

**METİL METAKRİLATIN YÜK TRANSFER KOMPLEKSLERİ
VARLIĞINDA SERBEST RADİKAL FOTOPOLİMERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Sare Esra EMİROĞLU

(509960030011)

100643

100643

TC MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI
YÜKSEK ÖĞRETİM GENEL MÜDÜRLÜĞÜ
İSTANBUL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 31 Mayıs 1999

Tezin Savunulduğu Tarih: 18 Haziran 1999

Tez Danışmanları: Prof. Dr. Gürkan HIZAL

Prof. Dr. Yusuf YAĞCI

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ümit TUNCA (İ.T.Ü.)

Prof. Dr. Tuncer ERCİYES (İ.T.Ü.)

[Handwritten signatures of Prof. Dr. Gürkan HIZAL, Prof. Dr. Yusuf YAĞCI, Prof. Dr. Ümit TUNCA, and Prof. Dr. Tuncer ERCİYES]

HAZİRAN 1999

ÖNSÖZ

Bu lisansüstü çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde, Kimya Ana Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Tez danışmanlığımı üstlenen Prof.Dr.Gürkan HIZAL ve Prof.Dr.Yusuf YAĞCI'ya çalışmam süresince gösterdikleri yakın ilgi ve destekten dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen Doç.Dr.Metin Hayri ACAR'a, Doç.Dr.Ayşen ÖNEN'e, Y.Kimyager Yeşim HEPUZER ve Y.Kimya Mühendisi Ayşegül BAŞKAN DÜZ'e teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca gerek maddi gerekse manevi desteklerini her zaman yanımda hissederek bu günlere gelmemi sağlayan anneme, babama ve ablalarımın tüm sevgi ve saygılarımla teşekkür ediyorum.

Mayıs, 1999

Sare Esra EMİROĞLU

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	xi
1.GİRİŞ	1
2.TEORİK BİLGİLER	2
2.1 Polimerizasyon Türleri	2
2.1.1 Aşamalı Polimerizasyon	2
2.1.2 Katılma Polimerizasyonu	3
2.1.2.1 Anyonik Polimerizasyon	4
2.1.2.2 Katyonik Polimerizasyon	5
2.1.2.3 Serbest Radikal Polimerizasyonu	6
2.2 Fotokimya	7
2.2.1 Fotopolimerizasyon	7
2.2.2 Fotokimyasal Yolla Serbest Radikal Oluşum Yöntemleri	8
2.2.2.1 Monomerlerin Doğrudan Aydınlatılması ile Radikal Oluşumu	8
2.2.2.2 Fotobaşlatıcıların Kullanımı	8
2.2.2.3 İyonik Başlatıcı Sistemler	15
2.2.3 Piridinyum Tuzları	18
2.2.3.1 Doğrudan Polimerizasyon	18
2.2.3.2 Dolaylı Polimerizasyon	19
2.2.4 Yük Transfer Bileşikleri	21
3.DENEYSEL KISIM	23
3.1 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
3.1.1 Monomerler	23
3.1.2 Başlatıcılar	23
3.1.3 Çözücüler	24
3.2 Kullanılan Aletler	24
3.3 Polimerleştirme Yöntemi	25
4.SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR	26
KAYNAKLAR	33
ÖZGEÇMİŞ	35

KISALTMALAR

ECP	: <i>N</i> -etoksi- <i>p</i> -siyano piridinyum hekzaflorofosfat
EMP	: <i>N</i> -etoksi-2-metil piridinyum hekzaflorofosfat
TMB	: 1,2,4-trimetoksi benzen
HMB	: Hekza metil benzen
λ	: Dalga boyu
R_p	: Polimerizasyon hızı
[M]	: Monomer konsantrasyonu
MMA	: Metil metakrilat
AN	: Akrilo nitril
EGDM	: Etilen glikol dimetakrilat
M_n	: Sayıca ortalama moleköl ağırlığı



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 4.1 Çeşitli monomerlerin CT kompleksleri kullanılarak fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu.....	28
Tablo 4.2 Monomer konsantrasyonunun polimerizasyona etkisi.....	29
Tablo 4.3 [ECP]'nin polimerizasyona etkisi,.....	31



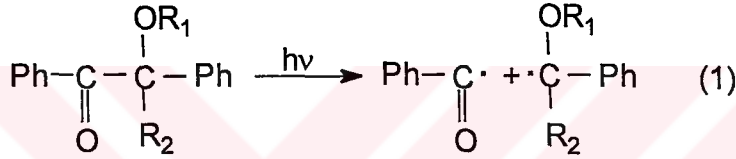
ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 4.1 ECP, TMB, ECP-TMB absorpsiyon spektrumları.....	27
Şekil 4.2 EMP, HMB, EMP-HMB absorpsiyon spektrumları.....	27
Şekil 4.3 Monomer konsantrasyonunun polimerizasyona etkisi.....	29
Şekil 4.4 Polimerizasyon süresinin dönüşüme etkisi	30
Şekil 4.5 [TMB]/[ECP] oranının dönüşüm üzerine etkisi.....	31
Şekil 4.6 [TMB]/[ECP] oranının polimerizasyon hızına etkisi.....	32

METİL METAKRİLATIN YÜK TRANSFER KOMPLEKSLERİ VARLIĞINDA SERBEST RADİKAL FOTOPOLİMERİZASYONU

ÖZET

Fotobaşlatılmış polimerizasyon, çeşitli endüstriyel alanlarda geniş uygulama alanı bulduğundan dolayı, özellikle son 20 yılda dikkate değer bir gelişme göstermiştir. Serbest radikal ve katyonik fotobaşlatılmış polimerizasyonlar gibi bazı uygulamalarda kullanılmış ve başlatıcı mekanizması üzerinde detaylı çalışmalar yapılmıştır. Aromatik karbonil bileşikleri vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu için yaygın olarak kullanılan başlatıcılardır. Benzoin türevleri reaksiyon (1) de gösterildiği gibi, α -yarılmasına uğrayarak uygun radikaller oluştururlar.

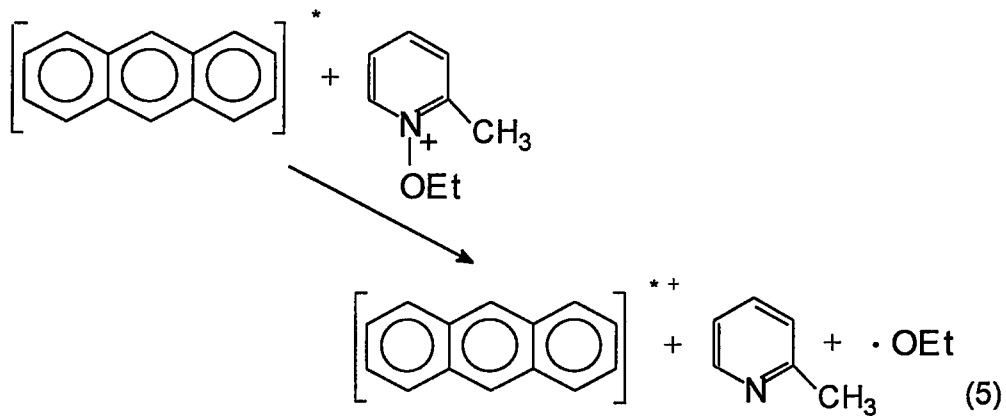
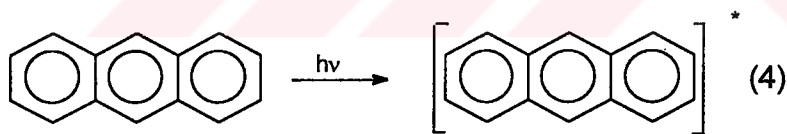
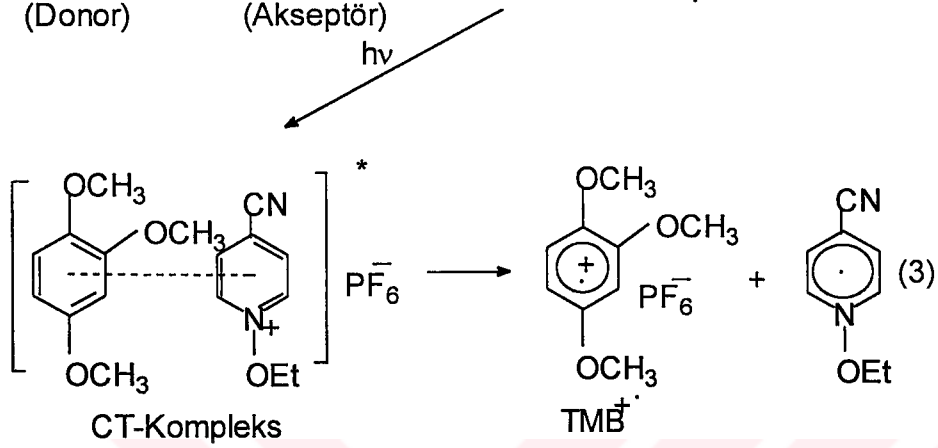
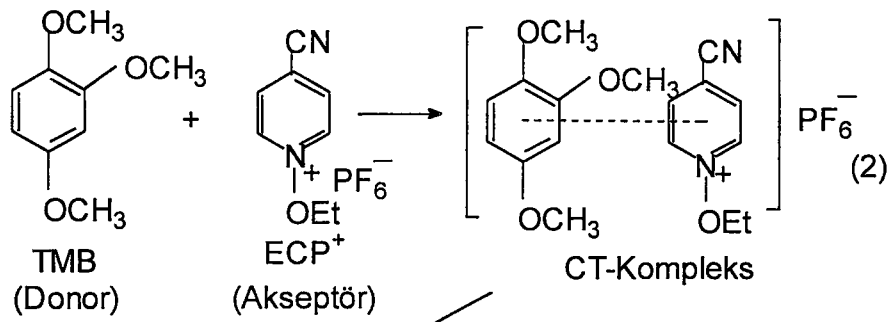


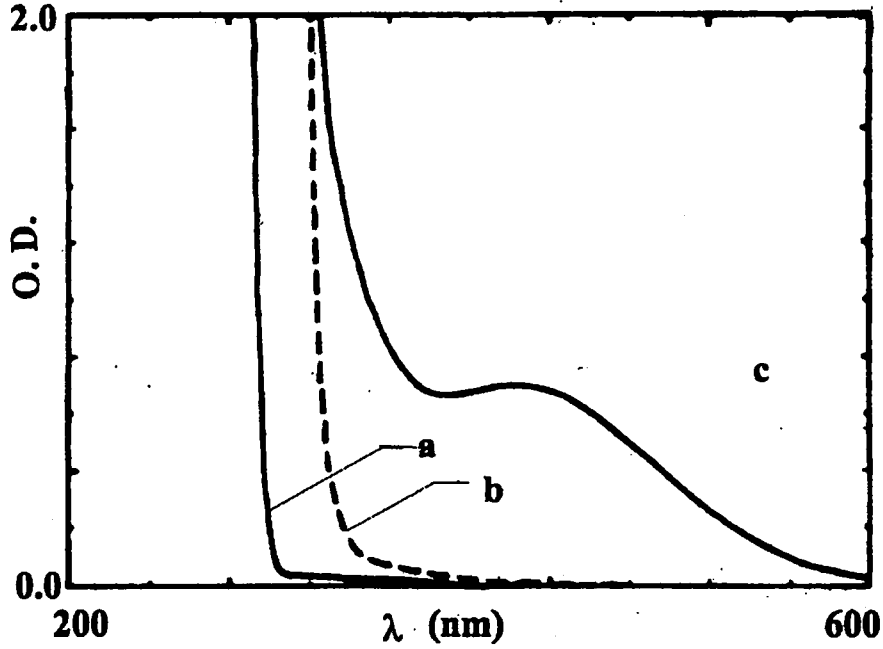
Yüksek kuantum etkisiyle yarılmaya uğrayan başlatıcılar 350nm den yüksek dalga boylarında düşük absorpsiyon gösterirler ve boyarmadde kaplaması gibi sınırlı kullanım alanına sahiptirler. Açıl fosfin oksitler; özellikle bisiklo fosfin oksitler, boyarmadde-ikincil başlatıcı sistemler ve titanosen tipli başlatıcılar uzun dalga boylu başlatıcılar olarak bilinirler.

Alkoksipiridinyum tuzlarının, siklik eterler ve vinil eterler gibi uygun monomerlerin fotobaşlatılmış katyonik polimerizasyonunda doğrudan veya dolaylı fotobaşlatıcılar gibi davrandığı yakın zamanda gösterildi. Son zamanlardaysa, belli piridinyum tuzları ile aromatik elektron donörlerin karışımından oluşan yük transfer komplekslerinin katyonik polimerizasyon için fotobaşlatıcı gibi davrandıkları ispatlanmıştır. Reaksiyon (2) ve (3) deki mekanizmaya göre yük transfer komplekslerinin uyarılmasıyla oluşan radikal katyon donörlerin, polimerizasyonu başlattığı önerilmiştir.

Alkoksipiridinyum tuzları, antrasen gibi fotouyarıcılarla birlikte fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda kullanılabilir. Bu durumda elektron transferi ile oluşan etoksi radikalleri polimerizasyonu başlatmıştır (reaksiyon (4) ve (5)).

Yaptığımız çalışmalarda katyonik ve serbest radikal polimerizasyonu için farklı fotobaşlatıcılar araştırdık. *N*-etoksi-*p*-siyanopiridinyum hekzaflorofosfat (ECP⁺) gibi alkoksipiridinyum tuzları ile 1,2,4-trimetoksibenzen (TMB) gibi elektron donör aromatik bileşiklerden oluşan CT kompleksleri kullanılarak fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu üzerinde çalıştık. Absorpsiyon karakteristiğinden dolayı bu tür başlatıcı sistemler uzun dalga boylu uygulamalarda popüler olabilir.





Şekil 1. ECP⁺PF₆⁻ ve TMB içeren asetonitril çözeltisinin absorpsiyon spektrumları
 (a) ECP⁺PF₆⁻ ($5 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹); (b) TMB ($8 \cdot 10^{-1}$ mol l⁻¹)
 (c) ECP⁺PF₆⁻ ($5 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹) ve TMB ($8 \cdot 10^{-1}$ mol l⁻¹) kompleksi

Tablo1. Çeşitli monomerlerin ECP⁺/TMB CT kompleksi kullanılarak fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu^a. [ECP]= $5 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹; [TMB]= $8 \cdot 10^{-1}$ mol l⁻¹

Monomer	[M] (mol l ⁻¹)	R _p ^b *10 ⁵ (mol l ⁻¹ s ⁻¹)	M _n ^c (g mol ⁻¹)
MMA	8,23	18,5	94110
Styrene	7,68	3,7	-
AN	13,37	25,8	-
EGDM ^{d,e}	4,66	∞	

^a Tüm örnekler Rayonet Merry-go-round fotoreaktöründe $\lambda_{inc} > 350$ nm de 50dak aydınlatıldı.

