

39761.

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

39761

POLİSİLANLARIN KULLANIMIYLA

FOTOKİMYASAL BLOK KOPOLİMER SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Halil HOŞTOYGAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Haziran 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Haziran 1994

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf YAĞCI

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Niyazi BIÇAK

: Doç. Dr. Ayşen ÖNEN

: Doç. Dr. Huceste GİZ

F.C. YÜKSEK LİSANS ENSTİTÜSÜ
TEZ SAVUNMA MERKEZİ
HAZİRAN 1994

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca danışmanlığımı üstlenen ve her konuda çok büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Yusuf YAĞCI 'ya teşekkür ederim

Gerek öğrenimim, gerekse tez çalışmamda yardımlarını ve yakın ilgilerini gördüğüm Sayın Doç. Dr. Ayşen ÖNEN 'e, Sayın Doç. Dr. Ümit TUNCA 'ya, Sayın Doç. Dr. Metin ACAR 'a, Sayın Doç. Dr. Gürkan HIZAL 'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Selçuk DENİZLİGİL 'e, Sayın Dr. I. Ersin SERHATLI 'ya teşekkür ederim .

Laboratuvar çalışmalarımıza parasal destek ayıran I.T.Ü. Araştırma Fonu 'na, burs olanağından yararlandığım TÜBİTAK Bilimadamı Yetiştirme Grubu 'na teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşlarıma ve tüm emeği geçen arkadaşlarıma, gösterdikleri özveri ve destek için aileme teşekkür ederim .

Haziran, 1994

Halil HOŞTOYGAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM.....	2
2.1. Blok Kopolimerler.....	2
2.1.1. Blok Kopolimerizasyonun Önemi.....	4
2.1.2. Blok Kopolimerlerin Fotokimyasal Sentez Yöntemleri.....	5
2.2. Işığa Duyarlı Silan Polimerleri.....	7
2.2.1. Polisilanların Tarihsel Gelişimi.....	7
2.2.2. Polisilanların Sentezi.....	8
2.2.2.1. Diklorosilanların Wurtz Tipi Birleşmesi.....	8
2.2.2.2. Polisilan Homopolimerleri.....	9
2.2.2.3. Polisilan Kopolimerleri.....	10
2.2.2.4. Alternatif Yöntemler.....	11
A) Homojen Dehidrojenatif Birleşme.....	11
B) Ultrasonik Aktivasyon.....	12
C) Polisilan Fonksiyonelleştirme.....	12
2.2.3. Polisilan Polimerlerinin Özellikleri.....	13
2.2.4. Polisilan Türevlerinin Fotokimyası.....	13
2.2.5. Polisilanların Bozunmasında Kuantum Verimleri.....	14
2.2.6. Polisilanların Vinil Polimerizasyonunda Fotobaşlatıcı Olarak Kullanımı.....	15
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	18
3.1. Kullanılan Maddeler.....	18
3.2. Kullanılan Aletler.....	19
3.3. Polimerizasyon Tekniği.....	21
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	23
4.1. Polisilanların Fotokimyasal Parçalanması.....	23
4.2. Fotoaktif Polimetil Metakrilat Sentezi.....	24
4.3. Stiren - Metil Metakrilat Blok Kopolimerinin Sentezi.....	27
4.4. Stiren - Metil Metakrilat Blok Kopolimerinin Farklı Polimerizasyon Sırası Kullanılarak Sentezi.....	28
KAYNAKLAR.....	30
ÖZGEÇMİŞ.....	33

ÖZET

Polisilanların belli dalga boyundaki ışık altında, uygun monomerlerin varlığında, serbest radikal polimerizasyonunu başlattığı bilinmektedir . Bu çalışmada, polisilanların ışınlandırılması sonucu oluşan siliil radikallerinin başlatıcı etkisinden yararlanarak serbest radikal mekanizmayla polimerleşebilen Metil Metakrilat ve Stiren monomerlerinin blok kopolimerinin sentezi gerçekleştirilmiştir . Ayrıca blok kopolimerizasyona aydınlatma süresinin ve ön polimer yapısının etkisi incelenmiştir . Sentezlenen blok kopolimerin yapısı ayırma teknikleri ve spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir .



PHOTOCHEMICAL SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS BY THE USE OF POLYSILANES

SUMMARY

There is a continuous interest in developing new synthetic routes to block copolymers due to their novel physical and mechanical properties which are not offered by the corresponding homopolymers .

High molecular weight soluble and formable polysilanes find application as photoresist materials [20] , photoconductors [21] and photoinitiators of radical polymerization [22-24]. These applications are mainly based on their strong ultraviolet absorption in the region 300 - 350 nm and rapid photodegradation upon irradiation at this band .

It has been reported by West et al . [22,23] that polysilanes are effective photoinitiators for the free radical polymerization and it was assumed that the initiating process consists of the reaction of silyl type radicals with vinyl monomers .

Therefore, it appeared interesting to include this rather novel class of polymers in our current program concerning block copolymerization by using them as multifunctional initiators . As it will be shown below, radical routes are employed

Polymethylphenylsilane was used to photoinitiate polymerization of methylmethacrylate . Polymethylmethacrylate (PMMA), obtained this way, possesses remaining polysilane chains . Photolysis of PMMA in the presence of vinyl monomers such as Styrene makes it possible to prepare block copolymers .

Experimental :

Materials :

Monomers, Styrene (St), Methylmethacrylate (MMA) were washed with aqueous NaOH solution, dried over CaH_2 and distilled . Dichloromethane (Aldrich) was dried over CaH_2 and distilled . Polysilanes were prepared as described by Zhang and West with the aid of the Wurtz coupling reactions using finely dispersed sodium and diphenylmethylsilane . Notation and molecular weights of polymethylphenylsilanes (PMPSi), prepared and used in this study, are collected in Table 1 .

Table 1. Photoinitiator Polysilanes

Polysilane	M_n
PMPSi 1	14.000
PMPSi 2	32.000
PMPSi 3	40.000

Table 2. Photopolymerization^a of MMA using polysilanes

Polysilane	Irradiation Time (min)	Conversion (%)	M_n (g/mol)	Code
PMPSi 1	3	5.7	24700	PMMA 1
PMPSi 1	6	7	54000	PMMA 2
PMPSi 1	9	8.3	39000	PMMA 3
PMPSi 2	3	4.5	22000	PMMA 4
PMPSi 2	6	6.6	24000	PMMA 5
PMPSi 2	9	9.7	12000	PMMA 6
PMPSi 3	3	4	21500	PMMA 7
PMPSi 3	6	8	24000	PMMA 8
PMPSi 3	9	8.5	37000	PMMA 9

^a λ : 350 nm. ; [MMA]: 9,4 mol l⁻¹

Table 3. Photoinitiated block copolymerization^a of styrene with polymethylmethacrylate^b

PMMA	Irradiation Time (min)	Weight Increases Δm^c (%)	Block Yield (%)
PMMA 4	15	175.2	23
PMMA 5	15	149	41.5
PMMA 6	15	142.8	33.5

^a λ : 350 nm ; [St]: 8,7 mol l⁻¹

^b [PMMA]: 25 g l⁻¹

^c $\Delta m = \frac{m_{\text{finish}} - m_{\text{start}}}{m_{\text{start}}}$

Photoinitiated Free Radical Polymerization :

Appropriate solutions containing polysilanes and MMA or St in dichloromethane was degassed with nitrogen prior to irradiation . At the end of irradiation from an Annular photoreactor (Applied Photophysics) equipped with lamps emitting nominally at 350 nm, polymer was precipitated with methanol .

Block Copolymerization :

Experimental conditions were the same as free radical polymerization, except that polymers obtained above were used as light absorbing molecules instead of PMPSi .

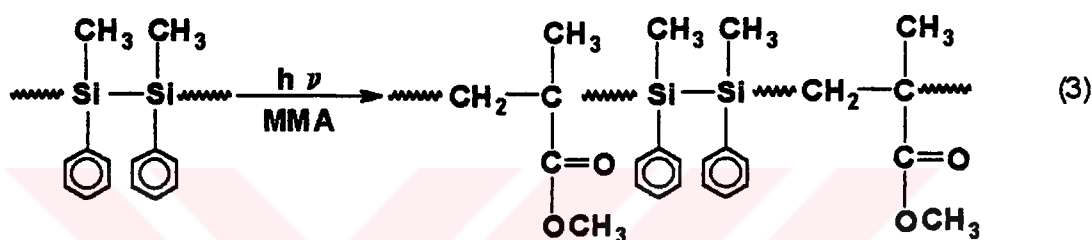
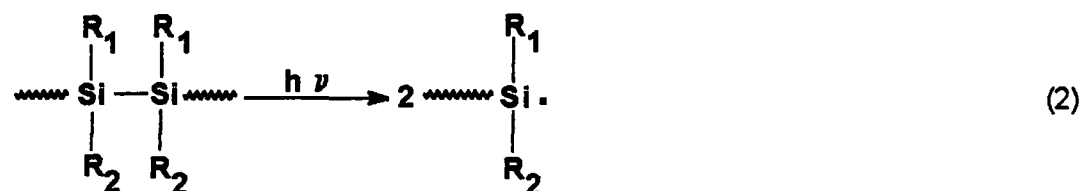
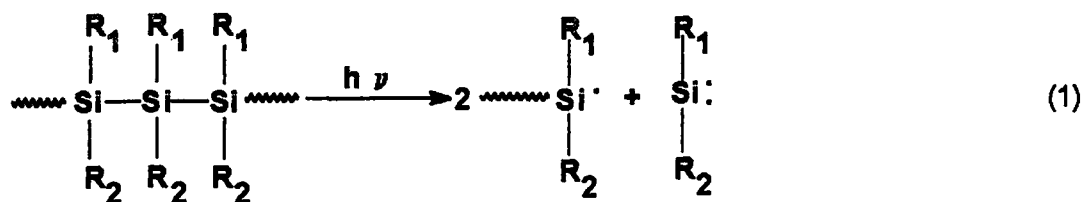
Analysis :

¹H NMR measurements were performed in CDCl₃ solution using a Varian instrument (model EM 390) . UV spectra were recorded on a Perkin Elmer Lambda 2 UV - VIS spectrophotometer . Infrared spectra were recorded on a Jasco FT/IR 5300 spectrometer . Molecular weight of polymers were determined by gel permeation chromatography using polystyrene standart samples . A Knauer M64 instrument employed with a differential .

