

itüdergisi/d**mühendislik**

Cilt:9, Sayı:4, 111-117

Ağustos 2010

Kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonu ile stirenlenmiş yağ üretimi

Neslihan ALEMDAR*, A. Tuncer ERCİYES*İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul*

Özet

Bu çalışmada, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon tekniklerinden biri olan tersinir katılma – bölüşme zincir transfer polimerizasyon (reversible addition – fragmentation chain transfer polymerization - RAFT) tekniği kullanılarak hava üflenmiş keten yağının stirenlenmesi gerçekleştirilmiştir. RAFT ajanı (Zincir transfer ajanı) olarak Fenasil Morfolin Ditiokarbamat (PMDC) kullanılmıştır ve polimerizasyonda uygun miktarı belirlenmiştir. RAFT ajanı miktarı, peroksit gruplarının oluşturacağı serbest radikaller esas alınarak hesaplanmıştır. Polimerizasyonda, değişen miktarlarda PMDC kullanılarak, miktarın ürün özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, ortamda oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda PMDC kullanıldığında polimerizasyonun kontrol edilebildiği ve dar molekül ağırlığı dağılımının sağlandığı görülmüştür. Ekivalent miktardan daha fazla PMDC kullanıldığında ise polidispersitenin daha da düştüğü gözlenmiştir. Elde edilen stirenlenmiş yağ örnekleri GPC ve FT-IR analizleri ile karakterize edilmiştir. Sonuç olarak RAFT polimerizasyon tekniği kullanılarak, polidispersitesi düşük (<1.5) ürünler elde edilmiştir. Bu yöntem ile elde edilen ürünlerin, klasik yöntemin tersine, homopolimer içermedikleri çapraz bağlı filmler üzerinden yapılan test ile anlaşılmıştır. Ayrıca elde edilen ürünlerin film özellikleri, ilgili standartlara göre incelenmiş ve klasik yöntem ile elde edilen ürünün film özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda, RAFT tekniği kullanılarak elde edilen ürünlerin, klasik yöntem ile üretilene göre suya ve baza karşı daha dayanıklı oldukları ve kuruma süresinin daha kısa olduğu görülmüştür. Filmin daha kısa sürede kuruması yüzey kaplama endüstrisinde istenilen bir özelliktir. Ayrıca bu ürünlerin yapışma özelliği de klasik yöntem örneğine göre daha iyi çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Stirenlenmiş yağ, kontrollü/yaşayan polimerizasyon, RAFT.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Neslihan ALEMDAR. alemdarn@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 62 34.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonu ile stirenlenmiş yağ üretimi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 16.03.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 06.05.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.11.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Styrenation of triglyceride oil through controlled / living free radical polymerization

Extended abstract

Triglyceride oils owe their value as raw materials for decorative and protective coatings to their ability to polymerize and cross-link or dry after they have been applied to a surface, to form tough, adherent films. In order to obtain coating material having better performance in industry, oils are modified with various methods. Among these modified methods, copolymerization of oils with vinyl monomers such as styrene occupies an important place. In the classical styrenation process, homopolystyrene formation is likely to occur. The formation of homopolystyrene is not favor in product since the presence of homopolymer leads to weak film properties. By taking this fact into account, the methods by which homopolymerization was minimized and polymer structure was controlled, were previously developed in our laboratory. As a continuation of these studies, in this study, in order to obtain styrenated oil, air blowing linseed oil was copolymerized with styrene by the controlled / living radical polymerization technique (CLRP). CLRP is particularly appealing as it not only delivers polymers having a narrow molecular weight distribution with predetermined average molecular weight but also can be performed using normal radical procedures without the stringent experimental conditions required in living ionic polymerization. The most widely used controlled radical polymerization techniques are reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (RAFT), nitroxide mediated polymerization (NMRP) and atom transfer radical polymerization (ATRP). Among of these techniques, the RAFT polymerization has been considered a the most versatile and robust method, since it can be compatible with almost all monomers and reactions conditions that are applicable to conventional free radical polymerization. The RAFT process and its benefits are achieved simply by the addition of a suitable RAFT agent to the reaction medium.