^b Polimerizasyon oranı gravimetrik olarak hesaplandı.

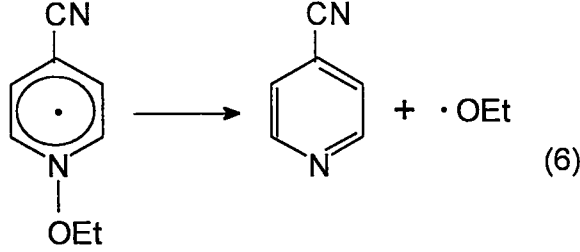
^c GPC den hesaplandı

^d Etilen glikol dimetakrilat. Örnek 10 dak aydınlatıldı.

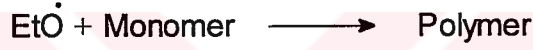
^e Tümü jelleşti.

Şekil 1 den, piridinyum tuzu ve TMB arasında oluşan kompleksin 420nm de maksimum absorpsiyona sahip olduğu görülmektedir. Bu iki üyenin maksimum absorpsiyon değerleri sırasıyla; 270nm ve 265nm dir. Oda sıcaklığında aydınlatılan CT komplekslerinin; stiren, metil metakrilat (MMA) ve akrilonitril (AN) gibi vinil

monomerlerinin radikal polimerizasyonunu başlattığı bulunmuştur (Tablo 1). Benzer şekilde; ikifonksiyonlu monomer olan etilen glikol dimetakrilat çok kısa sürede çözilemeyen jel oluşturmuştur. Bu monomerler aydınlatılmadıkları takdirde CT kompleksleri ile reaksiyon vermezler. Radikal tutucu olan hidrokinonla yapılan denemede önemsenmeyecek miktarda polimer oluşmuştur. Bu sonuç baz alındığında, reaksiyon (2) ve (3) deki önerildiği gibi CT kompleksinin fotouyarılması ile oluşan piridinil radikalının çok kısa yaşam ömrü olup hemen bozunur (6).



Bu yolla oluşan etoksi radikalleri serbest radikal polimerizasyonu başlatır. Bu durum literatürde belirtilmiştir.

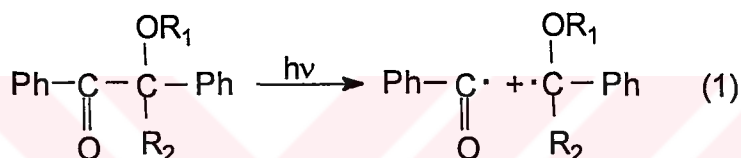


Bu sonuçlar, ECP ve TMB in temel haldeki yük transfer kompleksinin, vinil ve akrilik monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunda fotobaşlatıcı gibi davrandığını açıkça göstermektedir. Bu kompleks, piridinyum tuzundan daha geniş optiksel absorpsiyon gösterir. Bu durumda ışık CT kompleksi tarafından absorplanır.

FREE RADICAL PHOTOPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE BY USING CHARGE TRANSFER COMPLEXES

SUMMARY

Photoinitiated polymerization has gained much attention during the last two decades due to its application in various industrial areas. In such application both free radical and cationic photoinitiated polymerizations have been used and the mechanisms of initiation have been studied in detail. Aromatic carbonyl compounds are the most widely used initiators for free radical polymerization of vinyl monomers. As depicted in reaction (1) for benzoin derivatives, upon photolysis they undergo α -cleavage to produce the corresponding radicals.

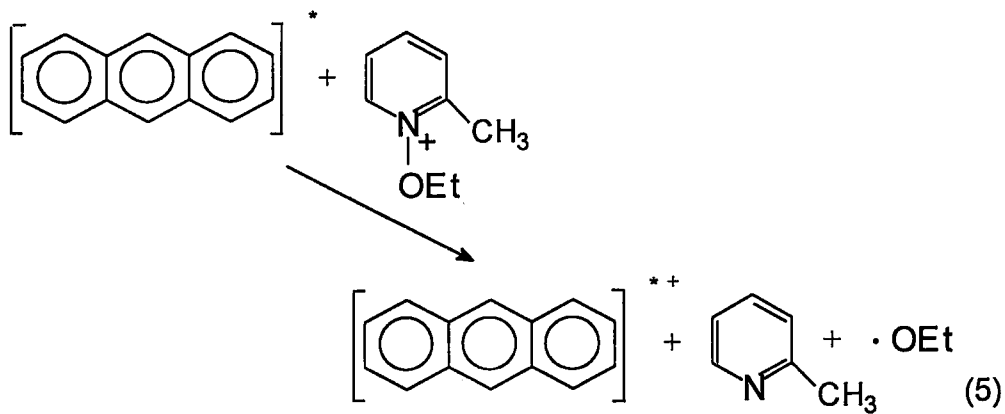
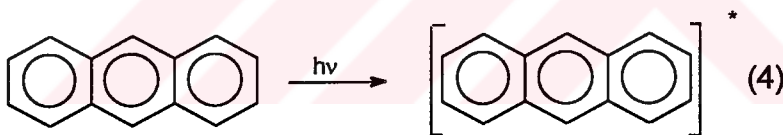
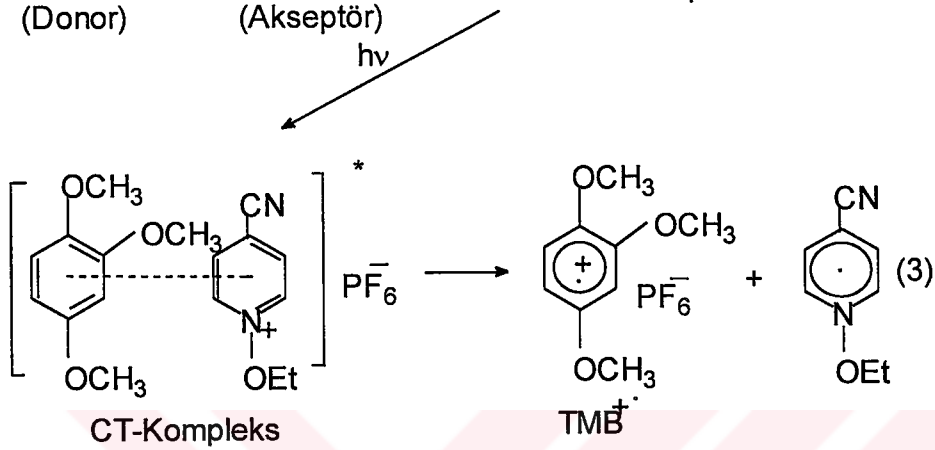
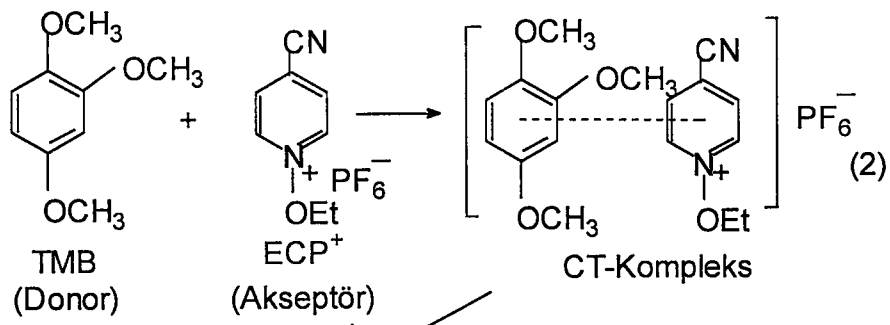


Initiators exhibiting such cleavage with high quantum efficiency show low absorption at wavelengths greater than 350 nm and their use is limited, particularly in pigmented coatings. Acylphosphine oxides, especially bisacylphosphine oxides, dye-coinitiator systems and titanocene type initiators are known as long wavelength initiators.

Recently, we have shown that alkoxy pyridinium salts can act directly or indirectly as photoinitiators for cationic polymerization of appropriate monomers such as cyclic ethers and vinyl ethers. More recently, it was demonstrated, that charge transfer complexes, formed by mixing certain pyridinium ions with aromatic electron donors, act as photoinitiators for cationic polymerization. It was suggested that radical cations of donors, formed by excitation of charge transfer (CT) complexes according to the mechanism in reactions (2) and (3), initiate polymerization.

Alkoxy pyridinium salts, in conjunction with photosensitizers such as anthracene, can also be used in photoinitiated free radical polymerization. In this case, ethoxy radicals formed by electron transfer initiate polymerization (reactions (4) and (5)).

We investigated a variety of photoinitiators for cationic and free radical polymerizations. Photoinitiated radical polymerization using CT complexes of alkoxy pyridinium salts such as *N*-ethoxy-*p*-cyanopyridinium hexafluorophosphate (ECP⁺) with electron donor aromatic compounds such as 1,2,4-trimethoxybenzene (TMB) were investigated. Because of its absorption characteristic, this initiator may become popular in long wavelength applications.



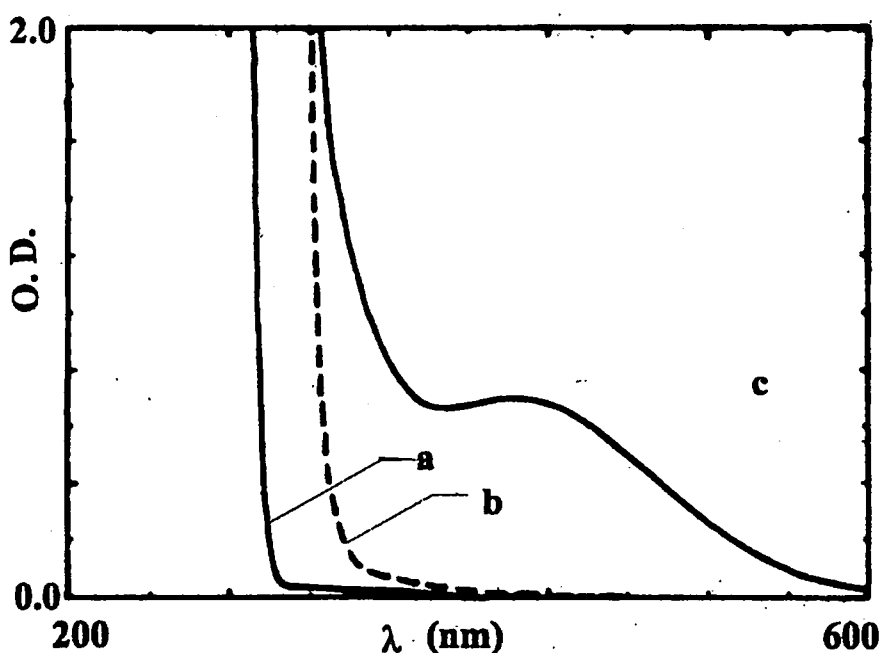


Figure 1. Absorption spectra of acetonitrile solutions containing $\text{ECP}^+\text{PF}_6^-$ and TMB. (a) $\text{ECP}^+\text{PF}_6^-$ ($5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) in the absence of TMB, (b) TMB ($8 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$) in the absence of $\text{ECP}^+\text{PF}_6^-$, (c) mixture of $\text{ECP}^+\text{PF}_6^-$ and TMB at the above concentrations.

Table 1. Photoinitiated radical polymerization of various monomers using ECP^+/TMB CT complex^a. $[\text{ECP}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; $[\text{TMB}] = 8 \times 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$

Monomer	[M] (mol l^{-1})	$R_p^b \times 10^5$ ($\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	M_n^c (g mol^{-1})
MMA	8,23	18,5	94110
Styrene	7,68	3,7	-
AN	13,37	25,8	-
EGDM ^{d,e}	4,66	∞	

^a All samples were irradiated from a Rayonet Merry-go-round photoreactor emitting nominally at $\lambda_{\text{inc}} > 350 \text{ nm}$ for 50 min

^b Rate of polymerization was determined gravimetrically

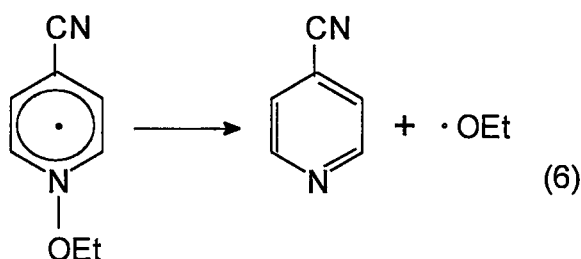
^c Determined by GPC

^d Ethylene glycol dimethacrylate. The sample was irradiated for 10 min

^e Totally gelled

As can be seen from Fig 1, the complex formed between the pyridinium salt and TMB possesses an absorption maximum at 420 nm. The absorption maxima of the two constituents, the pyridinium salt and trimethoxy benzene, are at 270 nm and 265 nm, respectively. It was found that upon irradiation at room temperature the CT complex initiates the radical polymerization of vinyl monomers such as styrene,

methyl methacrylate (MMA) and acrylonitrile (AN) (Table 1). Similarly, the bifunctional monomer diethyleneglycol dimethacrylate readily formed an insoluble gel. These monomers do not undergo dark reaction with CT complexes. When the irradiation was formed. On the basis of hydroquinone as a radical scavenger, a negligible amount of polymer was formed. On the basis of these results, it is suggested that pyridinyl radicals formed from the photoexcited CT complex according to reactions (2) and (3) are very short lived species and decompose rapidly (6).



Ethoxy radicals thus formed initiate free radical polymerization. Initiation by means of these radicals was noted in the literature.



Although these results are preliminary in nature, they clearly indicate that the ground state CT complex of ECP^+ ions with TMB is capable of acting as a photoinitiator of free radical polymerization of vinyl and acrylic monomers. This complex exhibits a larger optical absorption than the pyridinium salt alone. In these circumstances, the incident light is absorbed by the CT complex.

1. GİRİŞ

Polimer kimyası son 50 yılda artan bir şekilde insan yaşamının bir parçası olmuştur. Polimerik malzemeler günlük yaşamın farklı yerlerinde kullanılmasının yanısıra yüksek teknoloji malzemesi olarak da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Polimerik malzemeler üzerinde yapılan araştırmalar spesifik özelliklere sahip malzemeler geliştirmeye dönüşmüştür. Yapılan araştırmaların diğer bir boyutu da üretim sırasında daha az enerji kullanımı ile çevre ve insan sağlığına daha az zararlı olmasıdır.

