

55538

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ *FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTOBASLATICILAR İLE VİNİL/DİVİNİL MONOMER KOPOLİMERİZASYONUNDA
JEL OLUŞUMUNUN VE JEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Y. Kimyager Hamid JAVAHERİAN NAGHASH

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Ağustos 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : 23 Eylül 1996

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf YAĞCI

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Niyazi BIÇAK
Prof. Dr. Abdülkadir KUYULU

Doç. Dr. Ümit TUNCA

Doç Dr. Ferdale YILMAZ

İ.İ. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN İZON MERKEZİ

EYLÜL 1996

ÖNSÖZ

Bu çalışmamın her aşamasında engin bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen ve bana her zaman destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Oğuz OKAY'a teşekkür ederim.

Doktora eğitimim süresince bana göstermiş olduğu yakın ilgiden dolayı tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Yusuf YAĞCI'ya içtenlikle teşekkür ederim.

Tez yazımı esnasındaki yardımlarından dolayı değerli arkadaşım Sayın Dr. Mehmet S. EROĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Bütün maddi gücünü öğrenimim için seferber ederek büyük bir özveri ile bana maddi ve manevi destek sağlayan babama, sabırla beni bekleyen anneme ve sevgili eşim Dr. Melihe Pupel'e en içten duygularıyla teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Hamid JAVAHERİAN

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| ÖNSÖZ | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| SEMBOL LİSTESİ | v |
| ŞEKİL LİSTESİ | vii |
| TABLO LİSTESİ | xii |
| ÖZET | xiii |
| SUMMARY | xiv |
| BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ | 1 |
| BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM | 10 |
| 2.1. Polimerlerin Tarihi Gelişimi ve Önemi | 10 |
| 2.2. Polimerler Hakkında Genel Bilgi | 10 |
| 2.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu | 12 |
| 2.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyon Kinetiği | 17 |
| 2.3.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Kullanılan Başlatıcılar | 21 |
| 2.3.3. Serbest Radikal Polimerizasyonunda, Geciktirici ve Önleyiciler | 24 |
| 2.3.4. Isısal (Termal) Polimerizasyon | 26 |
| 2.4. Fotokimya'ya Giriş | 28 |
| 2.4.1. Fotokimyasal ve Termal Reaksiyonların Karşılaştırılması | 29 |
| 2.4.2. Jablonski Diyagramları | 31 |
| 2.4.3. Fotokimyasal Reaksiyonların Aşamaları | 33 |
| 2.4.4. Fotokimyasal Reaksiyonların Mekanizması | 33 |
| 2.4.5. Aromatik Karbonil Gruplarının Fotokimyası | 34 |
| 2.4.6. Serbest Radikal Polimerizasyon Sisteminde Kullanılan Fotokimyasal Başlatıcılar | 40 |
| 2.4.6.1. Birinci Tip Fotobaşlatıcılar | 40 |
| 2.4.6.2. İkinci Tip Fotobaşlatıcılar | 43 |
| 2.4.6.3. Benzilketaller | 44 |
| 2.4.6.4. Açilfosfin Oksitler ve Türevleri | 45 |
| 2.4.6.5. İki Fonksiyonlu Başlatıcılar | 46 |

| | |
|--|------------|
| BÖLÜM 3. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE | |
| AĞ YAPI OLUŞUMUNUN MODELLEMESİ | 47 |
| 3.1. Reaksiyon Hız Denklemlerinin Türetilmesi | 50 |
| | |
| BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 64 |
| 4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler | 64 |
| 4.2. Kullanılan Cihazlar | 65 |
| 4.3. Kullanılan Yöntem ve Teknikler | 68 |
| 4.3.1. Fotopolimerizasyon | 68 |
| 4.3.2. Dilatometre Yöntemi | 68 |
| 4.3.3. Aktinometre | 71 |
| 4.4. Jel Noktasının Tayini Metodu | 71 |
| 4.5. Vinil Grubu Tayini | 72 |
| | |
| BÖLÜM 5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR | 73 |
| 5.1. Kinetik Modelleme | 73 |
| 5.2. Değişik Fotobaşlatıcıların Varlığında Reaksiyon Hızlarının Değişimi | 81 |
| 5.3. Halka Oluşum Reaksiyonlarının Hesaplanması | 91 |
| 5.4. Jel Noktaları ve Kritik Dönüşüm Tayini | 94 |
| 5.5. Asılı Vinil Gruplarının Reaktivitesinin İncelenmesi | 98 |
| 5.6. Sabit EGDM Konsantrasyonlarında Polimerizasyon Süresinin Molekül Ağırlığına Etkisi | 102 |
| 5.7. İnce Film Yöntemi ile Jel Eldesi | 105 |
| 5.8. Tartışmalar | 112 |
| | |
| KAYNAKLAR | 123 |
| ÖZGEÇMİŞ | 131 |

SEMBOL LİSTESİ

A^* : Primer radikal

I : Başlatıcı

M_1 : Monovinil monomer (MVM) üzerindeki vinil grubu

M_2 : Divinil monomer (DVM) üzerindeki vinil grubu

M_3 : Polimere aslı vinil grubu

M_{1^*} : M_1 tipi uç gruba sahip polimer radikali

M_{2^*} : M_2 tipi uç gruba sahip polimer radikali

M_{3^*} : M_3 tipi uç gruba sahip polimer radikali

R^* : Toplam polimer radikali = $\sum M_i^*$

X_i : i tipi radikalın mol kesri

$$X_i = \frac{[M_i^*]}{\sum [M_i^*]} = \frac{[M_i^*]}{[R^*]}$$

μ : Çapraz bağ

D : Ölü polimer

P : Toplam polimer ($D+R^*$)

k_d : Başlatıcının parçalanma hız sabiti

f : Başlatıcının etkinlik kesri

k_{ai} : Primer radikalın i tipi vinil grubu ile reaksiyon hız sabitesi

k_{pij} : i tipi radikalın j tipi vinil grubu ile büyüme hız sabitesi

k_{teij} : i ve j tipi radikallerin birleşme ile sonlanma hız sabitesi

- k_{tdij} : i ve j tipi radikallerin orantsız sonlanma hız sabitesi
- m_1 : MVM den oluşan polimerdeki üniteler
- m_2 : DVM den oluşan polimerdeki üniteler
- EGDMA: Etilen glikol dimetakrilat
- MMA : Metil metakrilat
- AIBN : 2,2' Azobis izobütironitril
- MVM : Monovinil monomer
- DVM : Divinil monomer
- BEE : Benzoin etil eter
- DPTPO : 2, 4, 6- trimetil benzoin difenil fosfin oksit
- DMPA : 2, 2- dimetoksi-2- fenilasetofenon
- AAM : Akrilamid
- BIS : N, N- metilen bisakrilamid
- ACPB : 4, 4- azobis-4-(siyanopentanoil)- bis- benzoin
- B : Benzoin
- BME : Benzoin metil eter

ŞEKİL LİSTESİ

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 1.1. | Monovinil monomer-divinil monomerlerin örnekleri | 4 |
| Şekil 1.2. | Çözelti ortamında çapraz bağların şematik görünümü | 5 |
| Şekil 1.3. | Çapraz bağ, asılı vinil grup, primer ve sekonder halka oluşumun şematik görünümü | 6 |
| Şekil 4.1. | Işık kaynağı sistemi ve sabit sıcaklık banyosu | 66 |
| Şekil 4.2. | Dilatometre aletinin şeması | 70 |
| Şekil 5.1. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde (0-25) mol EGDM konsantrasyonunda değişik foto başlatıcıların varlığında monomer dönüşümünün zamanla değişimi. Benzoin (●), benzoin metil eter (O), benzoin metil eter (▲), 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (Δ) | 78 |
| Şekil 5.2. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde monomer dönüşümünün zamanla değişimi ve % EGDM. 0 (●), 6.40 (O), 9.3 (▼), 15.1 (▽), 25 (■), 50 (□) | 79 |
| Şekil 5.3. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde benzoin varlığında monomer dönüşümünün zamanla değişimi. EGDM mol % : 0 (●), 3.6 (O), 6.4 (▲), 9.3(Δ), 12.1 (▼), 25 (■), 50 () ve 75 (+) | 81 |
| Şekil 5.4. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde, 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon varlığında monomer dönüşümünün zamanla değişimi EGDM mol % = 0 (), 3.6 (O), 6.4 (▲), 9.3 (▲), 12.1 (▼), 15.1 (), 25 (▼), 50 (■) ve 75 (+) | 82 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 5.5. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde ACPB'nin arlığında monomer dönüşümünün (X), reaksiyon süresi ile değişim eğrileri. | 83 |
| Şekil 5.6. | Benzoin varlığında indirgenmiş başlangıç hızları $(dx/dt)_0/(dx/dt)_{0,1}$ ve bağıl sonlanma hız sabitlerinin EGDM konsantrasyonu ile değişimi | 84 |
| Şekil 5.7. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde benzoin varlığında jelleşme öncesi polimerlerin ağrılıkça ortalama molekül ağrılığının (M_w) monomer dönüşümü (X) ile değişimi. EGDM mol % : 0 (●), 9.3 (O), 50 (Δ). Kinetik modelden yararlanılarak teorik eğriler çizilmiştir. Sürkeli eğri için $a=0$ kesikli eğri için $a=2$ ve noktalı eğri için $a=5$. Hesaplamalarda $r_{21}=1$, $k_{cyc} = 0.3$ ve $r_{32} = r_{32}$ olarak alınmıştır. | 85 |
| Şekil 5.8. | % 50 EGDM içeren MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde, ağrılık (Δ) ve sayıca (●) ortalama molekül ağrılığının (x) dönüşümü ile değişim eğrileri. | 86 |
| Şekil 5.9. | % 12.139 EGDM içeren MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde, ağrılık (Δ) ve sayıca (●) ortalama molekül ağrılığının (x) dönüşümü ile değişim eğrileri | 87 |
| Şekil 5.10. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde, benzoin varlığında polimerizasyon hızı (dx/dt) 'nin monomer dönüşümü ile değişimi EGDM mol % = 0 (1), 3.5 (2), 6.4 (3), 9.3 (4), 15.1 (5), 25 (6), 75 (7) ve 100 (8) | 88 |
| Şekil 5.11. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde, benzoin varlığında bağıl sonlanma hız sabitinin K_t/K_{t0} monomer dönüşümü. % EGDM mol: 0 (1), 3.5 (2), 6.4 (3), 9.3 (4), 15.1 (5), 25 (6), 75 (7), 100 (8). | 89 |
| Şekil 5.12. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde asılı vinil | 91 |

grupların (X_3), monomer dönüşümü (X) ile değişimi. Grafikte görülen boş semboller benzoin, dolu semboller ise benzoin metil eteri göstermektedir. EGDM % 9.3 (O ●), % 15.1 (▼▼)

- Şekil 5.13. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde (ACPB) varlığında asılı vinil grupların dönüşümü x_3 , monomer dönüşümü x ile değişimi 92
- Şekil 5.14. Reaksiyon süresi olarak jelleşme noktasının (T_c) EGDM konsantrasyonu ile değişimi. Kullanılan fotobaşlatıcılar benzoin (●), benzoin metil eter (▼), benzoin etileter (▽), 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (■). 94
- Şekil 5.15. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde ACPB nin jelleşme noktasının EGDM ile değişimi. 95
- Şekil 5.16. Monomer dönüşümünün EGDM konsantrasyonu ile değişimi. Kullanılan fotobaşlatıcılar benzoin (●), benzoin metileter (▽), benzoin etileter (▼), 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (■). Grafikte görünen noktalı eğri eşit vinil grup reaktivitesi kabul edilip kinetik modelden yararlanılarak hesaplanmıştır. 96
- Şekil 5.17. Jelleşme noktasındaki kritik dönüşüm x_c (●) ve jelleşme süresinin t_c (O), EGDM konsantrasyonu ile değişimi 97
- Şekil 5.18. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde benzoin varlığında moleküller arası reaksiyonlar için asılı vinil gruplarının monomerik vinil gruplarına olan ortalama reaktivite oranının EGDM konsantrasyonu ile değişimi. 110
- Şekil 5.19. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde 2,2-dimetoksi 2-fenil asetofenol varlığında ve % 6.4 mol EGDM konsantrasyonunda, ağırlık (●) ve sayıca (O) ortalama molekül ağırlığının monomer dönüşümü (X), ile değişimi 101

| | | |
|-------------|---|-----|
| Şekil 5.20. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde benzoin varlığında değişik reaksiyon sürelerinde, jelleşme noktası öncesine kadarki polimerlerin GPC kromatogramları. % EGDM 0 (A), 1 (B), 6 (C), 9 (D). | 102 |
| Şekil 5.21. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde DPTPO varlığında değişik reaksiyon sürelerinde, jelleşme noktası öncesine kadarki polimerlerin GPC kromatogramları. % EGDM 0 (A), 9 (B), 15 (C). | 103 |
| Şekil 5.22. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde, ACPB'nin varlığında değişik reaksiyon sürelerinde jelleşme noktası öncesine kadarki polimerlerin GPC kromatogramlar. % EGDM 12.139 (A), 15.1 (B), 50 (C). | 104 |
| Şekil 5.23. | İnce film yönteminde kullanılan membran | 106 |
| Şekil 5.24. | ● Şişme derecesi (O) Jel fraksiyonu (▼) Monomer dönüşümü | 108 |
| Şekil 5.25. | ● Şişme derecesi (O) Jel fraksiyonu | 109 |
| Şekil 5.26. | MMA/EGDM kopolimerizasyon sisteminde, bromat/bromid yöntemi ile elde edilen asılı vinil grupların dönüşüm X_3 monomer dönüşümü X ile değişim eğrisi. | |
| Şekil 5.27. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde % 25 EGDM içeren örneklerin TGA eğrileri. | 110 |
| Şekil 5.28. | MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde % 50 EGDM içeren örneklerin TGA eğrileri. | 111 |
| Şekil 5.29. | MMA/EGDM kopolimer örneğin $10^2 \cdot g_0 = 0.75$ hassasiyetinde ve (4-6.5 ppm bölgesindeki) ¹ H NMR Spektrumu. | 113 |
| Şekil 5.30. | MMA/EGDM kopolimerizasyon sisteminde ¹ H NMR yöntemi ile elde edilen asılı vinil grupların dönüşümünün X_3 | 114 |

- monomer dönüşümü (X) ile değişim eğrisi
- Şekil 5.31. MMA/EGDM kopolimerizasyon sisteminde. bromat/bromid yöntemi ile elde edilen asılı vinil grupların dönüşüm X_3 monomer dönüşümü X ile değişim eğrisi. 115
- Şekil 5.32. AAM/Bis kopolimerizasyon sisteminde asılı vinil gruplarının dönüşümünün (X_3), reaksiyon süresi ile değişimi. Bis mol % = 2.6 (●), 6.25 (▲) ve 11.76 (■) 116
- Şekil 5.33. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde asılı vinil grupların (X_3 , monomer dönüşümü (X) ile değişimi. Grafikte görülen boş semboller benzoin, dolu semboller ise benzoin metil eteri göstermektedir. EGDM % 9.3 (○ ●), % 15.1 (▽▼) 117
- Şekil 5.34. AAM/BAAM Serbest radikal kopolimerizasyondaki zamana karşı dönüşüm eğrileri. 118
- Şekil 5.35. AAM/Bis S.R. kopolimerizasyon sisteminde monomer dönüşüm (x), reaksiyon süresi ile değişim eğrileri $c = 35 \text{ g/l}$ (toplam monomer konsantrasyonu), $4 \cdot 10^{-3}$ mol (Δ), 3.85 (○), 0 (+) 119
- Şekil 5.36. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde benzoin varlığında monomer dönüşümünün zamanla değişimi. EGDM mol % : 0 (●), 3.6 (○), 6.4 (▲), 9.3 (Δ), 12.1 (▼), 14.1 (▽), 25 (■), 50 (□) ve 75 (+) 120
- Şekil 5.37. AAM/Bis S.R. kopolimerizasyon sisteminde kritik dönüşümün (x_c) Bis konsantrasyonu ile değişim eğrisi. 121
- Şekil 5.38. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde kritik dönüşümü (boş semboller) ve jelleşme noktasının (dolu semboller), EGDM ile değişim eğrisi. 122

TABLO LİSTESİ

- Tablo 5.1. Reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi ile hazırlanan çapraz bağlı PMMA örneklerinin deney sonuçları.
- Tablo 5.2. Reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi ile hazırlanan çapraz bağlı PMM örneklerinin deney sonuçları.



ÖZET

Metil metakrilat (MMA) ve etilen glikol dimetakrilat (EGDM) monomerlerinin serbest radikal fotopolimerizasyonu ile çapraz bağlanma reaksiyonu toluen içinde ve % 35 w/v sabit konsantrasyonda incelenmiştir. Foto başlatıcılar olarak benzoin (B), benzoinmetil eter (BME), benzoin etil eter (BEE) 2,2- dimetoksi -2- fenil asetofenon, (DMPA), 2,4,6- trimetilbenzoin difenilfosfin oksit (DPTPO) ve 4-4'-azo-bis-(4-siyanopentanoil) -bis- benzoin (ACPB) kullanılmıştır. Monomer ve asılı vinil gruplarının dönüşümü ile birlikte jelleşme öncesi oluşan polimerin büyüklüğü de makrojelleşmenin başlangıç zamanının fonksiyonu olarak ölçüldü. Asılı vinil gruplarının (B) ve Türevleri için yaklaşık olarak % 30'u, ve (ACPB) için % 95'i halka oluşum reaksiyonlarına harcadığı bulundu. Halka yapısındaki birimlerin kesri EGDM konsantrasyonundan bağımsızdır. Halka oluşum reaksiyonu nedeniyle radikal merkezlerin ve asılı vinil gruplarının diğer polimer moleküllerine yaklaşması önemli ölçüde azalmıştır. Sonuç olarak, hem sonlanma hem de çapraz bağlanma reaksiyonları polimer radikallerinin segmental difüzyonu tarafından kontrol edilmektedir. Reaksiyon ortamında bulunan asılı vinil gruplarının reaktivitesi monomerik vinil gruplara nazaran 1-2 kat daha zayıf olduğu hesaplamalardan anlaşılmıştır. Asılı vinil grup reaktivitesindeki bu dikkate değer azalma esas olarak jelleşme noktasında bir gecikmenin nedenidir. Jelleşme teorisinin aksine, polimerizasyonun ilerlemesiyle birlikte jelleşme öncesine kadarki polimer moleküllerinin büyüklükçe dağılımı tekli dağılımdan (mono model) ikili dağılıma (bimodel) değişmiştir. Bu deneysel bulgular yoğun primer taneciklerin kümeleşmesi tipi jelleşme mekanizmasını doğrulamakta ve jelleşmeden önceki polimerlerin polidispersite şeklini göstermektedir.

SUMMARY

Gel Formation By Chain Crosslinking Photopolymerization of Methyl methacrylate and Ethylene glycol dimethacrylate.

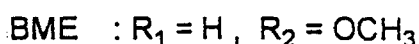
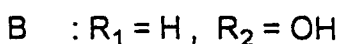
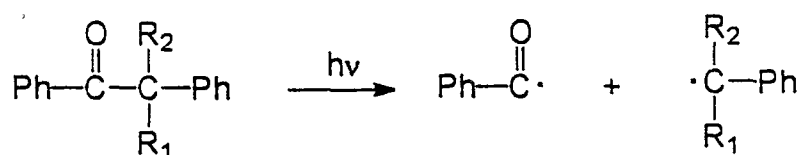
Photoinitiated free-radical crosslinking copolymerization of methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate has been investigated in toluene at a monomer concentration of 35 w/v % . The photoinitiators used were benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, 2,2'-dimethoxy-2-phenyl- acetophenone, diphenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphineoxide and 4,4'-azo-bis-(4-cyanopentanoyl)-bis-benzoin conversion of monomer and pendant vinyl groups as well as (ACPB) the size of the pregel polymers were measured as a function of the reaction time up to the onset of macrogelation. Approximately 30 % for benzoin and derivatives and 95 % for 4,4'-azo-bis- (4-cyanopentanoyl) -bis- benzoin of the pendant vinyl groups were found to be consumed by cyclization reactions. The fraction of units in cycles is independent on the EGDM concentration. Due to the cyclization reactions, the accessibility of the radical centers and the pendant vinyl groups for other polymer molecules are strongly reduced. As a result, both termination and crosslinking reactions are controlled by the segmental diffusion of the polymer radicals. Calculations indicate a 1-2 orders of magnitude decrease in the average reactivity of pendant vinyls for intermolecular reactions compared to the monomeric vinyls. This drastic decrease in the pendant reactivity is mainly responsible for the delay in the gel point. Contrary to the gelation theories, the size distribution curves of the pregel polymers change from monomodal to bimodal distributions as polymerization proceeds. This finding confirms the coagulation type gelation mechanism of compact primary particles and indicates the shape polydispersity of the pregel polymers.

Bulk photopolymerization of multifunctional monomers is one of the most efficient methods to synthesize strongly crosslinked polymers with a high mechanical strength and excellent resistance to solvent penetration. Such materials have found applications as dental materials, aspherical lenses, nonlinear optical materials and coatings. To predict the final properties of these materials, their structural characteristics are extremely important, which in turn depend on the history of the network formation process. Previous works indicate the existence of spatial inhomogeneities in such materials. For instance, the appearance of multiple glass transitions, the existence of trapped radicals and residual unsaturation in the final networks are indications for the presence of regions more crosslinked than the surrounding environment in the material. Such inhomogeneities in the final materials are undesirable for applications because structural inhomogeneity results in a drastic reduction in the strength of the crosslinked polymers.

The reason for the inhomogeneous nature of highly crosslinked networks is the nonidealities in their formation process such as the unequal vinyl group reactivity,

cyclization, and multiple crosslinking. For example, in chain crosslinking copolymerization, the growing chains in the pre-gel stage are rich in divinyl monomer (DVM) units due to the higher reactivity of the DVM. Furthermore these chains are highly diluted by the monomer at low conversions so that cyclization predominates in the early stages of the reaction. As a consequence, the growing chains become internally crosslinked and their structure approaches the microgels. Thus, the appearance of the microgels during to network formation processes can be compared with the formation of primary molecules as intermediates in the classical gelation theories. The interparticular reactions namely crosslinking and multiple crosslinking reactions are responsible for the agglomeration of the microgels leading to the macrogelation. Previous experimental works from our group showed that a large number of multiple crosslinks from between two microgels after they link together in the reaction mixture by a single crosslink. Thus, one may expect that, in the final networks, the microgels or their agglomerates formed by extensive multiple crosslinkages are highly crosslinked than the later formed portions of the network.

While the properties of the final networks or partially formed networks have been thoroughly investigated in the last decade, there have not been many reports for the pre-gel period of the photopolymerization, i.e., for the period in which the highly crosslinked regions start to form. This is mainly due to the rapid polymerization of multifunctional monomers in bulk and almost immediate onset of a macrogelation. In the present work, conversion of the monomers and pendant vinyl groups as well as the molecular weight and the size distribution of the soluble polymers were determined experimentally in the pre-gel regime of the photocopolymerization of methyl methacrylate (MMA) / ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) monomers. In order to focus on the pre-gel period of the reactions, we magnified this period by adding an inert diluent into the copolymerization system. U.V. photopolymerizations were carried out a 35 w/v % monomer concentration in toluene and using 0.3 wt % of a photoinitiator. The photoinitiators used were benzoin (B), benzoin methyl ether (BME), benzoin ethyl ether (BEE), and 2,2-dimethoxy-2-phenyl-acetophenone (DMPA). These molecules are known to undergo α -cleavage to produce benzoyl and substituted benzyl radicals, as shown in the following scheme:



Scheme 1

It is the purpose of this thesis to present new measurements which will enable us to estimate the magnitude of cyclization and reduced pendant reactivity depending on the reaction conditions. In this way, we hope to develop a deeper insight into the

formation mechanism of globular structures in chain crosslinking copolymerization and their influence on the polymerization kinetics.

KINETIC MODELLING

There are several theories of network formation to describe the relations among the molecular weight of polymers and the conversion or reaction time during crosslinking. These theories include statistical and kinetic methods, and simulation in n-dimensional space, such as the percolation method. In the past half century, statistical and kinetic approaches have been extensively used to describe polymeric gelation. These approaches consider the average properties of the reaction system and therefore, they cannot deal exactly and directly with long-range correlations such as cyclization and with the resulting heterogeneities. On the other hand, the percolation theory that belongs to a non-mean-field theory can take into account the heterogeneities but at present the result of this theory is unrealistic due to the difficulty of introduction of realistic mobilities. The critical region seems to be the main domain of application of percolation techniques to polymer networks. The experimental data obtained in the present study were organized and studied within the framework of a kinetic model which includes constants for cyclization and pendant reactivity.

A kinetic scheme for chain crosslinking photopolymerization of vinyl/divinyl monomers can be written as follows. The polymerization system involves three types of vinyl groups; those on vinyl and divinyl monomers and those on polymer chains, i.e., pendant vinyls. Accordingly, the polymerization system can be considered as a special case of terpolymerization in which one of the vinyl groups (pendant vinyls) is created during the course of the reaction when the vinyl on divinyl monomer reacts. The pendant vinyl groups thus formed can then react by cyclization, crosslinking, or multiple crosslinking reactions, or remain pendant. With cyclization the cycle is formed when the macroradical attacks the pendant vinyl groups in the same kinetic chain, while with multiple crosslinking it is formed if the radical attacks double bonds pendant on other chains already chemically connected with the growing radical. It should be noted that cyclization and multiple crosslinking were recently re-defined as primary and secondary cyclizations, respectively. In the following text the classical definitions will be used.

The divinyl monomer can be found in the polymer as units bearing pendant vinyl groups, cycles, crosslinks or multiple crosslinks. Since according to the classical theory of gelation only one crosslink per weight-average primary molecule is necessary for the onset of a macrogelation, the content of pendant vinyls is a highly sensitive indicator for the formation of cycles and multiple crosslinks infinite species. Here, we define the pendant conversion, x_3 , as the fraction of divinyl monomer units with both vinyl groups reacted, i.e., the fraction of fully reacted divinyl monomer units in the polymer. Theories neglecting cyclization predict that every divinyl monomer unit in the polymer should initially bear a pendant vinyl group, i.e., $\lim_{x \rightarrow 0} x_3 = 0$ where x is the monomer conversion. Since crosslinking is a second-order reaction, deviation

from zero indicates the existence of cyclization, on the other hand, the rate of change of pendant conversion x_3 with the monomer conversion x or with the reaction time t is a measure of the extent of multiple crosslinkages. The greater the slope of x_3 versus x or t curve, the higher the number of multiple crosslinks formed per crosslink. Thus, the occurrence of multiple crosslinking will be reflected in a greater decrease in the polymer unsaturation as conversion proceeds than would otherwise occur.

In this study photoinitiated copolymerization of MMA and EGDM Was carried out in toluene at $27 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The initiators used were B, BME, BEE, DMPA, ACPB and DPTPO. The conversion of the monomers up to the onset of macrogelation was followed by dilatometry. The dilatometers constructed in this laboratory consisted of a blown glass bulb approximately 25 ml in volume connected to a 30 cm length of 1.5 mm precision bore capillary tubing with a ground-glass joint. The thickness of the dilatometers was less than 6 mm to ensure the applicability of the thin film approximation and uniform Light intensity across the sample. The reaction mixture was flushed with nitrogen 20 min prior to the polymerization. Polymerization was initiated with U.V. light of intensity 3.8×10^{-9} einsteins generated using a medium mercury lamp. The meniscus of the polymerizing solution was measured throughout the experiment with a millimetric paper to 0.2 mm. The Polymerization technique used was described in experimental section. The reproducibility of the kinetic data was checked by repeating the experiments. The deviation in the initial slopes of time versus conversion data between two runs was always less than 3 %. Different series of experiments were carried out using the photoinitiators listed above. In each series, the initial concentrations of the monomers and the initiator were held constant at 3.5 M (35 w/v %) and 0.3 wt % (with respect to the monomers), respectively, while the crosslinker concentration was varied in a wide range.

The polymer Samples for pendant vinyl group measurements were obtained by a gravimetric technique. For this purpose a 15-ml three-neck flask of 0.7 mm thickness containing a magnetic stirrer bar fitted with a nitrogen inlet and pipette outlet was filled with the liquid mixture. After degassing of the mixture, polymerization was initiated with the U.V. light of the mercury lamp at $27 \pm 0.1^\circ\text{C}$. After predetermined polymerization times, the content of the flask was poured into 100 ml of methanol and allowed to settle. The precipitated polymer was filtered and dried in vacuo to constant weight. Measurement of the number of pendant vinyls on MMA/EGDM copolymers was carried out using bromination method with pyridine sulfate dibromide (PSDB) reagent in the presence of mercury acetate as catalyst. The method is based on the reaction of pendant vinyl groups with bromine produced in situ from the PSDB reagent and back-titration of the excess bromine. For the calculation of pendant conversion, the reactivities of monomeric vinyls were assumed to be equal.

Gel Point measurements were carried out using two different methods. First, the gravimetric technique was used to follow the polymerization reactions; the gel point was determined as the midpoint between the last time at which a soluble polymer was obtained and that at which the polymer was not soluble in toluene. For ascertaining the insoluble gel component of samples, the latter were treated with an approximately 50-fold excess of toluene at room temperature. The formation of insoluble polymer

was detected visually from the appearance of gel particles in toluene. Second, dilatometers containing a steel sphere of 4.8 mm diameter was used for the gel point measurements. The midpoint between the last time at which the sphere moves magnetically and that at which it stops moving is taken as the gel point, we found remarkable consistency in the gel points determined using both methods. Each gel point reported in this thesis is an average of at least 4 measurements. Standard derivations were 7 %.

Apparent molecular weights and the size distribution of the pregel polymers were obtained by size exclusion chromatography (waters, Model M-6000A), equipped with refractive index detector, using two polystyrene gel columns (500, 10.000 Å) at a flow rate of 1.0 ml/min in THF at 40°C, and using polystyrene standars.



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yüksek mukavemetli ve iyi çözücü geçirgenliğine sahip çapraz bağlı polimerlerin sentezinde en etkili yöntemlerden biri çok fonksiyonlu monomerlerin kütle polimerizasyonudur [1-3]. Polimerizasyon sonucunda elde edilen malzemeler dış dolgu maddeleri, lenzler, linear olmayan ürünler ve kaplamalar olarak kullanılırlar. Ağ yapılı polimerlerin malzeme olarak kullanımında, sentez koşulları, yapıyı etkileyen en önemli faktördür. Daha önceki çalışmalar bu malzemelerin heterojen olduğunu göstermiştir. Birden fazla camsı geçiş sıcaklığı [4,5], zincir üzerinde hapsedilmiş radikallerin [6-8] varlığı ve asılı vinil grupların tayini heterojen yapının bir göstergesidir. Malzemenin heterojen özelliği göstermesi mukavemetini oldukça düşürdüğü için arzu edilmeyen bir durumdur [9]. Reaksiyona giren monomerlerin vinil grup reaktivitelerinin eşit olmaması, çapraz bağlı, primer ve sekonder halka oluşum reaksiyonlarına sebep olur. Örneğin MVM-DVM çapraz bağlı kopolimerizasyon sisteminde büyüyen jel noktasından önce zincirlerin yüksek reaktivitesinden dolayı divinil ünitelerince zengin olup reaksiyonun reaksiyonun erken basamaklarında, halkalı yapıların baskın olmasına yol açar. Sonuç olarak büyüyen zincirler ağ yapı oluşturur ve onların yapıları mikrojele yaklaşır [10-12]. Klasik jel oluşum teorisinde olduğu gibi [13] ağ yapı oluşumu süresince primer moleküllerin reaksiyonları incelendiğinde mikrojuellerin varlığı gözlenebilir. Çapraz bağlı ve çok katlı çapraz bağlı reaksiyonların sonucunda oluşan mikrojueller kompaktlaşarak makrojuellerin oluşumuna yol açar. İki mikrojel yapı reaksiyon karışımı içinde birbirine tek bir çapraz bağ ile bağlanınca bir çok sayıda çok katlı çapraz bağlar oluşturur [14]. Böylece elde edilen ağ yapıda çok katlı çapraz bağlanmalarla meydana gelen mikrojueller ve onların kümeleri daha sonra oluşan ağ yapıya göre daha fazla çapraz bağlıdır.

Bugüne kadar fotokimyasal jel sentez mekanizması ve reaksiyon kinetiği ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmanın amacı reaksiyon şartlarına

bağlı olarak indirgenmiş asılı vinil grup reaktivitesi ve halka oluşumun boyutunu tahmin etmektedir.

Serbest radikal kopolimerizasyonu ile polimer ağ yapı sentezi ilk olarak 1934 yılında Staudinger tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu tarihten günümüze kadar geçen zaman zarfında konuyla ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır [15]. Ağ yapılı polimerler çevre, biyoteknoloji, kimya ve ziraat mühendisliği gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu polimerlerin özelliklerinin geliştirilmesi ile kullanım alanları daha da artmaktadır.

Çapraz bağlı polimerlere örnek olarak bir gramı bir litre suyu emebilen ve aynı zamanda süper absorban olarak adlandırılan, ağ yapılı polimerler gösterilebilir. Bu özellikleri nedeniyle bunlar çocuk bezi yapımında kullanılabilir. Öte yandan tersinir olarak ani hacim değiştirebilen "Tanaka Jelleri"nin sentetik kas yapımı, devre açma-kapama sistemi ve bunun gibi alanlarda geleceğin malzemesi olacağı tahmin edilmektedir [16].

Ağ yapılı polimerlerin özelliklerini yapılarındaki çapraz bağların sayısı belirler. Örneğin düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip polimerler çok şişer ve böylece kimyasal reaksiyonlara kolaylıkla girerler. Buna karşılık çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan polimerler sert ve dayanıklıdır. Bunlar çözücülerde çok az şiştiklerinden dolayı kimyasal reaksiyonlar bunların yüzeylerinde gerçekleşir. Ağ yapılı polimer sentez sırasında ortamın seyreltikliğine ve divinil monomer (DVM) konsantrasyonuna bağlı olarak gelişen halka oluşum reaksiyonları ile homojen olmayan çapraz bağlanmada deneysel verilerin teorik değerlerden farklı olmasına yol açmaktadır.

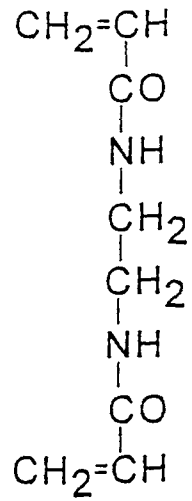
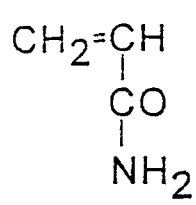
Ağ yapılı polimerlerin sentez şartları ile özellikleri arasındaki ilişkilerin açıklanması için çeşitli teoriler ortaya atılmıştır. İstatistiksel teoriler ağ yapı oluşumuna katılan vinil gruplarının reaktivitelerinin eşit ve sabit olduğu kabulüne dayanmaktadır [17]. Ancak MVM-DVM çapraz bağlı kopolimerizasyonlarında en az üç tane ayrı reaktiviteye sahip vinil grubu vardır. Dolayısıyla istatistiksel teoriler kinetik olarak

kontrol edilen ağ yapı oluşum sistemlerini açıklayamazlar. Son yıllarda ağ yapı oluşumunu açıklamak için kinetik teoriler ortaya atılmıştır [18].

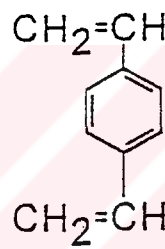
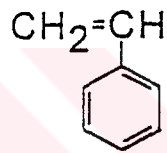
Polimer jelleri genellikle bir monovinil monomer ile divinil monomerin kopolimerizasyonu ile elde edilirler. Örneğin ST-DVB, MMA-EGDM ve AM-BAA monomer çiftleri gibi (Şekil 1-1).

MVM-DVM jellerinin özelliklerini ağ yapıları belirlemektedir. Yapıları ise sentez koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Bir başka ifade ile özellik, yapı ve sentez şartı arasında üçlü bir ilişki mevcuttur (Şekil 1-2).

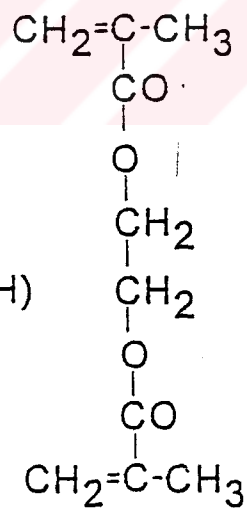
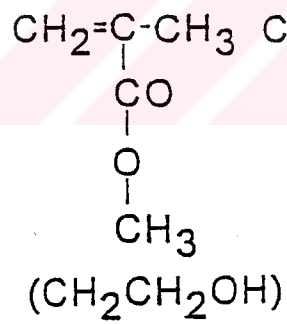
MVM-DVM kopolimerizasyonunda, DVM'nin büyüyen polimer radikalleri ile reaksiyonu sonucu polimer zincirlerin üzerinde asılı vinil grupları oluşur. Bu asılı vinil grupları çapraz bağlanma ve halka oluşum reaksiyonuna girer veya değişmeden kalır. Bilindiği gibi bu kopolimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonları aynı zamanda yürür. Dolayısıyla kopolimerizasyon reaksiyonunun her hangi bir anında DVM üniteleri polimerde tek veya her iki vinil grubu ile bağlanmış olarak bulunur. Polimerizasyonun belirli bir dönüşümünde jelleşme olur ki bu noktaya jelleşme noktası denir. Polimerizasyon ortamı çözelti halinden jel haline geçer. Bu alanda istatistiksel teorilere göre "primer zincirin" ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı başına bir ünite çapraz bağlıdır [19].



Akrilamid - N,N, Metilen bisakrilamid



Stiren - Divinilbenzen

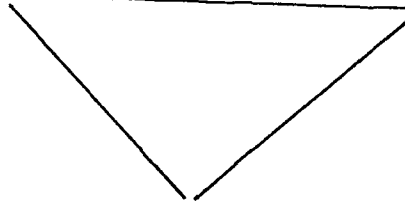


Metil metakrilat - Etilen glikol Dimetakrilat (HEMA)

Şekil 1.1. Monovinil monomer-divinil monomerlerin örnekleri

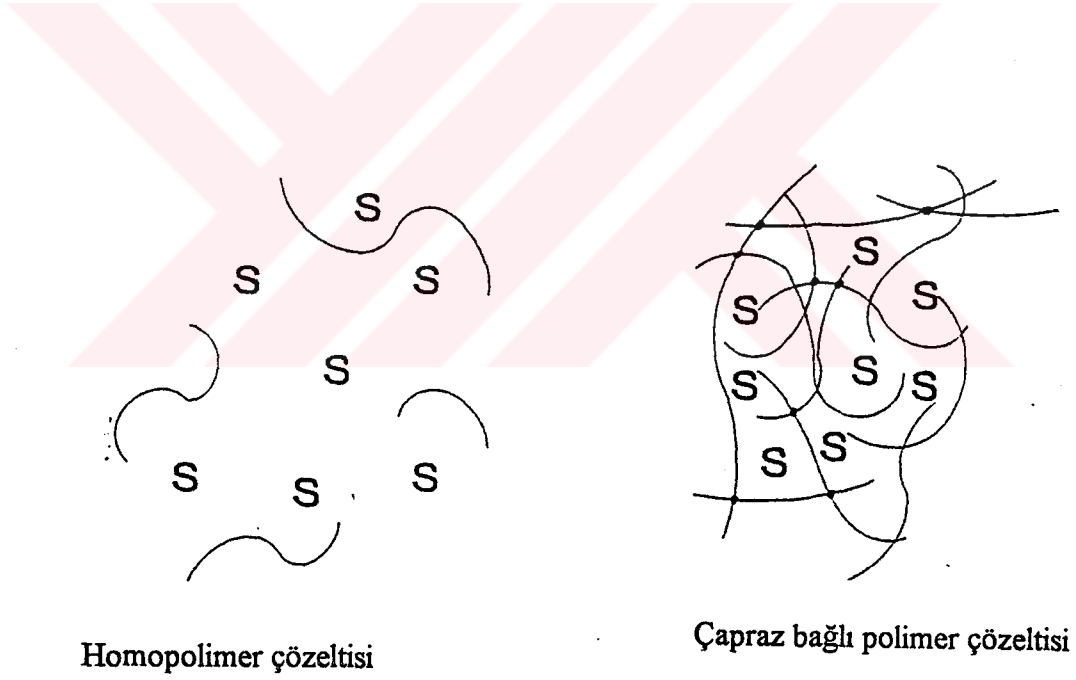
Jellerin Sentez Şartları

Yapıları



Özellikleri

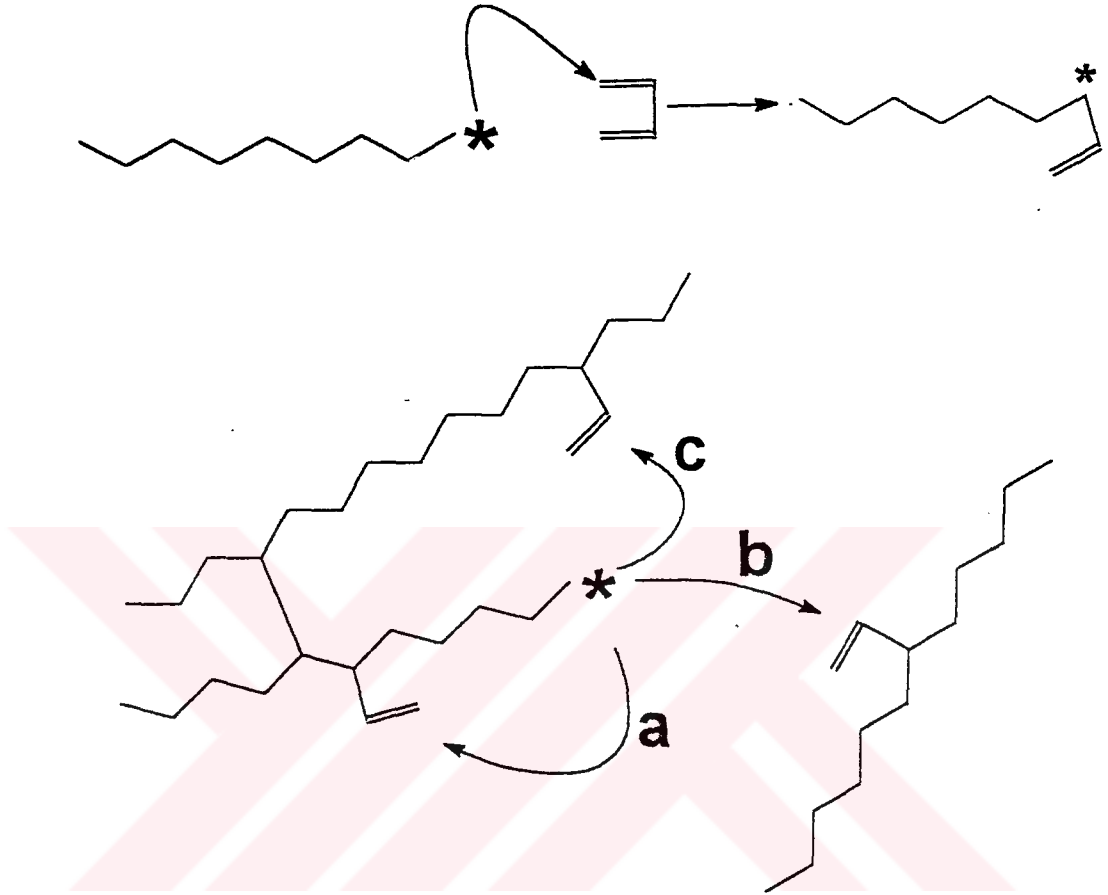
Jel yapıları, özellikleri ve sentez şartları arasındaki ilişki



Homopolimer çözeltisi

Çapraz bağlı polimer çözeltisi

Şekil 1.2. Çözelti ortamında homopolimer ve çapraz bağlı polimer çözeltisinin şematik görünümü.

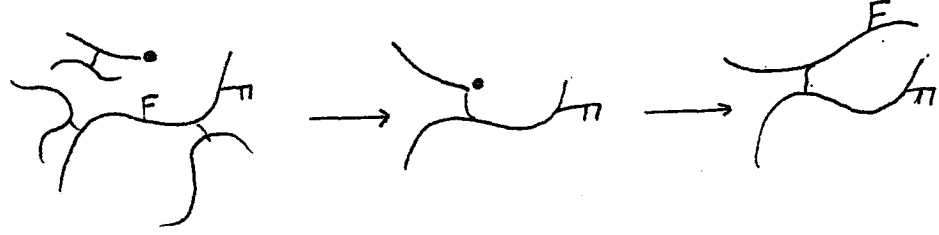


- a) primer halka oluşumu
- b) çapraz bağ oluşumu
- c) sekonder halka oluşumu

Şekil 1.3. Çapraz bağ, asılı vinil grup, primer ve sekonder halka oluşumun şematik görünümü

Çapraz bağ oluşumu :

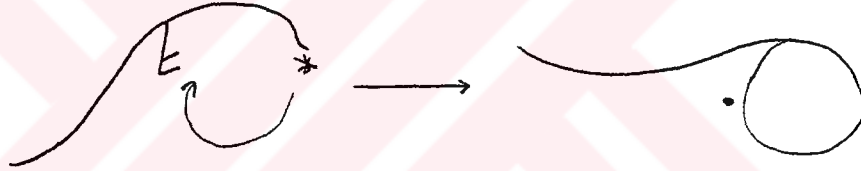
Büyüyen bir polimer radikalinin başka bir zincir üzerindeki asılı vinil grubuna saldırması şeklinde oluşan bağdır.



Şekil 1.4. Çapraz bağ oluşum reaksiyonu.

Primer halka oluşumu:

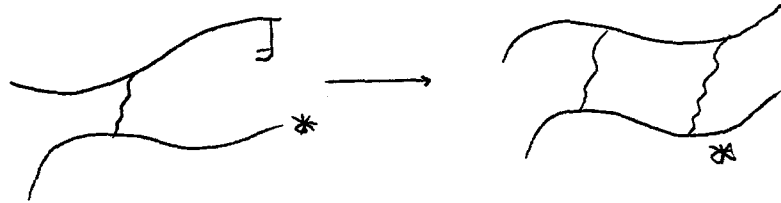
Büyüyen bir polimer radikalın aynı zincir içindeki asılı vinil grubuna saldırması ile primer halka oluşur.



Şekil 1.5. Primer halka oluşum reaksiyonu

Sekonder halka oluşumu:

Büyüyen bir polimer radikali başka bir zincir ile çapraz bağ oluşturduktan sonra aynı zincir içinde başka bir asılı vinil grubuna saldırması ile sekonder halka oluşumu gerçekleşir.



Şekil 1.6. Sekonder halka oluşum reaksiyonu.

MVM-DVM kopolimerizasyonda çapraz bağlanma reaksiyonları, molekül ağırlıklarının artışına neden olur. Ancak halka oluşum reaksiyonları polimer zincirlerinin molekül ağırlığını değiştirmez. Çünkü aynı zincir üzerinde gerçekleşir. DVM konsantrasyonunun artması asılı vinil grubunun artmasına fakat reaktivitelerinin azalmasına neden olur. Bu noktadan sonra ortamın viskozitesi arttığı için zincirler zorla sonlanır. Dolayısıyla k_t iyice küçülür ve aşağıdaki

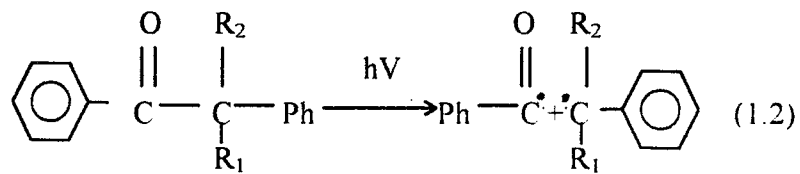
$$[R^*] = \left(\frac{2fk_d[i]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

ifadesine göre $[R^*]$ yükselir. Dolayısıyla reaksiyonun hızı artmış olur.

Jelleşme noktasından sonra, polimerizasyon ortamında çözünen polimer zincirleri (sol) reaksiyon ilerledikçe ağ yapıya bağlanırlar. Ağ yapı oluşum prosesi, vinil gruplarının tamamen reaksiyona girmesiyle veya sıcaklığın polimerizasyon sisteminin camı geçiş sıcaklığına ulaşmasıyla sona erer [20].

Bu çalışmada MMA-EGDM monomer sistemi inceleyip oluşan polimerin asılı vinil grubu ve monomer dönüşümü saptandı.

