

39759.

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

39759

POLİSİLANLARIN KATYONİK VE SERBEST RADİKAL

MEKANİZMALARLA BLOK KOPOLİMER SENTEZİNDE KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Dilek YÜCESAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Ocak 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Şubat 1994

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Yusuf YAĞCI

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Ahmet AKAR

Doç.Dr. Oya ATICI

**V.G. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

ŞUBAT 1994

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince danışmanlığımı üstlenen ve her konuda destek olan Prof. Dr. Yusuf YAĞCI'ya teşekkür ederim. Ayrıca göstermiş olduğu yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Doç. Dr. Ayşen ÖNEN'e teşekkür ederim.

Tez aşamasında yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Ümit TUNCA, Doç. Dr. Metin ACAR, Yrd. Doç. Dr. Selçuk DENİZLİGİL, Araş. Gör. İ. Ersin SERHATLI'ya teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşlarıma ve tezimin düzenlenmesindeki yardımları için Nejat DİZDAR'a , gösterdikleri özveri ve destek için aileme teşekkür ederim.

Şubat, 1994

Dilek YÜCESAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM.....	2
2.1. Blok Kopolimerler.....	2
2.2. Genel Polimerizasyon Yöntemleri.....	4
2.2.1. Aşamalı Tepkime Polimerleşmesi.....	5
2.2.2. Katılma Polimerleşmesi.....	6
2.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	7
2.2.2.2. Anyonik Polimerleşme.....	10
2.2.2.3. Katyonik Polimerleşme.....	11
2.3. Fotokimyanın Temel Prensipleri.....	23
2.3.1. Aromatik Karbonil Gruplarının Fotokimyası.....	25
2.4. Polisilanların Fotobaşlatıcı Olarak Kullanımı.....	28
BÖLÜM 3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
3.1. Kullanılan Maddeler	33
3.2. Kullanılan Aletler	34
3.3. Polimerizasyon Tekniği	37
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
4.1. CHO'in Polisilanlarla Katyonik Polimerizasyonu	39
4.2. MMA'in Fotoaktif PCHO ile Polimerizasyonu	40
4.3. MMA'in Aktif Polisilanla Başlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu	45
4.4. CHO'in Aktif PMMA ile Blok Kopolimerizasyonu	45
KAYNAKLAR	48

ÖZGEÇMİŞ	53
----------------	----



ÖZET

Polisilanların fotokimyasal olarak serbest radikal polimerizasyonunun yanısıra onyum tuzları varlığında katyonik polimerizasyonu başlattığı bilinmektedir. Katyonik polimerizasyonda mekanizmanın ışınlandırma sonucu oluşan sillil radikallerinin yükseltgenmesiyle gerçekleştiği ortaya atılmıştır.

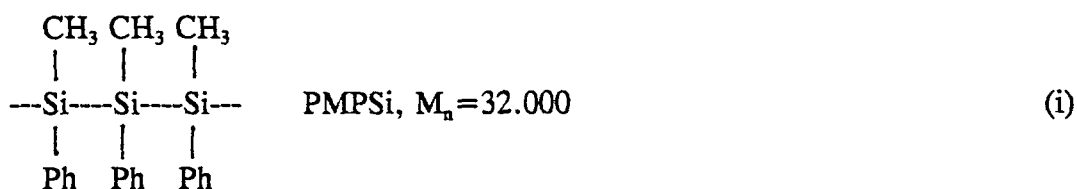
Bu çalışmada kimyasal yapıları farklı, serbest radikal polimerleşebilen monomerler (metilmetakrilat) ile katyonik polimerleşebilen monomerlerin (sikloheksenoksit) blok kopolimerleşmesine olanak sağlayacak bir yöntem geliştirilmiştir. Yapısında kısmi parçalanma sonucu polisilan fotoaktif gruplar içeren polistiren ya da polimetilmetakrilat piridinyum tuzu ve sikloheksenoksit varlığında aydınlatıldığında blok kopolimer ele geçer. Blok kopolimerizasyona aydınlatma ve postpolimerizasyon süreleri ve ön polimerin yapısının etkisi incelenmiştir. Ayrıca blok kopolimer yapısı ayırma teknikleri ve spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir.

THE USE OF POLYSILANES IN BLOCK COPOLYMERIZATION BY COMBINATION OF CATIONIC AND RADICAL POLYMERIZATION MECHANISMS

SUMMARY

Polysilanes, silicon-backbone polymers, were found to exhibit many of the same electronic properties as those previously thought to arise exclusively from conjugated π electrons, even though many of the σ -bonded polysilanes contain no π electrons. The polysilane polymers absorb the light strongly in the UV-visible region 295-350 nm, depending on the nature of the substituents. Alkyl-substituted, atactic, amorphous materials absorb at 300-325 nm, with sterically bulky groups producing a shift to longer wavelengths. Aryl substituents that are directly bonded to the silicon backbone result in significant red shifts of 25-30 nm. The absorption spectra of polysilane derivatives also depend on the polymer molecular weight.

Recently, the use of silyl radicals, formed upon photolysis, in free radical polymerization and also their oxidation products in cationic polymerization as initiating species received considerable interest. In this study we tried to employ this reaction pathway to synthesize block copolymers. Therefore, it seemed appropriate to prepare block copolymers of monomers that undergo cationic and radical polymerization via a two step procedure. The structure of polymethylphenylsilane (PMPSi) used in this study is as shown below.



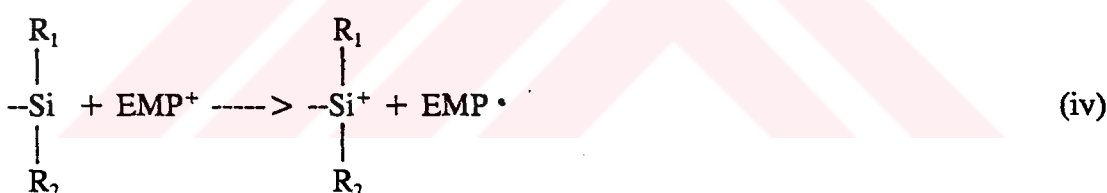
Polysilanes when irradiated in solution at wavelengths corresponding to their absorption produce polymeric silyl radicals (Reaction ii,iii)



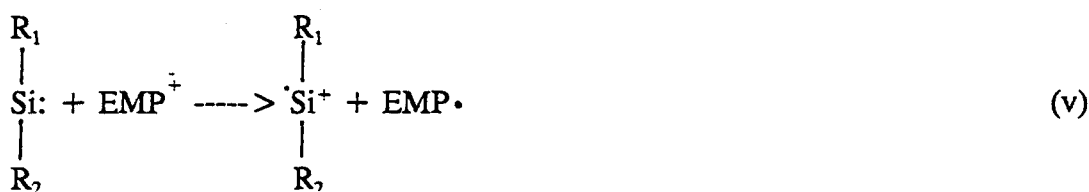
or



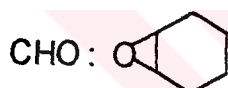
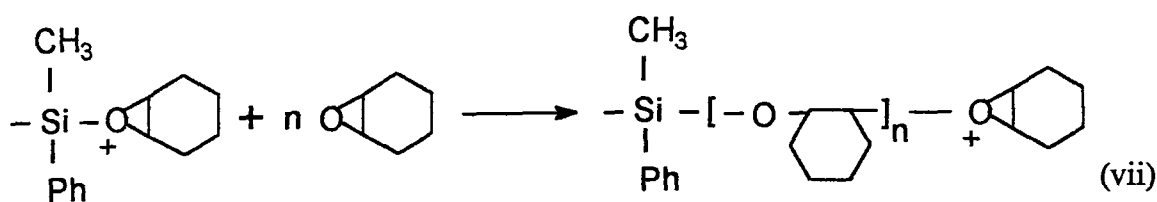
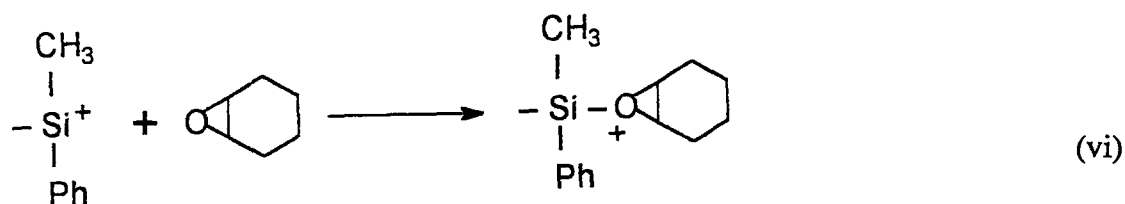
These radicals have been proved to be capable of initiating the free radical polymerization of acrylates, methacrylates and styrene (naturally, dissolution of the polysilane in the reaction medium is necessary). The comparatively low photoinitiation efficiency of silyl radicals (about 0,001) is partially compensated by the high molar absorptivities of polysilanes. This way their molecular weight decreases and their maximum absorption shifts to lower wavelengths. If the photolysis is carried out in the presence of pyridinium salts (N-Ethoxy-2-Methylpyridinium Hexafluorophosphate, EMP⁺) the resulting silyl radicals may easily be oxidated to corresponding silenium cations (Reaction iv).



Moreover a reaction of silylene biradicals formed according to reaction (v) with EMP⁺ has to be considered also:



This reaction in presence of a cationically polymerizable monomer such as CHO (cyclohexene oxide) induces cationic polymerization. By the addition of silenium ion to the monomer oxonium ion is formed and propagation proceeds thereafter.



The irradiation time was deliberately kept short so as to permit the formation of long chains with polysilane moieties. By using UV absorption spectroscopy, the existence of the polysilanes in the PCHO (polycyclohexen oxide) can be controlled. Obviously, photoactivity of this polymer may be destroyed by further irradiation in dichloromethane solution (Figure 1). In Table 1, the results of the cationic polymerization of CHO using PMPSi are given. Over long terms of irradiation, all the polysilane is degraded.

PCHO containing residual polysilane segments in the main chain may act as initiator for the subsequent polymerization of MMA (methylmethacrylate). Block copolymers of CHO and MMA are readily formed since initiating radicals possess polymeric segment (Method 1). Table 2 shows the results obtained from the block copolymerization of MMA with PCHO. As seen from the table, the active PCHO obtained (under short irradiation) has higher initiating activity although homo PCHO formation is more significant.

This may be explained in terms of further decomposition of polysilane segments during block copolymerization process. Low initiating capability of silyl radicals should also be considered, although quantum yield of their formation is quite high. This results clearly shows that by using polysilane in different polymerization patterns, novel block copolymers may be synthesized. Different sequence of the same technique may also be employed. For this purpose MMA was polymerized free radically in the first step using polysilanes as initiators (Method 2).

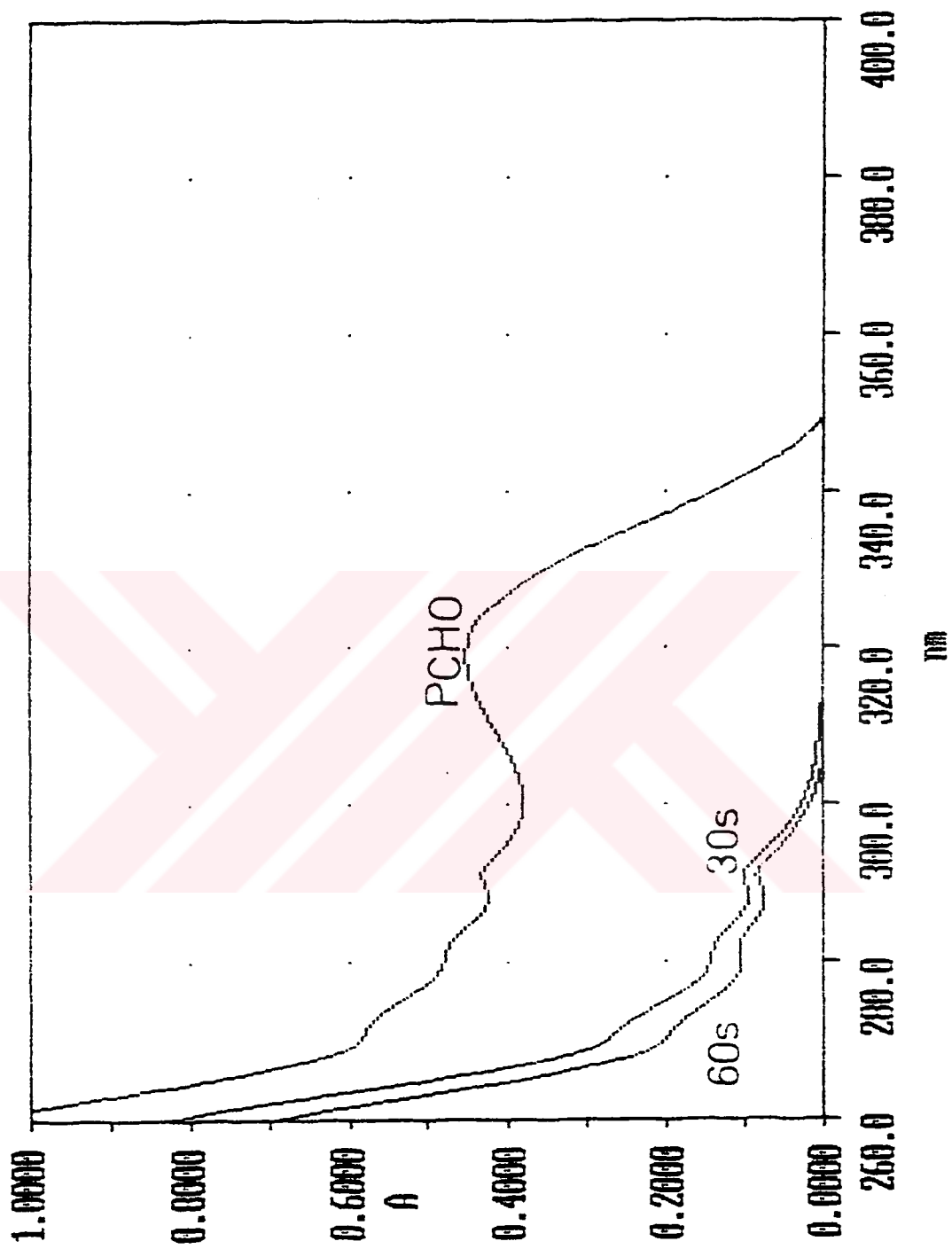


FIGURE 1. UV Spectra of PCHO

Table 1. Promoted Cationic Polymerization of CHO Using Polysilane

PCHO Code	Polysilane (g/l)	EMP ⁺ (mol/l)	CHO (mol/l)	CH ₂ Cl ₂ (mol/l)	Irradiation Time (min)	Postpoly. Time (min)	Conv. (%)
PCHO1	5.1	1.86x10 ⁻²	8.2	2.6	9	205	76.5
PCHO2	5.1	1.86x10 ⁻²	8.2	2.6	1	205	53.8

EMP⁺ : N-Ethoxy-2-Methylpyridinium Hexafluorophosphate
 CHO : Cyclohexenoxide
 Postpol. : Postpolymerization

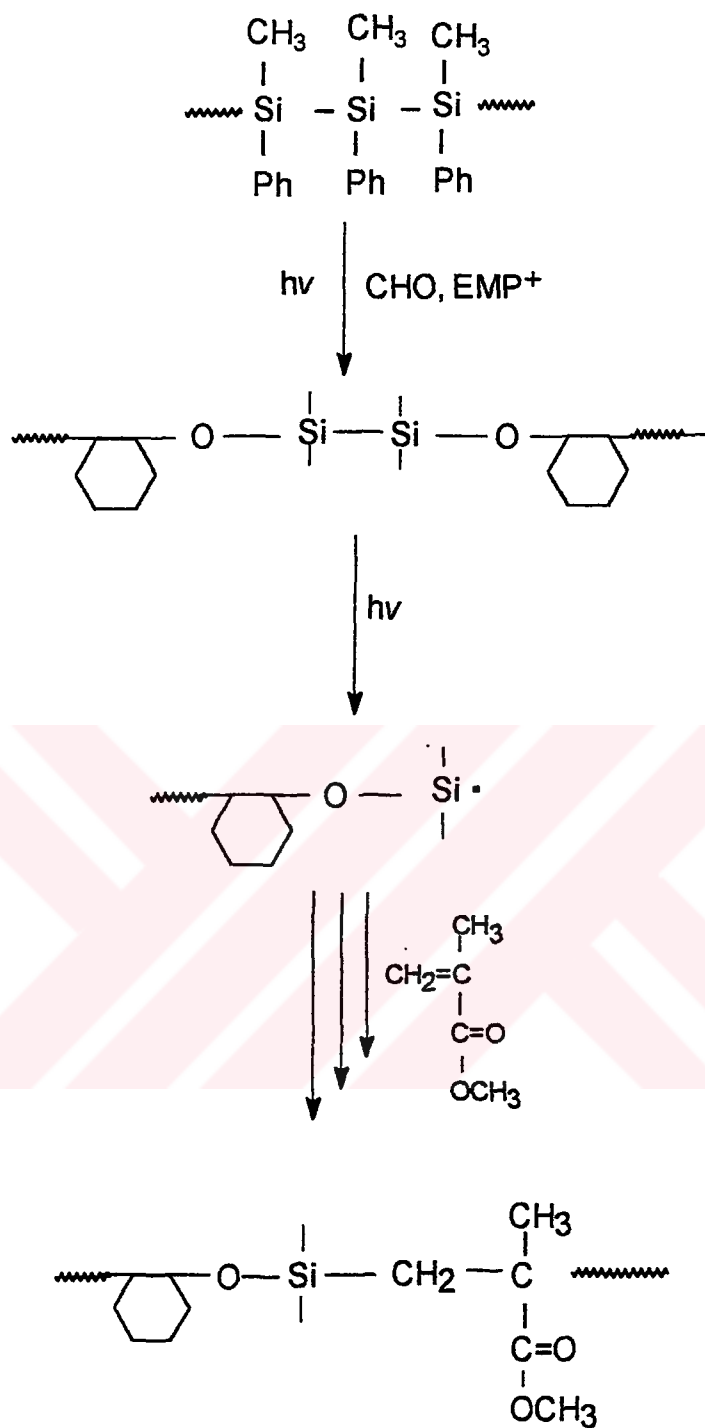
Table 2. Block Copolymerization of PCHO with MMA (Method 1)