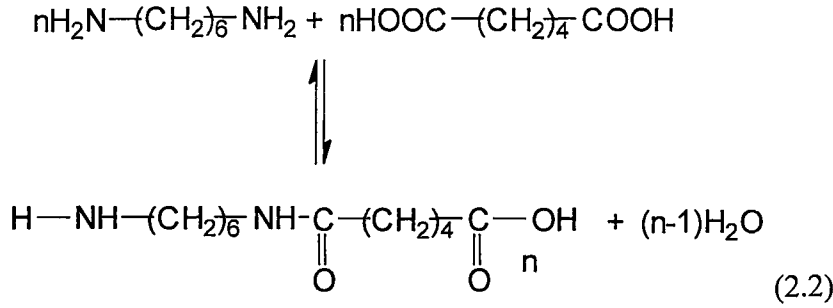
Fotopolimerizasyon yolu ile polimer sentezi de klasik polimerizasyon yöntemine kıyasla daha az enerji gerektirmesi ve düşük sıcaklık koşullarında çalışma imkanı vermesi nedenleri ile de çevre ve insan sağlığına daha az zararlı hale dönüşmesine olanak sağlamıştır. Fotopolimerizasyon kaplama teknolojisinde, elektronik endüstrisinde, baskı teknolojisinde ve daha birçok alanda kullanılmaktadır.

Fotopolimerizasyon; akrilik monomer türlerinde serbest radikal yöntemle, epoksi monomer türlerinde ise katyonik olarak gerçekleştirilmektedir. Her iki sistemin de farklı avantaj ve dezavantajları vardır. Serbest radikalik fotopolimerizasyonda değişik uygulama alanları için çok sayıda başlatıcı ve başlatıcı sistemleri geliştirilmiştir.

Piridinyum tuzlarının katyonik polimerizasyonda fotobaşlatıcı gibi davranabildiği önceden yapılan çalışmalardan biliniyordu. Piridinyum tuzları ya kendileri doğrudan ya da başka komponentlerle birlikte aydınlatıldığında katyonik polimerizasyonu başlatabilen reaktif tanecikler oluşturur.

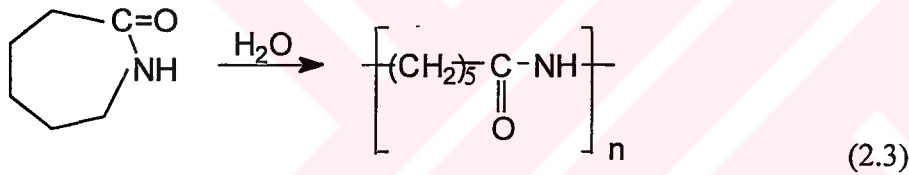
İkili başlatıcı sistemlerinin en belirgin örneklerinden biri de yük transfer kompleksleridir. Bu çalışmada yük transfer komplekslerinin serbest radikal polimerizasyonundaki başlatıcı etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

b) Poliamid



Monomerlerin uçlarında -OH, -COOH ve -NH gibi fonksiyonel gruplar bulunabilir. Bu fonksiyonel gruplardan en az iki tanesini taşıyan monomerler; esterleşme veya amidleşme gibi reaksiyonlar verirlerken genellikle H₂O, N₂, CO₂ ve NH₃ gibi küçük moleküller açığa çıkar [1,2].

Bazı aşamalı polimerizasyonlar ise, küçük moleküller açığa çıkarmadıkları halde, reaksiyon mekanizmaları benzer olduğundan bu gruba dahildirler. Örnek olarak kaprolaktam halka açılması verilebilir (2.3).

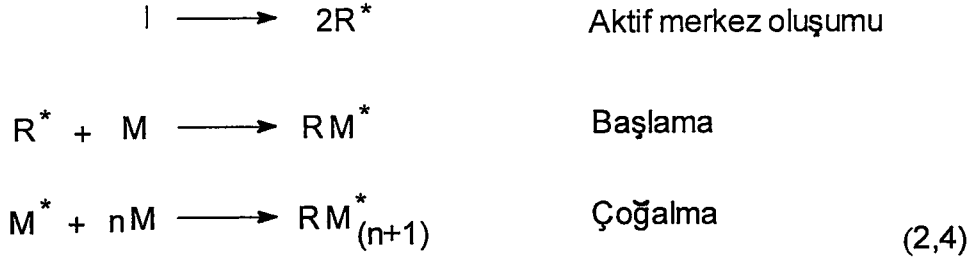


Kondenzasyon polimerizasyonunda başlama aşamasında tüm monomer molekülleri birbirleri ile reaksiyona girerek dimer, trimer ve tetramer adı verilen küçük düşük molekül ağırlıklı polimer zincirleri (oligomer) oluştururlar. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ancak uzun sürede oluşur.

2.1.2 Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda; genel formülleri CH₂ = CR₁R₂ olan stiren, etilen, vinilklorür gibi dien veya doymamış bağ içeren monomerlerin bağlarından biri, zincir polimerizasyonunu başlatan reaktif tanecik tarafından kırılır. Böylece bir nükleofil, elektrofil veya radikal oluşur ve monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zinciri oluştururlar (2.4).

Katılma polimerizasyonunun en önemli özelliği; polimer zincirlerinin çok kısa bir sürede (0.1 sn. gibi) yüksek molekül ağırlığına (10⁵-10⁷ gibi) ulaşabilmesidir.

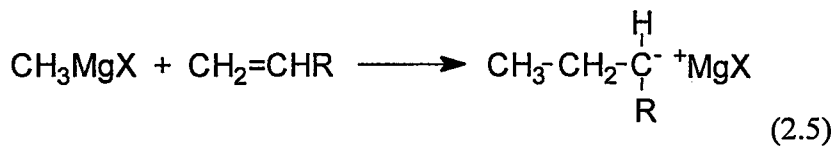


Burada; I başlatıcıyı, R* aktif merkezi ve M monomeri gösterir. Ucunda aktif bir merkez bulunan polimer zinciri ise $RM_{(n+1)}$ ile gösterilmiştir. Polimerizasyon, ortamda bulunan diğer aktif merkezler ile, şartlara göre değişik oranlarda sonlanır [3].

Katılma polimerizasyonu; anyonik, kationik veya serbest radikal sistemler olmak üzere 3 grupta incelenir. Bu sistemler monomerlerin taşıdıkları süstitüe gruplara göre belirlenir. Bu gruplardan; -CN, -COOR ve -CONH₂ gibi elektron çeken süstitüentler monomerlerde bulunan çift bağın elektron yoğunluğunu azalttıklarından dolayı, monomerin anyonik polimerleşmeye eğilimli olmasına neden olurlar. Alkenil, alkoksi ve fenil gibi elektron verici süstitüentler de bağlı oldukları monomerde bulunan çift bağın nükleofilitesini artırarak monomerin kationik polimerizasyona eğilimli olmasına neden olurlar. Ayrıca -X, -COOR, -CN gibi gruplar monomerin serbest radikal halini kararlı kıldıklarından dolayı radikal polimerizasyonuna eğilimlidirler. Serbest radikaller nötr tanecikler olduklarından daha az seçici ve birçok süstitüentin bu reaktif tanecikler için kararlı rezonans yapıyı sağlayabilmesinden dolayı daha kullanışlı başlatıcılardır.

2.1.2.1 Anyonik Polimerizasyon

Metil metakrilat, stiren, akrilonitril ve vinilklorür gibi kuvvetli elektronegatif gruplar içeren monomerler anyonik polimerleşebilirler. Başlatıcı seçimi, monomerdeki süstitüe grupların elektron çekme derecesine bağlı olarak yapılır. Monomer kuvvetli elektron çekici süstitüentlere sahipse, RMgX gibi zayıf bir başlatıcı kullanılır [4].



Anyonik polimerizasyon protik ortamda gerçekleştirilmelidir. Polimerizasyon aprotik ortamda gerçekleştirilirse, ortamdaki monomerler tükendiği halde sonlanma olmaz; aksine ortama monomer eklendiğinde polimerizasyon devam eder. Bu durumda;

'yaşayan polimerler' olarak adlandırılan polimerler elde edilir. Yaşayan polimerlerin en büyük avantajı, elde edilen polimer zincirlerinin yapılarındaki tekrarlanan ünite sayıları, molekül ağırlıkları ve uzunluklarının birbirine eşit olmasıdır. Zincirlerin molekül ağırlık dağılımı 1'e çok yakın veya eşittir. Yaşayan polimerizasyondan faydalanarak düzenli kopolimerler, zincir sonunda istenen işlevsel sübstitüent içeren polimerler ve dallı (graft) kopolimerler elde edilebilir.

2.1.2.2 Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyonda kullanılan başlatıcılar üç çeşittir:

a) Klasik mineral asitleri: HCl, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄ ve Cl₃CCOOH

b) Lewis asitleri ve Friedel Craft katalizörleri: AlCl₃, BF₃, TiCl₂, SnCl₄, R₃Al ve PF₅

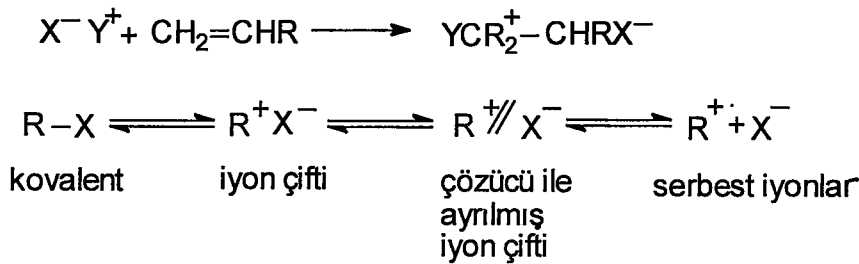
Lewis asitleri birçok durumda lewis bazları veya proton verici bileşikler gibi katalizörler ile birlikte kullanılır [5].

c) Kararlı karbenyum tuzları: (C₇H₇)⁺PF₆⁻ ve (C₆H₅)₃C⁺SnCl₆⁻

Monomerin yapısı (rezonans, sterik ve polar etkiler), karşı iyon türü, çözücü (polarlık ve hidrojen bağı yeteneği) ve sıcaklık; polimerizasyonun ilerleme (çoğalma) hız sabiti ve mekanizması üzerinde etkilidir.

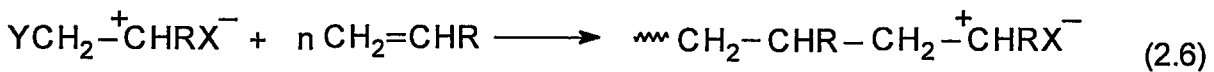
Polimerizasyon mekanizması; başlama, ilerleme ve sonlanma basamaklarını içerir.

1. Başlama basamağı:



Oluşan karbenyum iyonu, katyonik polimerizasyon ortamında farklı yapılarda bulunabilir.

2. İlerleme basamağı:



3. Sonlanma basamağı:

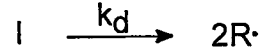
Sonlanma; birleşme, bölüşme ve transfer reaksiyonları ile gerçekleşebilir [4].

2.1.2.3 Serbest Radikal Polimerizasyonu

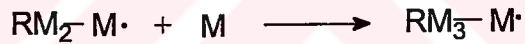
Bu tür polimerizasyonlar radikalik mekanizma üzerinden yürürler. Serbest radikal; etkin bir başlatıcının ısısal, fotokimyasal veya redoks reaksiyonları ile kovalent bağların homolitik parçalanması sonucunda oluşur [6,7] Bu radikallerin sahip oldukları aktiviteleri, monomerlerin aktivitelerinden daha yüksek olduklarından dolayı, tepkimeye girerler ve aktif merkez üreterek zincir reaksiyonu başlatırlar [4].

Serbest radikal polimerizasyonu üç ayrı aşamadan oluşur [8]

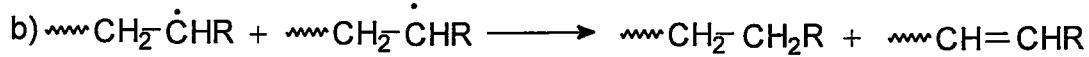
1. Başlama aşaması



2. İlerleme aşaması



3. Sonlanma aşaması



a) Birleşme ile sonlanma, b) Orantısız sonlanma, c) Zincir Transfer Reaksiyonları

2.2 FOTOKİMYA

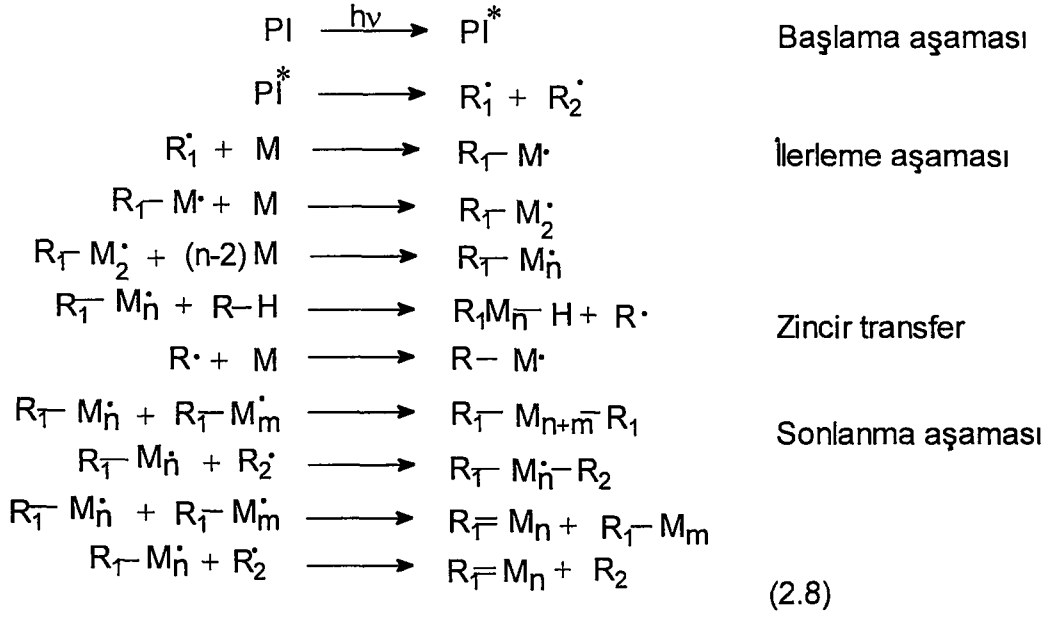
Polimerler ışığı absorpladıkları zaman, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklik gerçekleşebilir. Oksijen altında UV-ışığı altında kalan ticari plastiklerin büyük çoğunluğu; fotoyükseltgenme ve fotobozunmaya uğradıklarından renklerini ve mekanik kuvvetlerini kaybederler. Bu durum plastiklerin kullanım alanlarını sınırlar. Bu dezavantajın yanında; daha kolay yok olabildikleri için, özellikle paketleme malzemeleri için geliştirildiler. Ancak otomotiv sektörü, solar enerji panel imalatı gibi uygulama alanlarında fotobozunma istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle fotostabilizatörler kullanılır.