UV fotopolimerizasyonu % 35 W/V monomer ve % 0,3 fotobaşlatıcı kullanılarak gerçekleştirildi. Benzoin (B), benzoin metileter (BME), bsenzoin etil eter (BET) 2,2', - dimetoksi -2- fenil asetofenon (DMPA), ve 4,4' -azo-bis- (4-siyano pentanoil) -bis- benzoin (ACPB) gibi başlatıcılar foto polimerizasyonda kullanılmıştır. Bu başlatıcılar α - yarılması sonucu benzoil ve benzil radikalleri oluştururlar [20,21].



B : $R_1=H, R_2=OH$

BME : $R_1=H, R_2=OCH_3$

BEE : $R_1=H, R_2=OCH_2CH_3$

DMPA: $R_1=R_2=OCH_3$



BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Polimerlerin Tarihi Gelişimi ve Önemi

1920 yılında Alman Kimyacı Staudinger "makromolekül" kavramını ortaya attı [22]. Selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduğunu ileriye sürdü. Polistiren ve polioksümetilen için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri verdi. 1926 yılında Svendberg Ultrasantrifüj yöntemi ile polioksümetilenin molekül ağırlığının 100.000 civarında olduğunu gösterdi [22]. 1930 yılından sonra fiziksel ölçme yöntemlerinin hızla gelişmesi ile makromoleküllerin yapıları tam olarak aydınlatılmış ve yeni makromoleküller sentezlenmiştir. Öte yandan doğal makromoleküller; selüloz, kauçuk, proteinler v.s. analiz edilmeye başlandı. Makromoleküllerin önemini ve imkanlarını gören kimya endüstrisi bu alandaki çalışmalarını hızlandırdı. 1927 yılında IG-Farben (BASF) Bayer, Hoechst Firmaları 1929 yılında polistirene patent altında ürettiler ve insanlığın hizmetine sundular [22].

1923 yılında Du Pont Firması Carothers adındaki bir bilim adamının başkanlığında yeni makromoleküllerin sentezine başladı.

Makromoleküllerin sentez yöntemleri de ilk defa Carothers tarafından ileri sürülmüştür.

2.2. Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Polimerler, yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerler "homopolimer" adını alır. Örneğin etilen grubunun tekrarlandığı polietilen bir homopolimerdir. Eğer polimerler iki monomerin karışımında oluşuyorsa "kopolimer" adını alırlar. Eğer polimerde bir ana zincire başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar takılmışsa, bu bir "graft-kopolimer"dir. Homopolimer olsun, kopolimer olsun, polimerler;

- a) Dallanmış,
- b) Doğrusal,
- c) Çapraz bağlı olabilir.

Polimerler, sentez yöntemlerine göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin ester oluşumu gibi bir kondenzasyon reaksiyonu ile sentez edilen polimerler kondenzasyon polimerleri olarak adlandırılır.

Eğer sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine, zincirin halkaları gibi katılmasıyla oluşuyorsa polimerler "zincir" veya "katılma" polimerleridir.

Plastikler işleme şekillerine başka bir ifade ile ısıya veya çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre iki grup altında incelenirler.

- a) Termoplastikler
- b) Termosetler

Termoplastikler ısı ve basınç altında yumuşarlar akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Tekrar yumuşatılıp şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerle çözünebilir ve böylece "çözücü döküm" gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez ve yumuşamaz polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar şekillendirilemezler.

Polimerler fiziksel durumlarına göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin "amorf", "kristalin", "yarı kristalin" polimerlerden söz edilebilir. Amorf polimerlerde polimer zinciri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin

polimerik yapılarda polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı bölümleri kristalin, diğer bölümler amorf yapıdadır.

Polimerler yerine polimerlere özgü bazı tanımlarla sınıflandırılabilirler. Bu tanımlarda yine polimerlerin fiziksel halleri ve geçişleri ile ilgilidir. Örneğin "kauçuksu polimerler", camsı geçiş sıcaklığının üstünde bulunan polimerlere verilen addır. Camsı polimerler ise camsı geçiş sıcaklığının altında bulunan polimerleri adlandırmak için kullanılır.

Polimer zincirinin uzunluğu polimerizasyon şartlarına bağlı olarak değişir. Polimerizasyon üç ayrı aşamada gerçekleşir. Başlama, çoğalma ve sonlanma başlatıcının serbest radikal, anyonik ve katyonik olmasına göre katılma polimerizasyonu üçe ayrılır.

(i) Serbest radikal polimerizasyon

(ii) Anyonik polimerizasyon

(iii) Katyonik polimerizasyon

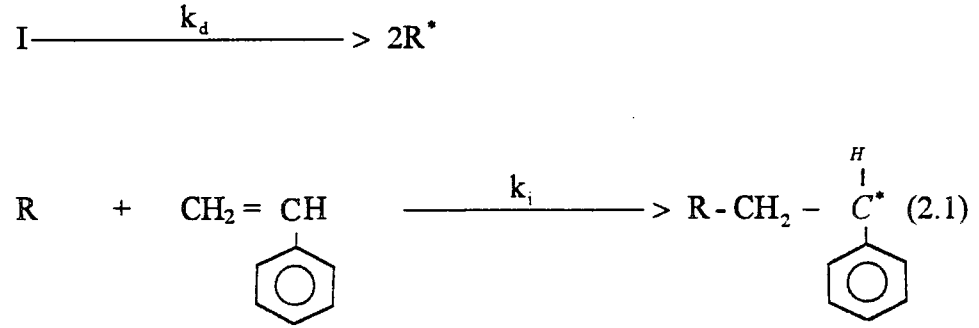
Bu çalışma ile ilgili olduğu için sadece serbest radikal polimerizasyonu ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Bir serbest radikal, atomik veya moleküler tür olup, çiftleşmemiş elektronun yeni yapı ile bir arada kalmasını sağlamak üzere normal bağ yapma sistemi değiştirilmiştir. Serbest radikal, olefinik (vinil) monomerler ile bir zincir taşıyıcı üretmek üzere reaksiyon verebilir. Zincir taşıyıcı, kendi aktivitesini bir süre tutarak yüksek moleküllü zincirlerin oluşmasına neden olur [23] (2.1). Serbest radikal polimerizasyonu başlama, çoğalma ve sonlanma olmak üzere üç aşamada incelenebilir.

(i) Başlama

Başlatıcı serbest radikal kaynağının bozunumu sonucu oluşan serbest radikal, monomer ile reaksiyona girerek aktif merkezleri oluşturur (2.3).

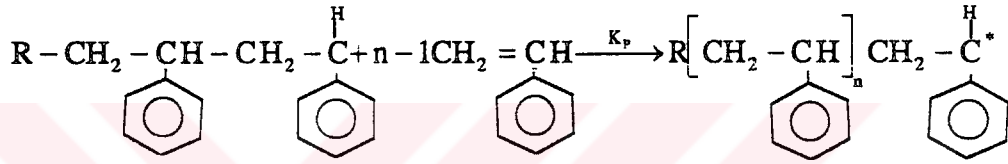
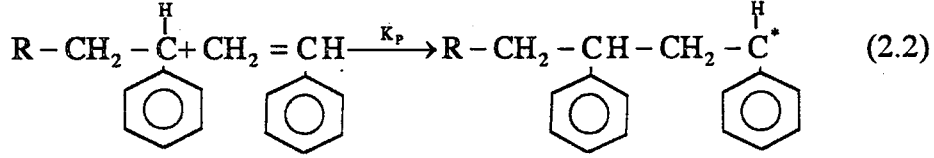


Burada, I, başlatıcıyı, R, serbest radikali, k_d başlatıcının bozunma, k_i 'de başlama basamağının (induction period) hız sabitini göstermektedir.

R radikali çok kere başlatıcı radikal veya primer radikal olarak adlandırılır. Yeni primer radikal oluşumu, zincir reaksiyonunun karakteristik özelliğidir. Serbest radikal polimerizasyonun, radikal mekanizma ile gerçekleştiği, sadece vinil polimerizasyonu hızlandıran radikallerin etkinlikleri ile değil, aynı zamanda radikal başlatıcıların polimer içinde gözlenmesi ile de belirlenmektedir. Brom, iyot veya radyoaktif atomlar gibi ağır atomlar içeren başlatıcılar ile gerçekleştirilmiş birçok polimerizasyonda elde edilen polimerler içinde bu atomların bulunduğu gözlenmiştir [24]. Başlatıcıların parçalanması % 100 verim ile gerçekleşmesine rağmen, bunun polimer zincirini başlatma etkisi daha az olur. Üretilen radikallerin belli bir fraksiyonu (f), bir polimer zincirini başlatmada etkindir. Bunun nedeni ise, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle, bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk diffüze olamayıp birbirleriyle reaksiyona girerler. Bu olaya kafes etkisi (cage effect) [25] adı verilir. Tipik vinil polimerizasyonlarında birçok başlatıcı, 0,6 ile 1,0 arasında değişen etkinliğe (f) sahiptir.

(ii) Çoğalma

İlk aşamada üretilen aktif merkezlere monomerlerin hızla katılmasıyla, zincirin çoğalması (ilerlemesi) sağlanır (2.2).



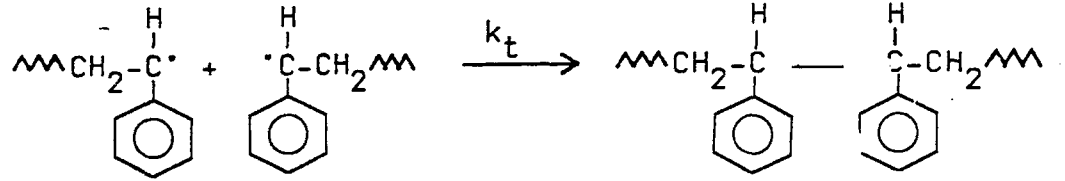
Burada, k_p , çoğalma reaksiyonunun hız sabiti olup, herbir kademede aynıdır.

Birçok monomerin polimerizasyonunda, k_p 'nin değeri 10^2 - 10^4 litre/mol.sn düzeyinde bulunur. Çoğalma aşamasında, aktif merkez sayısı sabittir ve bütün reaksiyonlar, kinetik zincir reaksiyonunun ömrü aynı mertebede olacak şekilde tekrarlanır. Büyüyen zincirin ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} - 10^{-3} saniyede oluşur [26].

(iii) Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Radikaller çok aktif bileşiklerdir. Bu yüzden, aktifliklerini kaybederek kovalent bağ oluşturmak yönünde eğilim gösterirler (2.3). Eğer böyle olmasaydı, çoğalma aşaması, bütün monomerler tükeninceye kadar devam ederdi. Radikal sayısı (Konsantrasyonu) fazla olduğu zaman, yani radikallerin karşılıklı reaksiyona girme olasılığı yüksek olduğu

zaman kısa zincirler oluşur. Uzun zincirler elde etmek için radikal konsantrasyonu düşük tutulmalıdır.



(2.3)

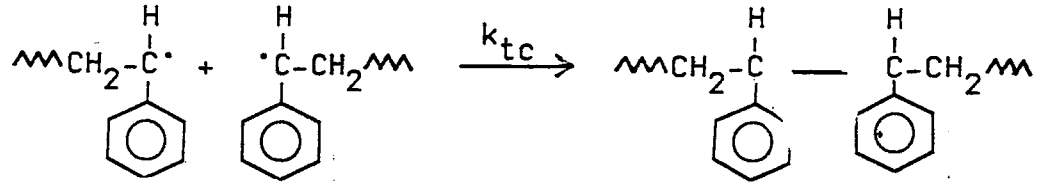
Burada, k_t , sonlanma reaksiyonunun hız sabitidir.

Ölü polimer terimi, çoğalan zincirde büyümenin sona erdiğini gösterir. Birçok durumda k_t 'nin değeri 10^6 - 10^8 litre/mol.sn mertebesinde olup, çoğalma aşamasının hız sabitinden (k_p) çok daha büyüktür. k_t 'lerin değeri k_p 'lere kıyasla çok büyük olmasına rağmen, zincirin büyümesi önlenemez. Çünkü, sistemde bulunan radikallerin konsantrasyonları çok küçüktür. Ayrıca, polimerizasyonun hızı, k_t 'nin kare kökü ile orantılıdır. Polimerizasyonun sonlanması başlıca dört yolla [26] olabilir.

1) İki aktif zincirin birbirine etkisi ile sonlanma.

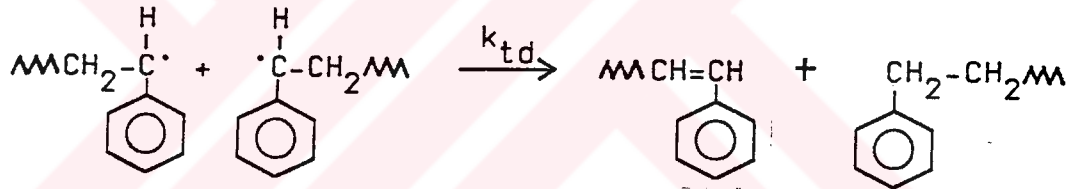
Bu etkilenme, polimerizasyon şartlarına göre ya birleşme (combination), ya da bölüşme (disproportionation) şeklinde olur ve ölü polimer zincirleri meydana gelir. Aktif polimer zincirleri en çok bu yolla sonlanır.

İki aktif zincir radikali birbiri ile birleşerek aktif olmayan yani ölü zincir (polimer) oluştururlar.



(ii) Bölüşme ile sonlanma

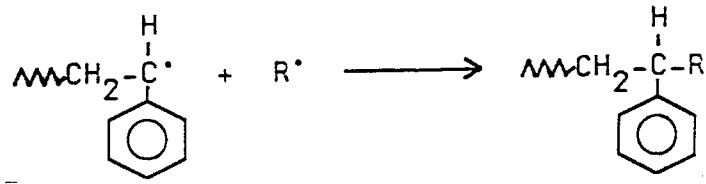
(2.4)



(2.5)

Zincirlerden birine, diğerinden hidrojen transferi olur ve sonuçta biri, ucunda doymamışlık içeren iki ölü zincir (polimer) oluşur (2.5). Yapılan çalışmalar [27], sonlanma aşamasının, 60°C'den yüksek sıcaklıklarda polistirenin birleşme, polimetilmetakrilatın bölüşme, düşük sıcaklıklarda ise, her iki polimerde hem birleşme hem de bölüşme ile tamamlandığını göstermiştir.

2) Bir aktif zincirin, başlatıcı radikaliyle reaksiyona girmesi ile sonlanma



(2.6)

3) Zincir transfer reaksiyonları ile sonlanma

Zincir transferi, çözücüye, başlatıcıya, polimere, monomere ve ayarlayıcıya olabilir. Transfer reaksiyonu ile bir zincirin büyümesi durur, fakat aynı zamanda yeni bir radikal üretilmiş olur. Eğer bu yeni radikal yeterince aktif ise yeni bir zincir oluşumunu başlatabilir.

4) Safsızlıklar ile sonlanma

Ortamda bulunan önleyici veya safsızlıklar (örneğin, oksijen), oluşan radikal merkezler ile reaksiyona girerek hem polimer zincirinin büyümesine engel, hem de polimerizasyonun sonlanmasına neden olurlar.

2.3.1. Serbest Radikal Polimerizasyonun Kinetiği

Vinil radikal polimerizasyonda, başlama, çoğalma ve sonlanma, matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Başlama aşaması iki kademe gerçekleşir. Önce başlatıcı bozunarak serbest radikal oluşur (2.7).



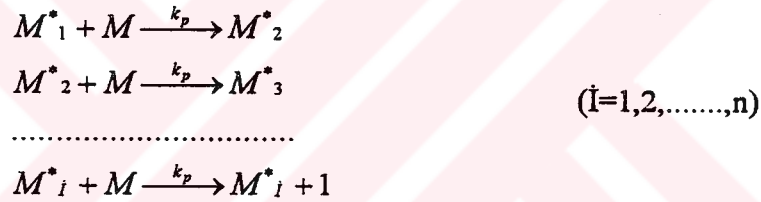
Burada, I başlatıcı, k_d bozunma hız sabiti, R serbest radikali göstermektedir.

İkinci adımda, bu radikale monomer katılarak zincir radikal oluşur (2.8).



Burada, M monomeri, k_i başlama basamağının hız sabitini ve M_1 zincir radikalini göstermektedir.

Birinci adım, ikincisinden çok daha yavaş olduğundan, genellikle hız belirleyici basamak olarak değerlendirilir. Bunun yanında, bütün radikaller, başlatıcının bozunması ile oluşmadığından, hem her iki aşama, hem de radikal etkinliği (f) gözönüne alınmalıdır. Çoğalma aşaması sadece bir katılma reaksiyonudur. Çoğalma aşamasının hız sabitinin, başlatıcının katılma reaksiyonundan sonraki her bir adımda, değişmediği kabul edilir (2.9).



Burada, k_p , çoğalma aşaması hız sabitini, M_i , büyüyen zincir radikalini göstermektedir.

Sonlanma aşaması ya birleşme, ya da bölüşme ile olabileceğinden, kinetik hesaplamalara her ikisinde katılır (2.10) ve iki adet zincir radikali sonlandığı için radikalin mertebesi iki olarak alınır.



(2.10)

Her aşamadaki hız denklemlerini yazarsak,

$$\text{Radikal oluşum hızı} \quad : R_d = 2K_d [I] \quad (2.11)$$

$$\text{Başlama hızı} \quad : R_i = K_i [R^*] [M] \quad (2.12)$$

$$\text{Çoğalma hızı} \quad : R_p = K_p [M^*] [M] \quad (2.13)$$

$$\text{Sonlanma hızı} \quad : R_t = 2K_t [M^*]^2 \quad (2.14)$$

burada, k_t , $(k_{tc}+k_{td})$ 'yi göstermektedir.

Polimerizasyon kinetiğini basit olarak ortaya çıkartmak için, bazı varsayımlar yapmak gereklidir. 1) Çoğalma aşamasında zincir radikallerinin (M_i) kimyasal etkinliği, zincir uzunluğuna bağlı olmayıp, birbirine eşittir. Yani bir tane k_p vardır. 2) Polimerizasyon kararlı duruma geldiği zaman, başlatıcı radikal konsantrasyonu değişmez (2.15).

$$d [R^*] / dt = 0 \quad (2.15)$$

Bu, başlatıcı radikal oluşum ve kayboluş hızının eşit olduğu anlamına gelir

$$- d [R] / dt = 2 k_d [I] - k_t [R^*] [M] = 0 \quad (2.16)$$

bu eşitlikten,

$$R_d = R_t \quad (2.17)$$

elde edilir. 3) Polimerizasyon kararlı duruma geldiği zaman, zincir radikal sayısı değişmez. Yani zincir radikallerinin oluşum ve kayboluş hızları eşittir (2.18).

$$-d [M^*] / dt = k_t [R^*] [M] - 2 k_t [M^*]^2 = 0 \quad (2.18)$$

Buradan,

$$R_i = R_t \quad (2.19)$$

ve (2.17) ile (2.19) denklemlerinden,

$$R_d = R_t = R_i \quad (2.20)$$

elde edilir. Buradan da,

$$2 k_d [I] = 2 k_t [M^*]^2 \quad (2.21)$$

yazılarak, $[M^*]$ çekilirse,

$$[M^*] = (k_d / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (2.22)$$

elde edilir.

Polimerizasyon hızı (R_p) monomerin kayboluş hızı olup, başlama ve çoğalma aşamalarındaki monomerin kayboluş hızları toplamına eşittir (2.23).

$$R_p = -d [M] / dt = K_t [R^*] [M] + k_p [M^*] [M] \quad (2.23)$$

Başlama aşamasında monomer kullanımı, çoğalma kademesinden çok daha az olduğu için ihmal edilerek (2.26) eşitliği yazılabilir.

$$R_p = k_p [M] [M^*] \quad (2.24)$$

(2.21) eşitliğinden elde edilen $[M^*]$ değeri yerine konur ve başlatıcı etkinliği hesaba katılırsa,

$$R_p = k_p (f. k_d / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (2.25)$$

ve

$$k_p = k_p (f. k_d / k_t)^{1/2} \quad (2.26)$$

yazılırsa, sonuç olarak,

$$R_p = k_p [I]^{1/2} [M] \quad (2.27)$$

elde edilir. Yüksek başlatıcı etkinliği olduğu zaman, hız, monomer konsantrasyonuna göre birinci mertebededir. Düşük f değerlerinde ise etkinlik, [M]'nin bir fonksiyonu olur ve bu durumda,

$$R_p = \text{Fonk } [M]^{3/2} \text{ şeklini alır [26].}$$

DeneySEL çalışmalarda, genel olarak çeşitli sıcaklıklarda, başlatıcı konsantrasyonu, [I] ve başlangıç monomer konsantrasyonu, [M₀]'a göre, monomer konsantrasyonu [M]'nin süre ile değişimi incelenir. Yüksek molekül ağırlıklı polimer üretildiği zaman, çok az oranda başlatıcı kullanılır. Bu yüzden [I]'nin sabit olduğu varsayılabilir. Bu durumda (2.27) eşitliği integre edilerek (2.28) denklemi elde edilir.

$$h \frac{[M_0]}{[M]} = k_p \cdot [I]^{1/2} \cdot t \quad (2.28)$$

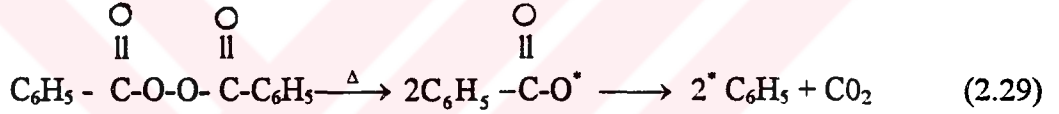
Kullanılan başlatıcıya göre, başlama aşamasının hızı (R_i farklı olabilir. Bu ise, polimerizasyon hızının değişik bir fonksiyon veya değerde olmasına neden olur.

2.3.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Başlatıcılar

İyi bir serbest radikal başlatıcısı, ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal bir reaksiyona girdiğinde, homolitik olarak bozulan ve aynı zamanda monomerden daha aktif radikaller veren bir bileşik olarak tanımlanabilir. Oluşan bu radikallerin, monomerde reaksiyona girip aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olması gereklidir [26]. Başlatıcılar, ilk radikal oluşma şekline göre, genellikle ikiye ayrılır. 1) Enerji absorpsiyonu sonucu kovalent bağın homolitik bozunması ile 2) ortaklaşmamış elektron içeren atom veya iyondan elektron transferi ve daha sonra da elektronu alan molekülde, bağın dissosiasyonu ile radikal veren başlatıcılar.

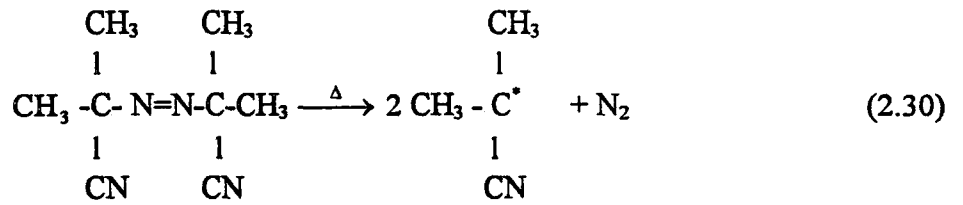
1) Kovalent bağı homolitik bozunması ile radikal veren başlatıcılar.

Birçok organik bileşik, ısısal, fotokimyasal (özellikle, ultraviyole ışığı ve γ -radyasyonu) elektriksel, ses ile (sonic) veya mekanik yollarla enerji absorplayıp homolitik bozularak, zincir polimerizasyonları için, serbest radikaller oluşturabilirler. En önemlileri ısısal ve fotokimyasal yolla bozulanlardır. Isısal bozulan başlatıcılar arasında, peroksitler, azot bileşikleri ve disülfidler yaygın olarak kullanılırlar. Peroksitler, oksijen-oksijen bağının bölünmesiyle radikal verirler. Bazıları da bu radikal oluşumundan sonra, karbondioksit kaybederek yeni bir radikal oluştururlar. Ençok kullanılan bazı peroksitler olarak, benzoil (2.31) asetil, t-butil, kumil, t-butik hidro, kumil hidro peroksitler ile t-butil perbenzoat söylenebilir.



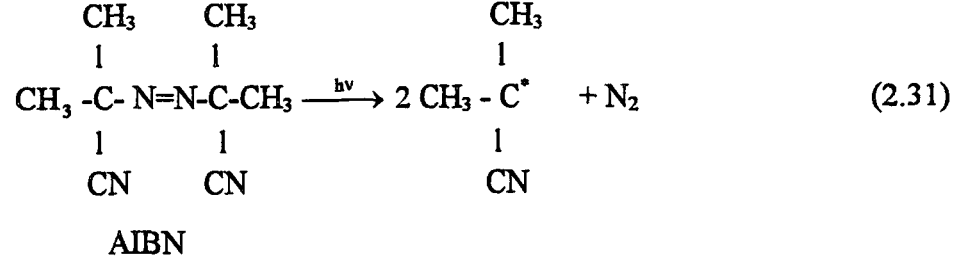
Dibenzoil peroksit

Azo bileşikleri, peroksitlerden sonra en çok kullanılan başlatıcıdır. 2,2'-azobisisobutironitrit (AIBN) (2.30) en önemli azo bileşiğidir.

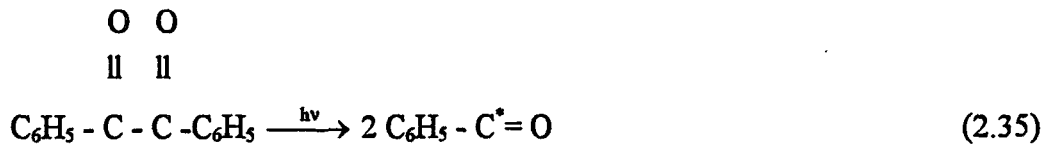
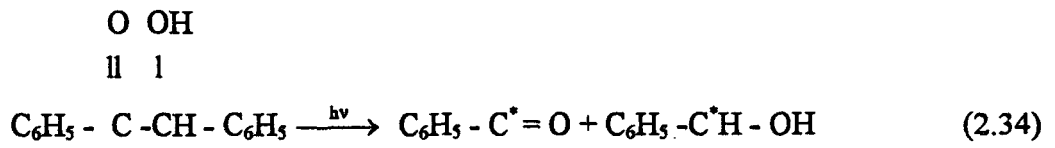


AIBN

Disülfidler, daha sonra ayrıntılı olarak incelenecektir. Organik veya inorganik bileşiklerin fotokimyasal bozunması, ya ultraviyole ışığının direkt absorplanması ya da uv absorpsiyonu ile uyarılmış bileşiğin (photosensitized) enerji transferiyle gerçekleşmektedir. AIBN gibi bazı bileşikler, hem ısısal, hem de fotokimyasal bozunma sonucu aynı radikalleri (2.30 ve 2.31) verirler.



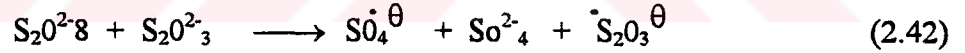
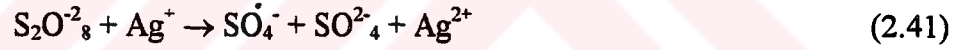
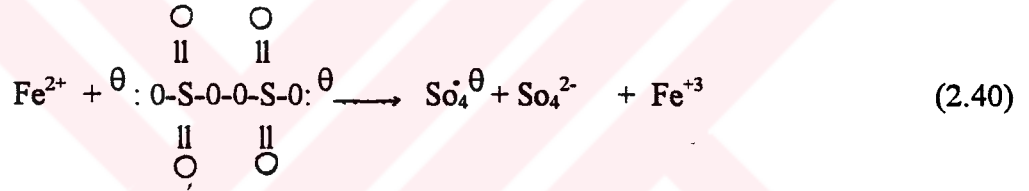
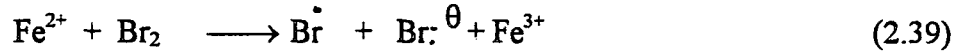
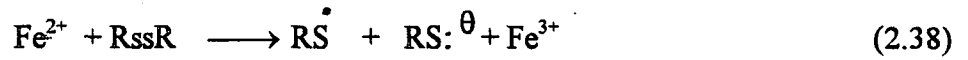
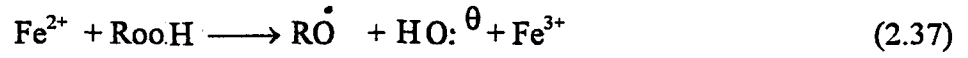
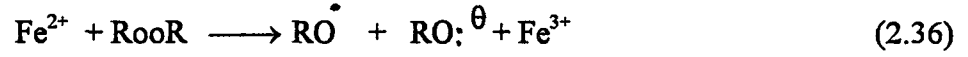
Dimetil cıva ve tetraetil kurşun [28] gibi organometalikler, alkil ve polihalojenürler [29], disülfidler [22], demir iyon kompleksleri [30] (2.32) gibi inorganik iyonlar, aldehit ve ketonlar [31] (2.33), hidrojen peroksit gibi bazı kararlı peroksitler, benzoin [32] (2,33) ve benzil [33] (2.34) ençok kullanılan foto kimyasal başlatıcılardır.



α -parçacıkları, β , γ ve x - ışınları gibi yüksek enerji radyasyonları da prensip olarak, serbest radikal zincir reaksiyonlarını başlatırlar. Fakat, genel olarak iyonik polimerizasyonlarda daha etkili olurlar.

2) Elektron transferi ile radikal oluşturan başlatıcılar.

En önemlisi redoks yoluyla radikal oluşturanlardır. Redoks yoluyla radikal veren başlatıcıların en çok kullanılanları aşağıda gösterilmiştir. Demir iyonları; alkil ve açil peroksit (2.36), hidroperoksit (2.37), disülfid (2.38), elementer halojenler (2.39) ve inorganik persülfat iyonlarının (2.40) bozunmalarına yardımcı olurlar.



Benzoil peroksit, susuz ortamlarda gerçekleştirilen polimerizasyonlarda en çok kullanılan redoks başlatıcısıdır. Elektrokimyasal başlatıcılar, genellikle anyonik ya da kationik iyonlar üzerinden polimerizasyona olanak sağlarlar.

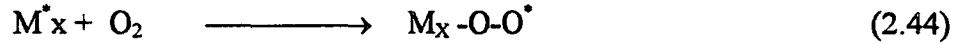
2.3.3. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Geciktirici ve Önleyiciler

Polimerizasyon sistemlerinde, ortama bazı maddelerin katılması, polimerizasyon üzerinde çeşitli etkiler gösterir. Bu tür maddeler, ya başlama, ya çoğalma aşamasında radikaller ile reaksiyona girerek aktif radikalleri ya radikal olmaya nötr maddelere, ya da etkisi çok düşük radikaller durumuna getirirler. Bu bileşikler yaptıkları etkilere göre sınıflandırılırlar [34].

a) Önleyiciler (inhibitors), ortamdaki bütün radikallerin sonlanmasını ve Polimerizasyonun durmasını sağlarlar. 2,2 -difenil -1- pikrilhidrazil (DPPH) (2.43) çok etkin bir Polimerizasyon önleyicisidir.

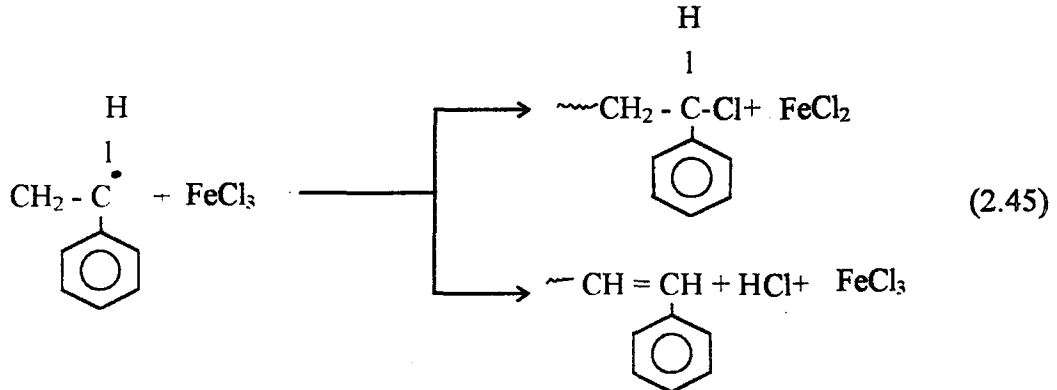


DPPH, 10^{-4} molar konsantrasyonların altında bile stiren ve vinil asetat polimerizasyonlarını tamamen önler. Her bir hidrazil radikali bir zincir radikalini durdurur. Bu yüzden radikal tutucusu (radical scavenger) olarak da adlandırılır. Trifenilmetil radikali de önleyici olmakla beraber, hidrazil gibi etkin değildir [35]. Benzokinon ve kloranil en çok kullanılan önleyicilerdir. Hidrokinon (p-dihidroksi benzen) [36], t-butil katekol (1,2-dihidroksi benzen) [37] ancak oksijen varlığında önleyici etkisi gösterirler. Oksijen, en kuvvetli önleyicilerden biridir. Radikaller ile reaksiyona girerek (2.44) rölatif olarak reaksiyon eğilimi düşük, peroksit radikalini oluşturur.



Bu peroksi radikallerde, kendi kendine veya diğer radikaller ile birleşme ya da bölüşme yoluyla reaksiyona girerek aktif olmayan (nötr) ürün verirler [38, 39, 40]

$FeCl_3$ ve $CuCl_2$ gibi oksitleyiciler [41,42,43] kuvvetli önleyicilerdir.



Bunların yanı sıra, kükürt, karbon, aromatik azo bileşikleri [44] ve klorfosfin de [45] önleyici olarak kullanılan bileşiklerdir.

b) Geciktiriciler (retarders), radikalleri belli oranda sonlandıran ve böylece polimerizasyonun hızını azaltan, düşük etkinliğe sahip bileşiklerdir. Poli alkil fenoller [46] güçlü geciktirici olarak bilinirler. Bazı disülfid bileşiklerinin de [47] geciktirici olarak davrandığı gözlenmiştir. Aromatik nitro bileşikleri, vinil asetat için önleyici, stiren için geciktirici metilakrilat ve metilmetakrilat için çok az etki gösteren bileşiklerdir [48,49,50]. Önleyici ve geciktiriciler için, genel olarak aşağıdaki eşitlik yazılabilir.



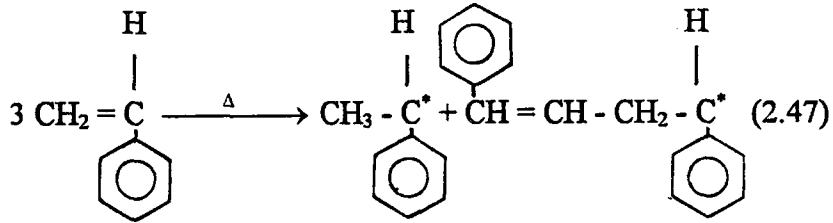
Burada, Z, önleyici veya geciktiriciyi, M_x , zincir radikalini, k_z , reaksiyon hız sabitini göstermektedir.

Oluşan bu yeni radikalın (Z) polimerizasyonu başlatmadığı ve tekrar Z molekülünü oluşturmadan, polimerizasyonu sonlandırdığı veya yavaşlattığı kabul edilmektedir.

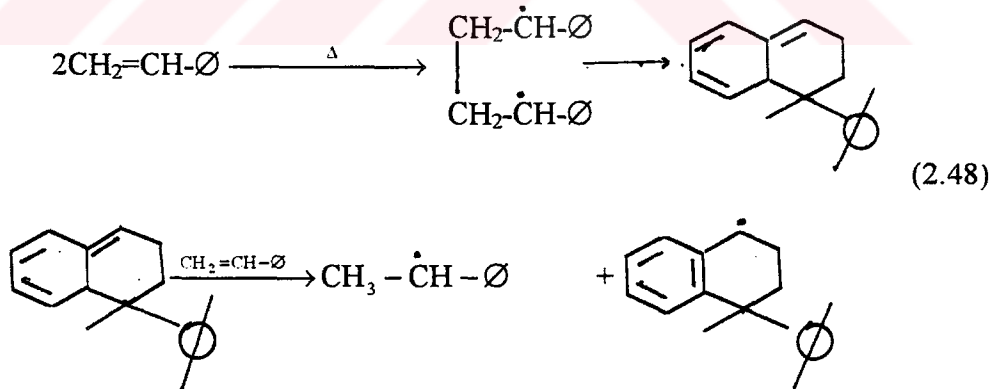
2.3.4. Isısal (Termal) Polimerizasyon

Bazı monomerler, ısıtıldıklarında başlatıcı olmadan da kendi kendilerine polimerizasyon eğilimi gösterirler. Birçok durumda, monomerde bulunan, oksijen varlığından oluşmuş peroksit ve hidroperoksitler gibi, safsızlıkların ısısal ya da foto kimyasal bozunmaları ile polimerizasyonu başlattıkları gözlenmiştir. Genellikle birçok monomer çok iyi bir şekilde saflaştırıldığında ne ısısal, ne de karanlıkta kendi kendilerine polimerizasyona uğramazlar. Sadece stiren ve metilmetakrilat ile bazı stiren türevleri, asenaftalin, 2-vinil tiofen, 2-vinil furan ve birkaç monomer kendi

kendine polimerizasyona uğrama eğilimindedir [51,52]. Bu konu, şu ana kadar tam olarak çözümlenmemiş olmasına rağmen, yapılan çalışmalar [53,54], stirenin ısısal polimerizasyonun diradikal yerine termoleküler reaksiyon ile iki ayrı monoradikal üzerinden başladığını göstermiştir (2.47).

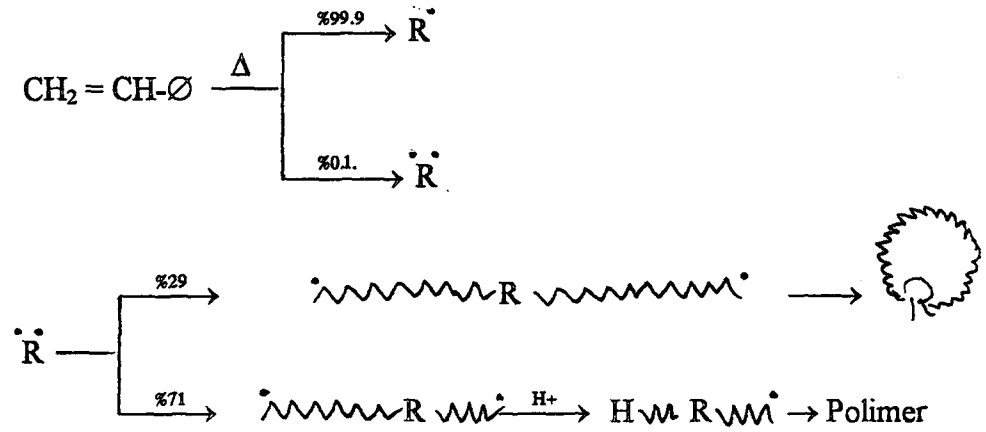


Yapılan diğer çalışmalarda [55,56,57], yine termoleküler reaksiyon ile diels-alder dimeri olan tetralin-tip diradikali üzerinden, üçüncü bir stiren molekülüne hidrojen transferi sonucu iki monoradikal oluştuğu gösterilmiştir.



Bir başka çalışmada da [58], ısısal başlamanın monoradikal ile olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, stirenin ısısal polimerizasyonunun % 0.1 oranında diradikal ile başlamış olduğu ve bu diradikal ile başlamış zincirlerin % 29'unun hemen halka

yapısına dönüştüğü, geri kalan büyük miktarın ise transfer yoluyla monoradikale dönüşüp polimerizasyonu devam ettirdiği hesaplanmıştır [59,60] (2.49).



(2.49)

2.4. Fotokimya'ya Giriş

Foton absorpsiyonu sonucu meydana gelen fiziksel ve kimyasal prosesleri moleküler yapıya dayanarak açıklayan bilimdalına fotokimya denilir. Fotokimyasal olayların tümü elektronların elektronik olarak uyarılmış halleri ile ilgilidir.

1800'lü yılların başlarında Grotthus ve praper ilk olarak fotokimyasal olarak sadece madde tarafından absorbe edilmiş ışını maddede kimyasal bir değişime neden olduğunu göstermiştir. Fotokimyasal olaylarda, kimyasal değişimin olabilmesi için mutlaka ışın kuantlarının madde tarafından absorbe edilmiş olması gerekir. Madde içinden absorbe edilmeden geçen ışın, maddede hiç bir değişiklik oluşturmadığı gibi kimyasal bir değişmeye de neden olmaz. Her zaman absorbe edilen ışın kimyasal bir değişim oluşturmaz. Bu ışık bazen hiçbir yapısal değişim oluşturmadan madde tarafından aynen etrafa yayılabilir. Bunun en güzel kanıtı da emisyon spektrumlarıdır. Bu durumda incelenen sistemde hiç bir kimyasal değişme olmaz.

Yaklaşık 100 yıl kadar sonra 1908 ve 1912 yıllarında Stark ve Einstein tarafından benzer bir çalışma yapılmıştır. Bu iki araştırmacıya göre fotokimyasal aktivasyon sırasında bir molekül ya da bir atom bir ışık fotonunu absorblayabilir, yani

daha önceden düşünöldüğü gibi bir ışık kuantı birden fazla atom ya da moleküle dağılamaz. Her atom ya da molekül sadece bir ışık fotonu alabilir.

Bugün fotokimya hakkında bilinenlere göre bir fotonu absorblayarak aktiflenmiş her molekül mutlaka kimyasal değişme meydana getirmek, yani reaksiyona girmek zorunda değildir. Bu molekül enerjisini geri vererek kararlı hale geçebilir, ya da uyarılmış halde, bir başka moleküle kompleks oluşturarak zincir polimerizasyonunu başlatabilecek aktif tanecikler oluşturabilirler. Böylece birden fazla molekülün reaksiyona girmesini sağlar. Sonuç olarak absorbe edilen bir foton, ürün oluşmasını sağlayabilir demek değildir.

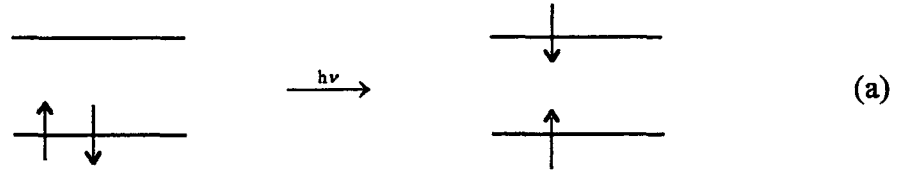
2.4.1. Fotokimyasal ve Termal Reaksiyonların Karşılaştırılması

Bu iki tür reaksiyonun farkları şu şekilde üç grupta toplanabilir.

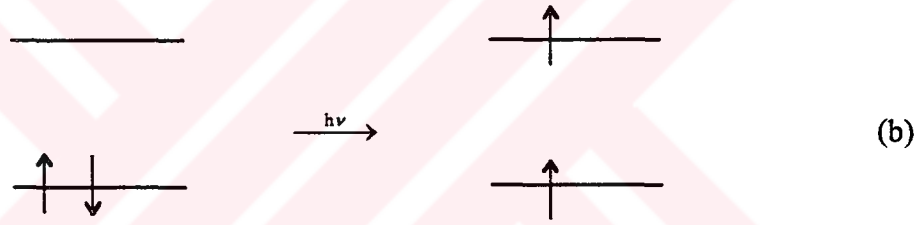
Fotokimyasal reaksiyonlar ışık absorpsiyonu sonucunda gerçekleşirler. Termal reaksiyonlar ise ısı absorpsiyonu sonucu gerçekleşirler. Işığın enerjisi $h\nu$ ile ifade edilir. Isı enerjisinin etkisi ise kT ile ifade edilir. Bu iki büyüklük birbiri ile kıyaslandığında $h\nu > kT$ dir. Bu nedenle fotokimyasal reaksiyonlar sıcaklıktan bağımsız reaksiyonlardır.

Elektronik Olarak Uyarılmış Haller

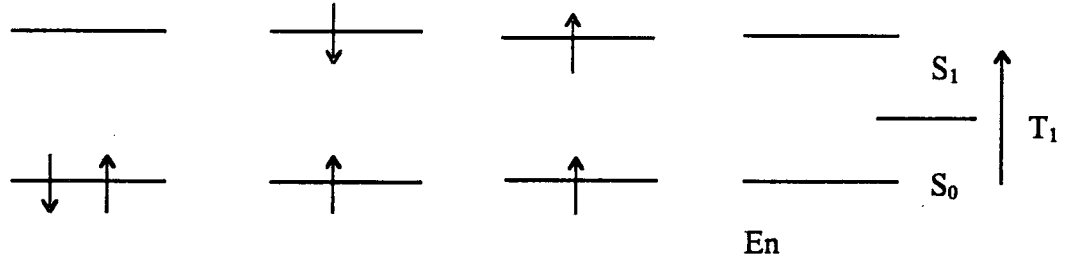
Normal bir moleküler orbitalde kurallara uygun olarak iki elektron birbirlerine göre zıt spinli olacak şekilde bulunurlar. Moleküler orbitalden söz edildiği için aynı zamanda başka bir yüksek enerjili orbitalden söz edilebilir. Böyle bir moleküler orbitaldeki elektronlardan biri radyasyon ile uyarılırsa;



Elektroniksel uyarılma hali



(a)'da görüldüğü gibi spinler birbirine zıttır. Bu tür uyarılmış hale singlet adı verilir. (b) deki uyarılmış halde ise iki elektronun spinleri birbirine paraleldir. Bu ikinci hale ise triplet hâli adı verilir. Singlet halde spinler ters yönde olduğundan spin magnetik moment toplamı sıfıra eşittir. Bu nedenle singlet halde bulunan uyarılmış bir molekül bir magnetik alan içine konulursa tek bir halde kalır. Bundan dolayı tek anlamını taşıyan singlet adı verilmiştir. Triplet halinde ise spinler birbirine paralel olduğundan toplam spin magnetik moment sıfırdan farklıdır. Böyle bir uyarılma halindeki bir molekül bir magnetik alan içine konulursa üç ayrı hale ayrılır. Bundan dolayı üçlü anlamına gelen triplet adı verilmiştir. Bu halleri göstermek için bazı semboller kullanılır. Singlet hali için S, triplet için T kullanılır. Enerjisini de birlikte göstermek için bir indis kullanılır. Normal haldeki moleküle singlet normal hal adı verilir.



| | | |
|------------|---------------------------|-------------------------|
| S_0 | S_1 | T_1 |
| normal hal | en düşük uyarılmış hal | en düşük triplet hal |

2.4.2. Jablonski Diyagramları:

Jablonski diyagramları belirli bir nükleer geometri için bir molekülün normal haline singlet ve triplet uyarılmış hallerine ait olan relatif enerjilerini gösteren enerji grafikleridir. Bu grafikler üzerinde yer alan enerji seviyeleri birbirlerinin izomerleridir. Enerji seviyeleri arasında sadece iki farklılık vardır. Bu farklılıklardan biri elektronik alanı, diğeri ise spin farklılığıdır. Grafikte yer alan tüm singlet haller birbirlerinin elektronik izomerleridir. Jablonski diyagramları üzerinde elektronik olarak uyarılmış hallerinin yanısıra bu hallerin deaktviasyon mekanizmalarında gösterilir. Deaktivasyon mekanizmaları başlıca iki türdür. Birincisini genel olarak fotofiziksel prosesler adı ile tanınır. Fotofiziksel prosesler elektronik açıdan uyarılmış halleri birbirlerine ya da molekülün normal haline dönüştüren proseslerdir. Bu prosesler kendi aralarında iki grup altında incelenirler. Biri radyasyonlu geçişler, diğeri radyasyonsuz geçişlerdir. Radyasyonlu geçişler genel olarak elektronik olarak uyarılmış halleri molekülün normal haline bir ışık emisyonu sonucunda dönüştüren, ya da normal haldeki enerji seviyesini bir ışık absorpsiyonu sonucunda elektronik olarak uyarılmış hale dönüştüren prosesler olarak tanımlanırlar.

Deaktivasyon Mekanizmaları

1- Fotofiziksel Prosesler

a) Radyasyonlu geçiş olarak başlıca dört geçiş bilinir. Bunlardan biri singlet-singlet absorpsiyonu olarak isimlendirilir. Spinler aynı olduğundan izinli bir geçiştir.