Results and Discussion

Block Copolymers by Free Radical Route :

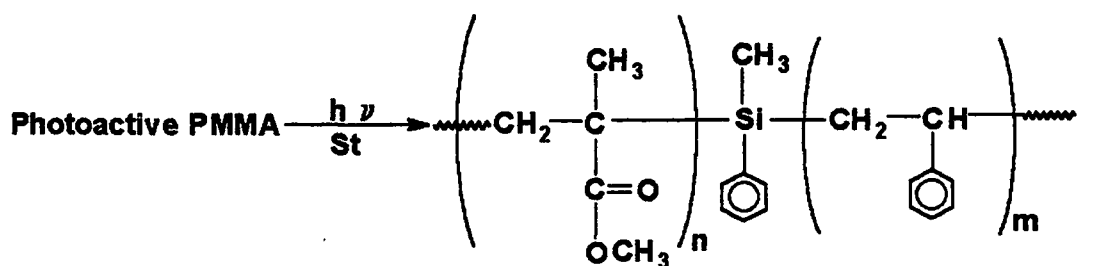
Photoactive polymethylmethacrylate (PMMA) was prepared by photoinitiated free radical polymerization of MMA initiated by PMPSi . The segment length of polysilane incorporated to PMMA was controlled by irradiation time . The purposed reaction mechanism is presented in reactions (1,2,3) .



Photoactive PMMA

The primary silyl radicals from polysilane decomposition initiate and propagate with MMA yielding polymer Si - Si bonds in the main chain . A typical UV absorption spectrum for a photoactive PMMA is displayed in Figure 1a . This spectrum exhibits the polysilane absorption band between 310 and 360 nm . With longer irradiation, the absorption above 300 nm disappears which indicates further cleavage of polysilane segment attached to PMMA (Figure 1b - c) . Moreover, low molecular weight products are formed upon irradiation indicating photodegradation of PMMA (Figure 2) . As seen from Table 2, conversion and molecular weight of PMMA, and the silicon content of PMMA can be adjusted by irradiation time .

Photoactive PMMA were used to initiate polymerization of St . Obviously, the initiating radicals are derived from silyl radicals as a result of photodegradation of polysilane moiety in PMMA backbone .



St - MMA Block Copolymer (4)

Typical results are presented in Table 3 . As it can be seen, by adjusting the amount and position of polysilane segment in the initially - formed PMMA, higher block yields may be obtained .

A different monomer sequence may also be used . When polystyrene, obtained with 6 min. irradiation under identical conditions to PMMA 2, Table 2, used as initiator for the polymerization of MMA, 48.3 % block yield was obtained after 10 minutes irradiation .

In conclusion, these results indicate that polysilanes with appropriate absorption characteristics can be used to produce block copolymers of monomers that are prone to free radical polymerization . Preparation method pertains to attachment of Si - Si bonds to polymers by means of photodegradation of polysilanes and subsequent photolysis of these groups in the presence of monomers .

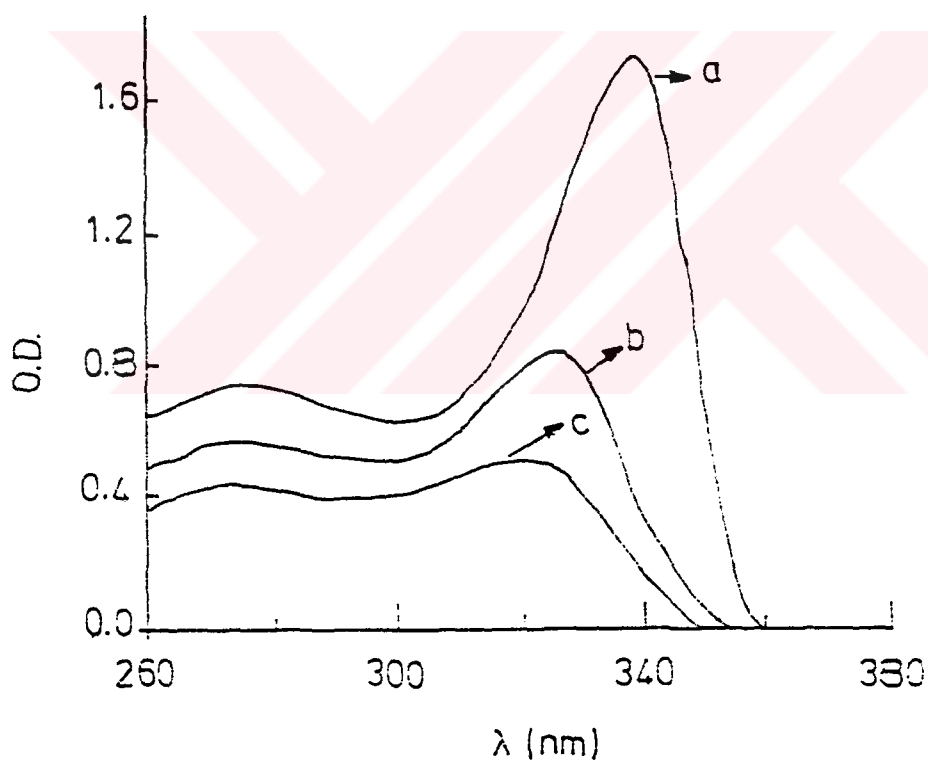


Figure 1. UV spectra of photoactive PMMA obtained by using PMPSi

a) Before photodegradation, b) after 1 min., c) after 3 min. irradiation

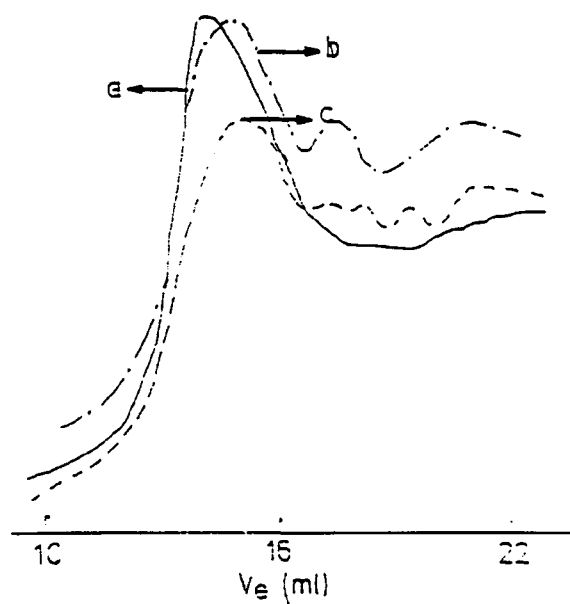


Figure 2. Gel Permeation chromatograms of photoactive PMMA

a) Before photodegradation b) after 0.5 min. c) 1.5 min. irradiation

BÖLÜM.1. GİRİŞ VE AMAÇ

Polimer bilimi , özellikle makromolekül mühendisliği son yıllarda artan bir hızla gelişmektedir . Bunun en önemli nedeni ; istenen kimyasal , fiziksel ve mekanik özelliklere sahip polimerik malzemelerin sentezine olanak sağlamasıdır . Blok ve aşırı kopolimerler çok bileşenli yeni polimerik malzemelerin sentezinde önemli yer tutarlar. Blok kopolimerlerin eldesi için birçok sentetik yöntem önerilmesine rağmen genel bir yöntem mevcut değildir. Bunda en önemli etken ; birçok monomerin farklı yöntemlerle polimerleşebilmesi ve bazı sentetik güçlüklerdir .

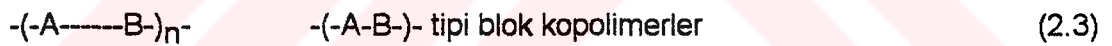
Kullanılan en uygun yöntem "makro başlatıcı" yöntemidir . Bu yöntemde ; yapısında herhangi bir etki ile (ısı, ışık, kimyasal) aktif merkez oluşturulabilecek polimerin sentezi en önemli aşamadır .

Polisilanlar son on yılda geliştirilen ve iletken, fotorezist, seramik uygulamalarında kullanılan yüksek teknoloji malzemeleridir. Kullanım alanlarının bu denli geniş oluşu yapılarındaki $\sigma - \sigma$ konjugasyonunun yanı sıra fotoaktif oluşlarına bağlıdır . Polisilanlar ışık etkisiyle silil radikalleri oluşturacak şekilde çok hızlı bir parçalanmaya uğrarlar . Parçalanma sonucu oluşan silil radikallerinin , etkin olmasa bile başlatıcı görevini üstlendiği ve özellikle oksijene duyarlı sistemlerde kullanıldığı bilinmektedir. Bu çalışmada da polisilanların bu özelliğinden yararlanarak , kontrollü bir şekilde fotoparçalanmasıyla, blok kopolimer sentezinde kullanılması amaçlanmıştır .

BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

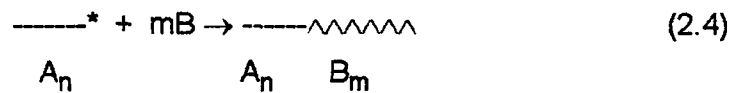
2.1. BLOK KOPOLİMERLER

Blok kopolimerler, bir monomer zincirinin farklı bir monomer zinciri tarafından izlendiği ve bu iki yapının birbirine kovalent bağlarla bağlı olduğu yapılardır. Katı ve çözelti hallerinde gösterdikleri özelliklerden dolayı blok kopolimerlere olan ilgi giderek artmaktadır. Blok kopolimerler, monomer yapı zincirlerinin polimer içindeki dizilişlerine göre;



$$n=r \text{ yada } n \neq r$$

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 uçtan polimerizasyonun devam edişi şu şekilde gösterilebilir :



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

Anyonik yaşıyan polimerizasyonun gelişmesinden sonra [1], bu yöntemin AB tipi blok kopolimerlerin eldesinde kullanılmasıyla homopolimer içermeyen, molekül ağırlığı dağılımı (Polidispersity) ideale yakın blok kopolimerlerin eldesi oldukça önem kazanmıştır [1,2].

Anyonik polimerizasyonun üstünlüklerinin yanısıra sınırlı sayıda monomere uygulanabilmesi gibi zayıf yanları da vardır. Bu nedenle blok kopolimer eldesinde serbest radikal polimerizasyonu, katyonik polimerizasyon ve kondenzasyon reaksiyonlarından faydalanılır. Son yıllarda kullanılmaya başlanan önemli bir yöntem ise transformasyon tekniğidir [3]. Transformasyonlarda iki yöntem kullanılır: Birinci yöntemde her hangi bir monomerin anyonik, katyonik yada serbest radikal polimerizasyonundaki aktif merkezi, ikinci monomerin (komonomer) polimerizasyonunu başlatabilecek kimyasal değişime uğrattılır. İkinci yöntem ise: anyonik, katyonik yada 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) Camı Geçiş Sıcaklığı (T_g)
- 3) Erime Noktası (T_m)
- 4) Kopolimerleşme Tepkime Isısı (Genellikle egzotermiktir, ΔH)
- 5) IR Spektroskopisi
- 6) NMR Spektroskopisi
- 7) Dipol Moment Ölçümü

Kimyasal Yöntemler :

- 1) Blok kopolimeri oluşturan bölümlerin (segmentlerin) seçimli parçalanması (Örneğin ; elde edilen AB tipi blok kopolimerde B ' nin seçimli parçalanarak ayrılmasıyla 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 tesbit edebiliriz .

