

75177

**BİS-AÇİLFOSFİN OKSİT FOTOBAŞLATICISI İLE
SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU ÜZERİNDEN
BLOK KOPOLİMER SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Erol Daniel GÜNERSEL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Haziran 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Haziran 1998

Tez Danışmanı

: Prof.Dr.Yusuf YAĞCI

Diğer Jüri Üyeleri

: Doç.Dr. Oya ATICI

Doç.Dr Aysen Önen

HAZİRAN 1998

ÖNSÖZ

Bu lisansüstü çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde, Kimya Ana Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir. Lisansüstü çalışmam sırasında sağlamış oldukları öğrenim bursu için TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubuna teşekkür ederim.

Laboratuvar ve teorik çalışmalarım bana karşı büyük bir ilgi ve sabır gösterip yardımcı olan değerli tez danışmanım Prof. Dr. Yusuf YAĞCI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında desteklerini gördüğüm Doç. Dr. Ayşen ÖNEN'e, Doç. Dr. Selçuk DENİZLİGİL'e, Dr Ivo REETZ'e, Y. Kimyager Yeşim HEPUZER'e, Y. Kimya Mühendisi Ayşegül BAŞKAN DÜZ'e, Kimyager Peter FRITZ'e, Kimyager Tuba GİRGİN'e ve Kimyager Levent ATMACA'YA teşekkür ederim.

Bunun yanı sıra benim günlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen değerli aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Haziran, 1998

Erol Daniel GÜNERSEL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa no.</u>
ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 TEORİK KISIM	2
2.1. Polimerizasyon Yöntemleri	2
2.1.1. Aşamalı Polimerizasyon	2
2.1.2. Katılma Polimerizasyonu	4
2.1.2.1. Anyonik Polimerizasyon	5
2.1.2.2. Katyonik Polimerizasyon	6
2.1.2.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu	8
2.1.2.3.1. Serbest Radikal Başlatıcıların Özellikleri	10
2.1.2.3.2. Serbest Radikal Oluşum Yöntemleri	12
2.1.2.3.2.1. Başlatıcının Isısal Bozunumu	12
2.1.2.3.2.2. Redoks Reaksiyonlar	12
2.1.2.3.2.3. Fotoreaksiyonlar	17
2.2. Blok Kopolimerler	17
2.2.1. Gelişigüzel Kopolimerler	17
2.2.2. Blok, Segmentli ve Graft Kopolimerizasyonu	18
2.3. Blok Kopolimerlerin Sentez Yöntemleri	19
2.3.1. Aşamalı Kopolimerizasyonu	20
2.3.2. Katılma Kopolimerizasyonu	20
2.3.3. Radikal Kopolimerizasyonu	22
2.3.3.1. Radikal Kopolimerizasyon Yöntemleri	22
2.3.3.1.1. Polimerik ve Çokfonksiyonlu Başlatıcıların Kullanımı	22
2.3.3.1.2. Dönüşüm Reaksiyonlar	23

2.4. Fotokimya	27
2.4.1. Fotokimyanın Genel Prensipleri	27
2.4.2. Uyarılmış Halinin Özellikleri	29
2.4.3. Fotoreaksiyonlar	31
2.4.4. Bağ Kırılma Reaksiyonları	31
2.4.5. Fotopolimerizasyon Mekanizmasının Aşamaları	33
2.4.6. Serbest Radikal Oluşum Yöntemleri	34
2.4.6.1. Monomerlerin Doğrudan Aydınlatılması	34
2.4.6.2. Fotobaşlatıcının Kullanımı	35
2.4.7. Fotobaşlatıcılar	35
2.4.7.1. Unimoleküler Fotobaşlatıcılar	35
2.4.7.2. Bimoleküler Fotobaşlatıcılar	37
2.4.8. Radikal Polimerizasyonda Kullanılan Unimoleküler Fotobaşlatıcılar	39
2.4.8.1. Aromatik Karbonil Bileşikleri	39
2.4.8.1.1. Benzoin Türevleri	39
2.4.8.1.2. Aril, Alkil Ketonlar	41
2.4.8.1.3. Halkalı Fotobaşlatıcılar	43
2.4.8.1.4. Okzimo Ketonlar	43
2.4.8.1.5. Peroksi Ketonlar	44
2.4.8.1.6. Açılıfosfin oksitler	45
2.4.8.2. Azo Başlatıcılar	47
2.4.8.3. Peroksitler	48
2.4.8.4. Halojenler ve Halojen içeren Bileşikler	50
2.4.9. Radikal Polimerizasyonda kullanılan Bimoleküler Fotobaşlatıcılar	51
2.4.9.1. Diaryl ketonlar	51
2.4.9.2. Benzil ve Kinon Türevleri	53
2.4.9.3. Ketokumarinler	54
BÖLÜM 3 DENEYSEL KISIM	55
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	55
3.2. Kullanılan Aletler	57
Polimerleştirme Yöntemi	58
BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	60
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no.</u>
Şekil i. BAPO ve TMBPO'nun absorpsiyon spektrumları	x
Şekil ii. BAPO-PSt'in zamana bağlı absorpsiyon bandı	xi
Şekil iii. PSt-MMA blok kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	xiii
Şekil iv. Homopolimere ve blok kopolimere ait GPC spektrumları.....	xiv
Şekil 2.1. Jablonski Diyagramı	30
Şekil 2.2. Enerji seviye diyagramı	30
Şekil 2.3. Çeşitli açıl fosfin bileşiklerinin ve TiO ₂ 'nin absorpsiyon spektrumları	45
Şekil 4.1. BAPO ve TMBPO'nun absorpsiyon spektrumları	60
Şekil 4.2. BAPO-PSt kopolimerlerin değişik zamanlardaki absorpsiyon spektrumları.....	62
Şekil 4.3. Dötero kloroform'da ölçülen blok kopolimerlerinin ¹ H-NMR spektrumu	65
Şekil 4.4 PSt ve PSt-PMMA'nın GPC spektrumları	66

ii. BAPO ile $\lambda = 420$ nm'deki fotopolimerizasyonu	xii
Tablo 2.1. Bazı polimerlerin maksimum dalga boyları ve ekstinksiyon katsayılar	29
Tablo 2.2. Bazı fotosensitif monomerler	34
Tablo 2.3. Difenilfosfonil radikallerinin 20 ⁰ 'de ve benzen içerisinde vinil monomerleri ile verdikleri katılma reaksiyonlarının hız sabitleri	46
Tablo 4.1. BAPO'nun Stiren monomeri ile 420 nm'deki fotopolimerizasyonu	61
Tablo 4.2. PSt-BAPO ile MMA'nın 380 nm'deki fotopolimerizasyonu	63



ÖZET

Değişik yapılara sahip açilfosfin oksit türevlerinin serbest radikal fotopolimerizasyonlarda başlatıcı olarak görev alabildikleri bilinmektedir. Bu açilfosfin oksit bileşikleri ışığa maruz bırakıldıklarında α -yarılması vererek serbest radikalleri meydana getirirler. Oluşan bu serbest radikallerden fosfin radikali, karbonil radikalinden daha etkindir ve monomer ile reaksiyona girerek fotopolimerizasyonu başlatır.

Çalışmamızda bis(2,4,6-trimetil-benzoin)-benzil-fosfin oksit (BAPO) fotobaşlatıcısı kullanılarak, stiren ve metil metakrilat monomerler ile blok kopolimerler sentezlenerek incelendi. Bu amaçla önce stiren monomeri içerisine BAPO ilave edilerek 420 nm'de aydınlatıldı. Elde edilen pre-polimer, metil metakrilat monomerine ilave edildi ve 380 nm'de aydınlatıldı. Bu fotopolimerizasyon sonrasında bir blok kopolimer sentezlendi.

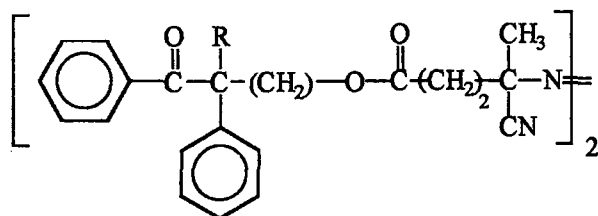
Açilfosfin oksit ile gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyon yöntemi, kaplama ve taş basma alanlarında büyük bir yer tutmaktadır. Özellikle kaplama sanayinde, titandioksit gibi dolgu maddeler kullanıldığı zaman açilfosfin oksit'ler tercih edilirler. Çünkü onlar dolgu maddelerinin ışığı absorblamadıkları dalga boylarındaki (380 nm ve üzerinde) ışığı absorblarlar. Bu, açilfosfin oksitlerin özellikle kaplama endüstrisinde aranılan birer fotobaşlatıcı yapmaktadır.

SUMMARY

The block copolymerization over free radical polymerization using bis-acylphosphin oxide

Block copolymers have become increasingly important in recent decades. The reason for this importance is due to the fact that their special chemical structure yields unusual physical properties, especially as far as solid state properties are concerned. Block copolymers are applied in various fields: they are used as surfactants, adhesives, fibres, thermoplastics and thermoplastic elastomers.

A number of methods for the preparation of block copolymers have been developed so far. Living polymerization is an elegant method for the controlled synthesis of block copolymers. However, this technique requires extraordinary high purity and is limited to ionically polymerizable monomers. The synthesis of block copolymers by a radical reaction is less sensitive towards impurities present in the reaction mixture and is applicable to a great number of monomers. Bifunctional initiators play significant role regarding block copolymer synthesis by radical mechanism. Free radical block copolymerization has been performed by means of low molecular initiators containing two labile groups of different thermal reactivity or with photochemical and thermal activities. Low molecular weight azo benzoin initiators of the following structure were successfully used as photo and thermally functional initiators.

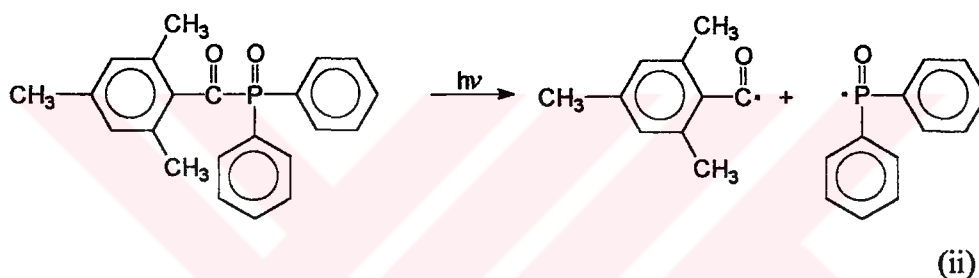


(i)

Thermal polymerization of styrene by means of azo benzoin initiators produced benzoin terminated polystyrene. This polymer was in a second reaction step photolyzed in the presence of methyl methacrylate monomer yielding corresponding block copolymer.

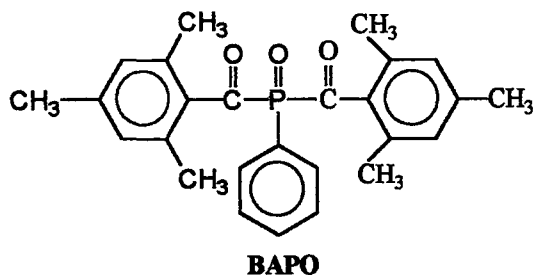
Acylophosphine oxides and acylophosphonates with different structures have been used as photoinitiators for free-radical initiated photopolymerization. Long wavelength absorption characteristics make these compounds particularly useful for the polymerization of TiO₂ pigmented formulations containing acrylate or styrene type monomers and of glass fiber reinforced polyester laminates with reduced transparency.

Extensive investigations on the photochemistry of acylophosphine oxides revealed that they undergo α -cleavage with fairly high quantum yields.



Furthermore it was found that the phosphonyl radicals formed are highly reactive towards vinyl monomers.

This paper reports our results on the use of bis acylophosphine oxide (BAPO) of the following structure for block copolymer synthesis. As it will be shown below, the absorption of the BAPO at 420 and of the mono acyl phosphine oxide at 380 nm makes this compound bifunctional photoinitiator when photolysed sequentially.



(iii)

Figure.i. shows the absorption spectra of BAPO and a typical monoacylphosphine oxide, namely 2,4,6-trimethoxy-benzoyl-diphenyl phosphine oxide (TMDPO).

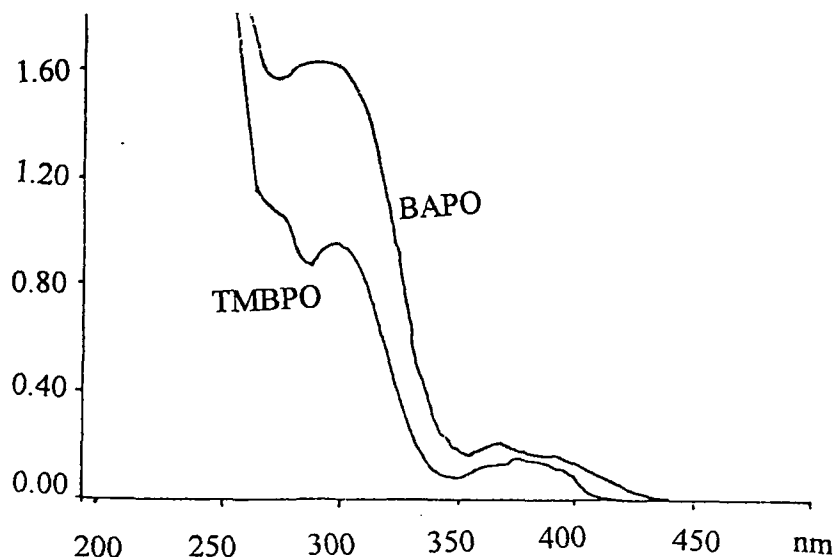


Figure.i. The Absorbance spectra of BAPO and TMBPO.

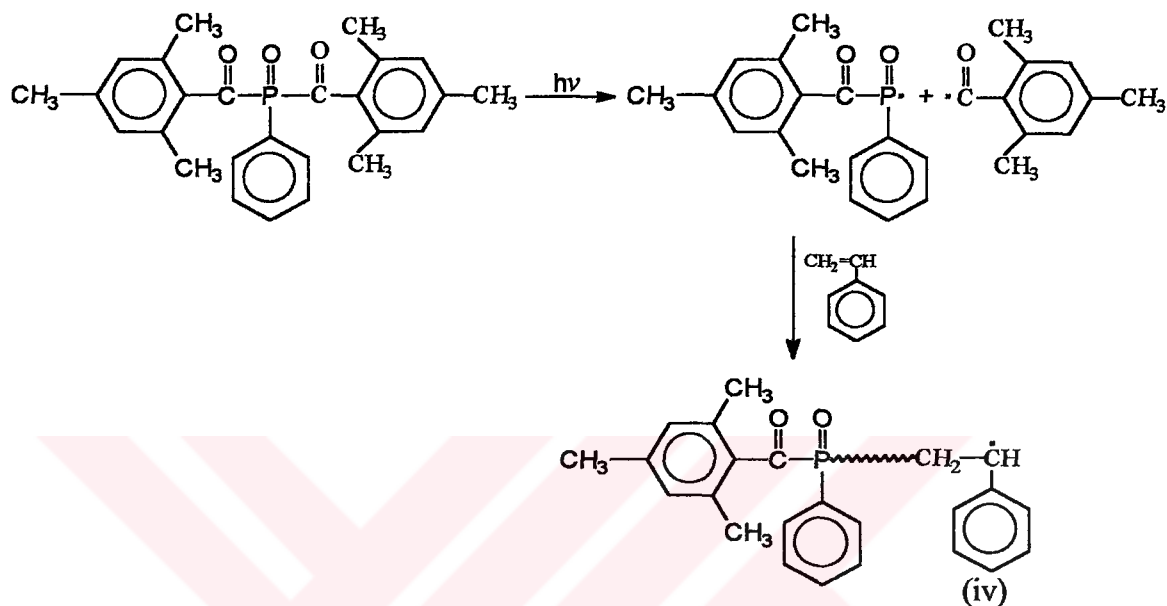
BAPO shows a tail absorption band in the visible range (370–430 nm) due to the additional chromophoric effect of the second carbonyl group. Photoinitiated polymerization of styrene (St) was carried out at $\lambda=420$ nm.

Table.i. Photoinitiation of BAPO with styrene at $\lambda = 420$ nm.

No.	Irradiation time (min)	Initiator (mg) Monomer (1ml)	% Conversion	Mn (gr)	O.D.
1	30	10	3,15	5.000	0,1173
2	60	10	3,78	4.700	0,1054
3	90	10	10,0	5.800	0,0871
4	120	10	12,3	7.200	0.0479

As shown in Table.i., conversion to polystyrene increased with the irradiation time. By irradiating selectively at 420 nm with the aid of a monochromator, BAPO undergoes α -scission to yield benzoyl and α -benzoyl phosphonyl radicals. Polymerization is expected to be initiated mainly by phosphonyl radicals since bimolecular rate constant of the reaction of the phosphonyl radicals with St monomer is two orders of magnitude is higher than that of the benzoyl radicals.

($k_{\text{phos+St}} = 4.5 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{benz+St}} = 2 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). The polymers are, therefore, expected to have monoacylphosphine oxide terminal groups (scheme iv)



Notable, absorption band at 420 nm decreased by the irradiation time (Figure.ii.).

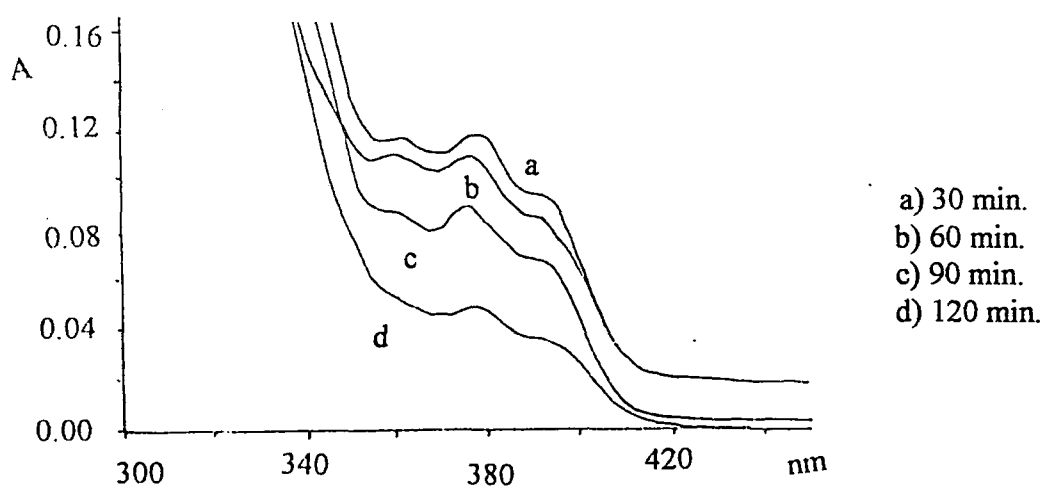
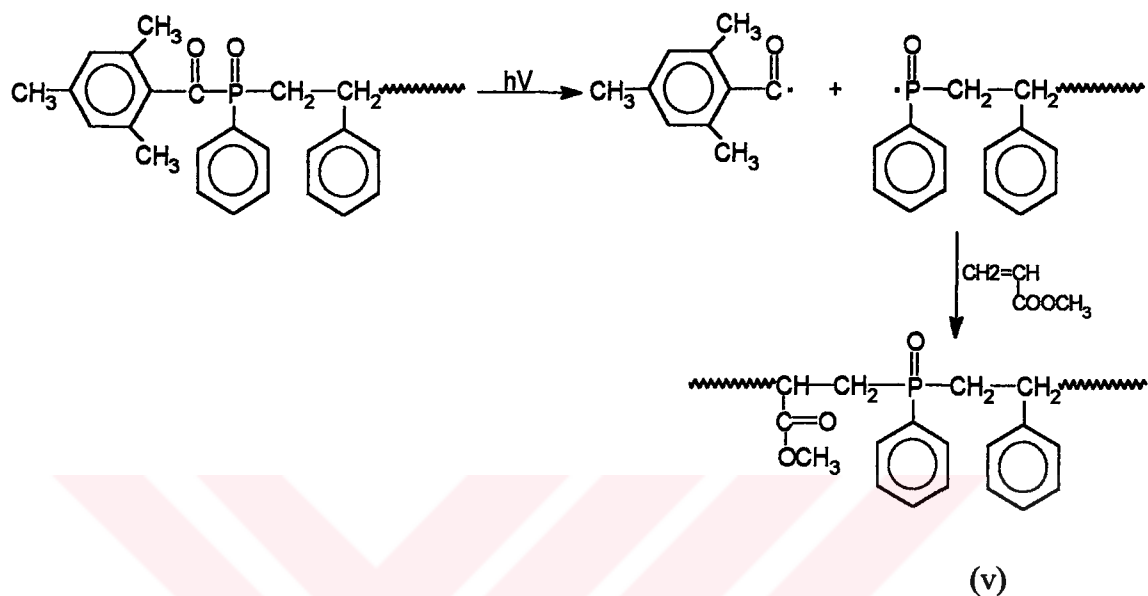


Figure.ii. Absorption band of PST-BAPO depending on time.

