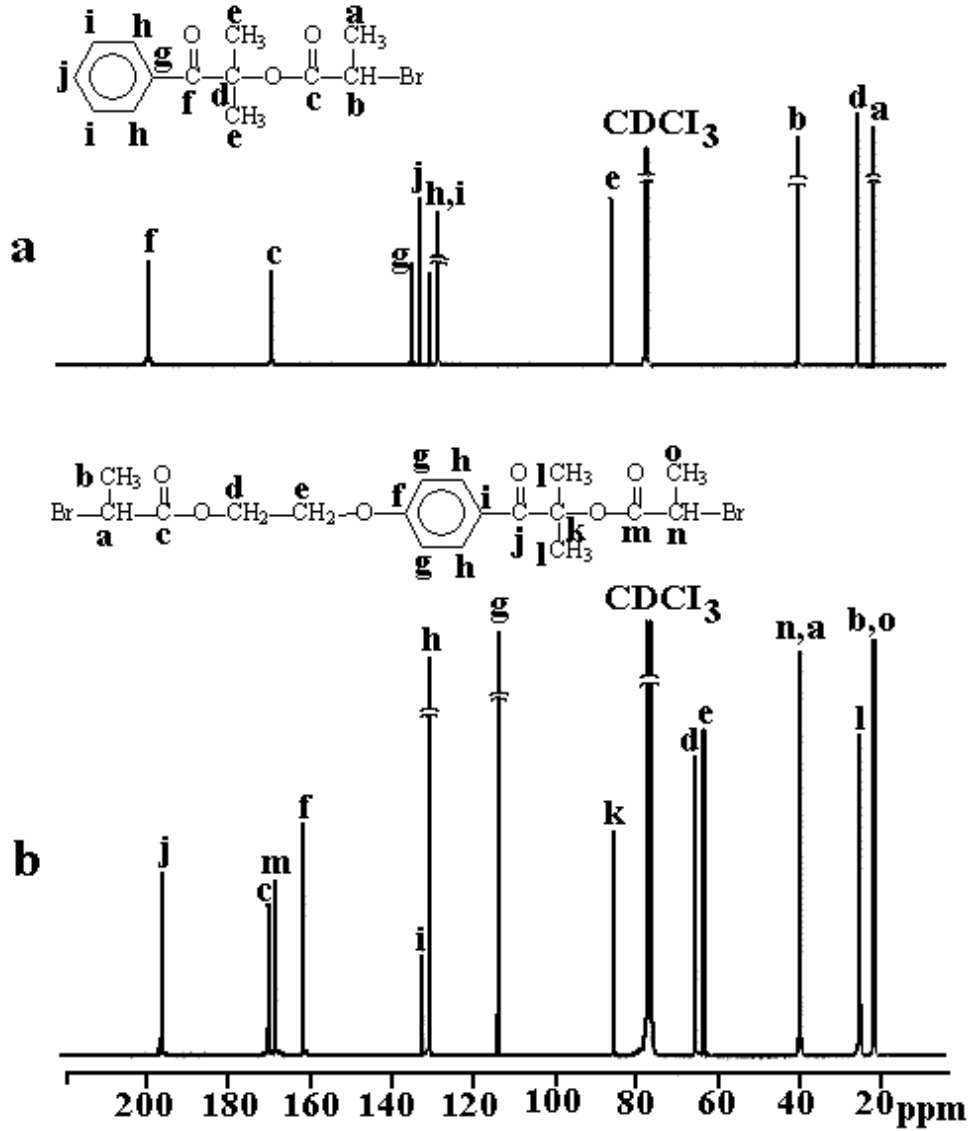
Başlatıcı konsantrasyonu ve polimerizasyon süresi değiştirilerek, farklı molekül ağırlıklı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip makrobaşlatıcılar elde edildi.