2.1.1. Blok Kopolimerizasyonun Önemi

Son yıllarda, alışılmışın dışında polimerik malzemelerin sentezlenme çabaları polimer kimyasında önemli bir yer işgal etmeye başlamıştır . Bunun sebebi ; yüksek teknoloji ürünlerini yapmaya ve geliştirmeye çalışan mühendislerin gereksinim duydukları özellikleri taşıyan malzemelerin var olmayışıdır . Genellikle gereksinim duyulan özellikler ayrı ayrı malzemelerde bulunmaktadır . Bu özelliklerin tek bir malzemede toplanması için uzun yıllar değişik kimyasal yapıdaki monomerlerin birlikte kopolimerize edilmesine çalışılmıştır . Bu çalışmalar sonucunda , ulaşılmak istenen özelliklere , blok veya aşı kopolimerlerin sentezlenmesiyle çok daha kolay ulaşılacağı anlaşılmıştır . Ancak şu ana kadar çeşitli engellerin, blok ve aşı kopolimerizasyonun pratik uygulamada kullanılmasını geciktirdiği bir gerçektir . Bu engeller genellikle, serbest radikal mekanizmanın kullanıldığı kopolimerizasyon ile birlikte yürüyen homopolimerizasyon ile bağıntılıdır . Diğer yandan iyonik reaksiyonlarla başlatılan blok ve aşı kopolimerizasyon için bu engel her zaman ortaya çıkmaz . Ancak serbest radikal mekanizma diğerlerine göre çok daha kolay uygulanabilirliğe sahiptir .

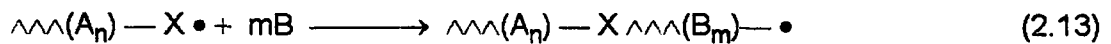
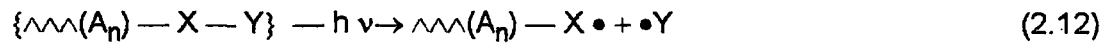
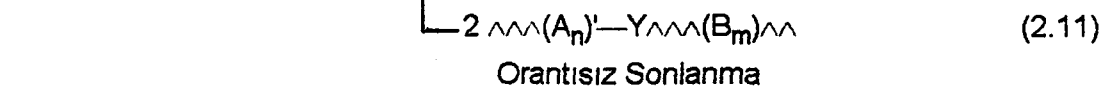
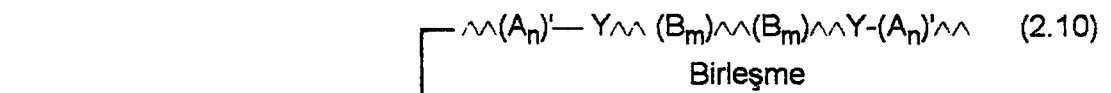
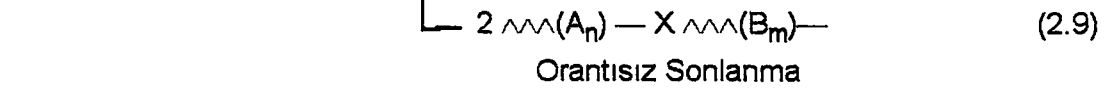
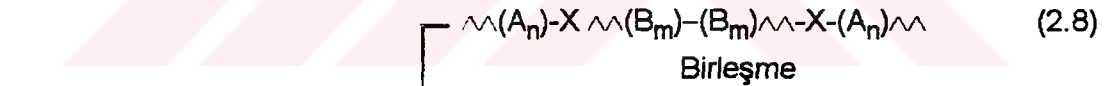
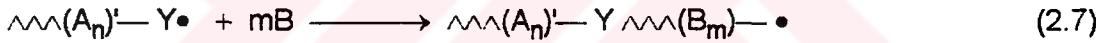
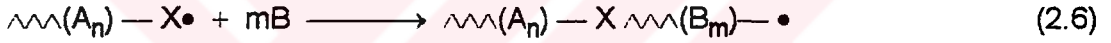
Serbest radikal polimerizasyonunu başlatan diğer sistemlere kıyasla , düşük sıcaklıklarda , özellikle oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi bakımından ışıkla başlatma belirgin bir üstünlüğe sahiptir . Bunun yanı sıra bazı grupların (kromofor gruplar) belli dalga boylarında absorpsiyon yapmaları , makromolekülün belli yerlerinde reaktif uçların oluşturulmasına olanak sağlar .

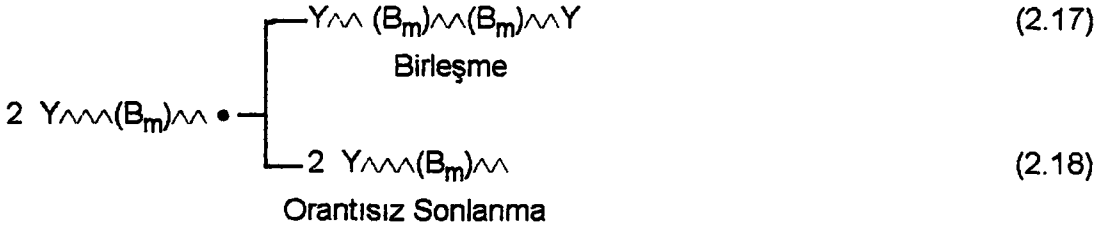
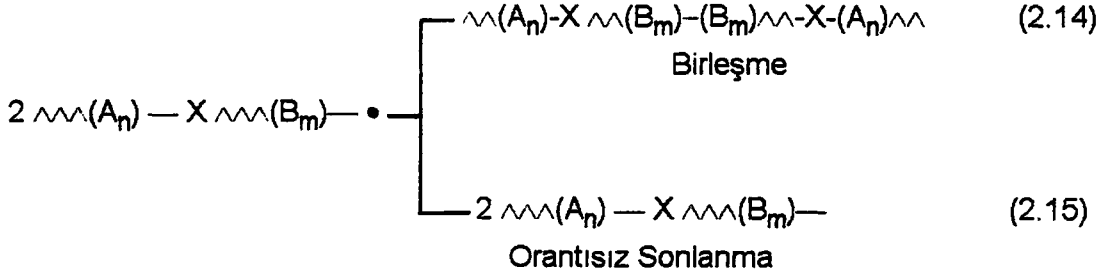
2.1.2. Blok Kopolimerlerin Fotokimyasal Sentez Yöntemleri

Blok kopolimer sentezi için iki farklı yöntem vardır . Her iki yöntem de n tane tekrarlayan birimden oluşan A_n homopolimerini kullanarak reaksiyonu gerçekleştirir. [10].

A) A_n 'e B monomerinin eklenmesi :

Bu yöntemde A_n polimeri UV ışığıyla aktive edilirken B monomerinin polimerizasyonu da başlatılmış olur . Oluşan aktif merkez zincirin içinde veya ucunda bulunabilir . Eğer oluşan ($Y\bullet$) radikali B monomerine karşı reaktifse, bir çok polimerizasyon sisteminde olduğu gibi B homopolimerinin oluşumu gerçekleşir. Sonuçta elde edilen ürün blok kopolimer ile homopolimerin bir karışımıdır . [11] .





Reaksiyon (2.5) ve (2.12) 'de oluşan makroradikal parçaları hidrojen bağlanması sonucu aktifliğini kaybederse B monomerinin A_n ile blok yapması engellenmiş olur :



Bununla birlikte B monomerinin polimerizasyonu $R \cdot$ radikali tarafından başlatılabilir Tüm bu olasılıklar , serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle blok kopolimer elde edilmesinde ortaya çıkan önemli bir probleme dikkat çekmektedir . Gerçekten bu yöntemde homopolimerizasyonu engellemek çok zordur . Sonuçta elde edilen ürünün serbest radikal zincir sonlanması (2.8), (2.9), (2.10), (2.11) veya (2.14), (2.15), (2.16), (2.17), (2.18) reaksiyonlarında görüldüğü gibi birleşmeyle veya orantısız sonlanma ile olur . Reaksiyonlardan görüleceği gibi birleşmeyle sonlanma üç değişik blok yapısı meydana getirebilir . Eğer her iki sonlanma şekli de oluşursa son ürün kimyasal bileşim bakımından homojen olmayan bir yapıya sahip olacaktır

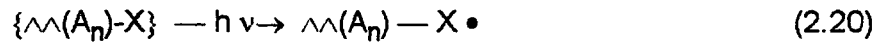
B) Homopolimer A_n ile homopolimer B_n 'in fotokimyasal birleşmesi :

Bu durumun gerçekleşmesi için fotoreaktif gruplar zincir sonlarında bulunmalı ve bir foton absorbladıklarında kimyasal olarak birleşmeye yatkın olmalıdırlar.

Burada da iki olasılık söz konusudur :

- Her iki homopolimerin de son grupları özdeştir .
- Homopolimerlerin son grupları farklı kimyasal yapıdadırlar .

(a) halinde; reaksiyon (2.21), reaksiyon (2.22) ile eşit şansa sahiptir . Bu nedenle son ürün reaksiyona girmemiş makromoleküller yanında, $\sim(A_n)-X-X-(A_n)\sim$ ve $\sim(A_n)-X-X-(B_m)\sim$ yapısındaki zincirlerden oluşur .



(b) halinde ise (2.23) reaksiyonu meydana gelir :



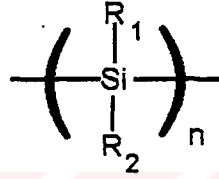
2.2. IŞIĞA DUYARLI SİLAN POLİMERLERİ

2.2.1. Polisilanların Tarihsel Gelişimi

İlk polisilan türevleri 1920 'lerin başlarında Kipping tarafından difenildiklorosilan' ın sodyum metali ile kondenzasyonundan elde edilmişlerdir . Bu yüksek kristalin madde kolaylıkla eritilemediği ve işlenemediği , — zayıf çözünürlükleri dolayısıyla — yapıları tam anlamıyla aydınlatılamadığı için bilim çevrelerinde pek ilgi görmemiştir . Bu ilk çalışmalardan sonra Burkhard 'ın , benzer bir sentez yöntemi izleyerek , en basit dialkil türevi olan poli(dimetilsilan)'ı elde edişine kadar yirmibeş yıldan fazla bir süre bu alanda bir gelişme olmamıştır . Bu madde de poli(difenilsilan) gibi aynı problemlerle karşılaşmış , sonuç olarak çok az karakterize edilebilmiş ve üzerinde pek durulmamıştır . 1970 'lerin sonlarında birçok araştırmacının izlediği çok çeşitli sentez yöntemleriyle molekül ağırlıkları

oldukça yüksek polisilan türevleri elde edilmiştir . Bu öncü çalışmaların yüksek molekül ağırlıklı polisilan polimerlerinin çözünmeyen, çalışılması zor malzemeler olmasının bir zorunluluk olmadığını, bu kuralın dışında özellikler taşıyan birçok türevin sentezlenebileceğini ortaya koymasıyla polisilanların sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerine büyük bir ilgi yoğunlaşmış takip eden yıllarda artarak günümüze dek gelmiştir .