These polymers were subsequently used in block copolymerization by taking advantage of terminal photoactive groups. For this purpose polystyrene were irradiated at 380 nm in the presence of methyl methacrylate. Block copolymers are expected to form according to the following reaction:



The results of photoinitiated block copolymerization are presented in table.ii. It is evident that molecular weights were increased by blok copolymerization at each case. Moreover, The concentration of the polymer containing monoacylphosphine oxide effected the polymerization rate significantly.

Table.ii. Photoinitiated block copolymerization of Polystyrene-BAPO with MMA at $\lambda = 380$ nm.

No.	PSt-BAPO (mg) MMA (1ml)	% Conversion	Time (Min.)	Mn (gr)
5	30	4,9	90	15.800
6	30	6,2	120	20.200
7	60	16,85	90	23.800
8	60	18,04	120	28.000

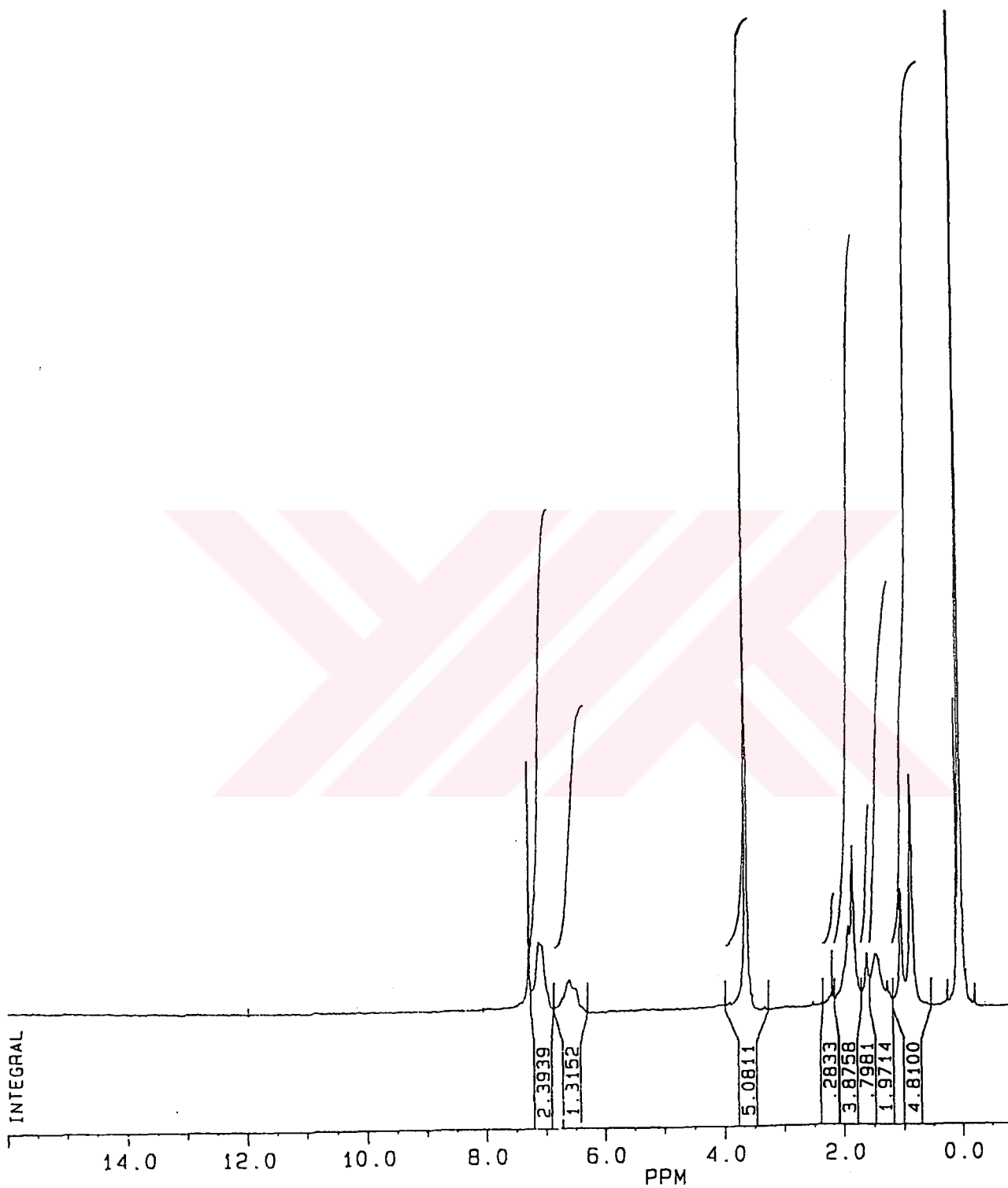
The formation of block copolymer was evidenced by spectral analysis. $^1\text{H-NMR}$ spectra of a typical block copolymer is shown in Figure.iii. . Characteristic aromatic protons of polystyrene at 6.4 – 7.6 ppm and methoxy protons of

polymethyl methacrylate at 3.5 ppm indicates successful block copolymerization. Moreover, molecular weight of the block copolymers were shifted to shorter elution volumes.

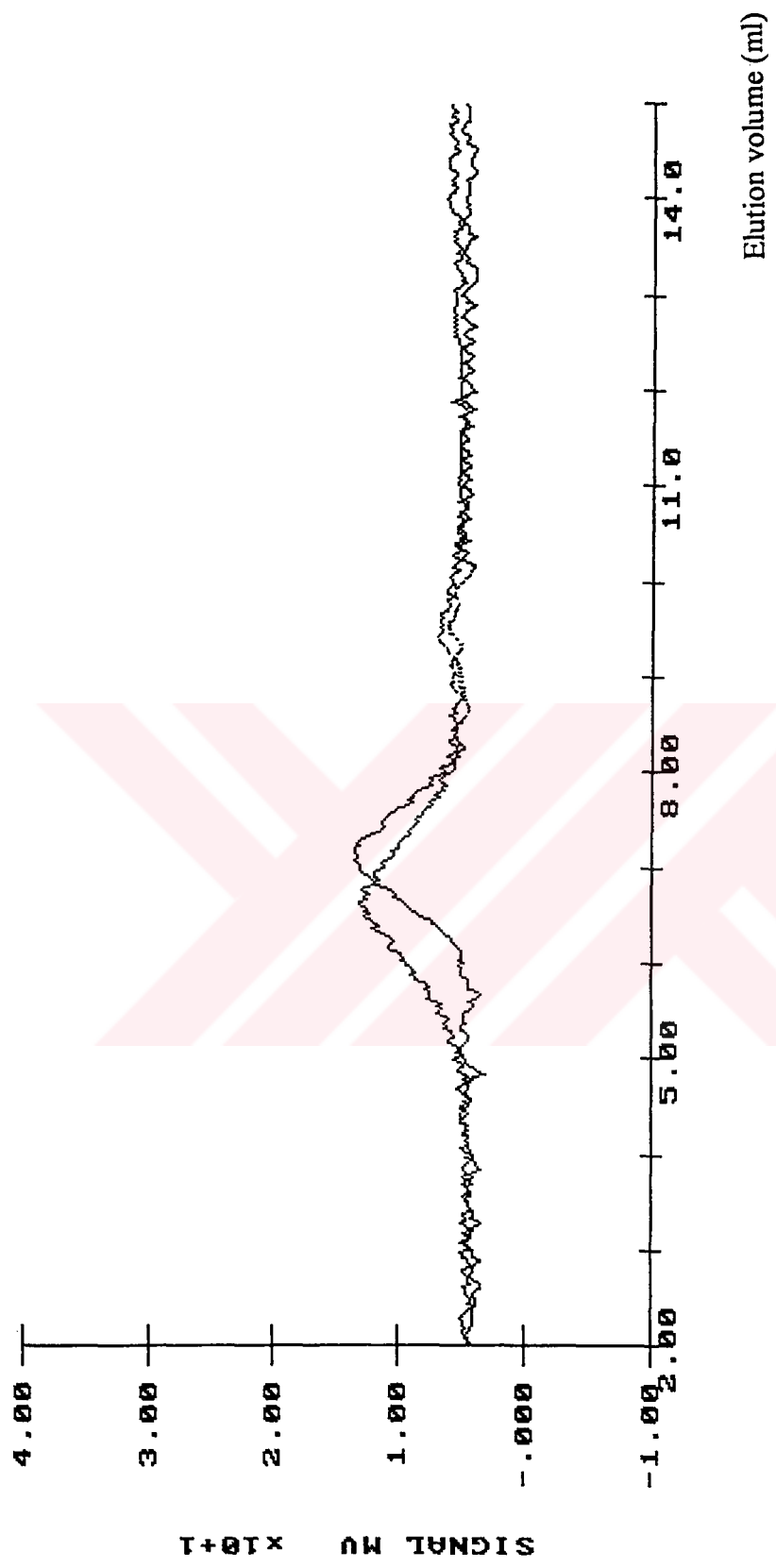
As can be seen from Figure i.v. there is no contamination of the corresponding homopolymer at high elution volume.

Both spectral and GPC analysis clearly indicates the formation of block copolymer.





Scheme iii.: The $^1\text{H-NMR}$ spectra of a typical block copolymer.



Scheme iv. : The GPC results of a homopolymer and a block copolymer.

Son yıllarda, özellikle kaplama sanayinde fotopolimerizasyon yönteminin kullanımını artmaktadır. Bunun sebepleri, ilgili yöntemin ısısal polimerizasyonuna oranla daha az enerji gerektirmesi, ısıtma-soğutma düzeneklere ihtiyaç duymaması, dolayısıyla daha ucuza üretim yapılabilmesinin yanısıra çalışana ve çevreye daha az zarar vermesi, ve de ürünlerde gaz çıkışı nedeniyle kabarcıkların görülmemesi, yani ürünün daha kusursuz olmasıdır.

Kaplama sanayinde kullanılan fotobaşlatıcıların hem UV-sertleştirici temiz kaplamalarda, hem de beyaz pigmentli kaplamalarında kullanılabilmesi istenmektedir. Bu nedenden ötürü kaplama sektörü, değişik kalınlıklarda ve renkli pigmentli kaplamalarda veya UV-sertleştirilmiş temiz kaplamalarda kullanılacak fotobaşlatıcılarının geliştirilmesi için çaba sarf etmektedir.

Bu çalışmada incelenen fotobaşlatıcı, dolgu maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılan titanyumdioksit'in ışığı absorblamadığı dalga boyunda absorpsiyon göstermektedir. Ayrıca ilgili fotobaşlatıcının titandioksit ile beraber kullanılması halinde elde edilen ürün, zamanla göze rahatsızlık verebilecek belirgin bir şekilde sararmamaktadır. Bütün bu iyi özellikler de onu aranan bir fotobaşlatıcı yapmaktadır.

BÖLÜM 2.

TEORİK BİLGİLER

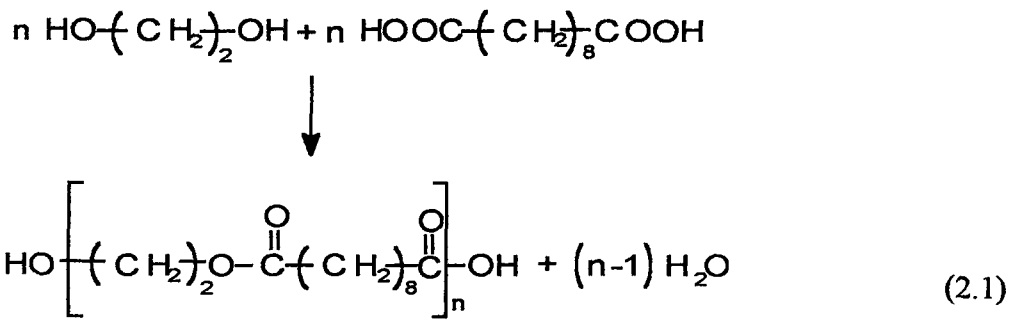
2.1. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerizasyon yöntemleri iki ana başlık altında toplanabilir:

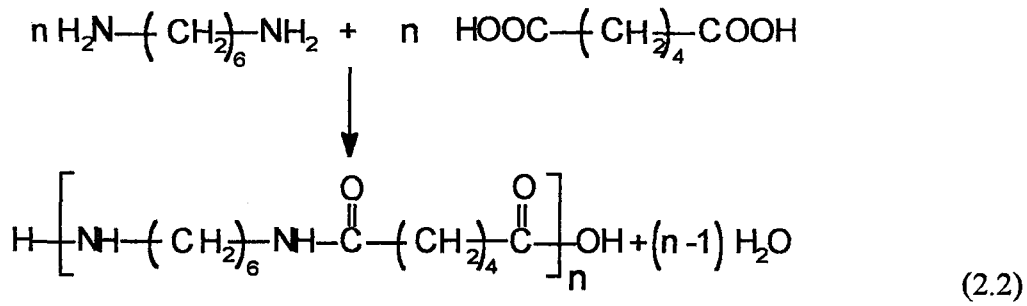
- 1) Aşamalı (Kondenzasyon) polimerizasyon
- 2) Katılma polimerizasyonu

2.1.1. Aşamalı Polimerizasyon

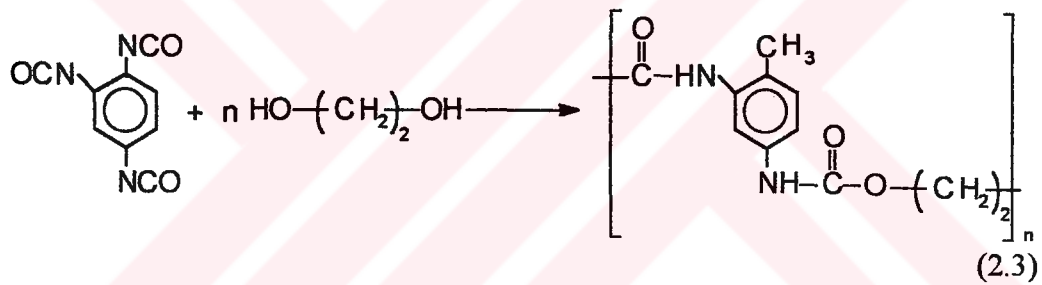
Aşamalı polimerizasyon, kondenzasyon polimerizasyonu adı ile de bilinir. Bunun nedeni ise, polimerizasyonun aynen bir kondenzasyon reaksiyonu gibi yürümesine dayanır. Bu polimerizasyonda benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerler genellikle küçük bir molekülü açığa çıkararak birleşir ve oligomerleri oluştur. Bu oligomerler de ya monomerlerle, ya da diğer oligomerlerle birleşerek polimerleri meydana getirirler. Monomerlerin sahip olduğu fonksiyonel gruplardan bazıları $-OH$, $-COOH$ ve $-NH_2$ 'dir. Bu fonksiyonel gruplardan en az iki tanesini taşıyan monomerler, esterleşme veya amidleşme gibi reaksiyonlar verirler. Bu reaksiyonlarda aşamalı polimer oluşumunun yanı sıra genellikle H_2O , N_2 , CO_2 ve NH_3 gibi küçük moleküller açığa çıkar [1,2].



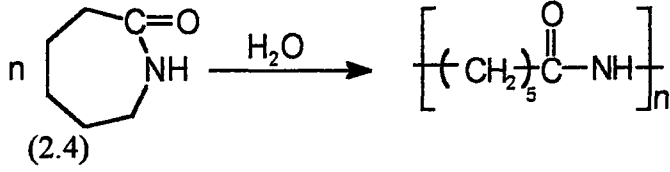
b) Doğrusal poliamid oluşumu:



c) Poliüretan oluşumu :



d) Kaprolaktam halka oluşumu üzerinden Naylon,6 oluşumu [3]:

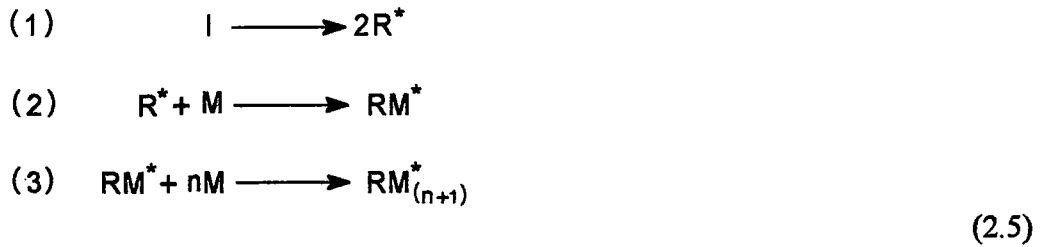


2.1.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyondaki monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bu polimerizasyonda, stiren, etilen, vinilklorür gibi dien veya doymamış bağlar içeren monomerler kullanılır.

Zincir polimerizasyonu, serbest radikaller, anyonik veya katyonik sistemler üzerinden yürüyebilir. Tüm bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa bir sürede (0,1 sn gibi) yüksek molekül ağırlığına (10^5 - 10^7 gibi) ulaşabilmesidir.

Katılma polimerizasyonunun mekanizması aşağıda verilmiştir (2.5).



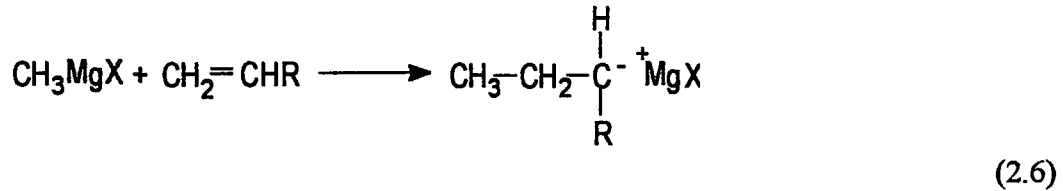
Burada I başlatıcıyı, R^* aktif merkezi ve M monomeri gösterir. Ucunda aktif bir merkezi bulunan polimer zinciri ise $\text{RM}_{(n+1)}^*$ ile gösterilmiştir. Polimerizasyon,

ortamında bulunan diğerk aktif merkezler ile, şartlara göre değişik oranlarda sonlanır [4].