PCHO Code	Active PCHO (gr/l)	MMA (mol/l)	CH ₂ Cl ₂ (mol/l)	Irradiation Time (min)	Weight Increase m(%)	Conv. (%)	Homo PCHO (%)
PCHO1	50.1	4.7	7.5	120	16	1.71	2
PCHO2	50.1	4.7	7.5	120	87	9.2	33

MMA : Methylmethacrylate
 PCHO: Polycyclohexenoxide

$\Delta m = \frac{m_{\text{post}} - m_{\text{part}}}{m_{\text{part}}} \times 100$
 m_{post}
 m_{part}

METHOD 1

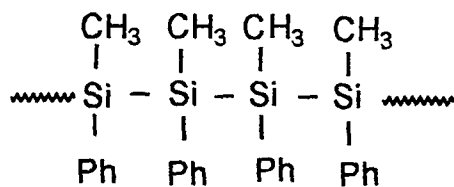


CHO-MMA Block Copolymer

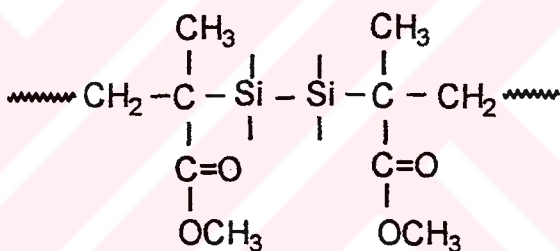
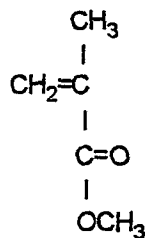
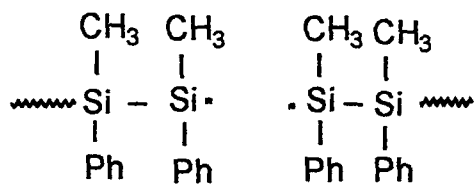
Similarly, the PMMA (polymethylmethacrylate) obtained contains undegraded photoactive $-\dot{\text{S}}\text{i}-\dot{\text{S}}\text{i}-$ groups. As described previously, the amount of these groups could be adjusted by the irradiation time. The results of different polymerizations at different irradiation times are shown in Table 3. Subsequently, using active PMMA, CHO is polymerized by electron transfer mechanism. It is interesting to note that the postpolymerization time effects the over all blocking efficiency. Moreover, in addition to block copolymers, homopolymers are also produced due to the further degradation as explained in the previous case.



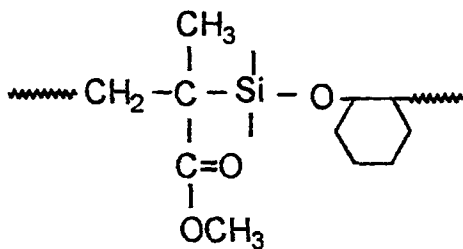
METHOD 2



$h\nu$



$h\nu$ CHO, EMP⁺



CHO-MMA Block Copolymer

Table 3. Photoinitiated Free Radical Polymerization of MMA Using Polysilanes

Polysilane (g/lit)	MMA (mol/lit)	Irradiation Time (min)	Conversion (%)
10	3.1	3	3.28
10	3.1	6	7.50
10	3.1	9	5.30

Table 4. Block Copolymerization of Cyclohexenoxide using Active PMMA (Method 2)

Active PMMA (gr/l)	EMP ⁺ (mol/l)	CHO (mol/l)	CH ₂ Cl ₂ (mol/l)	Irradiation Time (min)	Postpol. Time (min)	Conversion (%)	Homo PCHO (%)
10	1.38×10^{-2}	6	5.75	2	210	71	27.8
10	1.38×10^{-2}	6	5.75	2	30	7	38.4

PMMA: Polymethylmethacrylate

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Blok kopolimerler kendilerine özgü özellikleri dolayısıyla tekrar önem kazanmışlardır. Blok kopolimer sentezi için birçok metot ileri sürülmüş ve kullanılmıştır. Bu metotlar genellikle teleklik oligomerlerin polikondenzasyonu ya da yaşayan polimerizasyon teknikleri ile gerçekleştirilir. Bu metotlarda gözlenen bazı sınırlamalar dolayısıyla iki ya da çok fonksiyonlu başlatıcı kullanımı önem kazanmıştır.

İletken polimer ve fotorezist malzemesi olarak kullanılan polisilanların fotokimyasal olarak etkin bir şekilde parçalandığı bilinmektedir. Fotokimyasal parçalanmanın karakteristik özelliği sillil radikallerinin oluşumudur. Sillil radikallerinin serbest radikal polimerizasyonunda ve yükseltgenerek katyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak kullanımı son yıllarda ortaya çıkarılmıştır.

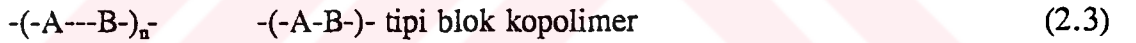
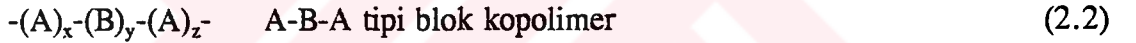
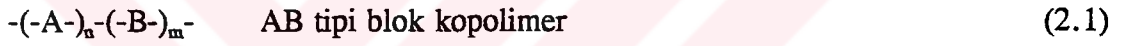
Bu çalışmada polisilanların başlatıcı özelliğinden yararlanarak blok kopolimer sentezinde kullanımını amaçladık. İki aşamalı bir prosesle katyonik ve radikal polimerizasyonuna uğrayan monomerlerin blok kopolimer oluşturması sağlanabilir. Böyle bir blok kopolimerin tek bir mekanizmayla klasik sentetik yöntemlerle gerçekleştirilmesi mümkün değildir.

İzlenen sentetik yöntemde polisilanlar kontrollü bir parçalanmaya uğratarak ikinci aşama için uygun fotoaktif polimerler elde edilmiştir.

BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Blok Kopolimerler

Blok kopolimer, bir monomer zincirinin diğer farklı monomer zinciri tarafından izlendiği ve bu iki yapı zincirinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu yapıdır. Çözeltide ve katı halde gösterdikleri özelliklerden dolayı blok kopolimerlere olan ilgi gittikçe artmaktadır. Blok kopolimer, monomer yapı zincirlerinin polimer içindeki dizilişlerine göre;



$$x=z \text{ ya da } x \neq z$$

Blok kopolimerlerin eldesinde başlıca iki yöntem uygulanır. Birinci yöntemde bir monomerin polimerizasyonunu başlatacak aktif uç, makromoleküler zincirde oluşturulur. Polimerizasyon radikal, anyonik veya katyonik olabilir. Bir aktif uç oluşumu şu şekilde gösterilebilir.



İkinci yöntem, kimyasal fonksiyonel gruplar arasındaki reaksiyonu içerir ve farklı polimerlerin uçlarında gerçekleşir. Bu bir kondenzasyon reaksiyonudur. İki fonksiyonlu gruplarla multiblok kopolimerler elde edilir.

Anyonik yaşayan polimerizasyonun gelişmesinden sonra [1], bu yöntemin AB tipi blok kopolimer eldesinde kullanılmasıyla homopolimer içermeyen molekül ağırlığı dağılımı (Polidispersity) ideal değere yakın blok kopolimerler eldesi oldukça önem kazanmıştır [1,2].

Anyonik polimerizasyonun üstünlüklerinin yanısıra sınırlı monomere uygulanabilmesi gibi zayıf yanları da vardır. Bu nedenle blok kopolimer eldesinde serbest radikal ve katyonik polimerizasyonları ve kondenzasyon reaksiyonlarından faydalanılır. Son yıllarda ortaya çıkan önemli bir uygulama ise transformasyon tekniğidir [3]. Transformasyonlarda iki yöntem uygulanır.

Birinci yöntemde, herhangi bir monomerin anyonik, katyonik ya da serbest radikal polimerizasyonundaki aktif merkez, ikinci monomerin (comonomer) polimerizasyonunu başlatabilecek kimyasal değişime uğratılır. İkinci yöntem ise, anyonik, katyonik ya da serbest radikal polimerizasyonları sırasında iki aşama (Blok Kopolimerizasyon) için uygun fonksiyonel polimerler uygun monomerler varlığında blok kopolimer eldesinde kullanılır. Böylece Anyonik-Katyonik [4], Anyonik-Serbest Radikal [5], Katyonik-Serbest Radikal [6,7], Serbest Radikal-Anyonik [8], Katyonik-Anyonik [9] transformasyonları ile blok kopolimerler elde edilmişlerdir.

Blok kopolimerlerin karakterizasyonu homopolimerlerden çok daha zordur. En önemli sorunlardan biri blokların uzunluğunu bulmak ve blokların uzunluğuna dayalı olarak blokların hangi tip polimere ait olduğunu bulmaktır. Genel olarak kopolimerin yapısını aydınlatmak için kullanılan yöntemler şunlardır:

Fiziksel Yöntemler:

- 1) Kristallenme Derecesi (%)
- 2) Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g)
- 3) Erime Noktası (T_m)
- 4) Kopolimerleşme Tepkime Isısı (Genellikle ekzotermiktir, ΔH)
- 5) IR Spektroskopisi
- 6) NMR Spektroskopisi
- 7) Dipol Moment Ölçümü

Kimyasal Yöntemler:

- 1) Blok kopolimeri oluşturan bölümlerin (segmentlerin) seçimli degradasyonu (Örneğin; elde edilen AB tipi blok kopolimerde B'nin seçimli degradasyonla ayrılması ile geriye kalan A'nın uzunluğu ölçülür).
- 2) Piroliz-GC (Gaz Kromatografi): Piroliz ile parçalayıp küçük moleküller gaz kromatografisine enjekte edilir.
- 3) Piroliz-MS: Parçalar mass spektrofotometresinde incelenir.
- 4) Molekül içi ya da moleküller arası halka oluşturulması: Halka oluşturularak ne tip bir yapı olduğunu görmek ve bir sonuç çıkarmak.

2.2 GENEL POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

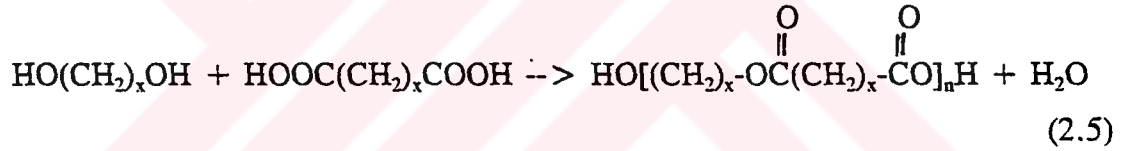
Bu çalışma polisilan fotoliziyle oluşan radikallerin oksidasyonu ile katyonik polimerizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın katyonik polimerizasyonun yanısıra radikal proseslerle ilgili olması dolayısıyla genel polimerizasyon yöntemlerinin gözden geçirilmesi ve kıyaslanması yararlı olacaktır.

Polimerleşme reaksiyonları başlıca iki ana bölüme ayrılarak incelenebilir.

2.2.1 Aşamalı Tepkime Polimerleşmesi (Kondenzasyon Polimerleşmesi):

Aşamalı tepkime polimerleşmesinde, monomer molekülleri kondenzasyon reaksiyonları ile birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü meydana getirirler. Bu sırada bazı küçük moleküllerde oluşur. Bir başka anlamda kondenzasyon polimerizasyonu, reaktif fonksiyonel gruplar içeren monomerlerin moleküller arası reaksiyonlar vererek polimer molekülünü oluşturmasıdır. Bu nedenle elde edilen polimerlerin bazı özellikleri kullanılan monomerlerin fonksiyonaltisine bağlıdır. Örneğin; tek fonksiyonel grup içeren monomerler ancak düşük molekül ağırlığına sahip kondenzasyon ürünleri verirler. İki fonksiyonlu monomerler doğrusal (linear) polimerler verirken ikiden fazla fonksiyonlu grup içeren monomerler dallanmış ya da çapraz bağlı (cross-linked) polimerler oluştururlar. Aşağıdaki örnekler en çok bilinen kondenzasyon polimerleridir:

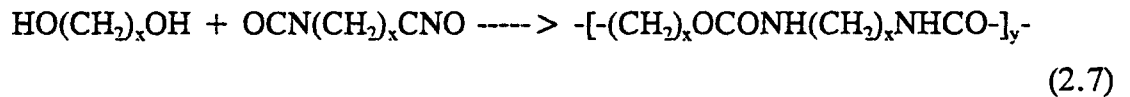
a) Poliester:



b) Poliamid:



c) Poliüretan:



Kondenzasyon polimerizasyonunu incelerken bütün fonksiyonlu grupların aynı ölçüde etkin oldukları kabul ediliyor. Yani bir monomer molekülünün başka bir monomerle veya bir polimer zinciri ile aynı şekilde reaksiyon verdiği kabul edilir.

Başlama aşamasında tüm monomer molekülleri birbirleri ile reaksiyona girerek dimer, trimer ve tetramer adı verilen düşük molekül ağırlıklı polimer zincirleri (Oligomer) oluştururlar. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ancak uzun sürede oluşur.

2.2.2 Katılma Polimerleşmesi (Zincir Polimerleşmesi):

Genel formülleri $CH_2=CR_1R_2$ olan vinil monomerler, dienler ve halkalı bileşikler ile serbest radikal veya iyonik başlatıcılarla aktiflenerek tipik zincir reaksiyonları verirler. Mekanizmayı kısaca yazarsak:



Burada (I) başlatıcıyı, (R^*) aktif merkezi ve (M) monomeri göstermektedir. Ucunda aktif merkez bulunan polimer zincirleri (RM^*_{n+1}) ortamda bulunan diğer aktif merkezlerle şartlara göre değişik oranlarda sonlanır.

Başlatıcı sistemlerin, serbest radikal, katyonik ve anyonik olmasına göre katılma polimerleşmesi üç bölüme ayrılır.

- a) Serbest Radikal Polimerleşmesi
- b) Anyonik Polimerleşme
- c) Katyonik Polimerleşme

2.2.2.1 SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU:

Birçok organik reaksiyonlar, serbest radikal adı verilen çiftleşmemiş elektron içeren ara yapılar üzerinden gerçekleşir. Serbest radikal, atomik ya da moleküler olup olefinik monomerlerle bir zincir taşıyıcısı üretmek üzere reaksiyon verebilir. Zincir taşıyıcısı kendi aktivitesini bir süre kaybetmeden yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirlerinin oluşmasına neden olur [10].

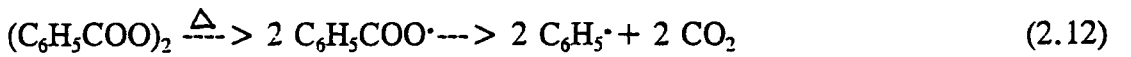


Başlatıcı olarak kullanılan serbest radikalın tek elektronu ile monomerin çift bağının π elektronları arasındaki reaksiyonun yürütücü kuvveti, spinleri ters olan iki elektronun çiftleşerek kovalent bağ oluşturma eğilimine dayanmaktadır. Aynı yürütücü kuvvet polimer zincirinin sürekli olarak büyümesinden de sorumludur [11] (Çoğalma).

Serbest radikaller birkaç yoldan üretilebilirler:

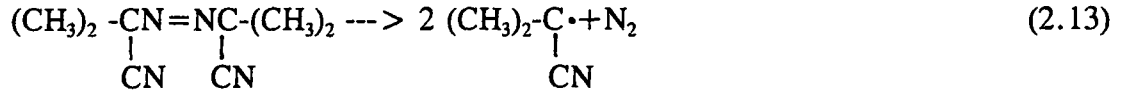
(i) Termal (Isısal) Bozunma:

Bu yöntem organik peroksitlere, azo, diazo bileşiklerine ve hidroperoksitlere uygulanır. Örneğin: Benzoil peroksit ısıtıldığı zaman karbondioksit açığa çıkar ve iki fenil radikali oluşur.



(ii) Fotokimyasal Bozunma:

Azo bileşiklerine, metal alkillere ve metal iyodürlere uygulanabilir. Örneğin α,α -azobisisobutironitril (AIBN) 360 nm dalga boyundaki ışıkla fotokimyasal olarak bozunur.