In this work, styrenated oil was obtained in three step. In the first step, the air was passed out through preheated linseed oil for 18 hours at 80 °C, thus, the peroxide groups on the oil triglyceride molecules created. Polymerization of oils is provided due to free radicals resulting in their decomposition. Per-

oxide value of oil was determined as 485 meq peroxide - oxygen/kg oil. In the second step, phenacyl morpholine dithiocarbamate (PMDC) was prepared in laboratory and used as RAFT agent, R and Z being phenacyl and morpholine, respectively. The structures of R and Z of the RAFT agent would exist in the chain ends of the final polymers. Thus, the end group of the polymer can be predesigned by choosing the RAFT agent with the desired structures. In the third step, air blown linseed oil was styrenated in the presence of PMDC under nitrogen atmosphere at 90 °C. Temperature was kept constant with controlled heating. In order to investigate the effect of the RAFT agent amount on the copolymer, different amounts of the RAFT agent were used in the reaction. The characteristic properties of the samples such as molecular weight, polydispersity and molecular structure were determined by Gel Permeation Chromatography (GPC). The results show that, in the RAFT polymerization technique, when RAFT agent was used in the equivalent amount to the free radicals, products with low polydispersity were obtained while without homopolystyrene formation. Also when the amount of RAFT agent was excess than that of the equivalent to the free radicals, polydispersity became lower. In addition to these, polymer with higher molecular weight and higher conversion were obtained with increasing reaction time and polydispersity was still at low level. For all that, three peaks were observed in GPC chromatograms. This is the expected result since the hydroperoxides decompose to give free radicals under blowing conditions. As a result this fact, chain propagation by coupling and abstraction reactions cause different molecular weight and ultimately leads to deviation from the unimodal shape. Besides, the oil-styrene copolymer structure was assigned by means of FT - IR measurements. The FT - IR spectrum of styrenated oil showed the characteristic bands of both styrene and initial oil segment.

The film properties of the resulting sample was determined according to related standards as well. Copolymer of the oil with styrene was also prepared by conventional method and this sample were used as a comparative sample. The sample obtained with RAFT polymerization technique showed better alkali and water resistance and better adhesion and the shorter drying time than the classical sample which obtained in the absence of the RAFT agent..

Keywords: Styrenated oil, controlled/living polymerization, RAFT.

Giriş

Bilindiği üzere yağlar, kuruma özelliklerinden dolayı organik kaplama malzemelerinin üretiminde kullanılmaktadır (Shahidi, 2005). Ancak, elde edilen bu ürünler, istenilen özellikleri tam olarak sağlayamamaktadır. Bu nedenle, endüstriye yüzey kaplama malzemelerinin üretimi için, yağlar çeşitli yöntemler ile modifiye edilmektedirler. Bu yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılanı yağların stirenlenmesidir, bir başka ifade ile yağ-stiren kopolimerlerinin elde edilmesidir. Ancak yağların klasik yöntemlerle stirenlenmesi halinde, yapıda stirenin homopolimeri de oluşmakta ve bu da film özelliğini bozmaktadır.

Bu nedenle, daha önce laboratuvar çalışmalarımızda, homopolimerizasyonun önlenildiği ve polimer yapısının kontrol edilebildiği yöntemler geliştirilmiştir (Kabasakal vd., 1996; Erkal vd., 2000; Gultekin vd., 2000; Güner vd., 2006).

Bu çalışmada ise, kontrol edilebilen polimer yapılı, önceden tahmin edilebilen molekül ağırlıklı ve düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin sentezi için önemli bir yol olan kontrollü / yaşayan radikal polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Malzeme biliminin hızlı bir şekilde ilerlemesiyle, polimerik malzemelerin kullanımını oldukça geliştirmiştir ve bu yüzden doğru polimerik malzemelerin moleküler seviyede dizaynı önemli hale gelmiştir. Son zamanlarda, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri kullanılarak, önceden tahmin edilebilir molekül ağırlıklı, düşük polidispersiteli (<1.5) çok iyi bilinen polimerlerin sentezine yönelik birçok çalışma yapılmıştır (Zhou vd., 2007; Matyjaszewski, 2003; Matyjaszewski ve Davis, 2002).