Şekil 2. $CDCl_3$ 'de alınan başlatıcı 10 (a) ve tek fonksiyonlu polistiren 12 (b) 1H -NMR grafikleri



Şekil 3. CDCl_3 'de alınan başlatıcı **10** (a) ve çift fonksiyonlu polisitiren **12** (b) ^1H -NMR grafikleri



Şekil 4. CDCl₃'de alınan başlatıcı **10** (a) ve çift fonksiyonlu polistiren **12** (b) ¹³C-NMR grafikleri

Tablo 1. ATRP yöntemi ile makrofotobaşlatıcıların sentezi^a

Kod	Başlatıcı	[I]x10 ⁻² (mol.L ⁻¹)	Süre (saat)	Polimer	Dönüşüm (%)	M _{n,teorik}	M _{n,GPC}	M _w /M _n	M _{n,HNMR}
1	10	39	7	13a	70	2096	2500	1.12	2500
2	10	7.0	3	13b	53	7125	7700	1.20	8200
3	10	7.0	4	13c	68	9175	9700	1.12	10500
4	10	8.5	6	13d	82	8957	9600	1.17	10350
5	10	3.5	7	13e	57	14694	16200	1.14	*
6	12	4.4	5	14a	25	5694	5650	1.14	6000
7	12	4.4	6	14b	80	17160	18000	1.15	*

^a Sıcaklık 110°C, [St]₀=8,75 mol L⁻¹(çözücüsüz),

[I]/[CuBr]/[Bpy]: 1/1/3 ; **10** nolu başlatıcı için

[I]/[CuBr]/[Bpy]: 1/2/6 ; **12** nolu başlatıcı için

* : belirlenemedi.

GPC grafiklerinin tek modüllü ve dar olması hiçbir yan reaksiyonun olmadığını göstermektedir. Düşük molekül ağırlıklı örneklerin $^1\text{H-NMR}$ grafiklerinde, sadece polistirene ait spesifik pikler değil aynı zamanda tepkimeye girmemiş başlatıcılara ait pikleri de görmek mümkündür (Şekil 2 ve 3). Örneğin, örnek **13a**'yı göz önüne alacak olursak **b** protonlarına ait pikler açık bir şekilde yaklaşık olarak 7.9 ppm de görülürken, **a** protonlarına ait pikler polistiren aromatik protonlarının pikleri (**j**, **k**) altında kaldığından görülmektedir (Şekil 2b). Şekil 2a da açıkça görüleceği gibi başlatıcıdaki **d** protonlarına ait 4.2-4.29 ppm deki pikler, polimer durumunda kayarak polistirenin alifatik protonları ile aynı yerde ortaya çıktığı görülmektedir. Buna karşılık makromolekülün uç grubundaki CH-Br (**h**) protonları 4.5 ppm de görülmektedir.

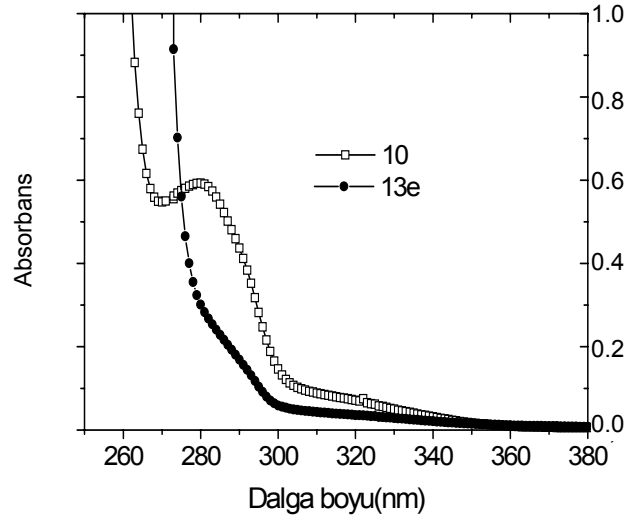
Çift fonksiyonlu başlatıcı ve makrobaşlatıcı, **14b**'ye ait $^1\text{H-NMR}$ grafiği Şekil 3'te görülmektedir. 7.86 ppm de **f** protonları, 3.95-4.45 ppm arasında yeni CH-Br (**m**)'ye yakın **c** ve **d** protonları görülmektedir. Bu nedenle polimerin molekül ağırlığı, $^1\text{H-NMR}$ grafiğindeki polistirenin aromatik protonlarına ait integral alanları ile başlatıcılara ait spesifik piklerin integral alanları göz önüne alınarak bulunabilir. 1 Nolu deneyde $^1\text{H-NMR}$ 'dan elde edilen değer ($M_{n,\text{HNMR}} = 2500$) GPC'den elde edilen değerle ($M_{n,\text{GPC}} = 2500$) uyum içindedir (Tablo 1).