(iii) Redoks Reaksiyonları:

Tipik redoks reaksiyonu ile radikal elde yöntemi aşağıda verilmiştir.



(iv) Yüksek Enerjili Işınlama:

α , β , γ veya x ışınları yardımıyla serbest radikal polimerizasyon başlatılabilir. Örneğin, akrilonitril erime noktasının altında katı halde γ ışınları ile polimerleştirilebilir [12].

Staudinger ve Flory [13,14] tarafından vinil polimerizasyonu başlama, ilerleme, sonlanma ve transfer reaksiyonlarını içeren zincir reaksiyonu olduğu şeklinde tanımlanmıştır.

Başlama:

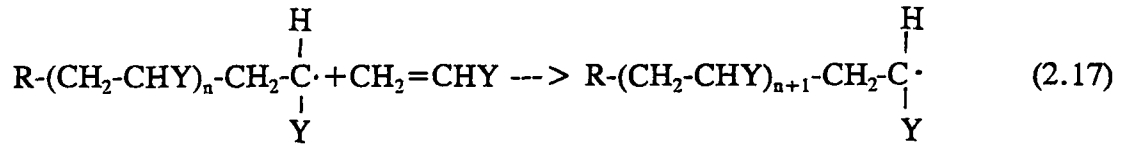
Başlatıcının homolitik parçalanmasıyla, bir çift serbest radikal meydana gelir. Daha sonra radikal monomerle reaksiyona girerek polimer oluşur.



$\text{R}\cdot$ radikaline genellikle başlatıcı radikal veya primer radikal denir. Radikalın tekrar üretimi zincir reaksiyonlarının karakteristiğidir.

Çoğalma:

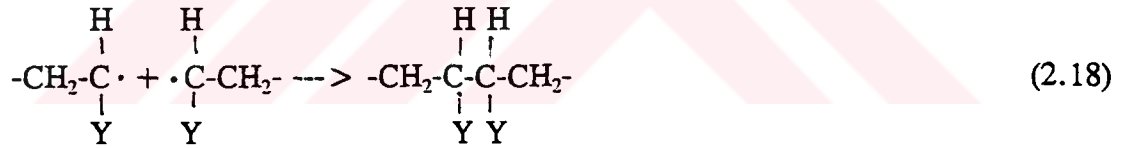
Başlama basamağında meydana gelen primer radikal, monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Çoğalma aşamasında yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir.



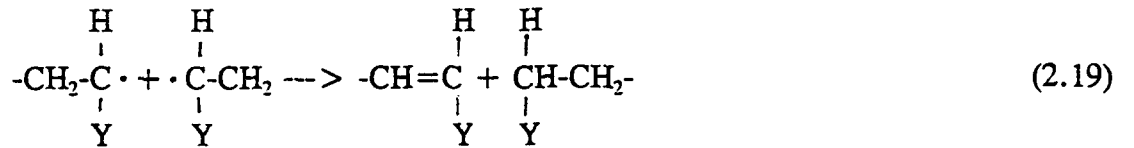
Sonlanma:

Radikalın aktifliğini yitirmesiyle polimer zinciri oluşumu durur. Sonlanma iki şekilde olur.

a) Birleşme ile sonlanma



b) Orantısız sonlanma



Sonlanmanın cinsi genel olarak oluşan polimerin molekül ağırlığını etkiler. Orantısız sonlanma ile oluşan radikal polimerleşmesinden, birleşme ile sonlanana göre molekül ağırlığı daha düşük polimerler elde edilir.

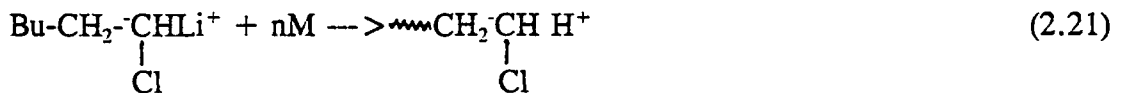
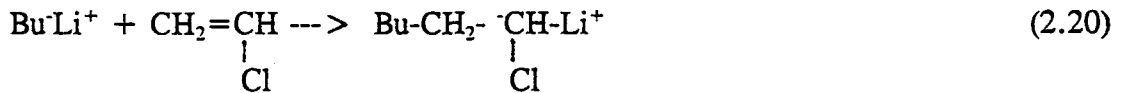
Transfer Reaksiyonları:

Zincir transferi başlatıcıya, çözücüye, polimere, monomere olabilir. Transfer reaksiyonu ile bu zincirin büyümesi dururken, yeni bir radikal üretilmiş olur. Eğer bu radikal yeterince aktif ise, yeni bir polimer zincirinin oluşumunu başlatabilir.

2.2.2.2 ANYONİK POLİMERİZASYON:

Anyonik polimerizasyonda, akrilonitril, vinilklorür, stiren ve metilmetakrilat gibi kuvvetli elektronegatif gruplar içeren monomerler, KNH_2 , n-Bütil Lityum, R^- Mg^+X gibi başlatıcılarla başlatılır.

Anyonik polimerizasyonda büyüyen zincirin aktif merkezi karbanyondur ve genellikle karşı iyon (Counterion) olarak adlandırılan metal katyonu ile birlikte iyon çifti halinde bulunur. Genellikle anyonik polimerleşmede sonlanma reaksiyonu bulunmaz, çoğalma monomerin tümü tükeninceye kadar sürer. Bu tür sonlanmayan polimerik anyonlara yaşayan polimer (living polymer) denir.



Anyonik polimerleşmede genellikle sonlanma olmadığı halde başlama aşamasında oluşturulan karbanyon ortamdaki safsızlıklardan oldukça kolay etkilenir. Örneğin; az miktarda su, alkol, karbondioksit ve oksijen kolaylıkla karbanyonu nötralleştirir. Polimerleşme ortamına isteyerek katılan bu gibi safsızlıklar

polimerizasyonu sonlandırır.

Başlama aşamasının hızlı olması ve oluşan aktif merkez konsantrasyonunun polimerizasyon süresince değişmeden kalması (Sonlanma reaksiyonlarının olmaması) ele geçen polimerin polidispersitesinin ($M_w/M_n = 1$) teorik değere çok yakın olmasını sağlar. Molekül ağırlığı dağılımı Poisson dağılımına uyar. Polimerizasyon, monomerin tamamı tüketilse bile ortama eklenecek monomer ile tekrar sürdürülebilir. Bu özellik kopolimer eldesinde oldukça pratik bir yöntem sağlamaktadır.

2.2.2.3 KATYONİK POLİMERİZASYON:

Katyonik polimerizasyonda, kuvvetli elektron çekici Lewis asitleri ve Friedel-Crafts halojenürleri (BF_3 , $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, R_3Al , PF_5), Protonik asitler (H_2SO_4 , $HClO_4$, Cl_3CCOOH , H_3PO_4) ve kararlı karbenyum iyon tuzları (C_7H_7)⁺ PF_6 , (C_6H_5)₃ C ⁺ $SnCl_6$ ⁻ katalizör olarak kullanılır. Birçok durumda özellikle Lewis asitleri kokatalizörler (Lewis bazları veya proton verici bileşikler) ile birlikte kullanılır.

Olefinik monomerin elektron verici sübstitüentlere sahip olması, oluşan karbenyum iyonunu kararlı hale getirerek polimerizasyonun katyonik mekanizma üzerinden yürütmesine yardımcı olur.

Katyonik polimerizasyon da serbest radikal polimerizasyonda olduğu gibi başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarını içerir. Polimerizasyonun çoğalma hız sabitinin büyüklüğü ve çoğalma reaksiyonunun mekanizması başlıca dört etkenle belirlenir, monomerin yapısı (Rezonans, sterik ve polar etkiler), karşı iyonun türü, çözücü (Polarlık ve hidrojen bağı verebilme yeteneği) ve sıcaklık [15].

Oluşan karbenyum iyonu polimerizasyon ortamında aşağıda gösterilen şu yapılardan herhangi biri halinde bulunabilir [15,16].

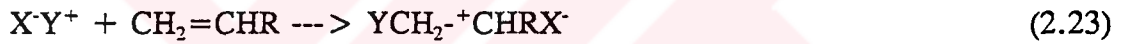


kovalent iyon çözücü ile serbest iyon
çifti ayrılmış çifti
iyon çifti

İyon çifti, çözücü yardımıyla ne kadar iyi ayrılabilirse, ilerleme hızı o kadar yüksek olur. Bu ise çözücünün dipol momentinin yüksek olması ile sağlanır [16].

Başlama:

Kuvvetli elektrofilik katyon Y ile zayıf nükleofilik anyon içeren bir iyon çifti ile monomer arasındaki reaksiyon katyonik polimerleşmenin başlama aşamasını oluşturur.



Çoğalma:

Yukardaki denklemde üretilen aktif zincir taşıyıcı merkezin, monomer moleküllerini ardışık katarak büyümesi çoğalma aşamasını oluşturur.

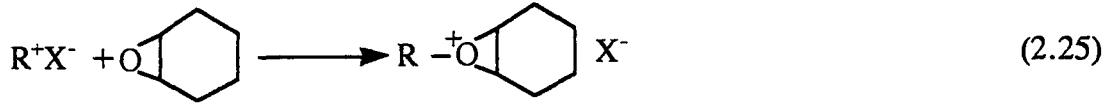


Büyüyen zincir pozitif yük taşır ve başlatıcı türlerin karşıt iyonları ile dengelenir [17]. Bazı monomerlerde, oluşan karbokatyonun kararlılığını artırıcı yönde molekül içi düzenleme reaksiyonları gerçekleşir ve bu tür monomerlerin katyonik polimerizasyonunda zincir boyunca farklı düzenlenmiş birimlerin her ikisi de bulunur (İzomerizasyon Polimerizasyonu).

Sonlanma, monomere zincir transferi, karşı iyon zincir transferi, polimere zincir transferi reaksiyonları ile gerçekleşir.

(i) Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu:

Çeşitli heterohalkalı monomerlerin katyonik polimerizasyonu monomerin alkillenmesi sonucu oluşan oksonyum iyonu yardımıyla olur.



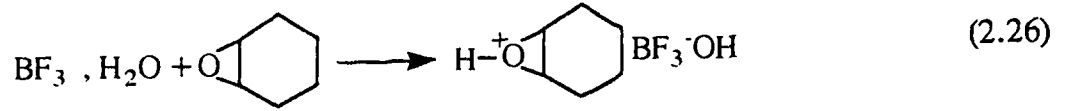
Zincir büyüme mekanizması monomerin oksijeninin, oksonyum iyonunun α -pozisyonundaki karbonuna nükleofilik atağı ile gerçekleşir, halka açılır ve yeni bir oksonyum iyonu oluşur.

Katyonik halka açılması polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar vinil monomerlerinin katyonik polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılarla aynıdır.

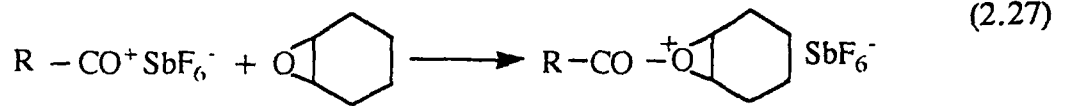
Başlama:

Kuvvetli elektrofilik katyon (R^+) ve düşük nükleofilik güçte anyon (X^-) içeren bir iyon çifti ile eter oksijeni arasındaki reaksiyon heterohalkalı monomerlerin polimerizasyonunda başlama aşamasını oluşturur. Başlama, hem protonlama hem de alkilleme reaksiyonları ile gerçekleşebilir. Bazı durumlarda hidrojen iyon transferi reaksiyonu ile de olur.

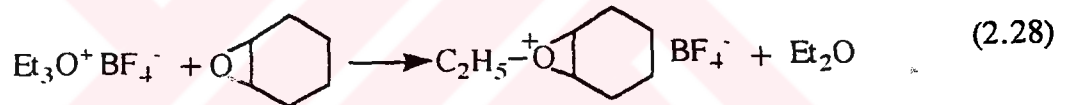
(i) Protonlama:



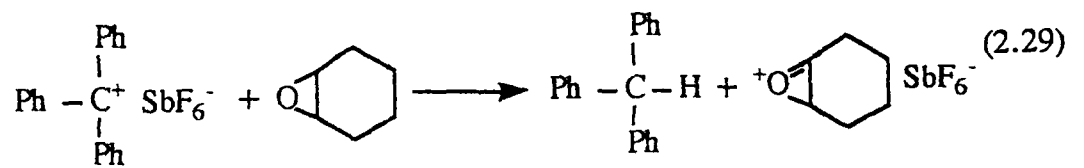
(ii) Açılma:



(iii) Alkilleme:

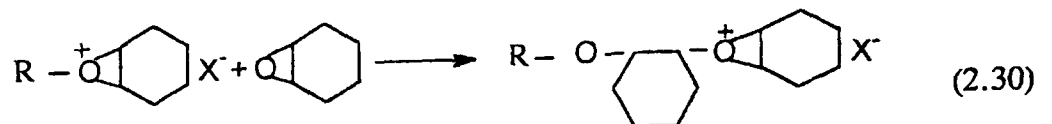


(iv) Hidrojen Transferi:

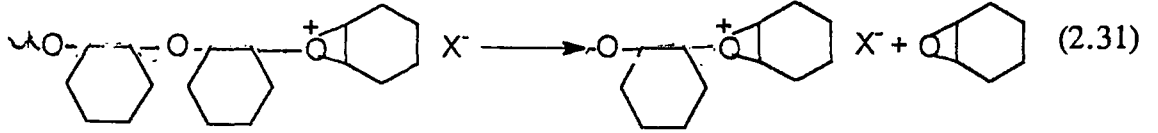


Çoğalma:

Başlama aşamasında olduğu gibi monomerin, oksanyum iyonunun α -karbonuna tekrarlanan nükleofilik atakları ile polimer zinciri oluşur.

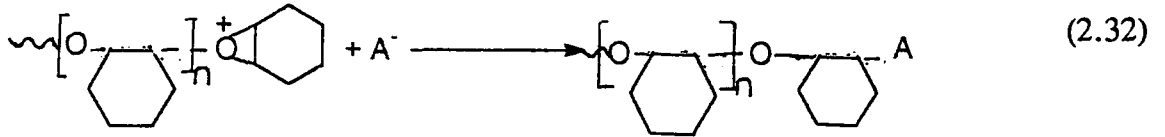


Depropagasyon reaksiyonu da benzer şekilde, polimer zinciri üzerindeki oksijen atomunun nükleofilik atağı sonucu zincir ucundan bir monomer molekülünün ayrılması ile gerçekleşir.



Sonlanma:

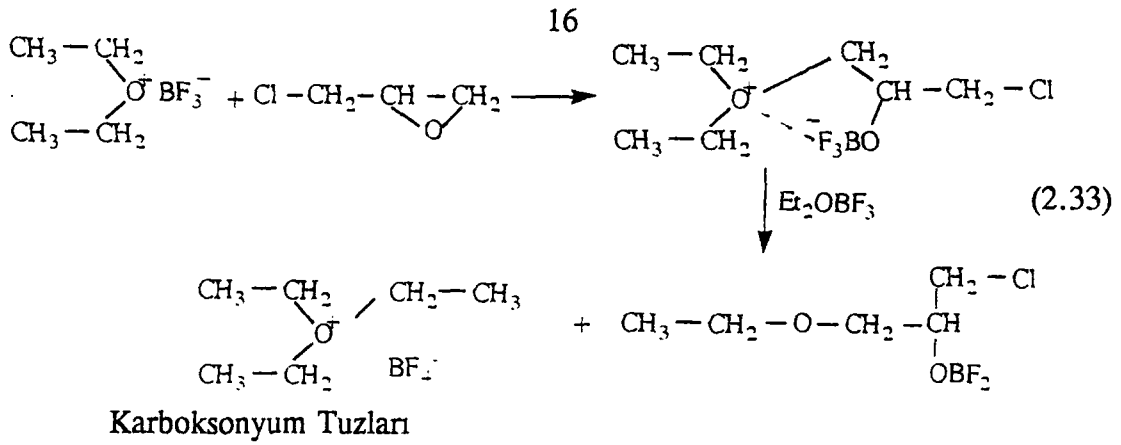
Büyüyen zincir ucundaki oksonyum iyonu ortamdaki nükleofilik taneciklerle halka açılması reaksiyonu sonucunda kovalent bağ vererek kararlı bir yapı oluşturur ve polimerizasyon sonlanır.