Başlatıcı sistemler, anyonik, katyonik ve serbest radikal olmak üzere üç grupta toplanır. Bu sistemleri belirleyen, monomere bağlı olan süstitüe gruplarıdır. Bu gruplardan $-CN$, $-COOR$ ve $CONH_2$ monomerde bulunan çift bağının elektron yoğunluğunu azalttırdıklarından dolayı, monomerin anyonik polimerleşmeye eğilimli olmasına neden olurlar. Alkenil, alkoksi ve fenil gibi elektron verici süstitüentler ise, bağlı oldukları monomerin katyonik polimerizasyonuna eğimli olmasına neden olurlar, çünkü bunlar monomerde bulunan çift bağının nükleofilitesini artırır. Bundan başka $-X$, $-COOR$, $-CN$ gibi gruplar monomerin serbest radikal halini kararlı kıldıklarından ötürü radikal polimerizasyona eğimlidirler.

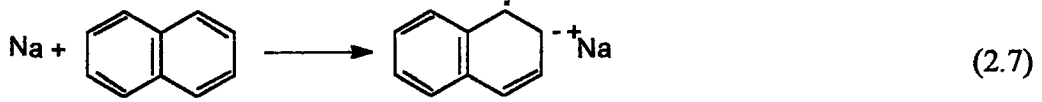
2.1.2.1. Anyonik Polimerizasyon

Stiren, metil metakrilat, vinilklorür ve akrilonitril gibi kuvvetli elektronegatif grupları içeren monomerler anyonik polimerizasyon verebilir. Başlatıcı seçimini, monomerde bulunan süstitüe gruplarının elektron çekme yeteneği belirler. Monomer kuvvetli elektron çekici gruplar taşırsa, $RMgX$ gibi zayıf bir başlatıcı kullanılır [3.b].

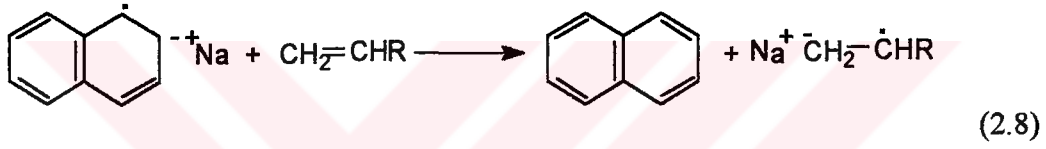


Bu tür reaksiyonlar protik ortamda gerçekleşir. Ortam aprotik ise, “yaşayan polimerler” şeklinde adlandırılan polimerler elde edilir. Yaşayan polimerler, ortamdaki monomerler bittiği halde sonlanmazlar, tersine, ortama tekrar

monomer ilave edildiğinde polimerizasyona devam ederler. Bu tür yaşayan polimerlerinin en büyük avantajı, moleküler ağırlık dağılımının 1'e çok yakın veya eşit olmasıdır. Yani bu polimerizasyon sonucu elde edilebilen polimerlerin içerdiği tekrarlanan ünite sayısı, molekül ağırlıkları ve uzunlukları birbirine eşittir. Başlatıcı olarak sodyum ve naftalen birlikte kullanılabilir (2.7).



Bu başlatıcı monomer ile tepkimeye girerek başlama aşamasını tamamlar (2.8).



Büyüyen zincir, ortama su veya karbondioksit gibi bir sonlandırıcının ilave edilmesiyle durdurulur.

Yaşayan polimerizasyondan faydalanarak düzenli kopolimerler , zincir sonunda belli işlevsel grup içeren polimerler ve dallı (graft) kopolimerler elde edilebilir.

2.1.2.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerleşmede üç tür başlatıcı kullanılır.

a) Klasik mineral asitleri: HCl, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄ ve Cl₃CCOOH bu gruba girer.

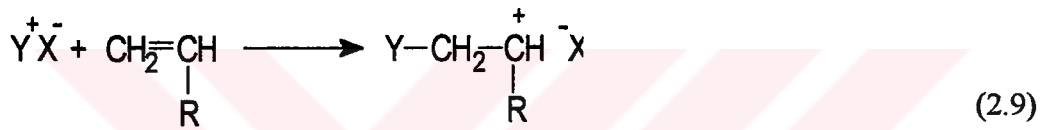
b) Lewis asitleri ve Friedel Craft'ın katalizörleri: Bu sınıfa AlCl₃, BF₃, TiCl₄, SnCl₄, R₃Al ve PF₅ girer.

c) Kararlı karbenyum tuzları: $(C_7H_7)^+ PF_6^-$ ve $(C_6H_5)_3C^+ SnCl_6^-$ bu grubun üyesidirler.

Polimerizasyonun ilerleme (çoğalma) hız sabiti ve mekanizması, monomerin yapısına (rezonans, sterik ve polar etkilerine), karşı iyon türüne, çözücüye (polarlığa ve hidrojen bağı verebilme yeteneğine) ve sıcaklığa bağlıdır.

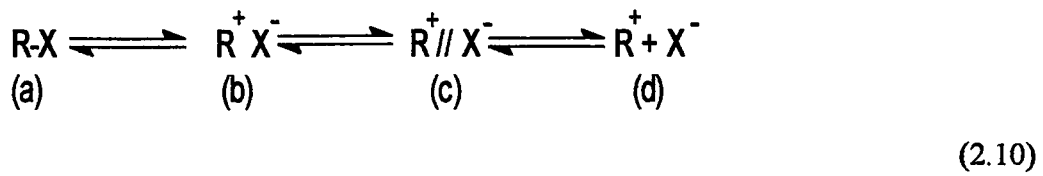
Katyonik polimerizasyonun mekanizması başlama, ilerleme ve sonlanma basamakları içerir.

i) Başlama basamağı:



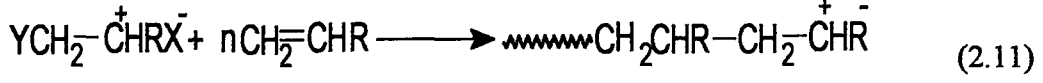
Buradaki Y, kuvvetli bir elektrofil, X ise zayıf bir nükleofil göstermektedir. Bu elektrofil ve nükleofil'den meydana gelen başlatıcı, bir monomer ile etkileşerek katyonik polimerizasyonu başlatır.

Başlama basamağında oluşan karbenyum iyonu, katyonik polimerizasyon ortamında değişik yapılarda bulunabilir (2.10):



- Kovalent bağı yapısında
- İyon çifti şeklinde
- Çözücü ile ayrılmış iyon çifti halinde, veya
- Ortamda serbest iyon halinde.

ii) İlerleme basamağı:



Monomerler, başlama basamağında oluşan aktif zincir taşıyıcı merkeze birer birer bağlanarak zincirin büyümesini gerçekleştirir.

iii) Sonlanma basamağı:

Polimerizasyonun sonlanması, birleşme, bölüşme ve transfer reaksiyonları şeklinde gerçekleşir [3].

2.1.2.3. Serbest Radikal Polimerizasyon

Bu tür polimerizasyonlar radikalik mekanizma üzerinden yürürler. Polimerizasyondaki radikaller, etkin bir başlatıcının ısısal, fotokimyasal veya radyasyon ile kovalent bağlarının homolitik olarak parçalanması sonucunda oluşturulur [5,6]. Oluşan bu radikallerin aktiviteleri, monomerlerin sahip oldukları aktivitelerinden daha yüksek olduklarından dolayı monomerler ile tepkimeye girerek aktif bir merkez üreterek zincir reaksiyonunu başlatırlar [3].

Serbest radikal polimerizasyonu üç ayrı aşamadan oluşur [7]:

- a) Başlama aşaması
- b) İlerleme aşaması
- c) Sonlanma aşaması

a) Başlama aşaması:

Başlama aşaması iki ayrı reaksiyondan oluşur. İlk reaksiyonda başlatıcı (I), homolitik olarak parçalanarak bir çift serbest radikali ($R\cdot$) verir (2.12).



Burada dikkat edilmesi gereken bir nokta, başlatıcının etkisinin çok ender olarak %100'e ulaşmasıdır. Bunun nedeni ise, kafes etkisi olarak bilinen ve başlatıcının uğramış olduğu homolitik parçalaması sonunda oluşan serbest radikallerin daha birbirinden uzaklaşmadan birbiriyle tekrar birleşmeleridir [8,9]. Başlama basamağının ikinci reaksiyonunda ise serbest radikal, sahip olduğu çiftleşmemiş elektron yapısı nedeniyle çift bağı taşıyan vinil tipindeki monomere katılarak bir aktif merkezi meydana getirir (2.13).



b) İlerleme aşaması:

İlerleme aşamasında M ile gösterilen monomerlerin, $RM_1\cdot$ ile gösterilen aktif merkeze teker teker katılmasıyla polimerler ortaya çıkar (2.14).

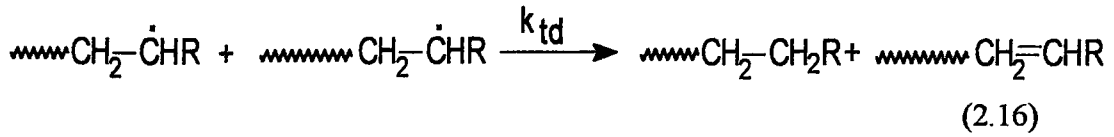


c) Sonlanma aşaması:

Sonlanma aşamasının değişik şekilleri vardır. Bunlardan bir tanesi “Birleşme ile sonlanma”dır (2.15):



Diğer bir sonlanma şekli de orantısız sonlanmadır (2.16):



Bu tür sonlanma ile polimerlerden bir tanesi çift bağa sahip olurken, diğeri bir protonu kopararak tek bağa sahip olur.

Üçüncü bir sonlanma türünü zincir transfer reaksiyonları oluşturur. Bu tür bir sonlanma için genellikle merkaptan'lardan (RSH) faydalanılır (2.17)



Oluşan aktif merkez (RS[·]) ise başka bir monomer ile reaksiyona girip yeni bir zincirin oluşmasını sağlar [6].

Transfer reaksiyonları merkaptanlar gibi transfer reaktanlar ile sınırlı değildir. Başka monomerlere, polimer zincirlerine, başlatıcıya, çözücüye ve safsızlıklara da transfer reaksiyonlar gerçekleşebilir [7].

Çabuklukla bir polimerin serbest radikaller ile başlatılması için başlatıcıların polimerin dekompozisyonunu gerçekleştirebilecek kadar kararlı olmalıdırlar, aksi takdirde başlatıcı monomerler ile reaksiyona girecek zamanı bulamazlar.

Genellikle monomerler, başlatıcıların oluşturdukları serbest radikaller ile çabuk reaksiyon verir ve polimerizasyon işlemini başlatırlar. Yine de bazı durumlarda, büyüyen zincirler, bir başlatıcı molekülüne atak ederek polimerizasyonu sonlandırabilir. Böylece polimerlerin molekül ağırlığı düşer.

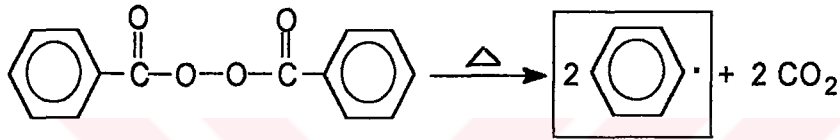
Başlatıcının oluşturduğu serbest radikaller, polimerizasyonu başlatabilecek etkiye sahip olmalıdır. Bazı radikaller, monomerlerin çift bağlarına katılacaklarına, bir molekülden hidrojen koparırlar (örneğin dialkilperoksit veya peresterler bunu tercih ederler). Böyle bir hidrojenin koparılması ise graft polimerizasyonuna yol açabilir [6].



2.1.2.3.2. Serbest Radikal Oluşum Yöntemleri

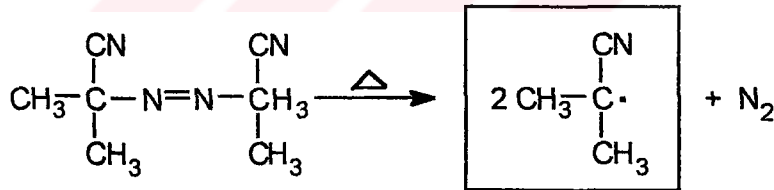
2.1.2.3.2.1. Başlatıcının Isısal Bozunumu

Bu yöntem organik peroksitlere, hidroperoksitlere, azo ile diazo bileşiklerine uygulanır. Örneğin benzoilperoksit (BPO) ısıtıldığı zaman iki tane fenil radikalinin yanısıra karbondioksit gazı açığa çıkar (2.18).



(2.18)

İkinci örnek olarak, kararsız azo grubu içeren bileşiklerden kısaca AIBN olarak da bilinen 2,2'-azo (bis izobutironitril)'in ısısal bozunması verilebilir [4].



(2.19)

2.1.2.3.2.2. Redoks Reaksiyonlar

Redoks reaksiyonları, özellikle emülsiyon polimerizasyonunu uygulayan sanayi sektöründe önemli bir yer kapsar. Örneğin sentetik kauçuk üretiminde. Çünkü bu işlem

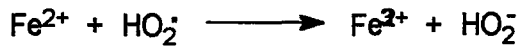
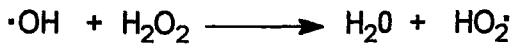
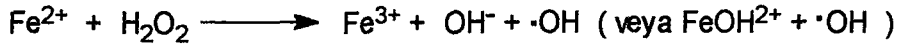
düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir. Redoks polimerizasyonu ile radikalleri oluşturabilmek için gerekli olan aktivasyon enerjisi 40 kJ/mol'dur. Oysa ısısal polimerizasyonda bu miktar 130 kJ/mol'u bulur.

Redoks reaksiyonunun başlama aşamasında polimerizasyonu başlatabilecek aktiviteye sahip bir tek serbest radikal oluşur. Genellikle elektron transferi iki ayrı molekül arasında gerçekleşmesine karşın, bazen aynı molekülün içinde de gerçekleşebilir.

Geçiş metal türevlerinin kullanılması durumunda elektron transfer basamağında bir radikal oluşurken, metalin yükseltgenme fazı değişir. Geçiş metali içermeyen sistemlerde ise hem yükseltgenme hem de indirgenme bileşenleri (komponenteler) bir çift radikali oluştururlar.

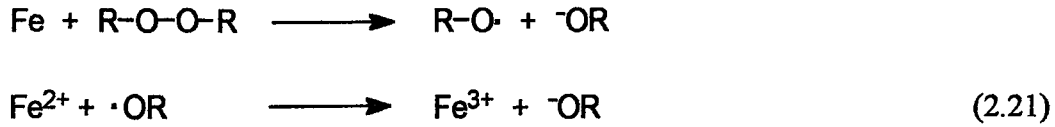
Redoks sistemler su ve organik sıvılarındaki çözünürlüklerine göre üç grupta toplanır:

a) Sulu geçiş metalli redoks başlatıcılar: Şu anda geçerli olarak kabul edilen mekanizması Şema 2.20'de gösterilmiştir. Burada görülen reaksiyonlarda önce hidroksit radikaller oluşur. Bu radikaller vinil tipi monomerler ile reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatır.

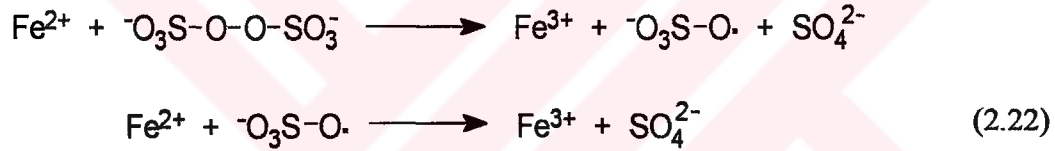


(2.20)

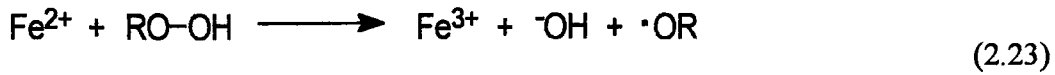
Peroksi bileşikleri demir iyonlardan başka Ti^{+3} , Ag^+ ve Cu^+ indirgeyebilir. Aşağıda bir organik diperoksit'in vermiş olduğu bir primer reaksiyonuna yer verilmiştir (2.21). Eğer ortamda radikal ile reaksiyon verebilen bir monomer yok ise (2.21)'de yer alan ikinci reaksiyon gerçekleşir.



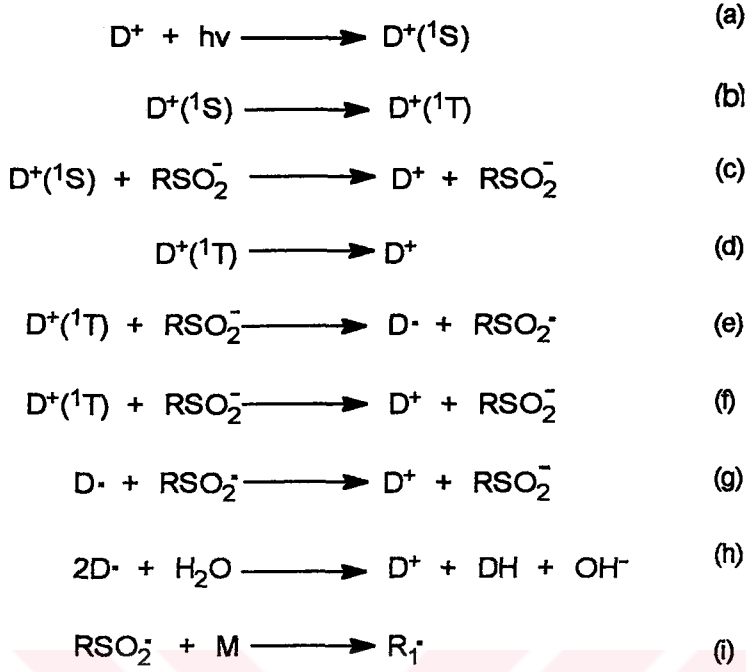
Persülfatlar da benzer şekilde reaksiyon verir (2.22):



Hidrojenperoksitler de aşağıdaki reaksiyonu verir (2.23):



b) Geçiş metaller içermeyen sulu redoks başlatıcılar: Düşük indirgeyici reaktanlar ve oksijen varlığında birçok boyar maddeler serbest radikal fotopolimerizasyonlarını başlatır. Bu tür fotobaşlatıcılarının mekanizması aşağıda gösterilmiştir (2.24).



