

Atom Transfer Radikal ve Görünür Bölge Serbest Radikal Polimerizasyonlarının Birlikte Kullanımıyla Blok Kopolimerlerin Sentezi

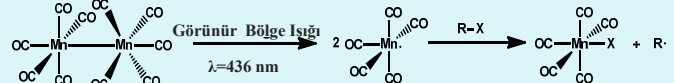


Gökhan Açık, Muhammet Ü. Kahveci, Yusuf Yağcı
İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak., Kimya Bölümü, Maslak-İstanbul
e-posta: gokhan.acik@hotmail.com

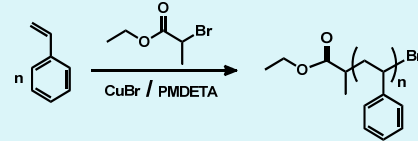


GİRİŞ ve AMAÇ

Fotopolimerizasyon sistemlerinin daha yaygın ve çevreye duyarlı kullanılabilmesi için bazı önemli eksikliklerinin giderilmesi gerekmektedir. Bunlardan en önemlisi daha az enerji gerektiren ve ışık kaynaklarının yayımladığı dalga boylarında aktif olabilen başlatıcı sistemlerinin son derece sınırlı olmasıdır. Görünür bölgede başlatıcı aktif merkez oluşturabilen fotobaşlatıcı sistemler, polimerizasyonun gün ışığında hiçbir cihaz kullanmaksızın gerçekleştirilmesine olanak sağlar. Bu bağlamda, görünür bölge ışığıyla parçalanıp alkil halojenürlerden halojen atomunu kopartarak radikal üreten dimanganez dekakarbonil bileşiği polimer sentezinde birçok avantaj sağlar. Çalışmamızın ilk bölümünde, zincir sonunda ve üzerinde halojen grupları içeren öncül polimerler kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleriyle hazırlanmıştır (Şema 2). Daha sonra bu polimerler ile dimanganez dekakarbonil bileşiğinin görünür bölgede aydınlatılmasıyla gerçekleştirilen polimerleşmeyle blok kopolimerler sentezlenmiştir [1-3]. (Şema 1-2)



Şema 1. Görünür ışık altında dimanganez dekakarbonilin fotolizi ve alkil halojenür varlığında serbest radikal oluşumu.



Şema 2. Atom transfer radikal polimerizasyonu ve görünür bölge fotopolimerizasyonunun kombinasyonu ile blok kopolimer eldesi.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

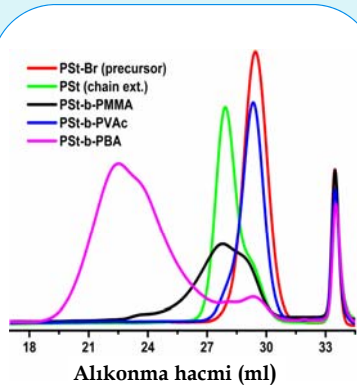
Tablo 1. Öncül polimer ve çeşitli monomerlerle elde edilen blok kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve polidispersite değerleri.

Polimerler	K_a	$M_{n,GPC}$ (g/mol)	$M_{n,NMR}$ (g/mol)	PDI
PSt-Br	-	2090	1680	1.12
PSt- <i>b</i> -PMMA	450	5530	2740	1.64
PSt- <i>b</i> -PVAc	117	2990	2930	1.13
PSt (zincir genişlemesi)	187	4850	5490	1.15
PSt- <i>b</i> -PBA	679	22460	12580	3.36

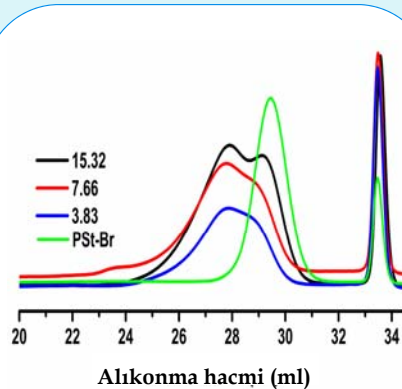
K_a : Monomerlerin polimerizasyon hız sabitleri [4]

Tablo 2. Öncül polimer ve farklı miktarlarda alınan öncül polimerden elde edilen PSt-*b*-PMMA blok kopolimerlerin moleküler özellikleri.

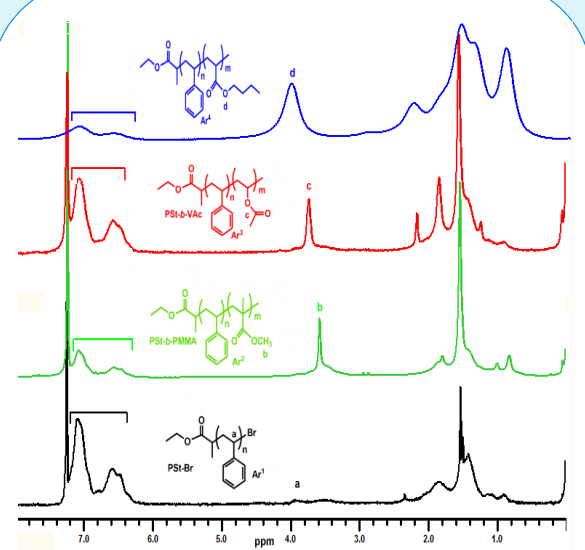
Polimerler	PSt-Br ($\times 10^{-3}$ mmol)	$M_{n,GPC}$ (g/mol)	$M_{n,NMR}$ (g/mol)	PDI
PSt-Br	PSt-Br	2090	1680	1.12
PSt- <i>b</i> -MMA	3.83	4830	4360	1.42
PSt- <i>b</i> -MMA	7.66	5580	2740	1.64
PSt- <i>b</i> -MMA	15.32	4660	3320	1.52



Şekil 1. Öncül polimer ve farklı monomerlerle elde edilen blok kopolimerlerin GPC kromatogramları.



Şekil 2. Farklı miktarlarda alınan öncül polimerden elde edilen PSt-*b*-PMMA blok kopolimerlerinin GPC kromatogramları. (Grafik üzerinde verilen değerler öncül polimerin miktarlarıdır ve kullanılan monomer MMA'dır)



Şekil 3. Öncül polimer ve blok kopolimerlerin NMR spektrumları

Kaynaklar:

- [1] Bamford, C. H.; Eastmond, G. C.; Woo, J.; Richards, D. H. *Polymer*, 23, 643-645, 1982.
- [2] Bamford, C. H.; Han, X.-z. *Polymer*, 22, 1299-1301, 1981.
- [3] Yagci, Y.; Hepuzer, Y. *Macromolecules*, 32, 6367-6370, 1999.
- [4] Handbook of Vinyl Polymers *Radical Polymerization, Process, and Technology* Second Edition

TEŞEKKÜR: Bu çalışma İTÜ BAP tarafından desteklenmiştir.