Işığın polimerler üzerindeki etkisi, özel teknik uygulamalarda önemli rol oynar. Fotopolimerizasyon üzerinden elde edilen çapraz bağlı polimerler kalıcı kaplamalarda ve lityografide (taş basma) kullanılmaktadır. UV-sertleştirici (UV-curing) reçinelere dayanan çözünmeyen bağlar, özellikle devlet işlerinde kullanılmaktadır. Fotokopinin temel prensibi fotoiletkenliktir. Yarı iletken polimerlerin fotovoltaj etkileri, güneş ışığından elektrik üretmek için kullanılan solar pillerin geliştirilmesi için incelenmektedir. Bütün bu uygulama alanları, polimerlerin fotokimyası ve fotofiziği hakkında geniş bir bilgi birikimi gerektirmektedir.

2.2.1 Fotopolimerizasyon

Fotopolimerizasyon dört aşamada gerçekleşir.

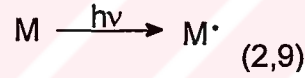
1. Fotobaşlama: Işığa karşı duyarlı (fotosensitif) bir bileşik veya ışığa karşı duyarlı bir bileşiğe elektronik uyarılma enerjisini aktaran bir sensitizer ışığı absorplar. Böylece bileşiğin bağı homolitik olarak parçalanır ve monomer ile reaksiyona girebilecek bir radikal oluşur.
2. İlerleme: Bu aşamada monomer birimleri radikalik zincire katılarak polimerin ana iskeletini oluştururlar.
3. Zincir transferi: Büyüyen zincir; solvent gibi ortamdaki bileşiklerden hidrojen abstraksiyonu ile yeni zincir reaksiyonlarını başlatır.
4. Sonlanma: Zincir radikalleri birleşme ya da bölüşme yaparak sonlanırlar.



2.2.2 Fotokimyasal Yolla Serbest Radikal Oluşum Yöntemleri

2.2.2.1 Monomerlerin Doğrudan Aydınlatılması İle Radikallerin Oluşumu

Bazı monomerler ışığı doğrudan absorblayarak radikal oluşturabilirler. Stiren, metil metakrilat, allil metakrilat, baryum akrilat, tetrafloroetilen gibi; birçok vinil monomeri üzerinde yapılan çalışmalar bu durumu doğrulamaktadır.



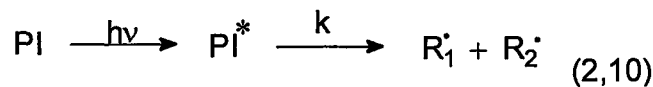
Bu radikaller, monomer molekülleri ile etkileşerek uzun zincirler oluşturabilirler.

2.2.2.2 Fotobaşlatıcıların Kullanımı

Radikalik polimerizasyon için iki tip fotobaşlatıcı vardır.

A) Birinci Tip Fotobaşlatıcılar (Unimoleküler Fotobaşlatıcılar)

Bu tür başlatıcılar ışığı absorpladıklarında radikal vermek üzere molekül içi (intramoleküler) homolitik bağ yarılmaya uğrarlar. Bağ yarılmalarının gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının dissosiasyon enerjisinin reaktif uyarılmış haldeki uyarılma enerjisinden büyük olması gerekir [9].



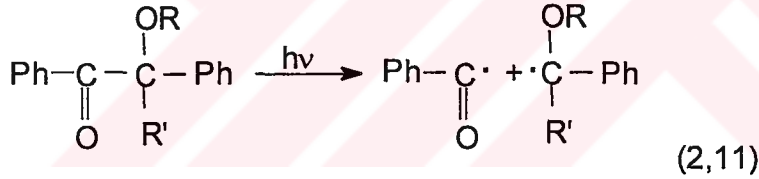
Görüldüğü gibi birinci tip fotobaşlatıcılarda yarıma oranının; teorik olarak; iki radikal oluşmasından dolayı iki olması beklenir. Ancak fotouyarılmış başlatıcı başka deaktivasyon yollarını da izleyebileceğinden dolayı bu oran genellikle daha düşüktür. Fotouyarılmış başlatıcı floresans, ışısız temel enerji seviyesine geri dönüş veya uyarılmış haldeki bir moleküle enerji transferi (quenching) yollarından biriyle deaktivasyona uğrayabilir. Çoğu başlatıcı sistemlerde oluşan iki radikalden sadece biri monomerlere karşı reaktivite göstererek fotopolimerizasyonu başlatır. Diğer radikal ise kombinasyona ya da disproporsiyona uğrar.

Birinci tip fotobaşlatıcıların en önemlileri aromatik karbonil bileşikleridir. Bunlar Norrish-1 (α -yarılması) verirler.

Aşağıda bazı birinci tip fotobaşlatıcılara yer verilmiştir. Bunların dışında aril alkil ketonlar, halkalı fotobaşlatıcılar, oksimo ketonlar, açil fosfin oksitler, azo başlatıcılar ile halojenler ve halojenli bileşikler de birinci tip fotobaşlatıcılardır.

Benzoin Türevleri

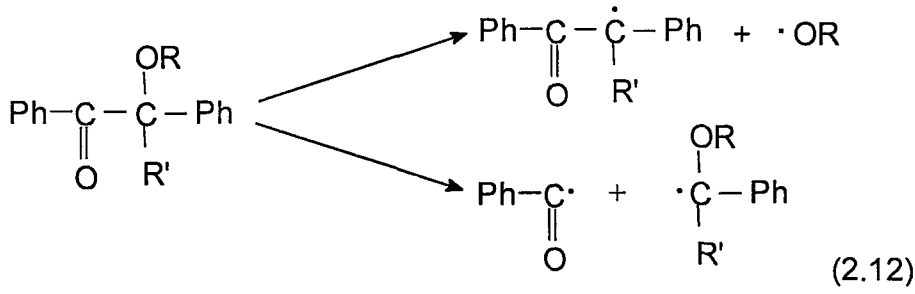
En yaygın fotobaşlatıcılar benzoin ve benzoin alkil eterlerdir. Bu bileşiklerin maksimum absorpsiyon spektraları $\lambda_{\max}=320\text{nm}$ dir.



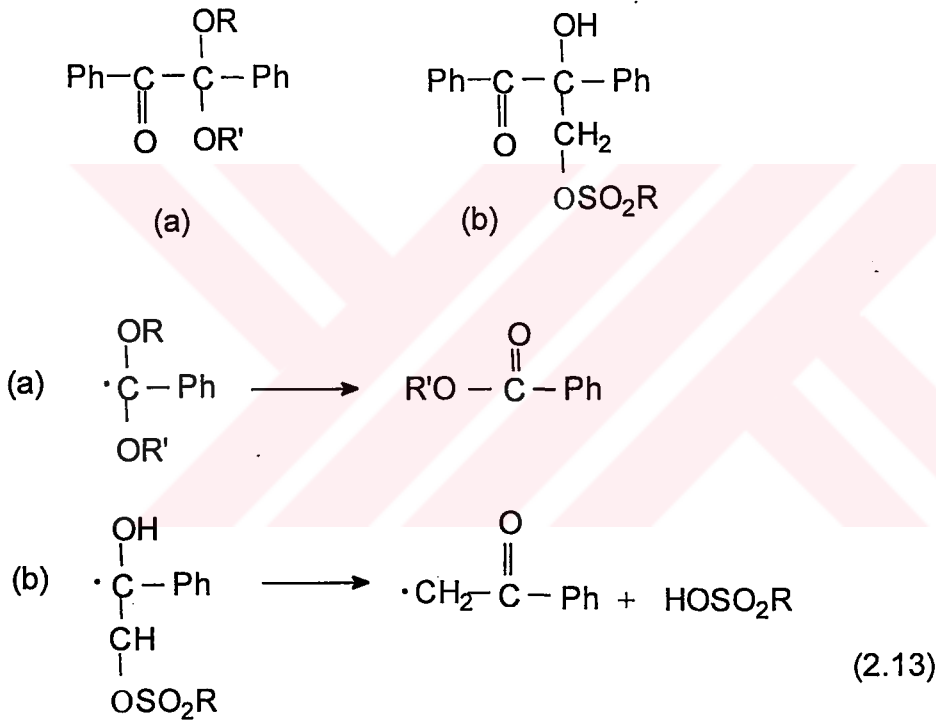
Benzoin türevleri α -yarılması sonucu benzoil ve α -süstitüe benzil radikalleri oluşur. İlk olarak oluşan her iki radikal de polimerizasyon başlatabilir. Ancak α -süstitüe benzil radikal; siterik engelden dolayı çift bağlara daha yavaş katılır. Bu nedenle daha çok primer radikal sonlandırıcı gibi davranır.

Her benzoin türevi radikal başlatıcı gibi davranmaz. Örneğin benzoin esterler (2.11, R:açil) furan türevlerini oluşturan yan reaksiyonlara uğrarlar. Aril esterler de (2.11, R:aril) α -yarılması, fenoksi radikaller veren β -yarılması ile yarışmaktadır.

α Halojene sahip benzoin türevleri (2.11, R'=H) kendiliğinden yükseltgendikleri için raf ömürleri sınırlıdır [10].

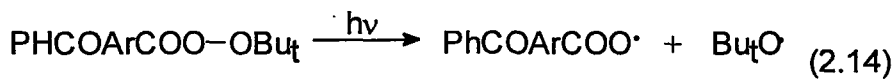


α Alkoks ve α metil sülfonik türevlerinin α yarılmaları sonucunda oluşan süstitüe benzil radikalleri kolayca fregmantasyona uğrayarak daha reaktif radikaller verirler.



Peroksiketonlar

Peroksiketonlar, benzofenon kromoforunun foto-uyarılması ile etkili peroksi bağı yarılmalarını verirler. (2,14 , Ar: 1,4- disüstitüe benzen). Ancak oldukça zayıf olan peroksi bağı, bufotobaşlatıcının kararlılığını sınırlandırır [9].



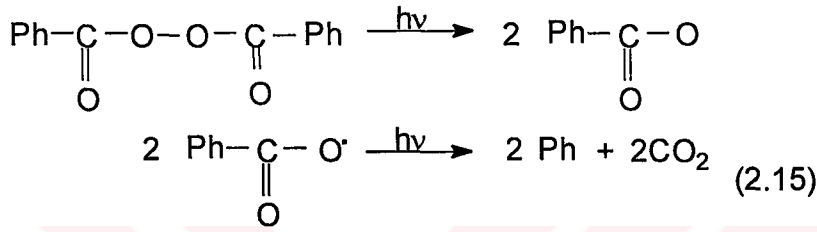
Peroksitler

Peroksitler sadece fotokimyasal başlatıcı olarak değil, ısısal başlatıcı olarak da davranabilirler. Bunun yanısıra peroksitlerden redoks sistemlerde de faydalanılabilir.

Sahip oldukları zayıf O-O bağı homolitik bölünmeye uğrayarak fotopolimerizasyonu başlatan serbest radikallerin oluşumuna yol açar.

a) Diaçil Peroksitler

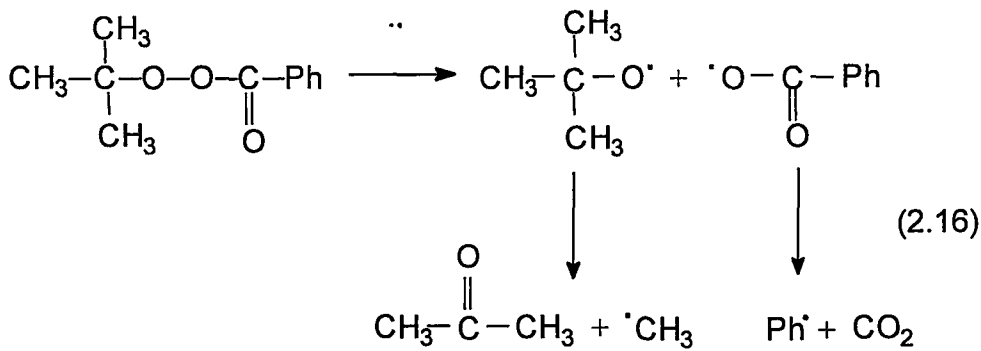
Fotokimyasal olarak oluşturulan benziloksi radikalleri hızlı bir şekilde CO₂ verirler (2.15)



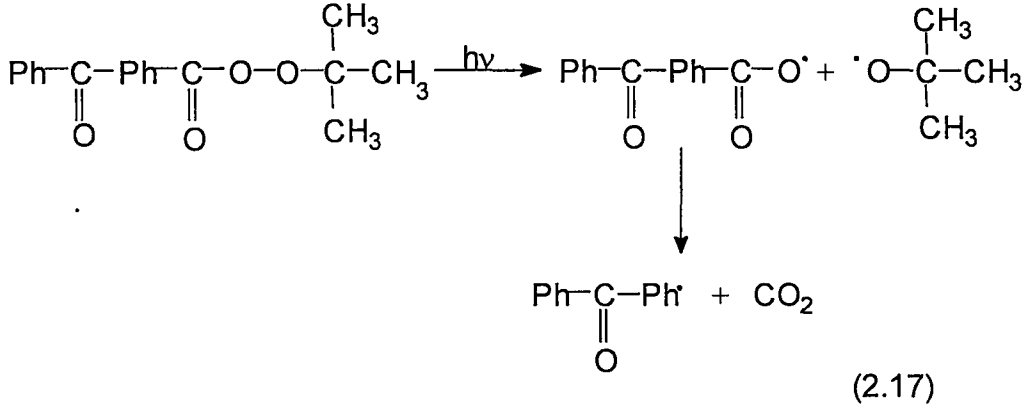
Diaçil peroksitler yaklaşık olarak 280nm de oldukça düşük Uv absorpsiyonlar verirler.

b) Peresterler

Peresterler ısısal ve fotosal başlatıcı özelliğine sahiptirler. Bu başlatıcıdan meydana gelen radikaller, alkoksi ve açiloksi türündendirler (2.16). En bilinenleri kumil, t-butil ve t-amil gibi t-alkil hidroperksitleridir.