Çift fonksiyonlu makrobaşlatıcı **14a** için $^1\text{H-NMR}$ 'dan bulunan molekül ağırlığı değeri ($M_{n,\text{HNMR}} = 6000$), GPC'den elde edilen değerle ($M_{n,\text{GPC}} = 5650$) hemen hemen aynıdır.

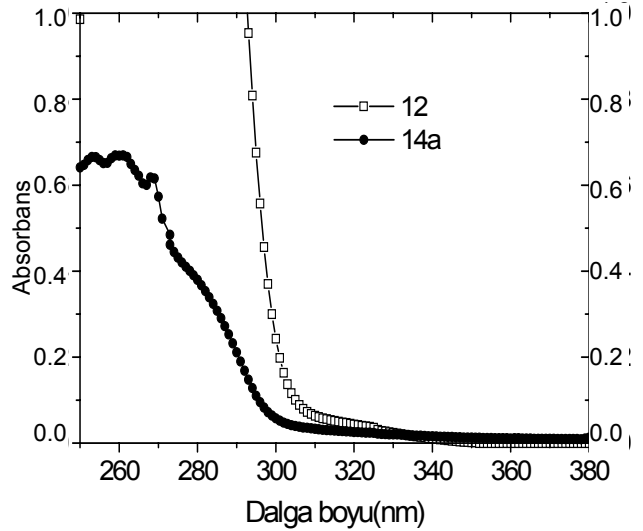
Alkoksifenil keton gruplarının polimerlere bağlanmış olduğu UV absorpsiyon ölçümleri ile de aydınlatıldı. Şekil 5 ve 6, **10** ve **12** nolu başlatıcılar ile bunların polistiren örnekleri görülmektedir. Her iki şekilden, her bir grafiğin başlatıcı (α -hidroksi fenil keton fotbaşlatıcı)'ya ait absorpsiyon bandlarını içerdiği görülebilmektedir.

Şekil 7, metilen klorürde alınmış **12** ve **14b** nolu moleküllere ait floresans emisyon grafiklerini göstermektedir. Her iki grafik de fenil keton kromoforik grubuna ait titreşim geçişlerini

göstermektedir. Tüm bu spektroskopik bulgular fotokromoforik fenil keton gruplarının polimer zincirlerine bağlandığını kanıtlamaktadır.



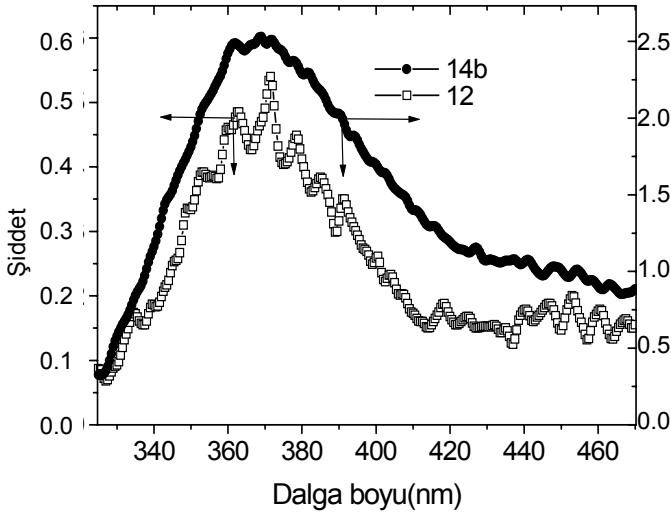
Şekil 5. CH_2Cl_2 de alınan **10** ($4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) ve **13e** (2.64 g L^{-1}) nolu örneklerin absorpsiyon grafikleri