Deneyel olarak molar sonum katsayısı ile belirlenir. ($\Sigma (S_0 \longrightarrow S_1)$)

İkinci radyasyonlu geçiş isim olarak Singlet-Triplet absorpsiyonu olarak bilinen izinsiz geçiştir.



Üçüncüsü Singlet-Singlet emisyonudur. İzinli bir geçiş olup bu geçişi karakterize eden hız sabiti k_1 olup bu olayın adı floresanstır.



Dördüncü radyasyonlu geçiş Triplet-Singlet emisyonu olup izinsiz bir geçiştir. Bu olayın adı da fosforesanstır. Geçiş gösteren özel parametre k_p 'dir.

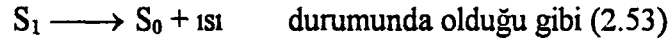
b) Radyasyonsuz Geçişler

Bu geçişler, ışık absorpsiyonu ya da emisyonu olmadan uyarılmış hallerin birbirine dönüşmesini ya da molekülün normal haline dönüşmesini sağlayan proseslerdir. Bunların sonucunda radyasyonlu geçişlerden farklı olarak çevreye ısı enerjisi yayılır. Bu geçişler de genelde üç grup altında toplanır.

1b) Sistem içi dönüşüm

Bu gruba giren geçişler aynı Spine sahip olan haller arasında meydana gelir.

Örneğin



2b) Sistemler arası geçiş

Bu gruptaki radyasyonsuz geçişler spinleri birbirlerinden farklı olan haller arasında meydana gelirler. Buna örnek olarak,



gösterilebilir.

3b) Triplet-Normal Hal Geçişleri

Adından da anlaşıldığı gibi izinsiz bir geçiştir.



Radyasyonsuz geçişlerin üçüde birer hız sabiti ile gösterilirler. Sistem içi dönüşüm K_{ic} , sistemler arası geçişi gösteren K_{ST} ve triplet-normal hal geçişleri için k_{TS} dir.

2) Fotokimyasal Prosesler

Fotokimyasal prosesler elektronik olarak uyarılmış hallerden başlayarak yapısı S_0 başlangıçtaki molekülün normal halinden çok farklı olan yeni ürünleri meydana getirmek için yapılan geçişlerdir. Bu geçişler daima S_1 ya da T_1 uyarılmış halleri

tarafından meydana getirilir. Eğer S_1 uyarılmış hali, yapısı S_1' 'den farklı ürünü oluşturuyorsa bu k_R^s hız sabiti ile gösterilir.

Ürünü oluşturan T_1 uyarılmış hali ise fotokimyasal reaksiyon k_R^T sabiti ile gösterilir.

2.4.3. Fotokimyasal Reaksiyonların Aşamaları

Fotokimyasal reaksiyonlar başlıca üç aşamada gerçekleşirler. Reaksiyonun birinci aşaması ışık absorpsiyonudur. Bu aşamada normal haldeki molekülle ışık fotonu birbiriyle etkileşirler. İkinci aşamada elektronik olarak uyarılmış moleküller oluşur. Bu aşama kesinlikle sıcaklıktan bağımsız olan bir aşama olup, doğrudan doğruya gelen ışık kuantının enerjisine bağlıdır. Bu aşama sonucunda meydana gelen ve elektronik olarak uyarılmış halde olan moleküllerin enerjileri çok yüksek olduğu için sıcak tanecikler adı verilir. Fotokimyasal reaksiyonların 3. aşaması uyarılmış moleküllerin ortamda bulunan diğer moleküllerle yapmış oldukları reaksiyonları içerirler. Bunlar kimyasal reaksiyonlar olabildikleri gibi bazı fiziksel değişmeler de olabilirler. Bu nedenle işlemleri birbirinden ayırmak için bir grubuna fotofiziksel işlemler diğer gruba da fotokimyasal işlemler denir.

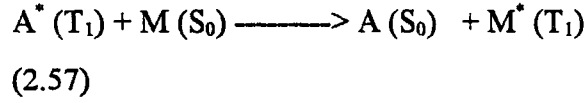
2.4.4. Aromatik Karbonil Gruplarının Fotokimyası

Bir foto uyarılmış molekülün (A^*) polimerizasyonu başlatabilmesi için beş önemli mekanizma vardır [61].

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



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



(3) Fotouyarılmış molekülün homolitik yarılmaları

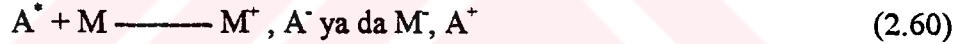


(4) Monomerden veya çözücünden A^* uyarılmış molekülüne hidrojen abstraksiyonu



Örnek: Benzofenon ile alkoller [62]

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



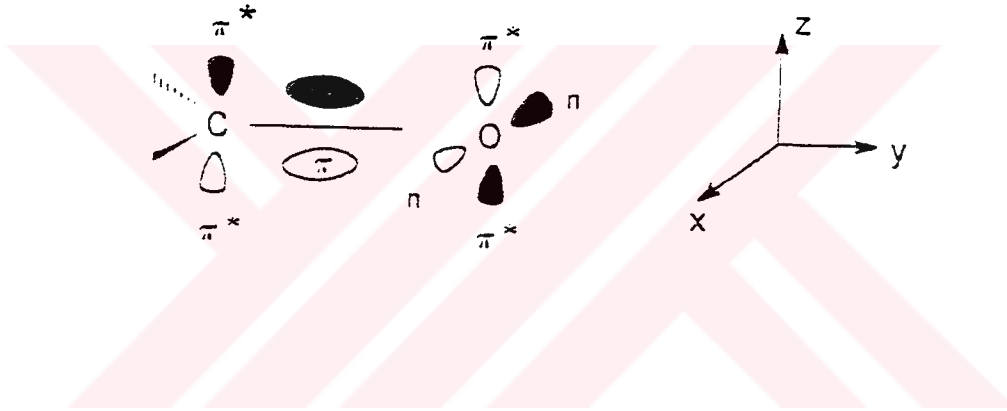
Örnek: Florenan ve aminler [63]

(1) ve (2)'den meydana gelen biradikal ara bileşiği kolayca halkalı yapı oluşturur ve sonuç olarak bu mekanizmalar başlatıcı sistem olarak çok etkili değildir. Diğer yandan (3), (4) ve (5) mekanizmaları serbest radikal polimerizasyonunu başlamak için çok etkilidir.

Aromatik karbonit grupları ile ilgili orbitaller Şekil (-2.3.) de gösterilmiştir. Oksijen atomunun bağ yapmayan (n) orbitallerinin herbiri iki elektron içerir. Bu elektronlardan biri uyarıldığında σ veya π orbitaline geçer. Moleküller için orbital enerjileri $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$ şeklinde artarak sıralanmışlardır. En çok gözlenen geçişler, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ şeklindedir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden daha az enerji gerektirir. Örneğin formaldehit karbonil grubu içeren bir moleküldür. 280 nm dalga boyunda yayılan bir fotonun absorpsiyonu ile karbonil grubu uyarılmış hale geçer. Böylece yüksek enerjili bağ yapmayan sadece bir elektron kalırken diğer elektron π

orbitaline geçer. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi sonucu formaldehitin (n, π^*) uyarılmış hali gerçekleşir (Şekil 2.3)

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

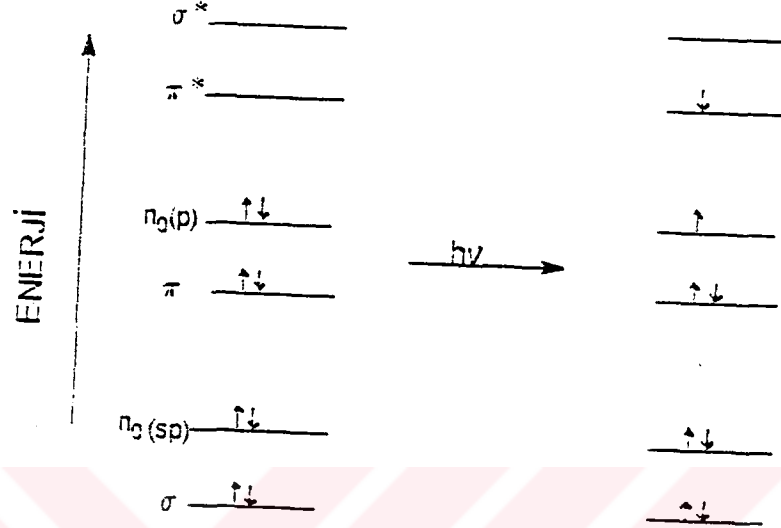


Şekil 2.2 Karbonil grubu orbitalleri

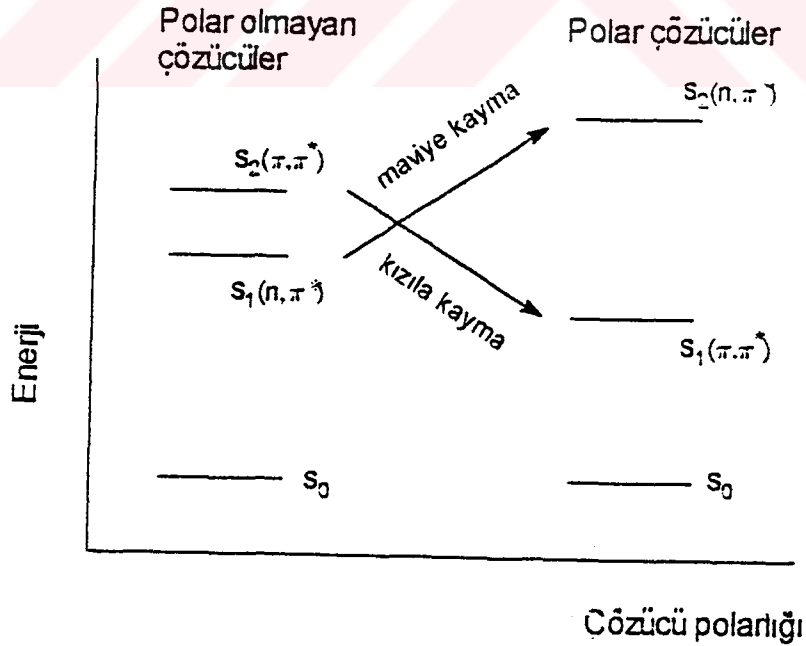
Çözücü polaritesi elektronik geçişlerin çeşitlerinde büyük rol oynar. Çözücü polaritesinin artması $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş enerjisinin azalmasına ve polaritesi yüksek uyarılmış halin daha kararlı olmasından dolayı uzun dalga boylarına kaymaya sebep olur. $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde çözücü polarlığının artması, hidrojen bağının ve diğer polar ilişkilerin artması ile n orbitali kararlı hal aldığından dolayı, geçiş için gerekli enerjinin artmasına sebep olur ve daha kısa dalga boylarına kayma söz konusudur. (Şekil 2.4)

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

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



Şekil 2.3 Formaldehid'in $n \rightarrow \pi^*$ geçişi ile uyarılması



Şekil 2.4. Çözücü polaritesinin elektronik geçişlere etkisi

(1) $n \rightarrow \pi^*$ geçişi kısmen yasak bir geçiftir. Bu $S_1 (n, \pi^*)$ 'in $S_1 (\pi, \pi^*)$ 'den daha uzun ömürlü olmasını ve daha fazla triplet hal oluşturma olasılığını gösterir.

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

2.4.5. Fotokimyasal Polimerizasyon

Fotokimyasal polimerizasyon, oda sıcaklığında ve hatta daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden dolayı, ısısal polimerizasyona kıyasla daha avantajlıdır. Bu yüzden günümüzde tahta, kağıt, metal ve plastik malzemelerin yüzeylerinin kaplanması ve bu kaplamaların fotokimyasal olarak sertleştirilmesi gibi önemli kullanım alanları sağlayan birçok yöntem geliştirilmiştir. Lazer ile çalışan video disklerinin üretimi ve diş dolgularının sertleştirilmesinde kullanımı diğeri bir uygulama alanı olarak gösterilebilir. Genellikle, fotokimyasal sertleştirme için gerekli olan sistem bir, iki veya üç fonksiyonlu monomer, aktif uçlu prepolimer ve başlatıcı içermektedir. Bu sistem, çözücüden bağımsız ve ısısal sertleştirmeden sonra yapılan işlemlere gerek duyulmadığından dolayı tehlikesiz olması ve az enerji harcanması açısından, ısısal sertleştirmeye kıyasla daha kullanışlıdır.

Yüksek enerjili lazerlerin ultraviyole ve görünür bölgedeki dalga boylarında ürettikleri p_s ve n_s gibi çok kısa süreli ve yoğun olan tek ışık flaşları ile, moleküllerin fotolizi sonucu meydana gelen çok kısa süreli geçiş ürünlerinin (intermediates) varlığı anlaşılmaktadır. Fotopolimerizasyon sistemlerinden ışığın etkisi sadece başlama aşamasındadır. Başlama mekanizmasının anlaşılması için başlatıcıların fotokimyasını bilmek gerekmektedir. Başlatıcıların ultraviyole ve görünür bölge aralığındaki ışık tarafından, monomerlerin polimerizasyonunun başlatabilecek serbest radikal veya iyon gibi aktif tanecik üretmeleri ve monomerlerin de bu aralıktaki ışık tarafından bozunarak serbest radikal veya iyon vermemeleri gerekir. Etkin bir başlatıcının, ya bozunma, ya da uyarılmış başlatıcı moleküllerinin monomer ile reaksiyonu sonucu çok

etkin ve çok yüksek kuantum verimi olan radikal veya iyonlar oluşturması ve ayrıca uyarılmış haldeki başlatıcı ile monomerin reaksiyonu sonucu oluşmuş reaktif olmayan ürünlerle reaksiyona girmemesi istenir. Özetle bir fotokimyasal polimerizasyon sisteminde en önemli reaktantlar, fotobaşlatıcı, monomer ve dolgu maddeleridir. Fotokimyasal başlatıcının etkinliğini arttırıcı çalışmalar, monomer sistemlerindeki değişikliklerin daha pahalı olması nedeniyle önem kazanmaktadır. Bir fotokimyasal başlatıcının aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenir:

a) Başlatıcının 300-400 nm civarında kuvvetli bir ışık absorpsiyonuna sahip olması. Zira kullanılan ticari ışık kaynaklarının bir çoğu bu dalga boylarında ışık yayımlamaktadır.

b) Işığın absorblanması sonucunda oluşan aktif merkezlerin (genellikle radikallerin) monomerlerle etkin bir şekilde reaksiyona girebilmesi.

c) Çözünürlük

d) Isısal kararlılıkla formüle edilmiş sistemlerin uzun süre dayanıklılığının sağlanması.

e) Elde edilen polimere renk ve koku vermemesi.

f) Başlatıcının ve ışınlandırma sonucu oluşan ürünlerin toksik olmaması.

2.4.6. Serbest Radikal Polimerizasyon Sisteminde Kullanılan Fotokimyasal Başlatıcılar

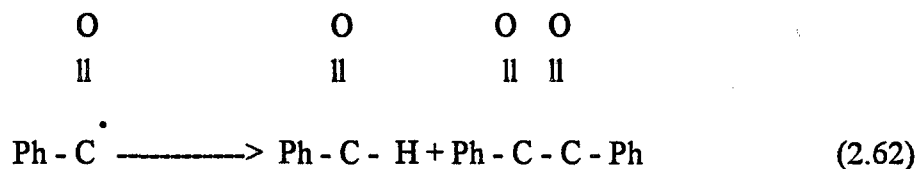
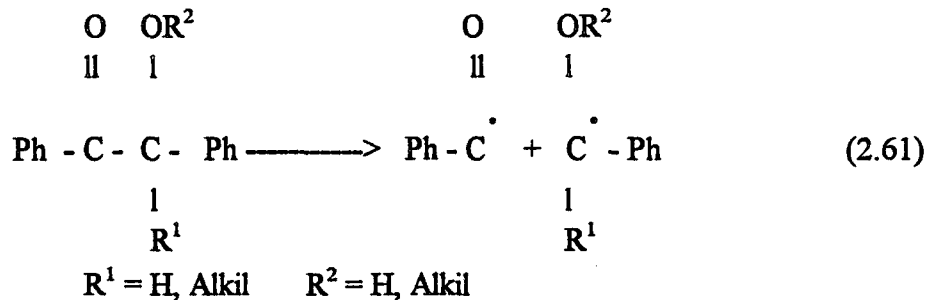
2.4.6.1. Birinci Tip Fotobaşlatıcılar (ünimoleküler radikal kaynakları)

Çeşitli fonksiyonel grup içeren aromatik karbonil bileşikleri, radikal vermek üzere doğrudan fotoparçalanmaya uğrarlar. Fonksiyonel grubun yapısına ve moleküldeki yerine göre parçalanmaya karbonil grubunun yanındaki bağdan (α -yarılması) veya karbonil grubuna göre β pozisyonundaki bağdan (β -yarılması) gerçekleşir. Doğrudan fotoparçalanmaya uğrayan fotobaşlatıcılar molekül yapılarına göre gruplara ayrılırlar.

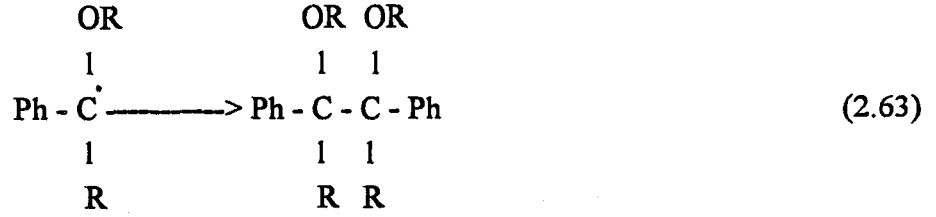
(i) Benzoin Türevleri

UV lamba ile aydınlatıldığı zaman vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunu başlatan en yaygın başlatıcılar benzoin ve benzoin alkil eterlerdir. Bu bileşiklerin maksimum absorpsiyon spektraları $\lambda_{\max} = 320$ nm'dir.

Vinil monomerinin yokluğunda benzoin ve benzoin alkil eterlerin fotolizi benzoil ve α -alkoksi benzil radikalini vermiştir. Benzoil radikalinin hidrojen abstraksiyonu ve dimerizasyon reaksiyonları ile benzaldehit ve benzil gibi yan ürünler görülmüştür.



α -alkoksi benzil radikalının dimerizasyonu ise pinakol türevinin oluşumu yan reaksiyonunu verir.

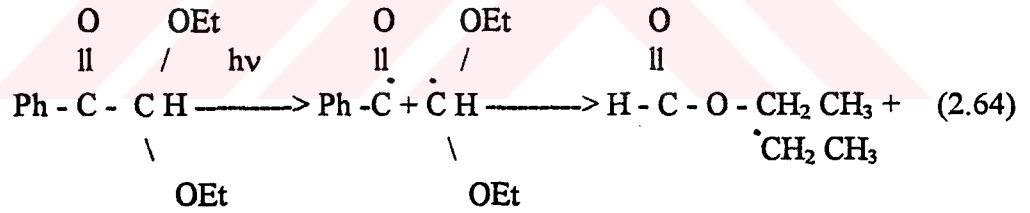


Benzoin Türevleri

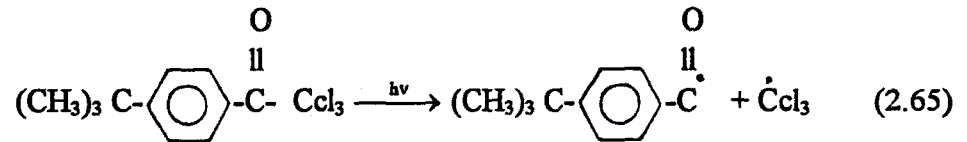
Benzilketaller

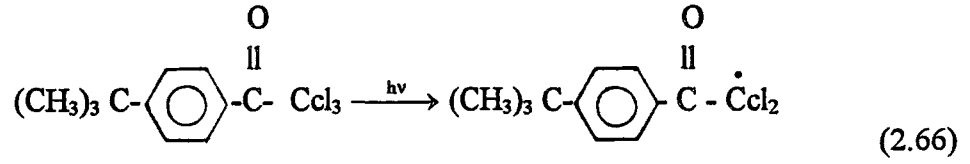
(ii) Asetofenon Türevleri

α, α - dietoksi asetofenon vinil monomerinin serbest radikal polimerleşmesinde en çok kullanılan asetofenon türevidir. Maksimum absorpsiyon spektrasi $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$ 'dir polimerizasyonun başlaması (α -yarılması) reaksiyonuna dayanır.

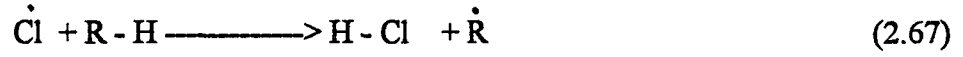


Halojenli asetofenon türevleri ise α -yarılmasına uğradığı gibi β -yarılması ile de radikal verebilir.





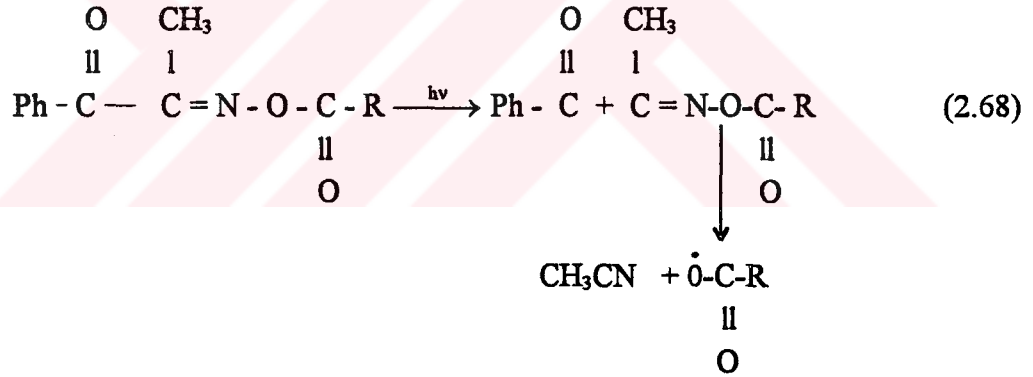
Diğer yandan serbest klor radikalının hidrojen abstraksiyonu ile hidroklorik asit oluşturması bir dezavantajdır.



Asit katalizörlü sertleştirme (curing) uygulamalarında oldukça çok kullanılır.

(iii) Açıl oksim ester

Açıl oksim esterleri yeni bir başlatıcı sistemdir. Akrilamid gibi çeşitli vinil monomerlerinin polimerleşmesinde fotobaşlatıcı olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir.



R = alkil, Ar, O Alk

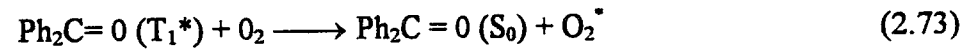
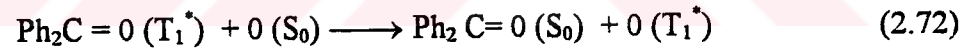
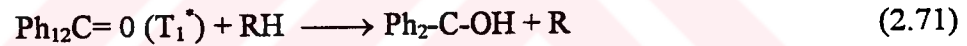
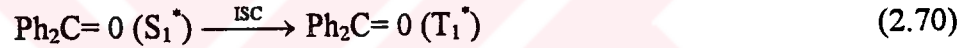
Tüm radikallerle reaksiyonu başlatmada kullanılabilir.

2.4.6.2. İkinci Tip Fotobaşlatıcılar (uygun bir hidrojen donordan, bimoleküler hidrojen abstraksiyonu yoluyla radikal oluşturma)

Benzofenon gibi aromatik ketonlar. α - yarılmaları için gerekli olan yeterli uyarılma enerjisine sahip olmadıkları için, uygun hidrojen donörlerinden hidrojen abstraksiyonu yaparlar. Bunlar "coinitiator" diye isimlendirilirler.

Benzofenon

Benzofenon fotoindirgeme reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.



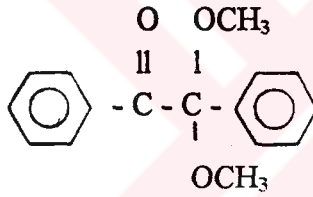
Zayıf CO-C bağının olmamasından dolayı bu bileşikler triplet uyarılmış halde uzun süre kalırlar ve bimoleküler reaksiyonlara girebilirler. Fakat bu özellik aynı zamanda atmosferdeki oksijen atomundan ve triplet quencher'lardan dolayı quenching'e yol açar.

Alkol ve eterler (izopropil alkol ve THF) ve tersiyer aminler (trietyl amin) önemli hidrojen donörlerdir.

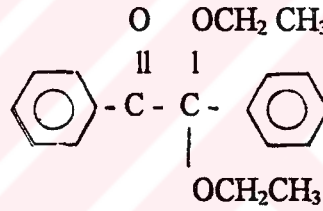
Işık etkisinde keton uyarılmış hale geçer ve bu haldan elektron transfer kompleksi oluşur [ET]. Kompleks ya geri elektron transferi ile başlangıç maddesine döner ya da proton transferi ile ketil radikali ve α - amino alkil radikalini oluşturur.

2.4.6.3. Benzilketaller

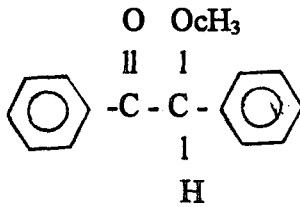
Serbest radikal fotopolimerizasyonu için geliştirilen bir başka önemli fotobaşlatıcı grubu ise benzilketallerdir. Benzilketaller benzoinden çok daha yüksek termal stabiliteye sahip olup bu grubun en önemlisi 2,2- dimetoksi- 2 fenilasetofenon (DMPA)'dür. Bu fotobaşlatıcı kolay sentezlenip fotopolimerizasyonlarda yüksek verimlilik gösterir. Bu grubun diğer örnekleri aşağıda sıralanmıştır.



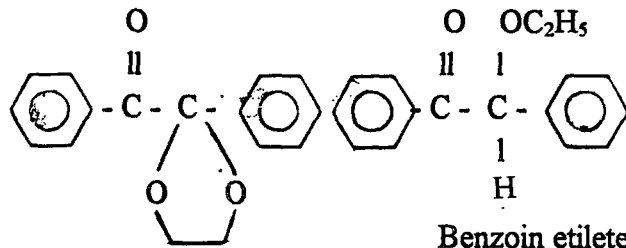
2,2-dimetoksi-2-
Fenilasetofenon (DMPA)



2,2-dietoksi-2-
Fenilasetofenon



Benzoin metileter

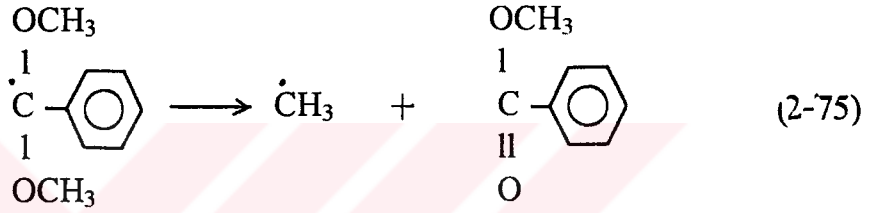
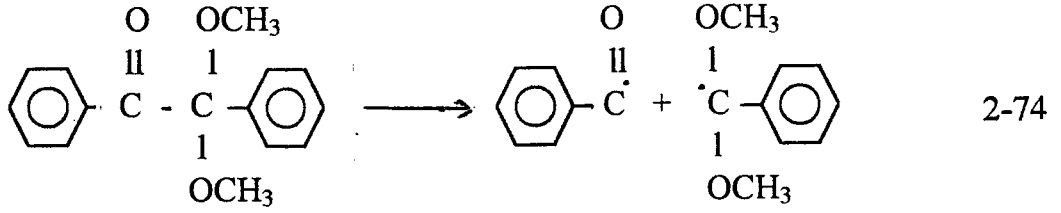


Benzilglükol ketal (BGK)

Benzoin etileter

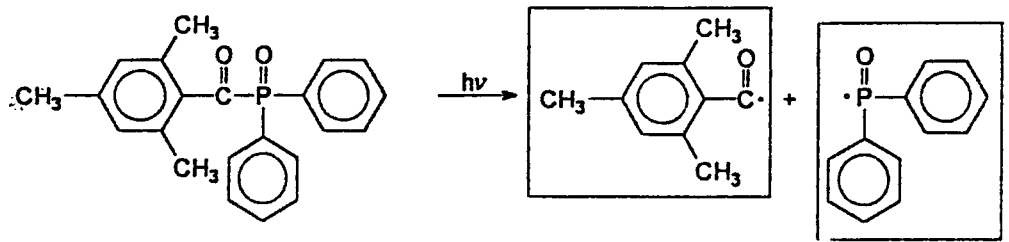
Benzilketaller de benzoin eterleri gibi α -yarılması şeklinde parçalayıp bir benzoil radikali ve bir de dialkoksibenzil radikali oluşturur. Oluşan benzoil radikalleri vinil monomerlerinin olefinik bağları ile güçlü bir şekilde reaksiyona girer.

Dialkilbenzil radikallerinin ise daha düşük reaktiviteli olduğu ortaya çıkmıştır. Dimetoksibenzil radikallerini aşağıdaki gibi gösterebiliriz.



2.4.6.4. Açılfosfinoksit ve Türevleri

Serbest radikal fotopolimerizasyonda fotobaşlatıcı olarak kullanılan açılfosfinoksitler ve açılfosfonatlar da önemli bir grubu oluşturmaktadır.



2,4,6, trimetil benzoin-difenil fosfin oksid (DPTPO)

Bu bileşiklerin uzun dalga boylu absorpsiyon karakteristikleri, yapısında akrilat ya da stiren gibi monomerleri içeren TiO_2 pigmentinin polimerizasyonu için olumlu kılımlıdır. Bu başlatıcılar $180^\circ C$ 'ye kadar termal stabiliteye sahip olup, karanlıkta korunduğunda her hangi bir polimerizasyona uğramazlar [64-69].

Açıl fosfinoksitleri ile yapılan kaplamalar, çok az sarı renk vermekte, su, alkol, ya da aminlerle reaksiyon verme ihtimalini artırmaktadır. Reaksiyonlar,

c-p bağının yarılmaları ile olur [70]. Bu substitutelerin α - yarılmaları ile parçalanması da mümkündür. Fotokimyasal araştırmalar açıl fosfin oksitlerin α - yarılmaları şeklinde parçalanıp, nisbeten yüksek kuantum verimine sahip olduğunu ortaya konmaktadır [64]. Bu yarılmada oluşan fosfonil radikaller, vinil monomerlerden çok daha reaktiftir. Fosfonil radikallerinin yüksek reaksiyon verimlilikleri, fosfor atomunun yüksek elektron yoğunluğu ve radikallerin monomerlerle reaksiyonunda, çiftleşmemiş radikal site için daha uygun sterik şartları sağlayan piramit yapısı ile alakalıdır. Örnek olarak 2,4,6-trimetil benzoin difenil fosfin oksid verilebilir.

2.4.6.5. Çift fonksiyonlu Başlatıcılar

Bu başlatıcılar azo ve benzoin olmak üzere 2 fonksiyonlu grup içerir. İlk defa İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Polimer Kimyası laboratuvarlarında sentezlenip geliştirilmiştir [71]. Bu başlatıcılara örnek olarak 4,4'-azobis-(4-Siyanopentanoil) -bisbenzoin (ACPB) ve 4,4'-azobis -(4-Siyanopentanoil) -bis- (α -metilol benzoin metil eter) (ABME) verilebilir.

İki fonksiyonlu başlatıcılar blok kopolimer sentezinde geniş bir kullanım alanına sahip olduğundan büyük bir ilgi çekmektedir [71]. Azo-benzoin başlatıcı sistemi içeren fonksiyonel gruplardan dolayı aşamalı parçalamalara neden olmaktadır. Azo-benzoin başlatıcıları, farklı reaksiyon hızlarında termal ve fotokimyasal yollarla polimerizasyonu başlatırlar. Bunlar da diğer benzoin türevleri olduğu gibi α -yarılmaları ile parçalanır.

BÖLÜM 3. SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE AĞ YAPI OLUŞUMUNUN MODELLEMESİ

Böyle bir kopolimerizasyon sırasında 4 ayrı tip vinil grubu mevcut olabilir.

1) MVM üzerinde vinil grubu

1)



2) DVM üzerindeki 1. vinil grubu

2)



3) DVM üzerindeki 2. vinil grubu

3)



4) Asılı vinil grubu

4)

Ancak DVM üzerindeki vinil gruplarının eşit reaktivitelerini kabul edersek, ki ağ yapı oluşumunda kullanılan DVM'ler için bu doğrudur. (Örneğin EGDM, DVB) vinil grup tip sayısı üçe iner.

1) MVM üzerindeki vinil (M_1)

2) DVM üzerindeki vinil (M_2)

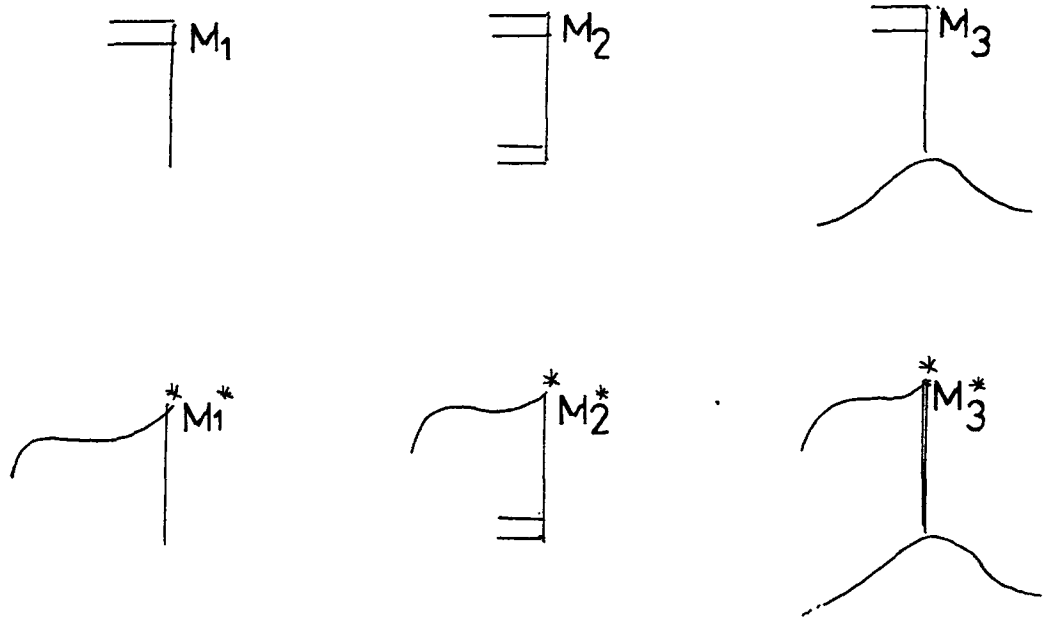
3) Asılı vinil grubu (M_3)

Bu üç tip vinil gruplarının kopolimerizasyonu üç tip polimer radikalinin oluşumuna yol açar.

1) Ucunda MVM ünitesi bulunan radikal M_1^*

2) Ucunda asılı vinil grup taşıyan DVM ünitesi bulunan radikal M_2^*

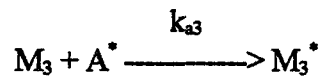
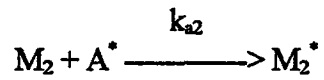
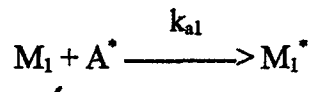
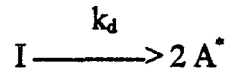
3) Ucunda çapraz bağlı DVM ünitesi bulunan radikal M_3^*



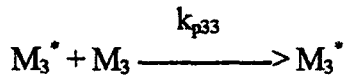
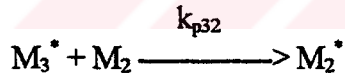
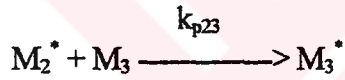
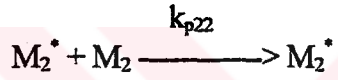
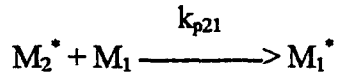
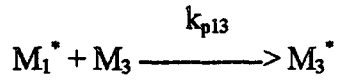
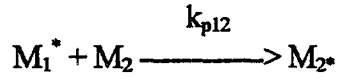
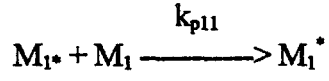
Şekil 3.1 MVM-DVM kopolimerizasyonu sırasında mevcut vinil ve radikal tipleri

MVM-DVM kopolimerizasyonu tıpkı bir terpolimerizasyonunda olduğu gibi başlama büyüme ve sonlanma reaksiyonu içerir.

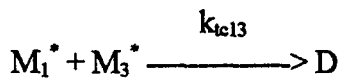
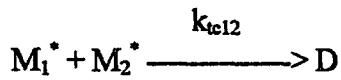
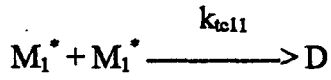
Başlama reaksiyonları

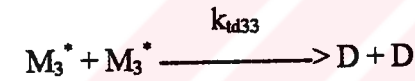
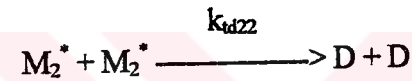
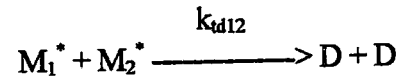
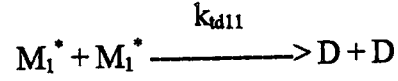
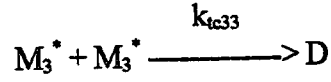
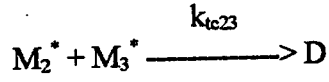


Büyüme ve çapraz bağlanma reaksiyonları



Sonlanma reaksiyonları





$$k_{tij} = k_{teij} + k_{tdij}$$

3.1. Reaksiyon Hız Denklemlerinin Türetilmesi

Yukarıda verilen reaksiyon denklemleri yardımıyla başlatıcı, vinil grupları ve çapraz bağ için reaksiyon hız denklemleri şu şekilde yazılabilir.

a) Başlatıcının parçalanma hızı denklemleri

$$d[I] / dt = -k_d [I] \quad (3.1)$$

b) Primer radikal (A^*) oluşumunun hız denklemleri

$$d[A^*] / dt = 2fk_d [I] - (K_{a1} [M_1] + k_{a2} [M_2^*] + k_{a3} [M_3]) [A^*] \quad (3.2)$$

c) Vinil gruplarının hız denklemleri

$$d [M_1] / dt = - (k_{a1} [A^*] + k_{p11} [M_1^*] + k_{p21} [M_2^*] + k_{p31} [M_3^*]) [M_1] \quad (3.3)$$

$$d [M_2] / dt = - 2 (k_{a2} [A^*] + k_{p12} [M_1^*] + k_{p22} [M_2^*] + k_{p32} [M_3^*]) [M_2] \quad (3.4)$$

Denklem (III-4) te yer alan iki katsayı, bir DVM molekülü reaksiyona girdiğinde iki vinil grubunun kaybolması nedeniyledir.

M_2 tipi bir vinil grubu reaksiyona girer . Yok olursa ikinci bir vinil grubu M_3 asılı vinil grubu olarak ortaya çıkar.

$$d [M_3] / dt = (k_{a2} [A^*] + k_{p12} [M_1^*] + k_{p22} [M_2^*] + k_{p32} [M_3^*]) [M_2] - (k_{a3} [A^*] + k_{p13} [M_1^*] + k_{p23} [M_2^*] + k_{p33} [M_3^*]) [M_3] \quad (3.5)$$

d) Polimer radikallerinin hız denklemleri

$$d[M_1^*] / dt = - (k_{a1} [A^*] + k_{p21} [M_2^*] + k_{p31} [M_3^*]) [M_1] - (k_{p12} [M_2] + (k_{p13} [M_3] + k_{t11} [M_1^*] + k_{t12} [M_2^*] + k_{t13} [M_3^*]) [M_1^*] \quad (3.6)$$

$$d[M_2^*] / dt = (k_{a2} [A^*] + k_{p12} [M_1] + k_{p32} [M_3]) [M_2] - (k_{p21} [M_1] + k_{p23} [M_3] + k_{t12} [M_1^*] + k_{t22} [M_2^*] + k_{t23} [M_3^*]) [M_2] \quad (3.7)$$

$$d [M_3^*] / dt = (k_{a3} [A^*] + k_{p13} [M_1^*] + k_{p23} [M_2^*]) [M_3] - (k_{p31} [M_1] + k_{p32} [M_2] + k_{t13} [M_1^*] + k_{t23} [M_2^*] + k_{t33} [M_3^*]) [M_3^*] \quad (3.8)$$

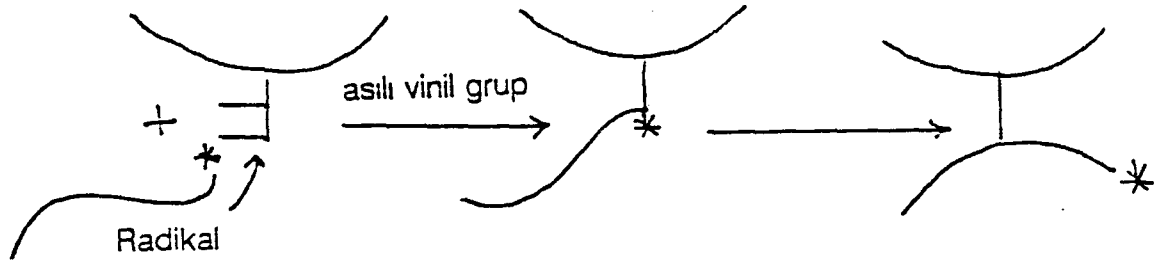
Toplam radikal konsantrasyon için hız denklemi, denklem (3-6), (3-7) ve (3-8)'in toplanması ile elde edilir.

$$(R^* = M_1^* + M_2^* + M_3^*).$$

$$d [R^*] / dt = (k_{a1} [M_1] + k_{a2} [M_2] + k_{a3} [M_3]) [A^*] - (k_{t11} [M_1^*]^2 + k_{t12} [M_1^*] [M_2^*] + k_{t13} [M_1^*] [M_3^*] + k_{t22} [M_2^*]^2 + k_{t23} [M_2^*] [M_3^*] + k_{t33} [M_3^*]^2) \quad (3.9)$$

e) Çapraz bağ (μ) oluşumu hız denklemleri

Çapraz bağ oluşumu, radikallerin asılı vinil grupları ile reaksiyona girmeleri ile oluşur. Çapraz bağın oluşum şeklini ve buna ait hız denklemini aşağıdaki şekillerde gösterebiliriz.



Şekil 3.2: Çapraz Bağ Oluşum Reaksiyonu

$$d[\mu]/dt = (k_{a3}[A^*] + k_{p13}[M_1^*] + k_{p23}[M_2^*] + k_{p33}[M_3^*])[M_3] \quad (3.10)$$

3.2. Hesaplamalar

Yukarıda verilen hız denklemlerinin çözümü için her bir radikal cinsine kararlı hal koşulu uygulanır.

$$d[A^*]/dt = 0$$

$$d[M_1^*]/dt = 0$$

$$d[M_2^*]/dt = 0$$

$$d[M_3^*]/dt = 0$$

$$d[R^*]/dt = 0$$

Denklem (3.2) ve (3.9)'dan aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$2fk_d[I] = k_{t11}[M_1^*]^2 + k_{t12}[M_1^*][M_2^*] + k_{t13}[M_1^*][M_3^*] + k_{t22}[M_2^*]^2 + k_{t23}[M_2^*][M_3^*] + k_{t33}[M_3^*]^2 \quad (3.11)$$

$$X_i = \frac{[M_i^*]}{\sum_{i=1}^3 [M_i^*]} = \frac{[M_i^*]}{[R^*]}$$

denklemini yardımı ile X_i 'yi i tipi radikalinin mol fraksiyonu olarak tanımlarsak denklem (111-11) yi şu şekilde yazılabilir.

$$2fk_d [I] = (k_{t11} X_1^2 + k_{t12} X_1 X_2 + k_{t13} X_1 X_3 + k_{t22} X_2^2 + k_{t23} X_2 X_3 + k_{t33} X_3^2) [R^*]^2 \quad (3.12)$$

Bu aşamada "instantane terminasyon hız sabiti" olarak k_t 'yi!

$$k_t = k_{t11} X_1^2 + k_{t12} X_1 X_2 + k_{t13} X_1 X_3 + k_{t22} X_2^2 + k_{t23} X_2 X_3 + k_{t33} X_3^2 \quad (3.13)$$

olarak tanımlarsak denklem (3.12)'den toplam radikal konsantrasyonu için,

$$[R^*] = \left(\frac{2fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

denklemini elde edilir. Görüldüğü gibi k_t instantane terminasyon hız sabiti tanımlanması ile MVM-DVM kopolimerizasyonunda toplam radikal konsantrasyon ifadesi kompleks bir formülden basit bir formüle indirgenmiş olur.

Aynı yaklaşımı diğer denklemlere de uygulamak mümkündür. Netice itibariyle uzun denklemler çok daha kısa ve basit hale gelmektedir.

$$d [M_1] / dt = - k_{p1} [R^*] [M_1] \quad (3.14)$$

$$d [M_2] / dt = - 2k_{p2} [R^*] [M_2] \quad (3.15)$$

k_{p2} (DVM) instantane büyüme hız sabiti olarak tanımlanır.

$$d[\mu] / dt = k_{p3} [R^*] M_3 \quad (3.16)$$

Diğer yandan polimerleri MVM ve DVM ünitelerini m_1 ve m_2 ile göstererek oluşum hız denklemleri

$$d [m_1] / dt = - d [M_1] / dt \quad (3.17)$$

$$d [m_2] / dt = - 0.5 d[M_2] / dt \quad (3.18)$$

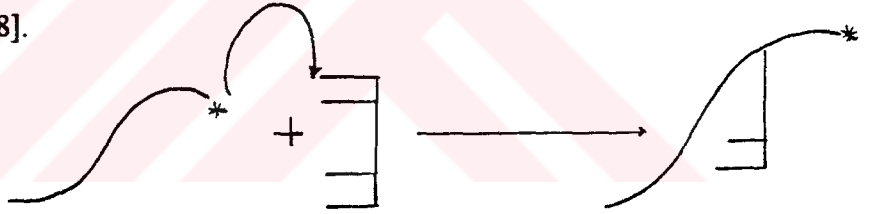
şeklinde tanımlanır.

Bu reaksiyonların dışında teorilerde, ihmal edilen fakat gerçek olarak var olan halka oluşum reaksiyonlarının oluşumu da benzer şekilde ortaya konulabilir [72-77].

M_2 tipi bir vinil grubu reaksiyona girerek yok olursa, ikinci bir vinil grubu M_3 asılı vinil grubu olarak ortaya çıkar.

$$\frac{d[M_3]}{dt} = (1 - k_{cyc}) k_{p2} [R^*] [M_2] - k_{p3} [R^*] [M_3] \quad (3.19)$$

bu eşitlikte $d[M_3] / dt$ asılı vinil grubun oluşum hızını, $(1 - k_{cyc})$ terimi halka oluşum reaksiyonun parametresini ve $k_{p3} [M_3] [R^*]$ terimi ise çapraz bağlanma hızını göstermektedir [78].



Şekil 3.3 : Asılı Vinil Grup Oluşumu

Bu şemaya göre ortamdaki serbest radikal bir DVM'in bir ucuna saldırır ve $k_{p2} [M_2] [R^*]$ hızı ile asılı vinil grupları ortaya çıkar. Bu şekilde oluşan asılı vinil grupların belli bir fraksiyonu (k_{cyc}) halka oluşum reaksiyonlarına harcadığı farzedilirse aşağıdaki bağıntıdan halka sayısı elde edilebilir.

$$\frac{d \mu_{cyc}}{dt} = k_{cyc} k_{p2} [M_2] [R^*] \quad (3.20)$$

Halka oluşturmada kalan aslı vinil grupların sayısı ise,

$k_{p2} [M_2] [R^*] - k_{cy} k_{p2} [M_2] [R^*]$ eşitliğiyle elde edilerek düzeltildiğinde son eşitlik ortaya çıkar.

$$\frac{d[M_3]}{dt} = (1 - k_{cy}) k_{p2} [M_2] [R^*] - k_{p3} [M_3] [R^*] \quad (3.21)$$

Sekonder halka oluşumu (çok katlı çapraz bağlı) reaksiyonları ise aşağıdaki denkleme göre oluşur.