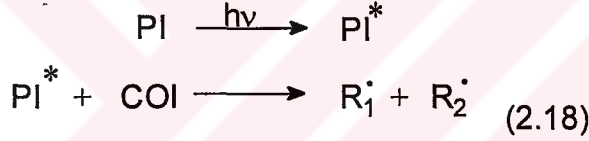


Peresterlerin birer fotobaşlatıcı gibi davranabilmeleri için 250-300nm arasındaki dalga boylarındaki ışığa ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle, ancak uygun bir sensitizer ya da üzerinde bir kromofor grup taşıyan bir molekül yardımı ile bir başlatıcı gibi davranabilirler. (2.17) daki peresterler en fazla 366nm dalga boyunda ışık absorplayabilirler.



B) İkinci Tip Fotobaşlatıcılar (Bimoleküler Fotobaşlatıcılar)

Bu tür başlatıcıların; sahip oldukları uyarılma enerjileri α -yarılması için yeterli değildir. Bu nedenle birinci tip reaksiyonu vermezler. Onların uyarılma enerjilerinin, bağın dissosiasyon enerjisinden daha düşük olmasına rağmen; uyarılmış molekül, karışımında bulunan bir yardımcı başlatıcı (co-initiator) ile etkileşerek polimerizasyonunu başlatacak radikalleri oluşturur.



İkinci tip fotobaşlatıcılar; birinci tip fotobaşlatıcılar gibi bağımsız başlatıcı radikalleri oluşturmazlar. Onlar genellikle hidrojen donorler ile bimoleküler bir reaksiyon verirler.

Reaktif uyarılmış haldeki fotobaşlatıcının uyarılma enerjisi, orbital doğası, spin çokluğu (multiciple) ile ortamda bulunan hidrojen donorü hidrojen abstraksiyonunun gerçekleşme ihtimalini etkiler.

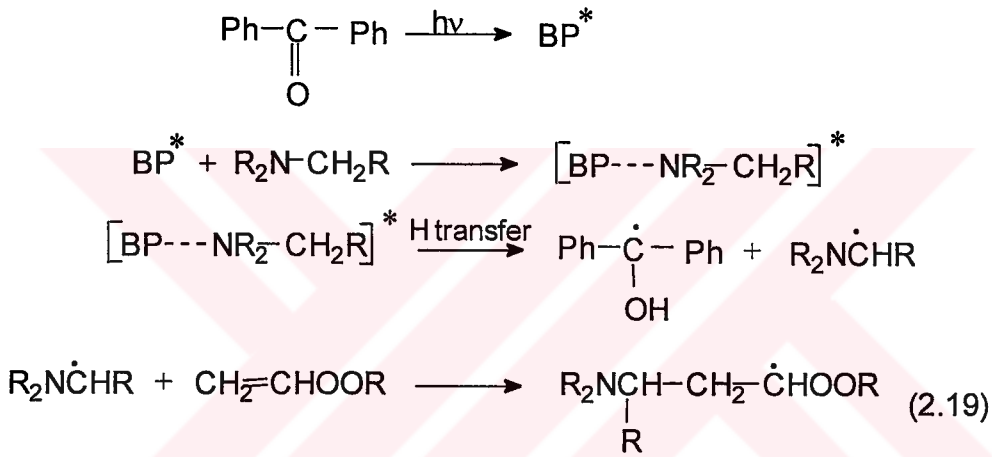
Uyarılmış haldeki ikinci tip fotobaşlatıcılar genellikle tersiyer aminlerle alkollere, eterlere veya tiollere oranla daha reaktiftir. Bu durum aminin hidrojen donorunun açık havada (oksijen ortamında) başlatılan fotopolimerizasyonuna önemli bir avantaj sağlar. Bu avantaj; ikinci tip fotobaşlatıcıların oksijen veya monomer ile giderilmesi ile rekabet edebilecek hale gelmesini sağlar.

Tersiyer aminler uyarılmış haldeki ikinci tip fotobaşlatıcılara karşı sahip oldukları reaktiviteleri yüksek olduğundan hızlı bir şekilde 'exiplex' adı verilen uyarılmış haldeki bir kompleksi oluştururlar. Bu kompleks, elektronca zengin amin ile elektron

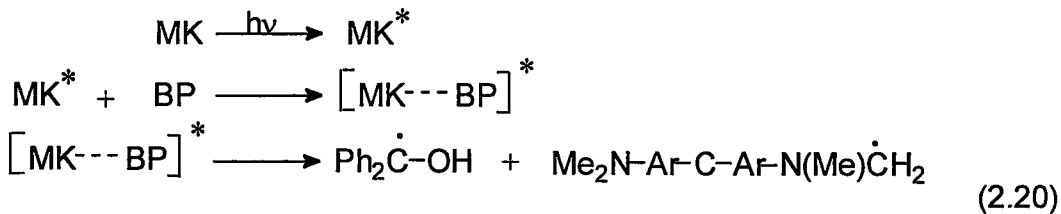
akseptör olan uyarılmış haldeki bimoleküler fotobaşlatıcının arasında gerçekleşen yük transferi ile kararlı hale gelir.

Diaril Ketonlar

Uyarılmış halde bulunan benzofenon, tersiyer aminden (R_2NCH_2R) hidrojen abstraksiyonu ile α -amino radikali oluşturur. Oluşan bu radikalin polimerizasyonu başlatabilme yeteneği önemlidir. Çünkü polimerizasyonu sonlandıran bir reaktan gibi davranabilen benzofenon ketil radikali başlatıcı olarak etkin değildir. Bu durum onların siterik kütle ve rezonans kararlılığına sahip olmasından kaynaklanabilir. Diğer yandan α -amino radikali, akrilatlar için etkili birer başlatıcıdır. Fakat yine de stirenin polimerizasyonunu başlatabilecek etkinliğe sahip değildir.



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

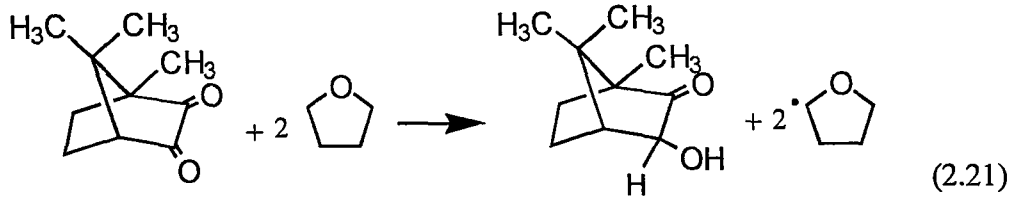


Ar:1,4-disüstitüe benzen

2.19 ve 2.20 reaksiyonları kıyaslandığında, exciplexin oluşumu ya bir hidrojen donörün ya da bir akseptörün uyarıldığı gözlenir.

Benzil ve Kinon Türevleri

Benzil ve 9,10-fenantren kinon ve kamfor kinon gibi kinonlar, hidrojen donorler ile beraber görünür UV bölgesinde birer fotobaşlatıcı gibi davranabilirler. Hutchinson ve arkadaşları yaptıkları araştırmalarda benzil kullanarak gerçekleştirilen metil metakrilatın fotopolimerizasyonunda, hidrojen donor olan THF (tetrahidrofuran) kullandıklarında polimerizasyonun üç kat arttığını gördüler. Bu olay hidrojen abstraksiyonunun önemini gösterir.



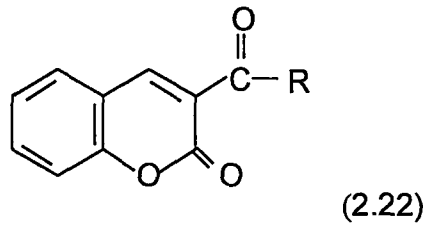
Dimetilanilin ve trietilamin gibi aminler serbest radikal polimerizasyonu için birer co-initiator olarak kullanılır. Burada oluşan başlatıcı radikaller exciplex üzerinden elde edilirler.

Kamfor kinonlar ışık ile katılaştırıldıklarında zehirsiz olmaları nedeniyle özellikle dişçilik sektöründe kullanılırlar. Ancak oldukça düşük reaktiviteye sahip oldukları için kinonların diğer uygulama alanlarında kullanılamazlar.

Benziller ışık altında kaldıklarında tersiyer aminlerden hidrojen abstrakte ederler ve bir ikinci tip fotobaşlatıcı gibi davranırlar.

Ketokumarinler

3-Ketokumarinler fotopolimerizasyonlarda birer fotosensitizer olarak kullanılmak için geliştirilmişlerdir. Bunlar tersiyer aminlerden hidrojen abstrakte ederek ikinci tip fotobaşlatıcı gibi davranırlar.



Bu 3-ketokumarinler içerdikleri süstitüentlerin türüne bağlı olarak görünür UV spektrum bölgesinde yüksek absorpsiyon yeteneğine sahiptirler.

2.2.2.3 İyonik Başlatıcı Sistemler

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon, onyum tuzlarının etkisiyle kolaylıkla gerçekleşir.

Oyum Tuzları: 1. Arildiazonyum tuzu (ArN_2^+X^-)

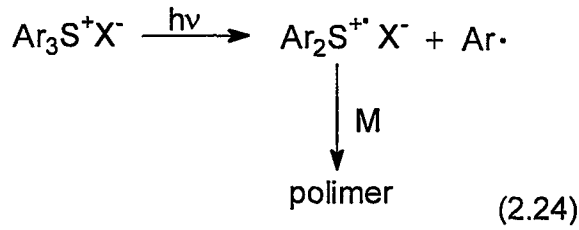
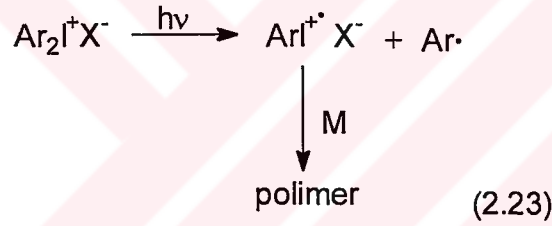
2. Diariliyodonyum tuzu ($\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$)

3. Triarilsülfonyum tuzu ($\text{Ar}_3\text{S}^+\text{X}^-$)

$\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-$

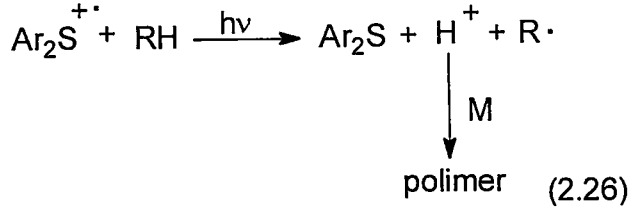
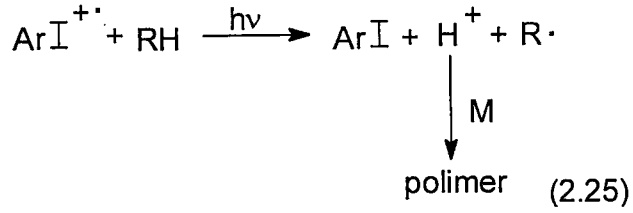
Diazonyum tuzu ısıl kararlılığa sahip olmadığından; ısı etkisiyle parçalanarak polimerizasyonu başlatır. Diğer yandan iyodonyum ve sülfonyum tuzları ısıl kararlı olmaları nedeniyle daha kullanışlıdır.

1. Doğrudan Başlama



Bu tuzların fotolizi Ar-I veya Ar-S bağlarının homolitik yarılmaları ile sonuçlanır. Reaktif radikal katyonların, sikloheksenoksit ve vinil eter gibi monomerlere karşı oldukça reaktif olduğu görülmüştür.

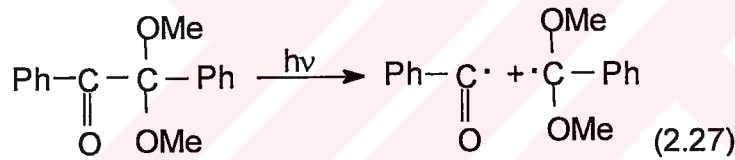
Çözücü veya monomerden hidrojen abstraksiyonu sonucu meydana gelen proton uygun monomerle etkileştiğinde polimerizasyonu başlatabilir.



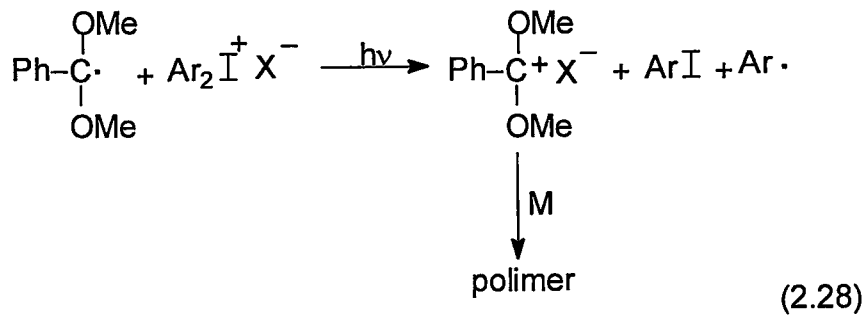
2. Dolaylı Başlama

Onyum tuzlarının absorpsiyonu 300 nm nin altındadır. Dolaylı aydınlatma ile bu spektral duyarlılık daha uzun dalga boylarına kaydırılabilir.

i) Elektron transferi

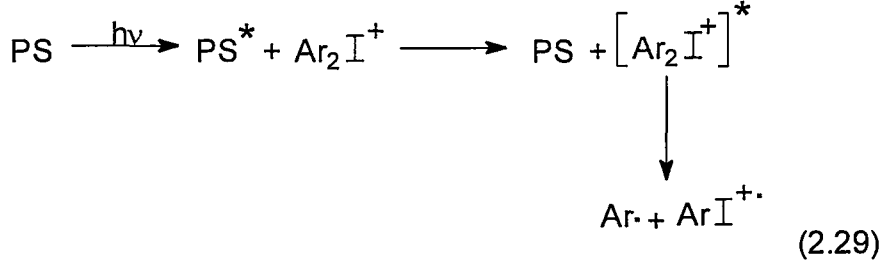


Radikal kaynağı ışığı absorplar ve elektron verici radikalleri oluşturur. Bu radikaller onyum tuzuna bir elektron vererek karbokatyona yükseltgenirler ve bu karbokatyonlar uygun monomerlerin polimerizasyonunu başlatırlar.