Şekil 6. CH_2Cl_2 de alınan **12** ($1.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) ve **14a** (0.54 g L^{-1}) nolu örneklerini absorpsiyon grafikleri

Alkoksifenil keton grubunun polimer zincirlerine bağlı olduğu, ATRP yoluyla elde edilen polimerlerin fotodegradasyonu ile de ispatlanmıştır. **14b** nolu polistiren örneği, metilen klorür çözücüsünde radikal tutucu olarak kullanılan hidrokinon varlığında fotolizi yapıldıktan sonra

alınan GPC grafiğinden açıkça görülebileceği gibi, molekül ağırlığında belirgin bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 8). Makromolekül başına zincir bölünmesi, $N_s = (M_{n0}/M_{nt})-1$ formülünden 0.80 olarak bulundu, burada M_{n0} (18 000) ve M_{nt} (10 000) sırasıyla fotolizden önceki ve sonraki sayıca ortalama molekül ağırlıklarını göstermektedir.

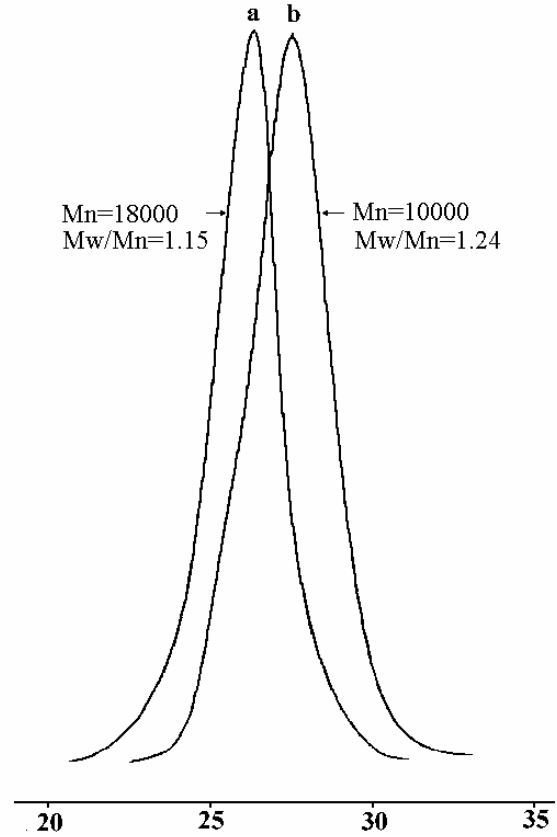


Şekil 7. CH_2Cl_2 de alınan **12** ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) ve **14b** (50 g L^{-1}) nolu örneklerin floresans grafikleri, uyarılma dalga boyu = 320nm

Aynı zamanda bu polimerlerin fotokimyasal başlatıcı kapasiteleri de test edildi. Örneğin, **14a** nolu polistiren örneği 25°C de MMA monomeri varlığında ve çözücüsüz ortamda aydınlatıldığında, 90 dakikada % 14.5 lik bir dönüşüm verdiği tespit edildi. Aynı koşullarda polimerik fotobaşlatıcı kullanılmadan yapılan kontrol deneyinde aynı süre sonunda kantitatif olarak hesaplanamayacak miktarda bir dönüşüm gözlemlendi.

Tasarlanmış (iyi tanımlanmış) polimerik fotobaşlatıcılar çok değişik alanlarda kullanılabilir. Yüksek molekül ağırlığına sahip fotobaşlatıcılar, uçucu özelliğe sahip değildir. Bu nedenle polimerik fotobaşlatıcı içeren formülasyonlar, ucucu olmadıklarından dolayı yüksek sıcaklıklara maruz bırakılabilir. Kaplama işlemlerinde kullanılan düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılarda sık sık görülen çözünmeme ve karışmama sorunlarına bunların yüksek molekül ağırlıklı analoglarında rastlanmamaktadır. Çünkü polimerik