Şekil 3.4 : Sekonder Halka Oluşum Reaksiyonu

η bir çapraz bağ başına oluşan çok katlı çapraz bağ sayısı olduğu kabul edildiğinde çapraz bağ oluşma hızının da bu şekilde $\frac{d\mu}{dt} = k_{p3} [M_3] [R^*]$ olduğu durumda 1 çapraz bağ başına η çok katlı çapraz bağ oluşuyor ise $k_{p3} [M_3] [R^*]$ başına $\eta k_{p3} [M_3] [R^*]$ kadar çok katlı çapraz bağ ortaya çıkar. Bu durumda aşağıdaki bağıntı meydana gelir.

$$\frac{d\mu}{dt} = \eta k_{p3} [M_3] [R^*]$$

Bu eşitlik (3.19) denklemlerinde yer aldığına gerekli işlemler yürütülerek,

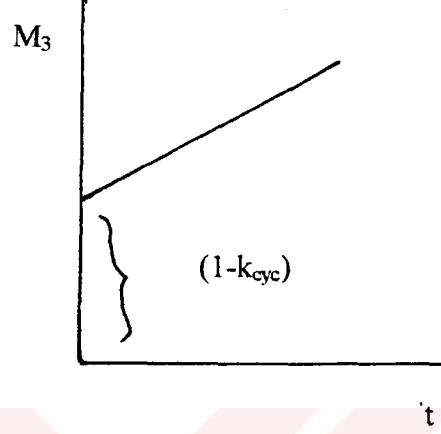
$$\frac{dM_3}{dt} = (1 - k_{cy}) k_{p2} [M_2] [R^*] - k_{p3} [M_3] [R^*] - \eta k_{p3} [M_3] [R^*]$$

$$\frac{dM_3}{dt} = (1 - k_{cy}) k_{p2} [M_2] [R^*] - (1 + \eta) k_{p3} [M_3] [R^*] \quad (3.23)$$

(3.23) ifadesi elde edilir.

$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dM_3}{dt} = (1 + k_{cyc})$ eşitliği ve aşağıdaki şemaya göre sıfır anında bile

halka oluşum reaksiyonlarının gerçekleşmekte olduğu deneysel olarak ispatlanmıştır. Aşağıdaki şemada $(1 - k_{cyc})$ kadar asılı vinil gruplarının halka oluşum reaksiyonlarına harcadığı görülmüştür.



Şekil 3.5 Zamana Karşı Asılı Vinil Gruplarının Dönüşümü

Sonuç olarak instantane hız sabitlerin tanımlanmaları ile kompleks yapıdaki denklemler aşağıda toplu olarak verilen basit denklemler olarak türetilmiştir [79].

$$d [I] / dt = - k_d [I] \quad (3.24a)$$

$$d [M_1] / dt = - k_{p1} [R^*] [M_1] \quad (3.24b)$$

$$d [M_2] / dt = - 2 k_{p2} [R^*] [M_2] \quad (3.24c)$$

$$d [\mu] / dt = k_{p3} [R^*] [M_3] \quad (3.24d)$$

$$d [M_3] / dt = - 0.5 d [M_2] / dt - d [\mu] / dt \quad (3.24e)$$

$$[R^*] = (2f k_d [I] / k_t)^{0.5} \quad (3.24f)$$

$$k_{pi} = \sum_3 k_{pji} X_j \quad (3.24g)$$

$$k_{td} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 k_{dij} X_i X_j \quad (3.24h)$$

$$k_{tc} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 k_{tcij} X_i X_j \quad (3.24i)$$

$$k_t = k_{tc} + k_{td}$$

$$\frac{d[M_3]}{dt} = (1 - k_{cyt}) k_{p2} [M_2] [R^*] - (1 + \eta) k_{p3} [M_3] [R^*] \quad (3.24j)$$

MVM-DVM Kopolimerizasyonunda Dönüşüm Hesaplaması

[M] = Monomerin konsantrasyonu örneğin MMA, St, AAM ve

[M₀] = başlangıçtaki monomerin konsantrasyonu olsun, dönüşüm hesabı d[M]/dt = -k_{p1} [M] [R*] eşitliğini gözönüne alarak aşağıdaki işlemler sonucu elde edilir.

$$X = \frac{M_0 - M}{M_0}$$

$$X = \frac{M_0 - M}{M_0} = 1 - \frac{M}{M_0} \quad \frac{M}{M_0} = 1 - X \Rightarrow M = M_0 (1 - X)$$

$$\frac{d[M_0](1-x)}{dt} = -k_{p1} [M_0] (1-x) [R^*]$$

d(1-X) = d_x olup gereken düzeltmeler yapıldığında (3.25) ifadesi ortaya çıkar.

$$\frac{d_x}{dt} = k_{p1} [R^*] (1 - X) \quad (3.25)$$

Aynı şekilde bir kopolimer olayında örneğin MMA-st sisteminde aynı kabullenmeler yapılırsa,

$$d [M_1] / dt = - k_{p1} [M_1] [R^*]$$

$$d [M_2] / dt = - k_{p2} [M_2] [R^*]$$

$$r_2 = \frac{k_{p2}}{k_{p1}} \quad k_{p2} = r_2 k_{p1} \quad (3.26)$$

$$d \Sigma M / dt = d [M_1] / dt + d [M_2] / dt = - (k_{p1} [M_1] + k_{p2} [M_2] [R^*]) \quad (3.27)$$

eşitlik (3.26), eşitlik (3.27)'de yerine konursa, eşitlik (3.28) elde edilir,

$$d \Sigma M / dt = - (k_{p1} [M_1] + r_2 k_{p1} [M_2] [R^*]) \quad (3.28)$$

Bu eşitlik M ile çarpar M'ye bölünürse,

$$\frac{d[M]}{dt} = - (k_{p1} \left[\frac{M_1}{M} \right] \cdot [M] + r_2 k_{p1} \left[\frac{M_2}{M} \right] \cdot [M]) [R^*] \text{ eşitliği oluşur.}$$

$[M_1] / [M] = f_1$ aynı şekilde $[M_2] / [M] = f_2$ olduğundan

$$\frac{d[M]}{dt} = - (k_{p1} [M] f_1 + r_2 k_{p1} f_2 [M]) [R^*] \text{ ifadesi elde edilir.}$$

Gereken düzeltmeler yapıldığında eşitlik (3.29) meydana gelir.

$$d [M] / dt = - k_{p1} [M] (f_1 + r_2 f_2) [R^*] \quad (3.29)$$

$[M_1] / [M] =$ toplam monomer karışımındaki $[M_1]$ fraksiyonu

$[M_2] / [M] =$ toplam monomer karışımındaki $[M_2]$ fraksiyonu

ve $f_1 + f_2 = 1$, $f_1 = 1 - f_2$ olur. Bu eşitliği eşitlik (3.29) ile birleştirip gereken düzeltmeler yürütüldüğünde aşağıdaki ifadeler elde edilir.

$$\begin{aligned} d [M] / dt &= - k_{p1} [M] [(1-f_2) + r_2 f_2] [R^*] \\ d [M] / dt &= - k_{p1} [M] [1+f_2 (r_2-1)] [R^*] \end{aligned} \quad (3.30)$$

Daha önce monomer dönüşümü $X = \frac{M_0 - M}{M_0}$ olarak verilmiştir. Bu eşitlik 2

değişik monomer için de kullanılabilir. M_1 ve M_2 iki farklı monomer ise, X dönüşümü aşağıdaki eşitlikle elde edilir.

$$X = 1 - \frac{M_1 + M_2}{M_{10} + M_{20}}$$

$$\frac{M_1 + M_2}{M_{10} + M_{20}} = X = 1 - X$$

Diğer yandan,

$$M_1 + M_2 = \Sigma M = M = M_0 (1-x)$$

eşitliği kopolimer hız denkleminde konulursa,

$$\frac{[M_0] d(1-x)}{dt} = -k_{p1} [M_0] (1-x) [1+f_2 (r_2-1)] [R^*]$$

↓
-k_{p1} [M]

denklem (3.31) elde edilir.

$$d_x / dt = k_{p1} (1-x) [R^*] [1+f_2 (r_2 - 1)] \quad (3.31)$$

EGDM, BİS ve DVB gibi divinil monomerlerde f_2 'nin değeri çok küçük ise $d_x/dt = k_{p1} [R^*] (1-x)$ eşitliği geçerli olur. Küçük değilse aşağıdaki

$$d_x/dt = k_{p1} (1-x) [R^*] [1+2f_2 (r_2-1)] \quad (3.32)$$

denklem kullanılacaktır.

$$[R] = \left(\frac{2f k_d [I]}{kt} \right)^{0.5} \quad [R_0] = \left(\frac{2fk_d [I_0]}{kt_0} \right)^{0.5} \quad (3.33)$$

Kinetik bölümünde sıkça rastlanan

$\frac{(d_x / dt)}{(d_x / dt)_0}$ ve $\frac{kt}{kt_0}$ eşitlikleri bir homopolimer ve bir kopolimer sisteminde daha önce hesaplanan (3.25) ve (3.31) eşitlikleri ve onların sıfır anındaki büyüklükleri

$$(d_x / dt)_0 = k_{p1} [R^*] \quad (3.34)$$

gözönüne alıp,

$$\text{ve } \left(\frac{d_x}{dt} \right)_0 = k_{p1} (1-x) [R_0^*] \quad (3.35)$$

birbirine oranlanırsa aşağıdaki eşitlik ortaya çıkar.

$$\frac{(d_x / dt)}{(d_x / dt)_0} = \frac{k_{p1}[R^*](1-x)}{k_{p1}[R_0^*]}$$

$$\frac{(d_x / dt) / (1-x)}{(d_x / dt)_0} = \frac{[R^*]}{[R_0^*]} = \frac{2fk_d[I] / kt)^{1/2}}{(2f_0kd_0[I_0] / kt_0)^{1/2}} \quad (3.35)$$

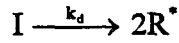
Bu eşitlikte başlatıcının konsantrasyonunu sabit kabul edildiğinde, bu şartlarda,

$$\frac{(d_x / dt) / (1-x)}{(d_x / dt)_0} = \left(\frac{k_{t0}}{k_t} \right)^{1/2} \text{ veya}$$

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \left[\frac{(d_x / dt)_0}{(d_x / dt) / (1-x)} \right]^2 \quad (3.36)$$

eşitliği ortaya çıkar.

Daha önce verilen eşitlik (3.35)'de $[I]$ 'nin değeri aşağıdaki gibi hesaplanarak yerine konulursa eşitlik (3.37) elde edilir.



$$\frac{-d[I]}{d_t} = k_d [I] = \frac{1}{2} \frac{d[R^*]}{d_t}$$

olduğundan,

$$\frac{(d_x / dt) / (1-x)}{(d_x / dt)_0} = \frac{(2fk_d[I_0]e^{-k_a} / k_t)^{1/2}}{(2fk_d[I_0] / kt)^{1/2}} \frac{(e^{-k_a t} k_{t0})^{1/2}}{k_t^{1/2}}$$

$$\left(\frac{k_{t0}}{k_t} \right)^{1/2} = A. \quad \frac{k_{dt}}{e2} \Rightarrow \frac{k_{t0}}{k_t} = A^2 e^{k_a}$$

$$\frac{k_t}{k_{to}} = \left[\frac{(d_x / dt) / (1-x)}{(d_x / dt)_o} \right]^{-2} e^{-k_a} \quad (3.37)$$

veya aynı şekilde bir kopolimerde eşitlik (3.32), (3.34) ve $[R^*]$ nin büyüklüğünden yararlanılarak formül (3.38) elde edilir.

$$\frac{(d_x / d_t)}{(d_x / d_t)_o} = \frac{k_{p1}(1-x) [1+2f_2(r_2-1)] (2fk_d[I] / k_t)^{1/2}}{k_{p1}[1+2f_{2,o}(r_2-1)](2fk_d[I]_o / k_{t,o})^{1/2}} I_o e^{-k_a}$$

$$\frac{(d_x / d_t)}{(d_x / d_t)_o} = \frac{(1-x)[1+2f_2(r_2-1)]}{[1+2f_{2,o}(r_2-1)]} \left(\frac{k_{to}}{k_t} \right)^{1/2} e^{-k_a/2}$$

$$\frac{k_{to}}{k_t} = \left(\frac{(d_x / d_t)}{(d_x / d_t)_o} \frac{[1+2f_{2,o}(r_2-1)] e^{k_{at}/2}}{(1-x)[1+2f_2(r_2-1)]} \right)^2$$

Bir diğer önemli konu k_{p21} 'nin k_{p11} 'ye (3.38) eşit olmasıdır. $k_{p21} = k_{p11}$ bu durumda $k_{p21} / k_{p11} = r_{21} = 1$ olur.

Yanı ortamda sadece lineer zincirler vardır. Bu şartlarda $f_2 = 0$,

$$\frac{d_x}{d_t} = (1+f_2) k_{p1} [R^*] (1-x) \text{ ve}$$

$$\left(\frac{d_x}{d_t} \right)_o = (1+f_{2,o}) k_{p1} [R^*] \text{ olup birbirine oranlandığında,}$$

$$\frac{(d_x / d_t)_o}{(d_x / d_t)_{o,1}} = (1+f_{2,o}) \left(\frac{k_{to,1}}{k_{to}} \right)^{1/2}$$

eşitlik (3.39) elde edilir.

$$\left(\frac{k_{to}}{k_{to,1}} \right) = \left[\frac{(d_x / d_t)_{o,1}}{(d_x / d_t)_o} (1+f_{2,o}) \right]^2 \quad (3.39)$$

Şimdiye kadar yapılan hesaplamalar ve türetilen denklemler termal polimerizasyon sistemleri için yapılmıştır. Ancak aynı işlemler fotopolimerizasyon için de geçerlidir ve sadece $[R^*]$ serbest radikal eşitliğinde ışık kanunları geçerli olmaktadır. Buna göre,

$$R_i = 2 \phi I_a = 2 (f\phi) (\epsilon I_0 [A]) = 2f\phi' I_0 \epsilon [A] \quad (3.40)$$

$$R_t = k_t [R^*]^2$$

$$[R^*] = \left(\frac{2f\phi' I_0 \epsilon [A]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (3.41)$$

eşitlikleri ortaya çıkmaktadır.

Bu eşitliklerde absorblanan birim foton başına ϕ' tane molekül parçalanır ve bununda f fraksiyonu polimeri parçalanmaktadır.

$2f\phi' =$ absorblanan birim foton başına oluşan etkin radikal sayısı

$I =$ absorblanan ışık şiddeti $= \epsilon I_0 [A]$

$\phi' =$ absorblanan birim foton başına parçalanan $[A]$ sayısı

$f =$ etkin radikal kesri ve

$2f\phi' \epsilon I_0 [A] =$ oluşan toplam radikal sayısıdır.

Reaksiyon hız denkleminde $[R^*]$ yerine denklem (3.41) konulursa,

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [R^*] = k_p [M] \frac{(2f\phi' \epsilon I_0 [A])^{1/2}}{k_t^{1/2}} \quad (3.42)$$

eşitlik (3.42) elde edilebilir. Gereken düzeltmeler yapılırsa,

$$k_p / k_t^{1/2} = \frac{R_p}{[M] (2\phi' \epsilon I_0 [A])^{1/2}} \quad (3.43)$$

eşitliği ortaya çıkar.

Bu eşitlikte

$$\emptyset = \text{Başlatıcının etkinlik kesri} = f\emptyset$$

$\epsilon =$ Molar sönüm katsayısıdır.

Eşitlik (3.43) kendi içinde düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$k_p / k_t^{1/2} = \frac{M_0 d_x / dt}{M(2f\emptyset I_o \in [A])^{1/2}} = \frac{d_x / dt}{(1-x)(2f\emptyset I_o \in A)^{1/2}} \quad (3.44)$$

Eğer $I_o \in [A]$, \emptyset , büyüklüklerini sabit kabul edilirse R^* büyüklüğü = $\frac{\text{Sabit}}{k_t \sqrt{2}}$

olacaktır. Bu da daha önceki eşitlikleri doğrular. [70]

$$\frac{(d_x / d_t)_o}{(d_x / d_t)_{o,1}} = \frac{(1 + f_{2,0}) k_{p1} \text{ sbt } k_w e^{1/2}}{k_w^{1/2} k_{p1} \text{ sbt}} = (1 + f_{2,0}) \left(\frac{k_{w,1}}{k_t^{1/2}} \right)$$

Bu terim düzeltildiğinde (3.45) eşitliği elde edilir.

$$\frac{k_w}{k_{w,1}} = \left[(1 + f_{2,0}) \frac{(d_x / dt)_{o,1}}{(d_x / d_t)_o} \right] \quad (3.45)$$

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Etilen glikol dimetakrilat (EGDM) Merck A.G. ürünüdür. İçinde bulunan polimerizasyon önleyicileri ortamdan uzaklaştırmak için % 5'lik NaOH ile yıkandı. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. ayırma hunisi yardımıyla NaOH çözeltisi alındı. Daha sonra EGDM in içinde kalan NaOH çözeltisi tamamen uzaklaşınca kadar saf su ile yıkandı. Bu işlem tamamlandıktan sonra suyun uzaklaştırılması için CaCl_2 ilave edilerek 12 saat bekletildi. Vakumda destile edilerek buzdolabında saklandı. Destilasyon sırasında polimerleşmesini engellemek için $\text{Cu}_2 \text{Cl}_2$ ilave edildi.

Metil Metakrilat (MMA)

Merck A.G. ürünüdür. Solventaş firmasından sağlandı. İçinde bulunan polimerizasyon önleyicileri ortamdan uzaklaştırmak için % 5'lik NaOH ile yıkandı. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Ayırma hunisi yardımıyla NaOH çözeltisi alındı. Daha sonra MMA'in içinde kalan NaOH çözeltisi tamamen uzaklaşınca kadar saf su ile yıkandı. Bu işlem tamamlandıktan sonra suyun uzaklaştırılması için CaCl_2 ilave edilerek 12 saat bekletildi. Vakumda destile edilerek buzdolabında saklandı.

Hidrokinon (HQ)

Merck A.G. ürünüdür. Dietil eterde çözüldü ve üç defa kristallendirilerek saflaştırıldı. Renkli şişede, desikatörde saklandı.

Metanol ve Toluen Solventaş firmasından sağlandı. Kullanılmadan önce fraksiyonlu kolonda damıtıldı. Çözücülerin sabit noktalarındaki fraksiyonları alındı.

Kalsiyum oksit ve kalsiyum klorür

Merck A.G. ürünüdür. Çözeltilerin destilasyonu sırasında çözeltiler havanın neminden etkilenmemek ve daha fazla saflaştırmak amacıyla kullanıldı.

Moleküler Sieve

Merck A.G. ürünüdür. Çözeltilerin kurutulmasında kullanıldı.

Sıvı Azot

Habaş A.Ş.'den temin edildi. Vakum sisteminde reaksiyon tüplerini dondurmak için kullanıldı.

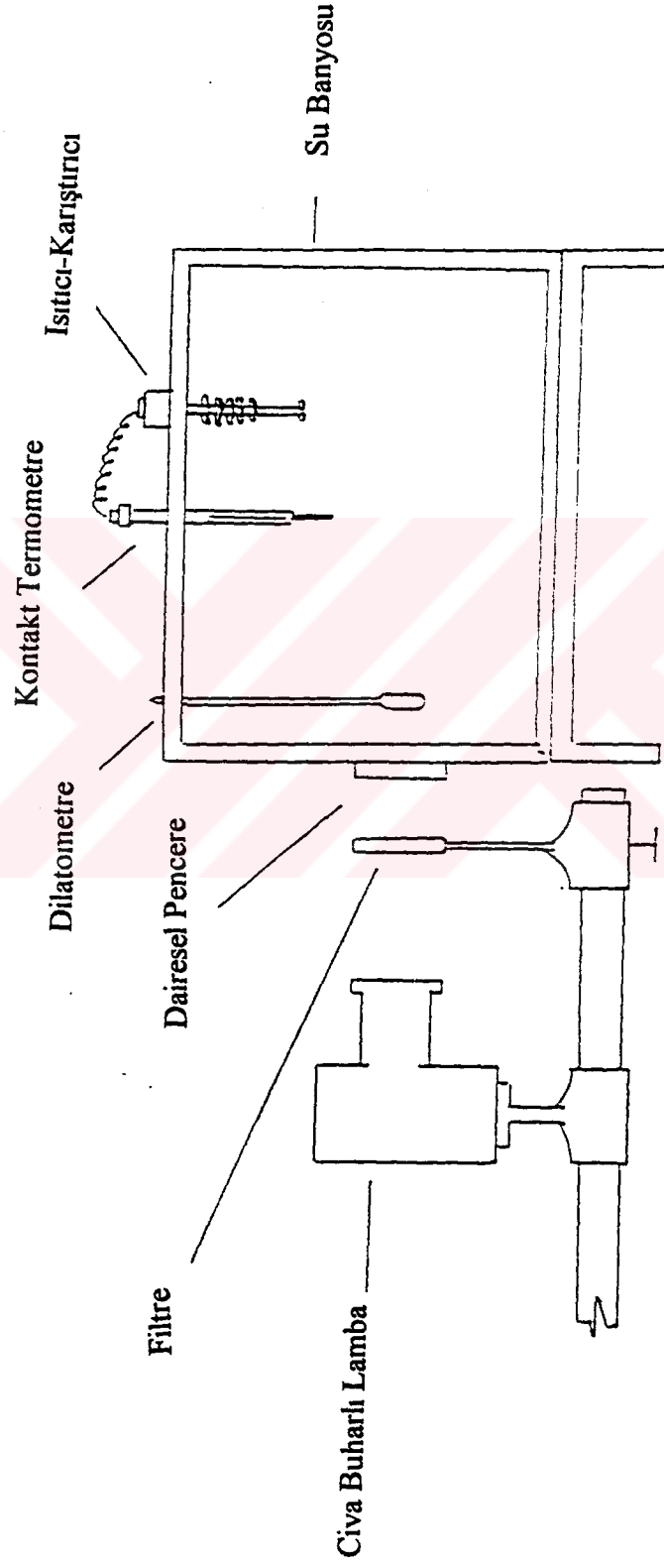
Fotobaşlatıcılar

Benzoin, benzoin metil eter, benzoin etileter 2.2.-dimetoksi -2-fenilasetofenon ve 2,4,6-trimetil metil benzoin difenil fosfinoksid fluka ürünleridir. Saflaştırılmadan kullanılmıştır. 4,4-azobis (4- Siyanapentanoil)- bis benzoin (ACPB) ise İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Polimer laboratuvarlarında, Yusuf Yağcı ve Aysen Önen tarafından sentezlenip geliştirilmiştir. Herhangi bir ön işlem yapılmaksızın kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Cihazlar

UV ışık kaynağı

Bu çalışmada kullanılan ışık kaynağı (Şekil 4.1)'de verildiği gibi orta basınçlı civa (Medium pressure Mercury Lamp) lambasıdır. Işınlandırma herhangi bir filtre kullanılmaksızın gerçekleştirildi. Işık şiddeti Bölüm 4.3.3. de açıklandığı gibi 3.8×10^{-9} Einstein olarak saptanmıştır.



Şekil 4.1. Işık kaynağı sistemi ve sabit sıcaklık banyosu

GPC (Jel geçirgenlik Kromatografisi):

GPC elde edilen polimerlerin ağırlık ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının ölçülmesi amacıyla kullanılmıştır. Waters 510 model pompa, waters 410 model diferansiyel refraktometre ile birlikte HR1 (500-5000) ve HTGE (5000-1x10⁷) kolonları seri bağlanarak kullanılmıştır. Taşıyıcı akışkan olarak THF in kullanıldığı sistemde GPC kromatogramları 40°C ve 1 ml/dak akış hızında kaydedilmiştir.

Vakkum desikatörü

Heraius firmasından sağlandı. Elde edilen maddelerin vakumda tutulması ve kurutulması için kullanıldı.

Sıvı azot tankı

Taylor Whorton firmasından sağlandı. Çift cidardan oluşmuştur. Cidarlar arasındaki hava boşaltılarak ısı transferi minimuma indirilmiştir.

Fotopolimerizasyon balonları

Fotopolimerizasyon işleminde kullanılan balonların iç çapı 3 cm ve kalınlığı 0.6 cm ölçülerde olup yüzeyi UV ışığını absorblayacak şekilde yapılmıştır. Bu balonların hacmi 5 cm³, jel noktasının tayini için ağırlığı 0.494 g ve çapı 0.47 cm olan bir çelik bilye içine konulmuş ve bir şilif yardımı ile dilatometreye bağlanmıştır.

Fotopolimerizasyon reaktörü

Fotopolimerizasyon çalışmaları UV ışını absorblayacak şekilde yapılmış 0.7 cm kalınlığındaki üç boyunlu bir reaktörde yapılmıştır. Bu reaktörün toplam hacmi 15 cm³'tür.

Sabit sıcaklık banyosu

Sabit sıcaklık yağ ve su banyoları kapatılmış reaksiyon tüpleri, reaktör ve dilatometrenin istenen sürelerde ve sabit sıcaklıklarda polimerizasyonlarının gerçekleştirilmesi için kullanılmıştır. Bir kontakt termometre, karıştırıcı ve ısıtıcı içermektedir.

4.3. Kullanılan Yöntem ve Teknikler

4.3.1. Fotopolimerizasyon

Sabit monomer konsantrasyonunda (% 35 w/v) toluen çözeltisinde, metil metakrilat (MMA) ve etilenglikol dimetakrilat (EGDM) sisteminin çapraz bağlı serbest radikal fotopolimerizasyonu çalışıldı. Polimerizasyonlarda fotobaşlatıcı olarak benzoin (B), benzoin metil eter (BME), benzoin etil eter (BEE), 2,2'-dimetoksi -2- fenil acetofenon, trimetil benzoin difenil fosfin oksit termal-fotokimyasal başlatıcı olarak ise 4,4'- azo -bis- (4-siyano pentanoil) -bis benzoin (ACPB) kullanıldı. Reaksiyonlar 27°C sabit sıcaklıkta, dilatometrik ve gravimetrik yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi. Jel noktası test edildi. Monomer dönüşümü ve örneklerin molekül ağırlıkları hesaplandı. Asılı vinil grubu oranı titrasyon yöntemi ile tayin edildi.

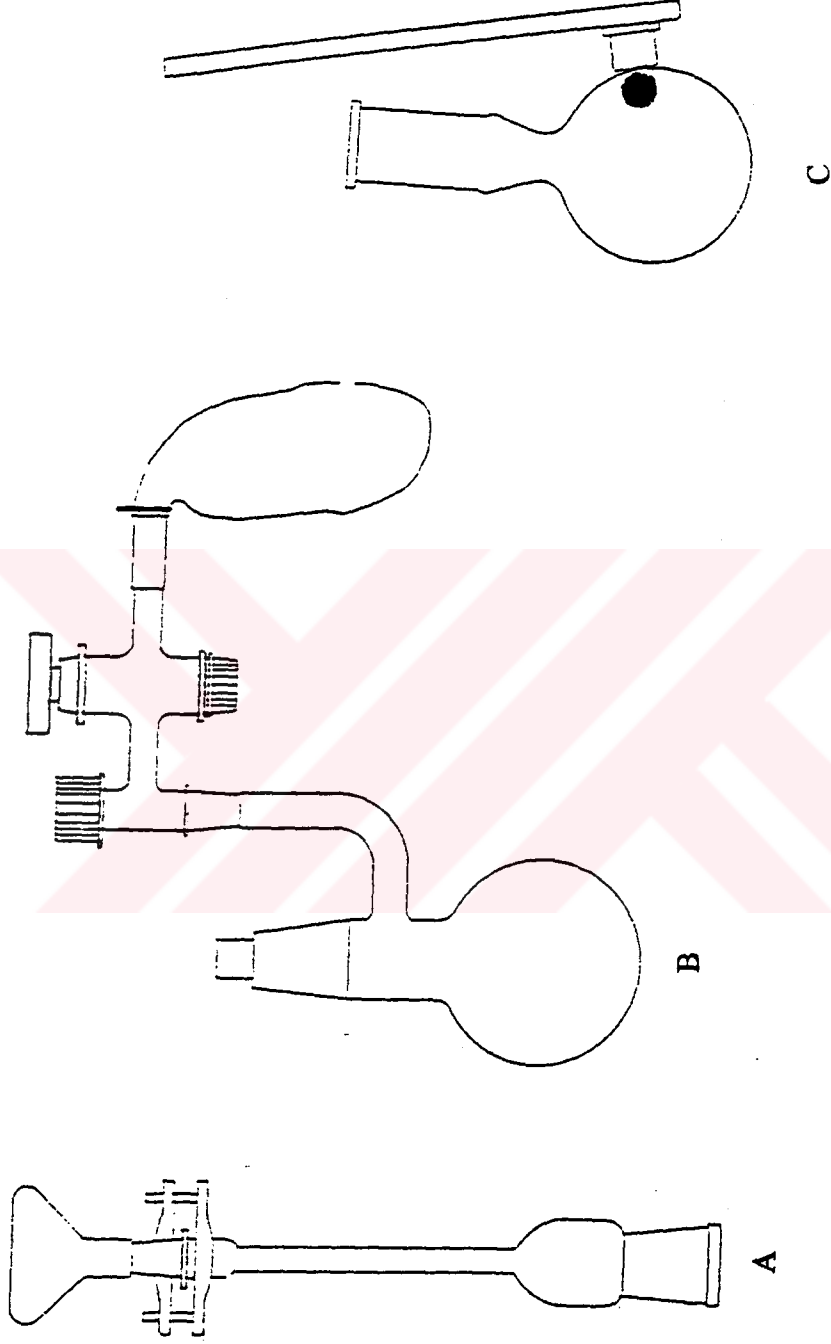
4.3.2 Dilatometre Yöntemi

Dilatometreler, sıvıların veya katıların termal genişleme veya büzülmesini ölçmek için kullanılan aletlerdir. Doymamış bileşiklerin polimerizasyonları esnasında hacimdeki küçülmenin görülmesinden sonra bu aletler kinetik çalışmalara adapte edilmiştir. Dilatometre ilk kez Starkweathre ve Taylor tarafından vinil asetat'ın polimerizasyon hızının ölçülmesi için kullanılmıştır. Çeşitli tiplerde yapılan dilatometreler farklı reaksiyon şartları altındaki polimerizasyon kinetik çalışmaları için tasarlanmıştır [80].

Dilatometrik metod kütle veya çözelti polimerizasyonlarının kinetik incelemeleri için uygun bir yöntemdir. Çapı hassas olarak bilinen bir kapilerle birleştirilmiş cam tüpten yapılmış basit bir dilatometre reaksiyon esnasında hacim büzülmesi ölçümünde kullanılır. Polimerizasyon reaksiyonları sırasında hava ve öteki kirleticilerden uzak tutmak, homojenliği sağlamak için karıştırmak, ekzotermik olan polimerizasyonda ısıyı uzaklaştırmak amacıyla iyi ısı transferi gibi şartlar sağlanmalıdır. Bazı polimerizasyon sistemlerinde reaksiyon başlangıç fazında aşırı viskozite artışı ve jelleşme meydana gelir. Hacim değişimini izlemek için monomerdan başka bir çözücü kullanılması gerekir. Normal polimerizasyon şartları altında bazı vinil polimerler [örneğin poli (vinil klorür), poli (vinil florür), poliakrilonitril, poli (viniliden klorür) vb. gibi] kendi monomerlerinde çözünmezler. Böylece bu polimerlerin oluşumunda mikrogözenekli çökelekler ortaya çıkarak reaksiyon sürsünce hacim azalmasının devam etmesini engeller. Bu sistemlerde dilatometrik yöntem uygulanamaz.

Polimerizasyon hız ölçümleri için kullanılacak bir dilatometre (a) bir reaksiyon kabı (b) bir kapiler, (c) doldurma ve karıştırma için birleşik ekipman (teçhizat) ve (d) sıcaklık kontrol cihazı (kontaktermometre) içermektedir.

Reaksiyon kabına bağlı kapilerde sıvı kademesinin değişimi hacim değişimi ölçümünde hassas bir metoddur. Kullanılan kapilerin iç çapları çoğunlukla 0.4 mm olup 1-2 mm arasında değişebilmektedir. Dilatometre sabit sıcaklıktaki banyoya daldırıldığında banyo sıcaklığıyla dengeye gelene kadar hacim değişecektir (Artıp azalacaktır). Termal genişleme nedeniyle meniscus yüksekliğindeki dalgalanmaları önlemek için sıcaklığı olabildiğince yakın kontrol etmek gerekir. Düşük dönüşümlerde polimerizasyon hızlarının doğru belirlenmesi için banyo sıcaklık kontrolünün en azından ± 0.01 °C olması gerekir. Daha az doğrulukta sıcaklık kontrolü (örneğin ± 0.1 °C büyük hacim değişimlerinde yeterli olacaktır.



Şekil 4.2. Dilatometre aletinin şeması

- A: Dilatometre
- B: Doldurma Kabı
- C: Polimerizasyon Tüpü

4.3.3. Aktinometre

Işığın şiddetini ölçmek için kullanılan bir yöntemdir [81-84] bu yöntemde 0.0125 Aberchrome 540 alındı ve 10 ml saf toluende çözüldü. İyice karıştıktan sonra 3 cm³, çözelti kuartz camından yapılmış bir UV küvetine aktarıldı ve karanlıkta muhafaza edilerek derhal UV spektroskopide 494 nm deki absorbansı okundu. Daha sonra 150 voltluk bir sodyum buharı lambasının ışığında aynı örnek 10 dakikalık bir süre içinde şiddetli ölçülecek UV ışık kaynağına maruz bırakıldı ve tekrar karanlıkta koruyarak ikinci kez 494 nm de absorbansı okundu. Bu işlem sekiz ayrı örnek için tekrarlandı ve her defasında aynı değerler elde edildi. Sonuçta ışık şiddeti aşağıdaki bağıntı yardımıyla 2.288×10^{15} Photon.S⁻¹ veya 3.8×10^{-9} Einstein olarak hesaplandı.

$$I = \frac{\Delta A \cdot V \cdot N}{\emptyset \cdot \epsilon_{494} \cdot t \cdot d} \quad (4.1)$$

Bu bağıntıda ΔA . aydınlatmadan önce ve aydınlatmadan sonraki absorbans farkı

V = Işığa maruz bırakılmış çözelit hacmi

N = Avogadro sayısı olup 6.023×10^{23} mol⁻¹

\emptyset = Kuantum verimi

ϵ = Extinction Coefficient (Molar Sönüm Katsayısı)

t = Zaman (S)

d = Küvetin kalınlığı olup 1 cm büyüklüktedir.

4.4. Jel Noktasının Tayini

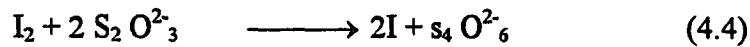
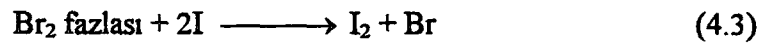
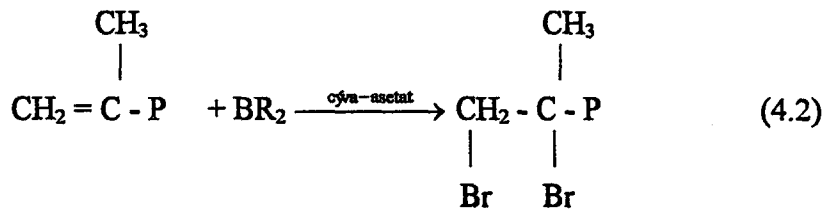
Bu çalışmada jel oluşumu ve jel noktası öncesine kadar kinetik davranışların incelenmesi amaçlanmıştır. Jelleşme süresinin tespiti için reaksiyon ortamına bir çelik bilye konularak bunu bir magnet yardımıyla reaksiyon ortamında değişik zaman aralıklarında serbest düşmeye bırakılmıştır. Böylece jelleşmenin olduğu anda ortamın viskozitesindeki ani artış tespit edilebilmiştir. Metal bilyenin serbest düşmede

hareketsiz kaldığı an jelleşme süresi olarak tespit edilmiştir. Ayrıca bu çalışmaya paralel olarak reaktörden değişik zaman aralıklarında alınan örneklerin toluen içinde çözünmezliğinin ilk gözlemlendiği zaman tespit edilerek metal bilye ile bulunan jelleşme değerler ile karşılaştırılmıştır. Her bir deney en az dört defa tekrarlanmıştır.

4.5. Vinil Grubu Tayini

İster ısısal polimerizasyon, ister foto polimerizasyon yönteminde olsun, halka oluşum reaksiyonların (asılı vinil grup dönüşümünün) büyüklüğünü araştırmak için bromometry yönteminden yararlanılmıştır [85]. Bu yöntemde polimerin çifte bağı, brom ile reaksiyona girip bromun fazlası daha sonra iyodometrik yöntemi ile tayin edilir. Bu reaksiyon esnasında civa asetat katalizör olarak kullanılmıştır. Bu yöntem diğer mevcut yöntemlerden çok daha hassastır. Bu nedenle daha önce N.M.R ve IR spektroskopisi yöntemlerinden elde edilen sonuçlarla kıyasla daha iyi sonuçlar sağladı. Bu yöntemde asetik asitte çözünmüş piridinyum sülfat dibromid (PSDB) reaktifi kullanılmıştır.

Bu proste gravimetrik olarak hazırlanan numuneler belirli miktarda (yaklaşık olarak 0.1 g civarında) 10 ml glacial asetik asitte çözüldükten sonra alüminyum folye ile tamamen kapanmış 500 ml'lik bir erlenmayer'e aktararak üzerinde 50 ml (PSDB) reaktifi konuldu. Hemen ardından 25 ml civa asetat çözeltisi kattıktan sonra 30 dakika karanlıkta bekletilmiştir. Bu süre bittikten sonra 10 ml % 30'luk KI çözeltisi ilave ederek 30 saniye çalkalandı ve ardından 200 ml saf su katarak nişasta nidikatörü yardımıyla 0.1 N sodyumtiyosulfat çözeltisi ile titre edildi.



BÖLÜM 5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Kinetik Modelleme

Polimerlerin ağ oluşumu (çapraz bağlanma) sırasında, molekül ağırlığı - dönüşüm ya da molekül ağırlığı - reaksiyon zamanı ilişkisini açıklayan bir kaç teori bulunmaktadır. Bu teoriler statiksel [86-92], kinetik [93-103] ve perkolasyon metodu (n-boyutlu uzay simülasyonu) dur. [104-105] son 50 yıldan beri statiksel ve kinetik yaklaşımlar, polimer jellerini aydınlatmak için geniş bir şekilde kullanılmıştır. Bu yaklaşımlar reaksiyon sisteminin ortalama özelliklerini açıklamakla birlikte, halka oluşum reaksiyonlarının büyüklüğünü ve heterojenliğin sonuçlarını tam ve direkt olarak verememektedir. Başka bir deyişle, sadece ortalama alan teorisine (non-mean-field) girmeyen perkolasyon teorisi heterojenliği hesaplayabilir. Fakat hareketlilik (mobilité) terimlerinin hesaplarındaki güçlükten dolayı şu anda bu teorisinin sonuçları gerçekçi değildir. Kritik bölge, polimer ağ yapılarına uygulanan perkolasyon teorisinin ana kısmıdır. Bu çalışmada elde edilen deneysel veriler, halka oluşum ve asılı vinil gruplarının sabitlerini içeren kinetik bir model içinde incelenmiştir. Monovinil monomer /divinil monomerlerinin çapraz bağlı fotopolimerizasyonu için aşağıdaki kinetik şema verilebilir.

Polimerizasyon sistemi üç tip vinil grubu içermektedir. Bunlar monovinil, divinil ve asılı vinil gruplarıdır. Bundan dolayı bu polimerizasyon sistemi terpolimerizasyonun özel bir durumu olarak gözönüne alınabilir. Bu sistemde monovinil monomerin divinilmonomeri ile reaksiyonu sonucu asılı vinil grupları ortaya çıkar. Böylece oluşan asılı vinil grupları halka oluşum, çapraz bağlı veya çok katlı çapraz bağlı reaksiyonlarında tüketilirler, ya da asılı vinil grubu şeklinde kalırlar. Büyüyen bir polimer radikalinin aynı zincir içindeki asılı vinil grubuna saldırması ile primer halka, başka bir zincirdeki asılı vinil grubuna saldırması ile sekonder halka oluşumu

gerçekleşir [106,107]. Son zamanlarda halka oluşumu primer, çok katlı çapraz bağlı reaksiyonları da sekonder halka oluşumu olarak adlandırılmışlardır.[97] Divinil monomerler, polimerde asılı vinil grubu, primer ve sekonder halka oluşumu taşıyan üniteler olarak bulunurlar. Jelleşmenin klasik teorisine göre bir makrojinin oluşumu için primer molekül ağırlığı başına sadece bir çapraz bağ yeterli olur. Primer ya da sekonder halka oluşumunun türlerini ayırt etmek için asılı vinil grupların hassasiyeti büyük rol oynamaktadır. Dikkate değer diğer bir konu ise X_3 , asılı vinil grup dönüşümüdür. Bu da her iki vinil grubu ile reaksiyona girmiş divinil monomerin fraksiyonu olarak tanımlanır.

Genel teoriler halka oluşum reaksiyonlarını ihmal ederler ancak polimer ortamında her divinil monomer ünitesi bir asılı vinil grubu taşır. $\text{Limit}_{X \rightarrow 0} X_3 = 0, X$ monomer dönüşümünü gösterip sıfır anında sıfır olması gerekirken sıfırdan sapma göstermesi halka oluşum reaksiyonların varlığını ispatlar.

Bu çalışmada her bir fotobaşlatıcı için halka oluşum büyüklüğü araştırılmış, bu değer asılı vinil grup dönüşümü X_3 , monomer dönüşümü X ya da reaksiyon zamanı t 'ye karşı değişiminden bulunmuştur. Konunun başında değinilmiş olduğu gibi halka oluşumu, çapraz bağlanma ve çok katlı çapraz bağlanma, asılı vinil gruplardan meydana gelmiştir. Bu itibarla bunların büyüklüğü önemlidir. Reaksiyon karışımında DVM'in mol fraksiyonu f_2 Skeist denklemi ile verilmektedir [108]

$$\frac{df_2}{dx} = \frac{f_2 - F_2}{1 - x}, \quad f_2(0) = f_{20} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte, f_{20} monomer karışımında DVM'in başlangıç mol fraksiyonudur. Bununla birlikte kopolimerde ani ve ortalama DVM'in mol fraksiyonu F_2 ve \bar{F}_2 aşağıdaki denklemlerden elde edilir.

$$F_2 = \frac{2r_{21}f_2}{1 + (2r_{21} - 1)F_2} \quad (5.2)$$

$$F_2 = \frac{1}{x} [F_{20} - (1-x)F_2] \quad (5.3)$$

Yukarıdaki denklemde X, dönüşüm t, değişkeninin yerine kullanıldığında aşağıdaki hız denklemi ortaya çıkar.

$$d_x / d_t = k_p (R_i / k_t)^{0.5} (1-x) \quad (5.4)$$

Bu eşitlikte k_p ve k_t çoğalma ve sonlanma ani hız sabitleridir. R_i ise başlatıcının hızı olup bir kopolimerizasyon için

$$R_i = 2\Phi I_0 (1 - e^{-\epsilon[A]b}) \quad (5.5)$$

eşitliği ile verilebilir [109]. Bu eşitlikte

Φ , fotobaşlatıcının kuantum verimi,

ϵ molar sönüm katsayısı, b: hücre kalınlığı [A]: fotobaşlatıcının konsantrasyonu ve I_0 gelen ışığın şiddetidir. Ani çoğalma hız sabiti k_p MMA homopolimerizasyonunun çoğalma hız sabiti k_{p1} ile ilgilidir.

$$k_p = k_{p1} [1 + (2r_{21} - 1) f_2] \quad (5.6)$$

Çapraz bağlı polimerizasyonda, elementel reaksiyonların çoğalma hız sabiti monomer dönüşümü %80'a kadar kontrol edilmiş reaksiyonlar olduğu bilinmektedir [110,111]. Bunun sonucunda jelleşme öncesine kadar k_p 'nin sabit olduğu farzedilebilir. Fakat sonlanma hız sabiti k_t , difüzyon kontrolludur. Sıfır dönüşüme kadar sabit başlama hızı için makroradikallerin, k_t sonlanma hız sabitinin sıfır anındaki k_{t0} sonlanma hız sabitine oranı aşağıdaki denklemden elde edilir.

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \left[\frac{(d_x / d_t)_0}{(d_x / d_t) / (1-x)} \right]^2 \quad (5.7)$$

Bundan başka polimer radikallerin sıfır anındaki sonlanma hız sabiti, k_{t0} sabit olmayıp, monomer karışımındaki çapraz bağlayıcı miktarına bağlıdır. Başlangıçtaki hız

denklemlerinden $k_{to,r}$ 'yi çektüğümüzde k_{to} , rel bağıl sonlanma hız sabiti ortaya çıkar [112]. Bu da aynı reaksiyon şartlarında çapraz bağıl sonlanma hız sabiti k_{to} , linear polimerizasyon hız sabiti k_{to} , oranı ile bulunmakta denklem (5.4) ve (5.6) den hesaplanabilir.

$$k_{to,rel} = \frac{k_{to}}{k_{to,l}} = \left\{ \left[1 + (2r_{21} - 1)f_{20} \right] \frac{(d_x/d_t)_{0,l}}{(d_x/d_t)_0} \right\}^2$$

Monomer ve başlatıcının tükenmesi ve ayrıca difüzyon kontrollü sonlanma reaksiyonları nedeniyle, primer zincirlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, M_w , sabit değildir ve dönüşümün bir fonksiyonudur.

M_w^0 dönüşüm ile değişimi sabit başlangıç hızı için aşağıdaki denklemden hesaplanabilir [113].

$$\frac{M_w^0}{M_{w,0}^0} = \frac{(d_x/d_t)}{(d_x/d_t)_0} \quad (5.9)$$

Denklemden bulunan sıfır indisi reaksiyonun başlangıcındaki değerleri gösterir. Jelleşme noktasına kadar serbest radikal polimerizasyonunda tüm moleküller sınırlıdır. Bundan dolayı yukarıdaki denklemle sadece hız sabitleri ve kinetik parametreleri bilinirse molekül ağırlığı ve asılı vinil grupların dönüşümü tayin edilebilir. Bu çalışmada asılı vinil grupların reaktivitesini hesaplamak için yukarıdaki denklem kullanılmıştır. Bu hesaplama göre jel noktasında M_w sapma gösterdiği için $M_w(X_C) = \infty$ şartını sağlayan r_{32} değeri denklem (5.1) ve (5.6) nin numerik çözümünden bulunmuştur.

Primer zincir uzunluğundaki değişim deneysel zaman — dönüşüm verilerinin denklem (10) da kullanılması ile hesaplanmaktadır. Yukarıda verilen denklemlerin çıkarılmasında aşağıdaki varsayımlar kullanılmıştır.