Sübstütiye silan polimerlerindeki silikon atomları düz zincirler oluştururlar ve bu zincirler birbirleriyle " katenat " (catenate) halde bulunurlar .

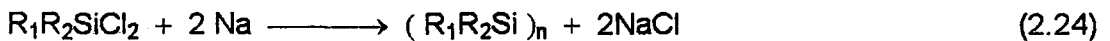


Elementler içinde silikon karbonunkine benzer yapıda, kararlı, uzun zincirler oluşturma yeteneği bakımından hemen hemen rakipsizdir . Bu özellik silikona, karbon elementinin sınırsız çeşitlilikte yapılar oluşturabilme yeteneğini kazandırır . Günümüzde tek bir ana zincirde kırk bin monomer içeren kararlı silikon polimerleri üretilmektedir .

2.2.2. Polisilanların Sentezi

2.2.2.1. Diklorosilanların Wurtz Tipi Birleşmesi

Daha önce bahsedildiği gibi ilk sübstütiye polisilan türevi 1920 'lerde Kipping tarafından, difenildiklorosilanın sodyum metaliyle kondenzasyonu yoluyla elde edilmiştir . Alternatif metodlar bulmak için çok çaba harcanmış olmasına rağmen, yüksek molekül ağırlıklı, düz zincirli polisilan türevlerinin sentezlenmesi için en uygun genel metod ; diklorosilanların modifiye Wurtz yöntemiyle birleştirilmesidir .



(2.24) denkleminde görülen reaksiyon yüksek sıcaklıklarda, inert solvent içerisinde uygun alkali metal dispersiyonu kullanılarak gerçekleştirilir . Reaksiyonu Lityum ile gerçekleştirmek siklo oligomerizasyona yol açtığından, Sodyum kullanımı

tercih edilir . Si — Si bağlarının oluşumunu sağlamak için Potasyum metali ve Sodyum - Potasyum alaşımları yaygın olarak kullanılıyorsa da yüksek sıcaklıkta ve THF gibi yüksek polariteye sahip çözücüler içerisinde bu maddeler yüksek molekül ağırlıklı doğrusal polimerin parçalanmasına ve siklik oligomerlerin oluşumuna sebep olurlar . Potasyum metali veya Sodyum - Potasyum alaşımının bu etkisine, kullanımı ve atık giderilmesi sırasında gösterdiği yüksek tehlike de eklenince kondenzasyon reaksiyonu için en uygun kimyasal Sodyum olmuştur . Bununla beraber son zamanlarda, oda sıcaklığında, ultrasonik titreşim eşliğinde Sodyum - Potasyum alaşımı ; çözünebilir, dallanmış, sübstütiye silan polimerlerini oluşturmak üzere, çeşitli alkil sübstütiye triklorosilanların kondenzasyon reaksiyonunda kullanılmıştır .

Normalde Sodyum, Toluen veya Ksilen gibi inert aromatik solvent içerisinde disperse halde reaksiyona katılır . Alternatif olarak, yüksek kaynayan alkan solventler de kullanılabilir . Bununla birlikte polimerizasyon reaksiyonunun başarısında solventin yapısı kritik bir rol oynar . Genellikle çeşitli alkollerin ilavesiyle polimerizasyon sonlanır ve oluşan polimer çöker . Diğer bir yöntem olarak ; eğer oluşan polimer soğutulmuş reaksiyon ortamında çözünmüş halde bulunabiliyorsa, Sodyum fazlasını gidermek için söndürme işlemi yapmadan, reaksiyon karışımı çöktürmeden ewel filtre edilebilir . Önceden hazırlanmış Sodyum dispersiyonu, yüksek sıcaklıktaki reaksiyon solventi içinde çözünmüş diklorosilan üzerine ilave edilebildiği gibi bunun tersi de mümkündür . İlk teknik Ters İlave (I) olarak adlandırılırken, Sodyum dispersiyonu üzerine sıcak reaksiyon çözeltilisinin ilavesi Normal İlave (N) şeklini oluşturur . Ters ilave şekli genellikle daha düşük dönüşüm yüzdeleriyle daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler oluşturur, bununla birlikte bu işlem Normal İlave şeklinden deneysel olarak daha zor ve daha tehlikelidir . Polimerizasyon başlangıcı, monomer yapısına bağlı olarak, genellikle şiddetli egzotermiktir ve reaksiyon karışımı mavi veya mor bir renk alır . Eğer bu aşamada karıştırma durdurulursa renk giderek kaybolur ve geride çok hafif renkli bir çözelti kalır .

2.2.2.2. Polisilan Homopolimerleri

Tahmin edilebileceği gibi Wurtz birleşme polimerizasyonunun sakıncalı tarafları; şiddetli reaksiyon koşullarına karşı sübstütiyent toleransının sınırlı olması

ve polimerizasyonun sübstütientlerin sterik boyutuna duyarlılığıdır . Bu koşullar altında uygun sübstütientler ; az sayıda, dayanıklı, alkil ve aril türevleriyle sınırlıdır .

Homopolimerlerin yapıları standart spektroskopik teknikler kullanılarak araştırılmıştır . Özellikle çözeltilerin kullanıldığı, yüksek çözünürlüklü NMR spektroskopisi, hem yapısal özelliklerin aydınlatılmasında, hem de sübstütientlerin simetrik olmadığı türevlerde polimer mikro yapısının anlaşılmasında önemli katkıya sahiptir . ^1H ve ^{13}C NMR 'larını kullanarak elde edilen zengin bilgilere ek olarak, yüksek çözünürlüklü ^{29}Si spektroskopik tekniklerinin kullanılması, özellikle polimer zincir mikro yapısının aydınlatılmasında önemli görevler üstlenmiştir .

Yakın zamanda, fenildiklorosilan 'ın kondenzasyonundan düşük molekül ağırlıklı ($M_w = 1000 - 1500$), ana zincirinde Si — H bağları içeren homo ve kopolimerler yapılmıştır . Bu polimerler sonradan, oksidasyonla çapraz bağlı bir yapıya dönüştürülebildikleri veya doymamış yapıya sahip kimyasallarla hidrosilasyon yolu ile fonksiyonelleştirilebildikleri için ilgi çekicidirler .

Alkil - fenil sübstütüye türevlerde alkil grubunun yapısı oldukça kritik bir rol oynar. Metil veya Etil sübstütasyonu, genel organik çözücülerde sınırlı çözünürlüğe sahip, düşük molekül ağırlıklı polimerlerin ($M_w = 1000 - 4000$) oluşmasına yol açar . Alkil sübstütienti dallandığında da (örneğin tert.bütil) buna benzer sonuçlar gözlenir . Diğer yandan daha uzun zincirli n - alkil sübstütasyonu durumunda ; çözünebilir, yüksek molekül ağırlıklı ürünler ele geçer . Bütün poli[bis (alkil (alkiloksi) fenil)silan]'larda dönüşüm yüzdesi düşüktür (% 5 - 10) . Bu da sübstütientlerin sterik hacmiyle bağlantılıdır .

2.2.2.3. Polisilan Kopolimerleri

Polisilan kopolimerleri üzerine yoğun araştırmalar sürmektedir . Bunun sonucu olarak ; kullanılabilecek değişik komonomer tipleri yanında, ele alınan bir yapısal sınıf içinde yapılması mümkün yapısal ve oransal değişiklikler de göz önüne alındığında ortaya çıkan kopolimer sayısı şaşkınlık vericidir . Kopolimerlerin

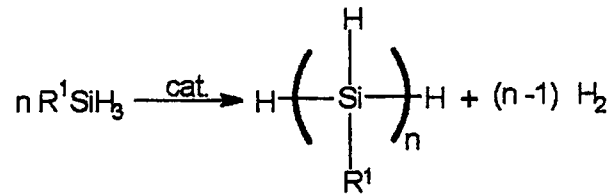
önemi kendini oluşturan homopolimerlere göre daha üstün özellikler göstermelerinde yatar . Kopolimerlerin fiziksel, mekanik ve elektronik özellikleri değiştirilebilir ve monomerik komponentlerin özellikleriyle uyumlu olmak şartıyla bir ayarlama yapılabilir . Örneğin ; poli(dimetilsilan) ve poli(difenilsilan) homopolimerleri çözünmeyen, kullanımı zor polimerler iken bu monomerik birimleri içeren kopolimerler oldukça kolay çözünür ve karakterizasyonu kolaydır . Bu şekilde homopolimerdeki ısısal ve oksidatif kararlılık, yüksek camsı geçiş sıcaklıkları gibi birçok iyi özellikler polimer çözünürlüğünden ödün vermeden kopolimerlere yansıyabilmektedir .

Sübstütiye silan kopolimerlerinin karakterizasyonu homopolimerlerinkine göre daha zordur . Bu nedenle literatürde kopolimer karakterizasyonları çoğunlukla tamamlanamamıştır . Elde edilen polimerin gerçek bir kopolimer mi veya bir homopolimer karışımı mı olduğunun anlaşılabilmesi için bilinen spektroskopik verilerin yanında, DSC çalışmalarının da yapılması gerekir . Taktisite, monomer dizilimi (rastgele dizilim veya bloklaşma) gibi konuların araştırılması için ; ^1H ve ^{13}C NMR 'ları yanında giderek yaygınlaşan ^{29}Si NMR 'ı da kullanılmaktadır .

2.2.2.4. Alternatif Yöntemler

A) Homojen Dehidrojenatif Birleşme :

Yakın zamanda Titanyum ve Zirkonyumun geçiş metali komplekslerinin katalitik miktarlarını kullanarak, sübstütiye silanlardan düşük molekül ağırlıklı polisilan türevlerinin elde edilişi üzerine çalışmalar yapılmıştır . Bu yöntem için uygun katalistler Cp_2MR_2 ($\text{M} = \text{Ti}$, $\text{R} = \text{Alkil}$; $\text{M} = \text{Zr}$, $\text{R} = \text{H}$ veya Alkil) şeklindedirler ve tüm reaksiyon:



şeklindedir. Yapılan ürün analizlerinden hemen hemen hiç halkalı yapının oluşmadığı ve düz zincirli polimerlerin — molekül ağırlık dağılımları dar olduğu halde — monomodal olmadığı anlaşılmıştır . Titanyum katalizörüyle ; reaksiyon

karışımına ilave edilen olefinler hidrojenasyona uğrarlar. Böylelikle polimerizasyona herhangi bir etkide bulunmadan reaksiyonun genel termodinamiği iyileştirilmiş olur . Aynı koşullar altında Zirkonyum katalizörü ve olefinlerin kullanılması durumunda ise oligomerik ürünlerin Si — H bağlarının hidrosililasyonu gerçekleşir .