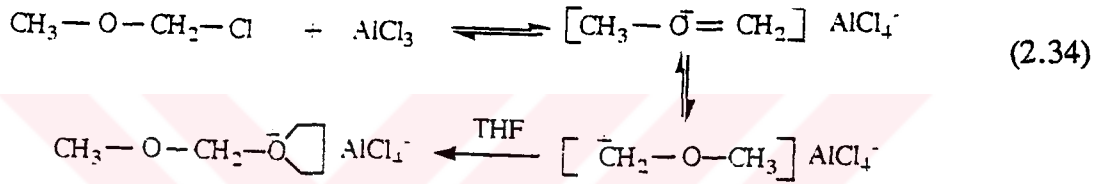
(ii) Katyonik Başlatıcılar

Oksonyum Tuzları

Bir Lewis asidi olan bortriflorür'ün epiklorhidrin ile dietileter'deki reaksiyonu sonucunda oluşan tersiyer oksonyum iyonu polimerizasyonu başlatır. Benzer şekilde SbCl_6^- , FeCl_4^- ve AlCl_4^- anyonları içeren oksonyum tuzları da kullanılmıştır. Öne sürülen mekanizma şu şekildedir:



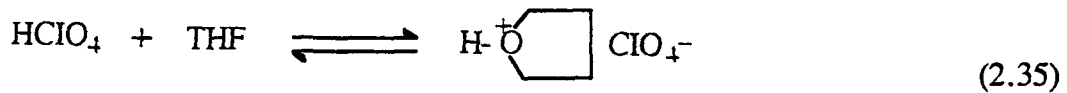
AlCl_3 , FeCl_3 ve BF_3 gibi Lewis asitlerinin aktif halojen içeren bileşiklerle reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Reaksiyonda α -kloroeterlerin yanı sıra ortoesterler ve asetallerde kullanılır.



Protonik Asitler

Bir protonik asitin başlatıcı olarak kullanılıp kullanılmayacağını belirleyen etken anyonun nükleofilik kuvvetidir [18].

Genel olarak aşağıda gösterilen reaksiyon ile elde edilen kompleks anyonlara sahip protonik asitler (Örneğin; HSbF_6 , HPF_6 , HBF_4) monomer ile sekonder oksonyum iyonu oluşturarak polimerizasyonu başlatırlar.



Lewis Asitleri:

Lewis asitleri. eş katalizörler (co-catalyst) varlığında başlatıcı olarak kullanılmakla beraber V. grup elementlerden oluşan Lewis asitlerinin, özellikle PF_5 'in eş katalizörsüz ortamda da polimerizasyonu başlattığı gözlenmiştir [19]. IIIA

grubu elementlerinden oluşan Lewis asitleri için ise bu durum geçerli değildir.

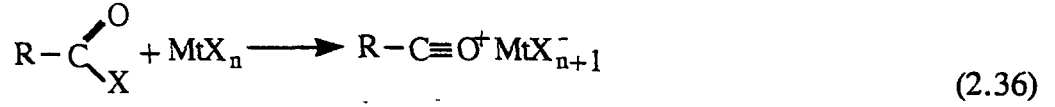
Kararlı Karbokasyon Tuzları:

Trifenilmetil (Ph_3C^+), sikloheptatrienil (C_7H_7^+) gibi kararlı karbokasyon tuzları, polimerizasyonun başlama ve ilerleme aşamalarında tekrarlanabilir sonuçlar vermesi nedeniyle polimerizasyonun tam bir karakterizasyonunu sağlarlar [20].

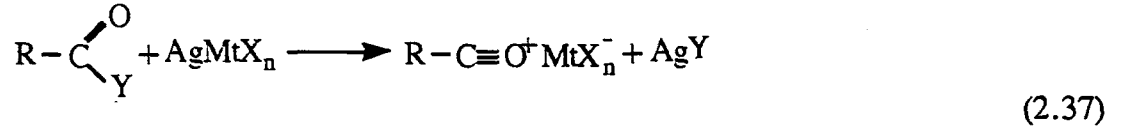
Tritil tuzlarının ek üstünlüğü renkli olmaları ve çözeltideki konsantrasyonlarının spektrofotometrik teknikler ile belirlenebilmesidir. Bu katalizörler ile gerçekleştirilen polimerizasyonun başlama aşamasında oksonyum iyonu oluşumu ile rengin yok oluşu orantılıdır.

Açilyum İyon Tuzları:

Genel formülleri $\text{R}-\text{C}=\text{O}^+\text{MtX}_{n-1}$ olan açilyum iyon tuzları, asit klorürler ile Lewis asitlerinin (PF_5 , BF_3 , SbCl_5 ve SbF_5) ya da gümüş tuzlarının (AgSbF_6 , AgPF_6 , AgBF_4) reaksiyonlarından elde edilirler.

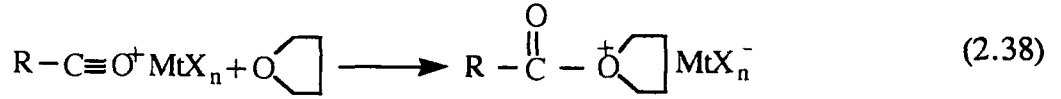


Gümüş tuzları ile;



X, Y = Halojen , Mt = Sb, P, B

Polimerizasyonun başlama aşaması karboksonyum iyonunun monomere katılmasını içerir [21]. Bu yüzden ele geçen polimer ester uç grubu içerir.



Friedel-Crafts Halojenürleri:

Friedel-Crafts halojenürleri, birçok eş katalizör ile değişik reaktif katyonları üretmek üzere kullanılmışlardır. Birçok rapor, bu halojenürlerin bir kısmının eş katalizsiz olarak halkalı eter polimerleşmesini başlatabileceğini ortaya koymuşlardır [22].

Gümüş Tuzları:

AgPF₆, AgAsF₆, AgClO₄ gibi çeşitli kriterlere uygun gelen ve kolaylıkla hazırlanabilen bu gümüş tuzları katyonik polimerleşme de kullanılmaktadır. Serbest radikal başlatıcılar varlığında, katyonik polimerleşmenin daha iyi duruma getirilmesinde özellikle AgPF₆ tuzunun etkin olduğu kanıtlanmıştır [23].

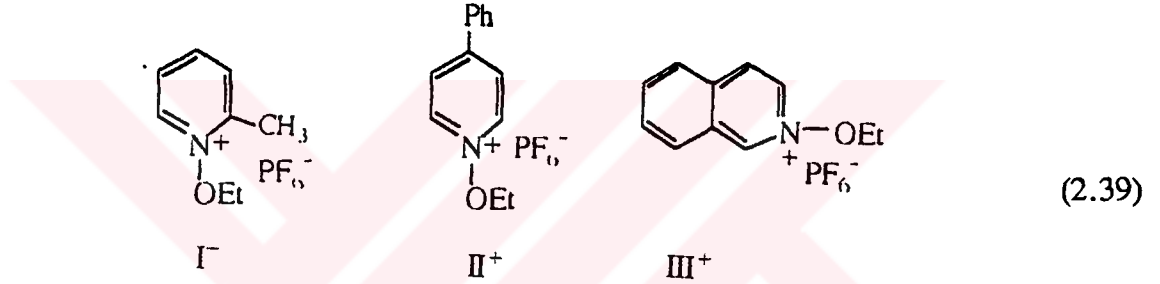
(iii) Katyonik Polimerleşmede Kullanılan Fotobaşlatıcılar

Piridinyum Tuzları:

Fotopolimerizasyon, ışık altında bir başlatıcının serbest radikal veya katyonik tanecikler oluşturmasıyla başlar. İyodonyum ve sülfonyum tuzları fotokimyasal katyonik polimerleşmede kullanılan etkin fotobaşlatıcılardır. Bu tuzlar teknolojik uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmalarına rağmen sentetik güçlükleri, sağlığa zararlı özellikleri ve uygun olmayan spektral özellikleri sebebiyle birtakım dezavantajlara sahiptir. Bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kullanılan ışınlama kaynakları genellikle 350 nm dalga boyu civarında ışın yaymaktadır. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan katalizler ise ancak 300 nm dalga boyu civarında ışığı absorblamaktadır. Bu uyumsuzluk sebebiyle bu tuzlar yaygın olarak kullanılamamaktadır. O nedenle tuzların ışık absorpsiyonunu yüksek dalga boylarına

taşımak için yoğun bilimsel ve endüstriyel araştırmalar sürmektedir. Son yıllarda, laboratuvarlarda basit bir yöntemle sentez edilebilen piridinyum tuzları geliştirilmiştir. Bu tuzlar yapısında bulunan süstitüente göre geniş bir dalga boyu aralığına sahip olmakta ve istenilen dalga boyunda aktivite göstermektedir.

Bu tuzlar, katyonik polimerizasyon başlatıcısı olarak sikloheksenoksit gibi halkalı eterlerin ve N-bütül vinil eter gibi vinil eterlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. N-alkoksi piridinyum ve N-alkoksi kinolinyum tuzlarının genel yapıları şu şekildedir [24,25]:



- (I) N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorofosfat
 (II) N-Etoksi-4-Fenilpiridinyum-Hekzaflorofosfat
 (III) N-Etoksi-İzokinolinyum-Hekzaflorofosfat

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon piridinyum tuzlarının varlığında iki şekilde gerçekleşebilir:

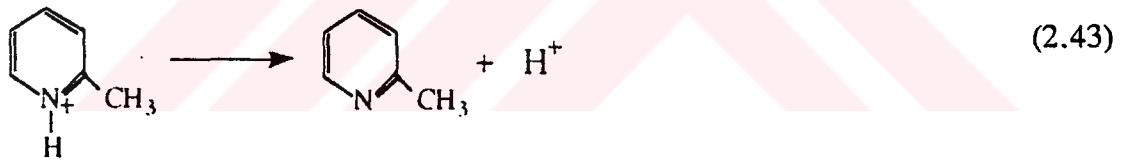
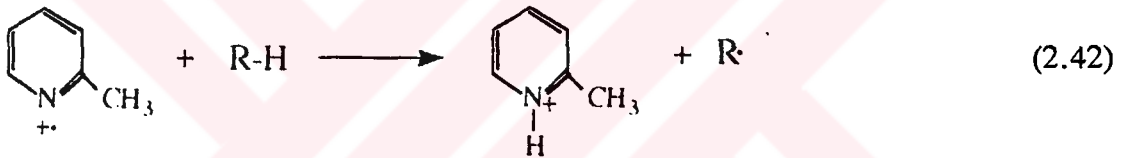
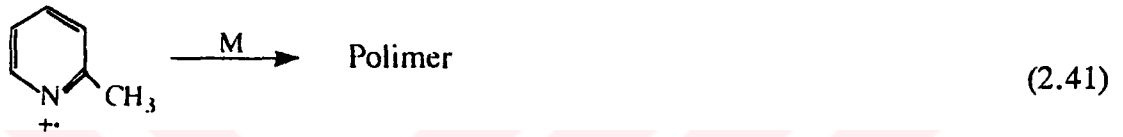
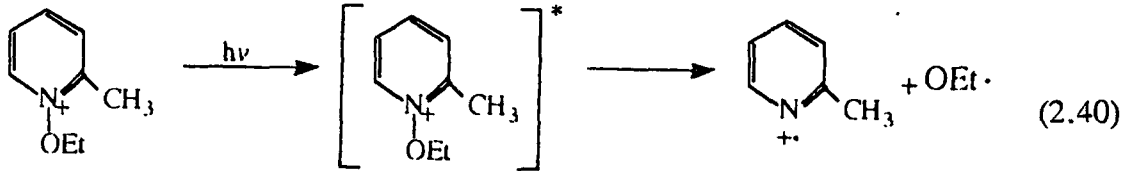
- 1) Doğrudan Polimerizasyon
- 2) Dolaylı Polimerizasyon

Doğrudan Polimerizasyon:

Piridinyum tuzları (I,II,III) eğer kendi absorpsiyon bandlarına tekabül eden dalga boyunda ışınlandırırsa doğrudan fotobaşlatıcı olarak davranırlar. Eğer piridinyum halkasına süstitüentler bağlı ise absorpsiyon bandı daha uzun dalga

boylarına kayar. Örneğin; bifenilpiridinyum'un absorpsiyon spektrası piridinyum'un absorpsiyon spektrasına göre daha uzun dalga boyuna kaymıştır [24].

Fotoliz edildiklerindeki ayrışma mekanizmaları incelenmiş ve polimerizasyonu nasıl başlattıkları ortaya konmuştur. N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorofosfat'ın polimerleşme mekanizması şu şekildedir:



Bu mekanizmaya göre, fotoliz sonunda oluşan radikal katyon veya hidrojen abstraksiyonu sonucunda ortaya çıkan proton, polimerizasyonu başlatabilir. Bu mekanizma yakın zamanda yapılan flaş-fotoliz çalışmaları ile doğrulandı [26].

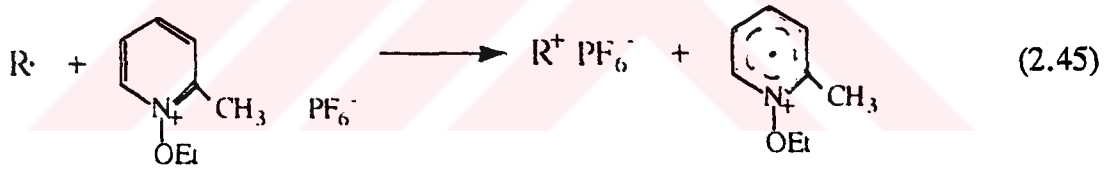
Dolaylı Polimerizasyon:

Pratik uygulamalarda fotobaşlatıcıların uygun konsantrasyonlarda 350 nm'nin üzerinde absorpsiyon göstermeleri gerekir. Piridinyum tuzlarının bu istenen dalga

boylarında absorpsiyon göstermediği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle piridinyum tuzunun absorpsiyonunu daha uzun dalga boylarına kaydırmak için çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Dalga boylarında sağlanan bu spektral genişliğin dolaylı olarak da gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Bu durumda ışığı piridinyum tuzu değil başka bir madde absorplar ve dolaylı olarak piridinyum tuzunu aktive eder. Dolaylı polimerizasyon için iki farklı mekanizma söz konusudur. Bunlar elektron transferi ve fotosensitizasyon mekanizmalarıdır.

Elektron Veren Radikallerin Yükseltgenmesi:

Bu durumda radikal kaynakları ışığı absorplar ve elektron verici radikalleri oluştururlar. Bu radikallerin piridinyum tuzuna bir elektron vermeleri ile aynı kimyasal yapıdaki karbokatyona dönüşmesi gerçekleşir. İyodonyum tuzları gibi piridinyum tuzlarında serbest radikallerin yükseltgenmesinde yükseltgen olarak kullanılır [27]. Oluşan karbokatyonlar uygun monomerlerin (sikloheksenoksit, bütül vinil eter, vb.) polimerizasyonunu başlatır.



Benzoin türevleri, açıl fosfin oksitler, benzofenon/THF, polisilanlar [28], benzoin sonlu polimerler [29] en kullanışlı radikal üreten bileşiklerdir.

Piridinyum Tuzlarının Fotouyarıcı Yardımıyla Başlatıcı Olarak Kullanımı (Fotosensitizasyon):

350 nm'nin üzerindeki dalga boylarında ışık absorplayan uygun maddelerin yardımıyla yapılan fotosensitizasyon piridinyum tuzlarının fotobaşlatıcı olarak kullanılabilmesine yardım eder. Bu amaçla uyarılmış tioksanton, perilen, antrasen ve fenotiazin'in N-Etoksi-2-Metilpiridinyum Hekzaflorofosfat (EMP⁺) ile reaksiyonları çalışıldı [30]. Bu maddeler temel halde iken 350-400 nm arasında ışığı

absorplar. Piridinyum tuzunun olmadığı durumlarda hiçbir fotouyarıcı polimerleşmeyi başlatamamıştır. Fotosensitizasyon mekanizması yapılan flaş-fotoliz deneyleri ile aydınlatılmıştır.

Fotouyarıcılar yardımıyla dolaylı polimerizasyon iki şekilde gerçekleşir:

- a) Enerji Transferi
- b) Elektron Transferi

Enerji Transferi:

Piridinyum tuzunun absorbansının olmadığı dalga boyunda ışınlandırıldığında sensitizer uyarılmış hale geçer. Uyarılmış sensitizerden piridinyum iyonuna enerji transferi olur ve piridinyum iyonu uyarılmış hale geçer (I^+)*.

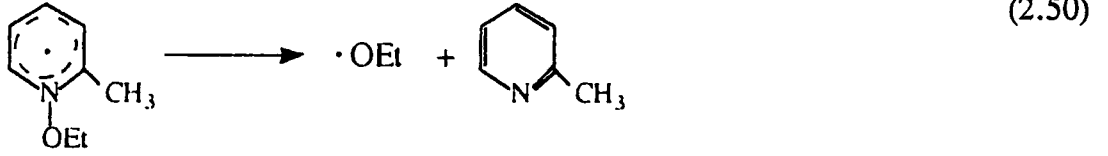
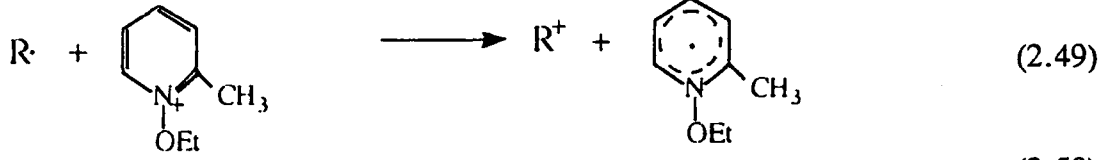


Elektron Transferi:

Elektron transferi sonunda fotouyarıcı radikal katyona dönüşür (PS^+) ve bu radikal katyon uygun monomerlerin polimerizasyonunu başlatır.



Ayrıca piridinyum tuzları karbon merkezli serbest radikallerin oksidasyonunda da aracı olarak kullanılabilirler [27]. EMP^+ ile reaksiyon sonucu oluşan karbokatyonlar Butil vinil eter (BVE) ve Sikloheksenoksit (CHO) polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılır.