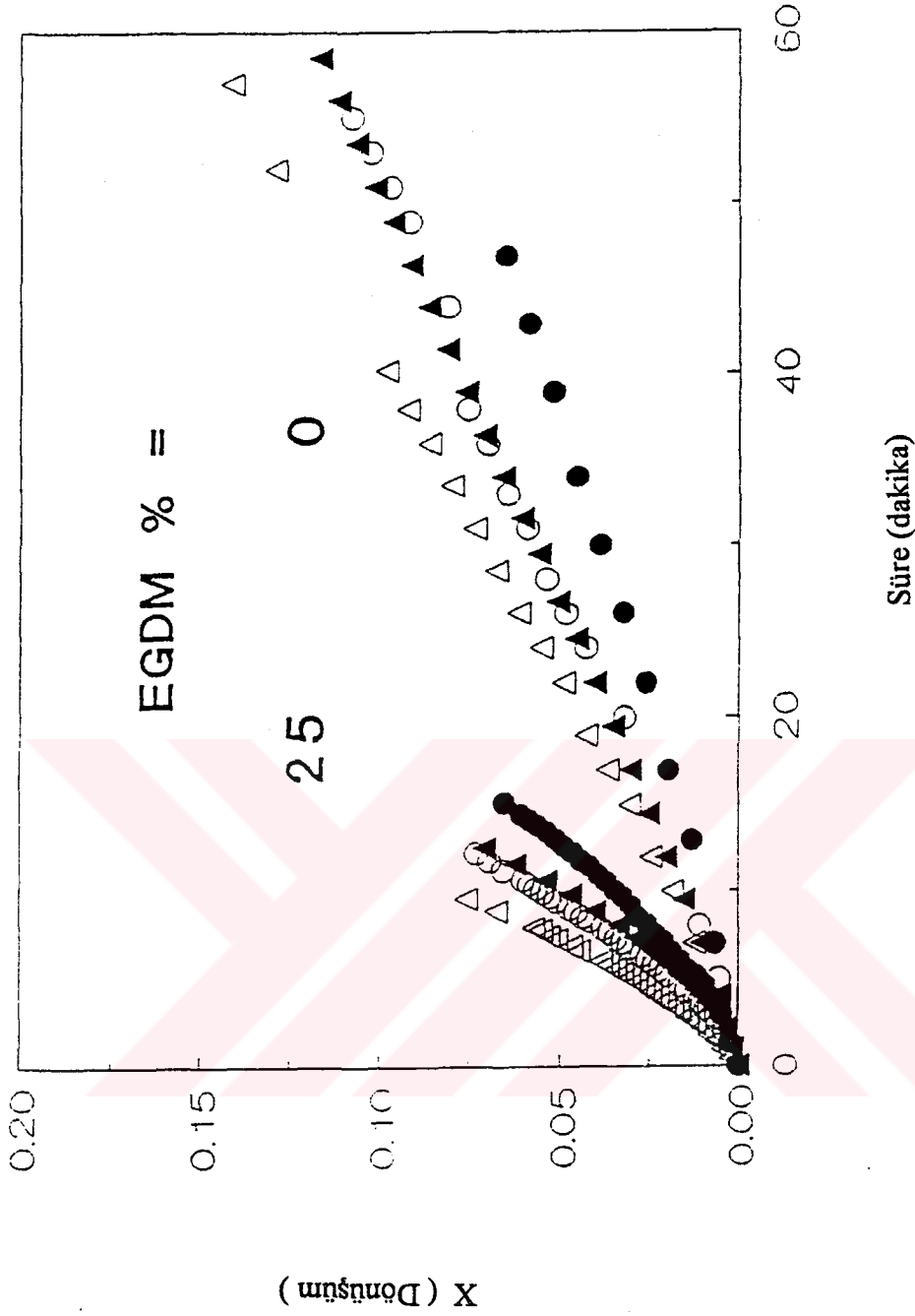
1) Her bir radikal türünün konsantrasyonu için kararlı hal koşulu kabul edilir ve reaktiviteler radikal tipinden bağımsızdır.

2) Halka oluşumu, çapraz bağlanma ve çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonları sabit hızla oluşur.

3) Her bir polimer radikali sadece bir radikal merkezine sahiptir.

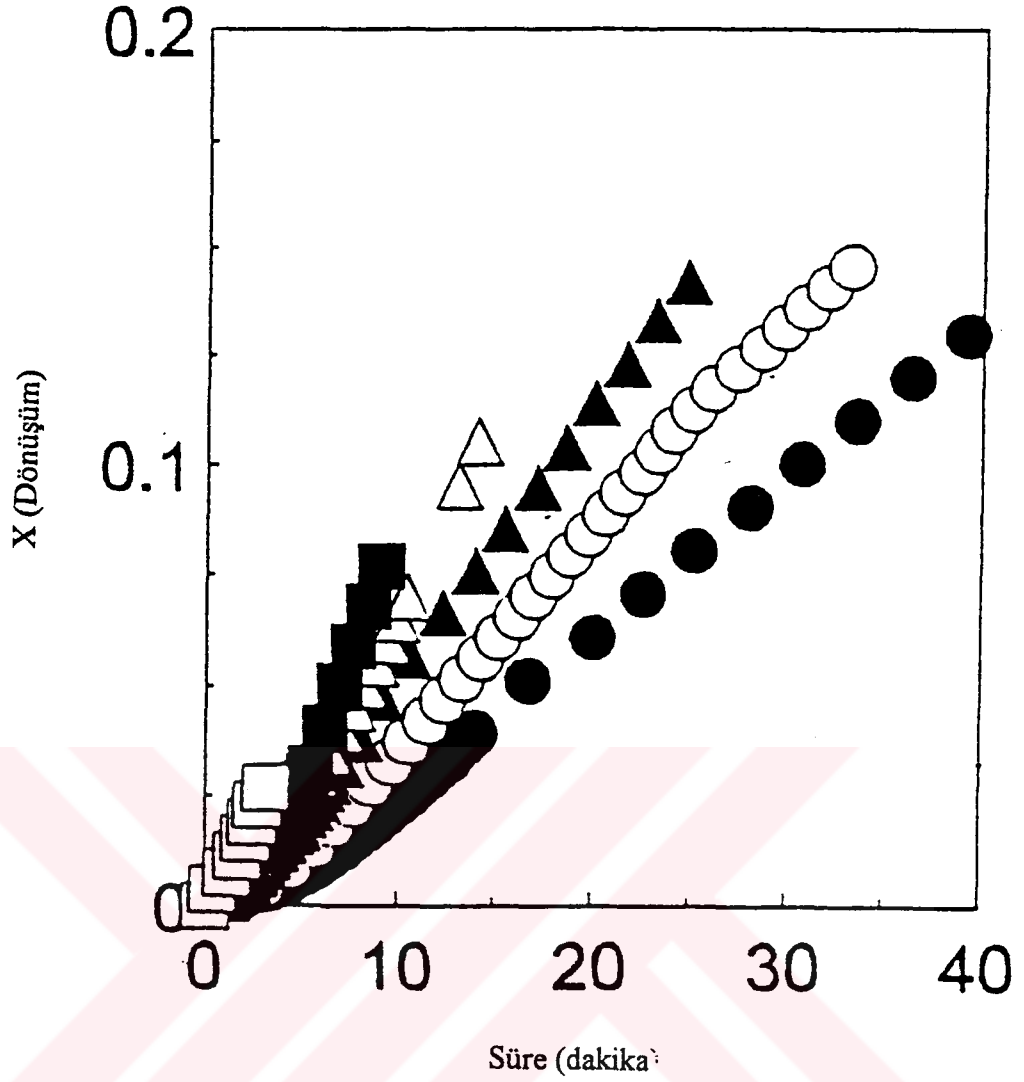
4) Asılı vinil gruplarının mol fraksiyonu, polimer moleküllerin zincir uzunluğundan bağımsızdır.

Bu çalışmada çapraz bağlı serbest radikal fotopolimerizasyon yöntemi ile MMA/EGDM monomer sistemi toluende polimerleştirilmiştir. Polimerizasyon reaksiyon sıcaklığı 27 ± 1 °C'dir. B, BME, BEE, DMPA, DPTPO ve ACPB fotobaşlatıcıları UV ışığı altında kullanılmıştır. örnekler dilatometrik ve gravimetrik yöntemler ile jelleşme noktası öncesine kadar incelenmiştir. Zamana karşı monomer ve asılı vinil grup dönüşüm değerleri saptanmıştır. Jelleşme noktası ve buna bağlı her EGDM konsantrasyonuna karşı kritik dönüşüm tayin edilmiştir. Deneysel sonuçunda asılı vinil gruplarının % 30 ve ACPB için % 95'inin halka oluşum reaksiyonlarına harcadığı ve bu reaksiyonların EGDM konsantrasyonundan bağımsız olduğu gözlenmiştir. Halka oluşum reaksiyonlarının diğer polimerik radikallerin asılı vinil gruplarla etkileşmesini oldukça azalttığı bilinmektedir. Sonuç olarak hem sonlanma hemde çapraz bağlanma reaksiyonları polimer radikallerinin segmental difüzyonu tarafından kontrol edilmektedir. Moleküller arası reaksiyonlarda asılı vinil gruplarının reaktivitesinde, monomerik vinil gruplara göre 1-2 kat azalmıştır. Asılı vinil grup reaktivitesindeki bu dikkate değer azalma esas olarak jelleşme noktasında bir gecikmenin nedenidir. Jelleşme teorisinin aksine polimerizasyon ilerledikçe moleküllerin büyüklükçe dağılımı monomodelden bimodele doğru değişim göstermektedir. Bu deneysel bulgular yoğun primer taneciklerin kümeleşmesi tipi jelleşme mekanizmasını doğrulamakta ve jel noktasından önceki polimerlerin polidispersite şeklini göstermektedir.



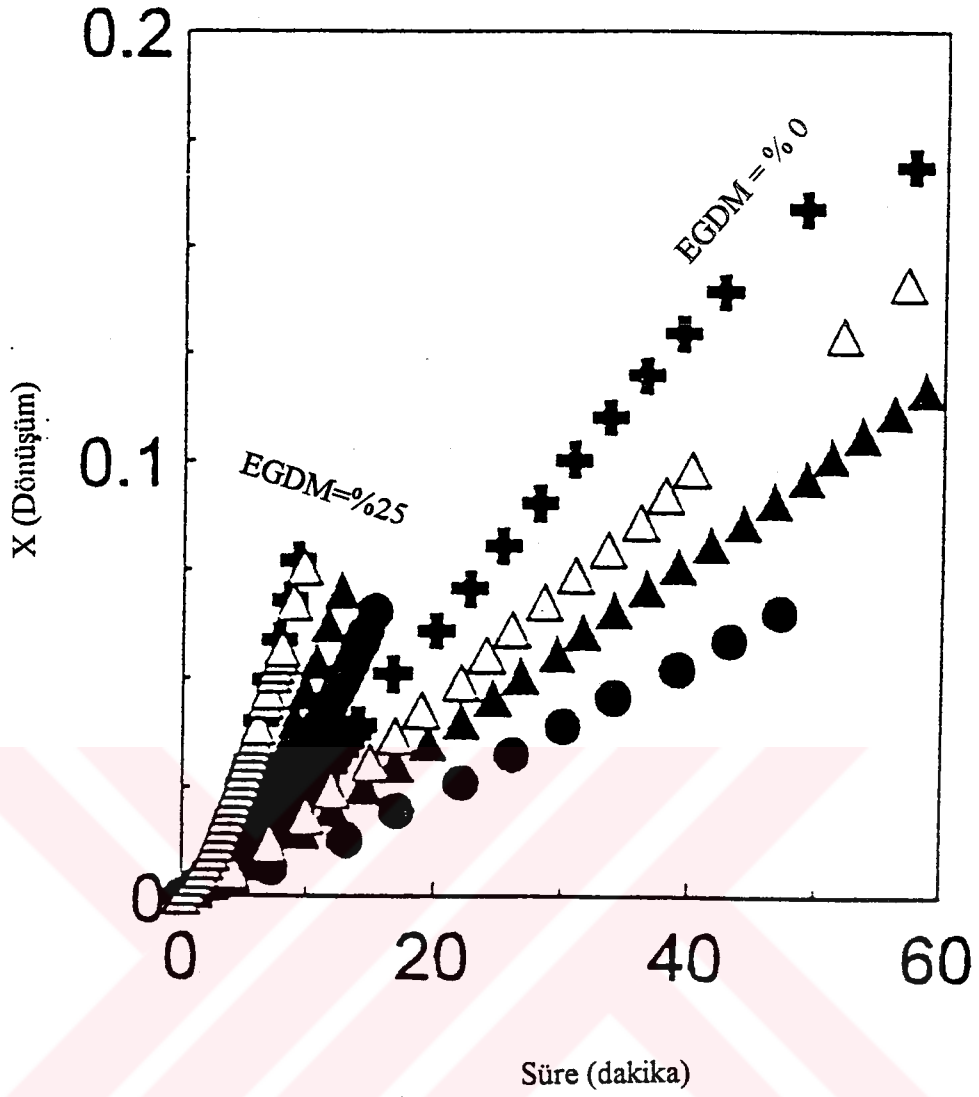
Şekil 5.1. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde (0-25) mol EGDM konsantrasyonunda değişik foto başlatıcıların varlığında monomer dönüşümünün zamanla değişimi. Benzoin (●), benzoin metil eter(O), benzoin etileter (▲), 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (Δ)

Fotopolimerizasyon reaksiyonu sabit monomer ve başlatıcı konsantrasyonunda gerçekleştirilerek EGDM konsantrasyonu % 0.0–%100 arasında değiştirilmiştir. Çözücü olarak iki defa distillenmiş toluen kullanılmıştır. Dilatometreye bağlı olan balon doldurulduktan sonra orta basınçlı civa lambasının ışığına tutularak jelleşme öncesine kadar reaksiyonlara devam edilmiştir.



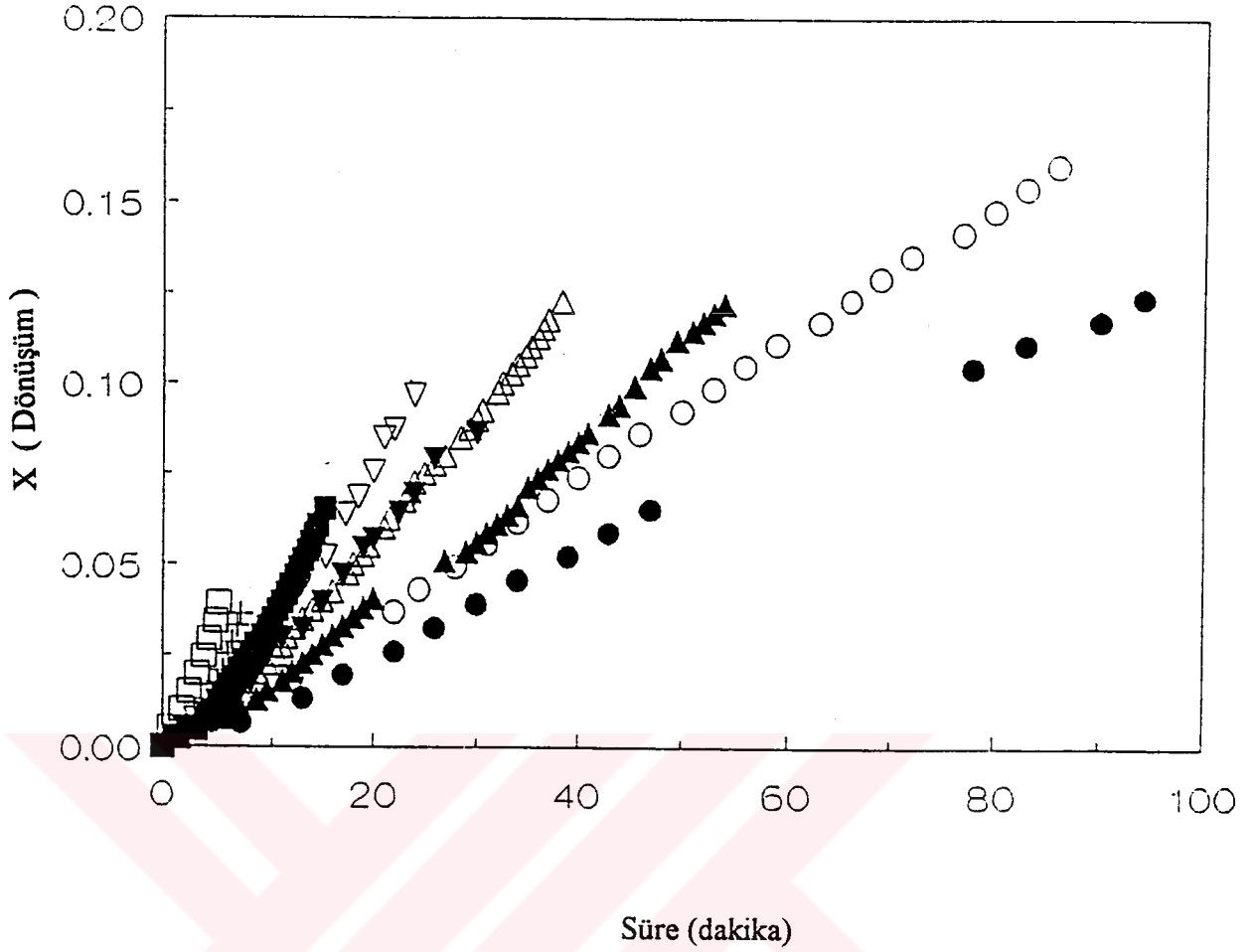
Şekil 5.2.1.MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde monomer dönüşümünün zamanla değişimi ve % EGDM. 0(●), 6.4(O), 9.3(▼), 15.1(▽), 25 (■), 50(□)

Belirlenen EGDM konsantrasyonları ve çeşitli fotobaşlatıcılar için örneklerin polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra reaksiyonlar durdurulup bilinen yöntemlerle dönüşümler hesaplanmıştır. Gravimetrik yöntem kullanılarak yapılan deneylerde ise 15 ml'lik üç boyunlu bir reaktör kullanılmıştır. İstenilen fotobaşlatıcı çeşidi ve EGDM konsantrasyonuna göre hazırlanan örneklerin sayı, ağırlık ortalaması molekül ağırlıkları ve asılı vinil gruplarının dönüşümleri belirlenmiştir.



Şekil 5.2.2.MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde farklı fotobaşlatıcıların zamana karşı dönüşümünün karşılaştırılması. Benzoin (●), benzoin metil eter (▼),2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (▽), DPTPO (+).

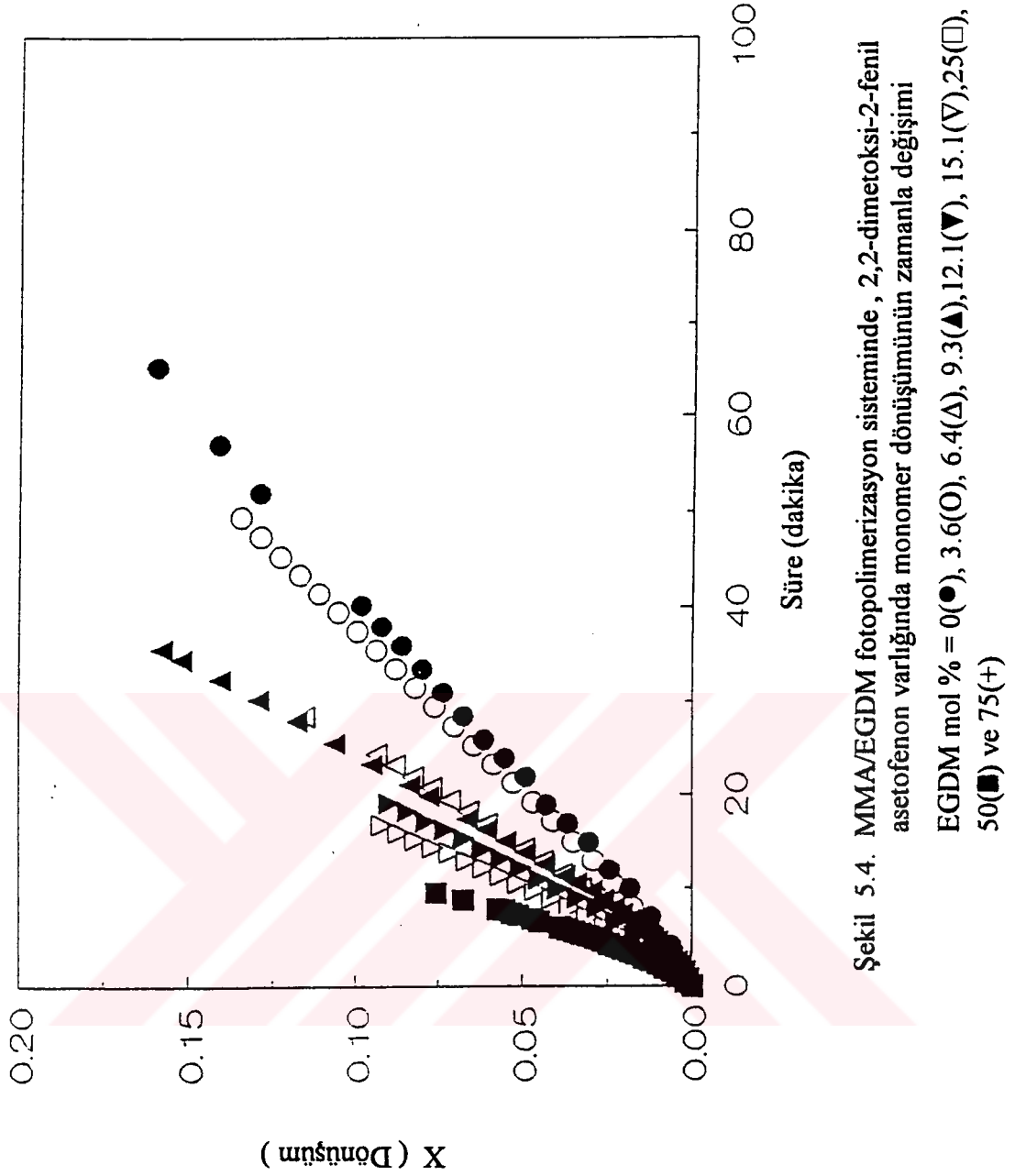
Her bir örnek üç defa toluende çözülerek metanolde çöktürülmüş ve bu şekilde tüm safsızlıklar numunelerden uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan numuneler vakumlu desikatörde kurutulmuş ve molekül ağırlığı tayini için G.P.C, asılı vinil grubu tayini içinde bromat / bromid yöntemi uygulanmıştır.



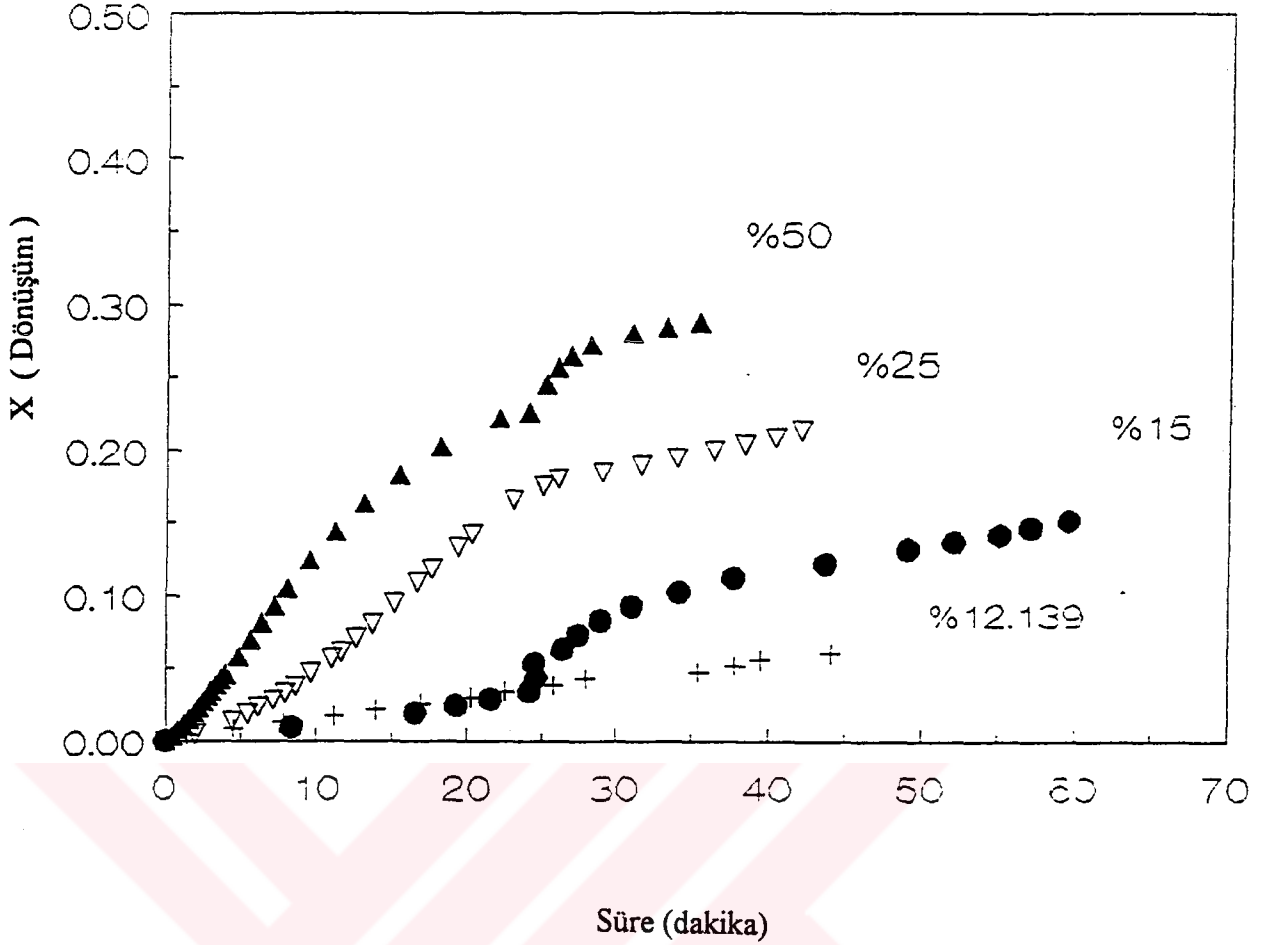
Şekil 5.3. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde benzoin varlığında monomer dönüşümünün zamanla değişimi. EGDM mol %: 0 (●), 3.6 (○), 6.4 (▲), 9.3(Δ), 12.1 (▼), 14.1 (▽), 25 (■), 50 (□) ve 75(+)

5.2. Değişik Fotobaşlatıcıların Varlığında Reaksiyon Hızlarının Değişimi

Çalışmanın ilk aşamasında benzoin (B), benzoin metileter (BME), Benzoin etileter (BEE) ve 2,2'-dimetoksi -2-fenilasetofenon (DMPA) fotobaşlatıcıları kullanılarak, EGDM konsantrasyonu da değiştirilerek X monomer dönüşümünün

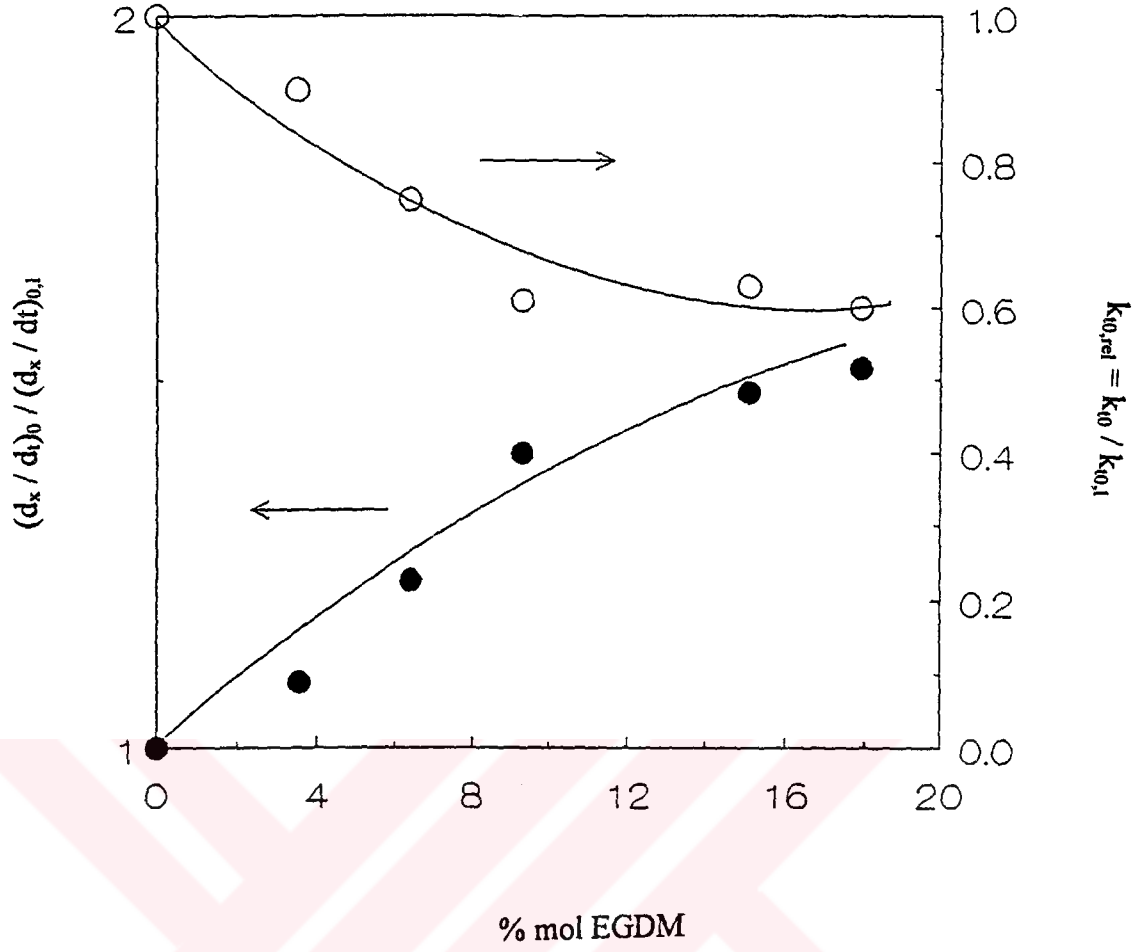


zamana karşı değişimi incelenmiştir. Bu değişim (Şekil 5.1) de de görüldüğü gibi polimerizasyon hızında $B < ME$ ya da $< BEE < DMPA$ gibi bir değişim gözlenmektedir. Diğer yandan (Şekil 5.2)'de aynı değişim trimetil benzoindifenilfosfinoksit ile benzoin, benzoin etil eter, ve 2,2-dimetoksi 2-fenilasetofenon için incelenmiştir. Bu karşılaştırmada DPTP'in varlığında reaksiyonun hızı daha yüksek olduğu gözlenmiştir. (Şekil 5.3), (5.4) ve (5.5) ise sırasıyla benzoin, 2,2, dimetoksi -2-fenilasetofenon ve



Şekil 5.5. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde ACPB nin varlığında monomer dönüşümünün (X), reaksiyon süresi ile değişim eğrileri.

4,4'-ato-bis- (4-siyano- pentanoil) -bis- benzoin (ACPB) fotobaşlatıcıları kullanılarak X monomer dönüşümünün zamana karşı değişimi incelenmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi EGDM konsantrasyonu yükseldikçe reaksiyonun hızında bir artış gözlenmektedir. Fakat bu artış ACPB için daha fazladır. Kullanılan fotobaşlatıcıların kuantum verimleri önemli ölçüde değişmediği için (denklem 5.5)'e göre daha yüksek polimerizasyon hızlarının elde edilmesi, fotoliz şartlardaki emilen ışığın miktarı ve α -yarılması hız sabitlerinin artışından dolayıdır. (Şema 1) e göre oluşan benzoil ve benzil radikallerinin MMA polimerizasyonu aynı etkide başlattıkları bulunmuştur.

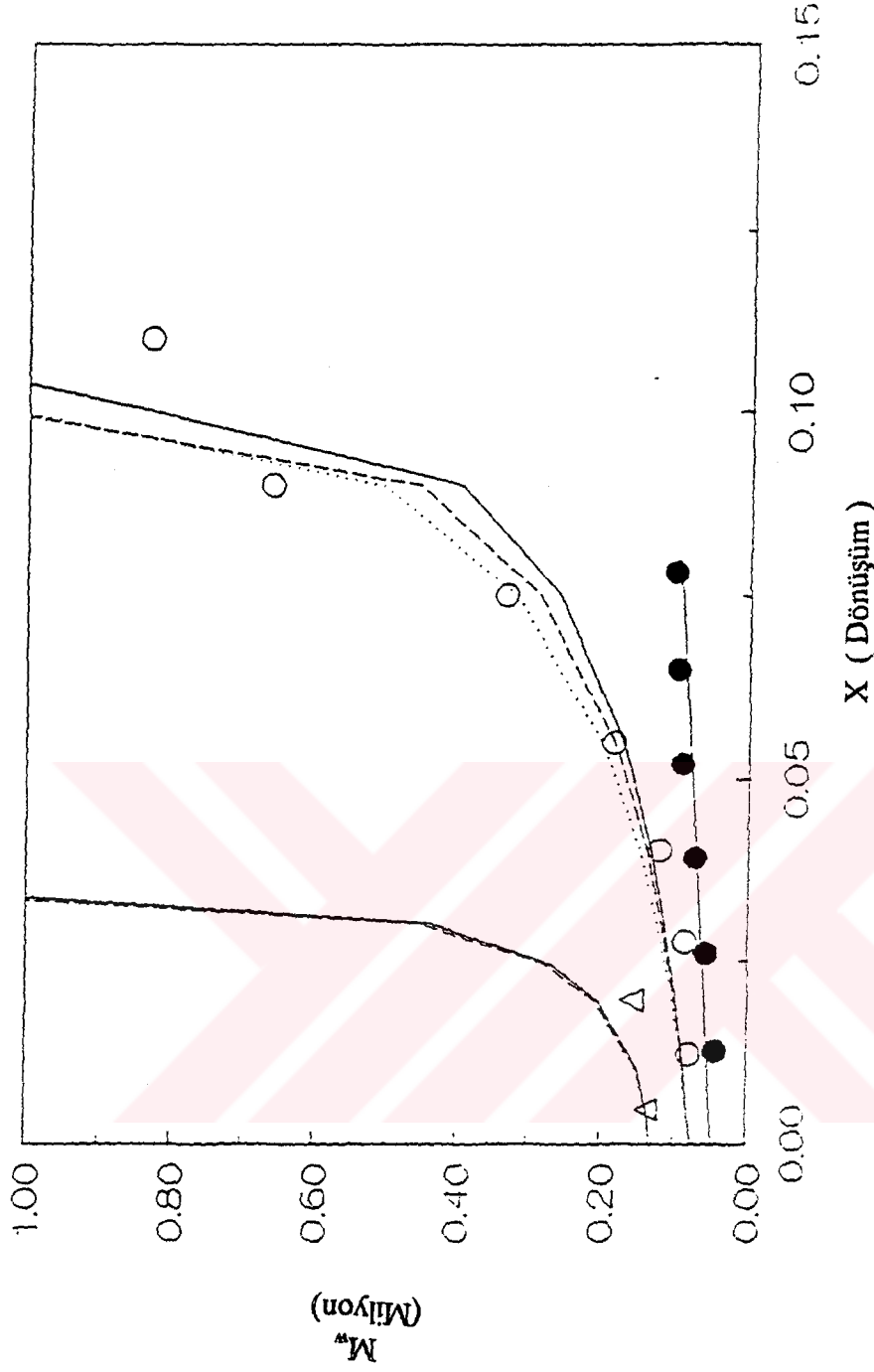


Şekil 5.6. Benzoin varlığında indirgenmiş başlangıç hızları $(dx/dt)_0/(dx/dt)_{0,1}$ ve bağıl sonlanma hız sabitlerinin EGDM konsantrasyonu ile değişimi

α -yarılmalarından dolayı her bir başlatıcıdan benzoil radikali ortaya çıkmaktadır. Başlatıcıların farklı reaktivite göstermeleri [114] süstitüe edilmiş nükleofilik benzil radikallerin reaktivitesinin artmasından kaynaklanabilir. Bu substitüentlerin reaktivitesi aşağıdaki gibi değişmektedir.



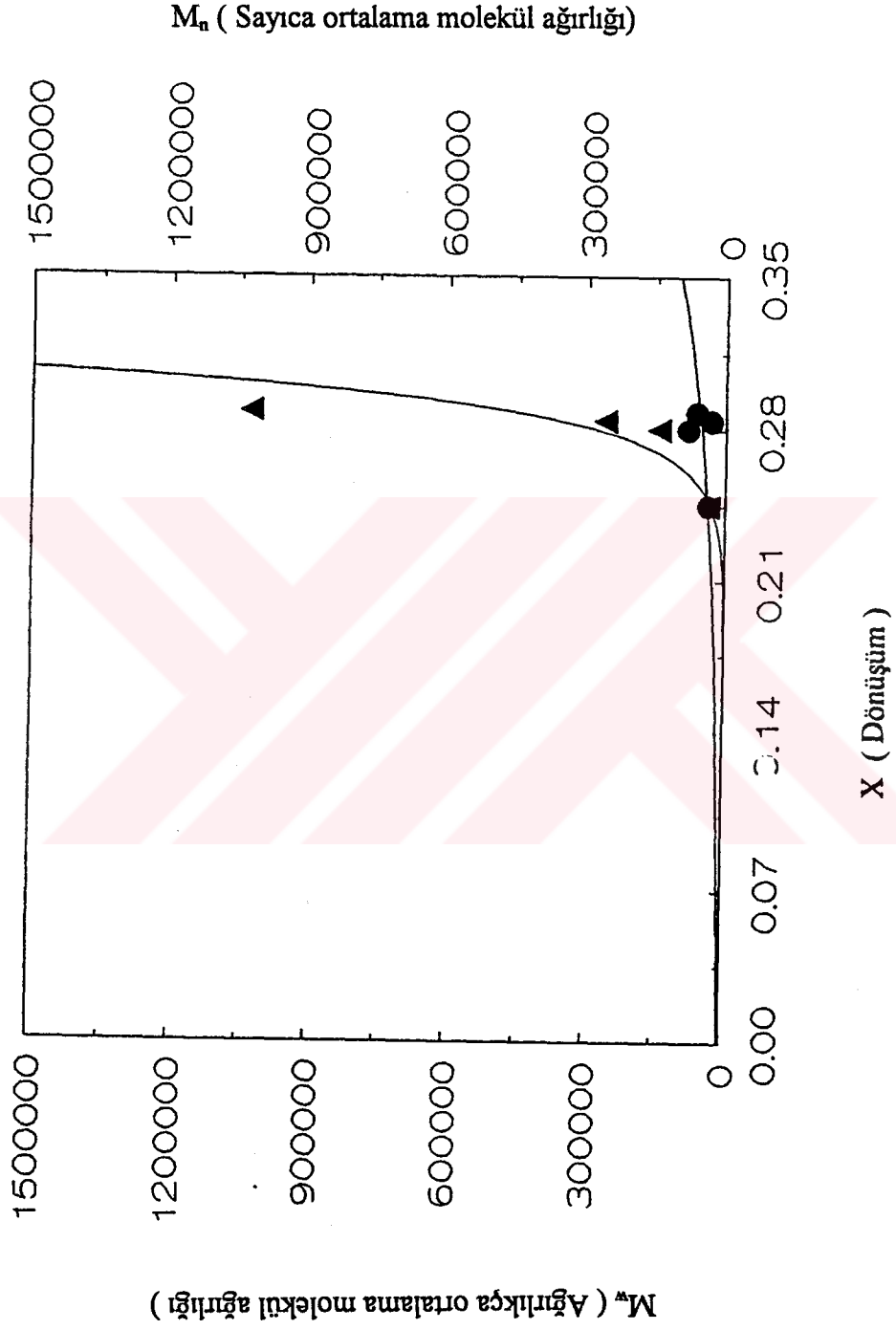
Deneysel zaman - dönüşüm verileri kullanılarak indirgenmiş başlangıç hızları hesaplanmıştır. Deney sonuçları fotobaşlatıcı olarak benzoin ve EGDM'in fonksiyonu



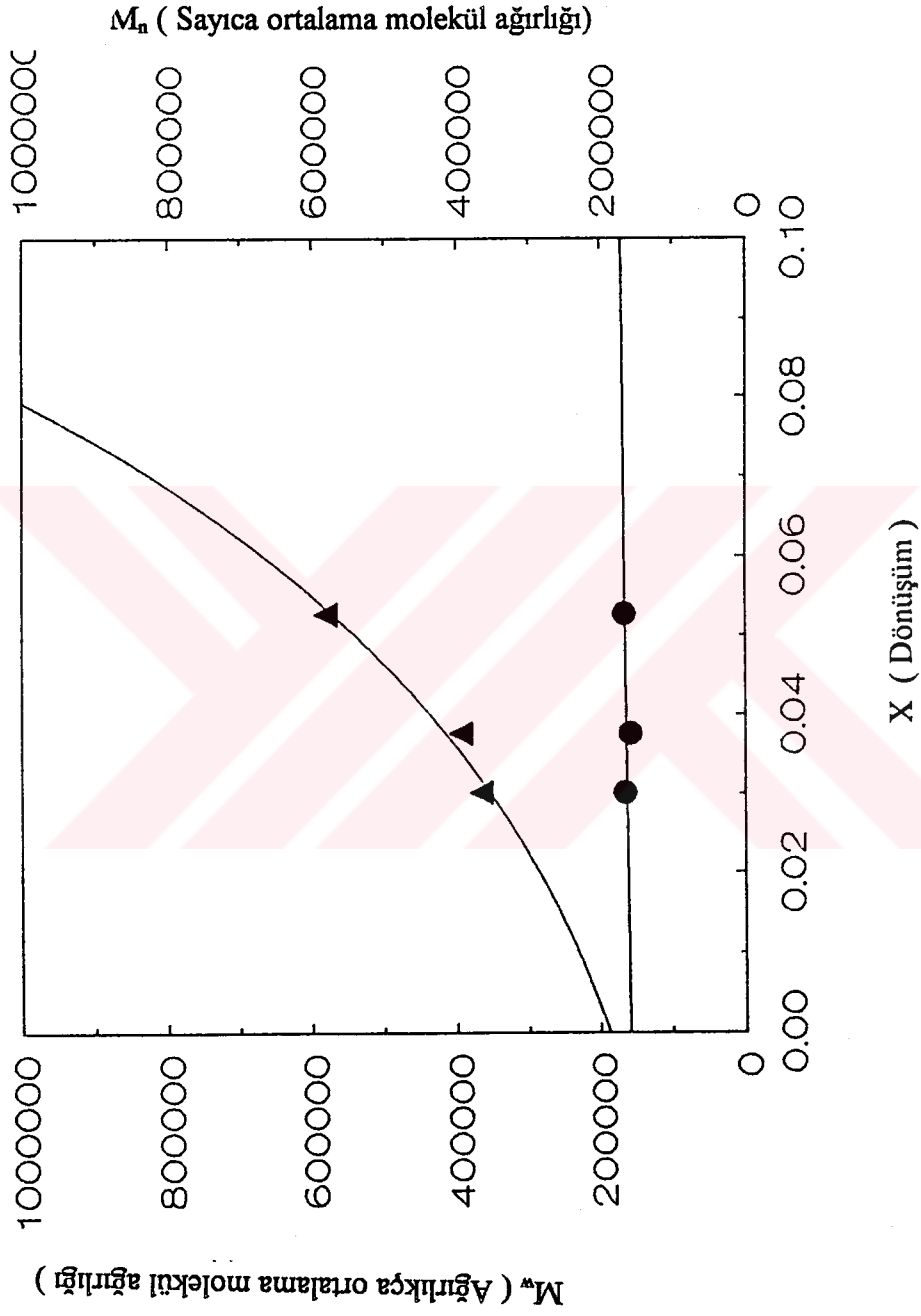
Şekil 5.7. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde benzooin varlığında jelleşme öncesi polimerlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (M_w) monomer dönüşümü (X) ile değişimi. EGDM mol %: 0 (●), 9.3 (○), 50 (Δ).

Kinetik modelden yararlanılarak teorik eğriler çizilmiştir. Sürekli eğri için $a=0$ kesikli eğri için $a=2$ ve noktali eğri için $a=5$. Hesaplamalarda $r_{21}=1$, $k_{tc}=0.3$ ve $r_{32}=r_{32}$ olarak alınmıştır.

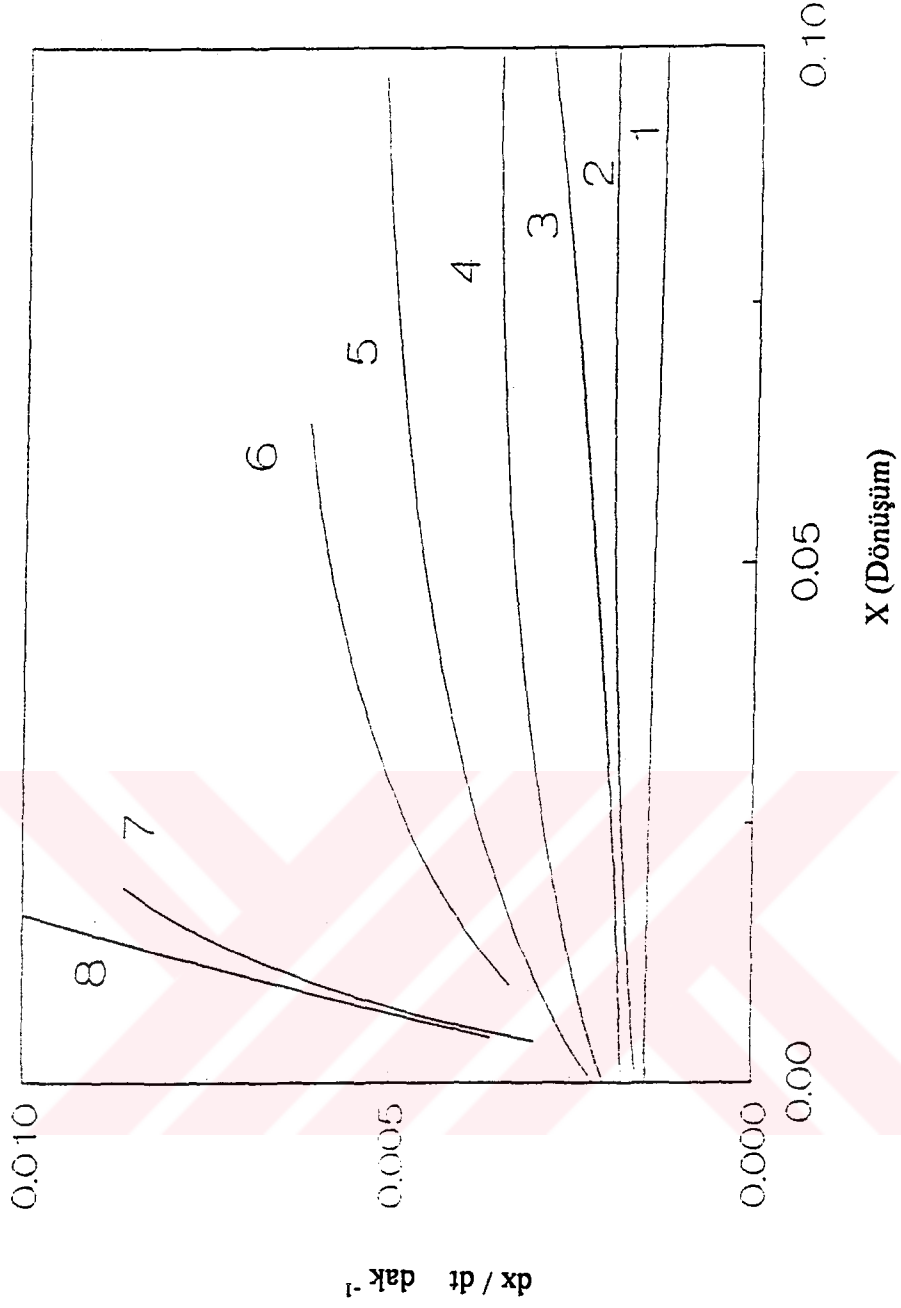
olarak (Şekil 5.6) de gösterilmiştir. İndirgenmiş başlangıç hızı, aynı deneye şartı altında çapraz bağlayıcının varlığındaki başlangıç hızının, çapraz bağlayıcının yokluğundaki başlangıç hızına oranı şeklinde tanımlanmaktadır. Hesaplama sonucunda EGDM konsantrasyonu % 20'den büyük olduğu değerler şekilde gösterilmemiştir. Yüksek polimerizasyon hızları verilerde saçılmaya neden olmaktadır. Sıfır monomer dönüşümünde uyumlu bir hız artışı görünmektedir. Bütün deneylerde monomer ve fotobaşlatıcıların başlangıç konsantrasyonları sabit olduğundan, indirgenmiş başlangıç hızları, primer zincirlerin indirgenmiş molekül ağırlığına eşittir.