Hidrojenatif birleşme reaksiyonu yüksek seçiciliğe sahiptir ve sterik sınırlamalar önem taşır . R = Fenil, toliil, benzil, n - heksil, sikloheksil gibi birçok sübstütient başarıyla kullanılmıştır . Özet olarak ; homojen dehidrojenatif birleşme ilginç ve ümit verici bir tekniktir . Modifiye edilmiş katalistler kullanılarak daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmeye çalışılmaktadır .

B) Ultrasonik Aktivasyon :

Wurtz tipi birleşme yöntemi ; genellikle Sodyumun erime noktası olan 97° C' den daha yüksek sıcaklıklarda kaynayan inert bir solvent içerisinde gerçekleştirilir . Düşük sıcaklıklarda polimerizasyonu kolaylaştırmak amacıyla ultrasonik aktivasyon kullanılması üzerine yapılan son çalışmalar ilginç sonuçlar ortaya koymuştur . Örneğin ; Metil fenil diklorosilan polimerizasyonunda, monomer ilavesinden itibaren ultrasonik titreşim uygulandığında monomodal, yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmektedir ($M_w \approx 10^5$) . Normal karıştırmalı sistemlerde ise çoğunluğunu düşük molekül ağırlıklı polimerlerin ($M_w = (4 - 10) * 10^3$) oluşturduğu bir dağılım elde edilmektedir .

C) Polisilan Fonksiyonelleştirme :

Bir diğer ilginç metod da önceden hazırlanmış silan polimerlerinin kimyasal dönüştürümüdür . Bu çeşit bir yaklaşımın etkileyiciliğine rağmen bu alanda çok az çalışma yapılmıştır. Problem polimerlerin kendisinden kaynaklanmaktadır . Polimerler delokalize olmuş σ sistemleri içerdiklerinden nispeten daha düşük oksidasyon potansiyellerine sahiptirler . Bu durum, düz zincirli polimer yapısının radikal katyonlara oksidasyonu sırasında gösterdiği dayanıksızlık ile daha da kötü bir hal alır . Polimerlerin redoks karakteristikleri, bazı güçlü elektrofilik kimyasalların ve çoğu güçlü oksitleyici kimyasallar olan katalizörlerin kullanılmasına engel olur . Bununla beraber çalışmalar göstermiştir ki ; poli(metilfenilsilan), klorometil metileter ve stannik klorür kullanımıyla, önemli bir polimer parçalanması olmadan, etkili bir şekilde klorometillendirilebilmektedir .

Bu yöntem kullanılarak silanollerin, alkoksi sübstütiye polisilan türevlerinin elde edilmesi, poli(metil fenil silan) 'a THF (Tetrahidrofuran) ve PMMA (Poli metilmetakrilat) dan elde edilen polimerik blokların aşılınması, yine poli(metil fenil silan) 'daki fenil gruplarının çıkarılıp yerine klor bağlanması mümkün olmuştur .

Bahsedilen çalışmalardan da anlaşılacağı gibi Polimer Fonksiyonelleştirme yöntemi potansiyeli olan ve daha çok ilgiyi hak eden bir yöntemdir .

2.2.3. Polisilan Polimerlerinin Özellikleri :

Sübstütisyon şekline ve cinsine göre polisilan türevleri çok değişik polimer özelliklerine sahiptirler . Camısı geçiş sıcaklıkları -76°C 'den 120°C 'ın üzerine dek değişen malzemeler üretilebilmiştir . Bu sayede polimerlerin kendileri de lastiksi elastomerlerden sert, kırılğan katılara kadar geniş bir yelpazede yer almaktadırlar . Genel olarak aril sübstütisyonu ile polimerin camısı geçiş sıcaklığının yükseldiği gözlenmiştir . Özel uygulamalar için, istenen mekanik özelliklere sahip, değişik bileşimlerde kopolimerler hazırlanabilmektedir .

Sübstütiye silan yüksek polimerlerinin genellikle 250°C 'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar ısısal kararlılıkları vardır . Bu ısısal kararlılık Si — Si (80 kcal/mol) ve C — Si (90 kcal/mol) bağlarının kuvvetli olmasından kaynaklanır. Poli(sila stiren) ve Poli(metil fenil silan) gibi bazı aril sübstütiye polisilanlar yapılarında bir değişme olmaksızın eritilerek kalıplanabildikleri halde, sterik açıdan engelli bis aril türevleri 200°C civarında, önemli ağırlık kayıplarına uğramadan, tersinmez değişimler geçirirler . Simetrik sübstütiye Poli(dialkil silanlar) ise erime noktasında bozunurlar .

2.2.4. Polisilan Türevlerinin Fotokimyası :

Yüksek molekül ağırlıklı polisilan türevlerinin dikkat çekici spektroskopik özellikleri büyük ilgi topladıysa da, birçok uygulamadaki başarısını asıl iyonlaştırıcı

radyasyona karşı olan hassasiyeti ve fotokimyasal bozunabilme yeteneği sağlamaktadır . Düz zincirli, yüksek molekül ağırlıklı polisilanların ışıkla bozunabilme yeteneğine sahip olabileceklerini, ilk olarak, Poli(sila stiren) kopolimerini içeren polimer çözeltisinin güneş ışığına maruz bırakıldığında çapraz bağlı bir yapı oluşturduğunu bulan West ve çalışma arkadaşları önermiştir . Daha sonraları, yüksek molekül ağırlıklı polisilan çözeltilerinin ve filmlerinin UV ışığı altında şiddetle ağardıkları ve absorpsiyon maksimumunun giderek maviye kaydığı gözlenmiştir . Bu verilerden polimer molekül ağırlığının ışığa maruz kalma süresince devamlı azaldığı ve bunun da bir çeşit zincir kırılma mekanizmasıyla oluştuğu sonucu çıkarılmıştır . Spektral ağarma hem çözeltilerde hem de katı fazda gerçekleşmektedir ancak çözelti fazında çok daha hızlıdır . Foto bozunmada, özellikle katı fazda, oksijenin de bir rol oynadığı yapılan IR çalışmalarında gözlenen Oksijen piklerinden anlaşılmaktadır . Bu ise SiOH, SiOSi bağlarının oluşumuyla mümkün olmakta ve bu oluşumlar düz polimer zincirinin kırılıp daha düşük molekül ağırlıklı siloksan polimerlerinin oluşmasına yol açmaktadır .

2.2.5. Polisilanların Foto Bozunmasında Kuantum Verimleri :

Aydınlatmayla molekül ağırlıklarında değişimler oluşan polimerlerde, kırılma ve çapraz bağlanma için kuantum verimleri şu eşitliklerle hesaplanabilir

$$\frac{1}{\bar{M}_n} = \frac{1}{\bar{M}_n^0} + \phi(s) - \phi(x) \frac{D}{N_A} \quad (2.25)$$

$$\frac{1}{\bar{M}_w} = \frac{1}{\bar{M}_w^0} + \frac{\phi(s) - 4\phi(x)}{2} \frac{D}{N_A} \quad (2.26)$$

\bar{M}_n^0 = Başlangıç molekül ağırlığı sayı ortalaması

\bar{M}_w^0 = Başlangıç molekül ağırlığı ağırlık ortalaması

D = Doz

N_A = Avogadro sayısı

Bu yolla çok çeşitli polisilanların çözelti ve ince film hallerindeki kuantum verimleri hesaplanabilmiştir . Çözelti fazında, kantitatif olarak çalışılmış tüm polisilan türevleri öncelikle zincir kırılmasına uğramışlardır . Bununla beraber, aromatik

sübstituentlerin doğrudan ana zincire bağlı olduğu polimerlerde çapraz bağlanma nispeten daha önemli yer tutar . Katı fazdaki kuantum verimleri çözelti fazındakilere göre 50 - 100 defa daha düşüktür .

2.2.6 Polisilanların Vinil Polimerizasyonunda Foto Başlatıcı Olarak Kullanımı

Polisilanların çözelti içerisinde fotokimyasal bozunması hem sübstitüye sililenleri hem de siliil radikallerini oluşturur.[12].Siliil radikallerinin fotoliz sonucu oluşumu, sübstitüye silan polimerlerinin vinil polimerizasyonunda geniş spektrumlu fotobaşlatıcılar olarak kullanılmalarına olanak sağlar. Sübstituentlerin yapılarına bağlı olarak, 200 nm 'den 400 nm 'ye kadar olan spektral bölgede kuvvetli absorbansa sahip polisilan türevleri hazırlanabilmektedir . Tablo (2.1) ve (2.2)'de polisilan örnekleri görülmektedir . [16] .

Tablo 2.1. Tipik Polisilan Homopolimer Çözeltilerinin Absorpsiyon Karakteristikleri

Polimer	λ_{max} nm
(n-PrSiMe) _n	306
(n-HexSiMe) _n	306
(PhC ₂ H ₄ SiMe) _n	303
(n-dodecylSiMe) _n	309
(c-HexSiMe) _n	320
(n-HexSi-n-Pr) _n	318
(n-Bu ₂ Si) _n	314
(n-Hex ₂ Si) _n	317
(n-tetradecyl ₂ Si) _n	322
(n-HexSi-n-octyl) _n	318
(PhSiMe) _n	341
(p-MeC ₆ H ₄ SiMe) _n	338
(p-MeOC ₆ H ₄ SiMe) _n	344
(p-(n-hexyloxy)C ₆ H ₄ SiMe) _n	354
(p-biphenylSiMe) _n	352
(β-naphthylSiMe) _n	350

Tablo 2.2. Tipik Polisilan Kopolimer Çözeltilerinin Absorpsiyon Karakteristikleri

-(R ¹ R ² Si) _n (R ³ R ⁴ Si) _m -					
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n/m ^a	λ _{max} nm
Me	Me	Me	n-Hex	1.52	303
Me	Me	Me	Ph	1.51	330
Me	Me	Ph	Ph	1.13	351
Me	Me	p-BuC ₆ H ₄	p-BuC ₆ H ₄	1.0 ^b	354
Me	Me	p-BuOC ₆ H ₄	p-BuOC ₆ H ₄	1.0 ^b	357
Me	c-Hex	Me	PhC ₆ H ₄	1.49	310
Me	c-Hex	Me	p-tolyl	1.77	338
Me	PhC ₆ H ₄	Me	Ph	1.77	326
Me	c-Hex	Me	t-Bu	1.0 ^b	312
Me	Me	Me	TMS	1.0 ^b	295
Me	Ph	Me	TMS	1.0 ^b	308
Me	Me	Me	α-naphthyl	0.6	300

^a (Aksi belirtilmedikçe) ¹H NMR analizleriyle tayin edilmiş, polimer zinciri içerisindeki monomer oranları .