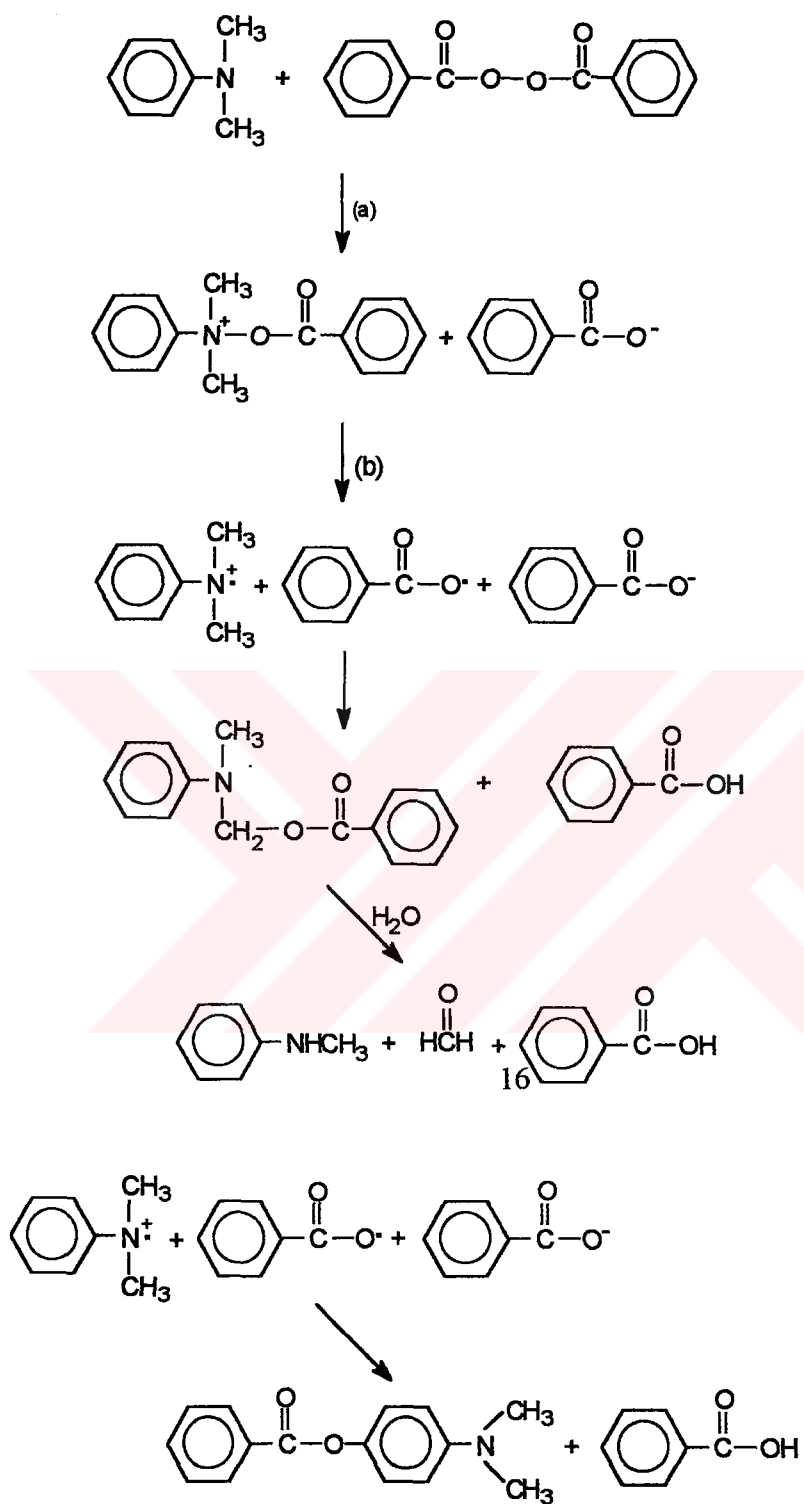
(2.24)

Bu sistem, baryum akrilat veya akrilamit'in bir fotoredoks başlatıcı (fenotiazoyu boyalar) ve benzensülfonat iyonlarını içerir. Sistemde yer alan basamaklar, sırasıyla foton absorpsiyonunun neden olduğu boyar molekülünün birinci uyarılmış singlet'e geçişi, (a) oradan uyarılmış triplet'e geçişi (b) şeklindedir. Uyarılmış singlet veya uyarılmış triplet sülfonat ile deaktif hale geçebilir (c ve f). Sülfonatu yükseltgemeyen singlet redoksu artırır ve sülfonat radikallerini oluşturur (e). Bu radikaller birçok bozunma reaksiyonuna girebilir (g ve h) veya polimerizasyonunu başlatabilir (i).

c) Susuz redoks başlatıcılar: Bunlar kendi içlerinde ikiye ayrılırlar.

i) Peroksit tersiyer amin sistemler: Bu sınıfın en önemli temsilcisi organik peroksitin tersiyer amin ile yaptığı interaksyondur. Aşağıda dibenzoil peroksitin, dimetilanilin ile verdikleri reaksiyonları görülüyor (2.25).

16



(2.25)

İlk oluşan kuvarterne tuzu (a), bozunarak benzoiloksi radikalleri oluşturur (b). Oluşan bu radikaller polimerizasyonu başlatır.

ii) Geçiş metal kompleks bazlı başlatıcılar: Bu başlatma sisteminin geçiş metal kompleksleri hekzaaril'ler, izosiyanür'ler, trifenilfosfin'ler ve trifenil fosfit'lerdir. Bu kompleksler tek başlarına polimerizasyon başlatamadığı için ko-başlatıcılara ihtiyaç duyarlar. Bu ko-başlatıcılar ya halojenür ya da elektron çeken gruplara sahip asetilen veya süstitüe asetilenlerdir [10].

2.1.2.3.2.3. Fotokimyasal Reaksiyonlar

Bu konu ile ilgili ayrıntılı bilgi ilerdeki konularda yer verilmiştir.

2.2. Blok Kopolimerler

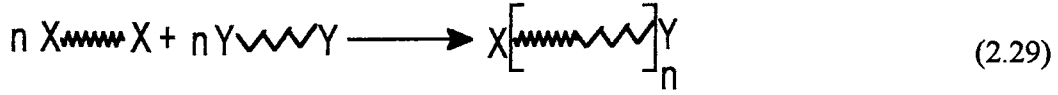
İki veya daha fazla uygun monomer seçilerek serbest radikal veya iyonik başlatıcılardan uygun bir tanesini kullanmak suretiyle bir kopolimer sentez edilebilir. Kopolimerleri iki ayrı sınıfta toplayabiliriz: gelişigüzel kopolimerler ve blok, segmentli ile graft kopolimerler.

2.2.1. Gelişigüzel Kopolimerler

İki veya ikiden fazla monomer türünün aynı ortamda iken polimerizasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilir. Ele geçen polimerin yapısındaki monomerlerin nasıl

2.3.1. Aşamalı (Kondenzasyon) Kopolimerizasyonu

Aşamalı kopolimerizasyondan elde edilen polimerler $(A-B)_n$ veya A-B-A yapısına sahip olurlar. Bu tür kopolimerizasyonda poliester, poliamid, polikarbonat ve poliüretan gibi polaritesi yüksek, çözünürlüğü düşük olan polimerik zincirler kullanılır. Bu zincirler aşamalı polimerizasyon ile birbirine eklenir (z5). Bu eklenme sırasında genellikle küçük moleküller açığa çıkarlar.



2.3.2. Katılma Kopolimerizasyonu

2.3.2.1. Anyonik Kopolimerizasyonu

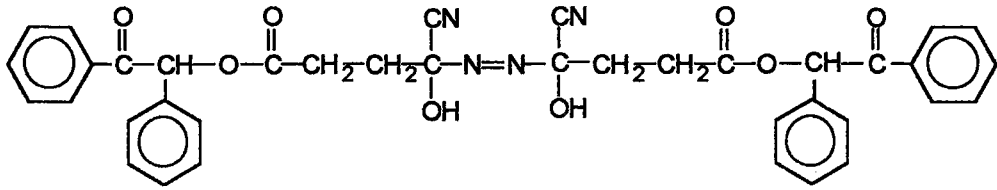
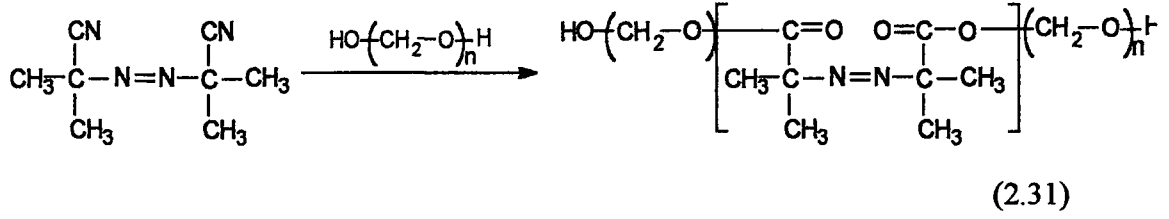
Buradaki polimerizasyon ile rastgele aşı ve blok kopolimerler elde edilir. Blok kopolimerlerin hazırlanmasında özellikle aprotik ortamda elde edilen “yaşayan polimerler” kullanılır. Çünkü ortamdaki monomeri tükenen bir yaşayan polimer sonlanmaz; ortama farklı bir monomerin ilave edilmesi ile kendiliğinden kopolimer oluşturur. Bu işlem ile, ortama eklenen uygun monomere bağlı olarak değişik blok kopolimerler sentez edilebilir. Bu yöntemin önemli bir diğer üstünlüğü de, her blok kopolimerinde bulunan polimer segmentinin uzunluğunun kontrol edilebilmesidir.

2.3.2.3.1. Radikal Kopolimerizasyon Yöntemleri

2.3.2.3.1.1. Polimerik ve Çokfonksiyonlu (Multifonksiyonel) Başlatıcının Kullanımı

Çokfonksiyonlu başlatıcılar, tek molekülde iki veya ikiden fazla radikal oluşturabilen fonksiyonel gruplar taşıyan başlatıcılardır. Bu başlatıcılar polimerizasyonu başlatma yeteneğine sahip uç grup içeren polimerlerin sentezlenmesinde kullanılır. Buradan oluşan polimerler, blok veya graft kopolimerlerin üretiminde kullanılır. Genellikle bu tür başlatıcılar, yapılarında di- ve tri- azo veya peroksi grupları taşır.

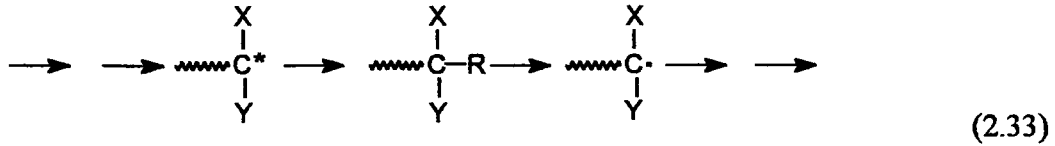
Multifonksiyonel başlatıcıların blok kopolimerlerinin hazırlanmasındaki başarı oranı, radikal oluşumunun mekanizmasına ve kinetiğine bağlıdır [11]. Aşağıda ilgili bazı örneklere yer verilmiştir (2.31; 2.32):



(2.32)

2.3.2.3.1.2. Dönüşüm (Transformasyon) Reaksiyonları

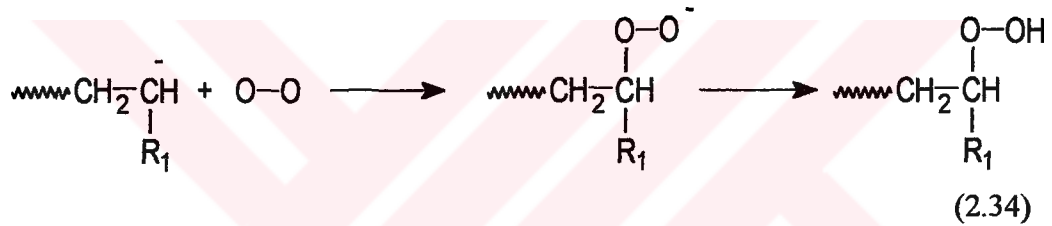
Blok ve grafit kopolimerlerin sentezi, dönüşüm olarak adlandırılan ve polimerizasyon reaksiyon mekanizmasını değiştirerek ilerlemesini sağlar (2.31). Bu radikal polimerizasyonuna anyonik, kationik, Ziegler-Natta ve grup transferlerin yanısıra radikalden iyonik polimerizasyonları da gerçekleşebilir.



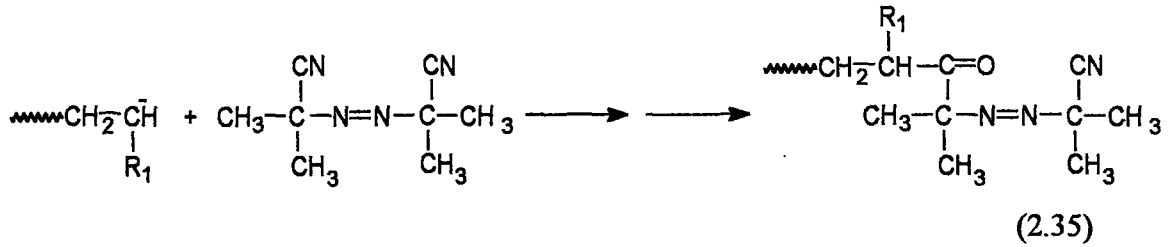
Sonlandırma mekanizması, oluşan blok kopolimerlerinin biçimlenmesinde önemli bir rol oynar. Standart polimerizasyon şartları altında çalışıldığında ya AB ya da

ABA blok kopolimerler, sonlanma reaksiyonunun birleşme veya bölüşme şeklinde gerçekleşmesine bağlı olarak sentezlenirler.

Bu yöntemi içeren ilk örneklerden biri de (2.34), yaşayan anyonik polimerizasyonu üzerinden oluşturulan anyonun moleküler oksijen ile reaksiyona sokularak polimerik hidroperoksit meydana getirildiği reaksiyondur. Bu polimerik hidroperoksit ya ısısal ya da redoks reaksiyonu ve ikinci bir monomerin katılması ile blok kopolimer verebilecek şekilde bozunur. Ancak O-O bağının zayıf bir bağ olmasından dolayı oldukça etkili birer transfer reaktan olarak da davranabilirler.

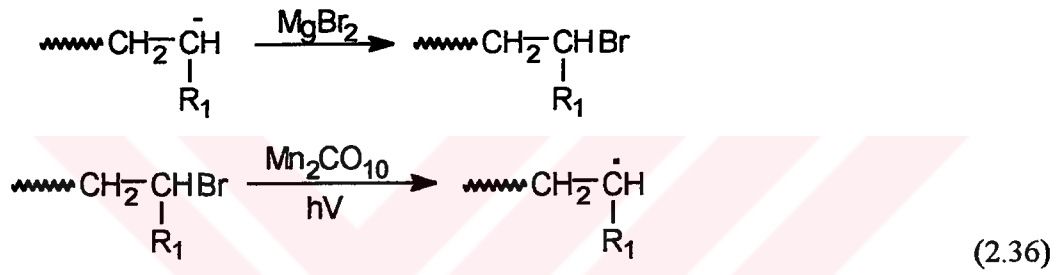


Polimerik anyonların, uygun azo-bileşikler veya peroksitler ile polimerik başlatıcı oluşturmaları anyon-radikal dönüşümünün başka bir örneği teşkil eder. Yine de polimerik azo- ve peroksi-bileşikleri, zayıf radikal oluşturma etkileri nedeniyle blok sentezinde sınırlı olarak kullanılır.

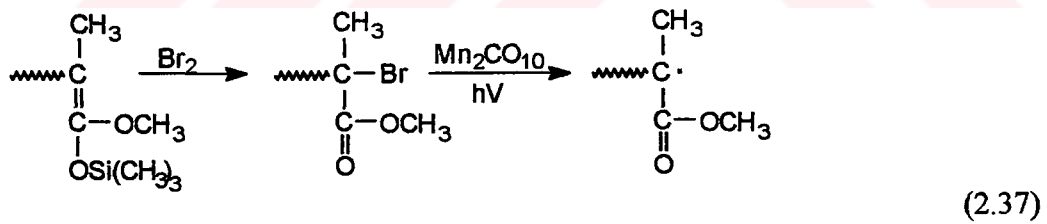


ABA triblok kopolimerlerin sentezinde telechelic bisiyol'a ihtiyaç duyulur. Bu telechelic bisiyol, farklı bir ikifonksiyonel başlatıcı ile başlatılan anyonik polimerizasyonu sonlandırmak için kullanılır.

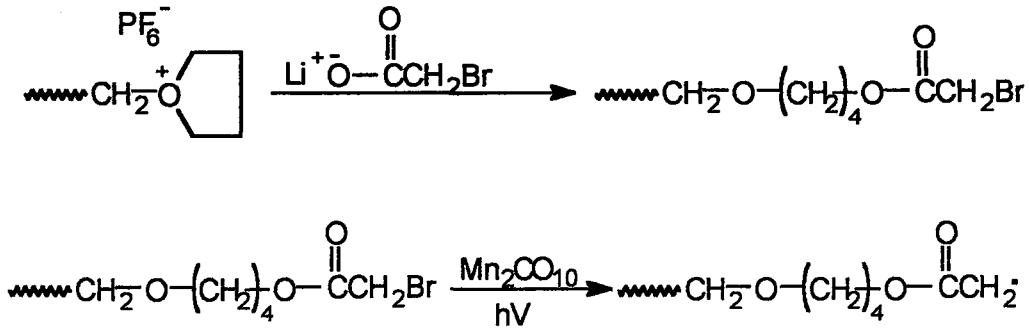
Bamford, Eastmond ve arkadaşları metal kompleks-polimerik halojenür redoks sistemlerini kullanarak blok ve graft kopolimerizasyonu gerçekleştirdiler. Polimerik halojenürler, radikal ve anyonik polimerizasyonu (2.36),



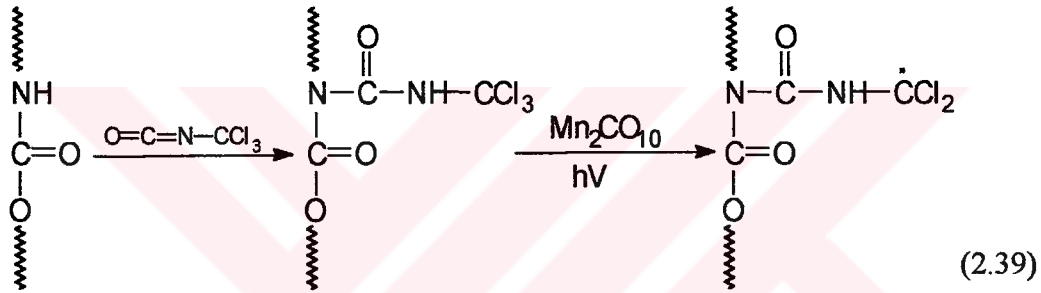
grup transfer polimerizasyonu (2.37),



katyonik polimerizasyonu (2.38)



ve karboksilli asit, hidroksi, amino veya eter-üretan gruplarının haloizosiyanür ile fonksiyonizasyonu (2.39) üzerinden sentezlenebilir [11].



Makrobaşlatıcıların bazı önemli avantajları vardır:

- Fotoaktif grubun zincirinin içinde yer alması.
- Sağlığa daha az zararlı olmaları.

Makrobaşlatıcıların bazı dezavantajları da vardır:

- Küçük başlatıcılar ile kıyaslandıklarında daha az etkin oldukları görülür.
- Zincirlerde yer alan kromofor grup ışıktan etkilenebilir.
- Monomer ortamındaki çözünürlüğü düşüktür.