Dar molekül ağırlık dağılımına sahip ürünlerin eldesinde kontrollü radikal polimerizasyonu iyonik polimerizasyondan daha uygundur. Çünkü kontrollü radikal polimerizasyonu, monomerlerin ve çözücülerin çok sıkı bir şekilde sınırlanmasını gerektirmemekte ve çeşitli fonksiyonel grupların varlığına izin vermektedir. İyonik polimerizasyon ise çok sınırlı monomer kullanımına izin vermekte ve çok kompleks reaksi-

yon şartlarını gerektirmektedir (Hua ve Yang, 2001). Bu sebeple; kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu (CLRP) endüstriyel uygulamalar açısından daha kolay uygulanabilir olması yönünden günümüzde oldukça dikkat çekmektedir (Hawker vd., 2001; Miura vd., 2006).

Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri içinde, tersinir katılma – bölüşme zincir transfer polimerizasyonu (reversible addition – fragmentation chain transfer polymerization - RAFT), nitroksid ortamı polimerizasyon (nitroxide mediated polymerization-NMRP) ve atom transfer radikal polimerizasyonu (atom transfer radical polymerization – ATRP) en önemli olanlarıdır ve başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Chessa vd., 2001; Bernaerts ve Prez 2006).

Bu çalışmada, RAFT polimerizasyon tekniği kullanılarak, hava üflenmiş keten yağı stirenlenmiştir. Böylece, hem stirenin homopolimerizasyonunun önlenmesi, hem de kontrol edilebilen molekül ağırlığına sahip dar molekül ağırlık dağılımlı (<1.5) stirenlenmiş yağ örneklerinin hazırlanması amaçlanmıştır. Ayrıca elde edilen yağ-stiren kopolimerlerinin film özellikleri incelenerek klasik yöntemle elde edilen örneğin film özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

Materyal ve yöntem

Keten yağı ticari olarak satın alınmıştır. Stiren, (%99, Aldrich) bazık Al₂O₃ ile özel olarak hazırlanan bir kolondan geçirilerek inhibitörü uzaklaştırılmıştır.

RAFT polimerizasyon tekniği ile yağların stirenlenmesi üç adımda gerçekleştirilmiştir.

İlk adımda, belirli miktarda keten yağına, sıcaklık kontrollü bir sistemde, 80 °C sıcaklıkta 2 L/dak debi ile 18 saat boyunca hava üflenmiştir.

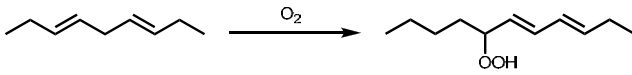
İkinci adımda, polimerizasyonda zincir transfer ajanı olarak kullanılan fenasil morfolin ditiokarbamat (PMDC) Tasdelen (2008) de verilen prosedüre göre sentezlenmiştir.

Üçüncü adımda ise, hava üflenmiş keten yağı PMDC varlığında 90° C'de stirenlenmiştir. Stirenleme prosesinde, polistiren segmentleri, hidroperoksid gruplarının parçalanması ile oluşan serbest radikaller üzerinden yağa takılmıştır. Elde edilen ürünler saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Deneysel çalışma sonuçları

Hava üflenmiş keten yağının hazırlanması

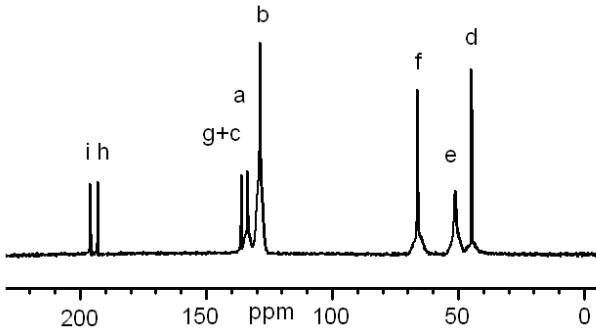
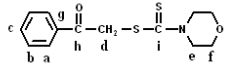
Keten yağına hava üflenerek yağ molekülleri üzerinde hidroperoksid grupları (Şekil 1) oluşturulmuştur. Hava üflenmiş keten yağının peroksit değeri 485 meq peroksit-oksijen/kg yağ olarak belirlenmiştir (Cocks ve Rede, 1966).