fotobaşlatıcılar sertleşen reçine ve son ürün ile kolaylıkla karışabilmektedir (Mishra vd., 1998). Polimerik fotobaşlatıcılarda göçme olaylarının az olmasından dolayı, sertleşen filmlerde sık sık görülen sararma etkisi düşük olmaktadır. UV sertleştirme sonucu elde edilen ve gıda paketlenmelerinde kullanılan malzemenin çok çabuk deforme olmaması için, göçme olaylarının çok az olduğu polimerik fotobaşlatıcıların kullanılması şarttır. Bu durum polimerik fotobaşlatıcıların değerini arttırmaktadır. Tüm bunlara ilaveten polimerik fotobaşlatıcılar tasarlanmış blok kopolimerlerin sentezinde de kullanılabilirler.



Şekil 8. **14b** nolu örneğin fotolizden önceki (a) ve sonraki (b) GPC grafikleri

Bu çalışmada fotobaşlatıcı fonksiyonalitye sahip tasarlanmış polimerler için yeni bir sentetik yol önerilmiştir. Bu tür polimerlerin kullanılmaları ile ilgili çalışmalar şu anda devam etmektedir.

Kaynaklar

Carlini, C., Angiolini, L. (1995). Polymeric photoinitiator for free radical polymerization, *Advances In Polymer Science*, **123**, 12-41.

- Doi, T., Smets, G. (1989). Photochemical synthesis of block copolymers of poly(bisphenol A carbonate) with vinyl monomer, *Macromolecules*, **22**, 25-30.
- Gaynor, S.G., Edelman S, S., Matyjaszewski, K. (1996). Synthesis of branched and hyperbranched polystyrenes, *Macromolecules*, **29**, 1079-1085.
- Galli, G., Chiellini, E., Yagci, Y., Serhatli, I.E., Laus, M., Angeloni, A.S. (1996). Liquid crystalline block copolymers by sequential cationic or promoted cationic and free radical Polymerization, *Macromolecular Symposia*, **107**, 85-96.
- Hepuzer, Y., Yağcı, Y., Biedron, T., Kubisa, P. (1996). Photoactive epichlorohydrine 2. photoinitiated radical and promoted cationic polymerization by using polyepichlorohydrine with benzoin terminal groups, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **237**, 163-171
- Matyjaszewski, K. (1998). Ed. *Controlled Radical Polymerization*, **685**, ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC,
- Mishra, M.K., Yağcı, Y., (1998). Handbook of radical vinyl polymerization, Marcel Dekker, New York, 181-201.
- Önen, A., Yağcı, Y. (1990). Bifunctional initiators . synthesis, characterization and initiator properties of azo-benzoin initiators, *Journal Of Macromolecular Science-Chemistry*, **A27**, 743-753.
- Önen, A., Yağcı, Y. (1990). Bifunctional initiators . ii. bulk polimerization of styrene initiated by 4,4 - azobis(4- cyanopentanoyl) - (methanoyl benzoin methyl ether), *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **181**, 191-197.
- Smets, G. (1985). Photochemical methods for the preparation of block copolymer, *Polymer Journal*, **17**, 153-160.
- Wang, J.S., Matyjaszewski, K. (1995). Controlled/ "living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition metal complexes, *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 5614-5621.
- Yağcı, Y., Hepuzer, Y., Önen, A., Serhatlı, I.E., Kubisha, P., Biedron, T., (1994). Photoactive polyepichlorohydrin: 1. synthesis of polyepichlorohydrin with terminal benzoin groups by activated monomer polymerization *Polymer Bulletin*, **33**, 4, 411-416.
- Yağcı, Y. (1995). Macrophotoinitiators in Mishra, M.K., Nuyken, O., Kobayashi, S., Yagci, Y. eds, *Macromolecular Engineering: Recent aspect*, 151-161, Plenum Press, New York, USA
- Yağcı, Y. (2000). Photoinitiating systems and their use in polymer synthesis, *Macromolecular Symposia*, **161**, 19-35.