2.4. Fotokimya

Polimerler ışığı absorbladıkları zaman, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklik gösterebilir. Birçok ticari plastik, oksijen varlığında UV-ışığı altında kaldığında renksizleşir ve mekanik kuvvetini yitirir. Işık altında kalan plastiklerin kullanım alanı, fotoyükseltgenme ve fotobozunmaya uğradığından, sınırlıdır. Bununla birlikte bu durumun bir faydası vardır: atıkları daha kolay yok olur. Bu sebepten dolayı, özellikle paketlenme malzemeleri için üretilen plastikler, kolay parçalanabilecek şekilde geliştirildi. Diğer bazı uygulama alanlarında (otomotif sektörü, solar enerji panel imalatı,... gibi) ise fotobozunma olayının gerçekleşmemesi istenir. Bu nedenle fotostabilizatörlere ihtiyaç duyulur.

Işığın polimerler üzerindeki etkisi, özel teknik uygulamalarında önemli bir rol oynar. Fotopolimerizasyon üzerinden elde edilen çapraz-bağlı polimerler kalıcı kaplamalarda ve lityografide (taş basma) kullanılır. UV-sertleştirici (UV-curing) reçinelere dayanan çözünmeyen bağlar, özellikle devlet işlerinde kullanılır. Fotokopi'nin arkasında yatan temel prensip fotoiletkenliktir. Semi-iletken polimerlerin fotovoltaj etkisi, güneş ışığından elektrik üretmek için kullanılan solar pillerinin geliştirilebilmesi için incelenmektedir. Bütün bu uygulama alanları, polimerlerin fotokimyası ve fotofiziği hakkında derin bir bilgi birikimini gerektirir.

2.4.1. Fotokimyanın Genel Prensipleri

Fotokimyanın temel prensibi, hem küçük moleküller hem de polimerler için birbirine benzerdir. Grotthus-Draper kanunu, fotokimyasal bir reaksiyonunun

oluşabilmesi için ışığın bir fotonu absorbe etmiş olmasını şart koşar. Bu, ışık geçiren ticari plastiklerinin içerdikleri safsızlıkların, ışığı absorbe etmeleri sonucunda da fotobozunmaya uğrayabilecekleri anlamına gelir.

Işığın absorpsiyonu Lambert-Beer kanununda tanımlanmıştır:

$$A = -\log T/100 = \epsilon \cdot l \cdot c$$

Buradaki A, numunenin absorbansı; T % transmisyonu; ϵ molar ekstinksiyon katsayısı; l ışığın numune içerisinde almış olduğu yolu ve c, kromoforun (ışık absorplayan fonksiyonel grup) derişimini gösterir.

Kromoforların ekstinksiyon katsayıları yasak geçiş için $\epsilon < 100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, tamamen serbest geçişi için $\epsilon \geq 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ şeklindedir. Tablo 2.1'de bazı polimerlere ait maksimum absorpsiyonları ve ilgili molar ekstinksiyon katsayıları verilmiştir. Hidrokarbon polimerlerinin iskelet yapılarındaki δ bağları solar UV'yi absorblayacak uzunluktaki dalga boyuna sahip değildir. Bu tür polimerlerin içerdikleri C=O, ROOH ve aromatik grupları gibi kromofor gruplarının solar UV aralığındaki absorpsiyonunu artırırlar [12].

Tablo 2.1: Bazı polimerlerin maksimum absorbanans dalga boyları ve ekstinksiyon katsayıları.

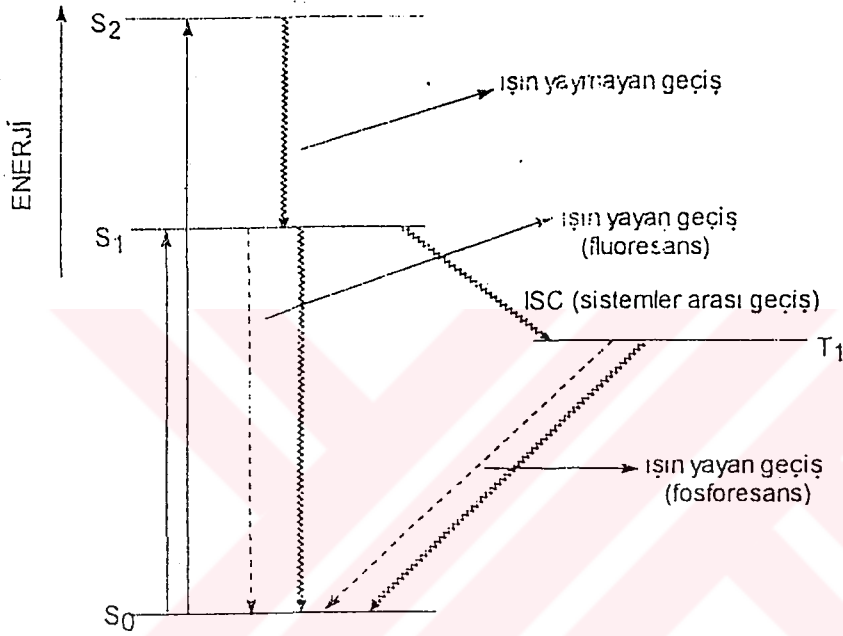
Polimer	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)
Polietilen	140	170
Poli(metil metakrilat)	214	18
Poli(metil vinil keton)	290	175
Polistiren	269	222

2.4.2. Uyarılmış Halinin Özellikleri

Polimerlerde bulunan tipik bir kromofor grubu olan ketonun enerji seviyesi (Jablonski) diyagramını Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Moleküller arası birçok işlemde fotonun floresans veya fosforesans olarak re-emisyonu, temel hale ışımasız dönüşü ve bir uyarılmış halden diğerine geçişini içeren fotokimyasal reaksiyonlar gösterir.

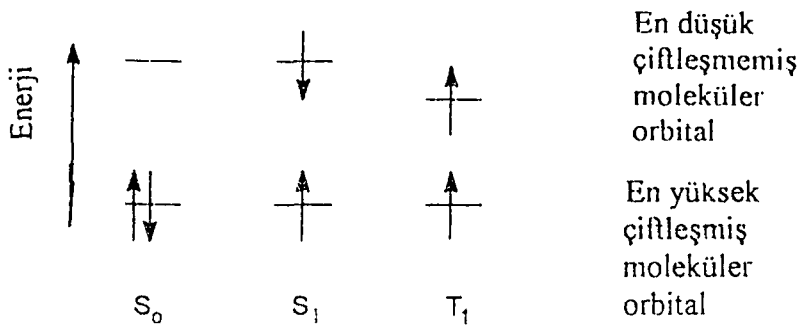
Hemen hemen bütün organik bileşiklerin temel haldeki bütün elektron spin'leri çiftleşmiştir. Bir fotonun absorpsiyonu, singlet haldeki (S_0) bir elektronun daha

yüksek enerjili hale ($S_1, S_2, S_3, \dots S_n$) geçmesine neden olur. Elektronikçe uyarılmış molekülün spin halindeki değişikliğine sistemlerarası geçişe (intersystem crossing, i.s.c.) adı verilir. Burada molekülün uyarılmış olan çiftleşmemiş spini triplet hale ($T_1, T_2, T_3, \dots T_n$) geçer.



Şekil 2.1. : Jablonski Diyagramı

Singlet ve triplet halinin açıklanması için kullanılan bir genel kalıp Şekil 2.1'de verilmiştir :



Şekil 2.2. : Enerji seviye diyagramı

Bir triplet hali daima ilgili singlet halinden daha düşük enerjiye sahiptir.

Singlet hali ışığı emit eder ve temel hale döner. Bu olay 1-500 ns gibi kısa bir zaman aralığında gerçekleşir. Triplet halden gerçekleşen benzer emisyon fosforesans denir. Burada T_1 'den sonra S_0 'ya direkt emisyonunun, elektron spininin değişmesinden dolayı yasak bir geçiştir. Bu nedenle geçiş, floresanstaki geçişe göre daha yavaş gerçekleşir [12].

2.4.3. Fotoreaksiyonlar

Polimer fotokimyası, fotolitografi'den açık hava altında kullanılan plastiklere kadar geniş bir uygulama alanını kapsar. Bu polimer sistemlerinin fotokimyası, küçük moleküllerinin fotokimyasına benzer. Aralarındaki farklılık ise, polimer sistemlerin daha yüksek bir kinetiğe ve daha karışık mekaniğe sahip olmalarından kaynaklanır.

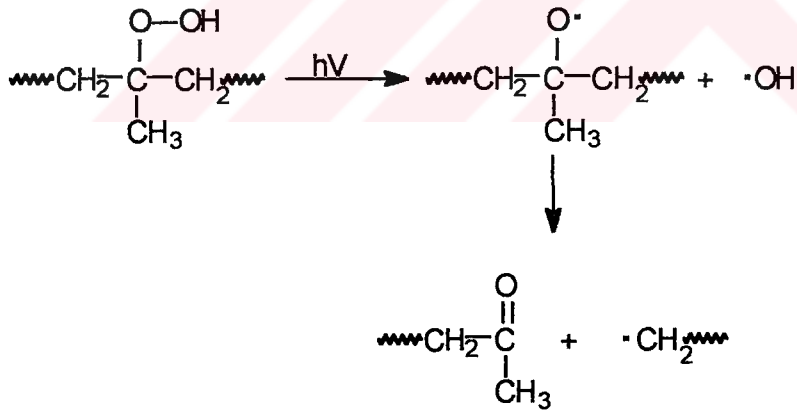
2.4.4. Bağ Kırılma Reaksiyonları

300 nm ışıktaki bulunan bir foton 400 kJ/mol (95,5 kcal/mol)'luk bir enerjiye sahiptir. Bu enerji birçok durumda δ -bağları doğrudan parçalamaya yetecek güçtedir.

Polimer bağları, genellikle homolitik olarak parçalanarak bir çift serbest radikal verir. Zayıf bağlar, güneş ışığının UV komponenti tarafından parçalanırken, kuvvetli bağlar ancak kısa dalga boylu ışınlar tarafından parçalanırlar.

Primer ve sekonder reaksiyonlar arasında da fark vardır. Bir primer fotoreaksiyonu, bir bağın homolizinde olduğu gibi doğrudan uyarılmış haldeyken bir çift serbest radikalini verecek şekilde gerçekleşir. Oluşan bu serbest radikaller, hidrojen abstraksiyonu veya fragmentasyon gibi sekonder ısısal reaksiyonlara katılarak kararlı moleküller oluşturur.

Güneş ışığı ile parçalanabilen bağlar, hipooksitlerin ve peroksitlerin O-O bağını içerirler. Primer fotoreaksiyonunda oluşan radikaller, hidrojen abstraksiyonu ve β -yarılmasını içeren sekonder reaksiyonlara uğrarlar ve tıpkı aşağıdaki polipropilen'de olduğu gibi zincir parçalanmasına uğrarlar (2.42)



(2.42)

2.4.5. Fotopolimerizasyon Mekanizmasının Aşamaları

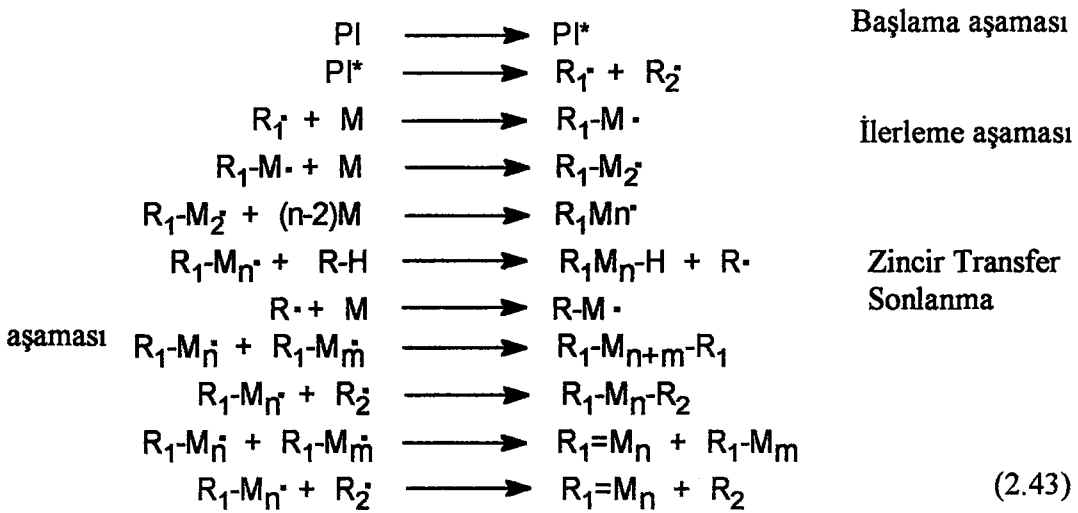
1. Fotobaşlama aşaması: Burada ışığa karşı duyarlı (fotosensitif) bir bileşiğinin veya ışığa karşı duyarlı bir bileşiğe elektronik uyarılma enerjisini aktaran bir sensitizer ışığı absorplar. Böylece bileşiğinin bağı homolitik olarak parçalanır ve monomer ile reaksiyon verebilen bir radikal oluşur.

2. İlerleme aşaması: Bu aşamada monomer birimleri radikalik zincire katılarak polimerin ana iskeletini oluştururlar.

3. Zincir transfer aşaması: Büyüyen zincirin solvent gibi ortamdaki bileşiklerden hidrojen abstraksiyonu ile yeni zincir reaksiyonlarının başlamasını içeren aşamadır.

4. Sonlandırma aşaması: Zincir radikalleri ya birleşme ya da bölüşme yaparak sonlanırlar.

Bu dört aşama aşağıda gösterilmiştir (2.43).



2.4.6. Serbest Radikal Oluşum Yöntemleri

2.4.6.1. Monomerlerin doğrudan aydınlatılması ile radikallerin oluşumu

Bazı monomerler ışığı doğrudan absorblayarak radikal türlerini üretebilir. Birçok vinil bileşiği üzerine yapılan çalışmalar, monomerden radikal oluşturulabildiklerini gösterdi.



Bu parçacıklar, monomer moleküller ile etkileşerek uzun zincirlere dönüşebilirler. UV ile aydınlatıldığında polimerizasyon ve ko-polimerizasyon veren bazı monomerler Tablo 2.2.de verilmiştir .

Tablo 2.2. Bazı fotosensitif monomerler

Fotosensitif monomerler
Allil metakrilat
Stiren
Metil metakrilat
Baryum akrilat
Tetrafloroetilen

Monomerlerin aydınlatarak doğrudan radikal oluşumunun ve absorpsiyon karakterinin yeterli olmamasından dolayı teknik uygulamalarda pek önemli bir alana sahip değildir.

2.4.6.2. Fotobaşlatıcının Kullanımı

Fotobaşlatıcılar, radikal polimerizasyonu için iki gruba ayrılırlar:

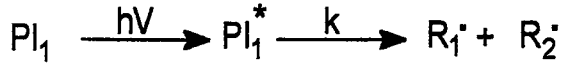
- 1) Molekül içi (intramoleküller) bağ yarılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar (örneğin: asetofenon türevleri).
- 2) Bir hidrojen donor'dan hidrojen abstrakte eden moleküller arası (intermoleküller) fotobaşlatıcılar (örneğin: benzofenon, benzil ve kinon türevleri).

Molekül içi bağ yarılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar I-Tipi Fotobaşlatıcı olarak tanımlanır ve PI_1 ile gösterilir. Bu tür fotobaşlatıcılar unimoleküler bir reaksiyon sonucunda üretilir. Moleküllerarası hidrojen abstraksiyonuna uğrayan fotobaşlatıcılar ise II- Tipi Fotobaşlatıcı olarak tanımlanır ve PI_2 ile gösterilir; çünkü verdikleri reaksiyon bir bimoleküler reaksiyonudur [13].

2.4.7. Fotobaşlatıcılar

2.4.7.1. Unimoleküler Fotobaşlatıcılar

Bu tür başlatıcılar ışığı absorbladıklarında homolitik bağ yarılmasına uğrar. Radikal oluşumuna neden olan fragmentasyon, unimoleküler bir reaksiyondur (2.45).



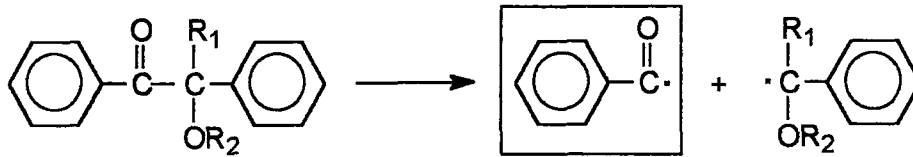
(2.45)

Bu reaksiyonun oluşabilmesi için fotobaşlatıcının dissosiyasyon enerjisi reaktif uyarılmış haldeki uyarılma enerjisinden daha büyük olmalıdır [10].

Bu tür fotobaşlatıcıların yarıma oranları yüksektir. Reaksiyon 2.45'e bakılacak olursa, teorik olarak bu yarıma tipi fotobaşlatıcıların yarıma oranının iki olması beklenir, çünkü iki tane radikal oluşmuştur. Ancak bu oran genellikle daha düşüktür. Bunun nedeni ise, foto-uyarılmış başlatıcının başka deaktivasyon yollarını de takip edebilmesinden kaynaklanır. Bu deaktivasyon yolları, floresans veya ışımasız bir şekilde temel enerji seviyesine geri dönüşü ve uyarılmış haldeki tanecikten uyarılmamış

haldeki bir diğer moleküle enerjisinin aktarılmasını (quenching) içerir. Bu arada foto-uyarılmış radikallerinin, polimerize olabilen monomerlere karşı gösterdiği reaktivite de önemlidir. Çoğu başlatıcı sistemlerde oluşan iki radikalinden sadece bir tanesi monomere katılarak fotopolimerizasyonu başlatır. Diğer radikal ise ya kombinasyona ya da disproporportasyona uğrar.

I-Tipi fotobaşlatıcılardan meydana gelen ana gruplar aromatik karbonilli bileşiklerdir. Bu tür fotobaşlatıcılar Norrish-I olarak da bilinen α -yarılmasını verirler.

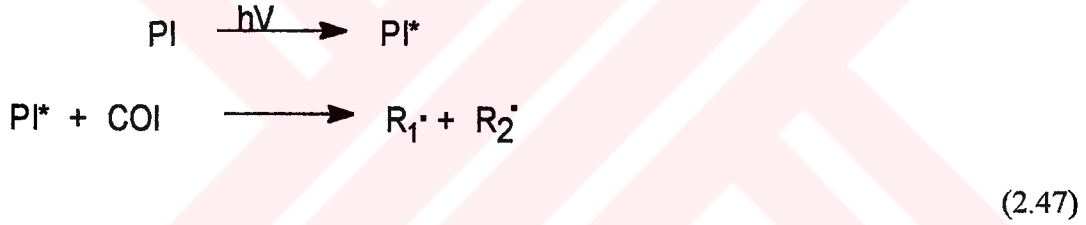


(2.46)

Yukarıda görülen benzoil radikali, vinil tipi doymamış monomere karşı son derece reaktiftir.

2.4.7.2. Bimoleküler Fotobaşlatıcılar

Bu tür başlatıcılar I-Tipi reaksiyonu veremezler çünkü sahip oldukları uyarılma enerjileri fragmentasyon için yeterli değildir. Mesela onların uyarılma enerjisi, bağın dissosiyasyon enerjisinden daha düşüktür. Buna karşın uyarılmış molekül, karışımında bulunan bir yardımcı başlatıcı (ko-başlatıcı) ile etkileşerek polimerizasyonu başlatacak radikalleri oluşturur. Bu olay (2.47)'de gösterilmiştir.



II-Tipi başlatıcılar, benzofenon, Michler ketonu ve tiyooxanton, kinon ve 3-ketokumarinlerde olduğu gibi diarilketonlar içerir.