Yukarıdaki reaksiyona göre oluşan piridinil radikalleri çok kısa ömürlüdürler. Bu yüzden reaksiyon çok çabuk oluşur.

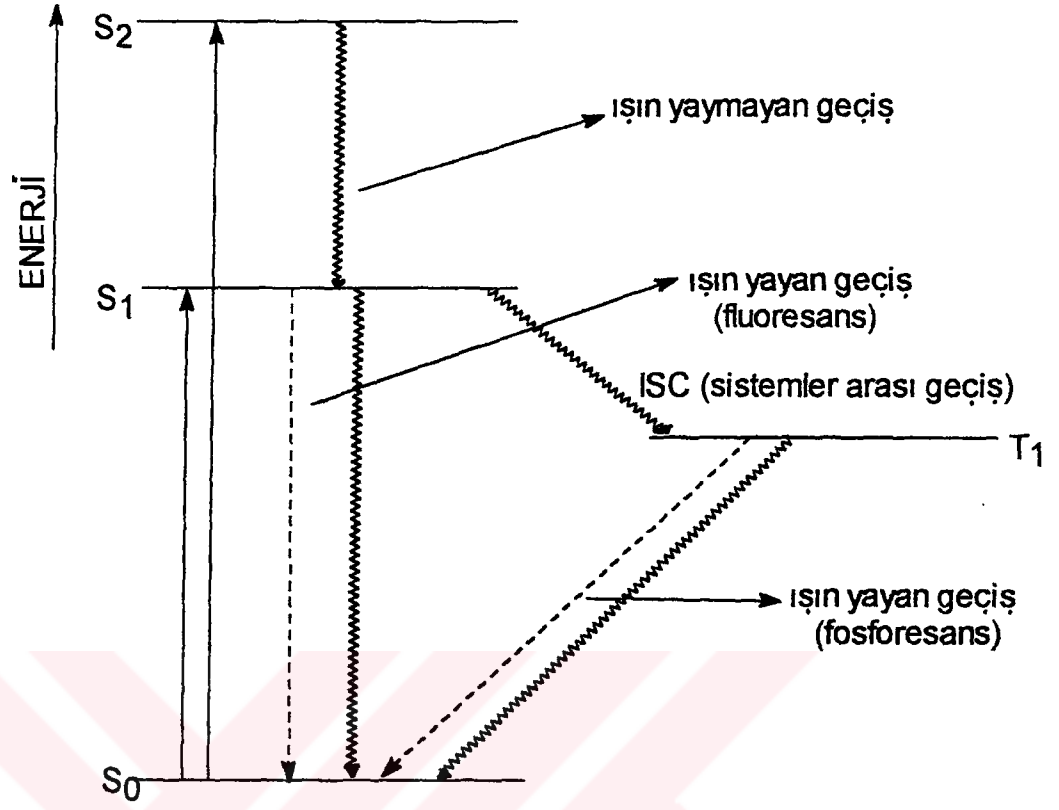
2.3. Fotokimyanın Temel Prensipleri

Bir fotokimyasal reaksiyonda ilk ve en önemli adım bir ışık kuantumunun absorpsiyonudur. Işık absorpsiyonu ile elektronlar bağ yapmayan orbitallere gönderilir ve molekül uyarılmış hale geçer.

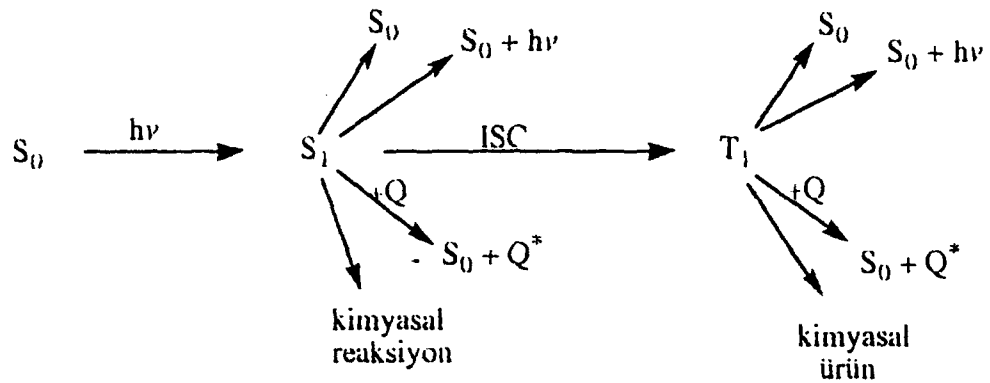
Elektronik olarak uyarılmış hal farklı orbitallerde iki paylaşılmamış elektron içerir. Bu elektronların spinlerinin paralel yönde olması uyarılmış halin triplet, zıt yönde olması uyarılmış halin singlet olduğunu gösterir. Aynı spinli elektronların birbirlerini itme eğiliminden dolayı, triplet hal kendisine karşılık gelen singlet halden daha düşük enerji içerir.

Jablonski diyagramı (Şekil 2.1), bir molekülde ışıkla uyarıldıktan sonra meydana gelen elektronik geçişleri gösterir. Çoğu moleküller temel halde singlet türünde oldukları için, uyarıldıklarında da singlet uyarılmış hale geçecektirler. Bazen ışın yaymadan meydana gelen geçişler ile elektronlar uyarılmış halin en düşük enerjili düzeyine yerleşir. S_1 hali enerjisini aşağıda belirtilen yöntemler ile kaybedebilir.

- (1) Çarpışarak deaktivasyon yolu ile ışın yaymadan S_0 'a geri dönme (Non-radiative - Işın Sönmesi)



ŞEKİL 2.1 Jablonski Diyagramı



ŞEKİL 2.2 Jablonski Diyagramının Diğer Bir Gösterimi

- (2) Işın yayarak S_0 'a geri dönme (Fluoresans)
- (3) Sistemin diğer öğelerinin etkisiyle S_1 'in sönmesi (Quenching)
- (4) Uyarılmış triplet hale geçmek (Sistemler arası geçiş - ISC). Triplet hal her zaman kendisine karşılık gelen singlet halden daha düşük enerjilidir.
- (5) Sistemin bir başka öğesine molekül içinde enerji transferiyle ışığa hassas hale geçme (Fotosensitizasyon)

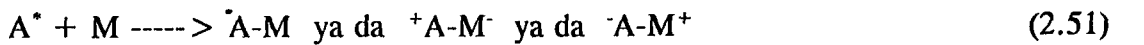
$T_1 \rightarrow S_0$ geçişi, fosforesans olarak bilinir ve yasak geçiş sayıldığı için meydana gelme olasılığı azdır. Bu T_1 'in S_1 'den daha uzun ışın yayma ömrünün olduğunu gösterir (T_1 'in ömrü 10^{-4} saniye iken S_1 'in ömrü 10^{-9} ile 10^{-7} saniyedir). Birçok kimyasal reaksiyonun uyarılmış seviyede olması bu olayın önemli bir sonucudur.

Her uyarılmış hal kimyasal reaksiyona ve enerji transferine yol açar. Daha sonra gerçekleşen reaksiyon bimoleküler prostestir (Quenching). Bu durumda quencher, uyarılmış haldeki molekülü temel hale döndürür ve kendisi daha yüksek enerji seviyesine uyarılır. Bu durumda ışın yayılmayan (non-radiative) enerji transferi gerçekleşir. Bu proses Şekil (2.2)'de gösterilmiştir.

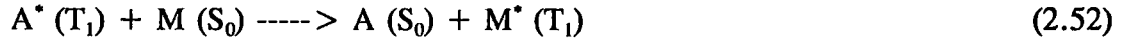
2.3.1. Aromatik Karbonil Gruplarının Fotokimyası

Fotouyarılmış bir molekülün (A^*) polimerizasyonu başlatabilmesi için beş önemli mekanizma vardır [31].

(1) Uyarılmış (A^*) molekülünün monomere doğrudan eklenerek biradikal veya dipolar tanecikler oluşturması



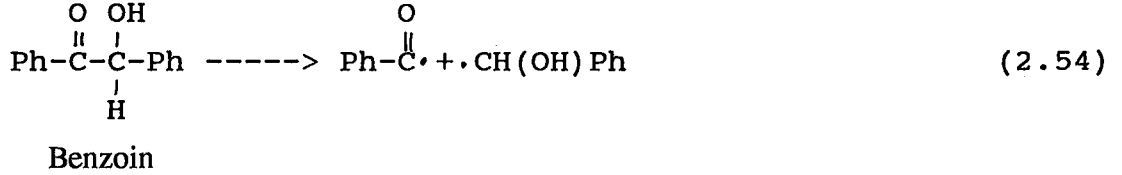
(2) Uyarılmış A^* molekülünden (genelde triplet haldedir) monomere enerji transferi



(3) Fotouyarılmış molekülün homolitik yarılması



Örnek: Benzoin'in aromatik karbonil bileşikleri [32]



(4) Monomerden veya çözücünden A^* uyarılmış moleküle hidrojen abstraksiyonu



Örnek: Benzofenon ile alkoller [33]

(5) Fotouyarılmış molekül (A^*) ile monomer veya çözücü arasında elektron transferi

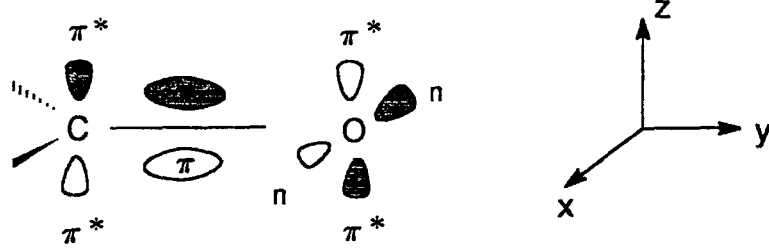


Örnek: Florenon ve aminler [34]

(1) ve (2) den meydana gelen biradikal ara bileşiği kolayca halka yapar ve sonuç olarak bu mekanizmalar başlatıcı sistem olarak çok etkili değildirlir. Diğer yandan (3), (4) ve (5) mekanizmaları serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak için çok etkilidir.

Aromatik karbonil grupları ile ilgili orbitaller Şekil (2.3) de gösterilmiştir. Oksijen atomunun bağ yapmayan (n) orbitallerinin herbiri iki elektron içerir. Bu

elektronlardan biri uyarıldığında σ^* veya π^* orbitaline geçer. Moleküller için orbital enerjileri $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ şeklinde artarak sıralanmışlardır. En çok gözlenen geçişler, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ şeklindedir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden daha az enerji gerektirir.



Şekil 2.3 Karbonil grubu orbitalleri

(n, π^*) ve (π, π^*) uyarılmış hallerin hem elektronik yapısında hem de kimyasal reaktivitelerinde önemli farklılıklar bulunur. Karbonil grubunun orbitallerine bakıldığında, oksijen atomunda n orbitalindeki elektronun uyarılma sonucu π^* orbitaline geçişi ile elektron yoğunluğu yer değiştirir. Bu nedenle (n, π^*) uyarılmış hali reaktiftir. Diğer yandan hidrojen abstraksiyonu reaksiyonlarında tam tersine oksijen atomunun (π, π^*) uyarılmış hali daha fazla elektron yoğunluğuna sahiptir ve sonuç olarak karbonil grubu daha polardır.

Elektronik geçişlerin çeşitlerinde çözücü polaritesi önemli bir rol oynar. Çözücü polaritesinin artması $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş enerjisinin azalmasına ve polaritesi yüksek uyarılmış halin daha kararlı olmasından dolayı uzun dalga boylarına kaymaya sebep olur. $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde çözücü polarlığının artması, hidrojen bağının ve diğer polar ilişkilerin artması ile n orbitali kararlı hal aldığından dolayı, geçiş için gerekli enerjinin artmasına sebep olur ve daha kısa dalga boylarına kayma söz konusudur.

Sonuç olarak, aromatik karbonil bileşiklerinde onların en yüksek n ve π orbitalleri arasındaki enerji farkının az olmasından dolayı, ışık absorpsiyonu sonucu oluşacak (n, π^*) ve (π, π^*) uyarılmış halleri polarlığa bağlıdır.

(n, π^*) ve (π, π^*) halleri arasındaki bir diğer önemli fark, sistemler arası geçiş (Inter System Crossing-ISC) dir. S_1-T_1 geçişi (n, π^*) halinde daha kolay olur. Triplet hal fotokimya da daha uzun ömürlü olduğu için önemli bir ara haldir. Triplet oluşumunun kolay gerçekleşmesinin iki sebebi vardır.

(1) $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ters proseste de yasaklanmıştır. Bu $S_1(n, \pi^*)$ 'ın $S_1(\pi, \pi^*)$ dan daha uzun ömürlü olmasını ve daha fazla triplet hal oluşturma olasılığını gösterir.

(2) S_1-T_1 geçişi iki hal arasında enerji farkı az olduğu zaman daha kolaydır. (n, π^*) halleri arasındaki enerji farkı $1500-5000 \text{ cm}^{-1}$ iken, (π, π^*) için bu fark $10000-15000 \text{ cm}^{-1}$ arasındadır.

En Düşük Uyarılmış Hali (n, π^*) Şeklinde Olan Karbonil Bileşikleri:

Benzofenon ve türevleri en önemlileridir. Sistemler arası geçiş (ISC) verimi yüksektir. Kolaylıkla triplet hal oluştururlar. Bu nedenle fotokimya da özellikle fotouyarıcı olarak kullanılırlar.

En Düşük Uyarılmış Hali (π, π^*) Şeklinde Olan Karbonil Bileşikleri

Benzofenondan daha konjuge olan bazı aromatik karbonil bileşikleri düşük uyarılmış hal içeren (π, π^*) karakteri taşırlar. Fluorenon ve türevleri bu sınıfa girerler [35,36].

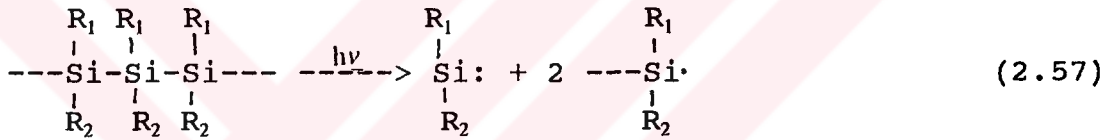
2.4 POLİSİLANLARIN FOTOBASLATICI OLARAK KULLANIMI

Polisilanlar genel formülleri (SiR_1R_2) olan α -konjuge polimerlerdir. Zincir tamamen σ -bağlı olsa bile bütün süstitüe polisilanlar UV-görünür bölgede ışığı R_1 ve R_2 süstitüentlerinin yapısına bağlı olarak $295-400 \text{ nm}$ arasında absorbe ederler [37]. Alkil süstitüentler, ataktik, amorf maddeler $300-325 \text{ nm}$ de absorbe ederken

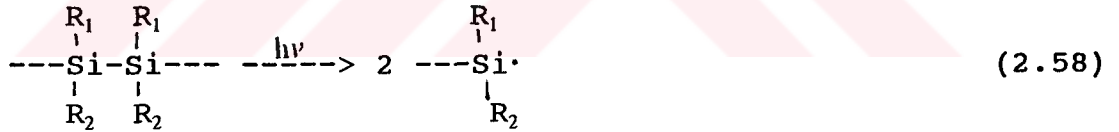
[38] sterik etki gösteren hacimli gruplar daha uzun dalga boylarına kaymaya neden olur (Örneğin; Aril sübstitüentler 25-30 nm kadar kaymaya neden olur) [38,39].

Polisilan türevlerinin absorpsiyon spektraları ayrıca silikon iskeletinin konformasyonuna ve polimer molekülünün ağırlığına da bağlıdır ve oldukça farklı fiziksel, kimyasal ve elektronik özelliklere sahiptirler [39]. Molekül ağırlıkları genellikle $M_n=1.000.000$ 'dan fazladır ve bilinen organik çözücülerde çözünebilir termoplastik madde özelliği gösterirler.

Polisilanlar ışık etkisi altında fotodegradasyona uğrarlar, sillil radikalleri ve sillilen biradikalleri verirler [40].

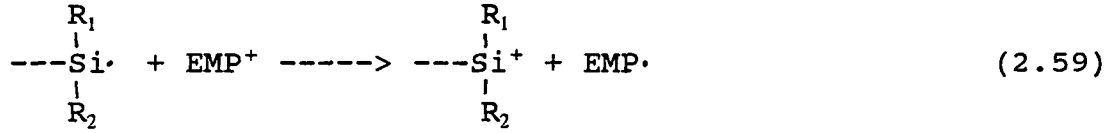


ya da

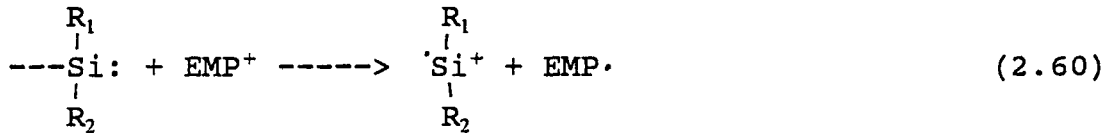


Bu radikaller akrilatların, metakrilatların ve stirenin serbest radikal polimerizasyonunun başlatılmasında kullanılır. Polisilanların fotolizi ile elde edilen ara ürünler EMP^+ iyonları ile reaksiyona girerek CHO'in katyonik polimerizasyonunu başlatmaya yarayan tanecikleri oluştururlar [41].