Şekil 1. Yağın yapısı üzerinde hidroperoksid oluşumu

RAFT ajanının sentezi

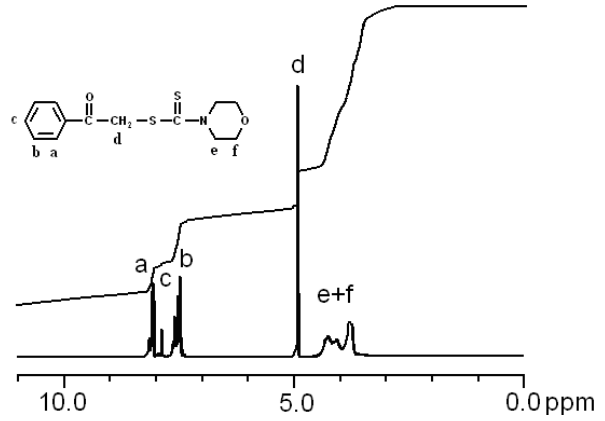
PMDC'nin yapısı ¹³C-NMR (Şekil 2) ve ¹H-NMR (Şekil 3) ile kanıtlanmıştır. Sentezin dayandığı reaksiyonlar Şekil 4'te görülmektedir (Tasdelen vd., 2008).



Şekil 2. Fenasil morfolin ditiokarbamatın ¹³C-NMR spektrumu

Hava üflenmiş keten yağının PMDC varlığında stirenlenmesi

Hava üflenmiş keten yağı PMDC varlığında Şekil 5'te toplu halde verilen reaksiyonlara göre stirenlenmiştir.

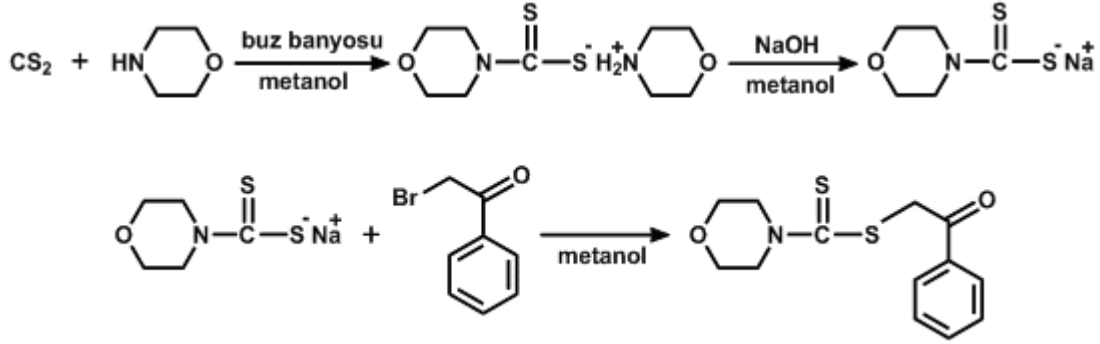


Şekil 3. Fenasil morfolin ditiokarbamatın ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