^b Polimerizasyon reaksiyonuna beslenen monomer oranı .

Polimer molekül ağırlıkları, kullanılan foto uyarıcı ile başlatıcıların absorpsiyon karakteristikleri ve kullanılan ışığın dalga boyuna göre değişmektedir. Poli(metil fenil silan) için başlatma etkinliği " f ", (oluşan polimer zincirleri sayısının absorblanan foton sayısına oranı) ($f_{\text{polimetilfenilsilan}} \approx 1 * 10^{-3}$), α, α - dimetoksidehidrobenzoin gibi standart bir serbest radikal başlatıcıya göre (f ≈ 0.275) daha düşüktür . Vinil polimerizasyonu için tipik serbest radikal başlatma etkinlikleri 1.0 'den (di-tert-butil peroksit), 10⁻⁴ 'e dek (Aseton) değişir . Poli(metil fenil silan) için gözlenen düşük etkinliğin sebebi olarak ; aydınlanma sonucu oluşan silliil radikalleri arasındaki orantsız sonlanma reaksiyonlarının oluşması ve başlatma reaksiyonuna sterik sınırlamaların kötü etkisi gösterilmektedir . Etkinlikte gözlenen bu problem, sonlanma katsayısının çok büyük olması ve polisilanların etkili olduğu spektral sahanın çok geniş olması ile bir dereceye kadar göz ardı edilebilir . Bunun yanında, polisilan türevleri tarafından başlatılan foto polimerizasyon reaksiyonları oksijene karşı oldukça duyarsızdırlar . Duyarlılık, tersiyer amin veya fosfin gibi anti oksidanların ortama ilavesiyle daha da düşürülebilir .

Özet olarak ; geniş spektral hassasiyet, şiddetli UV absorpsiyonu ve oksijene duyarsızlık gibi özellikleri, özellikle ince film uygulamaları için ışıkla başlatılmış radikal polimerizasyon reaksiyonlarında polisilanların kullanılmasına yol açmaktadır.



BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

(1) Monomerler :

Metil Metakrilat (MMA) :

Hidrokinon inhibitörünü ortamdan uzaklaştırmak için %5 'lik NaOH çözeltisi kullanılarak ekstraksiyon yapıldı . Destile su kullanılarak birkaç kez yıkandı . Kalsiyum klorür üstünde kurutulduktan sonra vakum destilasyonu uygulanarak saflaştırıldı . Orta fraksiyon toplandı ve 0 °C 'de saklandı . (46 °C / 100 mm Hg)

Stiren (St) :

Inhibitör, NaOH çözeltisiyle yıkanarak ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra destile su kullanılarak birkaç kez yıkama yapıldı. Kalsiyum klorür üzerinde kurutulan monomer, vakum destilasyonuyla saflaştırıldı. Orta fraksiyon toplandı ve 0 °C 'de saklandı.(Kn: 145.2°C/760 mmHg, 50°C/25 mmHg)

(2) Çözücüler :

Diklormetan :

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

Metanol :

Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı .

Siklo-Heksan :

Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı .

Asetonitril :

Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanıldı .

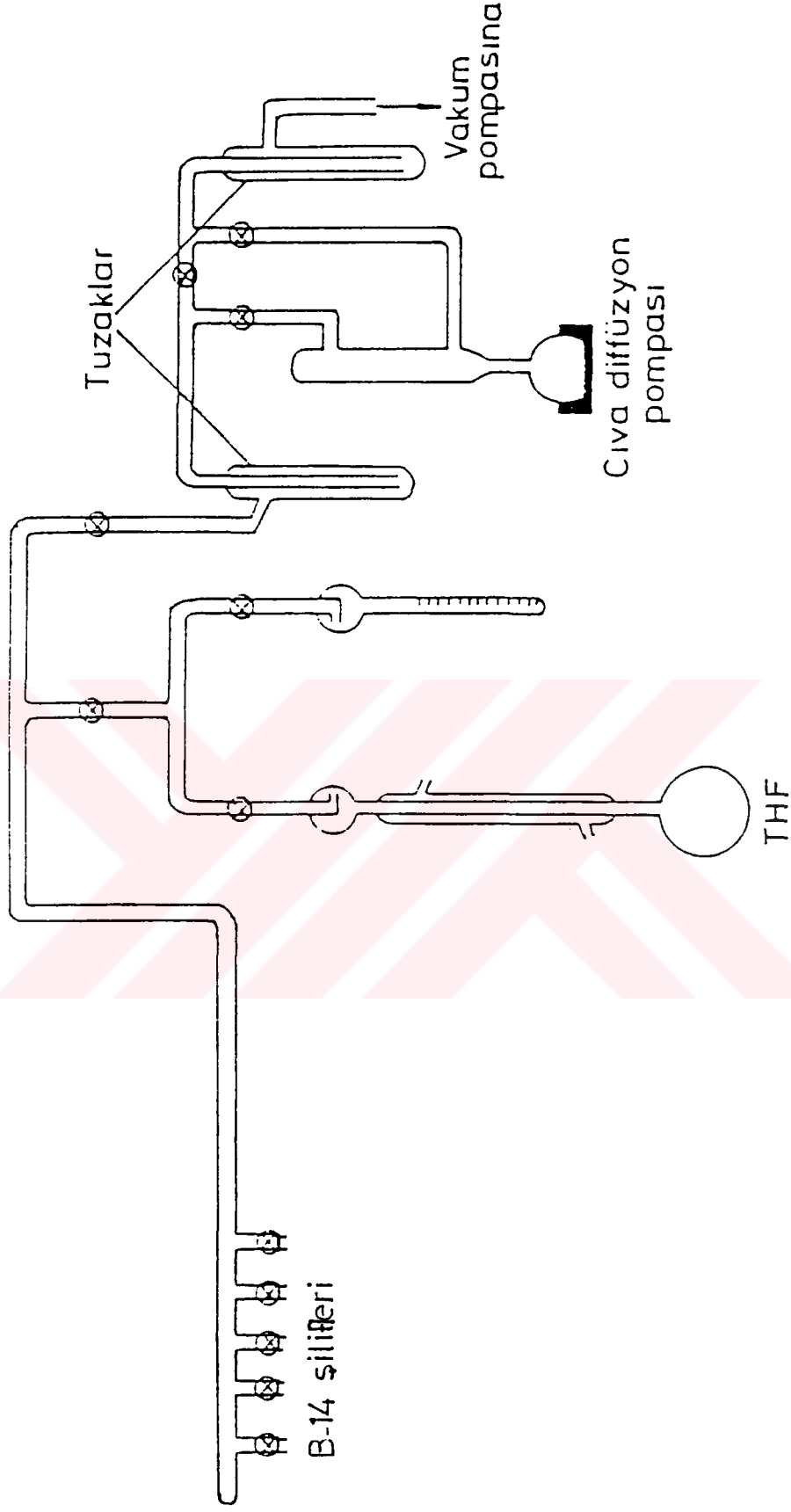
(3) Başlatıcılar :**Poli(metilfenilsilan) (PMPSi) :**

Bu çalışmada kullanılan polisilanlar Almanya Hahn - Meitner Enstitüsünde, Wurtz birleşme yöntemiyle elde edilmiştir . [14] .

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

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

Vakum sistemi ; B-14 şilifleri, su ceketli yoğunlaştırıcıya sahip iki aşamalı difüzyon vakum pompası, soğutma için sıvı azot 'un kullanıldığı çözücü ve civa buharı tutucuları ile Edward rotary vakum pompasından oluşmaktadır . Sistem çok amaçlı kullanım için belirli yerlerdeki teflon vanalar aracılığı ile bölümlere ayrılmıştır. Teflon vanalar her türlü kimyasal aşınmaya ve vakum kaçağına karşı dirençlidir .



ŞEKİL 3.1. Yüksek Vakum Sistemi

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) :

Elde edilen polimerlerin ağırlık ve sayıca ortalama moleköl ağırlıklarının ölçülmesi amacıyla kullanıldı . Polimerlerin Jel Geçirgenlik Kromatografileri GPC Knauer M 64 aleti kullanılarak saptandı . Çözücü olarak ; akış hızı 25°C 'de 1 ml/dak. şeklinde ayarlanmış THF kullanıldı . Polistiren standartlarına göre kalibre edilmiş 10⁴ Å ve 500 Å porozitelere sahip iki adet ULTRASTYRAGEL kolonları kullanıldı .

Ultraviolet - Visible Spektrofotometre (UV) :

Başlatıcı ve sentezlenen polimerlerin absorpsiyonlarının ölçülmesinde PERKIN - ELMER Lambda 2 spektrofotometre kullanıldı . Çözücü olarak CCl₄ kullanıldı .

Fotoreaktör :

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

İnfrared Spektrometresi (IR) :

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

3.3. POLİMERİZASYON TEKNİĞİ

Başlatıcı ve monomer pyrex tüplere konuldu . Karışımın homojenliğini sağlamak amacıyla tüp bir süre ultrasonik banyoda bekletildi . Daha sonra yüksek vakum sisteminde sıvı azot temperatürüne soğutularak degas edildi . Bu işlem birkaç kez tekrarlandıktan sonra tüpler kapatıldı . Fotoreaktöre yerleştirilen tüpler belirli sürelerde aydınlatıldı . Sentezlenen polimer metanolde çöktürüldü ve süzülerek 24 saat vakum altında kurutuldu . Tartımı alınıp yüzde dönüşüm aşağıda görülen eşitlikten hesaplandı .

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{m_{\text{son}} - m_{\text{ilk}}}{m_{\text{ilk}}} * 100$$

m_{ilk} = Başlangıçta alınan monomerin ağırlığı .

m_{son} = Sentezlenen polimerin ağırlığı .



BÖLÜM.4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada polisilanların aşamalı fotokimyasal parçalanmasından yararlanarak blok kopolimer sentezleri gerçekleştirilmiştir . Kullanılan polisilanların özellikleri Tablo 4.1 'de gösterilmiştir . [13 - 19] .