Bağımsız bir şekilde başlatıcı radikalleri oluşturan I-Tipi fotobaşlatıcılarının tersine, II-Tipi fotobaşlatıcılar genellikle hidrojen donörler ile bimoleküler bir reaksiyon verir.

Başlatıcı serbest radikallerin etkin bir şekilde üretilebilmesi için bimoleküler hidrojen abstraksiyonu, uyarılmış haldeki fotobaşlatıcının oksiyen veya monomer tarafından bimoleküler giderici (quenching) ile yarışmaması gerekir.

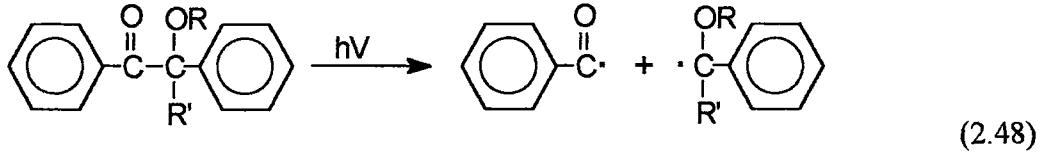
Hidrojen abstraksiyonunun gerçekleşme ihtimali, reaktif uyarılmış haldeki fotobaşlatıcının uyarılma enerjisine, orbital doğasına ve spin çokluğu (multiple) ile ortamda bulunan hidrojen donorüne bağlıdır. Bazı hidrojen donorlerde hidrojen oksijen'e, örneğin eterlerde (R_2CH-OR) ve azot'a ,örneğin R_2CH-NR_2 α -konumunda bağlı iken, diğerlerinde doğrudan bağlıdır, örneğin tiyollerde ($R-SH$).

Uyarılmış haldeki II-Tipi fotobaşlatıcılar genellikle tersiyer aminlerle alkollere, eterlere veya tiyollara oranla daha reaktiftir. Bu ise amin'in hidrojen donorunun açık havada (oksijen altında) başlatılan fotopolimerizasyonuna önemli bir avantaj sağlar. Bu avantaj, II-Tipi fotobaşlatıcının oksijen veya monomer ile giderilmesi ile rekabet edebilecek hale gelmesini sağlar. Örneğin stiren'in ve metilmetakrilatın benzendeki uyarılmış haldeyken giderilme hız sabitleri sırasıyla $3,3 \times 10^9$ ve $6,9 \times 10^7 M^{-1}cm^{-1}$ şeklindedir.

Tersiyer aminlerin uyarılmış haldeki II-Tipi fotobaşlatıcılara karşı olan reaktivitesi yüksek olduğundan hızlı bir şekilde exiplex adı verilen uyarılmış haldeki bir kompleksi oluşturur. Bu kompleksin kararlı hale gelmesi, elektronca zengin aminin ile elektron akseptör olan uyarılmış haldeki II-Tipi fotobaşlatıcının arasında gerçekleşen yük transferi sayesinde.

Benzoin ve türevleri etkili birer fotobaşlatıcıdır. Asetofenon'un kromoforu yakın UV bölgesinde (300-400 nm) absorpsiyon yapar.

Genellikle mekanizması $S_1(\pi,\pi^*)$ şekline uyarılmasını, sonra sistemler arası geçişi ile $T_1(\pi,\pi^*)$ hale gelmesini içerir.

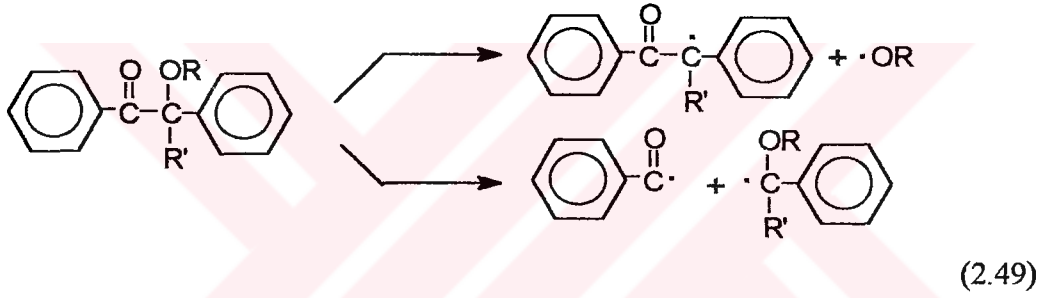


Bu benzoin türevlerinden benzoin esterler (2.48,R: alkil; R': H) ile α -alkil benzoin türevleri (2.48, R: H, alkil; R': alkil) birer başlatıcı olarak kullanılır. α -yarılması kolayca gerçekleşir ve oksijen veya konvansiyonel triplet giderici (quenching) tarafından giderilemez. Bunun anlamı, bu fotobaşlatıcılar ile UV-sertleşme açık (oksijenli) ortamlarda yapıyor demektir. Benzoin türevlerinin α -yarılma ürünleri birer benzoil radikali (2,48) ile birer α -süstitüe benzil radikali (2,48)'dir. İlke olarak her iki serbest radikali de polimerizasyonu başlatır. Ancak R-süstitüentin

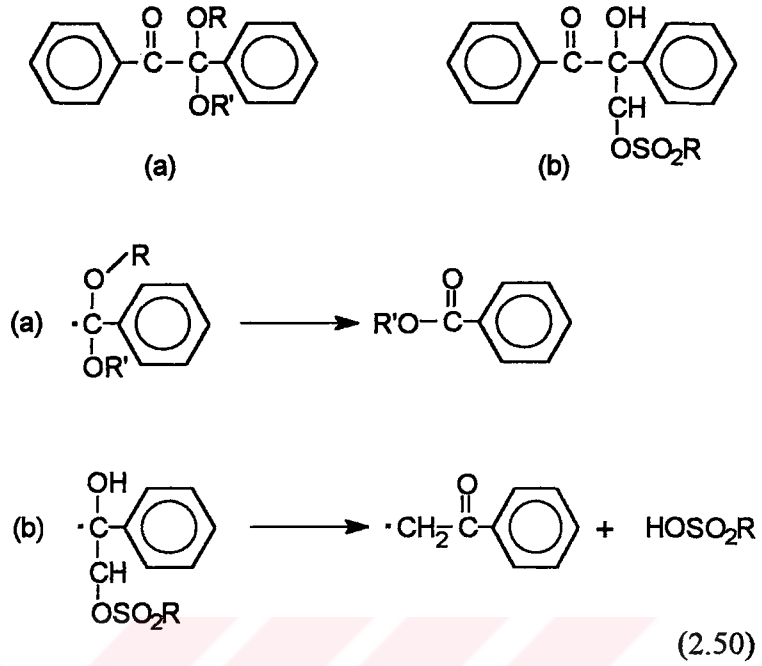
türüne bağlı olarak (2.48) radikali çift bağlara daha yavaş katılır, dolayısıyla daha çok birer primer radikal sonlandırıcı gibi davranır.

Her benzoin türevi (2.48) birer fotobaşlatıcı gibi davranmaz. Örneğin benzoin esterler (2.48, R: açıl), furan türevlerini oluşturan yan reaksiyonlara uğrar. Aril esterlerde (2.48, R: aril) α -yarılması, fenoksi radikaller veren β -yarılması ile yarışmaktadır.

α -hidrojene sahip benzoin türevleri (2.48, R': H) kendiliğinden yükseltgendikleri için raf ömürleri sınırlıdır [11].

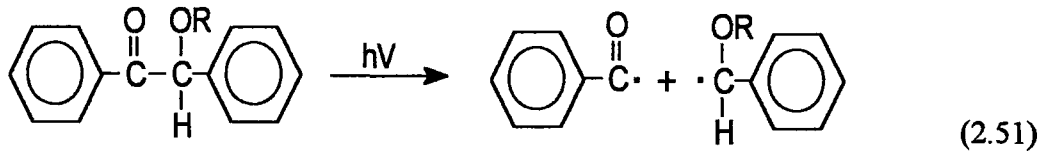


Oldukça kararlı radikallerin oluşturulması ile ilgili problemler α -alkoksi (50) ve α -metil sulfonil türevlerinin azalması ile ilgilidir. Her ikisinin α -yarılması sonucunda oluşan süstitüe benzil radikalleri kolayca fragmentasyona uğrayarak daha reaktif radikaller verir (2.50).



2.4.8.1.2. Aril Alkil Ketonlar

Benzoin eterler bu sınıfın önemli üyeleridir. Bu benzoin eterler fotouyarılma ile benzoil ve eter radikallerini oluşturur (2.51).

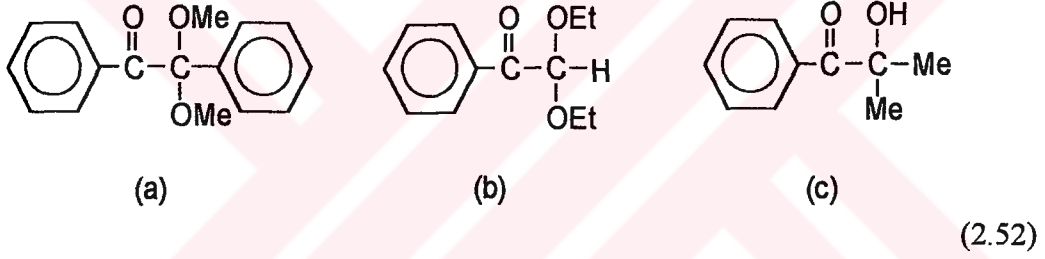


Düşük radikal ve yüksek monomer derişimlerde (akrilat ve metakrilat), benzoil ve eter radikalleri oldukça etkili birer başlatıcıdır. Ayrıca yüksek radikal ve düşük monomer

derişimlerde (stiren) benzoil radikali başlatıcı olarak etkili iken eter radikali bir çeşit zincir sonlandırıcı gibi davranır.

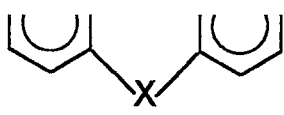
Benzoin eterler benzen içerisinde triplet halde iken yarırlar. Bu yarırlmanın kuantum verimi 0,4 ile 0,5 arasında değişir. Bu verimin %100 olamamasının nedeni, radikallerinin rekombinasyonundan kaynaklanır. Reaktif olan aktif halinin kısa ömürlü olması yarılmayı kolaylaştırır ve bimoleküler giderici tepkimelerle yarışabilmesini sağlar.

İlgili aril alkil keton fotobaşlatıcılar (2.52) a-c'yi içerirler. Bunlar benzoin eter benzeri fotouyarılmasını sağlarlar.

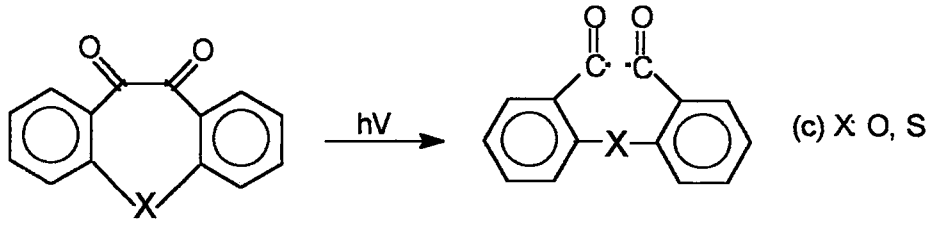


350-400 nm'lik spektrum bölgesinde ışığı daha iyi absorplayabilmeleri için ortama I-Tipi fotobaşlatıcılar katılır (2.53) ve p-tiyometil grubunun keton grubu ile konjugasyon yapmasıyla son bulur [10].





- (a) R: H, X: O, S
(b) R: OMe, X: CCH₂ S



(2.54)

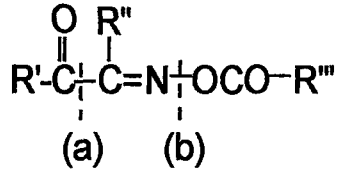
Siklik benziller (2.54,c) ise akrilatların polimerizasyonunda etkin bir fotobaşlatıcı olarak davranırlar.

Foto-uyarılma, siklik benzerleri (2.54.c) için de gerçekleşir. Ancak oluşan radikallerinin hızlı bir şekilde yeniden-halkalaşmaya uğraması polimerizasyonun başlatılmasını engeller.

2.4.8.1.4. Okzimo Ketonlar

Okzimino ketonların genel yapıları (2.55)'de verilmiştir. Bu I-Tipi fotobaşlatıcılar C-C veya N-O bağlarında α -yarılmasına neden olur. Bu yarılmamanın

nerede gerçekleşeceği R''' süstitüentin doğasına bağlıdır ve (a) ile (b)'de gösterilmektedir.

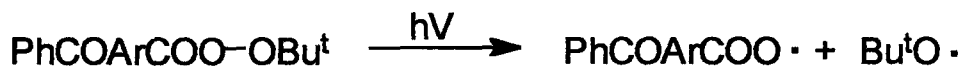


(2.55)

- Aynı ürünler sekonder yarılmaları ile de elde edilebilir.
- Okziminonun kromoforu, asetofenon kromoforu gibi yakın UV spektrum bölgesindeki absorpsiyonu artırır, ancak zayıf N-O bağı bu fotobazlatıcısının ısıl kararlılığını düşürür [10].

2.4.8.1.5. Peroksiketonlar

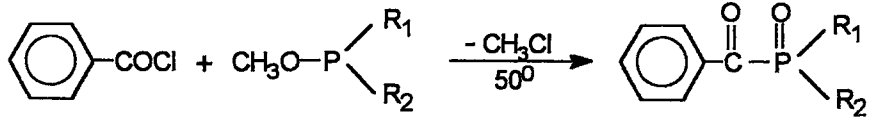
Peroksiketonlar, (2.56)'daki gibi, benzofenon kromoforunun foto-uyarılması ile etkili peroksi bağı yarılmaya neden olur (2.56, Ar:1,4-disübstitüe benzer). Ancak oldukça zayıf olan peroksi bağı, bu fotobazlatıcının kararlılığını sınırlandırır [10d].



(2.56)

2.4.8.1.6. Açılıfosfin Oksitler

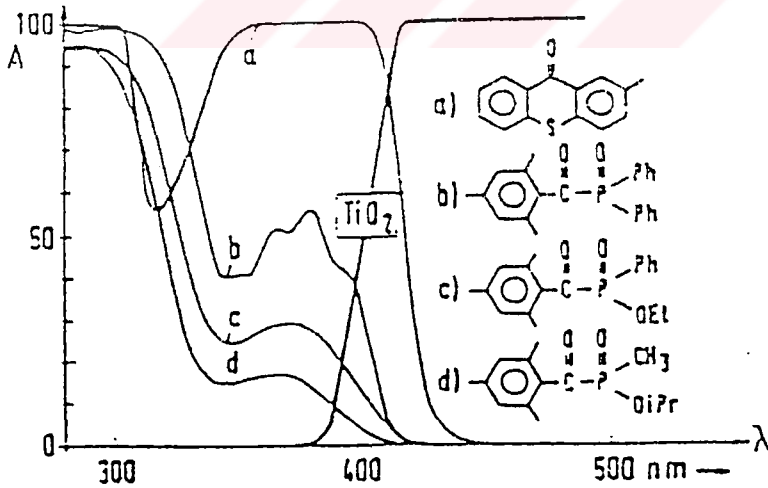
Açılıfosfin bileşikleri, alkoksifosfin ile açılıklorür arasında gerçekleşen Michael-Arbuzov reaksiyonundan elde edilir (2.57).



R_1, R_2 : OMe, Ph, OEt

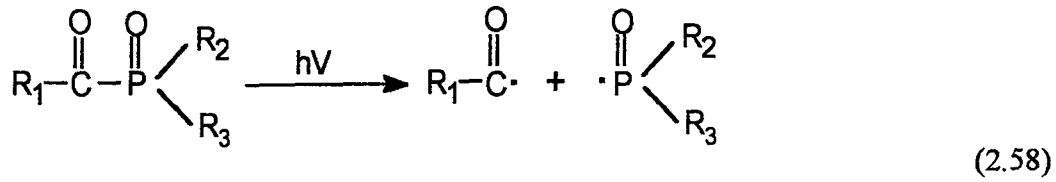
(2.57)

Açılıfosfin oksitler 350-400 nm arasındaki dalga boylarında absorpsiyon gösterirler [13,16,18,19,20,22,24,26,27].



Şekil 2.3.: Çeşitli açılı fosfin oksit bileşiklerinin ve TiO_2 'nin absorpsiyon spektrumları.

Işığı absorplayan bu bileşikler α -yarılmasına uğrayarak (2.58) serbest radikaller verir [13,14,16-21,23,25]. Oluşan fosfonil radikaller, doymamış olefinlere karşı son derece aktiftir ve hemen vinil tipindeki monomerler ile reaksiyona girerek polimerizasyonunu başlatırlar.



Aydınlatma sonucunda oluşan fosfonil radikalleri, karbonil radikallerden daha reaktiftir [14, 15, 17]. Bu özelliğten dolayı açilfosfin oksitler fotopolimerizasyonlarda başlatıcı olarak kullanılabilir.

Tablo 2. : Difenilfosfonil radikallerinin 20⁰ de ve benzeri içerisinde vinil monomerleri ile verdikleri katılma reaksiyonlarının hız sabitleri.

Monomer	$k_2, \text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$
1,1-difeniletilen	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^7$
N-metilakrilamid	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^7$
Metil metakrilat	$(1,6 \pm 0,4) \times 10^7$
α -metilstiren	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^7$
stiren	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^7$
vinil asetat	$(2,7 \pm 0,1) \times 10^6$

Diaril azo bileşikler ışığa karşı kararlıyken, alkil azo bileşikler aydınlatıldıklarında serbest radikalleri oluşturur. Bu serbest radikaller vinil'in polimerizasyonunda azometan'ın perfloro türevinin fotobaşlatıcı olarak kullanımı iyice bilinmektedir. Bunun dışında iyi bilinen 2,2'azo bis izobutironitril'de (AIBN) fotokimyasal başlatıcı özelliğini taşır. Bu başlatıcı, özellikle vinilasetat, stiren, vinilklorür, metilmetakrilat ve akrilonitril polimerizasyonlarında kullanılır.

Ancak bu azo bileşiklerinin düşük absorpsiyon göstermesi, onların yaygın birer fotobaşlatıcı olarak kullanılabilmesini engeller.

Azo bileşikleri kendi içlerinde ikiye ayrılır.

a) Dialkil Diazenler

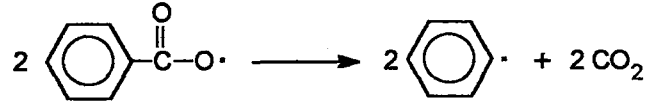
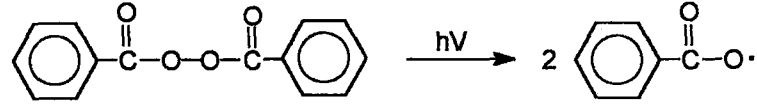
Bu azo bileşikler diazen'nin (diimid $\text{HN}=\text{NH}$) alkil türevleridir. Bu bileşiklerin fotobozunması Engel tarafından araştırılmıştır. Buna göre tüm alifatik azo bileşikler serbest radikalleri oluşturan kaynaklardır. Bu grubun en tanınmış üyeleri 2,2'-azo bis(izobutironitril), 1,1'-azo bis(1-sikloheksanitril) ve 4,4'-azo bis(4-siyanovalerik asit)'tir [10].