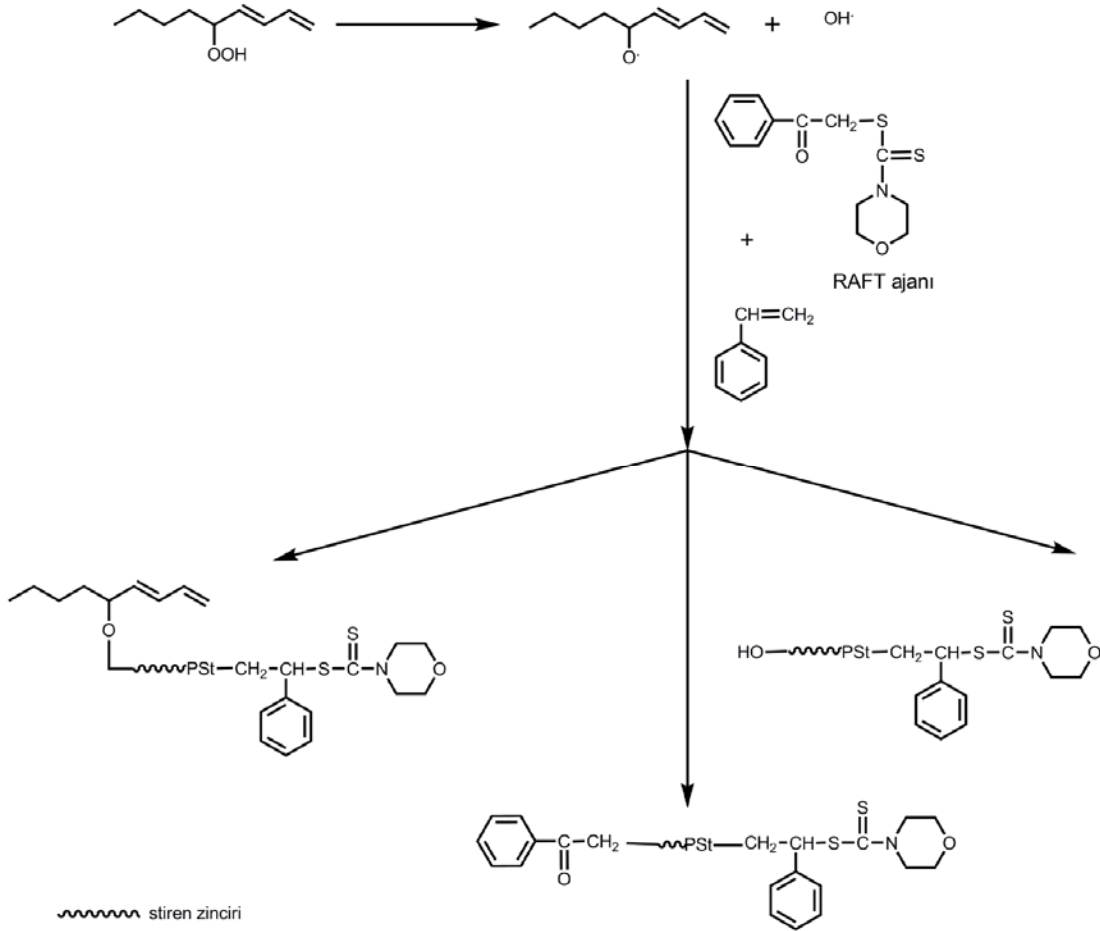
Çalışmada, RAFT ajanı miktarının kopolimer örneklerinin molekül ağırlığı ve polidispersiteleri üzerine etkisini anlamak için, değişen miktarlarda PMDC kullanılarak polimerizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. PMDC'nin miktarı hesaplanırken peroksit gruplarının oluşturacağı serbest radikal miktarı esas alınmıştır. Paralel deney şartlarında (sıcaklık: 90 °C, süre:24 saat) yapılan reaksiyonlarda sentezlenen ürünlere ait değerler Tablo 1'de verilmektedir. Bu sonuçlara göre, polimerizasyon reaksiyonunda, ortamda oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda PMDC kullanıldığında, polidispersite değerinin 1.5'un altında olması sağlanmıştır. Ekivalent miktarın fazlası kullanıldığında, daha kontrollü bir polimerizasyonun gerçekleştiği, daha dar polidispersiteli ürünün elde edilmesinden anlaşılmaktadır.