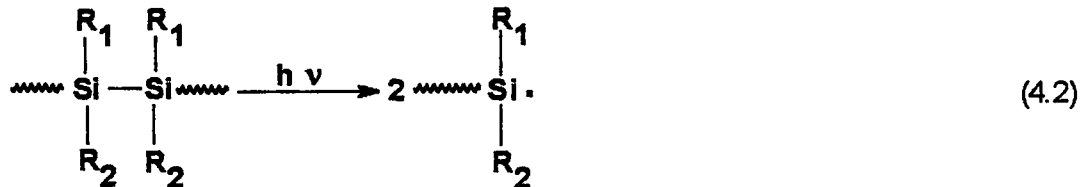
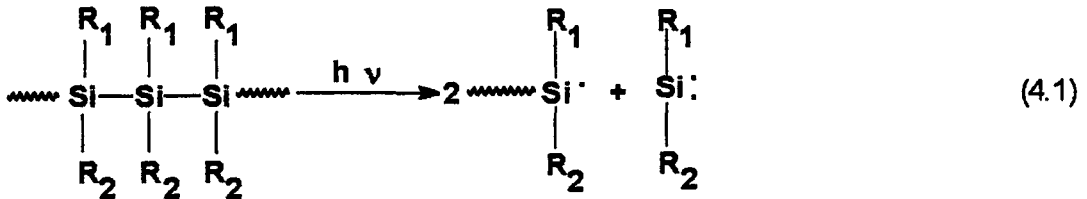
Tablo 4.1. Kullanılan Polisilanlar ve Sayısal Ortalama Molekül Ağırlıkları

Polisilan	M _n
PMPSi 1	14000
PMPSi 2	32000
PMPSi 3	40000

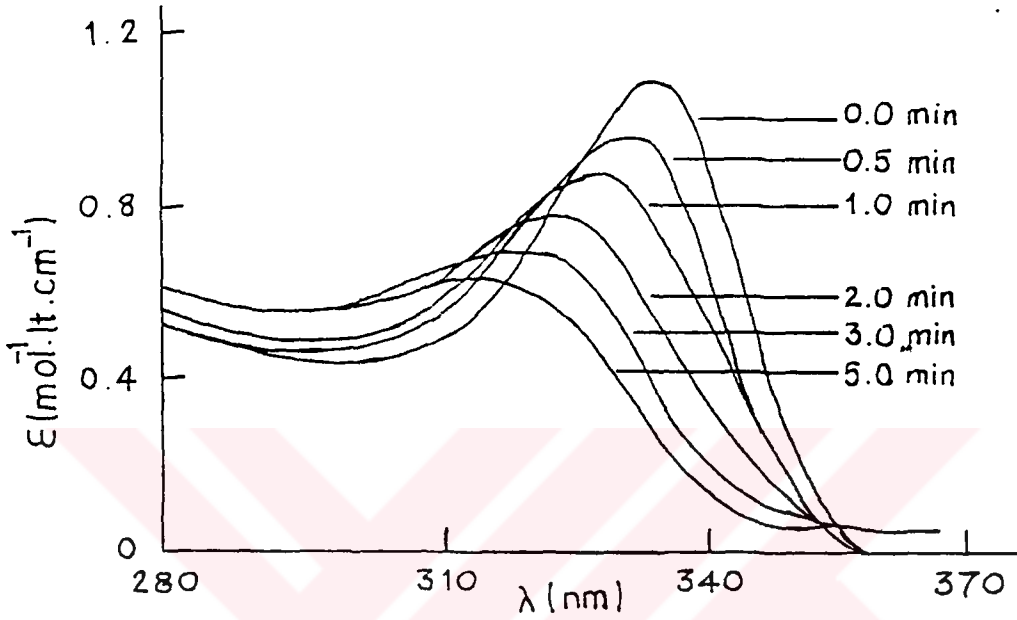
PMPSi =PolimetilFenilSilan

4.1. POLİSİLANLARIN FOTOKİMYASAL PARÇALANMASI :

Polisilanlar ışık etkisiyle uygun dalga boylarında aydınlatıldıklarında fotokimyasal parçalanmaya uğrarlar .



Şekil 4.1. 'den de görüleceği gibi Diklormetan çözeltisi içinde aydınlatılan polisilan, çok kısa bir sürede zincir bölünmesine uğramakta ve absorbladığı maksimum dalga boyu daha küçük dalga boylarına kaymaktadır .

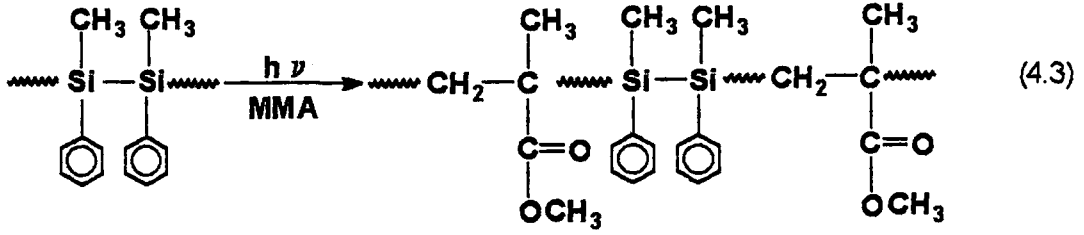


Şekil 4.1. PMPSi'nin Optik Absorpsiyon Spektralleri

Fotoparçalanmanın gerçekleştiği Büyüklük Dağılım Kromatografisi (GPC) ile de belirlenmiş, Polisilanın molekül ağırlığının aydınlatma ile daha düşük molekül ağırlıklı segmentlere bölündüğü, ayrıca düzensiz bölünmelerden dolayı çeşitli büyüklükteki polimerlerin oluştuğu gözlenmiştir . Polisilanların bu özelliğinden yararlanarak kontrollü ve iki aşamalı bir fotokimyasal reaksiyon sonucu blok kopolimer sentezi olasıdır

4.2. FOTOAKTİF POLİMETİL METAKRİLAT (PMMA) SENTEZİ :

Farklı molekül ağırlıklı Polisilanlar, Metil Metakrilat monomerinin varlığında, değişik sürelerde aydınlatıldığında yapılarında farklı büyüklükte polisilan segmentleri içeren Poli(Metil Metakrilat) 'ı oluştururlar . Bu polimerizasyonlarda oluşan siliil radikalleri başlatıcı görevini üstlenir .



Fotoaktif PMMA

Sillil radikallerinin başlatıcı etkinliği fazla olmasa da fotokimyasal parçalanma kuantum veriminin yüksek oluşu polisilan segmentlerinin Poli(Metil Metakrilat) 'a bağlanmasına olanak sağlar . Fotoaktif PMMA sentezi ile ilgili deneysel sonuçlar Tablo 4.2 'de gösterilmiştir .

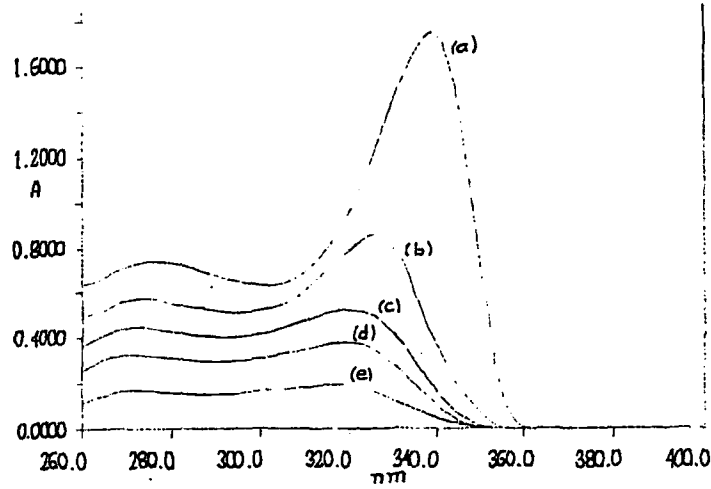
Tablo 4.2. Metil Metakrilat'ın Polisilanlarla Fotokimyasal^a Polimerizasyonu

Polisilan	Işınlandırma Süresi(dak.)	Dönüşüm (%)	Mn (g/mol)	Kod
PMPSi - 1	3	5.7	24700	PMMA 1
PMPSi - 1	6	7	54000	PMMA 2
PMPSi - 1	9	8.3	39000	PMMA 3
PMPSi - 2	3	4.5	22000	PMMA 4
PMPSi - 2	6	6.6	24000	PMMA 5
PMPSi - 2	9	9.7	12000	PMMA 6
PMPSi - 3	3	4	21500	PMMA 7
PMPSi - 3	6	8	24000	PMMA 8
PMPSi - 3	9	8.5	37000	PMMA 9

a λ : 350 nm., [MMA]: 9.4 mol l⁻¹

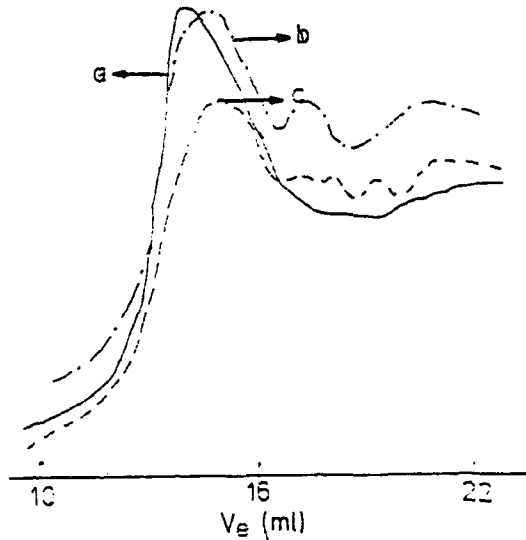
Tablo 4.2. 'den görüleceği gibi dönüşüm, PMMA 'ın molekül ağırlığı ve PMMA içindeki silikon içeriği, aydınlatma zamanı ve başlangıçtaki polisilanın molekül ağırlığıyla düzenlenebilir .

Fotoaktif PMMA 'ın UV absorpsiyon spektrumu Şekil 4.2. 'de gösterilmiştir .



Şekil 4.2. Fotoaktif Polimetil Metakrilat'ın UV Absorpsiyon Spektralleri
(a) Aydınlatma öncesi, (b) 1 dak., (c) 3 dak., (d) 6 dak. ve (e) 9 dak.
aydınlatma

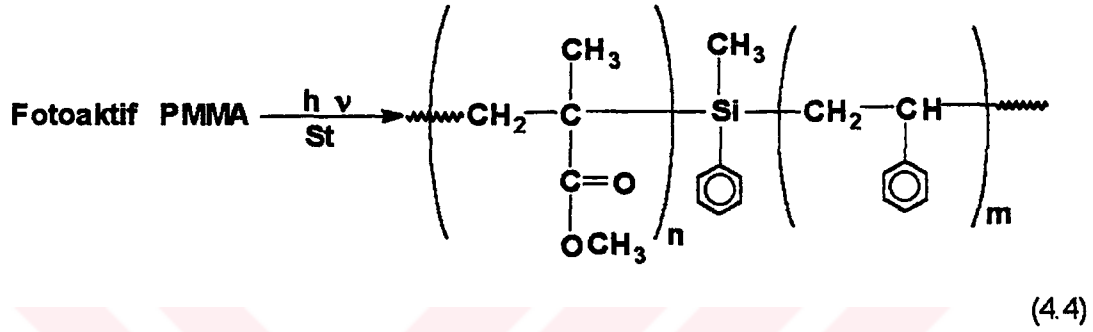
Bu şekilden de görüleceği gibi PMMA 'a bağlanmış polisilan absorpsiyonu 310 - 360 nm 'ler arasında gözlenmektedir . Daha fazla aydınlatma süresiyle 300 nm 'nin üzerindeki absorpsiyon azalır . Bu da PMMA 'a bağlı polisilan segmentlerinin daha fazla parçalandığını göstermektedir . Ayrıca bu fotokimyasal parçalanma Büyüklük Dağılım Kromatografisi ile de izlenmiştir . Aydınlatma ile PMMA parçalanmaya uğrar ve düşük molekül ağırlıklı ürünler oluşur .