Fotoliz sonucunda oluşan sillil radikallerinin yaşam ömrü, piridinyum iyonları varlığında meydana gelen reaksiyonlar için yeterli olabilir. Böylece sillilenyum iyonlarının oluşumu reaksiyonu olabilir.



Ayrıca sillilen biradikalleri EMP^+ varlığında aşağıdaki şekilde de oluşur.



Sillil radikallerinin nispeten düşük fotobaşlatıcı etkisinin, polisilanların yüksek molar absorptivitesi ile kısmen telafi edildiği belirlenmiştir. Polimetilfenilsilan (PMPSi, $R_1 = \text{Metil}$, $R_2 = \text{Ph}$) sillil radikallerinin yüksek kuantum verimine uygun olarak polimer eldesinde çok etkili başlatıcıdır.

Her UV absorpsiyonu polisilan için karakteristiktir ve monomerdeki çözünebilirlik, polimerizasyonun aktivitesi açısından önemlidir. Buna göre $M_n = 10.000$ olan $(\text{PhSiMe})_n$ uzun dalga boyuna sahip olup ($\lambda_{\text{max}} = 337 \text{ nm}$) etkili fotobaşlatıcıdır. Ancak düşük M_n değerli $(\text{PhSiMe})_n$ nispeten daha zayıf fotobaşlatıcı etkisi gösterir ve 300 nm nin altında UV absorpsiyona sahiptir.

Ele geçen polimerin molekül ağırlığı oluşan radikal zincir sayısını gösterir. Yüksek molekül ağırlığı, az sayıda zincirin başlatılmasına neden olur. 350 nm de yüksek molekül ağırlıklı polisilanlar radikal zincirde oluşmuş çok sayıda fenil grupları içerirler. Oligomerik polisilanlar 350 nm de düşük absorpsiyona sahiptir ve az sayıda radikal zinciri üzerinde etkilidirler. Bununla beraber 254 nm de, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerden daha güçlü UV absorpsiyonuna sahiptirler ve çok sayıdaki radikal zincirlerinin üretiminde oldukça etkili başlatıcılarıdır.

Stiren monomeri ve polimetilfenilsilan ya da BME (benzoinmetileter) başlatıcılarından biri kullanılarak başlamanın etkisi ve hızı üzerine çalışmalar

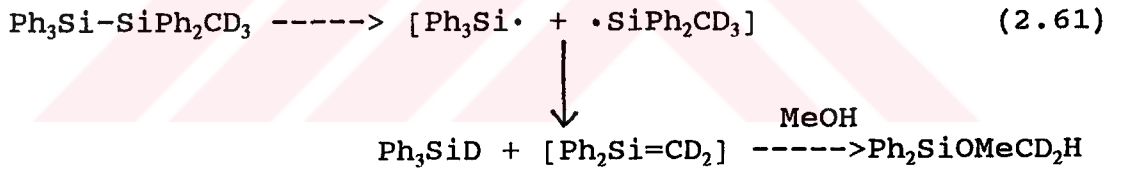
yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 3.2 Başlama etkisinin (*f*) başlatıcılara göre değişimi

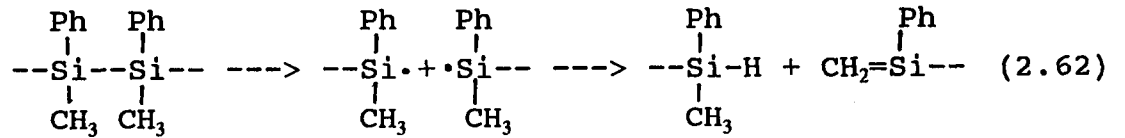
Başlatıcı	Konsantrasyon (% w)	Hız (mol st/dak)	<i>f</i>
---	----	3.10×10^{-9}	---
BME	0.60	1.57×10^{-6}	0.275 ^a
(PhMeSi) _n	0.20	7.7×10^{-8}	7.06×10^{-4}
(PhMeSi) _n	0.048	1.48×10^{-8}	1.17×10^{-3}

^aKaynak [42]

Tablodan görüldüğü gibi polimetilfenilsilan için başlama etkisi yaklaşık 10^{-3} kadar azdır. Bu düşük başlama etkisi için en uygun açıklama, fotoliz sonunda oluşan radikal çiftleri arasında, bir sillil radikalinden diğer sillil radikale moleküller arası hidrojen transferi ile Silikon-Karbon çift bağı oluşmasıdır. Bu tür bir reaksiyon arildisilanlardaki oluşumu ile gösterilebilir [43].

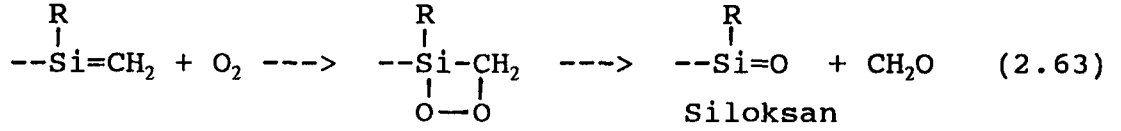


Bu reaksiyonunun oldukça benzeri polisilanlarda da görülebilir.

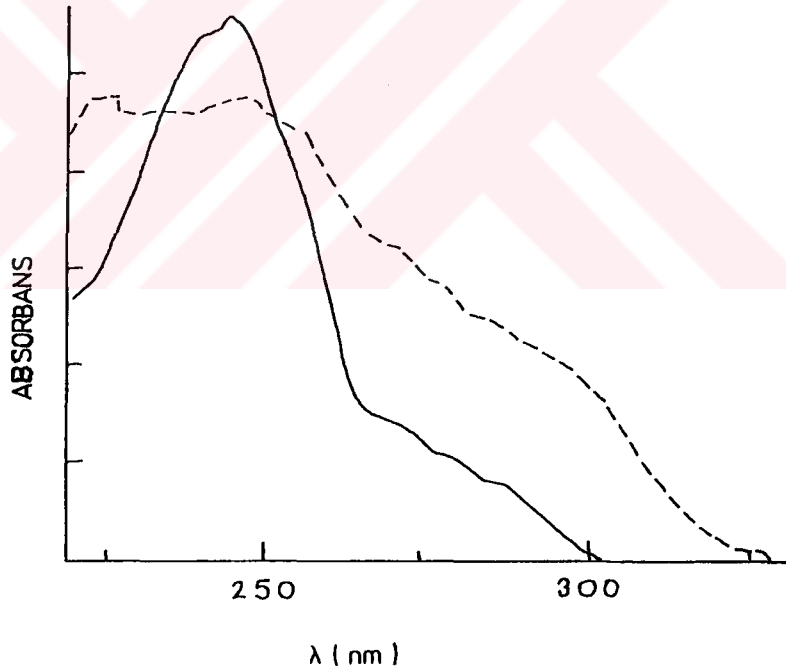


Polimer zincir bölünmesiyle oluşan sillil radikalleri, monosilan radikallerinden daha hacimlidirler ve yayılma hızları daha yavaş olabilir. Bu da hidrojen abstraksiyon ihtimalini artırır.

Eğer silenler hidrojen transfer reaksiyonu ile oluşurlarsa bu polisilan fotobaşlatıcı sisreminin oksijene karşı hassasiyetinin düşük olduğunu gösterir. Silenin oksijenle aşağıdaki şekilde reaksiyona girdiği düşünülmektedir [44].



Böylece polisilanların fotolizi sonunda oldukça etkili oksijen yan ürünü elde edilmiş olur. Şekil (2.4) polimetilfenilsilan ve AIBN ile başlatılmış polistirenler arasındaki UV absorpsiyon farkını göstermektedir. Polisilan ile başlatılmış polimer 200 ile 300 nm arasında aşırı UV absorpsiyonu verir. Oluşan fotoliz absorpsiyonu 245 nm civarında en yüksek değere ulaşırken 300 nm de azalma gösterir. 245 nm civarındaki absorpsiyon yaklaşık 3 silikon atomu içeren polisilan fragmentlerine karşılık gelir.



ŞEKİL 2.4 PMPSi ile başlatılmış, değişik sürelerle aydınlatma sonucu elde edilen Polistirenin UV spektrumu.-- 1500 san. aydınlatılmış, – 9000 san. aydınlatılmış (Referans olarak aynı konsantrasyonda ve AIBN ile elde edilmiş polistiren alınmıştır).

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

(1) Monomerler:

Sikloheksenoksit (CHO):

Kullanılmadan önce vakum hattında destile edildi.

Metil Metakrilat (MMA) :

Hidrokinon inhibitörünü ortamdaki uzaklaştırmak için %5'lik NaOH çözeltisi ile ekstrakte edildi. Daha sonra destile su ile yıkandı. Kalsiyum klorürde kurutma işleminden sonra vakum destilasyonu yapıldı. Orta fraksiyon toplandı ve buzdolabında 0°C'de saklandı. (46°C / 100 mmHg)

(2) Çözücüler

Diklormetan:

Merck firmasından sağlandı. Asit faz renksizleşinceye kadar seyreltik H₂SO₄ ile ekstrakte edildi. Daha sonra sırayla damıtık su, % 5 lik NaOH çözeltisi ve tekrar damıtık su ile yıkandı. Kalsiyum klorür ile yapılan ön kurutma işleminden sonra damıtılarak orta fraksiyon (k.n.40°C) alındı. 4 A moleküler elek üzerinde ışıktan korunarak saklandı.

Metanol:

Metanol'e herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

n-Hekzan:

Teknik saflıkta sağlanan n-hekzan Na teli üzerinden destile edildi (68,7°C/760 mmHg).

(3) Başlatıcılar**N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorofosfat (EMP):**

Bu tuzun hazırlanmasında, Reichardt tarafından geliştirilen genel yöntem izlendi. Bu amaçla, 2-Metilpiridin N-oksit uygun çözücüde çözülerek belli miktarda trietiloksonyum hekzaflorofosfat ile belli bir süre geri soğutma işlemi uygulanır. Bu aşamadan sonra çözelti oda sıcaklığında soğutulur. Kristal madde etanol çözeltilisinden tekrar kristallendirilir. e.n. 89°C; verim: % 35

3.2. Kullanılan Aletler**Yüksek Vakum Sistemi:**

Pyrex camdan yapılmış vakum sistemi ile 10^{-4} Torr'a kadar vakum elde edilebilir (Şekil 3.1).

Vakum sistemi B-14 şilifleri, su ceketli yoğunlaştırıcıya sahip iki aşamalı vakum diffüzyon pompası, soğutma için sıvı azot kullanılan çözücü ve civa buharı tutucuları ile Edward rotary vakum pompasından oluşmaktadır.

Sistem çok amaçlı kullanım için belirli yerlerdeki teflon vanalar aracılığıyla bölümlere ayrılmıştır. Teflon vanalar her türlü kimyasal aşınmaya ve vakum kaçağına karşı dirençlidir.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC):

Elde edilen polimerlerin ağırlık ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının ölçülmesi amacıyla kullanıldı. Polimerlerin jel geçirgenlik kromatografileri GPC Knauer M 64 aleti kullanılarak saptandı. Çözücü olarak akış hızı 25°C'de 1 ml / dakika şeklinde ayarlanmış THF kullanıldı. Polistiren standartlara göre kalibre edilmiş 10⁴ Å ve 500 Å porozitelere sahip iki adet ULTRASTYRAGEL kolonları kullanıldı.

Ultraviolet-Visible Spektrofotometre (UV):

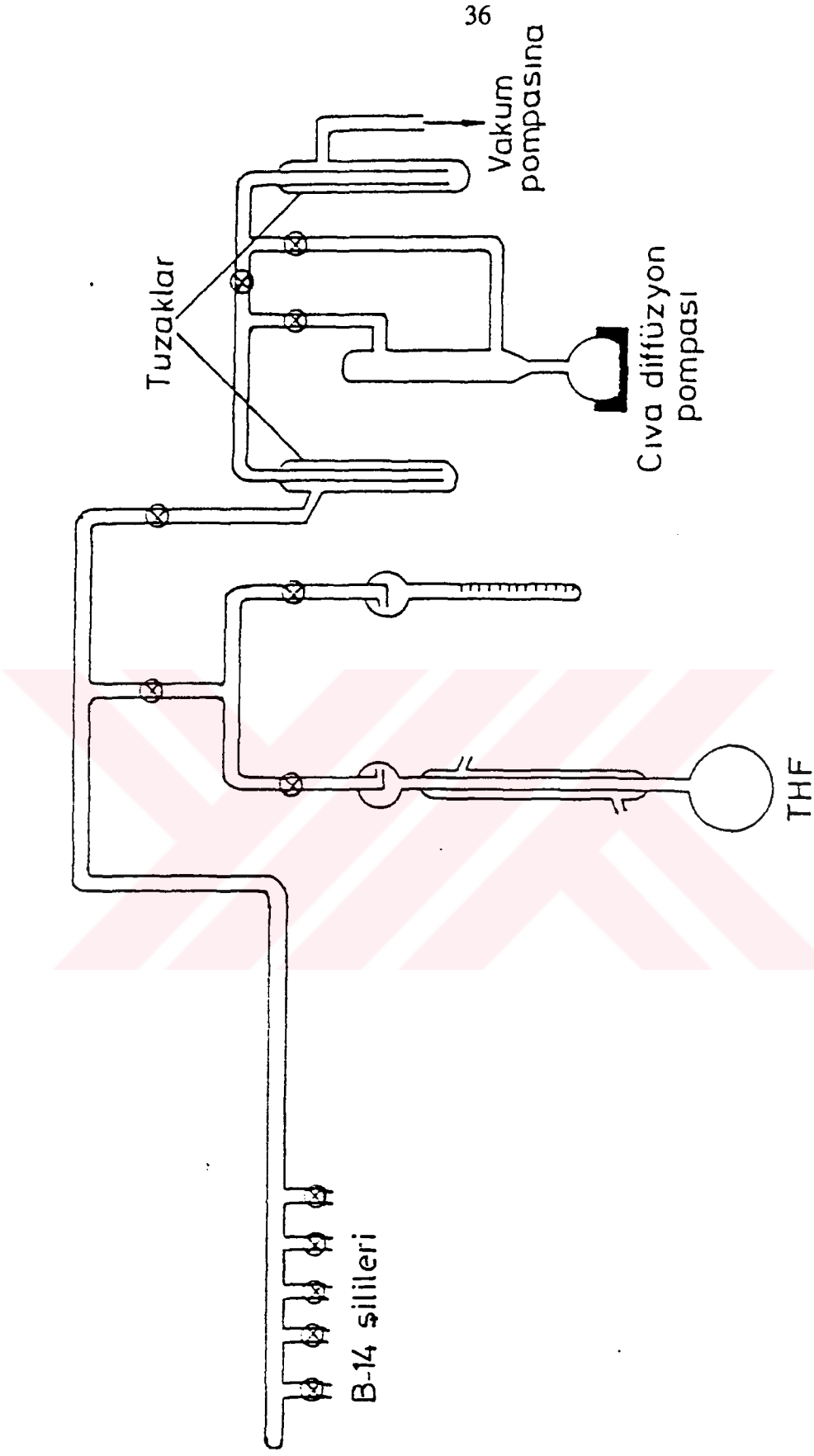
CHO'ın temel haldeki absorpsiyonlarının ölçülmesinde PERKIN-ELMER-Lambda 2 spektrofotometre kullanıldı. Çözücü olarak diklormetan kullanıldı.

Fotoreaktör:

Polimerizasyon deneyleri Annular fotoreaktör (Applied Photophysics) APQ 40 kullanılarak yapıldı. 350 nm dalga boyunda ışık yayan lamba ve 400 W'lık güç kaynağı kullanıldı.

Infrared Spektrometresi:

İnfrared ölçümleri için JASCO Model FT/IR 5300 spektrometresi kullanıldı.