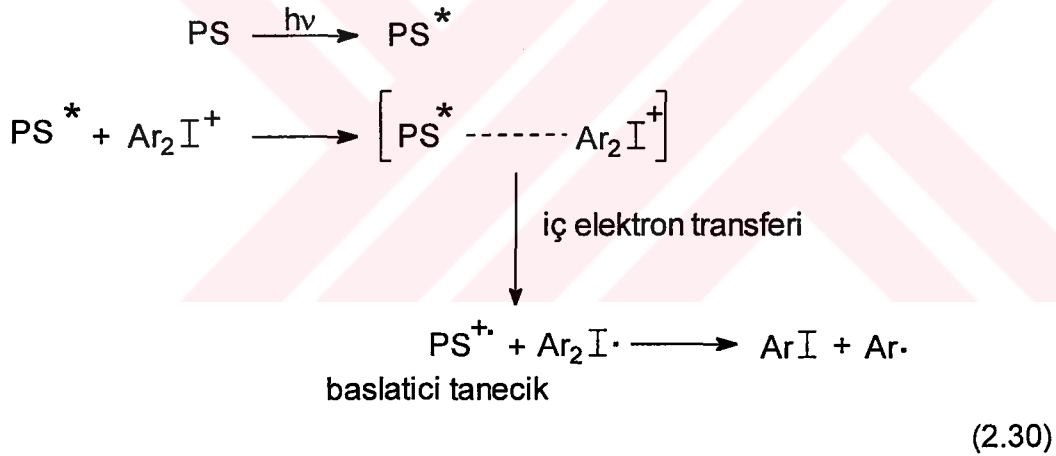
ii) Fotouyarıcı kullanımı

a) Enerji transferi



Fotouyarıcı ışık absorpsiyonu sonucu uyarılmış hale geçer. Uyarılmış haldeki fotouyarıcıdan temel haldeki onyum tuzuna enerji transferi gerçekleşir. Uyarılmış onyum tuzu aril radikaline ve aril iyodonyum radikal katyonuna parçalanır. Katyonik polimerizasyon uygun monomer varlığında radikal katyon üzerinden yürür.

b) İç elektron transferi

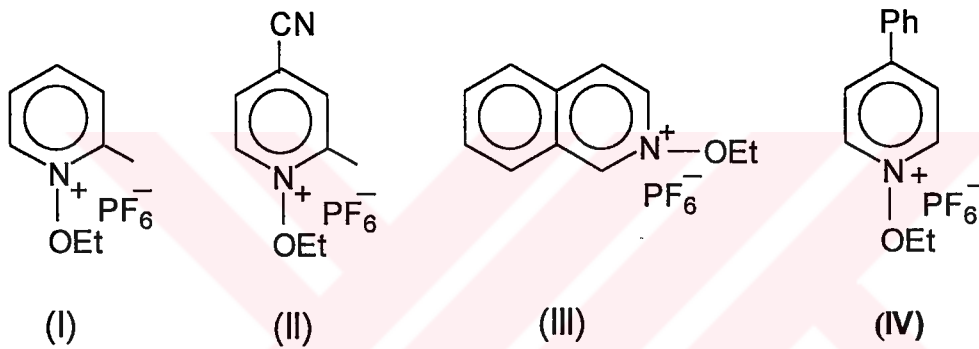


Onyum tuzunun absorpsiyonunun olmadığı dalga boyunda aydınlatıldığında fotouyarıcı uyarılır ve temel haldeki onyum tuzu ile kompleks oluşturur. Bir iç elektron transferi ile fotouyarıcı üzerinde bir radikal katyon oluşur. Bu radikal katyon uygun monomerlerin katyonik polimerleşmesini başlatır. Diğer yandan diaril iyodonyum radikali ,aril iyodür ve aril radikaline parçalanır. Burada kullanılan tipik fotouyarıcılar; antrasen, perilen, tioksanton ve fenotiazindir.

Yukarıda tanımlanan fotouyarıcı kullanımındaki başlatıcı sistemlerden iç elektron transferi olasılığı daha yüksektir. Bu durumu doğrulayıcı termodinamik hesaplamalar yapılmış ve serbest enerjinin iç elektron transferinde negatif değer aldığı bulunmuştur [11].

2.2.3 Piridinyum Tuzları

Fotopolimerizasyon; bir başlatıcının ışık absorpsiyonu ile serbest radikal veya katyonik tanecikler oluşturmasıyla başlar. Katyonik polimerizasyon diğer polimerizasyon türlerine oranla daha avantajlı olmasına rağmen, serbest radikal polimerizasyonu daha çok gelişme göstermiştir. Fotokimyasal sertleştirme uygulamalarının çoğu serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilmektedir [12]. Çok sayıdaki uygun fotobaşlatıcı ve pratikte kolay uygulanabilir olduğu için serbest radikal polimerizasyon tercih edilmektedir. Diğer yandan diariliyodonyum (Ar_2I^+), triarilsülfonyum (Ar_3S^+), iyonları teknolojik olarak sadece katyonik fotobaşlatıcı olarak kullanılmış ve bu tuzların fotokimyasaları detaylı olarak incelenmiştir [13]. Ayrıca *N*-alkoksi piridinyum ve *N*-alkoksi kinolinyum tuzları ile de çalışılmaya başlanmıştır [14,15].

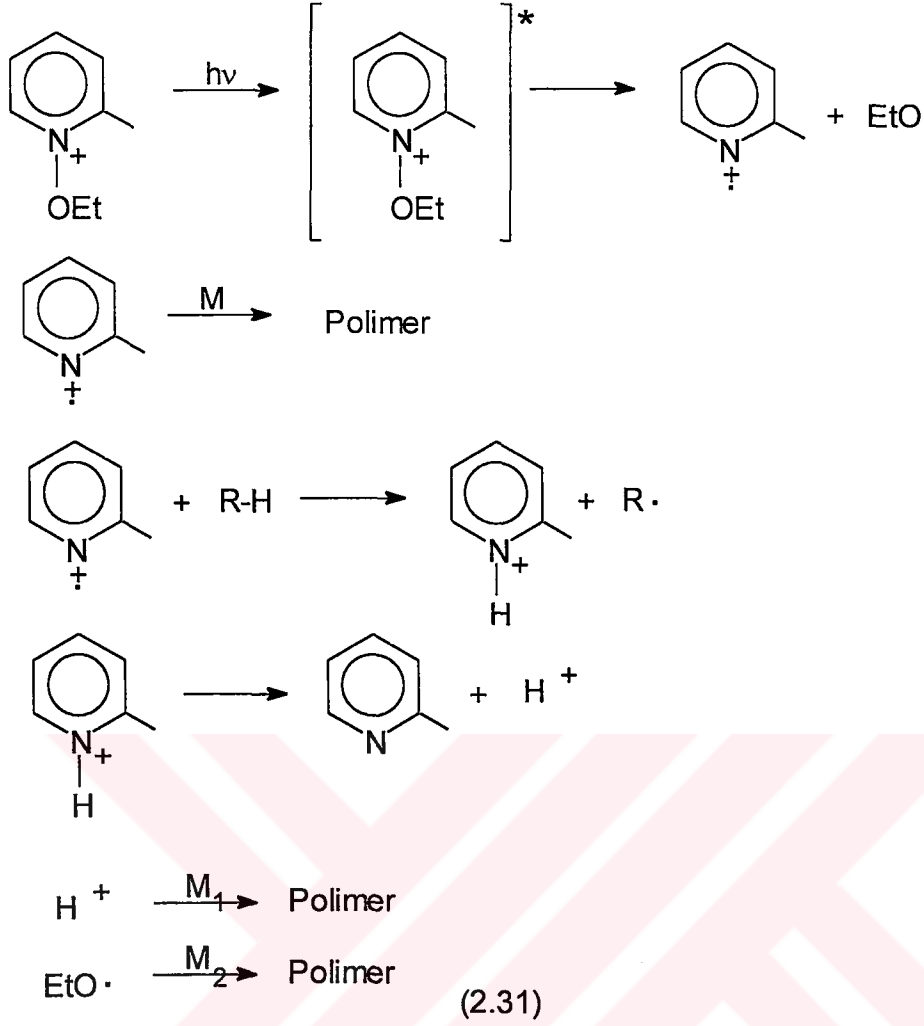


- (I) :*N*-etoksi-2- metil piridinyum hekzaflorofosfat (EMP⁺)
(II) :*N*-etoksi-*p*-siyano piridinyum hekzaflorofosfat (ECP⁺)
(III) :*N*-etoksi-izokinolinyum hekzaflorofosfat (EIQ⁺)
(IV) : *N*-etoksi-*p*-fenil piridinyum hekzaflorofosfat (EPP⁺)

Bu tuzlar, katyonik polimerizasyon başlatıcısı olarak sikloheksenoksit gibi halkalı eterlerin ve *N*-bütil vinil eter gibi vinil eterlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. ECP ve EMP tuzları, elektron donorlerle serbest radikal polimerizasyonu başlatıcısı olarak metil metakrilatın fotopolimerizasyonunda kullanılmıştır.

2.2.3.1 Doğrudan Polimerizasyon

Piridinyum tuzları kendi absorpsiyon bölgelerindeki dalga boyunda aydınlatılırsa doğrudan fotobaşlatıcı gibi davranırlar. Eğer piridin halkasına sübstitüentler bağlı ise absorpsiyon bandı daha uzun dalga boylarına kayar. Örneğin; bifenil piridinyumun absorpsiyon spektrası, piridinyumun absorpsiyon spektrasına göre daha uzun dalga boyuna kaymıştır [14].



M₁:Katyonik polimerleşebilen monomer

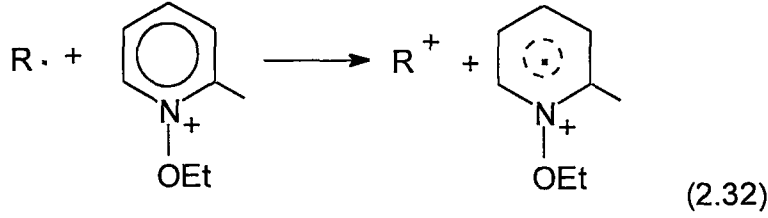
M₂: Serbest radikal polimerleşebilen monomer

2.2.3.2 Dolaylı Polimerizasyon

Uygulamalarda fotobaşlatıcıların uygun konsantrasyonlarda 350nm nin üzerinde absorpsiyon göstermeleri gerekir, oysa piridinyum tuzları istenen dalga boylarında absorpsiyon göstermezler. Bu nedenle piridinyum tuzunun absorpsiyonunu daha uzun dalga boylarına kaydırmak için halkaya eklenen sübstitüentler, katyonik polimerizasyonu başlatmak için gerekli reaktif taneciklerin oluşmasını sağladılar. Bunlar serbest radikal kaynakları veya fotouyarıcılarıdır.

i) Elektron transferi

Piridinyum tuzları da iyodonyum tuzları gibi serbest radikallerin yükseltgenmesinde yükseltgen olarak kullanılır [16]. Oluşan karbokasyonlar sikloheksenoksit ve bütülnil eter gibi uygun monomerlerin polimerizasyonunu başlatır.



Benzoin türevleri, açıl fosfin oksitler, benzofenon / THF, polisilanlar [17], benzoin sonlu polimerler [18] en çok kullanılan radikal üreten bileşiklerdir.

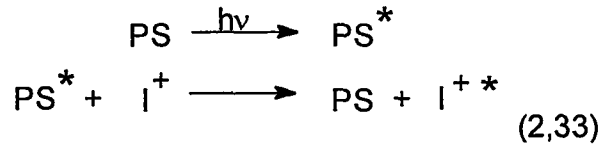
ii) Piridinyum tuzlarının fotouyarıcı yardımıyla başlatıcı olarak kullanımı

350nm nin üzerindeki dalga boylarında ışık absorplayan uygun maddelerin yardımıyla yapılan fotosensitizasyon piridinyum tuzlarının fotobaşlatıcı olarak kullanılabilmesine yardım eder. Bu amaçla uyarılmış tioksanton, perilen, antrasen ve fenotizinin *N*-etoksi-2- metilpiridinyum hekzaflorofosfat (EMP⁺) ile reaksiyonları çalışıldı [19]. Bu maddeler temel halde iken 350-400 nm arasında ışığı absorplarlar. Piridinyum tuzunun olmadığı durumlarda hiçbir fotouyarıcı polimerizasyonu başlatamamıştır.

Piridinyum tuzlarının fotouyarıcılar yardımıyla dolaylı polimerizasyonu iki şekilde gerçekleşir:

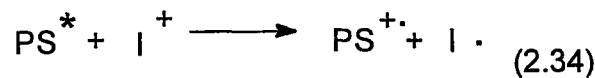
a) Enerji transferi

Fotouyarıcı varlığında, piridinyum tuzlarının polimerizasyon başlatıcısı olarak davranışı diğer onyum tuzlarına benzer şekilde gerçekleşir. Uyarılmış fotouyarıcıdan piridinyum iyonuna enerji transferi ile piridinyum iyonu uyarılmış hale geçer (I⁺*).



b) Elektron transferi

Fotouyarıcı elektron transferi sonucunda radikal katyona dönüşür (PS^{+*}). Oluşan bu radikal katyon uygun monomerlerin polimerizasyonunu başlatır.

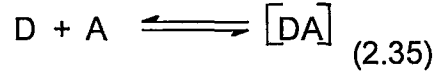


2.2.4 Yük Transfer Bileşikleri

Piridinyum tuzları; siklik eterler veya alkil vinil eterler gibi uygun monomerlerin katyonik polimerizasyonu için fotobaşlatıcı gibi davranabildiğini gördük. Bununla birlikte bazı piridinyum tuzlarının, 320 nm den yüksek dalga boyundaki ışığı absorplayamadıklarından, kullanım alanları sınırlıdır. Bu dezavantaj çeşitli elektron donörler (1,2,4-trimetoksi benzen, heksametil benzen gibi) kullanılarak oluşturulan yük transfer kompleksleri ile aşılmıştır.

Piridinyum tuzları yük transfer (CT) bileşikleri varlığında serbest radikal başlatıcı gibi de davranabilirler.

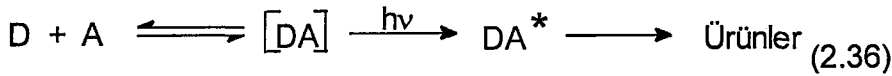
CT bileşikleri elektron donörlerin (D) ve akseptörlerin (A) zayıf etkileşimlerinden oluşur. Komponentlerdeki oluşum ve ayrışım oranları yüksektir.



Oluşum entalpisi genellikle düşüktür. Elektron transfer derecesi; donör ve akseptörün doğal (iyonizasyon potansiyeli, elektron afinitesi gibi) ve deneysel koşulları (çözücü polaritesi, sıcaklık gibi) ile belirlenir. Elektron transferi ya ısısal yolla aktive ederek ya da ışıkla uyarma ile olabilir. Komponentlerin absorpsiyon spektraları genellikle UV, görünür bölgede gözlenir. Komponentlerin absorpsiyon bandı genellikle serbest komponentlerin absorpsiyonu ile engellenir.