Peroksitler sadece fotokimyasal birer başlatıcı olarak değil, ayrıca ısıl birer başlatıcı olarak da davranırlar. Bunun yanısıra redoks sistemlerde peroksitlerden de faydalanabilir.

Sahip oldukları zayıf O-O bağı homolitik bölünmeye uğrayarak fotopolimerizasyonunu başlatan serbest radikallerinin oluşumuna yol açar.

a) Diaçil Peroksitler

Fotokimyasal olarak oluşturulan benzoiloksi radikalleri, hızlı bir şekilde karbondiyoksit verirler (2.59).

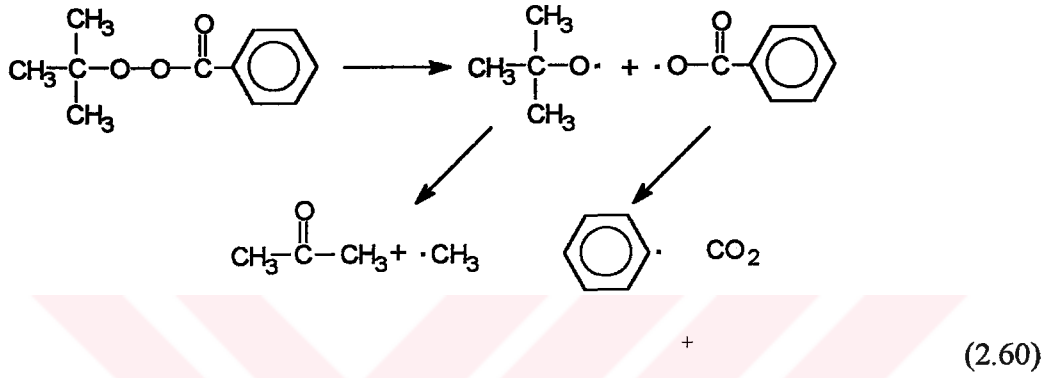


(2.59)

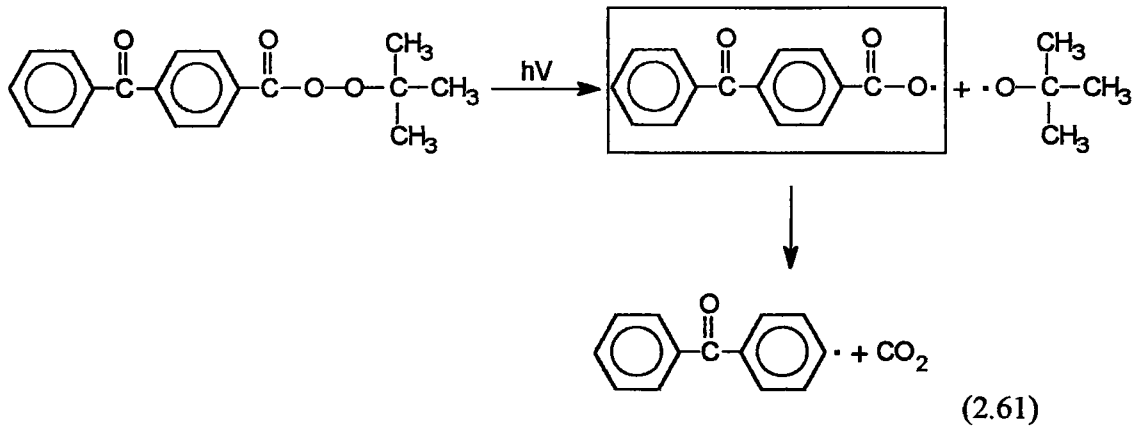
Diaçil peroksitler yaklaşık olarak 280 nm'de oldukça düşük UV absorpsiyonlar verir.

b) Peresterler

Peresterler, hem ısısal hem de fotokimyasal birer başlatıcı özelliğine sahiptirler. Bu başlatıcıdan meydana gelen radikaller, alkoksi ve açiloksi türündenler (2.60). En çok bilinen peresterler kumil, t-butil ve t-amil gibi t-alkil hidroperoksitleridir.



Peresterlerin birer fotobaşlatıcı gibi davranabilmeleri için 250-300 nm arasındaki dalga boylarındaki ışığa ihtiyaç vardır. Bunun için, ancak uygun bir sensitizer ya da üzerinde bir kromofor grubu taşıyan bir molekül yardımı ile birer başlatıcı şeklinde davranabilirler. Aşağıda gösterilen peresterlerin (2.61) en fazla ışık absorbladıkları dalga boyu 366 nm'dir.

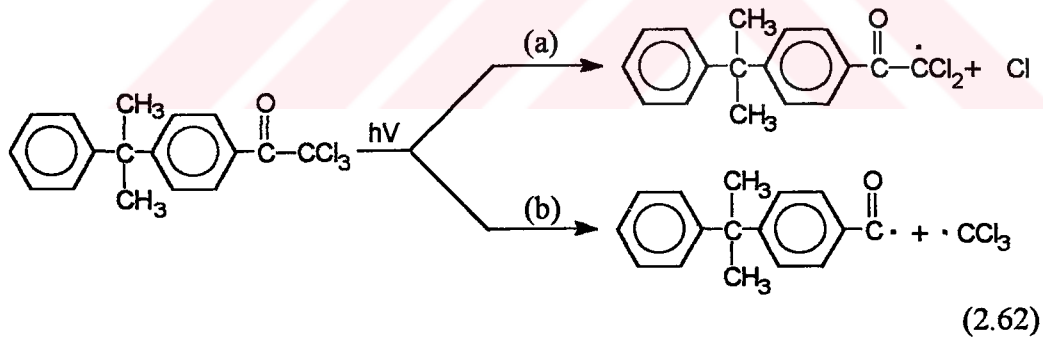


2.4.8.4. Halojenler ve Halojenli Bileşikler

Vinil'in fotopolimerizasyonu için klorür, bromür ve iyodür gibi halojenürler birer başlatıcı gibi kullanılabilir. Halojenin monomer ile bir kompleks oluşturduğu varsayılır. Bu kompleks, ışığı absorblayarak serbest radikalleri meydana getirir.

Genellikle halojenürler fotobaşlatıcı olarak kullanılmaz. Bu da gayet normaldir. Çünkü onların depolanması, satılması ve ticareti zordur.

Halojenürlü bileşikler, içerdikleri karbon ve halojenürler arasındaki zayıf bağlar (sadece C-F bağı kuvvetlidir) nedeniyle birer fotobaşlatıcı gibi rol oynar. α,α,α -trikloro-4-tert-butil asetofenon gibi halojenli asetofenon türevleri, hem α -hem de β -yarılmasını verir. Bu yarılmalardan α -yarılması daha baskındır.

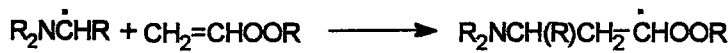
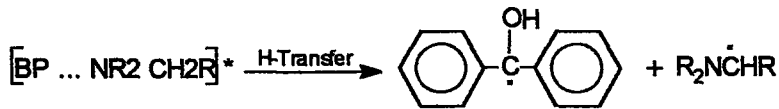
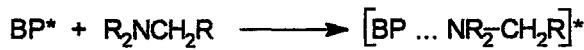
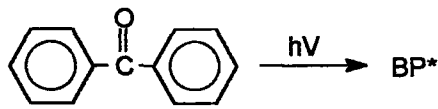


(2.62.a)'da oluşan klorür son derece reaktiftir ve gerek zincirin büyümesini başlatan monomer moleküllerinden, gerekse polimerizasyon karışımındaki bir komponentten hidrojen abstrakte eder.

2.4.9. Radikal Polimerizasyonda Kullanılan Bimoleküler Fotobaşlatıcılar

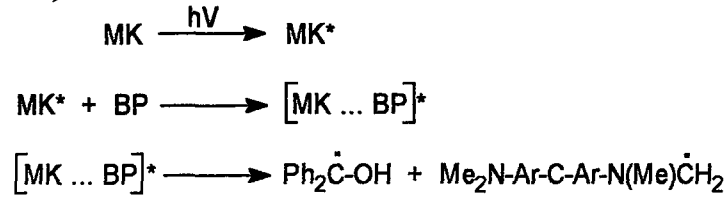
2.4.9.1. Diaril Ketonlar

Uyarılmış halde bulunan benzofenon'un yük transfer kompleksi üzerinden gerçekleştirdikten sonra bir tersiyer amin'den (R_2NCH_2R) hidrojen abstraksiyonu ile ilgili reaksiyonları aşağıda gösterilmektedir (2.63). Ayrıca burada akrilat monomerinin, oluşan α -amino radikali tarafından başlatılan polimerizasyonuna da yer verilmektedir. α -amino radikalinin polimerizasyonu başlatabilme yeteneği önemlidir, çünkü benzofenon ketil radikali başlatıcı olarak etkili olmadığı gibi polimerizasyonu sonlandıran bir reaktan gibi de davranabilir. Benzofenon ketil radikalinin düşük bir başlatma reaktivitesine sahip olması, onların sterik kütle ve de rezonans kararlılığına sahip olmalarından kaynaklanabilir. Öte yandan α -amino radikali, akrilatlar için etkili bir başlatıcıdır. Fakat yine de stirenin polimerizasyonunu başlatabilecek etkinliğe sahip değildir.



(2.63)

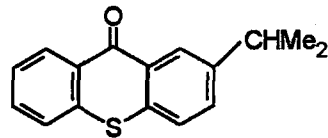
Bis (4,4'-dimetil amin) benzofenon'u (Michler ketonu), hem diaril keton hem de tersiyer amino gruplarına sahiptir ve uyarıldığında temel haldeki Michler ketonundan hidrojen abstrakte edebilir. Ancak bu etkisi düşüktür. Uyarılmış Michler ketonu benzofenon ile de hidrojen transferi yapar. Bu olayda uyarılmış Michler ketonu bir hidrojen donor gibi davranır ve bu mekanizması bir exciplexs üzerinden yürür (2.64).



(2.64)

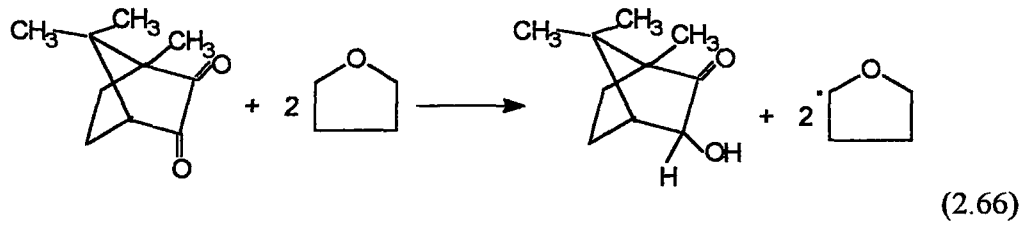
Bu şekilde yer alan Ar:1,4-disübstitüe benzendir. 2.63 ve 2.64 no'lu reaksiyonlar arasında bir kıyaslama yapıldığında, exciplex'in oluşumu ya bir hidrojen donorün ya da bir akseptörün uyarıldığı gözlenir.

2-izopropil benzen (2.65) gibi tiyo okzantanlar, bir tersiyer amin'den hidrojen abstrakte eden II-Tipi bir fotobaşlatıcı gibi bir fonksiyona sahiptir.



(2.65)

) kullandıklarında polimerizasyonun üç kat kadar arttığını gördüler. Bu olay hidrojen abstraksiyonunun önemini gösterir.



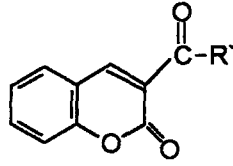
Dimetilanilin ve trietilamin gibi aminler serbest radikal polimerizasyonu için birer ko-başlatıcı olarak kullanılır. Burada oluşan başlatıcı radikaller exciplexs üzerinden elde edilir.

Kamfor kinon'ların ışık ile katılaştırıldıklarında zehirsiz olmaları, onların özellikle dişçilik sektöründe kullanılmasına yol açmıştır. Ancak reaktiviteleri oldukça düşük olduğu için kinonların diğer uygulama alanlarda kullanılmasını engellemiştir.

Benzil'ler ışık altında kaldığında tersiyer amin'lerden hidrojen abstrakte ederler ve bir II-Tipi fotobaşlatıcı gibi davranırlar.

2.4.9.3. Ketokumarin'ler

3-ketokumarin'lerin yapısı aşağıda (2.67) gösterilmiştir. Bunlar fotopolimerizasyonlarda birer fotosensitizer olarak kullanılmak üzere geliştirilmişlerdir. 3-ketokumarin'ler, tersiyer amin'lerden hidrojen abstrakte ederek II-Tipi bir fotobaşlatıcı gibi davranır.



(2.67)

Bu 3-ketokumarin'ler, içerdikleri R' ve R'' süstitüentlerin türüne bağlı olarak görünür UV spektrum bölgesinde yüksek bir absorpsiyon yeteneğine sahiptirler.

BÖLÜM 3

DENEYSEL KISIM

3.1. Deneyde kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1. Başlatıcılar

a) Bisafilfosfin Oksit (BAPO)

CIBA GEIGY firmasından sağlandı. Hiçbir işlem uygulanmadan kullanıldı.

b) 2,4,6-trimetil-benzoil-difenil-fosfin Oksit (TMBPO)

Hiçbir işlem uygulanmadan kullanıldı.

3.1.2. Monomerler

a) Stiren (k.n. 145,2⁰C/760mm)

Stiren önce %5'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözültisi ile, sonra da distile su ile ekstrakte edildi. Magnezyum sülfat (MgSO₄) üzerinden birkaç saat boyunca kurutulduktan sonra vakumda damıtılarak saflaştırıldı ve buzdolabında saklandı.

b) Metil Metakrilat (k.n. 46⁰C/100mm)

Önce iki defa %5'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözültisi ile , ardından da iki defa destile su ile ekstrakte edildi. Kalsiyum klorür (CaCl₂) üzerinden kurutulduktan sonra vakumda damıtılarak saflaştırıldı ve buzdolabında saklandı.

3.1.3. Çözücüler

a) Metanol (k.n. 64,5⁰C)

Rotary'de damıtıldı.

b) Diklormetan (k.n. 40°C)

Derişik sülfürik asit (%98) ile asit fazı renksiz oluncaya kadar ekstrakte edildi, sonra da destile su ve %5'lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile, en sonunda ise tekrar destile su ile yıkandı. Kalsiyum klorür üzerinden kurutulduktan sonra vakumda damıtılarak saflaştırıldı.

3.2. Kullanılan Aletler**a) Ultraviyoleet-Visible Spektrofotometre (UV)**

Deneylerin ölçülmesinde Perkin-Elmer Lamda Spektrometresi kullanıldı. Ölçüm için diklormetan kullanıldı.

b) Proton-Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometre (¹H-NMR)

Blok kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumları, döterokloroform çözücüsünü kullanarak Bruker 250 MHz aleti ile elde edildi

c) Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Elde edilen polimerlerin ağırlıkça ve sayıca moleköl ağırlıklarının ölçülmesi için kullanıldı. Bu polimerlerin jel geçirgenlik kromatografileri GPC Knauer M-64 aleti

kullanılarak saptandı. Kullanılan HP PL gel mixed C kolonunun porozitesi 5 mikron polistirene göre kalibre edildi. Taşıyıcı faz olarak akış hızı 25°C’de 1 ml/dakika olan tetrahidofuran (THF) kullanıldı.

d) Monokromatik Işık Kaynağı

Fotopolimerizasyonun ışık kaynağı olarak AMKO LPS 210 monokromatörü kullanıldı.

3.3. Polimerleştirme Yöntemi

Başlatıcı ve monomer pyrex tüpe konuldu. Karışım azot gaz hattında degas edildi. Bu sistemde azot gazı önce moleküler elekten ve P₂O₅, sonra da silika jel ve H₂SO₄’ten geçirilmek suretiyle kurutularak reaksiyon tüpüne ulaştırıldı. Tüp monokromatik ışık kaynağına yerleştirildi. Belirli sürelerde ve 420 nm’lik dalga boylarında aydınlatıldıktan sonra elde edilen polimer metanol’de çöktürüldü ve bir gün boyunca (24 saat) vakum altında kurutuldu. Tartılarak yüzde dönüşümü hesaplandı. Bunun için aşağıda verilen formülden faydalanıldı:

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{W}{M} \times 100$$

W: ele geçen polimer miktarı

M: alınan monomer miktarı

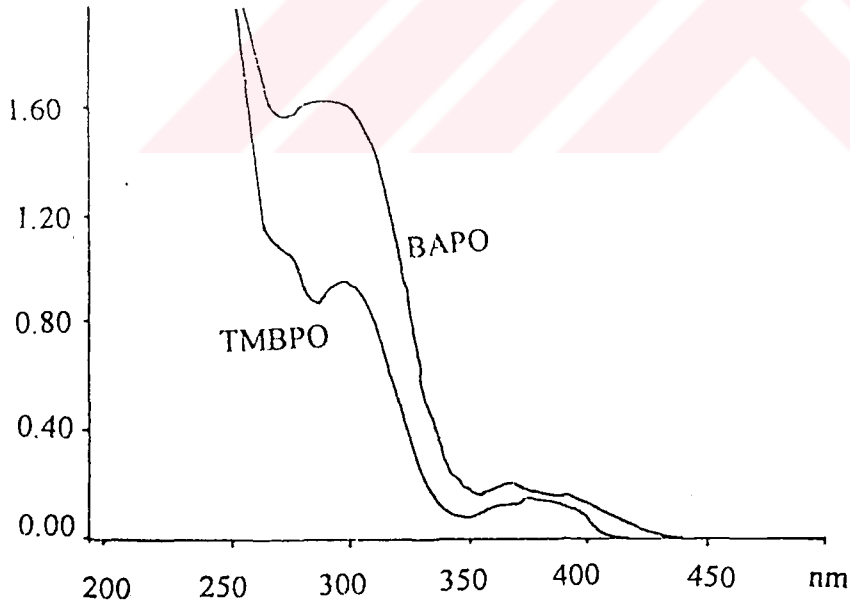
Elde edilen homopolimerde halen bir fotoreaktif uç grubu bulunmasından faydalanmak suretiyle ikinci bir monomer ile pyrex tüpe yerleştirilerek azot gazı ile degas edildi. Tüp bu sefer 380 nm dalga boyuna ayarlanan monokromatöre yerleştirilerek değişik süreler boyunca aydınlatıldı. Elde edilen blok kopolimer tartılarak % dönüşümü hesaplandı. Bunun için yukarıdaki formülünden yararlanıldı.



BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada çift fonksiyonlu bir fotobaşlatıcı olan Bis (2,4,6-trimetil-benzoin)-fenil-fosfin Oksit (BAPO) yardımıyla blok kopolimerler sentezlendi. Bu amaç için önce BAPO ve tek fonksiyonlu bir fotobaşlatıcı olan 2,4,6-trimetil-benzoil-difenil-fosfin Oksit (TMBPO)'nun absorpsiyon spektrumları alındı.