Ayrıca, farklı reaksiyon süreleri için yapılan polimerizasyonlara ait sonuçlardan (Tablo 2) görüldüğü üzere, reaksiyon süresi arttıkça molekül ağırlığı ve dönüşüm artmakta, polidispersite ise 1.5 değerini aşmamaktadır.

Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen ürünlere ait GPC eğrilerinde (Şekil 6) üç pik görülmektedir. Reaksiyon mekanizmasından da görüldüğü üzere (Şekil 5) peroksit gruplarının ısı etkisi ile parçalanmaları ile ortamda ayrıca OH• radikalleri de oluşmaktadır. Stirenin bu radikallere de bağlanarak zincir oluşturması ve bu koşullarda gerçekleşen radikal birleşmesi ve ayrılması reaksiyonlarıyla, farklı molekül ağırlıklı fraksi-



Şekil 4. PMDC'nin sentezi



Şekil 5. Hava üflenmiş keten yağının PMDC varlığında stirenlenme adımları

yonları içeren bir ürünün elde edilmesi kaçınılmazdır. Bu sebeple, polimer ürünlerinin GPC eğrileri tek modelden sapma göstermiştir. Ayrıca, yağ homojen, yani monodispers bir yapıya sahip değildir. Yağın içerisinde çift bağ içeren yağ asitleri olduğu gibi doymuş kısımlarda bulunmaktadır. Dolayısıyla oluşturulan hidroperoksid gruplarının dağılımı yağ içinde

homojen değildir. Bu nedenle de GPC eğrileri tek modelden sapmıştır.

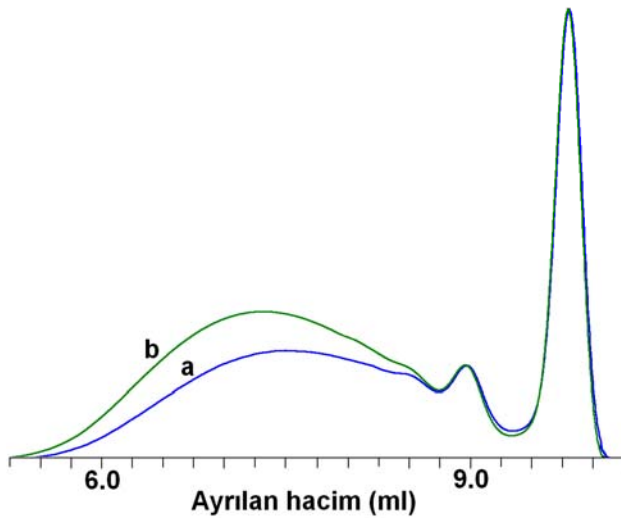
PMDC varlığında, hava üflenmiş keten yağının, 90^oC de 24 saat boyunca stiren ile polimerizasyonu ile elde edilen ürünün FT-IR spektrumunda (şekil 7) 1600 cm⁻¹ de görülen gerilme bandı, stirenin yapıya girdiğini göstermektedir.

Tablo 1. Farklı miktarda PMDC kullanılarak elde edilen ürünlerin dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri

Numune kodu	[Peroksid] / [PMDC] (mol/mol)	Dönüşüm (%)	Molekül ağırlığı M_n	M_w/M_n (polidispersite)
Hava üflenmiş keten yağı	-	-	1380	1.23
HY-RAFT0	-	70.2	10484	2.37
HY-RAFT1	1/1	59.36	6639	1.71
HY-RAFT2	1/2	39.28	6648	1.3
HY-RAFT3	1/3	37.2	5006	1.26

Tablo 2. Farklı sürelerde elde edilen ürünlerin dönüşüm, molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri

Numune kodu	Süre (saat)	Dönüşüm (%)	Molekül ağırlığı (M_n)	M_w/M_n
HY-RAFT2	24	39.28	6648	1.3
HY-RAFT2	72	68.6	8017	1.5