ŞEKİL 3.1. Yüksek Vakum Sistemi

3.3. POLİMERİZASYON TEKNİĞİ

Başlatıcı, fotosensitizer ve monomerin diklormetandaki çözeltisi pyrex tüplere konuldu. Karışım yüksek vakum sisteminde sıvı azot temperatürüne soğutularak tüpler kapatıldı. Tüpler fotoreaktörde fotoliz edildi. Belirli bir süre sonunda elde edilen polimer metanolde çöktürüldü ve vakumda 24 saat kurutuldu. Tartılıp yüzde dönüşümü aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{w}{m} \times 100$$

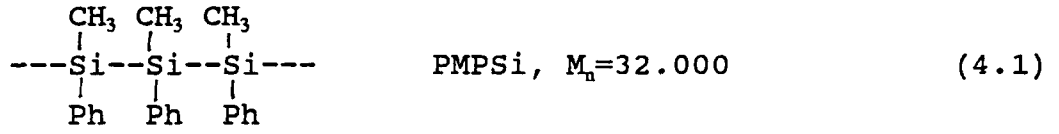
m : Başlangıçta alınan monomerin ağırlığı

w : Elde edilen polimerin ağırlığı

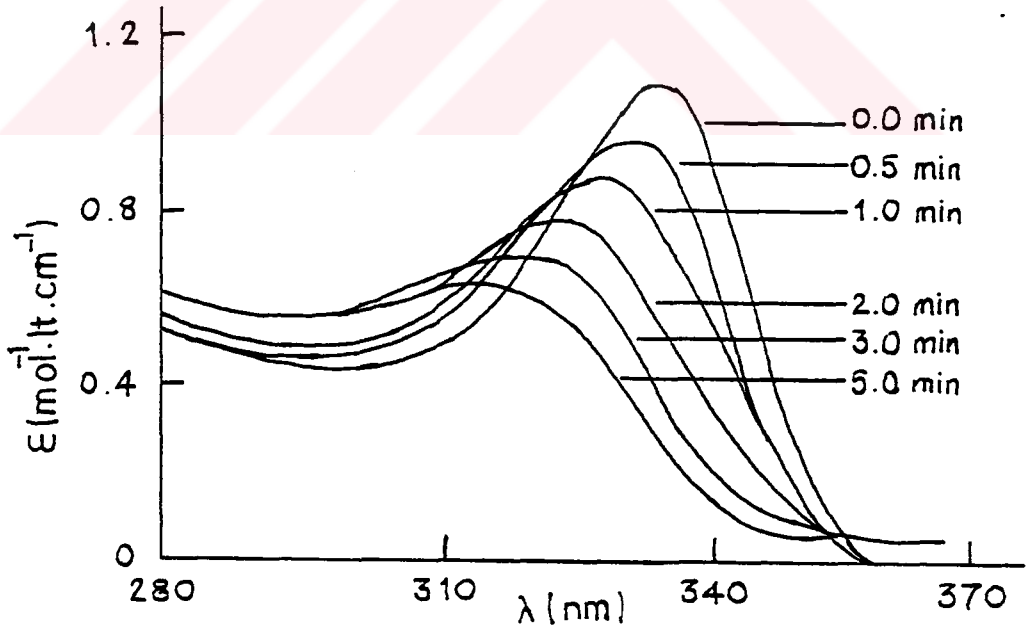
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, polisilanların 300-400nm civarında aydınlatıldıkları sırada fotokimyasal davranışlarından yararlanılarak blok kopolimer sentezlerini iki aşamalı bir prosesle gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada kullanılan Polimetilfenilsilan aşağıdaki yapıdadır.



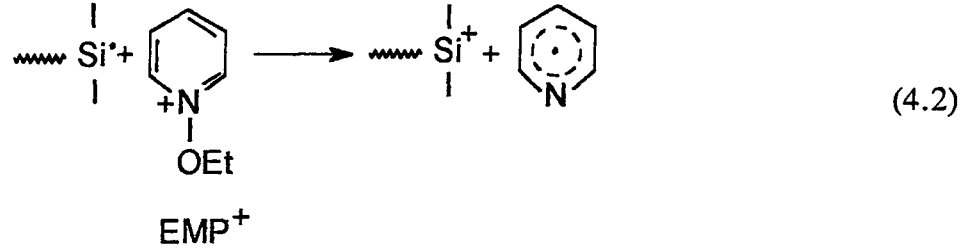
Polisilanlar fotokimyasal olarak parçalanarak polimerik siliil radikallerini oluştururlar (Denklem 2.57). Bu işlem sonucu molekül ağırlıkları düşer ve maksimum absorpsiyonları küçük dalga boylarına kayar (Şekil 4.1).



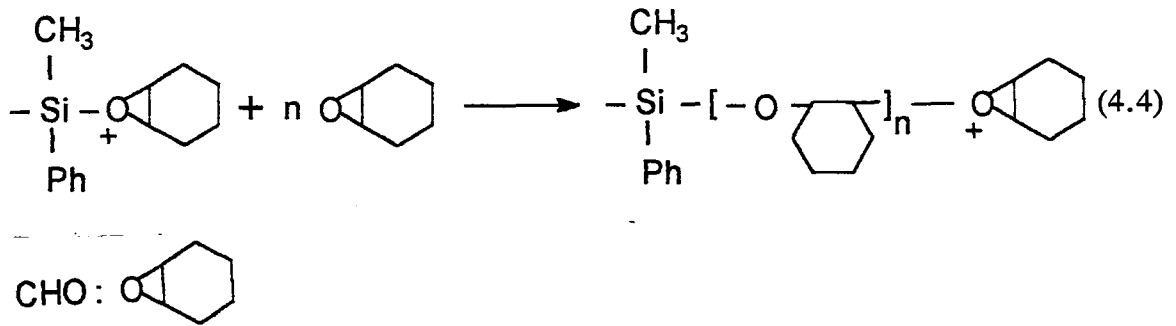
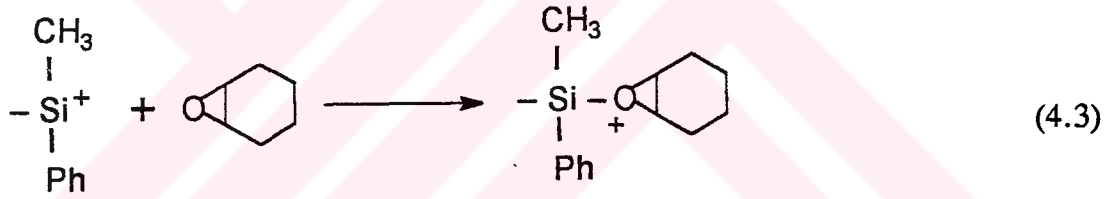
ŞEKİL 4.1. PMPSi'nin Optik Absorpsiyon Spektralleri

4.1. CHO'in Polisilanlarla Katyonik Polimerizasyonu

Polisilanların fotokimyasal parçalanması piridinyum tuzu varlığında gerçekleştirildiğinde oluşan silyl radikalleri silenyum kationuna yükseltgenebilir.



Eğer ortamda CHO gibi uygun bir monomer varsa kationik polimerizasyon gerçekleşebilir. Silenyum iyonunun monomere katılması ile oksanyum iyonu oluşur ve bunu zincir çoğalması takip eder.



Tablo 4.1' de CHO'in PMPSi ile başlatılmış kationik polimerizasyon sonuçları gözlenmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi uzun aydınlatma sürelerinde polisilanın tamamı parçalanabilir. Bu yöntemle elde edilen PCHO'in (polisikloheksenoksit) yapısında fotoaktivitesini koruyan polisilan segmentlerinin

kalması için aydınlatma süreleri kısa tutulmuştur. Aydınlatma sonucu polimerizasyon karışımı karanlıkta tutularak uzun zincirler elde edilmesi sağlanmıştır.

Elde edilen PCHO'in fotoaktivitesini koruduğu yani yapısındaki polisilanların varlığı UV absorpsiyon spektroskopisi ile de kanıtlanmıştır. Bu polimerin diklormetan içinde daha uzun süre aydınlatılmasıyla fotoaktivite de ortadan kalkar (Şekil 4.2).

4.2. MMA'in Fotoaktif PCHO ile Blok Kopolimerizasyonu

Yukarıda elde edilen PCHO, yapısındaki polisilanların bir başlatıcı gibi davranması sonucu MMA'in polimerizasyonunu başlatır (Metot 1). Görüldüğü gibi bu polimerizasyon sonucu P(CHO-MMA) blok kopolimeri ele geçer. Blok kopolimerizasyon ile ilgili deneysel sonuçlar Tablo 4.2 de gösterilmiştir.

Tablo 4.2'den görüleceği gibi kısa süreli aydınlatılarak elde edilen aktif PCHO'in başlatıcı etkinliği daha fazla olmasına rağmen Homo PCHO'in yüzdesi daha fazladır. Bu da parçalanma sonucu oluşan PCHO'e bağlı siliil radikallerinin çokluğuna ve başlatmadaki etkisizliğine bağlanabilir. Zira polisilanların parçalama kuantum verimi yüksek olmasına rağmen radikal polimerizasyonda başlatıcı etkinliği zayıftır.

Blok kopolimerin yapısı IR spektrumuyla aydınlatılmıştır. Şekil 4.3'ten görüleceği gibi IR spektrumunda PMMA segmentine ait ester bandı 1730 cm^{-1} 'de, PCHO'e ait eter bandı 1100 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

Blok kopolimer kompozisyonu CHO'e ait O-CH protonlarının ve MMA'a ait O-CH₃ protonlarının 3,4-3,6 civarında çakışması nedeniyle aydınlatılamamıştır.

Tablo 4.1. Sikloheksenoksidin PMPSi ile Başlatılmış Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyonu

PCHO Kodu	Polisilan (gr/l)	EMP' (mol/l)	CHO (mol/l)	Cl ₂ Cl ₂ (mol/l)	Aydınlatma Süresi (dk)	Postpol. Süresi (dk)	Verim (%)
PCHO1	5.1	1.86x10 ⁻²	8.2	2.6	9	205	76.5
PCHO2	5.1	1.86x10 ⁻²	8.2	2.6	1	205	53.8

EMP' : N-Etoksi-2-Metilpiridinium Hekzaflorofosfat

CHO : Sikloheksenoksit

Postpol. : Postpolimerizasyon

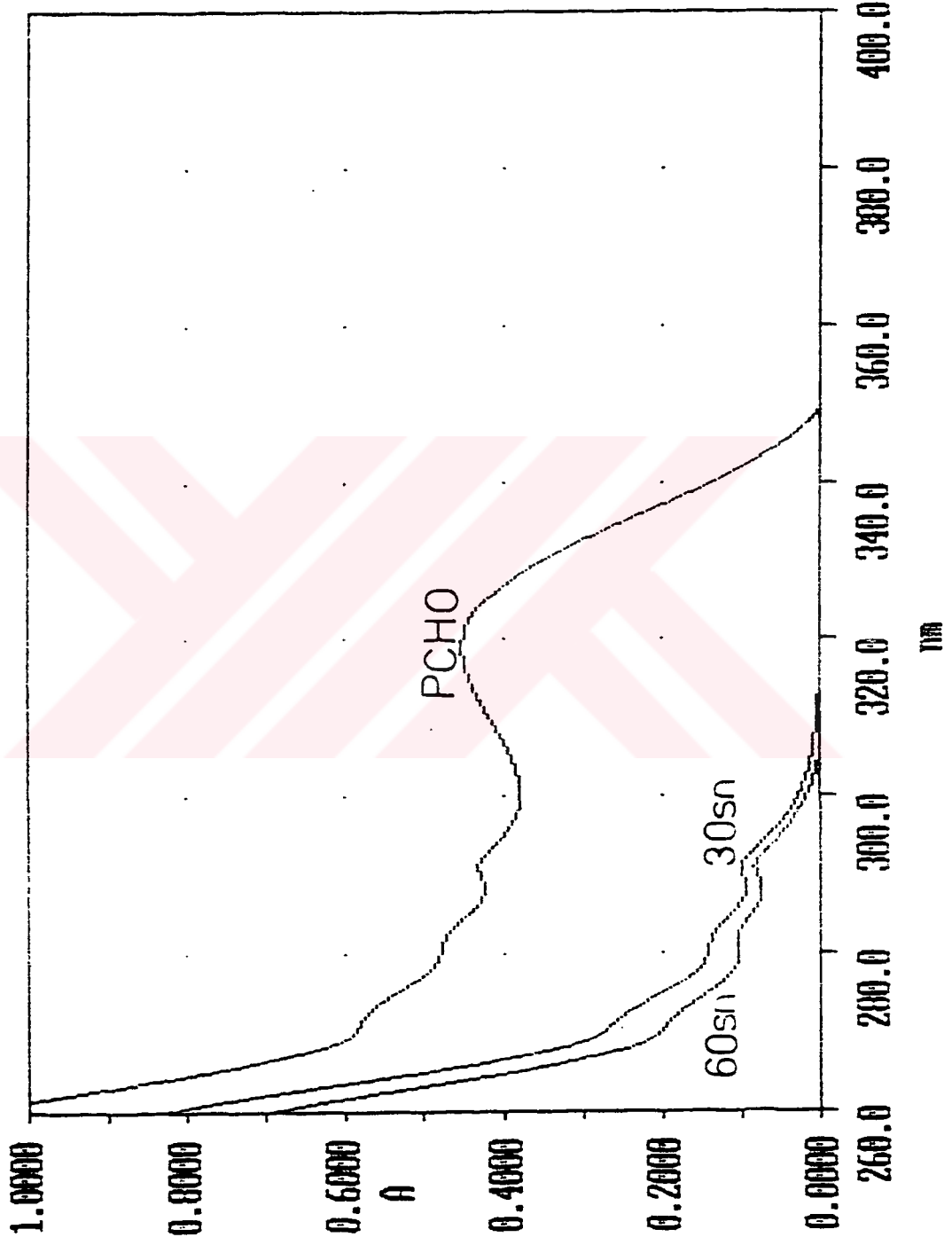
Tablo 4.2. Metilmetakrilatın Aktif PCHO ile Blok Kopolimerizasyonu (Metot 1)

PCHO Kodu	Aktif PCHO (gr/l)	MMA (mol/l)	Cl ₂ Cl ₂ (mol/l)	Aydınlatma Süresi (dk)	Ağırlık Artışı m (%)	Verim (%)	Homo PCHO (%)
PCHO1	50.1	4.7	7.5	120	16	1.71	2
PCHO2	50.1	4.7	7.5	120	87	9.2	33