Şekil 4.3. Fotoaktif PMMA 'ın Jel Geçirgenlik kromatogramları
(a) Fotoparçalanmadan önce, (b) 0.5 dak. ve (c) 1.5 dak.
aydınlatmadan sonra

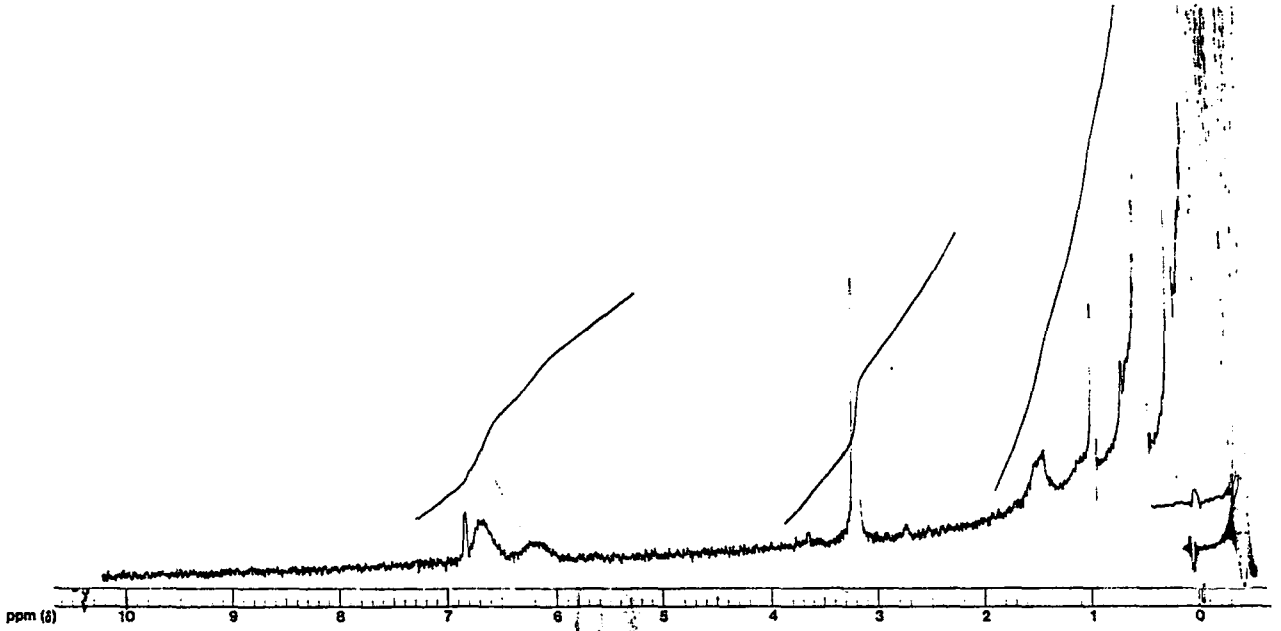
4.3. STİREN - METİL METAKRİLAT BLOK KOPOLİMERİNİN SENTEZİ :

Yukarıda sentezlenen fotoaktif PMMA 'lar Stiren polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılabilirler . Bu durumda başlatma işlemi PMMA ana zincirindeki polisilan yapısının fotokimyasal parçalanması sonucu oluşan siliil radikalleri ile sağlanır .



Blok kopolimer senteziyle ilgili sonuçlar Tablo 4.3. 'de gösterilmiştir. Sonuçlardan da görüleceği gibi başlangıçta oluşturulan PMMA içindeki polisilan segmentinin, yeri ve miktarı ayarlanarak yüksek blok verimlerine ulaşılabilir .

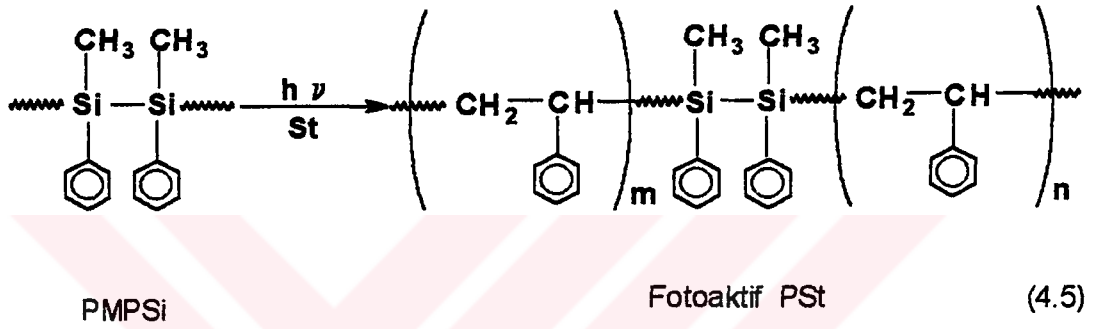
Blok kopolimer yapısı ^1H NMR spektrumu yardımıyla kanıtlanmıştır . Şekil 4.4 'de görüldüğü gibi, ekstraksiyon sonucu ele geçen blok kopolimerde MMA 'a ait OCH_3 protonları ≈ 3.2 ppm ve PS segmentine ait protonlar da ≈ 6.7 ppm de gözlenmektedir.



Şekil 4.4. Sentezlenen blok kopolimer 'in ^1H NMR spektrumu

4.4. STİREN - MMA BLOK KOPOLİMERİNİN FARKLI POLİMERİZASYON SIRASI KULLANILARAK SENTEZİ

Yukarıda açıklanan sentetik yöntemde, önce fotoaktif PMMA sentez edilmiş ve daha sonra Stiren 'in polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır . Aynı yöntem ters monomer sırasıyla da gerçekleştirilebilir . Bu durumda ; polisilanın kontrollü fotoparçalanmasıyla fotoaktif Poli(stiren) elde edilir .



Ele geçen fotoaktif PSt, MMA 'ın polimerizasyonunda, on dakika aydınlatılarak başlatıcı olarak kullanıldığında % 48.3 'lük bir blok verimi elde edilir .

Sonuç olarak ; elde edilen deneysel verilere göre belirli absorpsiyon karakterine sahip polisilanlar serbest radikal polimerleşebilen monomerlerin blok kopolimerizasyonunda başarıyla kullanılabilirler . Blok verimi her aşamada gerçekleştirilen aydınlatma süresine ve başlangıçtaki polisilanın molekül ağırlığına bağlıdır . Bu yöntemde, kullanılan monomer sırasının blok kopolimerizasyona önemli bir etkisi yoktur .

Tablo 4.3. Stiren'in Fotoaktif Polimetilmetakrilat ile Blok Kopolimerizasyonu

<u>Kod</u>	<u>Işınlandırma Süresi (dak.)</u>	<u>Ağırlık Artışı (%)</u>	<u>Blok Kopolimer (%)</u>
PMMA 4	15	175.2	23
PMMA 5	15	149	41.5
PMMA 6	15	142.8	33.5

C_{PMMA} : 25 g/lt

Tablo 4.4. MMA'ın Fotoaktif Polistiren^a ile Blok Kopolimerizasyonu

<u>PSt (gr/lt)</u>	<u>Işınlandırma Süresi (dak.)</u>	<u>Ağırlık Artışı (%)</u>	<u>Blok Kopolimer (%)</u>
50	10	144.5	48.3
50	15	99.6	15.6

a) Aynı polimerizasyon koşullarında Stiren monomeri kullanılmış ve 6 dakika aydınlatılarak elde edilmiştir.

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 Poly(tetra hydrofuran), 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 Copolymers 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., RICHADS, D.H., Block Copolymerization by a Cation to Anion Transformation

- [10] FLORY, P.J., Mechanism of Vinyl Polymerization, J. Am. Chem. Soc., 59 (1937)
- [11] Radical Polymerization, Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers Inc., (1965)
- [12] WEST, R., WOLF, A.R., PETERSON, D.J., Polysilanes as Photoinitiators for Vinyl Polymerization, J. Rad. Curing, 13,35 (1986)
- [13] YAĞCI, Y., ÖNEN, A., Photochemical Synthesis of Block Copolymers of Styrene and Methyl Methacrylate With The Aid of Azo- Benzoin Initiators, J. MACROMOL. SCI.-CHEM. pp. 129-141, (1991)
- [14] ZHANG, X.H., WEST, R., Organosilane Polymers: Formable Copolymers Containing Dimethylsilene Units., J. Polym. Sci., Vol. 22, pp. 159-170, (1984)
- [15] KMINEK, I., YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., A Water Soluble Poly(Methyl Phenyl Silylene) Derivative As A Photoinitiator of Radical Polymerization of Hydrophilic Vinyl Monomers, Chem. Rev.(1993)
- [16] MILLER, R.D., MICHL, J., Polysilane High Polymers, Chem. Rev. , Am. Chem. Soc., pp.1359-1410, (1989)
- [17] WATANABE, A., MATSUDA. M., Photodegradation of Alkyl- and Aryl-Substituted Polysilanes Studied by Flash Photolysis. Macromolecules, 25, pp. 484-488, (1992)
- [18] YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., Light -Induced Synthesis of Block and Graft Copolymers, Prog. Polym. Sci., pp. 551-601, (1990)
- [19] REMPP, R., MERRILL, E.W., Polymer Synthesis, Huthig & Wepf, (1986)
- [20] HIRAOKA, H. et al . , U.S. Patent 4 , 464 , 460 (1984)
- [21] KEPLER, R. G. , ZEIGLER, J. M., HARRAH, L. A. , KURTZ, S. R. , Bull. Am. Phys. Soc. 28, 362 (1983)
- [22] WOLFF, A.R., WEST, R., Appl. Organometallic Chem. 1, 7 - 14 (1987)
- [23] WEST, R., WOLFF, A.R., PETERSON, D.J., J. Rad. Curing 13, 35 (1986)

[24] KMINEK, I., YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., Polym. Bull. 29, 277 (1992)



ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Fethiye'de doğdu. İlk öğrenimini Turgutlu'da, orta ve lise öğrenimini İzmir'de tamamladı. 1987 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdi. 1992 yılında bu bölümden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Programına yüksek lisans öğrencisi olarak kaydoldu.