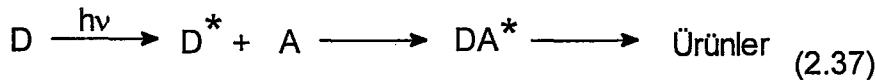
CT bileşikler ikiye ayrılır:

1. Temel Hal Yük Transfer Bileşikleri

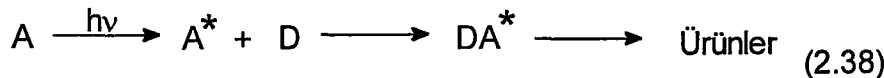


2. Uyarılmış Hal Yük Transfer Bileşikleri

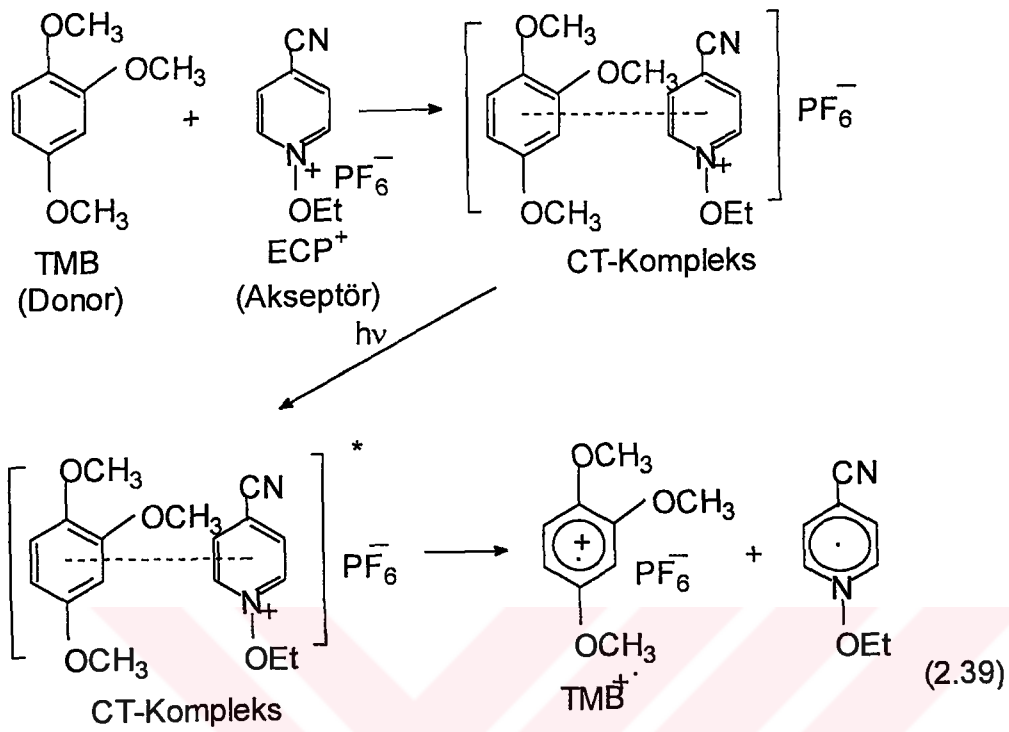
a) Donör uyarılması



b) Akseptör uyarılması



CT bileşikleri alkoksi piridinyum tuzları (akseptör) ve uygun aromatik donörlerin arasında kolayca oluşabilir.



3. DENEYSEL KISIM

3.1 Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1 Monomerler

Metil Metakrilat (k.n.46 °C / 110mmHg)

İkişer defa %5lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ve su ile ekstrakte edildi. Kalsiyum klorür (CaCl₂) üzerinden kurutulduktan sonra vakumda damıtılarak saflaştırıldı, buzdolabında saklandı.

Stiren (k.n.145 °C)

%5lik Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ve ardından destile su ile ekstrakte edildi. Magnezyum sülfat (MgSO₄) üzerinden birkaç süresince kurutulduktan sonra vakumda damıtılarak saflaştırıldı, buzdolabında saklandı.

Akrilo Nitril (k.n.78 °C)

Sırasıyla derişik sülfürik asit (H₂SO₄), sodyum karbonat (Na₂CO₃) ve destile su ile yıkanır. Kalsiyum klorür üstünde kurutulur. Fraksiyonlu damıtma yapıldı.

3.1.2 Başlatıcılar

Trimetoksi benzen (k.n.247 °C)

Vakum altında damıtıldı, orta fraksiyon toplandı. (k.n.101 °C / 2 Torr)

N-etoksi-*p*-siyanopiridinyum hekzaflorofosfat (k.n.145 °C)

14g (56,4mmol) trietiloksonyum hekzaflorofosfat, 10 ml kuru kloroformda çözülmüş 6g (50 mmol) *p*-siyanopiridinyum-*N*-oksite eklendi. Karışım 6 saat boyunca riflaks edildi, oda ısısına soğutuldu. Çöken ürün filtre edildi, metanol çözeltisinden iki kez kristallendirildi.

Hekza metil benzen (e.n.165-165.5 °C)

Etanolden yeniden kristallendirildi.

N-etoksi-2-metil piridinyum hekzaflorofosfat (e.n.89 °C)

2.98 trietilokzonyum hekzaflorofosfat; içinde 1.09g 2-metil piridin-N-oksit bulunan 3ml kuru kloroform çözeltisine eklendi. Karıştırılır karıştırılmaz reaksiyon başladı. Çözelti 30dak refleks edildikten sonra oda ısısına soğutuldu. Kristallenen ürün etanolden iki defa yeniden kristallendirildi.

3.1.3 Çözücüler

Metanol (k.n.64,5 °C)

Damıtılarak kullanıldı.

Diklorometan (k.n.40 °C)

Derişik (%98) sülfürik asit (H₂SO₄) ile asit fazı renksiz olana dek ekstrakte edildi. Ardından destile su ve %5lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile ve tekrar restile su ile yıkandı. Kalsiyum klorür (CaCl₂) üzerinden kurutulduktan sonra P₂O₅ üzerinden damıtıldı.

3.2 Kullanılan Aletler

UV-Visible Spektrofotometre (UV)

Alınan ölçümlerde Perkin-Elmer Lambda Spektrofotometresi kullanıldı. Ölçümlerde diklorometan (CH₂Cl₂) kullanıldı.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Elde edilen polimerlerin ağırlıkça ve sayıca molekül ağırlıklarının ölçümü için kullanıldı. Bu polimerlerin jel geçirgenlik kromatografileri GPC Knauer M-64 aleti kullanılarak saptandı. Kullanılan HP PL gel mixed C kolonunun porozitesi 5 mikron polistirene göre kalibre edildi. Taşıyıcı faz olarak akış hızı 25 °C de 1ml/dak olan tetrahidrofuran (THF) kullanıldı.

Merry-go-round Fotoreaktörü

Polimerizasyonda ışık kaynağı olarak kullanıldı. 350nm dalga boyunda ışın yayan lambalar kullanıldı.

3.3 Polimerleştirme Yöntemi

Elektron akseptör (ECP), elektron donör (TMB) içinde çözülerek, kompleks oluşturuldu. Kompleks ve monomer pyrex tüpte azot gazı hattında degas edildi. Bu sistemde azot gazı önce moleküler elekten ve P₂O₅ den, sonra da silika jel ve H₂SO₄ ten geçirilmek suretiyle kurutularak reaksiyon tüpüne ulaştırıldı. Tüp Merry-go-round reaktöründe belirli sürelerde aydınlatıldıktan sonra, elde edilen polimerler metanolde çöktürüldü ve 24 saat süresince vakum altında kurutuldu. Tartılarak oluşan polimerlerin dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon oranları hesaplandı. Bu hesaplamalarda aşağıdaki formüllerden yararlanıldı:

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

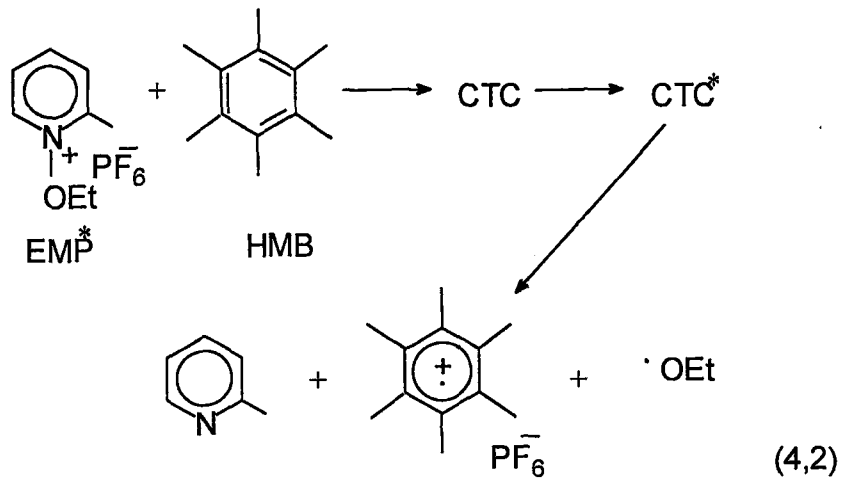
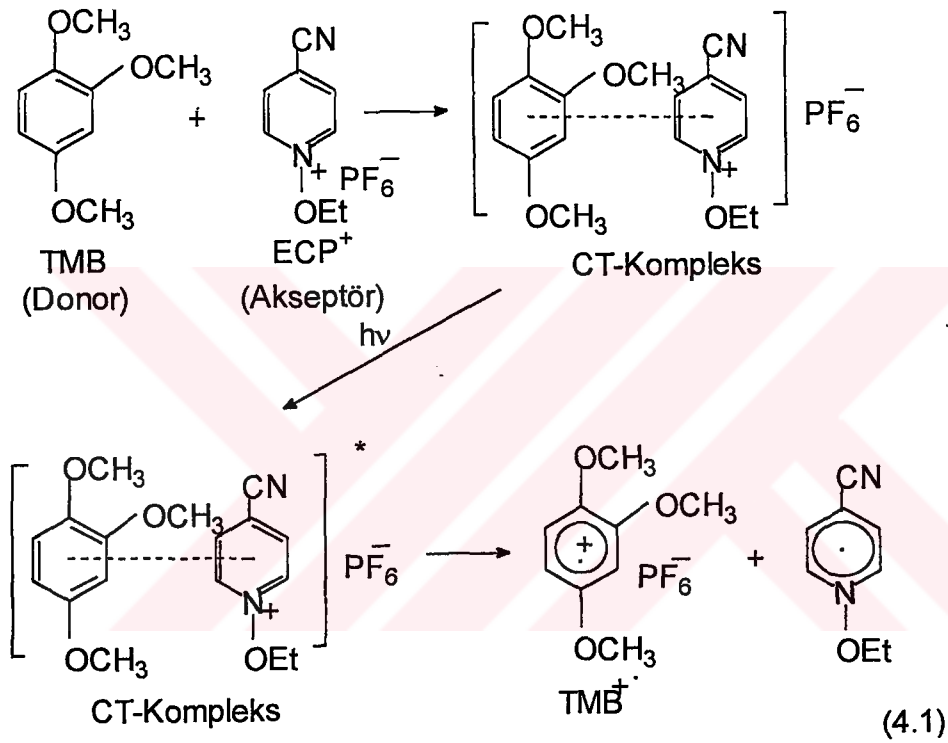
$$R_p = \% \text{ Dönüşüm} \times \frac{[M]}{t \text{ (sn)}}$$

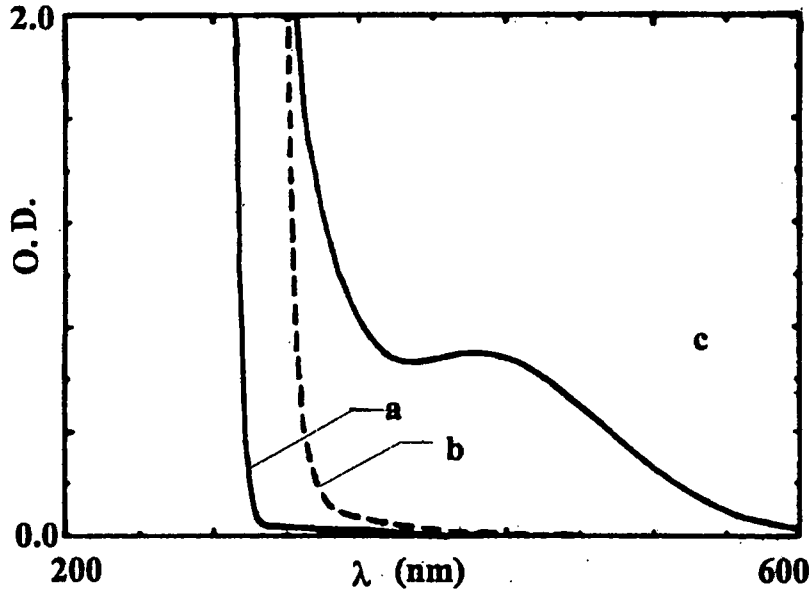
W : Elde edilen polimer miktarı

M : Alınan monomerin miktarı

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

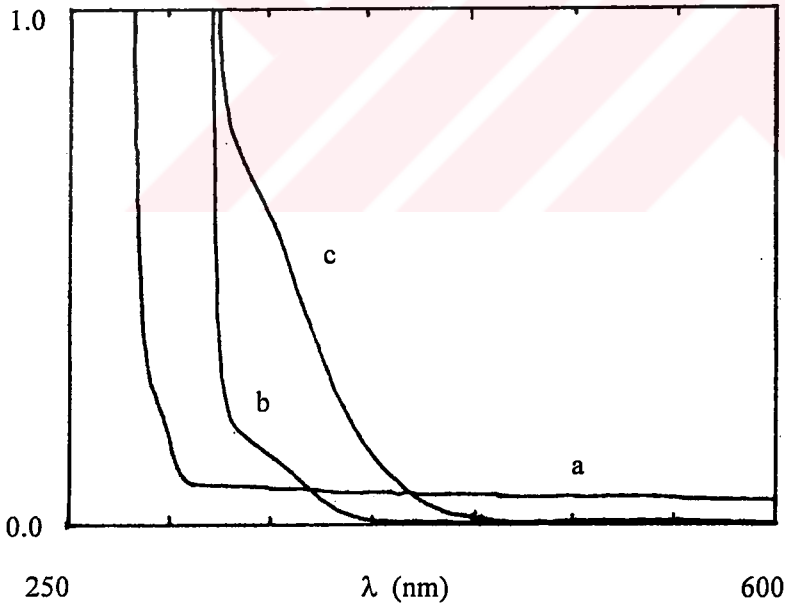
Bu çalışmada metil metakrilatın yük transfer kompleksler varlığında serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirildi. Bu amaçla ECP/TMB ve EMP/HMB kompleksleri oluşturuldu (4.1, 4.2) ve bu komplekslerin absorpsiyon spektraları alındı (şekil 4.1, şekil 4.2).