MMA : Metilmetakrilat

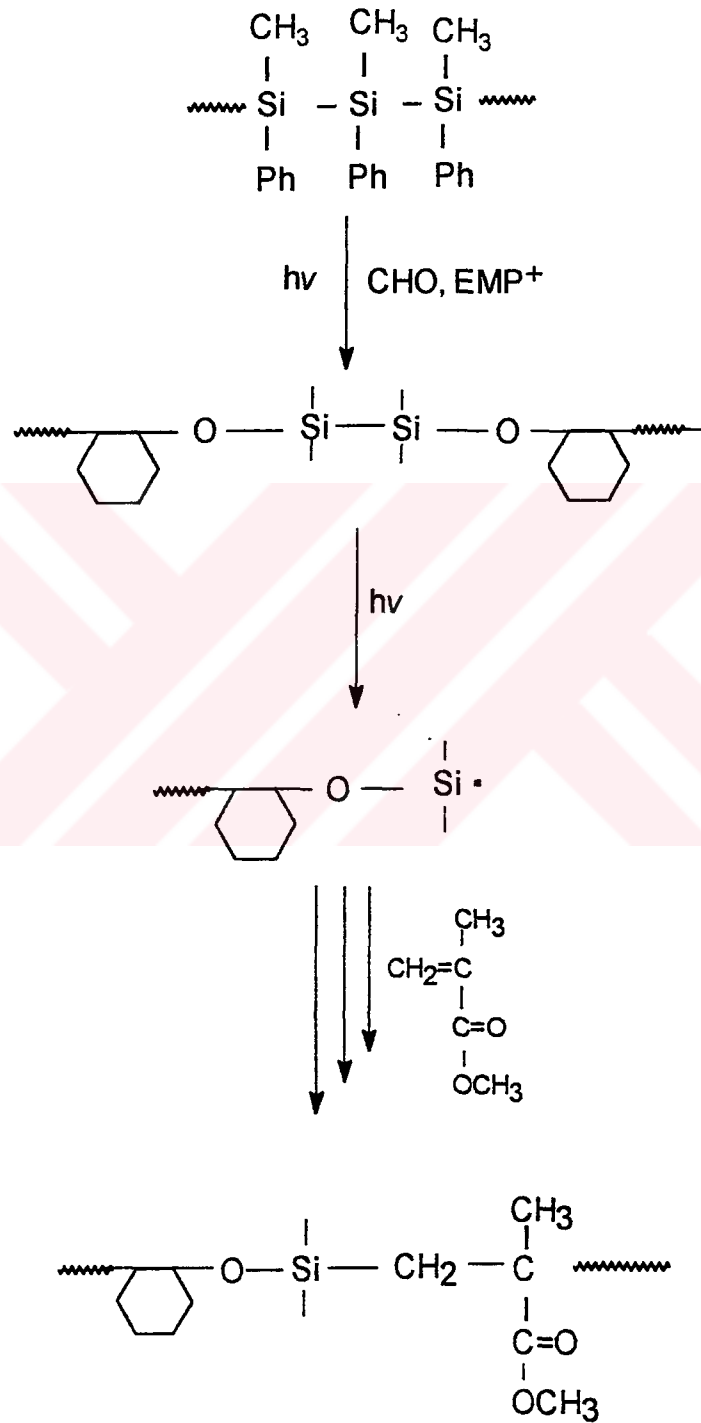
PCHO : Polisikloheksenoksit

$$\Delta m = \frac{m_{\text{hom}} - m_{\text{h}}}{m_{\text{h}}} \times 100$$

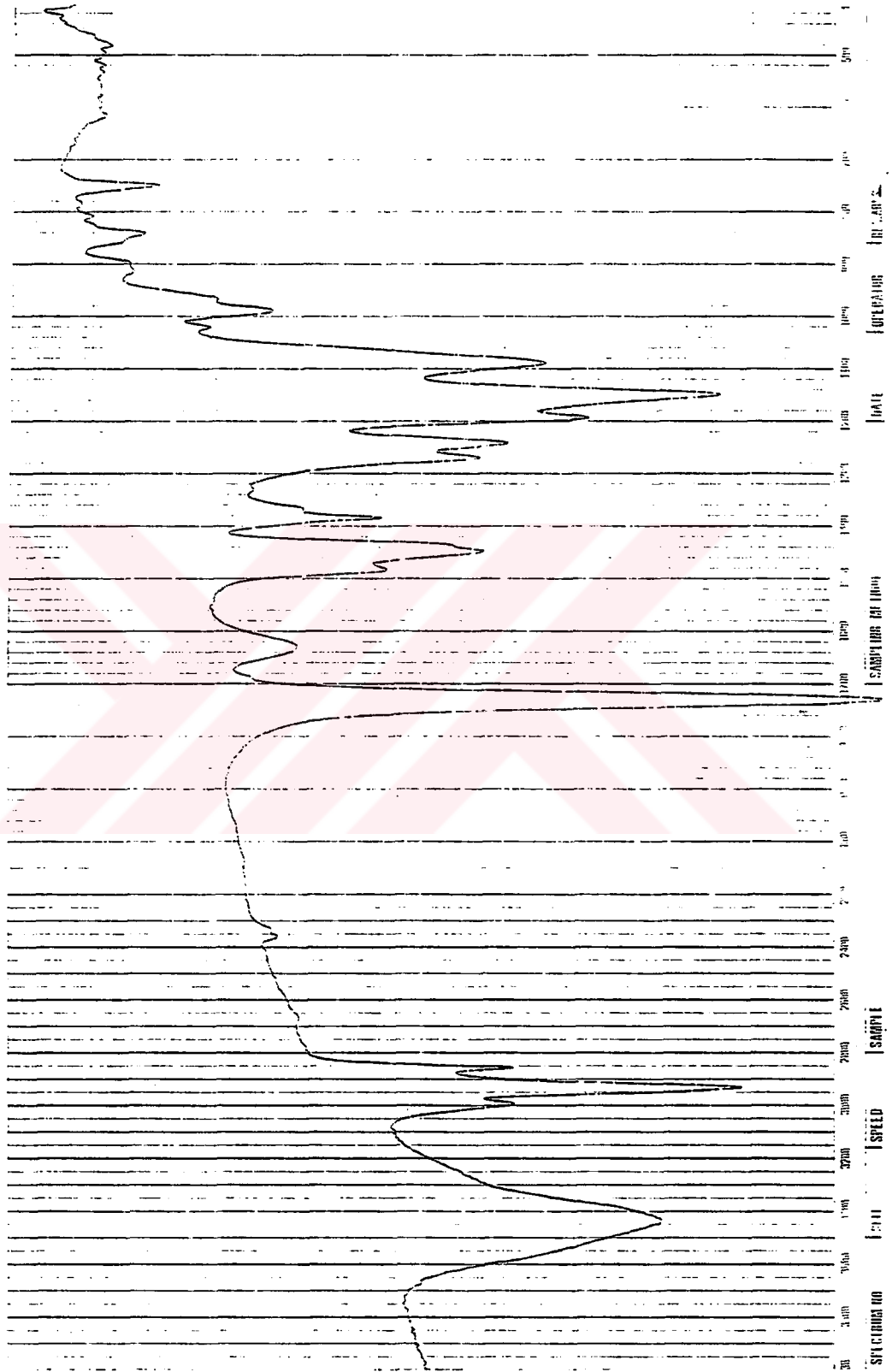


ŞEKİL 4.2. Aktif PCHO'ın Aydınlatma ile Bozunması

METOT 1



CHO-MMA Blok Kopolimeri



ŞEKİL 4.3. PCHO-MMA Blok Kopolimerinin IR Spektrumu

4.3 MMA'in Aktif Polisilanla Başlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

Aynı sentetik yaklaşımdan yararlanılarak CHO-MMA blok kopolimer sentezi, farklı polimerizasyon sırası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla önce MMA polisilanın fotolizi ile polimerleştirilmiştir (Metot 2)

Bu yolla elde edilen PMMA da yapısında parçalanmamış fotoaktif $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-$ gruplarına sahiptir. Benzer şekilde bu grupların miktarı aydınlatma süresi ile belirlenir. Tablo 4.3'te farklı aydınlatılma süreleri ile gerçekleştirilmiş polimerizasyon sonuçları gösterilmektedir.

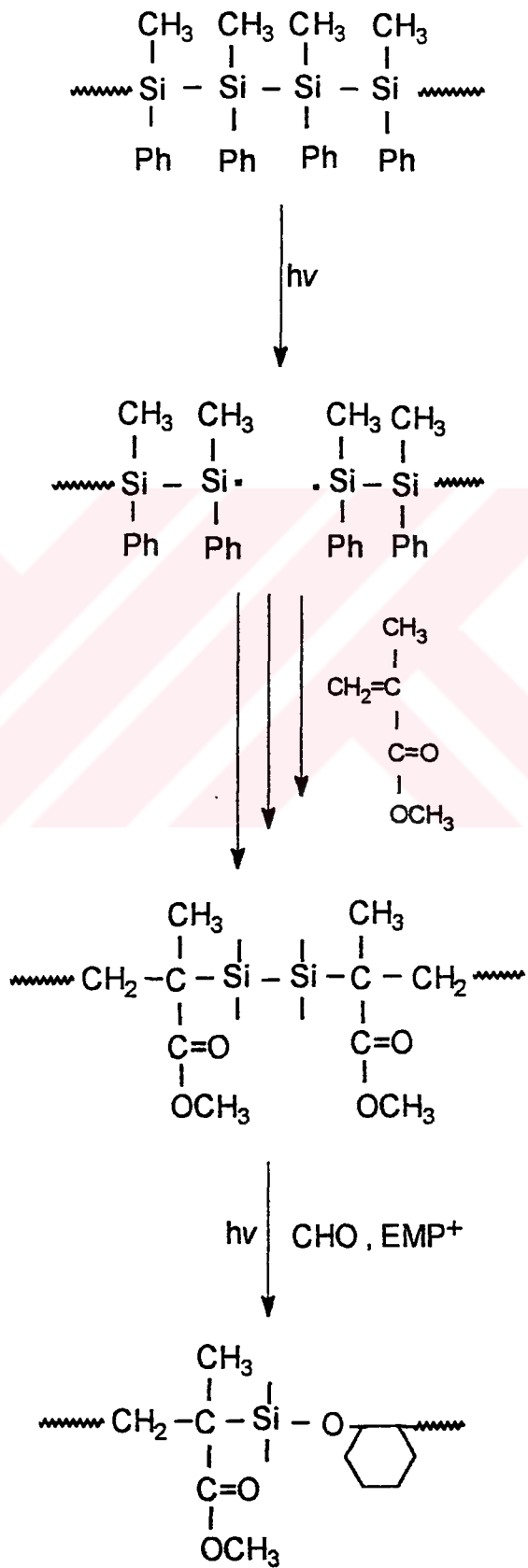
4.4. Sikloheksenoksit'in Aktif PMMA ile Blok Kopolimerizasyonu

CHO, aktif PMMA ile fotokimyasal olarak elektron transfer mekanizması ile polimerizasyona uğratıldı (Tablo 4.4).

Bu polimerizasyonda üç dakika aydınlatma sonucu elde edilen PMMA kullanıldı. Karanlıkta gerçekleştirilen postpolimerizasyon süresi arttırılması ile yüzde dönüşümün arttığı gözlenmektedir. Burada Metot 1'deki katyonik polimerizasyondan farklı olarak doğrudan polisilan yerine PMMA yapısındaki polisilanlardan yararlanılmıştır. Ele geçen blok kopolimerlerin yapıları spektral olarak benzer özellikler göstermektedir.

Sonuç olarak polisilanların radikal ve katyonik polimerizasyonundaki fotoaktivitesinden yararlanarak blok kopolimer sentez etmek mümkündür. Polimerizasyon sırasını değiştirerek her iki yöntemle de blok kopolimer elde edilebilir. Blok kopolimerin yanı sıra homopolimer oluşumunu engellemek mümkün değildir. Bu da blok kopolimer yapısındaki $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-$ bağlarının fotoliz sırasında parçalanarak homopolimer oluşturmasıyla açıklanabilir.

METOT 2



CHO-MMA Blok Kopolimeri

Tablo 4.3. MMA'm Polisilanlarla Başlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

Polisilan (gr/l)	MMA (mol/l)	Aydınlatma Süresi (dk)	Verim (%)
10	3.1	3	3.28
10	3.1	6	7.50
10	3.1	9	5.30

Tablo 4.4 Sikloheksenoksidin Aktif PMMA ile Blok Kopolimerizasyonu (Metot 2)

Aktif PMMA (gr/l)	EMP ⁺ (mol/l)	CHO (mol/l)	CH ₂ Cl ₂ (mol/l)	Aydınlatma Süresi (dk)	Postpol. Süresi (dk)	Verim (%)	Homo PCHO (%)
10	1.38x10 ⁻²	6	5.75	2	210	71	27.8
10	1.38x10 ⁻²	6	5.75	2	30	7	38.4

PMMA: Polimetilmetakrilat

KAYNAKLAR

- [1] SZWARC, M., Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Process, New York Willey Interscience, pp. 1-20,(1980).
- [2] RICHARDS, D.H., KINGSTON, S.B., SOUEL, T.; Block Copolymers Synthesis : 2.Reaction of Living poly(α -methylstyrene) with Living Polytetrahydrofuran, Polymer. 19, pp.806-810,(1978).
- [3] ABADIE, M.J.M., QURAHMOUNE, D., Synthesis of Block Copolymers by Transformation Reactions in Polymerization Systems, Brit. Polym. J. 19, pp.247-254,(1987).
- [4] RICHARDS, D.H., THOMPSON, D., Initiation of Cationic Polymerization Using p-Methylbenzylbromide, Polymer. 20, pp. 1439-1440,(1979).
- [5] NICOLOVA-NANKOVA, Z., PALACIN, F., RAVIOLA, F., REISS, G., Kinetics of Polymerization of Styrene in the Presence of p,p - Bis(Bromoethyl)Benzoyl Peroxide. Synthesis of Peroxide Polymers, Eur. Polym. J. 11,p.301,(1975).
- [6] YAĞCI, Y., Block Copolymers by Combination of Cationic and Radical Routes: 1A. New Difunctional Azo-Oxocarbenium Initiator for Cationic Polymerization, Polymers. (Commun.), 26, pp.7-8,(1985).
- [7] YAĞCI, Y. Block Copolymer by Combination of Cationic and Radical Routes: 2. Use of Polymers with Acylchloride Terminal Groups in Oxocarbenium Polymerization, Polymer. (Commun.), 27, pp. 21-22,(1986).
- [8] RICHARDS, D.H., Catalyst System in Anionic Copolymerization, British Polym. J. 12, pp. 89-94,(1980).
- [9] ABADIE, M.J.M., SCHUE, F. SOUEL, T., HARTLEY, D.B., RICHARDS, D.H., Block Copolymerization by a Cation to Anion Transformation

Process : 1. Reaction of Butyl Lithium with Polytetrahydrofuran Possesing Terminal Styryl Groups, Polymer. 23, pp. 445-451,(1982).

- [10] COWIE, J.M., Polymer Chemistry and Physics of Modern Materials, Int. Text Book, Co. Ltd.,(1973)
- [11] BAYSAL, B., Polimer Kimyası, Çağlayan Basımevi, s.74,(1980).
- [12] KÜÇÜKYAVUZ, S., Doktora Tezi, ODTÜ, Ankara, (1975).
- [13] STAUDINGER, H.Über Polymerization, Ber. Dtsch. Chem. Ger. B. 53, p 1073,(1920).
- [14] FLORY, P.J., Mechanism of Vinyl Polymerization, J. Am. Chem. Soc. 59, pp. 241-253,(1937).
- [15] EASTHAM, A.M., Cationic Polymerization in Encylopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers Inc., (1965).
- [16] PLESCH, P.M., The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York, (1963).
- [17] PEPPER, D.C., Ionic Polymerization, Quart.Reviews., 8, p 88-121, (1954).
- [18] MEERWEIN, H., Angew.Chem., 59, 168(1947).
- [19] DREYFUSS, P., DREYFUSS, M.P., Polytetrahydrofuran, Adv.Polym.Sci., p 528-590, (1967).
- [20] BAWN, C.E., BELL, R.M., FITZSIMMONDS, C., LEDWITH, A., Monomer-Polymer Equilibrium and Ceiling Temperature for Tetrahydrofuran Polymerization, Polymer, 6, p, 661,(1965).
- [21] PENCZEK, S., KUBISA, P., MATYJASZEWSKI, K., Cationic Ring Opening

Polymerization of Heterocyclic Monomers, Adv. Polym. Sci. 37, pp. 1-150,(1980).

- [22] LEDWITH, A., FITZSIMMONDS, C., p 394, Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers Pt. I, Ed. KENNEDY, J.P., TORNQUIST, E., WILEY (Interscience), NY,(1968).
- [23] RASOUL, Abdoul F.A.M., LEDWITH, A., YAĞCI, Y., Thermal Cationic Polymerizations Induced by AgPF_6 in the Presence of Free Radical Initiators, Polymer Bull., 1,1(1978).
- [24] YAĞCI, Y., KORNOWSKI, A., SCHNABEL, W., N-Alkoxy Pyridinium and N-Alkoxy Quinolinium Salts as Initiators for Cationic Polymerization, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 30, 1987(1992)
- [25] YAĞCI, Y., KORNOWSKI, A., MASSONE, A., SCHNABEL, W., Verfahren Zur Kationischen Photopolymerisation, Patent DE-P-4103906, February(1991).
- [26] YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., Flash Photolysis Experiments with Pyridinium Salts Regarding the Initiation of Cationic Polymerization, Macromol.Reports, A 30 (Suppl.3 and 4), 175(1993).
- [27] BOTTCHE, A., HASEBE, K., HIZAL, G., STELBERG, P., YAĞCI, Y., Initiation of Cationic Polymerization via Oxidation of Free Radicals Using Pyridinium Salts, Polymer, 32, 2289(1991).
- [28] YAĞCI, Y., KMINEK, I., SCHNABEL, W., Photochemical Cationic Polymerization of Cyclohexene oxide in Solution Containing Pyridinium Salt and Polysilane, Eur.Polym.J., 28,387(1992).
- [29] YAĞCI, Y., ÖNEN, A., SCHNABEL, W., Block Copolymers by Combination of Radical and Promoted Cationic Polymerization Routes, Macromolecules, 24,4620(1991).
- [30] YAĞCI, Y., LUKAC, I., SCHNABEL, W., Phosensitized Cationic Polymerization Using N-Ethoxy-2-Methyl Pyridinium Hexafluorophosphate, Polymer, 34,130(1993)

- [31] HUTCHINSON, J., and LEDWITH, A., Mechanisms and Relative Efficiencies in Radical Polymerization Photoinitiated by Benzoin Methyl Ether and Benzyl, *Adv. Polym. Sci.*, 14,50(1974).
- [32] HUTCHINSON, J., and LEDWITH, A., Role of Semipinacol Radicals in the Benzophenone-Photoinitiated Polymerization of Methylmethacrylate, *Polymer*, 14,405(1973).
- [33] COHEN, S.G., and BAUMGARTEN, R.J., Photoreduction of Benzophenone by Amines - Photochemical Oxidative Deamination, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87,2996(1965).
- [34] COHEN, S.G., PAROLA, A., and PARSONS, G.H., Photoreduction by Amines, *Chem. Revs.*, 73,141(1973).
- [35] YOSHIHARA, K., and KEARNS, D.R., Spectroscopic Properties of The Lower-Lying Excited States of Fluorenone, *J. Chem. Phys.*, 45,1991(1966).
- [36] KUBOYAMA, A., Electron Structure of Fluorenone, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 37,1540(1964).
- [37] MILLER, R., MICHL, J., Polysilanes: Solution Photochemistry and Deep UV Lithography, *Chem. Rev.* 89,1359(1989)
- [38] ZEIGGLER, J.M., HARRAH, L.A., JOHNSON, A.W., Self-Developing Polysilane Deep-UV Resists-Photochemistry, Photophysics and Submicron Lithography, *Proc. SPIE*, 539,166(1985).
- [39] TREFONAS, P.T., III, WEST, R., MILLER, R.D., HOFER, D.J., Organosilane High Polymers-Electronic Spectra and Photodegradation, *Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 21,823(1983).
- [40] MICHL, J., DOWNING, J.W., KARATSU, T., MCKINLEY, A.C., POGGY,

G., WALLRAFF, G.M., SOORIYAKUMARAN and MILLER, R.D., Poly(di-n-hexylsilane) in Room-Temperature Solution. Photophysics and Photochemistry, Pure & Appl. Chem. 60,959(1988).

[41] WEST, R., WOLF, A.R., PETERSON, D.J., Polysilanes as Photoinitiators for Vinyl Polymerization, J. Rad. Curing, 13,35(1986).

[42] HAGEMAN, H.J., van der MAEDEN, F.P.B. and JANSSEN, P.C.G.M., Makromol. Chem., 180,2531(1980).

[43] BOUDJOUK, P., ROBERTS, J.R., GOLINO, C.M., SOMMER, L.H., Anionic, Radical and Thermal Rearrangements of Organosilylhydroxylamines, J. Am. Chem. Soc. 94.7926(1972).

[44] BROOK, A.C., KALLURY, R.K.M.R., PEON, Y.C., Organometallics, 1,987(1982).

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1987 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1992 yılında bu bölümden Kimyager olarak mezun oldu. Aynı sene İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik Programına yüksek lisans öğrencisi olarak girdi.