Şekil 5.8. %50 EGDM içeren MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde, ağırlık(▲) ve sayıca(●) ortalama molekül ağırlığının(x) dönüşümü ile değişim eğrileri



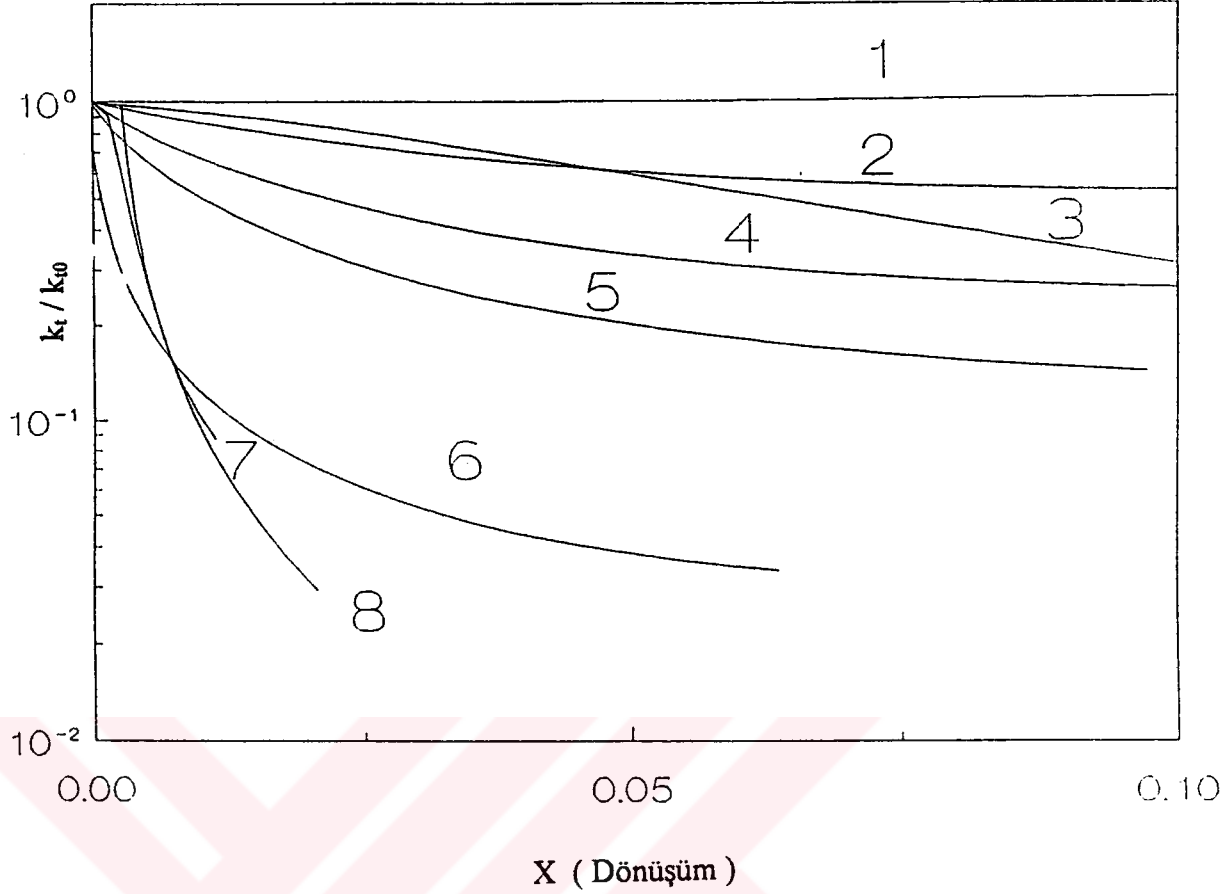
Şekil 5.9. %12.139 EGDM içeren MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde, ağırlık(▲) ve sayıca(●) ortalama molekül ağırlığının(x) dönüşümü ile değişim eğrileri



Şekil 5.10. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde, uenzoin varlığında polimerizasyon hızı(dx/dt)'nin monomer dönüşümü ile değişimi EGDM mol % =0(1), 3.5(2), 6.4(3), 9.3(4), 15.1(5), 25(6), 75(7) ve 100(8)

$$\frac{(d_x / d_t)_0}{(d_x / d_t)_{0.1}} = \frac{M_{w,0}^0}{M_{w,0.1}^0} \quad (5.10)$$

Bu eşitlik $M_{w,0}^0$ ve $M_{w,0.1}^0$ sırayla EGDM'nin varlığında ve yokluğundaki sıfır monomer dönüşümünde primer zincirlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını göstermektedir. (Şekil 5.6) de olduğu gibi başlangıç hız ve primer zincir uzunluğunun



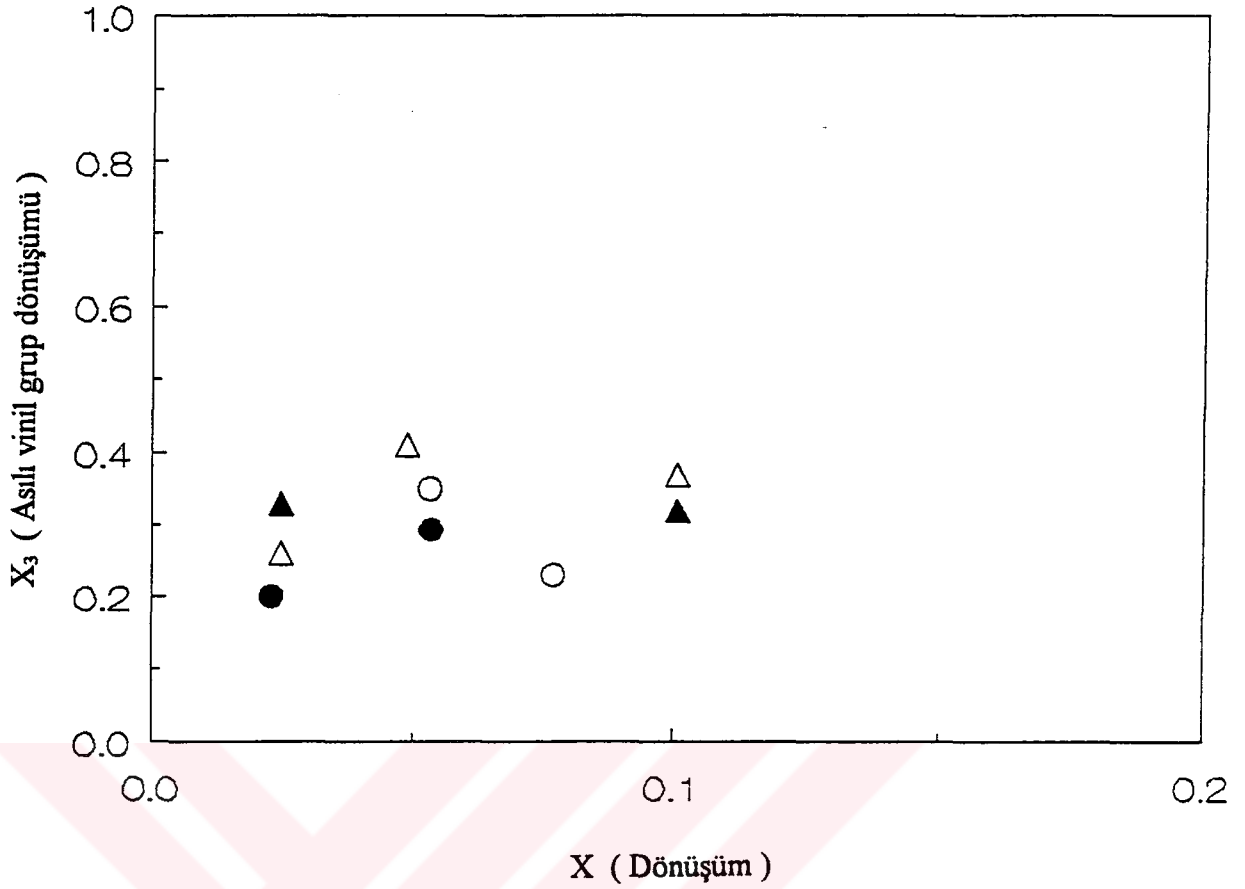
Şekil 5.11. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde, benzoin varlığında bağıl sonlanma hız sabitinin K_t/K_{10} monomer dönüşümü. % EGDM mol: 0 (1), 3.5 (2), 6.4(3), 9.3(4), 15.1 (5), 25 (6), 75 (7), 100 (8).

EGDM'nin artışı ile yükseldiği görünmektedir. Aynı sonuçlar diğer başlatıcılar için de elde edilmiştir. EGDM konsantrasyonu ile değişen başlangıç primer zincir uzunluğu G.P.C.'den çıkan ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı pikleri ile bulunmuştur. Benzoin için (Şekil 5.7), ACPB için (Şekil 5.8) ve (5.9)'de görüldüğü gibi monomer dönüşümünün artışı, molekül ağırlığının artmasına yol açmıştır. Monomer dönüşümü çeşitli EGDM konsantrasyonları için (0 den % 50 mol.) e kadar verilmiştir. Çapraz bağlanma sistemleri için daha önce bahsedilmiş kinetik modelleme kullanılarak molekül ağırlığı hesaplanmıştır. Primer zincirlerin molekül ağırlığı, sıfır monomer dönüşümünü ekstrapole ederek hesaplanmıştır.

Bu sonuçlar G.P.C.'den elde edilenlerle aynı olmamakla birlikte EGDM konsantrasyonunun artışı molekül ağırlığının artmasına neden olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç da daha önceki tahminleri doğrulamaktadır.

Primer zincirlerin molekül ağırlığı ya da başlangıç hızının EGDM konsantrasyonu ile değişimi, polimer radikalının sıfır dönüşümündeki sonlanma hız sabitinin k_{t0} başlangıçtaki monomer karışımındaki EGDM konsantrasyonu ile ilgili olduğunu göstermektedir. Radikallerin bağıl başlangıç sonlanma hız sabiti $k_{t0,rel}$ (denklem 5.8) de hesaplanıp (Şekil 5.6) de EGDM konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Hesaplamalarda monomerik vinillerin reaktiviteleri eşit kabul edilmiştir [115]. EGDM'nin konsantrasyonu arttıkça $k_{t0,rel}$ giderek azalmaktadır.

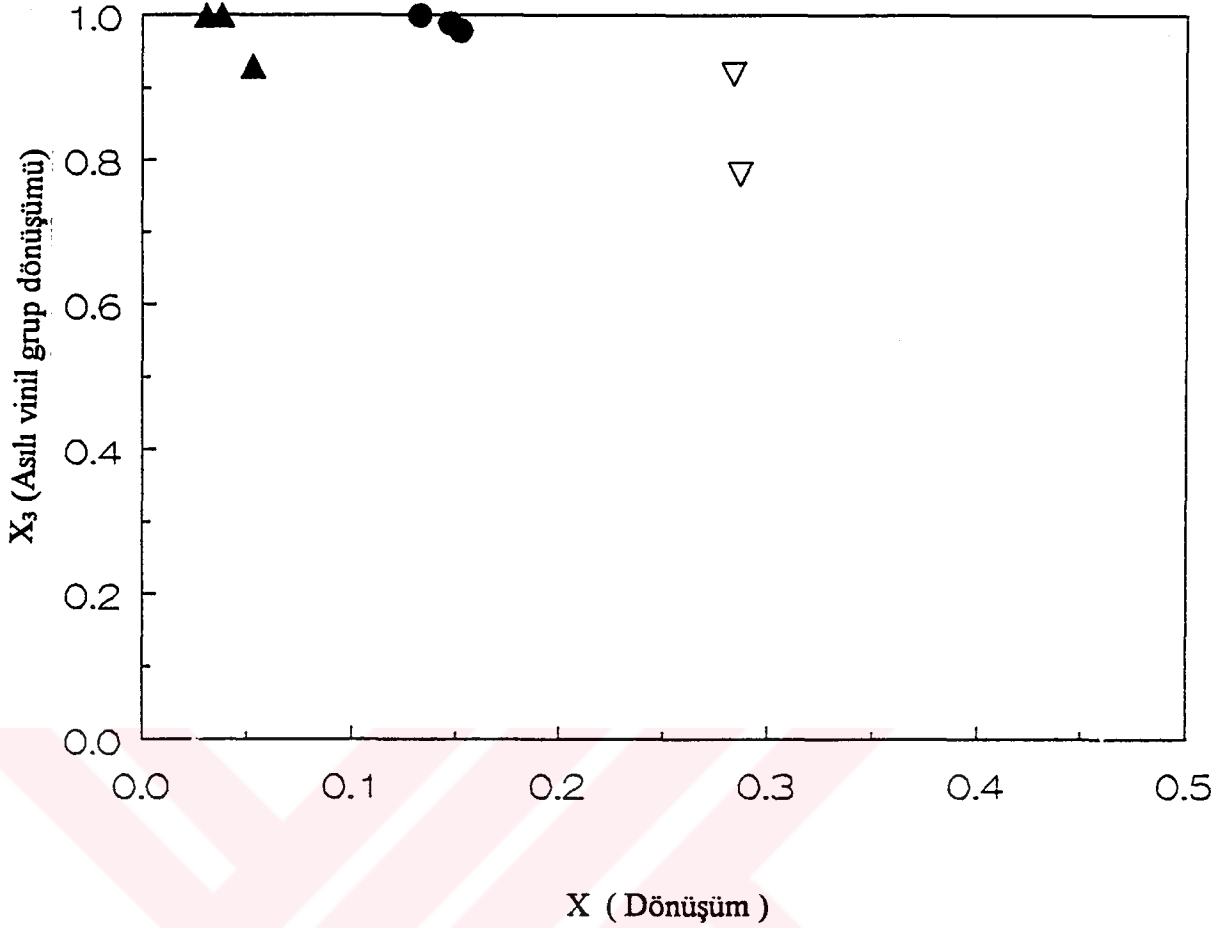
Burada polimer radikallerin sıfır dönüşümü ile ilgilenildiği için herhangi bir polimer oluşmadan önce, polimer radikallerin, k_{t0} 'in EGDM konsantrasyonu ile değişim, makroradikal yumak boyutlarının değişimi ile mümkün olmaktadır. Bu da halka oluşum reaksiyonları gibi birinci mertebe moleküller arası reaksiyonun sonucu meydana gelmektedir. (Şekil 5.10) da polimerizasyonun hızı d_x / d_t , deneysel dönüşüm x ve reaksiyon zamanı t , ye uygun bir polinomdan yararlanarak monomer dönüşümünün fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. (Şekil 5.11) de ise (denklem 5.7) den yararlanılarak reaksiyon hızı sonlanma hız sabitleri ile değiştirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi % 10 monomer dönüşümüne kadar EGDM'nin yokluğunda herhangi bir jel etkisi görünmemektedir. EGDM miktarı arttıkça K_t nin dönüşüme bağlı olarak değişmesi artan jel etkisinden dolayı daha baskın olmaktadır. Bu çalışmanın bir başka önemli noktası halka oluşum reaksiyonlarıdır. (Şekil 5.12) ve (5.13) de çeşitli EGDM konsantrasyonları için X_3 , asılı vinil grup dönüşümün X_1 monomer dönüşümüne karşı değişimi incelenmiştir. Deneysel noktalardaki bazı saçılmalar ölçüm metodundan kaynaklanan hatalardan dolayıdır. Ölçümlerdeki hata payı ± 0.1 olarak tahmin edilmektedir.



Şekil 5.12. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde asılı vinil grupların (X_3), monomer dönüşümü (X) ile değişimi. Grafikte görülen boş semboller benzoin, dolu semboller ise benzoin metil eteri göstermektedir. EGDM %9.3 (O ●), %15.1 (▽▼)

5.3. Halka Oluşum Reaksiyonlarının Hesaplanması

Bu çalışmada benzoin (B) ve benzoin metil eter (BME) sistemleri için asılı vinil gruplarının dönüşümü yaklaşık 0.3 ve 4.4'- azo- bis- (4-siyano-pentanoil) -bis-benzoin (ACPB) için 0.95 olarak elde edilmiştir. Bu da asılı vinil grupların % 30 ve % 95 halka oluşum reaksiyonları için harcanmış olduğunu göstermektedir. Halkadaki ünite fraksiyonu EGDM konsantrasyonundan bağımsızdır. Buna rağmen EGDM konsantrasyonu artırıldığında polimer molekülündeki divinil monomer üniteleri de artmaktadır. EGDM konsantrasyonu arttıkça polimer zinciri üzerindeki halka sayısı artmakta ve daha kompakt primer parçacıklar oluşmaktadır. (Şekil 5.12) ve (5.13)'de gösterilen deneysel sonuçlardaki saçılma nedeni ile çok katlı çapraz bağlanmaların



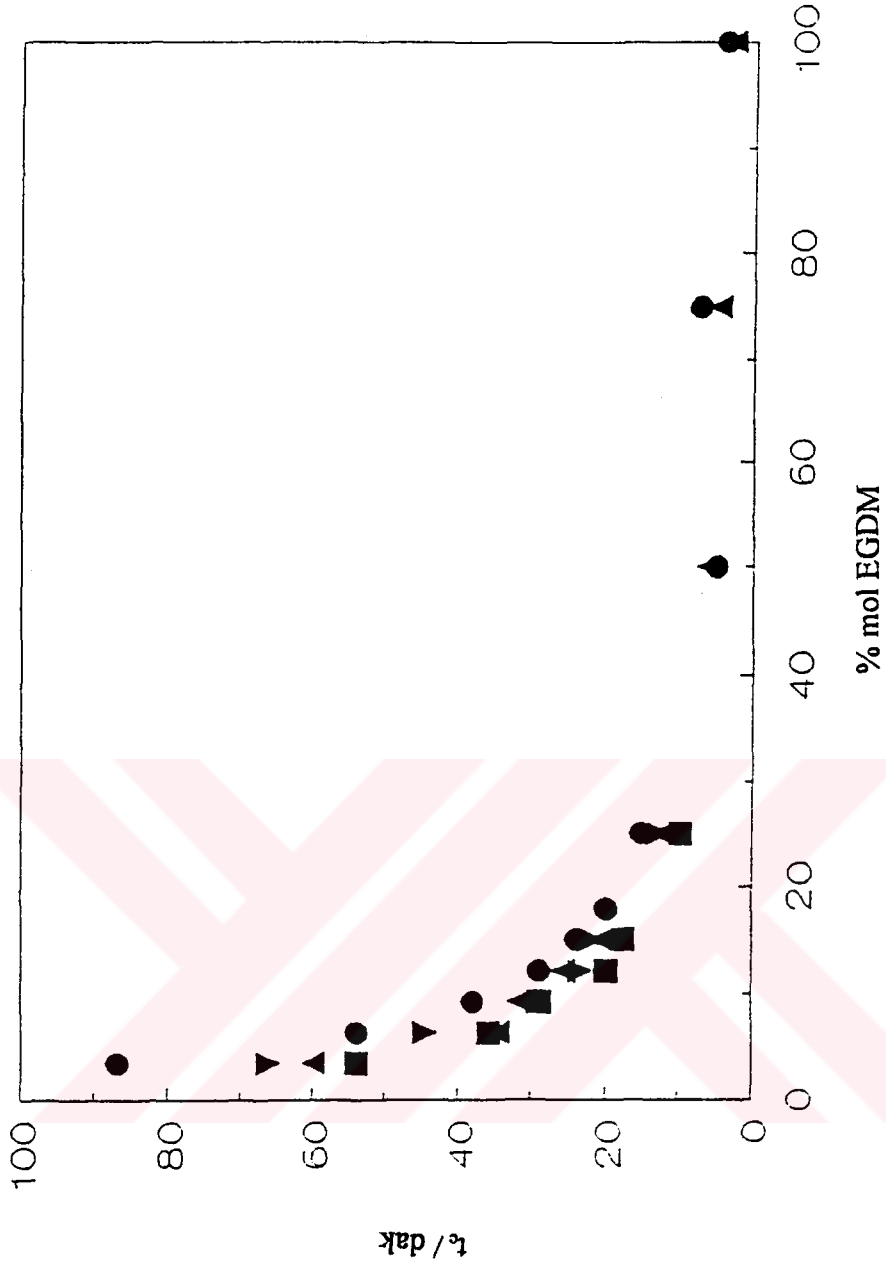
Şekil 5.13. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde (ACPB) varlığında asılı vinil grupların dönüşümü x_3 , monomer dönüşümü x ile değişimi

boyutunu çıkarmak mümkün olmamaktadır. Bununla beraber doymamış polimerdeki dönüşümlerdeki küçük farklar, deney şartları altında çok katlı çapraz bağlı reaksiyonların önemli olmadığını göstermektedir. Halka oluşum reaksiyonlarının sonuçları daha önce elde edilen reaksiyon hız dataları ile uyumludur. Çapraz bağlayıcının artışı oluşan yapıların kompaktlığını artırır. Bu da zincir segmentlerinin hareketliliğinin azaltılmasının bir sonucu olup radikallerin sonlanmasına ve dolayısıyla sterik engellerin oluşmasına yol açar. Bu olaylar daha önce verilen (5-1) ve (5-2) şekillerinde görüldüğü gibi polimerizasyon hızının artışına yansımaktadır.

Daha önce perkolasyon tipi simulasyon, kinetik jelleşme modeli olarak tanımlanmıştı [116]. Bu modele göre sıfır monomer konsantrasyonunda asılı vinil grupların dönüşümünü de sıfır olarak tahmin edilmiştir. Bu da reaksiyon başlangıcında herhangi bir halka oluşmayacağı anlamına gelmektedir. Reaksiyon ilerledikçe halka

sayısı hızla çoğalmakta, olup bir maksimumdan geçtikten sonra tekrar azalmaktadır. Oysa bizim deneysel sonuçlarımız bu tahminlerin yanlış olduğunu göstermektedir. Gerçek de, halka oluşumu bir polimer radikalin sadece içinde bulunduğu zincir ile reaksiyonu sonucu oluşuyor demektir. Bu da sıfır monomer dönüşümünde maksimum sayıda halka oluşmasını beklemek için uygun bir nedendir. Burada deneysel olarak sunulan sonuçlar, aslı vinil grupların dönüşümünü, sıfır monomer dönüşümüne ekstrapole ettiğimizde sıfırdan farklı olduğu, bu da primer moleküllerin oluşmasından itibaren halkaların varlığını göstermektedir.

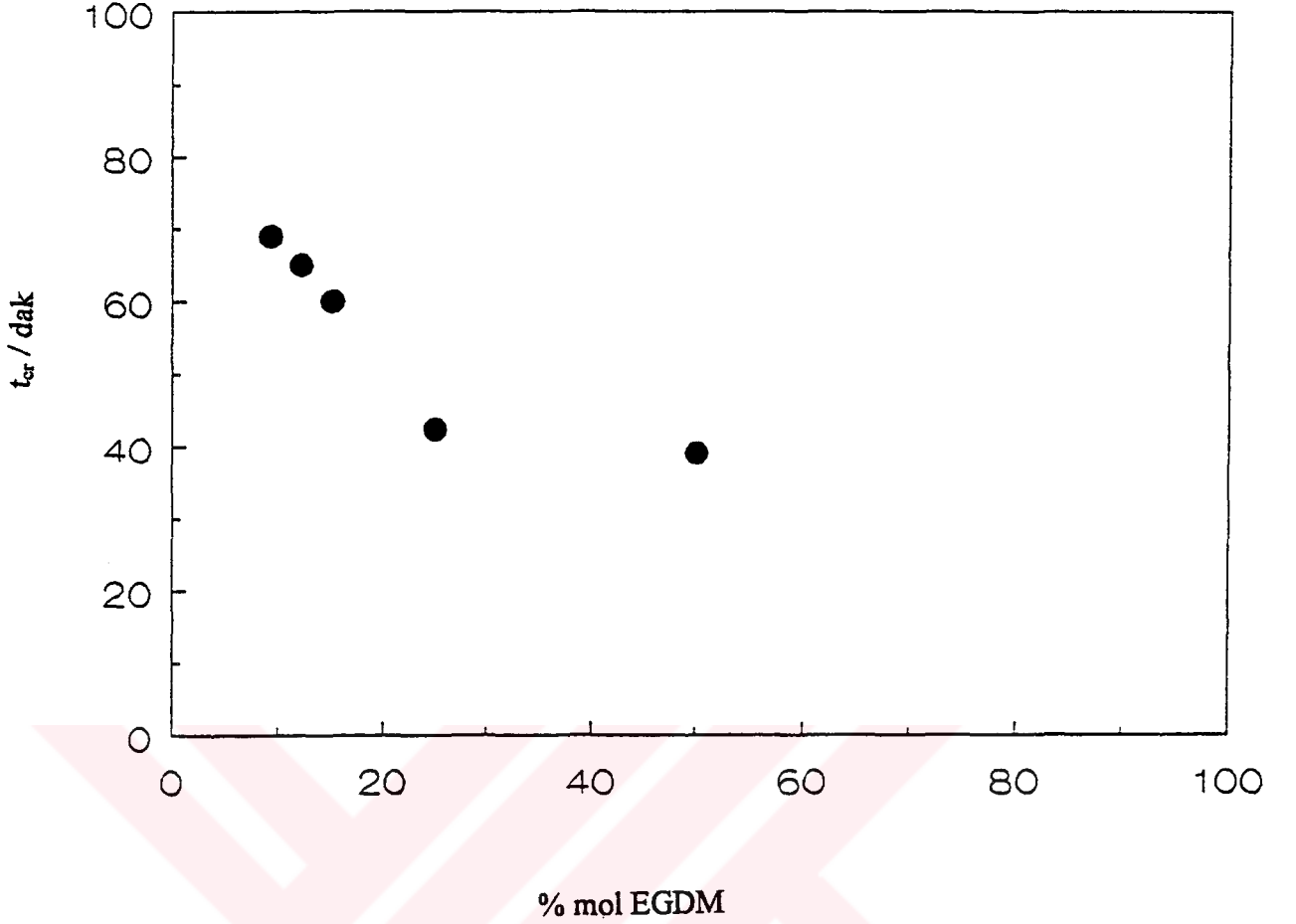




Şekil 5.14. Reaksiyon süresi olarak jelleşme noktasının (T_c) EGDM konsantrasyonu ile değişimi. Kullanılan foto başlatıcılar benzoin (●), benzoin metil eter (▼), benzoin etil eter (▲), 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (□).

5.4. Jel Noktalarının ve Kritik Dönüşümünün Tayini

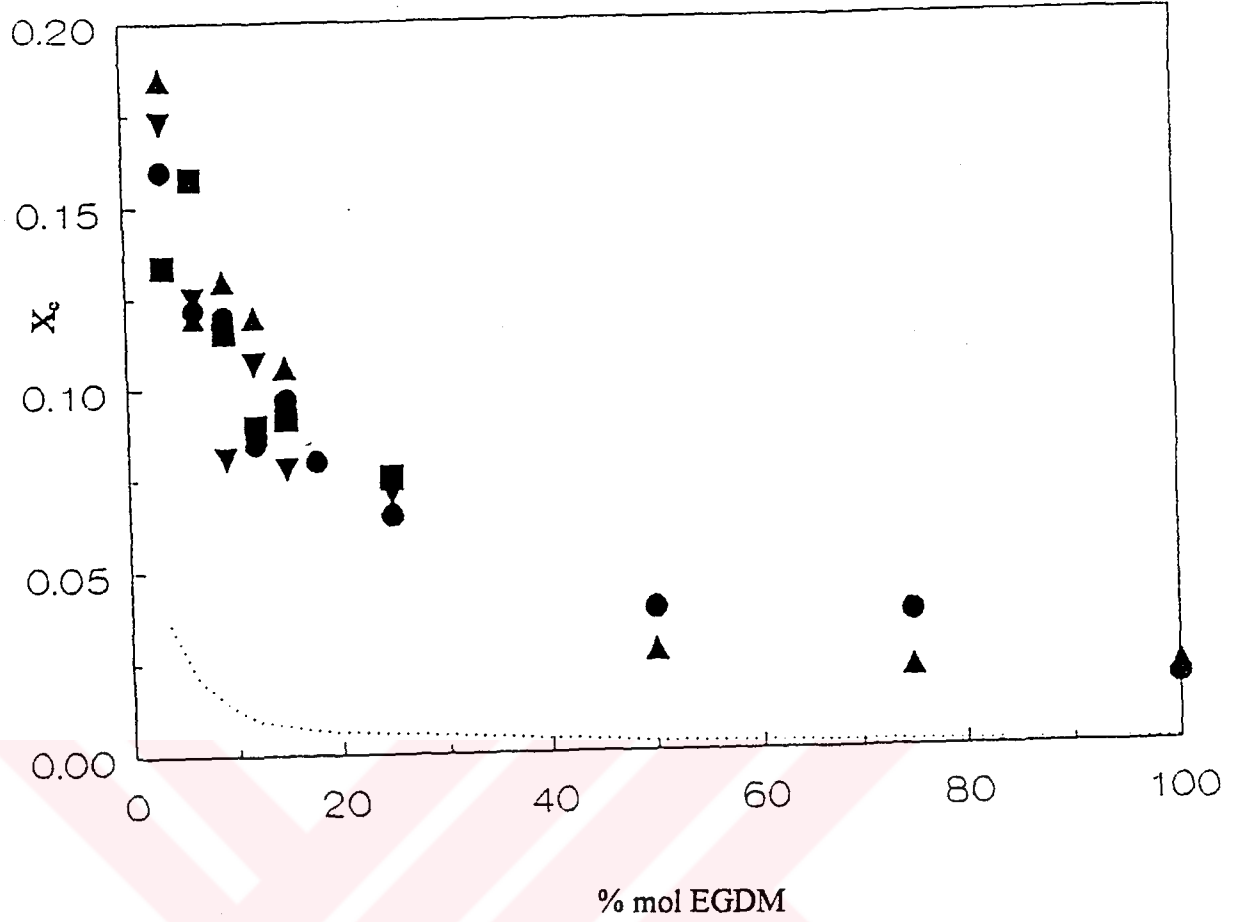
Çalışmanın üçüncü aşaması jel noktalarının ve kritik dönüşümünün tayinidir. (Şekil 5.14) ve (5.15) de jel noktalarının deneysel tayini, (Şekil 5.16) ve (5.17) de ise kritik dönüşümünün EGDM konsantrasyonuna karşı değişimi verilmiştir. Kullanılan başlatıcılar benzoin (B), benzoin metil eter (BME), benzoin etil eter (BEE) ve 2,2'-



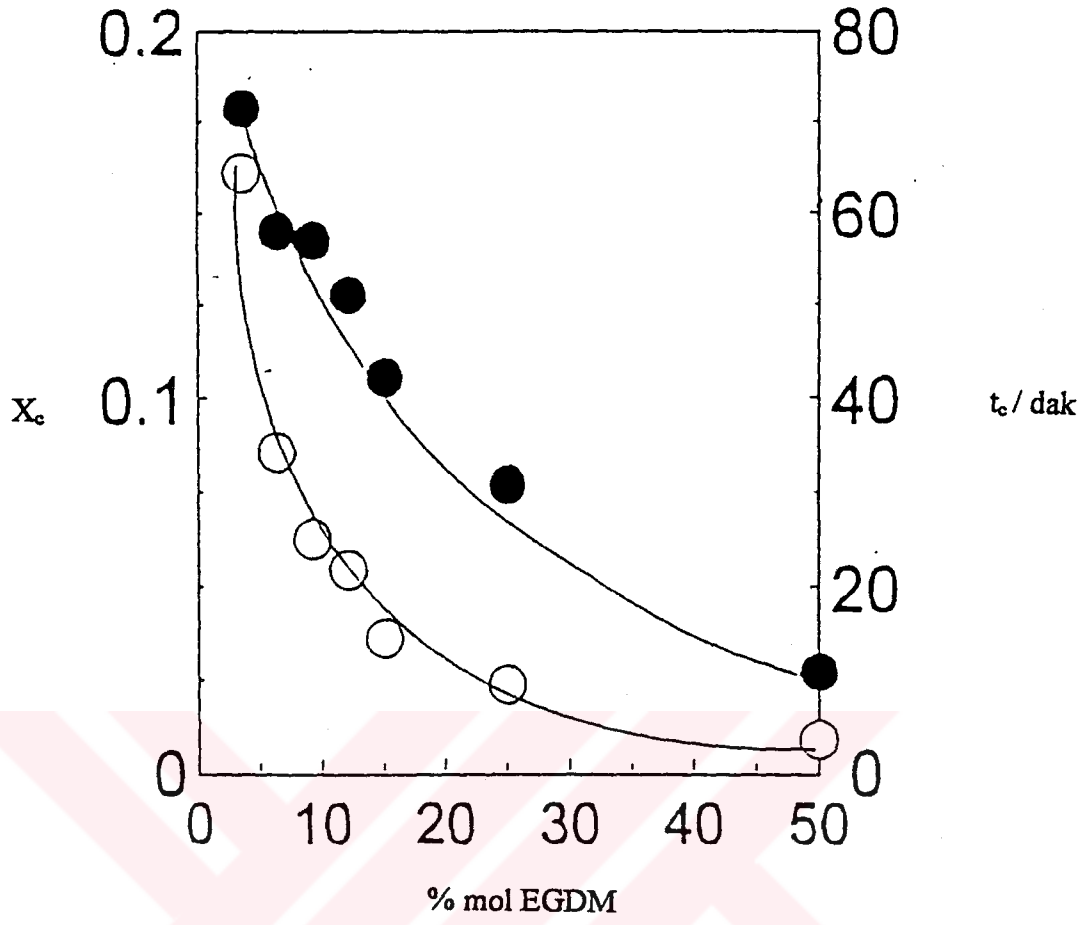
Şekil 5.15. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde ACPB nin jelleşme noktasının EGDM ile değişimi.

dimetoksi - 2-fenilasetofenon (DMPA), 2,4,6, trimetil benzoin-difenil fosfin oksid (DPTPO) ve 4,4'-azo-bis (4-siyanopentanoil) bis- benzoin (ACPB)'dir. Beklenenin tam tersi jel noktasının çapraz bağlayıcı ile ilgisi % 40'ın altında olup daha yüksek konsantrasyonlarda başlangıç monomer karışımındaki EGDM miktarından bağımsızdır. Buna rağmen fotobaşlatıcıları değiştirerek, jelleşme zamanını da gözönünde bulundurduğumuzda, jelleşme etkileri şu şekilde sıralanır.

B<BME ya da BEE< DMPA< DPTPO ve buna bağlı olarak reaksiyon hızı artmaktadır.



Şekil 5.16. Monomer dönüşümünün EGDM konsantrasyonu ile değişimi. Kullanılan fotobaşlatıcılar benzoinbenzoin(●), benzoin metil eter(▼), benzoin etileter (▲), 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (■). Grafikte görünen noktalı eğri eşit vinil grup reaktivitesi kabul edilip kinetik modelden yararlanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.17. Jelleşme noktasındaki kritik dönüşümün x_c (●) ve jelleşme süresinin t_c (○), EGDM konsantrasyonu ile değişimi

Çalışma sonuçları minimum deneysel hata ile jel noktasındaki kritik dönüşümü X_c , fotobaşlatıcı çeşidinden bağımsız olduğunu ileri sürülmektedir. Bu da aşağıdaki denkleme göre (1)

$$\frac{d(xM_w)}{d_x} = M_w \left[1 + \frac{r_{21}r_{32}(1-x)^2 f_2}{1+(2r_{21}-1)f_2} \left[\frac{x}{1-x} \right] \frac{M_w}{M_u} \right]^2 \quad (5.11)$$

$$M_w(0) = M_{w,0}$$

$$M_w(x_c) = \infty$$

beklenen bir davranış olup, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı başlatıcı hızından bağımsızdır.

5.5. Asılı Vinil Gruplarının Reaktivitesinin İncelenmesi

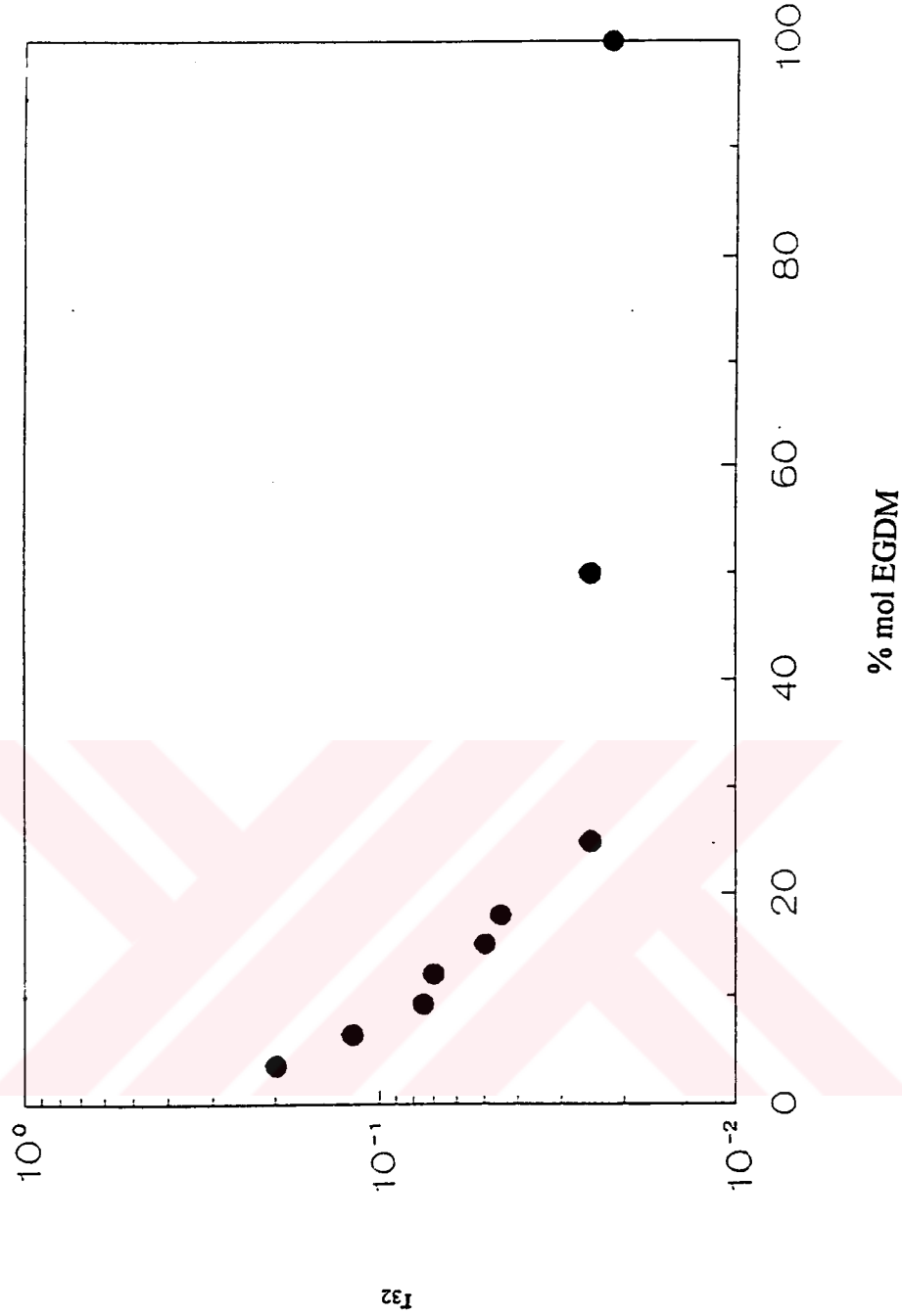
Çalışmanın dördüncü aşaması asılı vinil grupların reaktivitesinin incelenmesidir. Jelleşme noktası verileri kullanarak asılı vinil grupların reaktivitesi hesaplanmıştır. r_{32} büyüklüğünü, $x=x_c$, anında $M_w = \infty$, a gittiğinde (5.3) ve (5.11) denklemlerinin sayısal simülasyon çözümünden elde etmek mümkündür. Hesaplamalarda, primer zincir uzunluğu değişimi (denklem 5.9) den yararlanarak dikkate alınmış ve sıfır dönüşümünde $M_{w,0}^0$ primer zincirlerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı deneysel M_w-x grafiklerin $x=0$ kesişim noktasından hesaplanmıştır. Asılı vinil gruplarının reaktivitesini EGDM molekülü üzerindeki vinil gruplarının reaktivitesine eşit kabul ederek ($r_{32}=1$, substitüte etki olmadıkça) halka oluşum reaksiyonlarını gözönüne aldığımızda bu model (şekil 5.16) deki noktalı eğride gösterildiği gibi jel noktasını belirlenebilmektedir. Bununla birlikte deneysel jelleşme noktalarının $r_{32} = 1$ için modelin belirlediği jel noktasından 1-2 kat daha yüksek olduğu gözlenmiştir. $r_{32}=1$ için deneysel jel noktaların teoriye olan oranı çapraz bağlanmanın artması ile yükselmektedir. Eğer reaktivite oranı $r_{32} < 1$ ise modelden gerçek jel noktalarını tahmin edilebilmektedir. Hesaplanan r_{32} değerleri (Şekil 5.18)'da, EGDM konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak görünmektedir. Asılı vinil grupların ortalama

reaktivitesi çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlı olup, bunun miktarı yükseldikçe reaktivite azalmaktadır. EGDM konsantrasyonun % 5-15 mol arasında iken asılı vinil grupların ortalama reaktivitesi monomerik vinil reaktivitesinden 1-2 kat daha düşüktür. Daha yüksek EGDM konsantrasyonunda asılı vinillerin reaktivitesi çapraz bağlayıcı miktarından bağımsızdır. Çapraz bağlı serbest radikal polimerizasyonunda, halka oluşumu ve asılı vinil gruplarının reaktivitesinin azalması aynı anda olmasına karşın, asılı vinil gruplarının reaktivitesinin azalması jel noktasının gecikmesinde daha etkin olduğu bilinmektedir. Asılı vinil grupların % 30'nun halka oluşum reaksiyonlarına harcanması ve kalan vinil gruplarının reaktivitesinin aşırı azalması, MMA-EGDM'in serbest radikal kopolimerizasyonunda kompakt yapıların ve nüfuz edilmez mikrojel partiküllerin oluşmasına neden olur.

Seçilen kinetik model kopolimerizasyon sırasında halka oluşumu, çapraz bağlanma ve çok katlı çapraz bağlanma reaksiyon hızlarını sabit olarak kabul edilmiştir. Serbest radikal polimerizasyonunda halka oluşumu ve çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonlarının dönüşüme bağımlı katkılarından dolayı bu varsayım geçerli olmayabilir.

Sıfır monomer dönüşümünde k_{mc} , nin sıfır olması ve reaksiyon ilerledikçe yükselmesi beklenebilir, çünkü çok katlı çapraz bağlanma ihtimali molekül büyüdükçe artar.

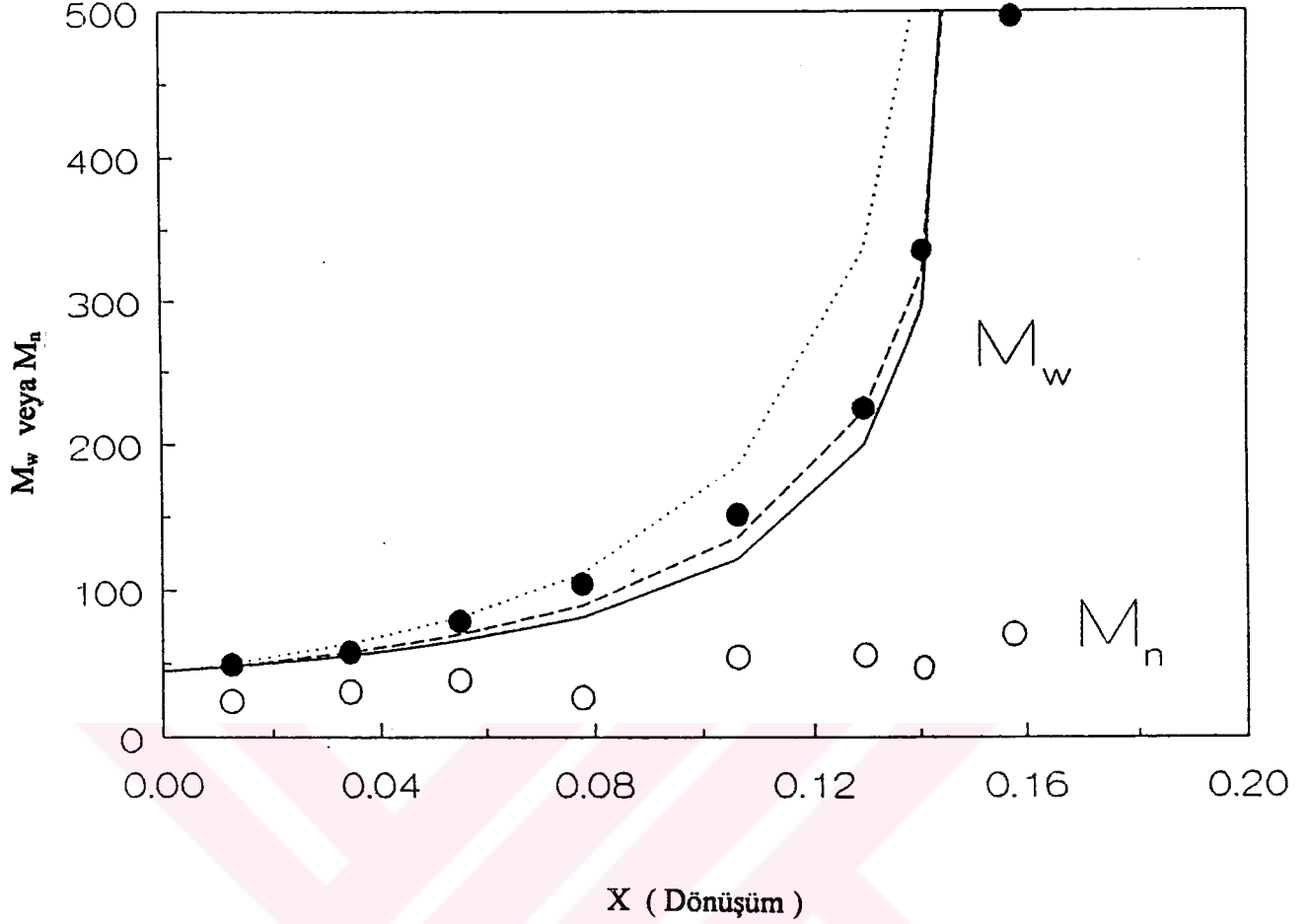
Buna ilaveten çok katlı çapraz bağlanmaların artması kompakt yapıların oluşmasına yol açar.



Şekil 5.18. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde benzoin varlığında moleküller arası reaksiyonlar için asılı vinil gruplarının monomerik vinil gruplarına olan ortalama reaktivite oranının EGDM konsantrasyonu ile değişimi.