Şekil 4.1. : BAPO ve TMBPO'nun absorpsiyon spektrumları

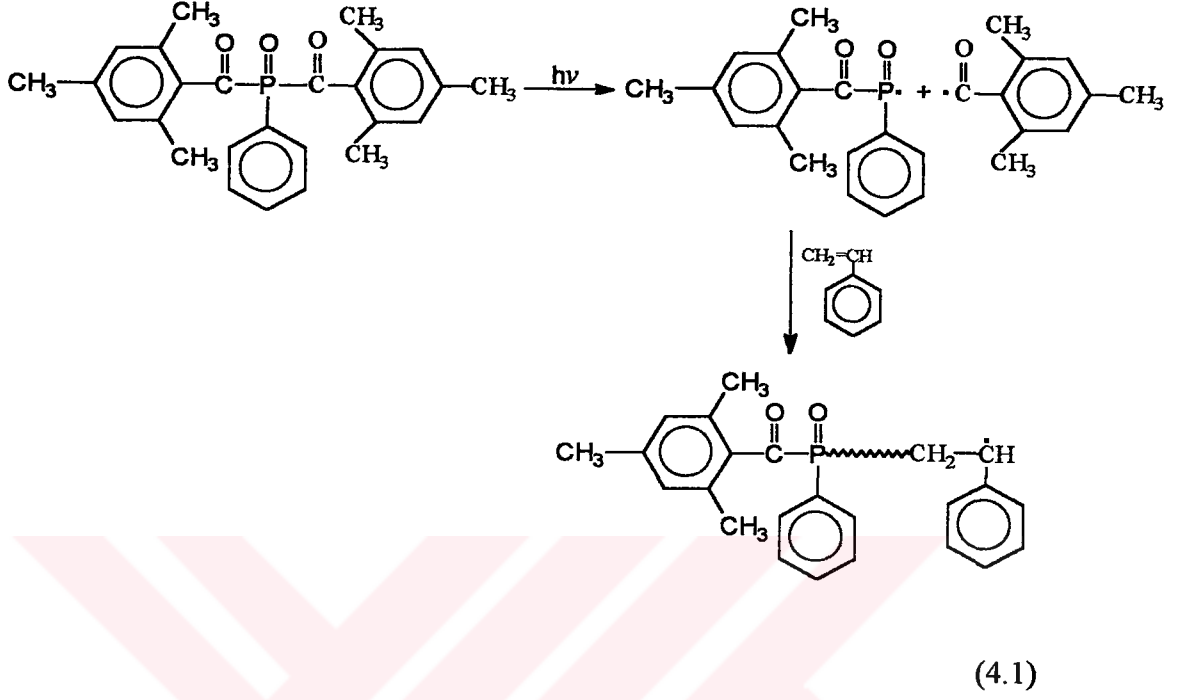
Absorpsiyon spektrumundan anlaşılacağı gibi BAPO görünür bölgede (370-430 nm) bir absorpsiyon bandına sahiptir. Bu, yapısında bulunan ikinci karbonil grubunun kromofor etkisinden kaynaklanır.

BAPO'nun stiren monomeri ile fotopolimerizasyonu 420 nm üzerinden gerçekleştirildi.

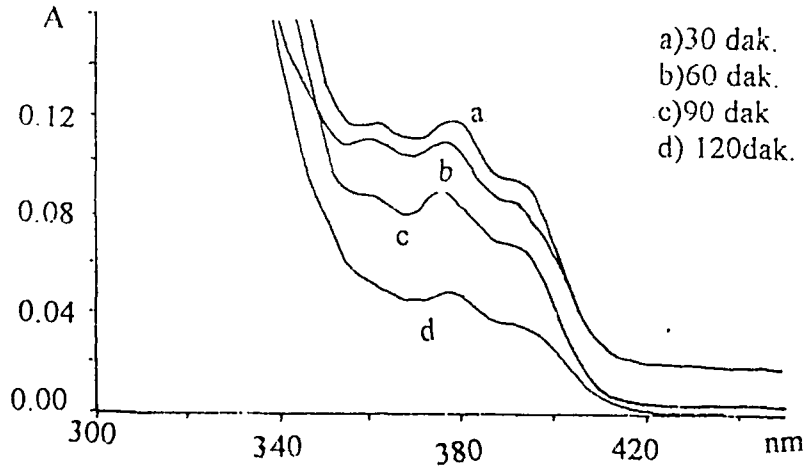
Tablo 4.1. : BAPO'nun Stiren ile 420 nm'deki fotopolimerizasyonu.

No.	Aydınlatma Süresi (dak.)	Başlatıcı (mg) Monomer (1ml)	% Dönüşüm	Mn (gr)	O.D.
1	30	10	3.15	5000	0,1173
2	60	10	3.78	4700	0,1054
3	90	10	10.0	5800	0,0871
4	120	10	12.3	7200	0,0479

Bir monokromatör yardımıyla 420 nm'de aydınlatılan BAPO α -yarılmasına uğrayarak fosfonil radikalleri oluşturur. Fotopolimerizasyonu, daha çok bu fosfonil radikallerinin başlatmaları beklenir, çünkü onların stiren monomerleri ile olan bimoleküler hız sabitleri benzoil radikallerinden daha büyüktür ($k_{\text{fosfonil}} = 4,5 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{benzoil}} = 2 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Bu nedenden ötürü sentezlenen polimerlerin monoçilfosfin oksit uç gruplara sahip olmaları beklenir.

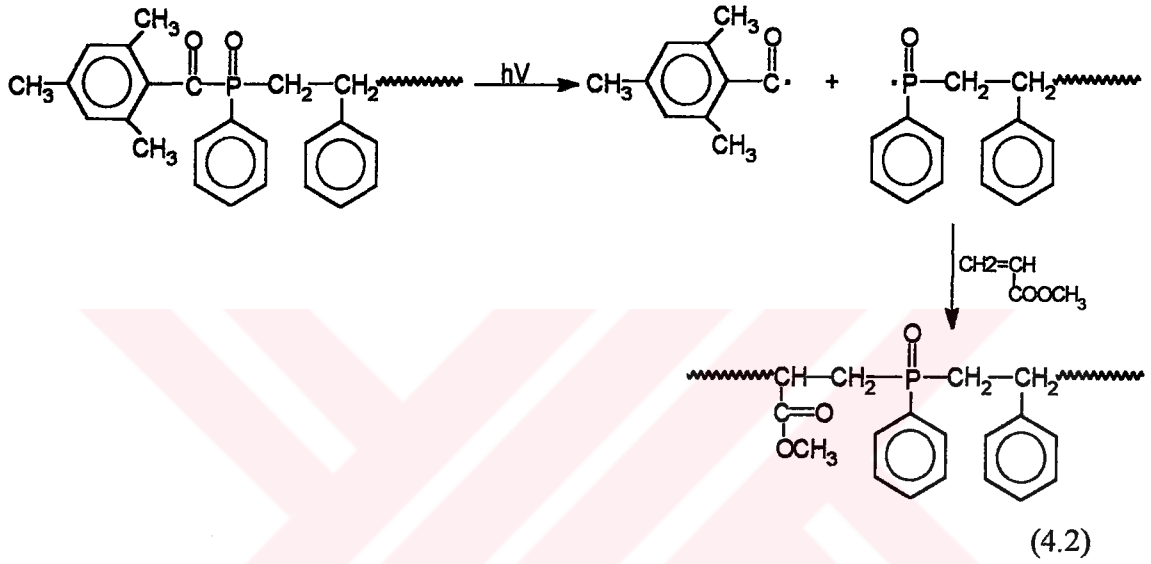


Dikkate değer bir nokta, 420 nm'de aydınlatılan BAPO-Stiren karışımlarının absorpsiyon bandlarının zamanla azalma göstermeleridir (Şekil 4.2)



Şekil 4.2. : Aydınlatma süreye bağlı değişen BAPO-PSt absorpsiyon spektrumu.

Elde edilen bu fotoaktif uç grulu polimerler, blok kopolimerizasyonda kullanıldı. Bunun için BAPO-polistiren, metil metakrilat monomeri varlığında 380 nm'de aydınlatıldı. Sentezlenen blok kopolimerlerin aşağıda gösterilen reaksiyon mekanizması üzerinden oluşmuş olmaları beklenir (4.2).



Blok kopolimerizasyonile ilgili sonuçlara tablo 4.2' de yer verilmiştir.

Tablo 4.2. PSt-BAPO ile MMA monomerinin 380 nm'deki deney sonuçları

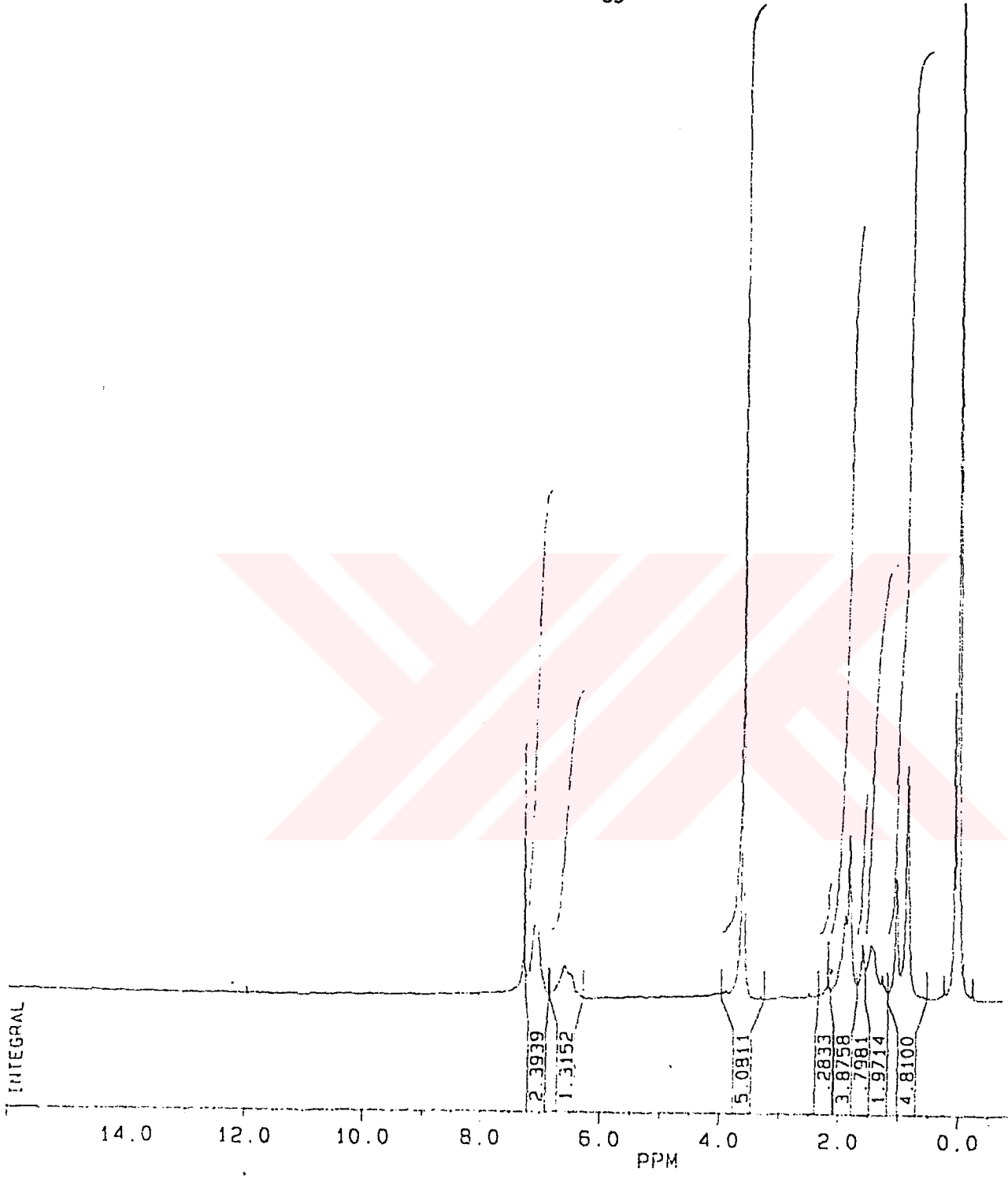
No.	PSt-BAPO (mg) MMA (1ml)	% Dönüşüm	Mn (gr)	
			Önce	Sonra
5	30	4,9	5.000	15.800
6	30	6,2	4700	20.200
7	60	16,85	5800	23.800
8	60	18,04	7200	28.000

Tablo 4.2'de görülen sonuçlardan, blok kopolimerlerin ağırlıklarının her durumda arttığını kanıtlar. Ayrıca, Mono-açıl-fosfin oksit içeren polimer derişiminin, blok kopolimerizasyon oranını etkilediği görüldü.

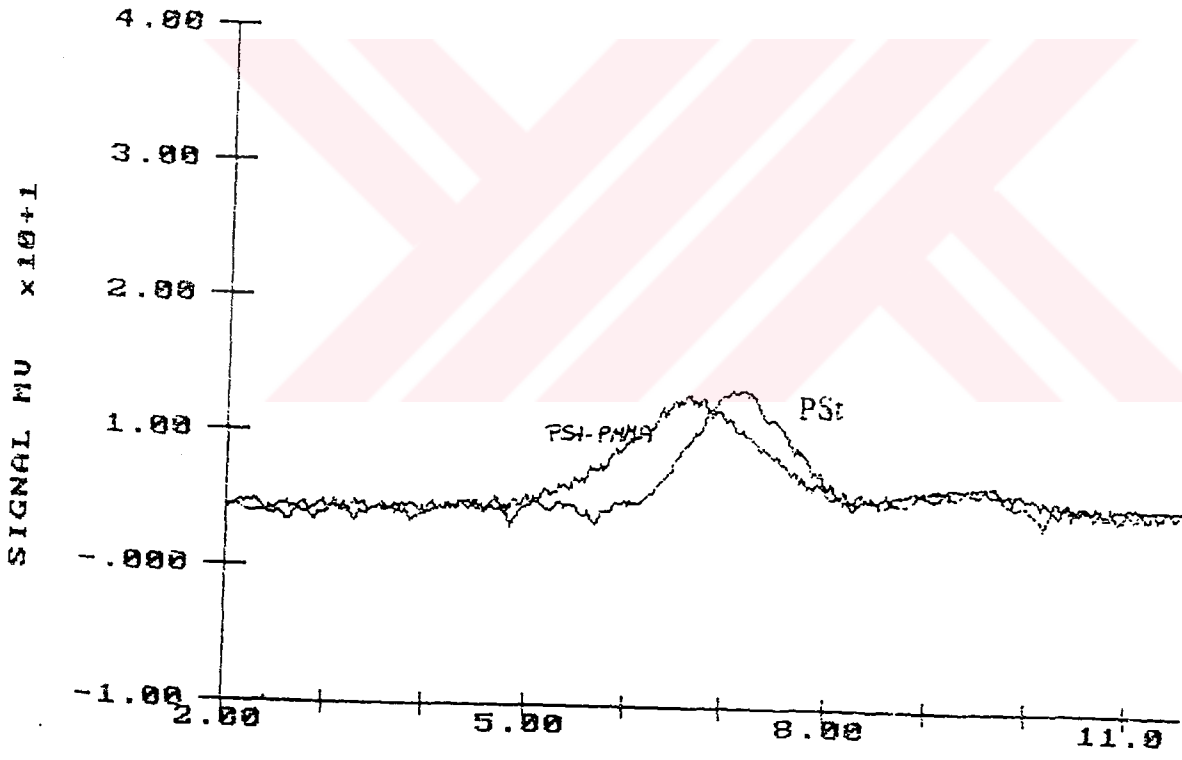
Blok kopolimerlerin sentezlendiği, spektral analizler sonucunda ıspatlandı. Bunun için ¹H-NMR ve UV'den faydalanıldı. UV'den blok kopolimerlerinden elde edilen verilerden 380 nm'de herhangi bir absorpsiyona rastlanmadı. Bu, homopolimerin uç grubunda bulunan tek fonksiyonlu grubun ayrılarak MMA ile blok kopolimerizasyonuna uğradığını gösterir.

¹H-NMR spektrumu ise stiren ve metil metakrilattan oluşmuş tipik bir blok kopolimerini gösterir. Burada 3,5 - 3,7 ppm arasında yer alan pik MMA'da bulunan metoksi grubunu, 6,4 - 7,4 ppm arasındaki pikler ise stiren'deki aromatik grubuna karşılık gelir (şekil 4.3).

Bunun dışında yapılan GPC analizinden, blok kopolimerlerin moleköl ağırlıkları artmış olduğundan daha düşük bir geçiş zamana kaydığı görülür (Şekil 4.4).



Şekil 4.3. Dötero kloroform'da ölçülen blok kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 4.4. : PSt ve PSt-PMMA'nın GPC ölçümleri.

KAYNAKLAR

- [1] **BAYSAL, B.** "Polimer Kimyası", O.D.T.Ü. Basım Birliđi, Ankara (1994).
- [2] **PİŞKİN, E.** "Polimer Teknolojisine Giriş", İnkilap Kitapevi (1987).
- [3] **AKAR, A.** "Polimer Kimyasına Giriş", İ.T.Ü. Fen-Edb. Matbaası, İstanbul (1989).
- [4] **KAYAMAN, N.** "Piridinyum Tuzlarının Serbest Radikal Fotobaşlatıcı Olarak Kullanımı", İ.T.Ü. Master Tezi (1994).
- [5] **İMAMOĞLU, T.** "Azo-Açilokzim Ester Başlatıcısı İle Blok Kopolimer Sentezi", İ.T.Ü. Master Tezi (1994).
- [6] **SANDLER, S. R. ; KARO, W.** "Polymer Synthesis Vol.1".
- [7] **MİSHRA, M. K. ; YAĞCI, Y.** "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", Marcel & Dekler, New York (1998).
- [8] **SEYMOUR, R. B. ; CARRAHER, C. E.** "Polymer Chemistry-An Introduction", Marcel & Dekker Inc., New York, say 285.
- [9] **BILLMEYER, F. W.** "Textbook of Polymer Science", John Wiley and Sons Inc., London.
- [10] **ALLEN, G. ; BEVINGTON, J. C.** "Comprehensive Polymer Science-The Synthesis, Characterisation, Reaktions & Application Part 1, Vol.3.
- [11] **MOAD, G. ; SOLOMON, D. H.** "The Chemistry of Free Radical Polymerization", (1995).
- [12] **BİKALES, M. ; Overberger, M.** "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering Vol. 11",
- [13] **ALLEN, N. S. ; RABEK, J. F.** "New Trends in the Photochemistry of Polymers", Elsevier Applied Science Publishers, London (1985).
- [14] **SUMIYOSHI, T.; SCHNABEL, W.** Macromol. Chem. 186, (1985) say.1811-1823.

- [15] **KAJIWARA, S.** Macromol. Vol.26 No 7 , say. 1656-1658.
- [16] **MAJIMA, T.; SCHNABEL, W.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem., 50 (1986) say. 31-39.
- [17] **MAJIMA, T.** Journal of Photochemistry and Photobiology A.: Chemistry 58 (1991) say.239-251.
- [18] **BAXTER, J.** J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1987) say. 73-75.
- [19] **SUMIYOSHI, T.** Polymer Vol.26 (Ocak 1985).
- [20] **SUMIYOSHI T.** Journal of Photochemistry,30 (1985) say. 63-80.
- [21] **MAJIMA, T.; SCHNABEL, W.** Bull. Soc. Chim. Belg. Vol.99 No.:11-12 (1990) say 911-917.
- [22] **SUMIYOSHI, T.** Z. Naturforsch., 40a (1985) say.541-543.
- [23] **SUMIYOSCHI, T. SCHNABEL, W.** Journal of Photochemistry, 32 (1986) say. 191-201.

Kimyager olarak mezun oldu.

1996 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümüne lisansüstü öğrenci olarak kabul edildi. Lisansüstü çalışma sırasında TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubunun sağlamış olduğu öğrenim bursu ile desteklendi.