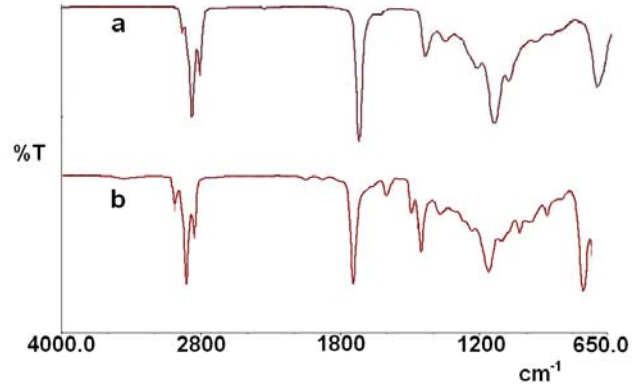
Şekil 6. Hava üflenmiş keten yağının 24 saat (a) 72 saat (b) reaksiyon sürelerinde PMDC varlığında stirenlenmesi ile elde edilen ürünlere ait GPC eğrileri

Film özelliklerinin incelenmesi

Elde edilen ürünlerin, kuruma süresi (ASTMD 1640–03), bükülme (esneklik) (DIN 53152), ya-

pışma (ASTMD 3359-90), suya (ASTMD 1647–89), asite (ASTMD 1647–89), baza karşı dayanıklılık (ASTMD 1647–89), sertlik (ASTM D 2134–66), gibi film özellikleri ilgili standartlarına göre test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3’te verilmektedir.

Ayrıca, RAFT ajanı yokluğunda elde edilen ürün karşılaştırma ürünü olarak kullanılmıştır.



Şekil 7. Hava üflenmiş keten yağı (a), HY-RAFT2 (90°C, 24 saat) şartlarında elde edilen ürün (b) ’ün FT-IR spektrumu

Tablo 3. Kontrollü ve kontrolsüz şartlar altında elde edilen stirenlenmiş yağların film özellikleri

Film özellikleri	HY-RAFT2	HY-RAFT0
Kuruma süresi ^a (set-to-touch)	4 dak. 21 sn	5 dakika
Yapışma ^b	5B	4B
Bükülme ^c	1 mm	1 mm
Suya dayanıklılık ^d	20 dakika	Beyazlık 24 saat içine kaybolmadı
Baza dayanıklılık ^e	32 dakika	11 dakika
Asite dayanıklılık ^f	dy	dy
Sertlik (Rocker Hardness)	24	10

(a) : Test 25°C sıcaklıkta ve %60 rölatif nemde yapıldı

(b) : Metot B uygulandı

(c) : Filmde çatlamanın olmadığı silindir çapı

(d) : Filmin renginde oluşan beyazlığın kaybolma süresi tespit edildi.

(e) : % 5 NaOH çözeltisi ile gerçekleştirildi.

(f) : % 9 H₂SO₄ çözeltisi ile gerçekleştirildi

dy: Değişme yok (Malzemenin herhangi bir deformasyona, bozunmaya uğramadığını ifade etmektedir.)

Bu sonuçlara göre, hava üflenmiş keten yağının PMDC varlığında stirenlenmesi ile elde edilen ürün, PMDC yokluğunda kontrolsüz şartlarda elde edilene göre daha iyi film özellikleri göstermiştir. Bu durum, özellikle suya dayanıklılık, baza dayanıklılık ve sertlik özelliklerinde açıkça görülmektedir. Polimerizasyonda, yağ kısımlarının kimyasal olarak polistiren segmentlerine bağlanması, ürünlerin esneklik ve yapışma özelliklerini artırmaktadır. Ürünün yapısındaki yağ plastifiyan görevi yapmaktadır.

Sonuçlar

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir: RAFT tekniği kullanılarak yapılan polimerizasyonlarda, ortamda oluşan serbest radikallere ekivalent miktarda PMDC kullanıldığında, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip (<1.5) ürünler elde edilmiştir.

RAFT ajanı varlığında elde edilen stirenlenmiş yağ örneklerinin filmleri suya ve baza karşı daha dayanıklı çıkmış ve daha iyi yapışma özelliği göstermiştir.