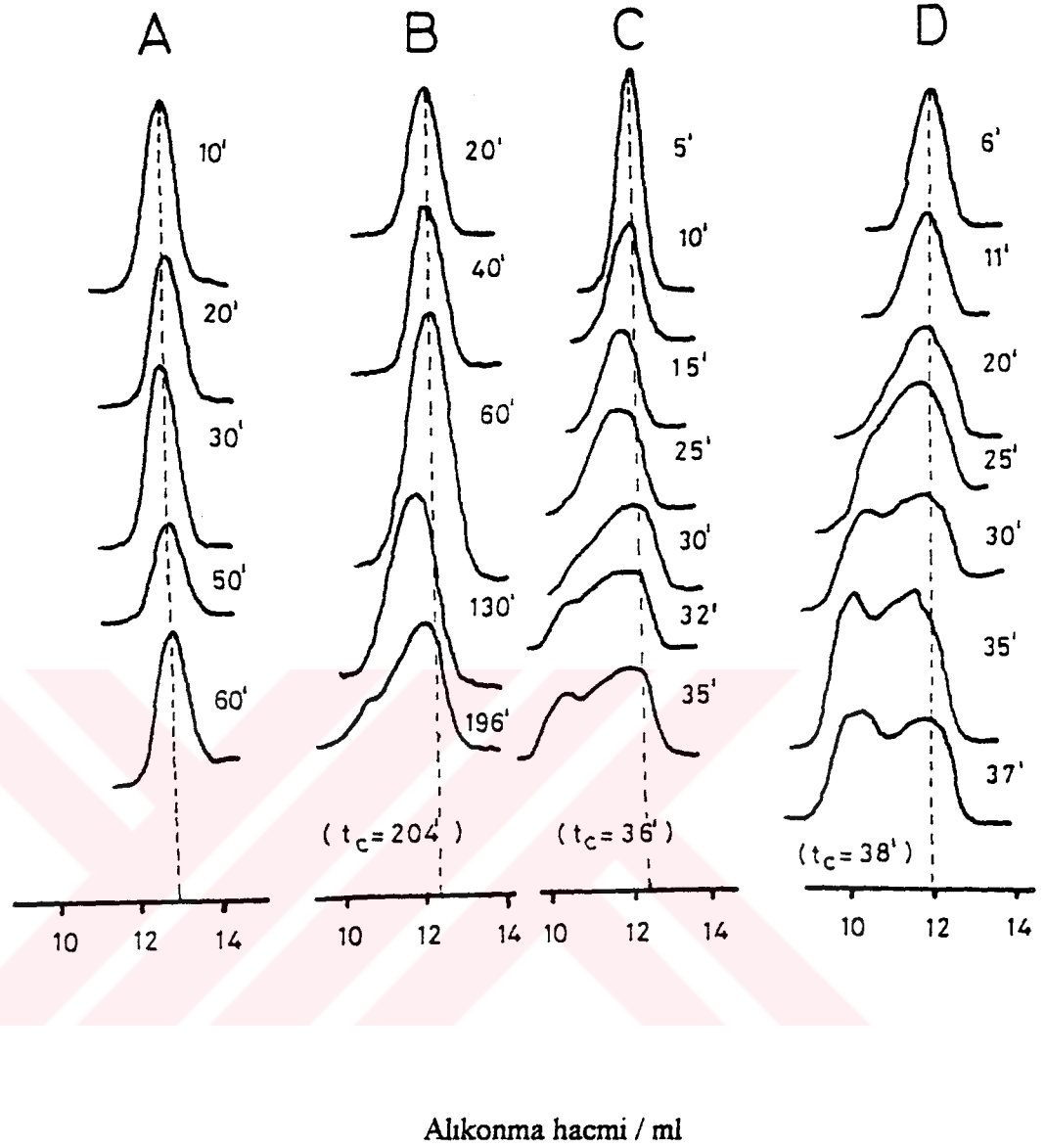
Böylece r_{32} ile gösterilmiş asılı vinil grupların reaktivitesi, asılı vinil grupların örtücü etkisinin büyümesinden dolayı reaksiyon ilerledikçe azalmalıdır. Buna göre k_{mc} 'nin yükselmesi r_{32} asılı vinil gruplarının reaktivitesinin azalmasına yol açar. Kopolimerizasyon sırasında çok katlı çapraz bağlı reaksiyonların hızının artışı ve asılı vinil grupların reaktivitesinin azalmasını açıklamak için son zamanlarda aşağıdaki ampirik denklem önerilmiştir [117].

$$r_{32} = r_{32}^0 \exp(-ax) \quad (5.12)$$



Şekil 5.19. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde 2,2-dimetoksi 2-fenil asetofenol varlığında ve % 6.4 mol EGDM konsantrasyonunda, ağırlık (●) ve sayıca (○) ortalama molekül ağırlığının monomer

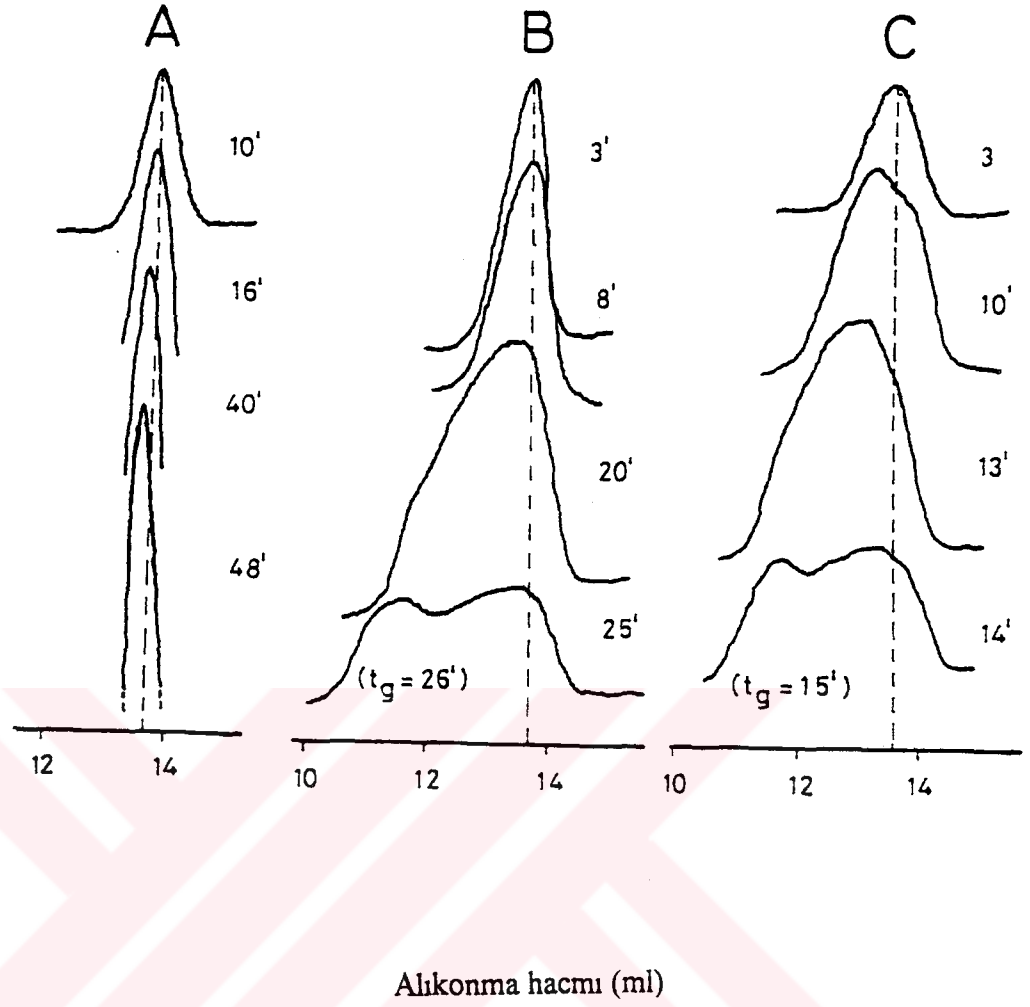
eşitlikte r_{32} , sıfır monomer dönüşümünde asılı vinil grubun, monomerik vinil gruba oranı ve (a) bir düzeltme faktörüdür. Denklemde bilinmeyen a ve r_{32}^0 parametrelerini hesaplamak için M_w-x deneysel eğrisi ile uyumlu model denklemlerin, (denklem 12) ile çözülmesinden elde edilir. DMPA fotobaşlatıcısı kullanılarak % 6.4 mol EGDM konsantrasyonunda M_w , M_n monomer dönüşümü, x ile değişimi (Şekil 5.19) da gösterilmektedir. Şekilde görünen eğriler sıra ile sürekli, kesikli ve noktali olarak seçilmiş a'nın 0,2 ve 5 değerleri ve kinetik model kullanılarak hesaplanmıştır. (Şekil 5.7) de deneysel veriler hesaplanan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır, a=0 için deneysel veriler hesaplamalar ile uyumludur ve (denklem 12) polimerizasyon sistemi için gerekli değildir. Bu durum seyreltik çözelti 1-4 DVB polimerizasyon sistemi için [118] geçerli değildir. Çünkü bu sistemde asılı vinil grupların ve çok katlı çapraz bağlanma reaksiyonlarının her ikisinde dönüşümün kuvvetli bir fonksiyonudur.



Şekil 5.20. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde benzoin varlığında değişik reaksiyon sürelerinde, jelleşme noktası öncesine kadarki polimerlerin GPC kromatogramları. % EGDM 0 (A), 1 (B), 6 (C), 9 (D).

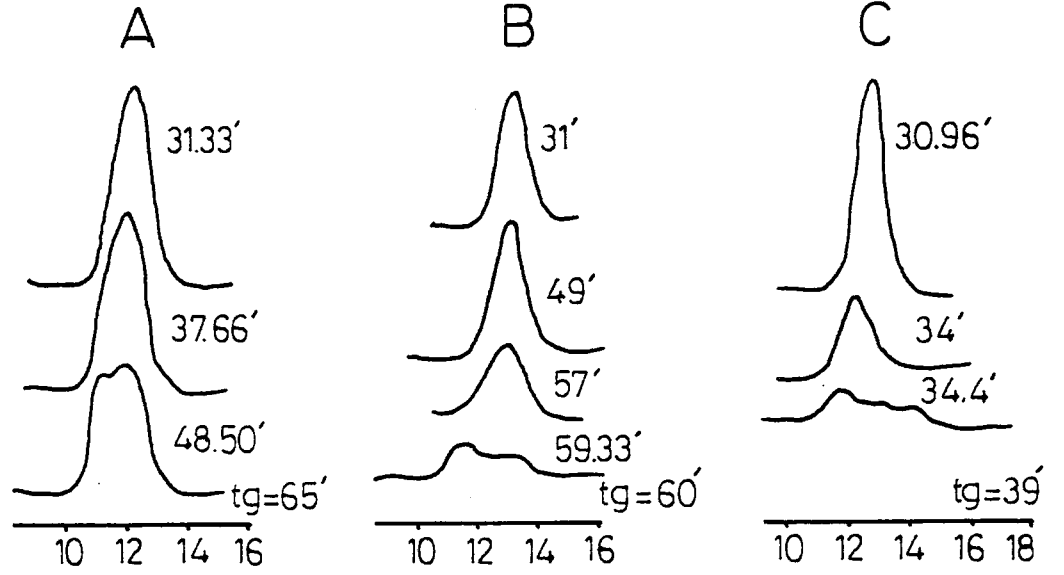
5.6. Sabit EGDM Konsantrasyonlarında Polimerizasyon Süresinin Molekül Ağırlığına Etkisi

Çalışmanın beşinci aşaması çeşitli örneklerin molekül ağırlığı dağılımının incelenmesidir. Bunun için değişik reaksiyon zamanlarında izole edilmiş reaksiyon



Şekil 5.21. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde DPTPO varlığında değişik reaksiyon sürelerinde, jelleşme noktası öncesine kadarki polimerlerin GPC kromatogramları. % EGDM 0 (A), 9 (B), 15 (C).

ürünleri jel noktasına yakın aralıklarda G.P.C. ile şekil (5-20), (5-21) ve (5-22) de görüldüğü gibi deney setleri elde edilmiştir. EGDM'nin başlangıç konsantrasyonları, şekil (5-20)'de görüldüğü gibi A,B,C ve D serileri için sırasıyla % 0,1, 6 ve 9 moldur. Benzer şekiled A,B,C serileri için başlangıç konsantrasyonları şekil (5-21) de sırasıyla % 0,9,26, 15.1 ve şekil (5-22) % 12.139, 15.1, 50 mol olarak verilmiştir. Bu seriler için kullanılan fotobaşlatıcılar şekil (5-20) de benzoin, şekil (5-21) de trimetil benzoin difenilfosfin oksid, ve şekil (5-22)'de de 4,4'-azo-bis-(4-siyano-pentanoil)-bis-benzoin kullanılmıştır.



Alıkonma hacmi / ml

Şekil 5.22. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde ACPB nin varlığında değişik reaksiyon sürelerinde jelleşme noktası öncesine kadarki polimerlerin GPC kromatogramlar. % EGDM 12.139 (A), 15.1 (B), 50 (C).

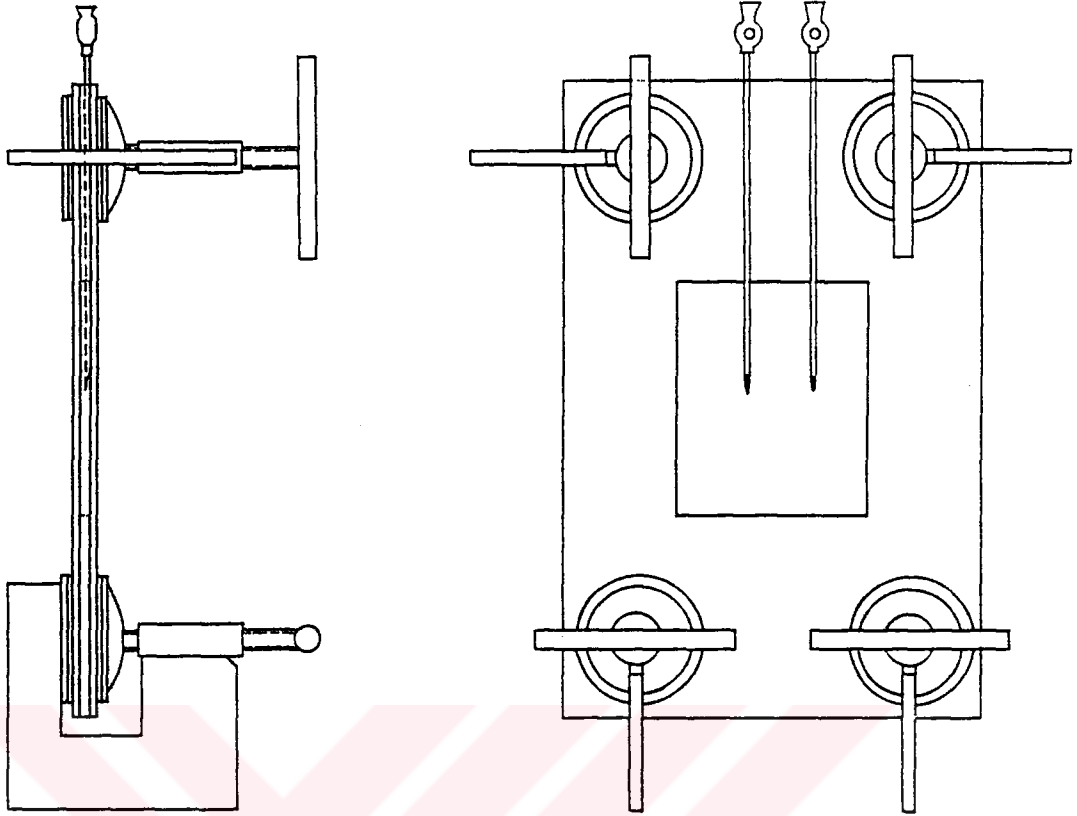
MMA/EGDM monomer sisteminde kopolimerizasyon zamanı arttıkça polidispersite oranının arttığı ve molekül ağırlığı dağılım eğrilerinin tek pikten (monomodel) çift pike (bimodel) dönüştüğü gözlenmektedir. Büyük alıkonma hacmi piklerinin şekli polimerizasyon zamanına bağlı olmaksızın aynı kalmasına rağmen, küçük alıkonma hacmi piklerinin reaksiyon arttıkça önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması jel noktası yakınlarında gözle görülebilecek bimodel G.P.C. eğrilerinin oluşmasına neden olmuştur. Serbest radikal sistemleri için daha önceki çalışmalarda [117,118] bimodel dağılımlar gözlenmesine rağmen bazı çalışmalarda, da monomodel G.P.C. eğrileri varlığı iddia edilmiştir [119-120]. İstatistiksel veya [121] kinetik teorileri kullanılarak yapılan [122,123] hesaplamalar G.P.C'deki alıkonma hacmi eşdeğer olan monomodel, ağırlıkça zincir uzunluğu dağılımlarına tayin etmektedir. Jel noktası yakınındaki sol fazı için hesaplanan sonuçlar molekül ağırlığı eksenine doğru uzayan düz eğriler vermektedir. Bununla birlikte Şekil (5-20), (5-21) ve (5-22)'de gösterildiği gibi gerçek davranış tamamen farklıdır. Moleküller G.P.C. kolonunda hidrodinamik hacimlerine göre ayrıldığı bilinmektedir. Bu nedenle hidrodinamik aynı molekül ağırlığına sahip fakat farklı hacimdeki moleküller farklı zamanlarda kolondan çıkarlar. Ortalama alan teorisi

sadece molekül ağırlığı dağılımını gözönüne aldığı için teori ve deney sonuçları arasındaki fark polimerizasyon sırasında oluşan moleküllerin şekil dağılımından kaynaklanmaktadır. Yüksek EGDM miktarlarında artan halka oluşum reaksiyonların artmasına bağlı olarak geniş şekil dağılımı bimodel eğrilerin oluşmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Mikrojel pikinin küçük alıkonma hacimlerinde, mikrojel yumakları ikinci bir pik olarak ortaya çıkarken düşük dönüşümlerde mikrojellerden dolayı tek bir pik olarak gözlenmektedir.

5.7. İnce Film Yöntemi ile Jel Eldesi ve Özelliklerinin İncelenmesi

Çalışmanın son aşamasında ince film yöntemi ile çapraz bağlı PMMA örneklerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu proses için; uzunluğu 15 ve eni 11 cm olan iki adet cam alınmış ve bu camların arasına ortası 4x3 cm ebatlarında kesilmiş, solvent ve monomerlerden etkilenmeyen bir lastik conta yerleştirilerek camların köşeleri dört adet metal klamp ile sıkıştırmak suretiyle bir düzenek hazırlanmıştır. Şekil (5.23) Daha sonra adı geçen contanın üzerinden iki adet şırınga iğnesi daldırılmış ve böylelikle camların arasındaki boşluğa jel oluşması istenen çözeltinin şırınga edilmesi sağlanmıştır. Bu işlemi müteakip iğnelere birisi ile 15 dakika süreyle argon gazı gönderilerek çözelti degaz edilmiş, diğer iğne sayesinde de gazın dışarı atılması sağlanmıştır. Gaz çıkışı tamamlandıktan sonra iğneler çıkarılarak düzenek UV ışığının karşısına konulmuş ve jel oluşumu istenilen zaman aralığında incelenmiştir.

Bu işlemin ilk aşamasında MMA, EGDM, fotobaşlatıcı ve toluen miktarı sabit tutulup süre değiştirilerek çapraz bağlı PMMA örnekleri hazırlanmıştır.



Şekil 5.23. İnce film yönteminde kullanılan membran

Çalışmada fotobaşlatıcı olarak % 0,3'lük 2,2'- dimetoksi 2-fenilacetofenon kullanılmıştır. Ve toplam monomer konsantrasyonu da % 35 w/v'dir. Polimerizasyon süresi 16-182 (dak.) arasında sınırlandırılarak EGDM konsantrasyonu % 25 mol'da tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar, Tablo (5.1) ve (5.2) de gösterilmiştir. Örneklerin ağırlıkça şişme derecesi (q_w), şişmiş jelin ağırlığının (w_s) kurutulmuş jel (w_d) ağırlığına oranı ile elde edilmiştir.

$$q_w = \frac{W_s}{W_d} \quad (5.13)$$

Örneklerin jel fraksiyonu (W_g); kuru jel ağırlığının, kuru haldeki (sol + jel) ağırlığına oranı ile elde edilmiştir.

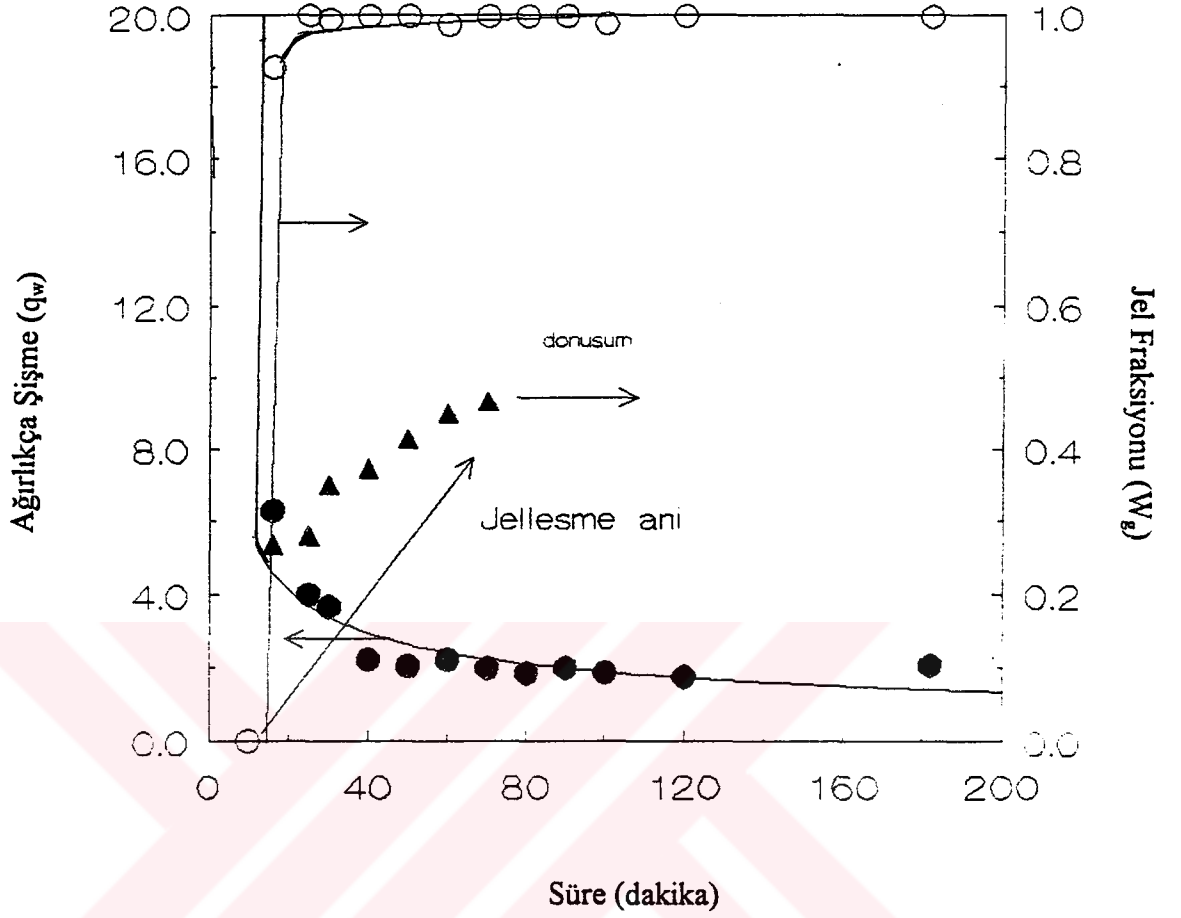
$$W_g = \frac{\text{Jel ağırlığı}}{(\text{Sol} + \text{jel ağırlığı})} \quad (5.14)$$

Tablo 5.1. Reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi ile hazırlanan çapraz bağlı PMMA örneklerinin deney sonuçları.

| No | EGDM % mol | Zaman (dak) | Ağırlıkça şişme q_w | Jel fraksiyonu W_g |
|----|------------|-------------|-----------------------|----------------------|
| 1 | 25 | 16 | 6.285 | 0.926 |
| 2 | 25 | 25 | 4.000 | 1.000 |
| 3 | 25 | 30 | 3.656 | 0.994 |
| 4 | 25 | 40 | 2.220 | 0.999 |
| 5 | 25 | 50 | 2.060 | 0.999 |
| 6 | 25 | 60 | 2.235 | 0.987 |
| 7 | 25 | 70 | 2.000 | 0.999 |
| 8 | 25 | 80 | 1.858 | 0.999 |
| 9 | 25 | 90 | 2.000 | 0.999 |
| 10 | 25 | 100 | 1.872 | 0.998 |
| 11 | 25 | 120 | 1.754 | 0.999 |
| 12 | 25 | 182 | 2.068 | 0.998 |

Tablo 5.2. Reaksiyon sürelerinin değiştirilmesi ile hazırlanan çapraz bağlı PMMA örneklerinin deney sonuçları.

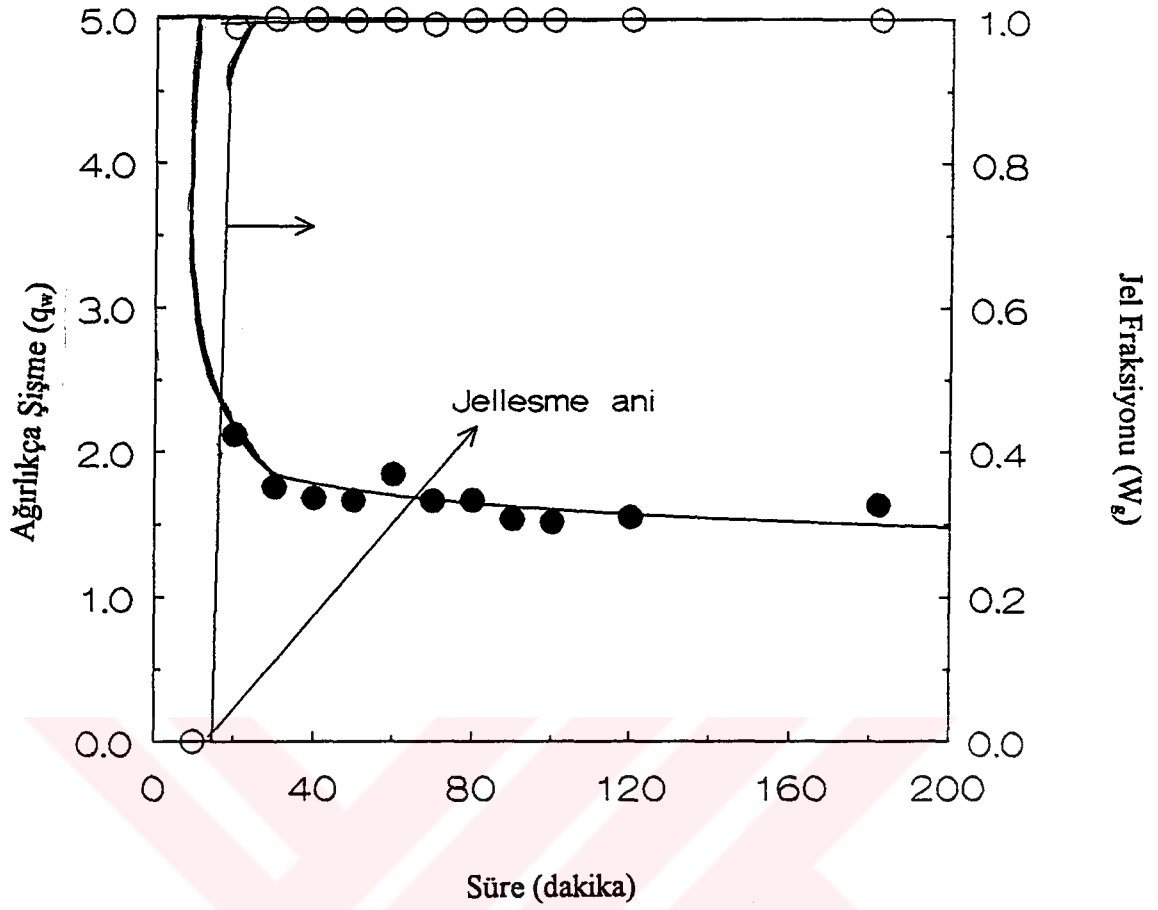
| No | EGDM % mol | Zaman (dak) | Ağırlıkça şişme q_w | Jel fraksiyonu W_g |
|----|------------|-------------|-----------------------|----------------------|
| 1 | 50 | 20 | 2.1228 | 0.988 |
| 2 | 50 | 30 | 1.7580 | 0.999 |
| 3 | 50 | 40 | 1.6830 | 0.999 |
| 4 | 50 | 50 | 1.6660 | 0.998 |
| 5 | 50 | 60 | 1.8470 | 0.999 |
| 6 | 50 | 70 | 1.6620 | 0.993 |
| 7 | 50 | 80 | 1.6670 | 0.999 |
| 8 | 50 | 90 | 1.5390 | 0.999 |
| 9 | 50 | 100 | 1.5159 | 0.999 |
| 10 | 50 | 120 | 1.5497 | 0.999 |
| 11 | 50 | 182 | 1.6332 | 0.999 |



Şekil 5.24. Ağırlıkça Şişme ve Jel Fraksiyonun Zamana karşı Değişimi

- : Şişme derecesi
- :Jel fraksiyonu
- ▼: Monomer dönüşümü

Reaksiyon süresinin değiştirilmesi ile elde edilen çapraz bağlı PMMA örneklerinin jel fraksiyonu ve ağırlıkça şişme derecesi incelenmiştir. Şekil (5.24) de de görüldüğü gibi % 25 mol EGDM içeren örneklerin ağırlıkça şişme derecesi 30 dakika içinde hızla azalmakta, buna karşın jel fraksiyonu hızla artmaktadır. Otuzuncu dakikadan itibaren her ikiside sabit olup zamana bağlı herhangi bir değişme gözlenmemiştir. Şekil (5.25) de ise aynı zaman aralığında EGDM miktarı % 50'ye çıkartılmış ancak örneklerin ağırlıkça şişme derecesinde ve jel fraksiyonunda kayda değer bir değişme tespit edilmemiştir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi EGDM konsantrasyonunun artması ağırlıkça şişmenin azalmasına neden olmuştur.

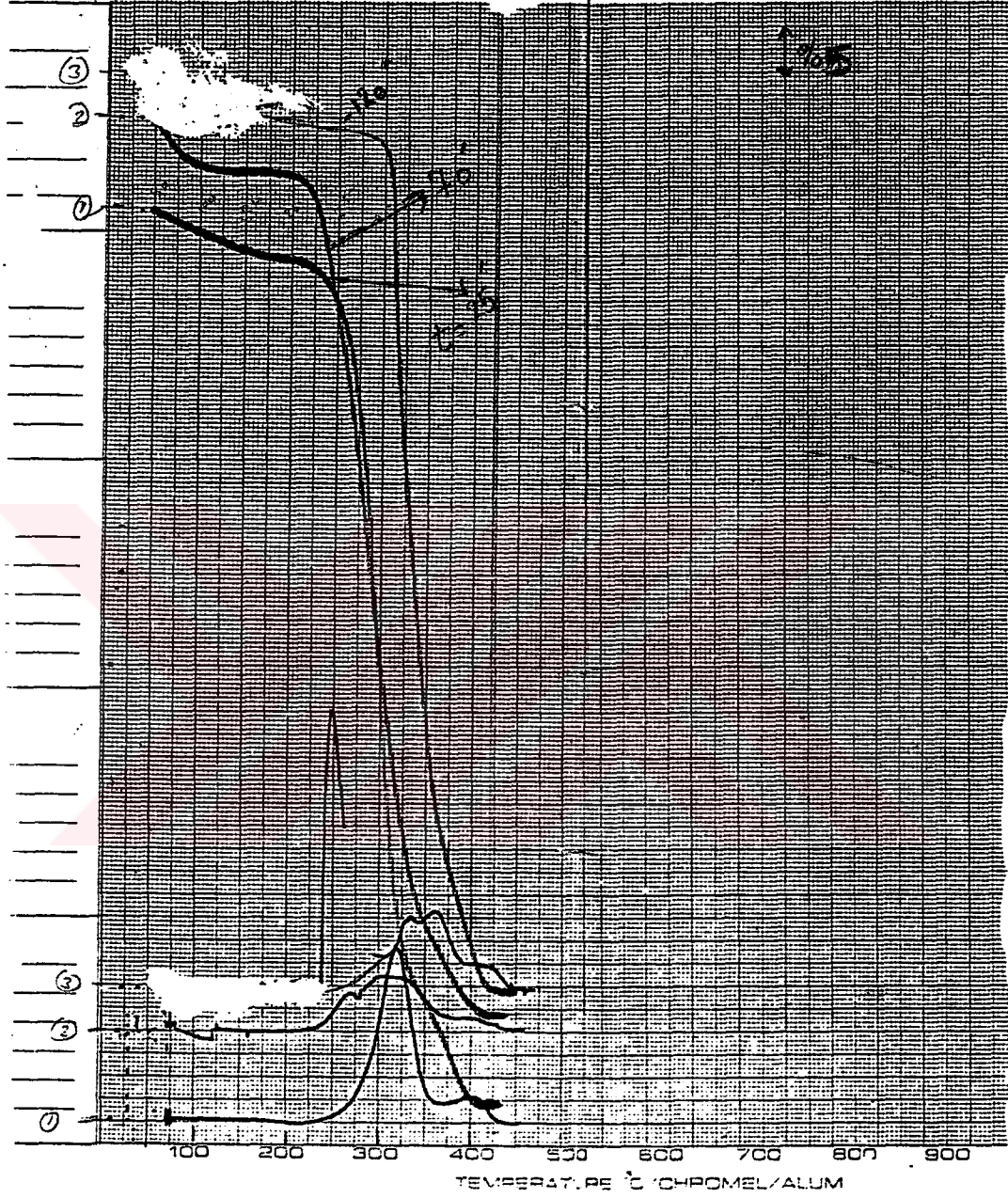


Şekil 5.25. Ağırıkça Şişme ve Jel Fraksiyonun Zamana karşı Değişimi

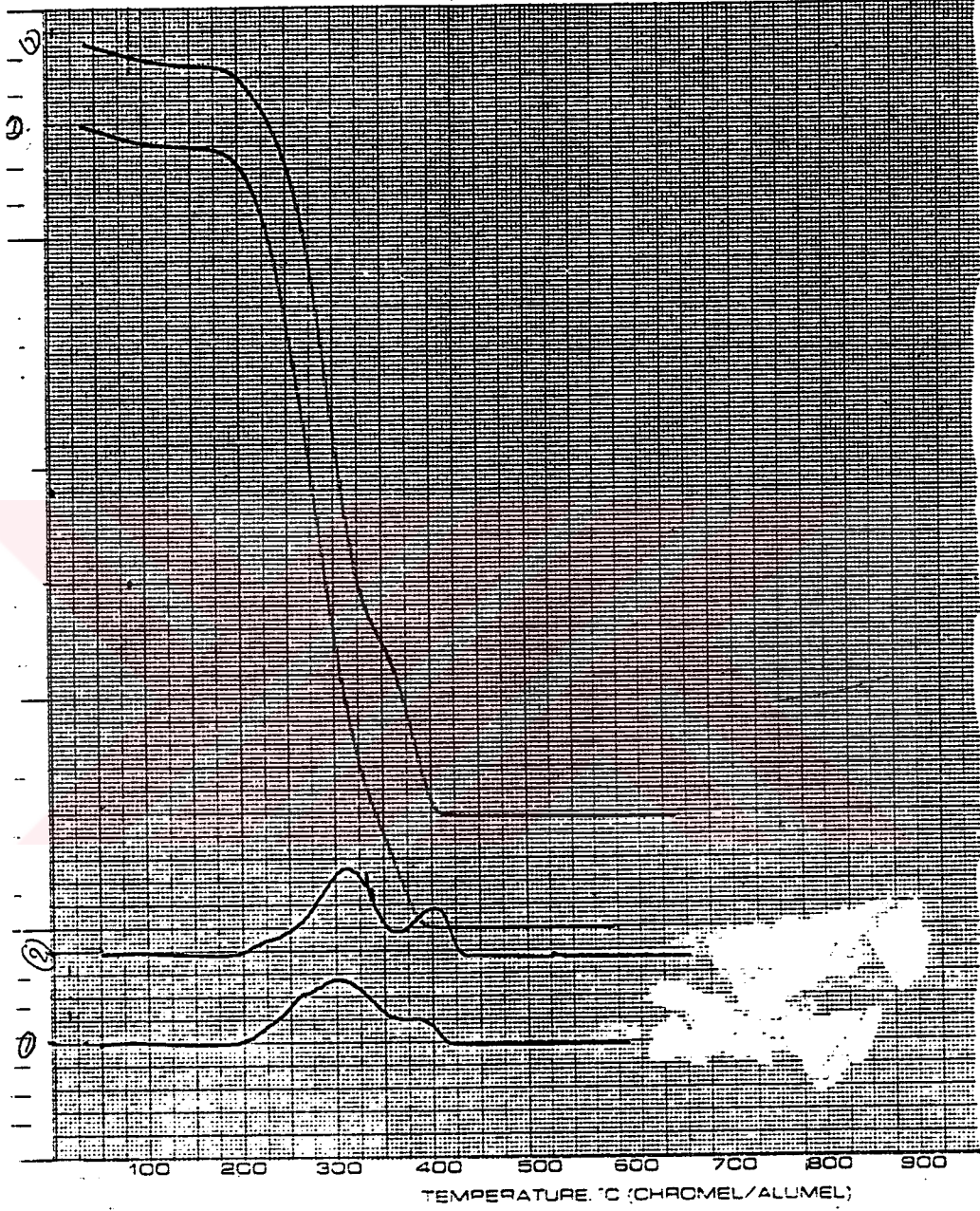
●: Şişme derecesi

○:Jel fraksiyonu

Şekil (5.27)'de % 25 mol, şekil (5.28) ise % 50 mol EGDM içeren ve tarama hızı 5°C/dakika olan MMA/EGDM monomer sisteminin T.G.A. termogramları verilmiştir. Her iki şekile de görüldüğü gibi reaksiyon süresinin artmasına paralel olarak örneklerin sıcaklığa karşı kütle kaybı daha düşük olmaktadır.



Şekil 5.27. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde %25 EGDM içeren örneklerin TGA eğrileri,



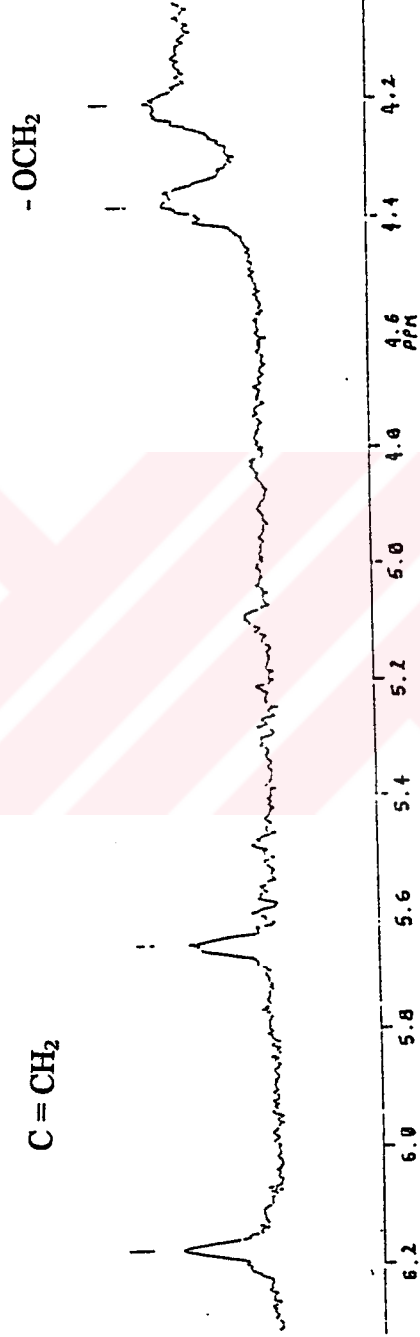
Şekil 5.28. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde %50 EGDM içeren örneklerin TGA eğrileri.

5.8. TARTIŞMALAR

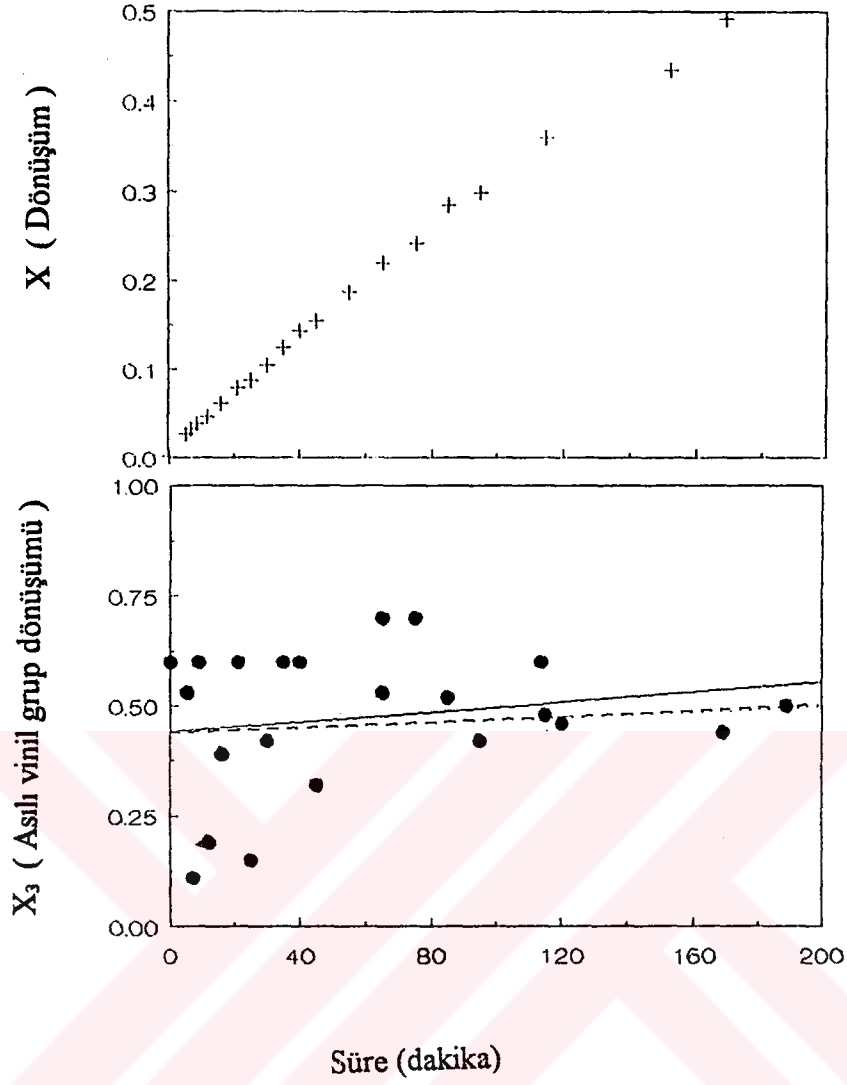
MMA/EGDM fotopolimerizasyon sistemi toluen çözeltilisinde gerçekleştirilmiştir. Bu sırada asılı vinil gruplarının yaklaşık % 30'u halka oluşum reaksiyonlarına harcanmıştır. Halkalardaki asılı vinil grupların fraksiyonu EGDM konsantrasyonundan bağımsızdır. Bununla birlikte artan EGDM konsantrasyonu polimer molekülündeki DVM birimlerinin sayısını arttırdığı için EGDM konsantrasyonunun artması, polimer zincirindeki halka sayısının artmasına ve daha kompakt primer partiküllerin oluşmasına neden olmuştur. Halka oluşum reaksiyonlarına bağlı olarak radikal merkezlerin ve asılı vinil gruplarının diğer polimer moleküllerin arasına girebilme imkanı halka oluşum reaksiyonlardan dolayı önemli ölçüde azalmıştır.

Sonuç olarak sonlanma ve çapraz bağlı reaksiyonların her ikisi segmental difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Polimerizasyon hızı ve primer moleküllerinin molekül ağırlığı ve polimerizasyon hızındaki değişimler EGDM miktarı ile difüzyon kontrollü sonlanma hız sabitlerinin azalmasına neden olmaktadır. Halka oluşum reaksiyonları birinci mertebe bir reaksiyon olduğundan dolayı polimer radikallerin sıfır dönüşümündeki sonlanma hız sabiti monomer karışımındaki EGDM miktarına bağlıdır.

Jel noktasının r_{32} ile gösterilen asılı vinil grupların ortalama reaktivitesine oldukça bağlı olmasından dolayı (5.11) ve (5.1-5.3) aralığında verilen denklemlerdeki kinetik modeller r_{32} değeri ile halka oluşum parametrelerinin bulunmasında kullanılmaktadır. Hesaplamalar moleküller arası reaksiyonlardan monomerik vinil ile kıyasla asılı vinil gruplarının ortalama reaktivitesinde 1-2 kat azalma olduğunu göstermiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda [124] asılı vinil gruplarının reaktivitesindeki keskin azalma jel noktasındaki gecikmenin başlıca sebebi olduğu gözlenmiştir.

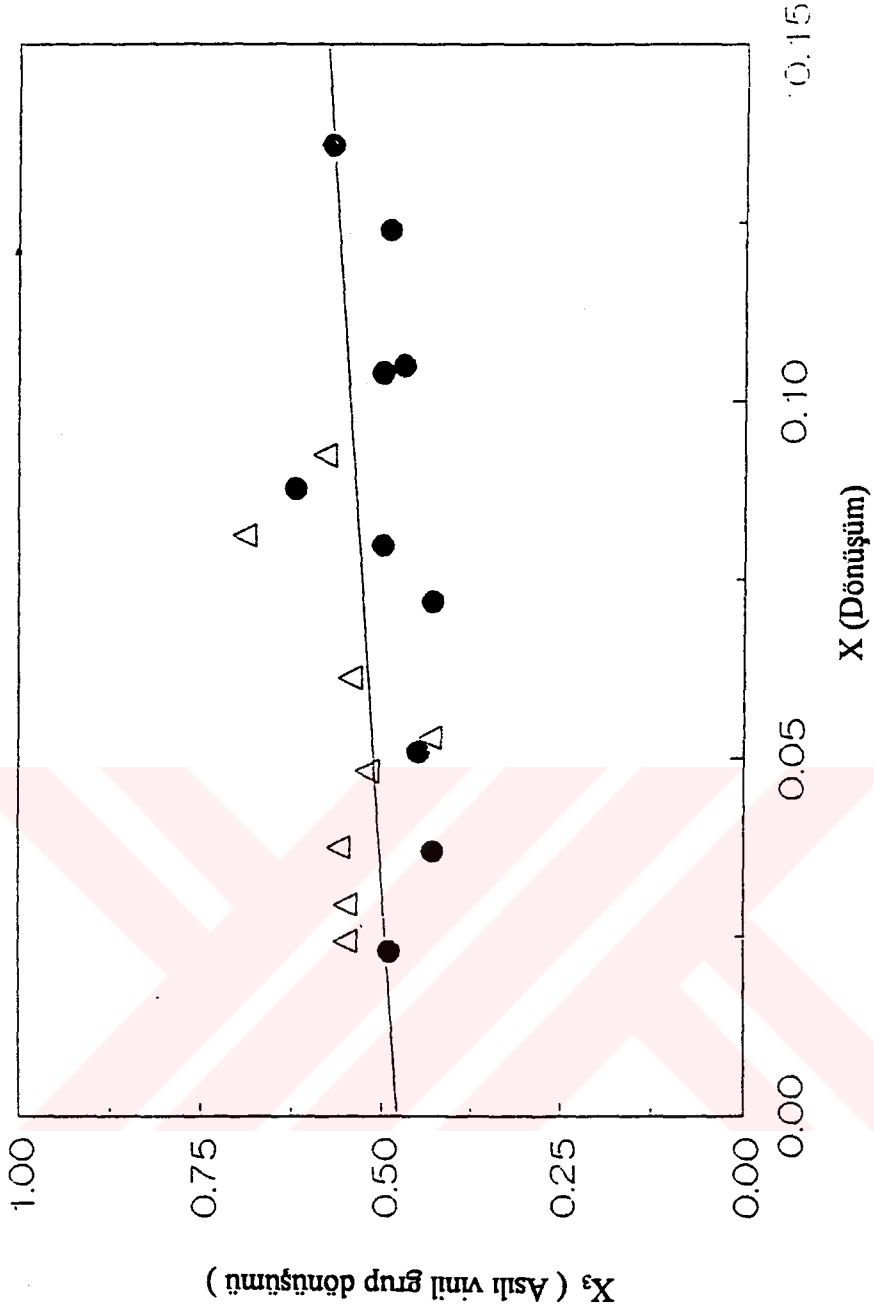


Şekil 5.29. MMA/EGDM kopolimer örneğinin $10^2 \cdot g_0 = 0.75$ hassasiyetinde ve (4-6.5 ppm bölgesindeki) ^1H NMR Spektrumu



Şekil 5.30. MMA/EGDM kopolimerizasyon sisteminde ^1H NMR yöntemi ile elde edilen asılı vinil grupların dönüşümünün P_p , monomer dönüşümü (X) ile değişim eğrisi.

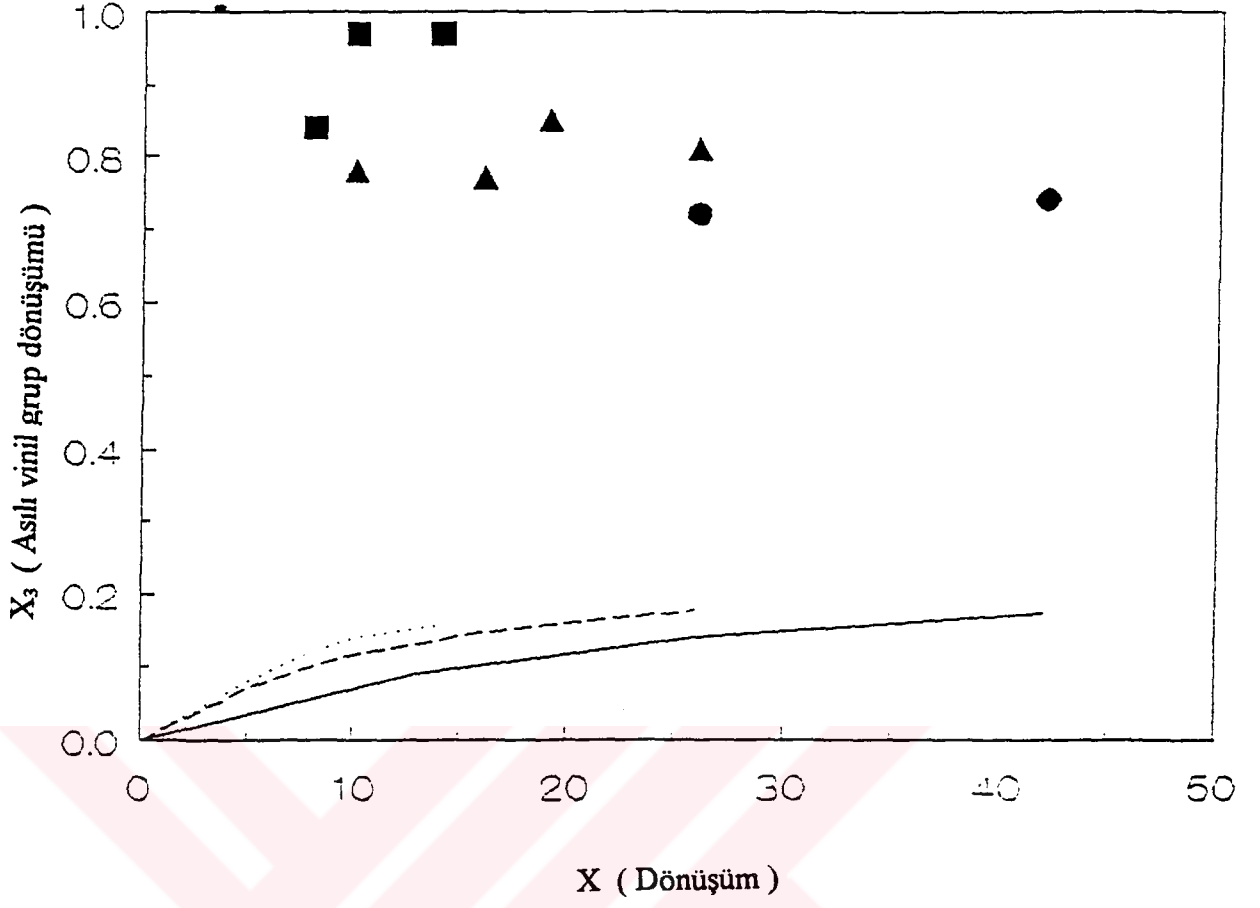
Bu nedenle literatürde gözlenen ve hesaplanan [124] jel noktaları arasındaki fark asılı vinil grupların reaktivitesinin azalmasından kaynaklanmaktadır. Jelleşme teorilerin aksine jelleşme noktası öncesi polimerlerin büyüklük dağılım eğrileri polimerizasyon ilerledikçe monomodelden bimodel dağılıma değişmektedir. Büyük alıkonma hacimlerine sahip olan pikin, ki bu pik küçük hidrodinamik hacimlere



Şekil 5.31. MMA/EGDM kopolimerizasyon sisteminde, bromat/bromid yöntemi ile elde edilen aslı vinil grupların dönüşümü X_3 monomer dönüşümü X ile değişim eğrisi.

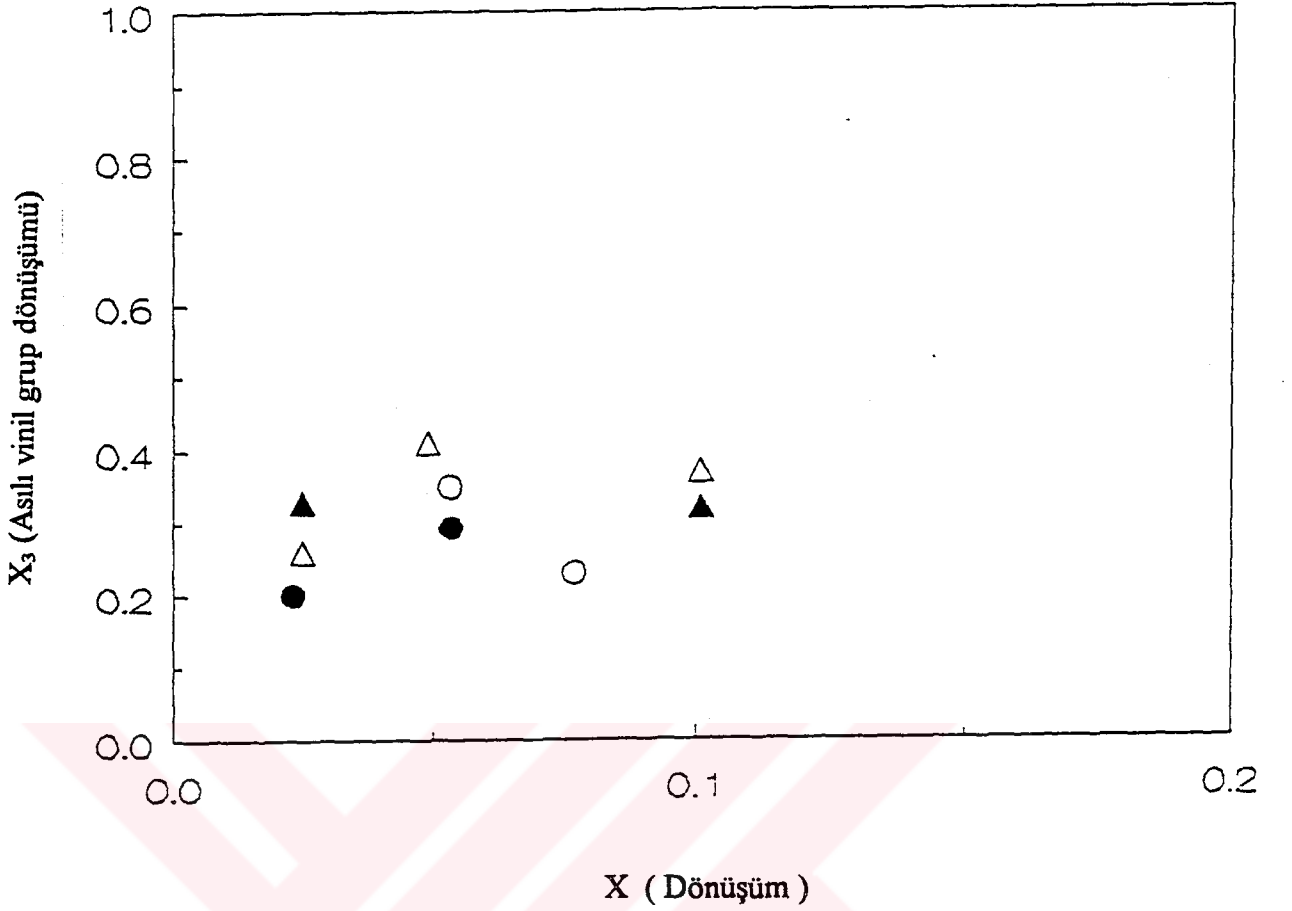
sahip olan polimerleri gösterir, pozisyonu ve şekli reaksiyon sırasında değişmeden kalır. Buna karşılık küçük alıkonma hacmine sahip olan ikinci pik polimerizasyonun jelleşme noktasına yaklaştıkça ortaya çıkar.

Bu bulgu kompakt primer partiküllerin jelleşme mekanizmasının koagülasyon tipi jelleşme olduğunu doğrular ve jelleşme öncesi polimerin molekül ağırlığı dağılımının şeklini gösterir. Sonlanma ve çapraz bağlanma reaksiyon hız sabitleri'nin reaksiyona giren moleküllerin yapılarına bağımlılıklarını içerecek şekilde modifiye etmekle büyüklük ve yapı bağımlı kinetik hesaplarının katıldığı görülmektedir.



Şekil 5.32. AAM/Bis kopolimerizasyon sisteminde asılı vinil gruplarının dönüşümünün (X_3), reaksiyon süresi ile değişimi. Bis mol %=2.6 (O) , 6.25 (Δ) ve 11.76 (□)

Bu çalışmada elde edilen deneysel veriler bir kinetik modelin içerisinde değerlendirilmiştir. Bu model kopolimerizasyon reaksiyonlarının tüm kinetik özelliklerini içermektedir. Jel noktası yakınında önemli bir role sahip olan ortalama alan teorisindeki hacim ve konsantrasyon değişimlerinin dikkate alınmaması bu kinetik teorilerinin kritik bölgeye kadar kullanılabilmesini sağlamaktadır.

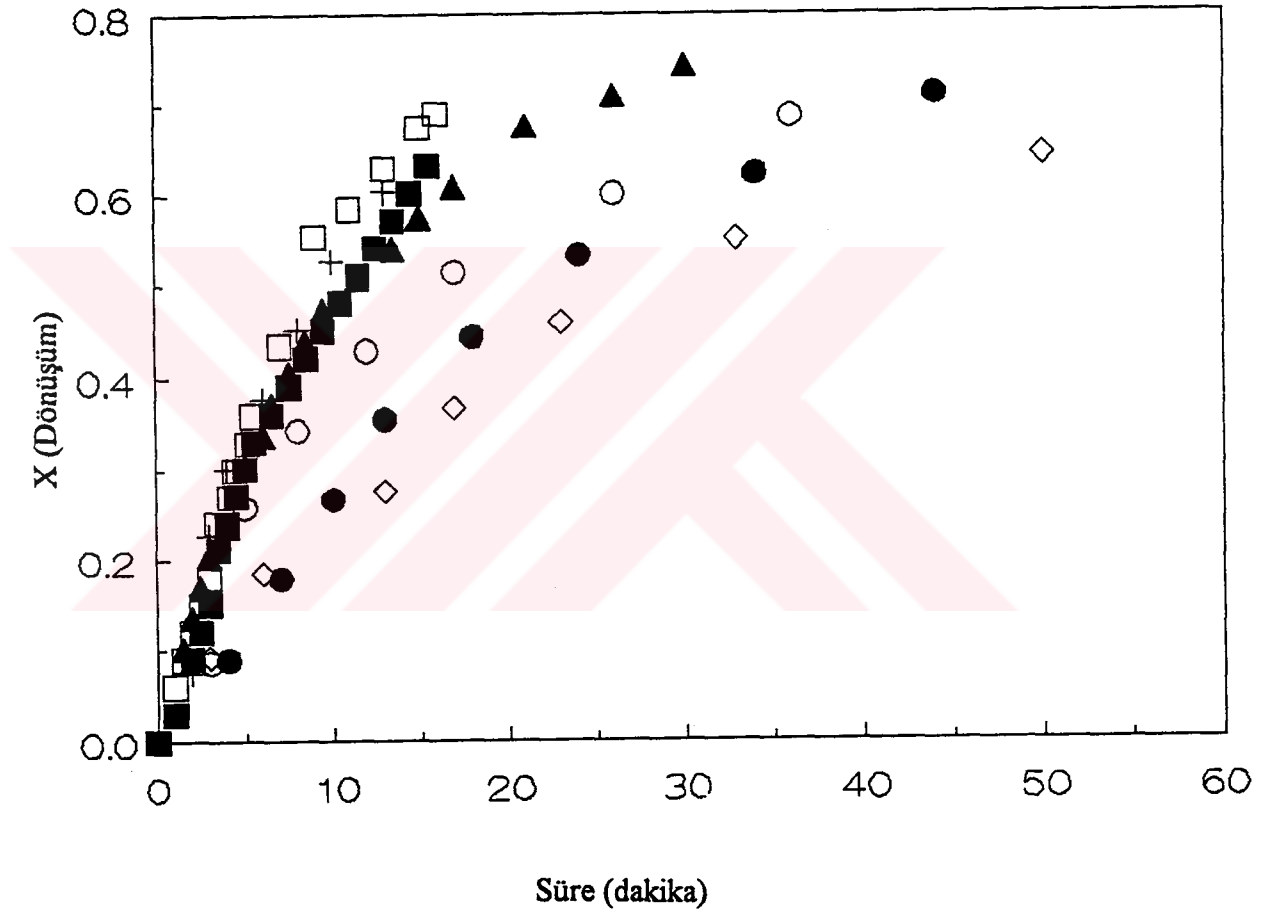


Şekil 5.33. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde aslı vinyl grupların (X_3), monomer dönüşümü (X) ile değişimi. Grafikte görülen boş semboller benzoin, dolu semboller ise benzoin metil eteri göstermektedir. EGDM %9.3 (O ●), %15.1 (▽▽)

ÇAPRAZ BAĞLI SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONUNDA TERMAL VE FOTOBAŞLATICILARIN GÖSTERDİĞİ KİNETİK DAVRANIŞLARIN KARŞILAŞTIRILMASI.

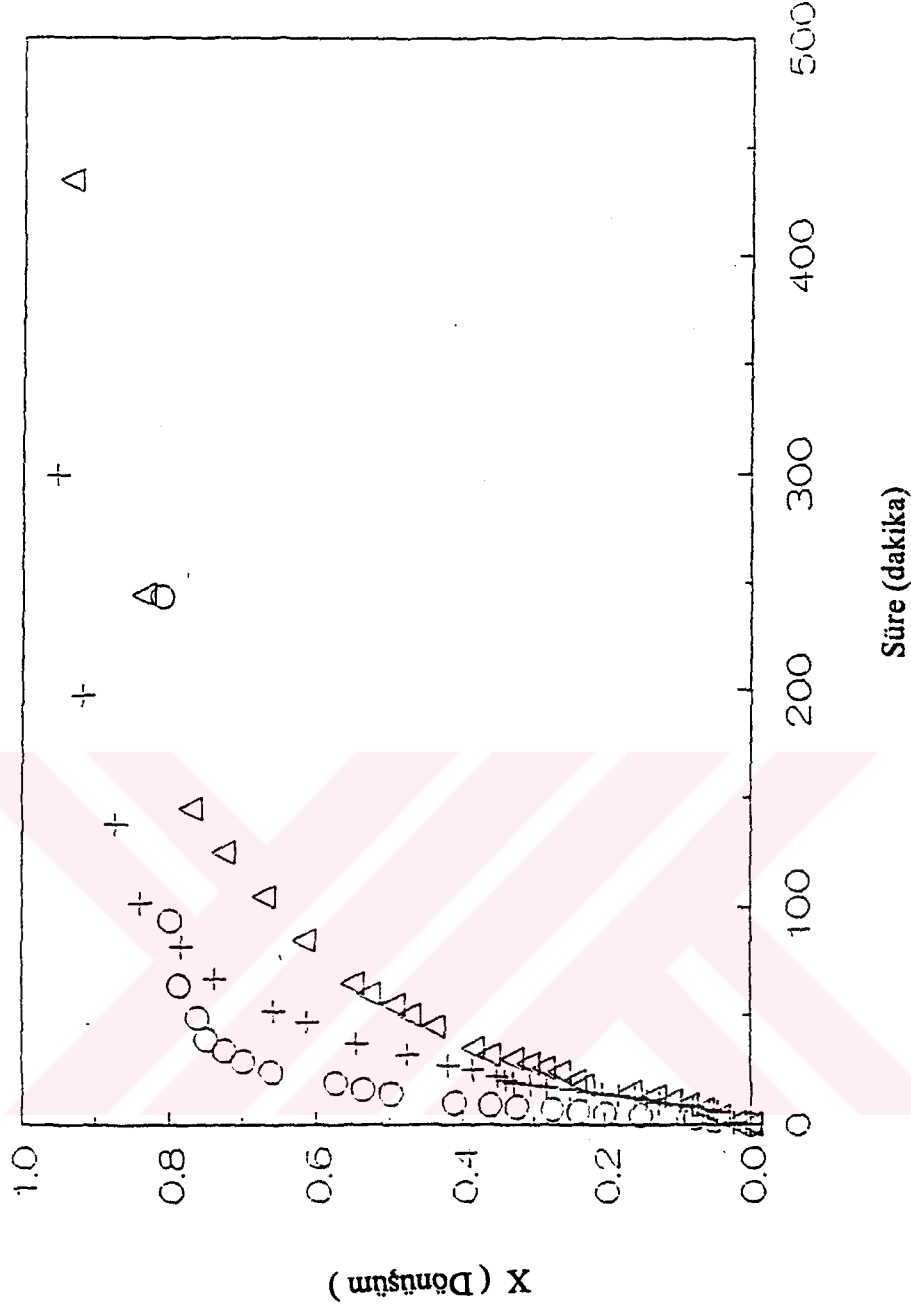
Polimer kimyasında değişik konuların incelenmesine ve birçok durumda doğru sonuç alınabilmesine karşın, serbest radikal polimerizasyonunda çeşitli monomer sistemlerinin araştırılması ve bazı parametrelerin tam değerlerinin bulunamaması araştırmaları o yöne doğru yönlendirmiştir. Bu konuların en önemlisi değişik monomer

sistemlerde halka oluşum reaksiyonlarıdır. Bunların başında MMA-EGDM, AAm-Bis Am sistemleri gelmektedir. Bir diğer önemli nokta ise bu reaksiyonların hız değişimleridir. Bu alışmada MMA/EGDM monomer sistemini çeşitli fotobaşlatıcıları da kullanarak çapraz bağlı serbest radikal fotopolimerizasyon yöntemi ile jel noktası öncesine kadar polimerleştirilmiştir. Asılı vinil grup dönüşümü veya başka bir deyişle



şekil 5.34. AAm/BAAm Serbest radikal kopolimerizasyondaki zamana karşı dönüşüm eğrileri.

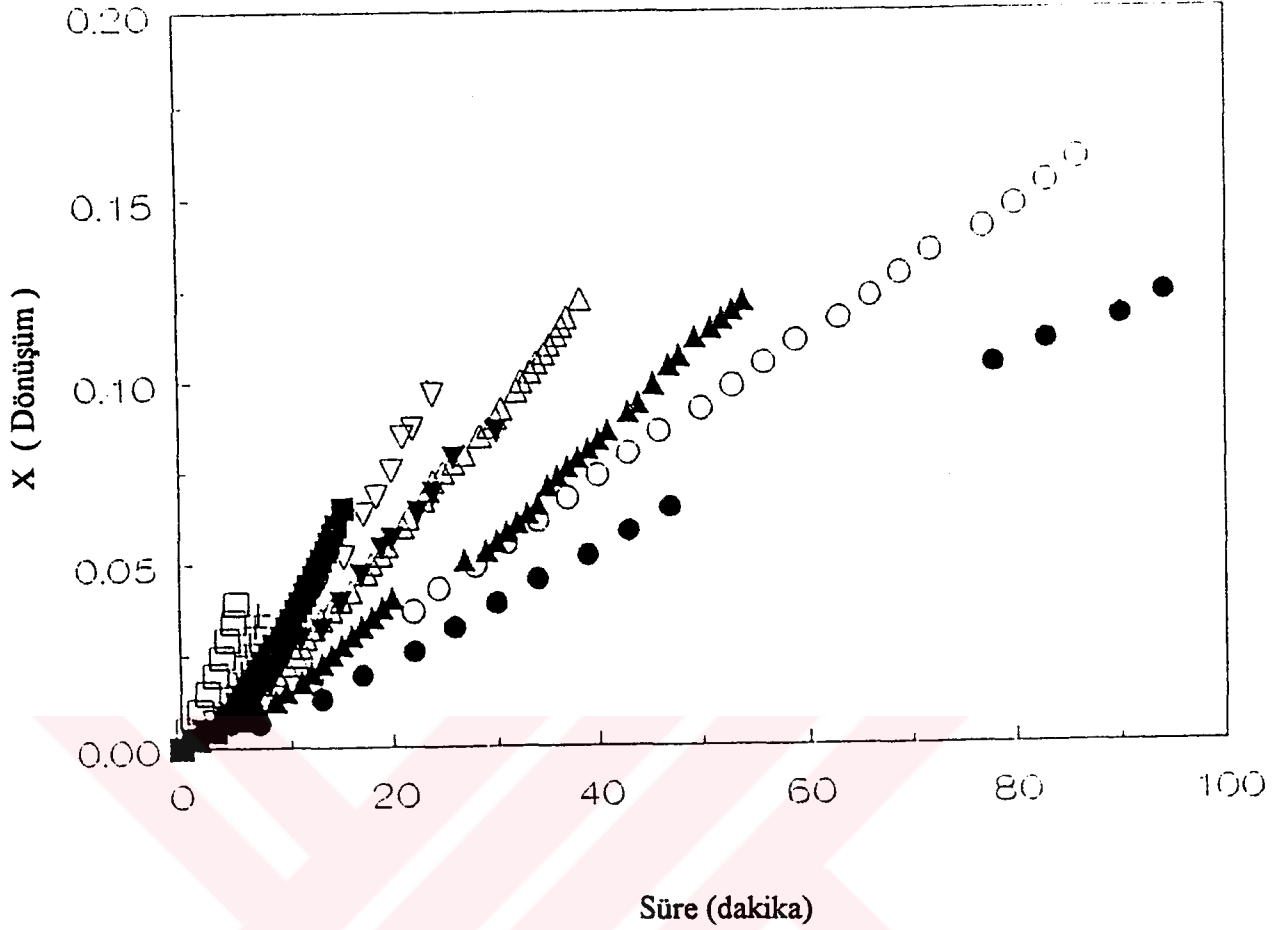
Bis = 0 (○); 2.6 (●); 3.85 (○); 5.06 (▲); 9.64 (+); 10.71 (■); and 11.76 mol% (□)



Şekil 5.35. AAM/Bis S.R. kopolimerizasyon sisteminde monomer dönüşümü (x), reaksiyon süresi ile değişim eğrileri $c=35$ g/l (toplam monomer konsantrasyonu), $4 \cdot 10^{-3}$ mol (Δ), 3.85 (O), 0(+)

halka oluşum reaksiyonları daha önce termal olarak polimerleştirilen MMA-EGDM ve AAm-Bis Am sistemleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil (5.20) ve (5.30) da görüldüğü gibi termal ve fotokimyasal yöntemlerle elde edilen bütün bu sistemlerde spektroskopik metodlar kullanılarak asılı vinil grup dönüşümü tam olarak tespit edilememiştir. Ancak analitik yöntemler ile (bromat/bromid) hassas sonuçlar elde edilebilmiştir

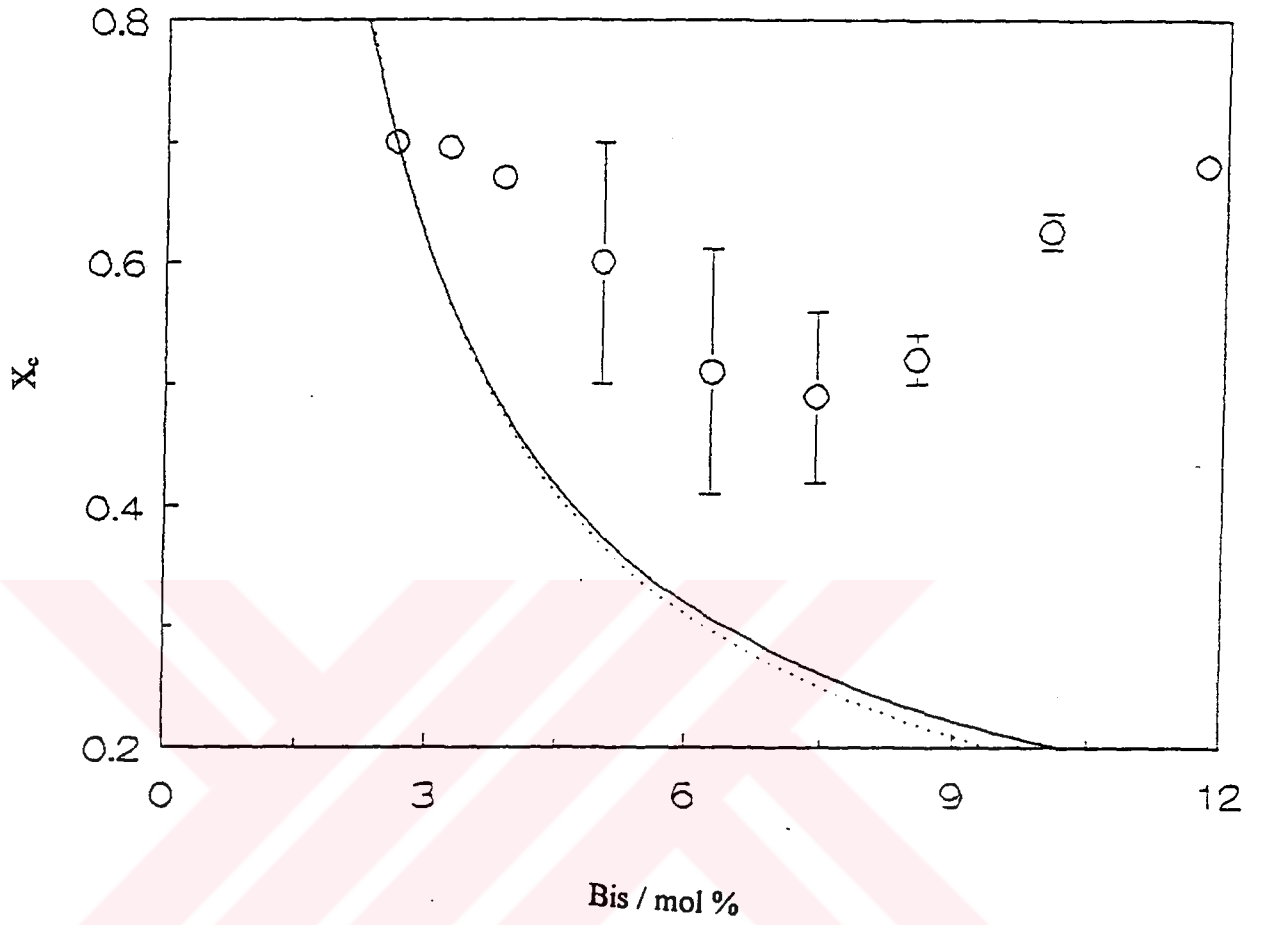
Şekil (5.31) de de görüldüğü gibi termal olarak polimerleştirilen MMA/EGDM sisteminde asılı vinil gruplarının % 50'si [112], şekil (5.32) de AAm/BisA sisteminde



Şekil 5.36. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde benzoin varlığında monomer dönüşümünün zamanla değişimi. EGDM mol %: 0 (●), 3.6 (○), 6.4 (▲), 9.3(△), 12.1 (▼), 14.1 (▽), 25 (■), 50 (□) ve 75(+)

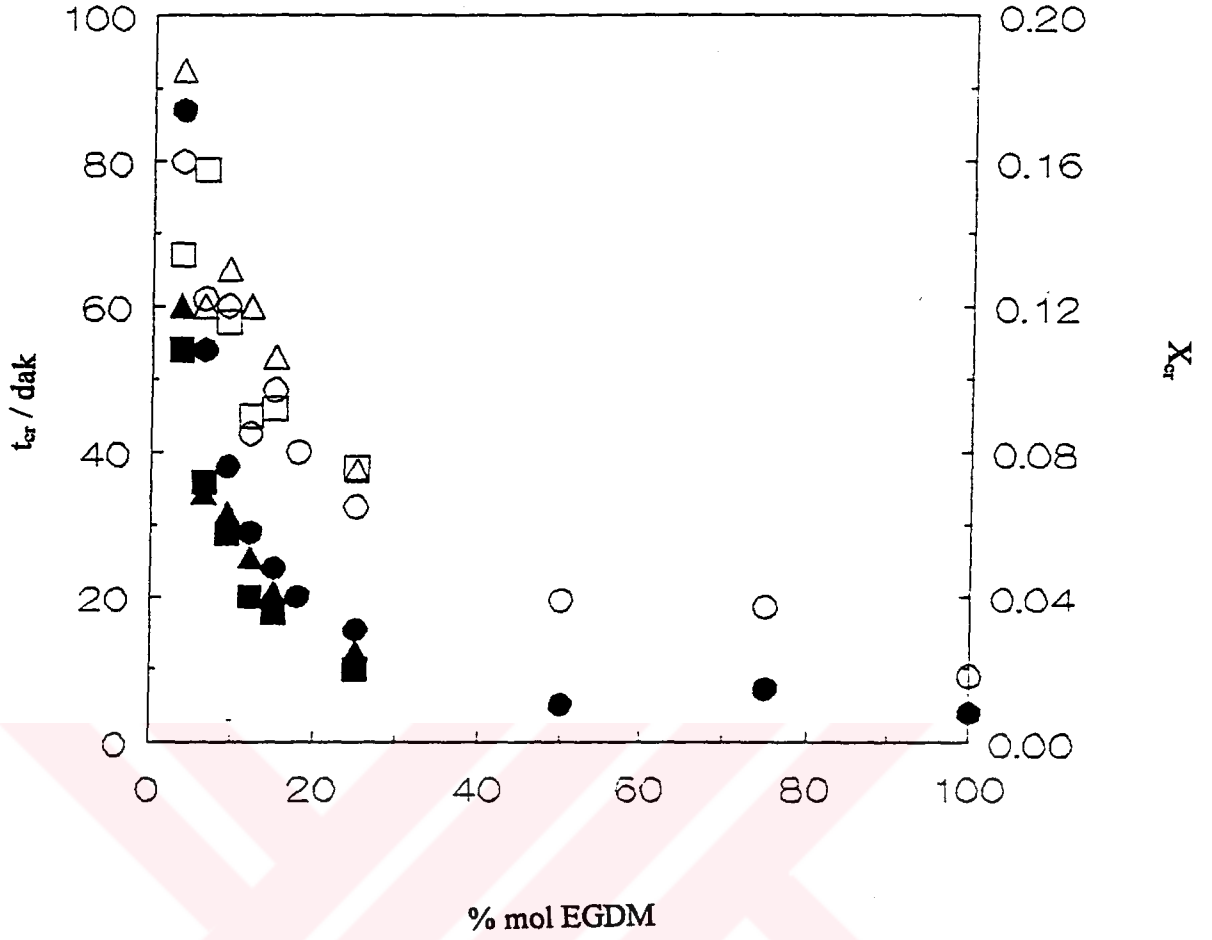
bu oran % 80 olarak halka oluşum reaksiyonlarına harcanmıştır [73]. Şekil (5.33) ise çeşitli fotobaşlatıcılarla polimerleştirilen MMA/EGDM sistemini göstermektedir. Buna göre asılı vinil grupların % 30'u halka oluşum reaksiyonlarına harcanmıştır.

Diğer yandan zamana karşı dönüşüm eğrilerine bakıldığında bütün sistemlerde aynı değişim görülmektedir. Düşük çapraz bağlayıcı monomer konsantrasyonunda reaksiyonun hızı, yüksek çapraz bağlayıcı monomer konsantrasyondan daha yavaş olduğu görülmektedir. Bu değişimler (Şekil 5.34), (5.35) ve (5.36)de gösterilmiştir. Bunun sebebi ortamın viskozitesinin düşük olması ve sterik engellerin az olmasıdır.



Şekil 5.37. AAM/Bis S.R. kopolimerizasyon sisteminde kritik dönüşümün (x_c) Bis konsantrasyonu ile değişim eğrisi.

Ele aldığımız tüm sistemlerde çapraz bağlayıcı monomer konsantrasyonuna karşı kritik dönüşüm, jel noktası ve reaksiyonların başlangıç hızları, önemli farklılıklar göstermektedir. (Şekil 5.37) ve (5.38) de MMA/EGDM ve AAm-BisAm sistemleri için kritik dönüşüm, çapraz bağlayıcı monomer konsantrasyonuna karşı incelenmiştir.



Şekil 5.38. MMA/EGDM fotopolimerizasyon sisteminde kritik dönüşümü (boş semboller) ve jelleşme noktasının (dolu semboller), EGDM ile değişim eğrisi.

AAm/Bis Am sisteminde önce bir azalma sonra da bir artma görülmektedir. Kritik dönüşüm % 7.5bis konsantrasyonunda olup birkaç kez tekrarlanmış ve hep aynı sonuçlar elde edilmiştir. Diğer taraftan MMA/EGDM sisteminde bütün çalışma boyunca kullanılan tüm fotobaşlatıcılar için EGDM konsantrasyonuna karşı kritik dönüşümler incelenmiş ve bütün fotobaşlatıcıların aynı noktadan geçmiş olduğu ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] KLOOSTER BOER, J.G. Adv. Polym. Sci. 84,1 (1988)
- [2] KLOOSTERBOER, J.G. and Lijten, G.F.C.M. in "Cross-Linked Polymers. Chemistry, Properties and Applications" (Eds. R.A. Dickies, S.S. Labana, R.S. Bauer) ACS Symp. Ser. 367 Ch. 28. (1988)
- [3] DECKER, C. ACTA, Polymer. 45, 333 (1994).
- [4] OKAY, O, Angew. Makromol. Chem. 153, 125 (1987).
- [5] WILSON, T.W.J. Appl. Polym. Sci. 40, 1195 (1990).
- [6] KLOOSTERBOER, J.G, Van de Hei, G.M.M. and Boots, H.M.J. Polymer Commun 25, 354
- [7] DECKER, C. and MOUS SA, K.J. Polym. Sci, Polym. Chem, Edn. 25, 739, (1987).
- [8] ZHU, S, TIAN, Y, HAMIELEC, A,E. and. EATON, D.R. polymer 31, 154 (1990).
- [9] ALLEN, P.E.M, BENNETT, D.J, HAGIAS S, HOUNSLOW, A.M., Ross, G.S. Simon G.P., WILLIAMS, D.R.G. and WILLIAMS and WILLIAMS, E.H.
- [10] FUNKE, W. CHIMIA, 22, 111, (1968).
- [11] STOREY, B.T.J. Polym, Sci. A3. 265, (1965).
- [12] KAST, H. and FUNKE, W, Makromol. Chem. 180, 1335, (1979).
- [13] FLORY, P.J.J. Am. Chem. SOC. 63, 3083 (1941)

- [14] OKAY, O, KURZ. M. Lutz, K, and Funke, W, *Macromolecules* 28, 2728, (1995).
- [15] STAUDINGER H. , W. Hever, *Chem, Ber*, 67, 1164 (1934).
- [16] TANAKA T. , *Phys. Rev. Lett*, 40, 820 (1978) Y.Q. ZHANG, T. TANAKA, M. SHIBAYAMA *Nature* 360, 142 (1992).
- [17] FLORY P. J. , *J.Am, Chem-Soc.* 63, 3083 (1941)
- [18] MIKOS A.G. , TAKOUDIS C. G. , PEPPAS N. A. , *Macromolecules* 19, 2174 (1986).
- [19] FLORY P. J. , "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press. Ithaca, NY, 1953, Chapter 9.
- [20] OKAY O., *J. Appl. Poly SCI*, 32, 5533 (1986)
- [21] *Modern Plastics Encyclopedia*, MCGraw Hill Publication Corp, New York (1979).
- [22] WALLING, C.J. *Am. Chem. soc.* 1945, 67, 44.
- [23] COWIE, J.M., *Polymers. Chemistry and Physics of Modern Materials*, Int. Textbook Co (1973).
- [24] Kaynak 1211, S, 51.
- [25] NOYES, R.M. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, V.2, Wiley, N.Y.S. 796 (1965)
- [26] AKAR, A, *Polimer Kimyasına Giriş*, I.T.Ü.K.F. Matbaası, İst (1982).
- [27] BEVIGION, J.C. MELVILLE, H.W. Taylor, R.P., *J. Poly, SCI.*, 12, 449 (1954): 14, 463 (1954).
- [28] MARVEL, C. J. , WOOL FORD, R. G. J. , *Am Chem*

- [29] KHARASCH, M.S., Schwartz, D., Nudenberg, W., *J. org. Chem.*, 18, 337 (1953).
- [30] DANTON, F.S., James, D.G.L., trans. *Faraday soc.*, 54, 649 (1959) Bates, H.G.C. *URI, N.J. Am. Chem. Soc.* 75, 2754 (1953).
- [31] TRONTON - DICKENSON, A.F., *Quart. Reviews*, 7, 198 (1953)
- [32] MOCHEL, W.E., CRANDALL, J.L., Peterson, J.H., *J. Am. Chem. Soc.* 77, 494 (1955).
- [33] CHINMAYANANDAM, B.R., MELVILLE, H.W., *Trans. Faraday Soc.*, 50, 73 (1954).
- [34] ODIAN, G., *Principles of polymerization*, Wiley, N.Y., S. 242 (1981).
- [35] BAYSAL, B., *Polimer Kimyası, Çağlayan Bas.*, s. 100 (1981).
- [36] CALDWELL, R.G., IHRING, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2878 (1962).
- [37] BURROWS, E.T., *J. Appl. Chem.*, 5, 379 (1955); Kurland, J.J., *J. Poly. Sci. Poly. Chem. Ed.* 18, 1139 (1980).
- [38] KOENIG, T., FISHER, H., "Cage Effect" Chap. 4 in "Free Radicals", Vol. I, KOCHI, J. Ed. Wiley, N.Y. (1973).
- [39] MAYBOD, H., GEORGE, M.H., *J. Poly. Sci. Poly. Letters Ed.* 15, 693 (1977).
- [40] GEORGE, M.H., GHOSH, A., *J. Poly. Sci. Poly. Chem. Ed.* 16 981 (1978).
- [41] NATSUD, K., NELB, G.W., NELB, R.G. STOCKMAYER W.H., *Macromolecules.* 10, 654 (1977)
- [42] BILLINGHAM, N.C., CHAPMAN, A.J., JENKINS, A.D., *J. Poly. Sci. Poly. Chem. Ed.*, 18, 827 (1980).
- [43] DASS, N.N., GEORGE, M.H., *Eur. Poly. J.*, 6, 879 (1970).
- [44] NIGENDA, S.E., CABALLERO, D., OGAWA, T., *Makromol Chem.*, 178, 2989 (1977).

- [45] UEMURA, H., TANINAKA, T., MINOURA, Y., J. Poly. SCI. Poly. Letters Ed., 15, 493 (1977).
- [46] BAILEY, D., TIRRELL, D., VOGL, O., J. Poly. SCI. Poly. Chem Ed., 14, 2725 (1976).
- [47] FERINGTON, T.E., TOBOLOSKY, A.V., J. Am. Chem. SOC, 77, 4510 (1955); 80, 3215 (1958).
- [48] EASTMOND, G.C., Chain Transfer, Inhibition and Retardation, chap. 2 in "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 14 A, BAMFORD, C.H. TIPPERS, C.F.H. Eds., American Elsevier, N.Y. (1976).
- [49] SCHULZ, G.V., Chem. Ber., 80, 232 (1974).
- [50] TABATA, Y., ISHIGURE, K., OSHIMA, K., SOBUE, H., J. Poly. SCI., A₂, 2445 (1964).
- [51] SATO, T., ABE, M., OTSU, T., Makromol. Chem. 178 1267 (1977).
- [52] STICLER, M., MEYERHOFF, G, Makromol. Chem. 179 2729 (1978); 181, 131 (1980).
- [53] MAYO, FOR., J.Am. Chem. Soc., 75, 6136 (1953).
- [54] BURNET, G.M., LOAN, L.D., Trans. Faraday Soc. 51, 214 (1955).
- [55] GRAHAM, W.D., GREEN, J.G. PRYOR, W.A. J. Org. Chem., 44, 907 (1979).
- [56] BARR, N.J., BENGOUGH, W.I. BEVERIDGE, G, PARK, G.R. Eur, Poly. J., 14, 245 (1978).
- [57] OLAJ, O.F. KAUFMAN, H.F., BREITENBACH. J.W. Makromol Chem., 178, 2707 (1977); 177, 3065 (1976); KAUFMAN, H.F. Makromol. Chem 180, 2649; 2665; 2681 (1979).
- [58] EBDON, J.R. "Thermal Polymerization of Styrene-A Critical Review", Br. Poly. J. 3 9 (1971)
- [59] RUSSEL, K.E, TOBOLSKY, A.V., J. Am. Chem. Soc. 75, 5052 (1953).
- [60] ZIMM, B.H. BRAGG, J.K., J. Poly, SCI. 9. 476 (1952).

- [61] HUTCHINSON, J, and LEDWITH, A.. Mechanisms and Relative Efficiencies in Radical Polymerization Photoinitiated by Benzoin Methyl ether and benzyl, Adv. Polym. SCI 14, 50 (1974).
- [62] COHEN, S.G. and BAUMGARTEN, R,J, Photoreduction of Benzophenone by Amins. Photochemical Oxidative Deamination, J. Amer, Chem. Soc. 87, 2996 (1965).
- [63] COHEN, S, G., PAROLA, A. And PARSONS, G.H, Photoreduction by Amines, Chem, Revs, 73, 141 (1973).
- [64] LECHTKEN P. , BUETHE I. , HESSE A. , Dos, 2830927 (1980); assigned to BASF AG, C. A. 93, 468234 (1980).
- [65] HEINE H. , ROSENKRANZ H. , RUDOLPH H. , Dos 3023486 (1980); assigned to BASF AG
- [66] HESSE A. , LECHTKEN P. , NICOLAUS W. , SCHOLZ D. , Dos 2909993 (1980); assigned to BASF AG.
- [67] JACOBI M. , HENNE A. , Radcure 83. Technical Paper Nr. F83-256. Lawsanne (1983).
- [68] JACOBI M. , HENNE A. , BÖTTCHER A. , Polym. Paint Colour J. 175. 636 (1986).
- [69] RUTSCH W. , DIETLIKER K. , D. LEPPARD. , KOEHLER M. , L. MISER. , KOLCZAK U. , G. Rist, Proc. Int, Conf. Org. Coat. Sci. Technol, 20 th 467 (1994).
- [70] FUNKE, W, J. Poym. SCI (C) 1967, 16, 1497.
- [71] ÖNEN AYŞEN and YAĞCI YUSUF Bifunctional Initiators: Synthesis, Characterization, and Initiator Properties of Azobenzoin Initiators, J. MACROMOL, Sci, CHEM, A 27 (6) pp. 743-753 (1990).
- [72] NAGHASH, HJ. OKAY. O. and YILDIRIM, H. Gel Formation in Free-Radical Crosslinking Copolymerization J. of Applied Polym. Sci. V. 56, 477-483 (1995).
- [73] NAGHASH, HJ. and OKAY O. Formation and Structure of Polyacrylamide Gels, J. of. Applied. Polym. Sci. V. 60, 971-979 (1996).

- [74] OKAY. O. NAGHASH. HJ. and CAPEK. I. Free-radical Crosslinking Copolymerization: effect of Cyclization on diffusion-Controlled termination at low conversion polymer, V. 36. N. 12 (1995).
- [75] OKAY. O. and NAGHASH. HJ. Pendant vinyl group reactivity during the free- radical Copolymerization of methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate, Polymer Bulletin, 33, 665-672 (1994).
- [76] OKAY. O, NAGHASH. HJ, and PEKCAN Ö. Critical Properties for gelation in free-radical Crosslinking Copolymerization macromol Theory simul. 4, 967- 981 (1995).
- [77] OKAY, O, Formation and Structural Characteristics of Loosely Cross-linked Styrene-divinylbenzene networks. Makromol. Chem 189, 2201-2217 (1988).
- [78] OKAY, O, Kinetic modelling of network formation and properties in free-radical Crosslinking Copolymerization Polymer, V. 35. N.4 (1994).
- [79] OKAY, O. Gel Properties in free radical Crosslinkg Copolymerization: A kinetik approach Macromol. Theory Simul, 3. 417-426 (1994'.
- [80] STARKWEATHER H.W. , and TAYLOR. G.B. , J. Am. Chem. Soc. 52. 4708- 4714 (1930).
- [81] HATCHARD C.G. , and PARKER. C.A. , Proc. Roy. Soc. A., 235, 518 (1956).
- [82] CLAVERT. J.G. , and PITTS N. J. , J.r. Photochemistry, Wiley, New York (1966).
- [83] HELLER H.G. , Chemistry and Industry, 193-196, March 1978, British Patent 7/1464603, U.S.A. Patent 9/719,254.
- [84] HELLER H.G. , and Langan J.R. , J.C.S. Perkin I. 341. (1981).
- [85] LUSKIN, L.S. in Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, (Eds F. D. Snell and C. L. Hilton), John Wiley, New York, 1967 Vol. 4. p. 190.
- [86] FLORY, P.J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca NY, (1953).
- [87] STOCKMAYER, W.H.J. Chem. Phys. 11, 45, (1943).
- [88] STOCKMAYER, W.H. J. Chem. Phys. 12. 125 (1944).

- [89] GORDON, M. Proc. R. Soc. London, Ser. A. 268, 240 (1962).
- [90] MACOSKO, C.W. and MILLER, D.R. *Macromolecules*, 9, 199, (1976).
- [91] MILLER, D.R. and MACOSKO, C.W, *Macromolecules* 9, 206, (1976).
- [92] DOTSON, N.A. *Macromolecules*, 25, 308, (1992).
- [93] ASO, C,J. *Polym. Sci.* 39, 475 (1959).
- [94] DUSEK, K. in "Developments in Polymerization-3", (ED. R. N. HAWARD), Applied Science, London, P. 143 (1982).
- [95] FUKUDA, T; MA, Y-D, INAGAKI, H. *Macromolecules*, 18, 17 (1985).
- [96] MIKOS, A.G, TAKOUDIS, C.G, PEPPAS, N.A, *Macromolecules* 19, 2174, (1986).
- [97] LANDIN, D,T. MACOSKO, C.W. *Macromolecules*, 21, 846, (1988).
- [98] TOBITA, H. and HAMIELEC, A.E. *Makromol. Chem. Macromol Symp.* 20/21, 501 (1988).
- [99] TOBITA, H. and HAMIELEC, A.E *Macromolecules*, 22, 3098, (1989).
- [100] TOBITA, H, and HAMIELEC, A.E. *Makromol. Chem, Macromol, Symp.* 36/36, 193, (1990).
- [101] OKAY, O. *Polymer*, 35, 2613 (1994).
- [103] OKAY, O. *Macromol, Theory Simul.* 3. 417 (1994).
- [104] BROADBENT, S.R and, HAMMERSLEY, J.M. *Proc. Camb. Philos.. Soc.* 53, 629 (1957).
- [105] STAUFFER, D, CONIGLIO, A. and ADAM, M, *Adv. Polym. Sci.* 44, 103 (1982).
- [106] BANSIL, R., HERRMANN, H.J. and STAUFFER, D. *Macromolecules*, 17, 998, (1984).
- [107] HOLT, T. and SIMPSON, W. *roc. Roy. Soc. (London)*, A238, 154 (1956).

- [108] SKEIST, I, J. Am. Chem Soc. 68, 1781 (1946).
- [109] ODIAN, G. Principles of Polymerization. McGraw-Hill. NY, Ch.6 (1981).
- [110] ANSETH, K. S. , WANG, C. M, and BOWMAN, C.N. Macromolecules, 27, 650, (1994).
- [111] ANSETH, K.S. KLINE, WALKER L. M. , ANDERSON T. A. , K. J, and BOWMAN, C. N. Macromolecules, 28, 2491, (1995).
- [112] DUSEK. K. GALINA. H. and MIKES, J. Polym. Bull. (Berlin).
- [113] HIID, G. amd. OKASHA, R, MAKROMOL. Chem. 1985, 186, 93, 389.
- [114] DIETLIKER, K. Chemistry and Technology of M.V. to EB formulation for Coatings Inks, and Paints, SITA Technology Ltd, London. P. 118 (1991).
- [115] WHITNEY, R.S. and BURCHARD, W. Makromol. Chem. 181. 869 (1980).
- [116] ANSETH, K. and BOWMAN, C.N. Chem. Engn. Sci 49, 2207 (1994).
- [117] KLOOSTERBOER, J.G. LIJTEN. G.F. C.M. and. GREIDANUS, F.J. A.M.
- [118] HAMIELEC LI. W. , A. E. and CROWE. C.M. Polymer 1989, 30. 1513. 1518.
- [119] SOPER, B, HAWARD, R.N. and WHITE. E.F.T. J. Polym. SCI. A-1. 10, 2545, (1972).
- [120] SHINDO, Y, SUGIMURA, T, HORIE, K. and MITA, I. Eur. Polym. J. 22, 859 (1986)
- [121] HILD. G., OKASHA, R, and PEMPP. P. Makromol Chem. 1985, 186. 407.
- [121] SCHAH, A.C. HOLDAWAY, I, PARSONS, I.W., and HAWARD, R.N. Polym. 19, 1067 (1978).
- [122] GALINA, H. and RUPICZ, K. Polymer. Bull. 3. 473. (1980).
- [123] FLORY, P.J.J. Am. Chem. Soc. 63, 3091 (1941).
- [124] ARZAMENDI, G, and ASUA, J. M. Macromolecules 28, 7479 (1995).

ÖZGEÇMİŞ

1958 yılında İran'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İsfahan'da tamamladı. 1984 yılında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1989 yılında mezun oldu. 2 yıl kimya endüstrisinde çalıştı. 1991 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başlayıp, 1993 yılında tamamladı. Aynı dönemde Tubitak Marmara Araştırma Merkezi temel bilimler Enstitüsünün Polimer Projesinde araştırmacı olarak çalışmaya başladı. Halen Tubitak M.A.M.'de araştırmacı olarak çalışmaktadır. Uluslararası dergilerde yayınlanmış 7 makalesi vardır. Farsça, İngilizce ve Türkçe bilmektedir.

T.C. YATIRIM MENKUL DEĞERLER A.Ş.
SİRKÜLERİ