Kaynaklar

- ASTM D 1647 – 89, (1991). *Standard Test Methods for Resistance of Dried Films Varnishes to Water and Alkali*, Annual Book of ASTM Standards, **06**, 01, 236-237.
- ASTM 3359–90, (1991). *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*, Test Method B, Annual Book of ASTM Standards, **06**, 01, 511-514.
- ASTM D 2134 – 66, (1991). *Standard Method of Test for softening of organic coatings by plastic compositions*, Annual Book of ASTM Standards, 270-273.
- ASTM D 1640 – 03. *Standart Test Methods for Drying, Curing, or Film Formation of Organic Coatings at Room Temperature*, Annual Book of ASTM Standards.
- Bernaerts, K.V. ve Prez, F.E.D., (2006). Dual / heterofunctional initiators for the combination of mechanistically distinct polymerization techniques, *Progress Polymer Science*, **31**, 671-722.
- Chessa, G., Scrivanti, A., Matteoli, U. ve Castelletto, V., (2001). Synthesis of three – and six arms polystyrene via living/ controlled free radical polymerisation, *Polymer*, **42**, 9347-9353.

- Cocks, L.V. ve Rede, C.V., (1966). *Laboratory handbook for oil and fat analysts*, Academic Press, London and New York.
- DIN53152, (1959). Deutsche Normen, Deutscher Normenausschuss (DNA), October 1959.
- Erkal, F.S., Usta, S., Erciyes, A.T. ve Yagci, Y., (2000). Styrenation of triglyceride oils by macromonomer technique, *Journal Coatings Technology*, **72**, 107-110.
- Gultekin, M., Berker, U., Erkal, F.S., Erciyes, A.T. ve Yagci, Y., (2000). Styrenation of castor oil and linseed oil by macromer method, *Macromolecular Material. Engineering*, **283**, 15-20.
- Güner, F.S., Yagci, Y. ve Erciyes, A.T., (2006). Polymers from triglyceride oils, *Progress Polymer Science*, **31**, 633-670.
- Hawker, C.J., Bosman, A.W. ve Harth, E., (2001) New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations (Review), *Chemical Review*, **101**, 12, 3661-3688.
- Hua, F.J. ve Yang, Y.L., (2001). Synthesis of block copolymer by living radical polymerization of styrene with nitroxyl-functionalized poly (ethylene oxide), *Polymer*, **42**, 1361-1368.
- Kabasakal, O.S., Güner, F.S., Arslan, A., Ergun, A., Erciyes, A.T. ve Yagci, Y., (1996). Use of castor oil in the preparation of various oil-based binders, *Journal Coatings Technology*, **68**, 57-62.
- Matyjaszewski, K., eds. (2003). Controlled/living radical polymerization, progress in ATRP, NMP and RAFT, *ACS symposium*, Series 854, Washington, DC; American Chemical Society.
- Matyjaszewski, K. ve Davis, T.P., (2002). *Handbook of radical polymerization*, Hoboken; Wiley.
- Miura, Y., Yamaoka, K. ve Abdul Mannan, Md., (2006). Syntheses of AB₂3 and AB₄5 miktoarm star copolymers by combination of the anionic ring – opening polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane and nitroxide - mediated radical polymerization of styrene, *Polymer*, **47**, 510-519.
- Shahidi, F., (2005). *Bailey's industrial oil and fat products*, 6th Editon, **6**, 314, John Wiley & Sons, New York.
- Tasdelen, M.A., Durmaz, Y.Y., Karagoz, B., Bicak, N. ve Yagci, Y., (2008). A new photoiniferter/raft agent for ambient temperature rapid and well-controlled radical polymerization, *Journal of Polymer Science-Polymer Chemistry Edition*, **46**, 3387-3395.
- Zhou, N., Lu, L., Zhu, J., Yang, X., Wang, X., Zhu, X. ve Zhang Z., (2007). Synthesis of polystyrene end-capped with pyrene via reversible addition- fragmentation chain transfer polymerization, *Polymer*, **48**, 1255-1260.