Şekil 4.1. ECP, TMB, ECP-TMB absorpsiyon spektrumları,

- (a) $\text{ECP}^+\text{PF}_6^-$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$)
- (b) TMB ($8 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$)
- (c) $\text{ECP}^+\text{PF}_6^-$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) ve TMB ($8 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$) karışımı



Şekil 4.2. EMP, HMB, EMP-HMB absorpsiyon spektrumları,

- (a) $\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$)
- (b) HMB ($2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$)
- (c) $\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) ve HMB ($2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) karışımı

Alınan spektrumlarda sırasıyla, 425 nm ve 315 nm de absorpsiyon bandları olduğu gözlenmiştir. Kompleksi oluşturan bileşenlerin bu bölgede absorpsiyonları olmadığı için oluşan bu bandın komplekslere ait olduğu belirlendi (Şekil 4.1 de kompleksi oluşturan komponentlerden piridinyum tuzunun absorpsiyon değeri 270nm, TMBnin adsorpsiyon değeri 265nm dir). Bu doğrultuda polimerizasyon 350 nm dalga boyunda aydınlatılarak gerçekleştirildi.

Tablo 4.1. Çeşitli monomerlerin yük transfer kompleksleri kullanılarak fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu^d.

Monomer	[M] (mol l ⁻¹)	R _p *10 ⁵ (mol l ⁻¹ s ⁻¹)	M _n (g mol ⁻¹)
MMA	8,23	18,5	94110
Styrene	7,68	3,7	-
AN	13,37	25,8	-
EGDM ^a	4,66	∞	-
MMA ^b	8.23	6.7	53000
MMA ^c	8.23	1.5	-

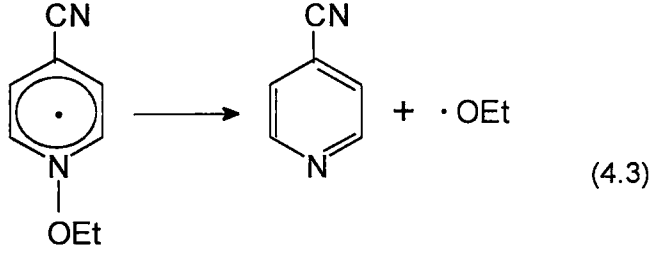
(a) Etilen glikol dimetakrilat. Örnek 10dak aydınlatıldı. Tümü jelleşti.

(b) 100dak aydınlatıldı.

(c) Fotobaşlatıcı kullanılmadı.

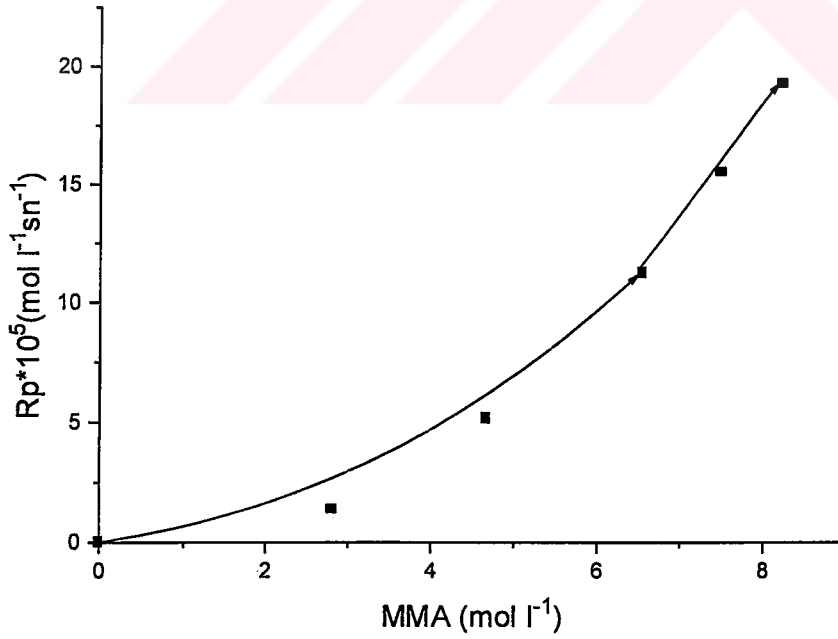
(d) Bütün örnekler Merry-go-round fotoreaktöründe $\lambda_{inc}>350nm$, 50dak aydınlatıldı.

Yük transfer kompleksleri oda sıcaklığında aydınlatıldığında; metil metakrilat, stiren ve akrilonitril gibi vinil monomerlerinin radikal polimerizasyonunu başlattığı görüldü (Tablo1). Benzer koşullarda gerçekleştirilen bifonksiyonel etilen glikol dimetakrilatın polimerizasyonunda kısa zamanda çözilemeyen polimer oluştu. Ayrıca radikal tutucu hidrokinonla yapılan denemede önemsenmeyecek miktarda polimerin oluşması sistemin radikalik polimerizasyon üzerinden yürüdüğünü gösterdi. Yük transfer komplekslerinin foto-uyarılması ile oluşan piridinil radikalleri (4.1) kısa sürede bozularak etoksi radikalini oluşturur (4.3).



Tablo 4.2 Monomer konsantrasyonunun polimerizasyona etkisi.

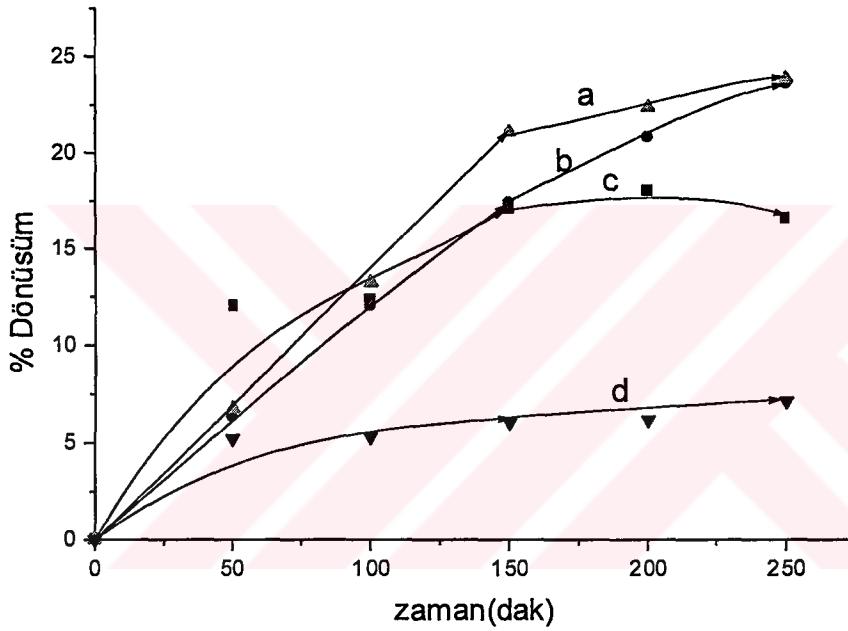
t (dak)	[MMA] (mol l ⁻¹)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	% Dönüşüm	R _p *10 ⁵ (mol l ⁻¹ s ⁻¹)	M _n (g mol ⁻¹)
50	8,23	0,0	21,08	19,26	148600
100	7,48	0,4	18,65	15,50	115200
150	6,54	0,9	15,46	11,24	141000
200	4,67	1,9	9,85	5,17	62000
250	2,81	2,9	4,38	1,37	57000



Şekil 4.3. Monomer konsantrasyonunun polimerizasyona etkisi. [ECP] = 5 mol l⁻¹

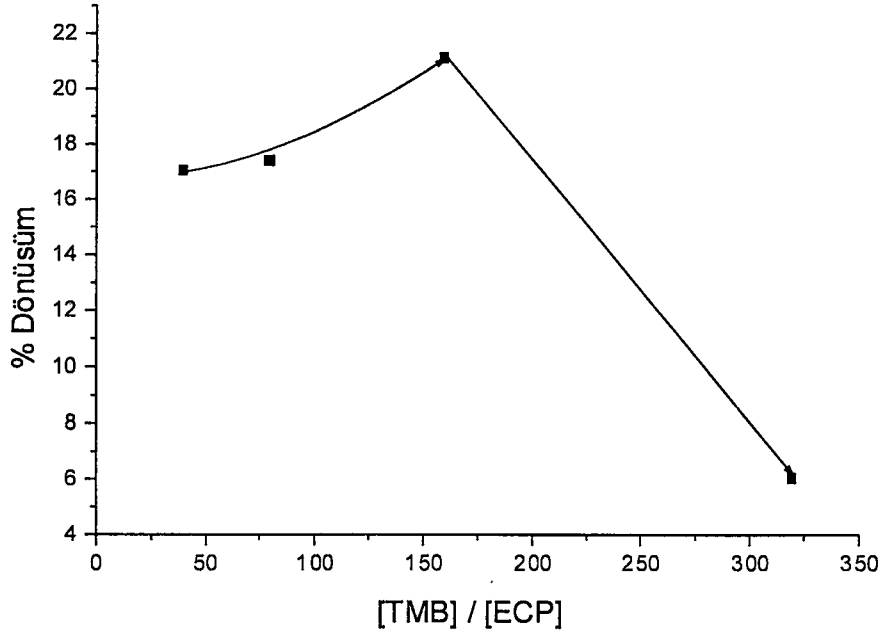
Monomer konsantrasyonunun etkileri araştırıldığında, metil metakrilatın mol konsantrasyonunun artmasıyla zincir polimerizasyon hızı artmış, dolayısı ile dönüşüm ve polimerizasyon hızının (R_p) arttığı gözlenmiştir. Bu durum tipik serbest radikal polimerizasyonundan beklenen durumdur (Tablo 4.2, Şekil 4.3).

Çeşitli mol oranlarında hazırlanan TMB / ECP yük transfer komplekslerinin zamana karşı dönüşüm yüzdeleri Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de grafiğe dökülmüştür. Bu grafikten anlaşılacağı gibi; elektron akseptör olan ECPnin molaritesinin azalması ile dönüşüm yüzdesi artmaktadır. Ancak donör / akseptör mol oranı 320 olduğunda, yani ortamda aşım donör bulunduğu oluşun yük transfer kompleksi bozunarak kompleksin etkinliğini azaltmış, bu nedenle de polimer dönüşümü azalmıştır.



Şekil 4.4. Polimerizasyon süresinin dönüşüme etkisi.

[TMB]/[ECP]: (a)160, (b) 80, (c) 40,(d) 320



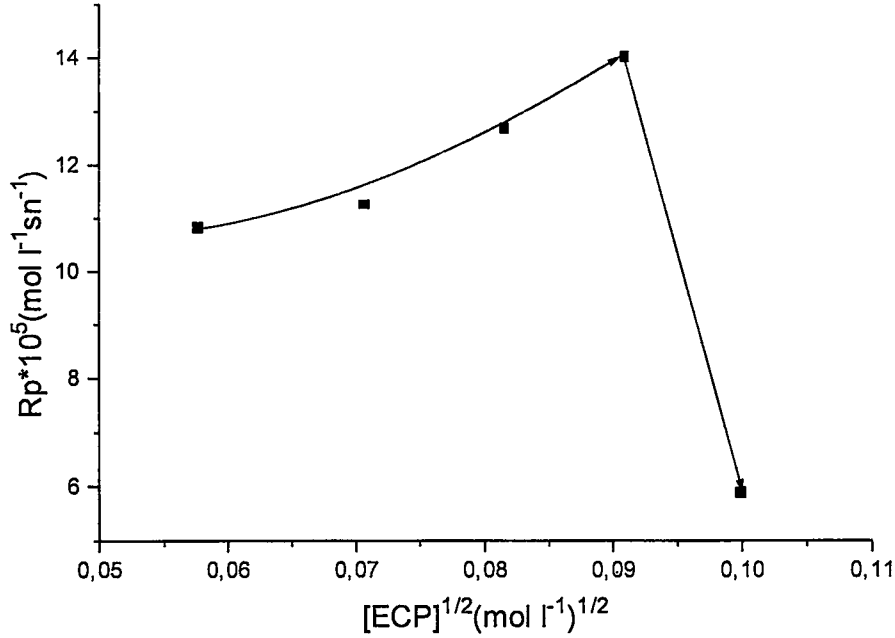
Şekil 4.5. [TMB]/[ECP] oranının dönüşüm üzerine etkisi, [MMA]=8.23M, t=150dak

Tablo 4.3 [ECP] konsantrasyonunun polimerizasyona etkisi^a.

t (dak)	[ECP]*10 ³ (mol l ⁻¹)	[MMA] (mol l ⁻¹)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	% Dönüşüm	R _p *10 ⁵ (mol l ⁻¹ s ⁻¹)
150	9,99	6,54	0,3	8,08	5,87
150	8,32	6,54	0,5	19,26	17,43
150	6,66	6,54	0,7	17,43	12,67
150	5,00	6,54	0,9	15,46	11,24
150	3,33	6,54	1,1	14,86	10,8

a) ECP trimetoksi benzen içinde hazırlandı. V_{top}=5ml,

ECPnin düşük konsantrasyonlarında, [ECP]^{1/2} ile polimerizasyon hızı arasında doğrusallık gözlenirken ECPnin yüksek konsantrasyonlarında bu durum tersine dönmüş, olumsuz etki gözlenmiştir (Şekil 4.6). Benzer davranış Shultz ve Joshi tarafından yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir [20]. Bu durum kompleksin doygunluğu ile de paralellik göstermektedir.



Şekil 4.6. [TMB]/[ECP] oranının polimerizasyon hızına etkisi.

[MMA]= 6.54 mol l⁻¹, t=150 dak.

Başlatıcı sistemin kimyasal yapısındaki bu davranış farklılığında oluşan primer radikallerin de rolü olabilir. Primer radikaller, çoğalan radikaller veya oluşan diğer primer radikaller ile birleşerek polimerin hızını düşürebilirler. Benzer bir durum, Goswami ve Baruch tarafından gözlenmiştir. Söz konusu çalışmada tris-2,2'-(bipiridin) demir (III) ve TEA ile hazırlanan yük transfer kompleksi ile MMA'nın polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [21].

Bu çalışmada yük transfer komplekslerinin katyonik polimerizasyona ek olarak serbest radikal polimerizasyonunda da fotobaşlatıcı gibi kullanılabilceği gösterilmiştir. Monomer çeşitlerinin çokluğu dikkate alındığında bu tür bir başlatıcı sisteminin serbest radikal polimerizasyona uygulanabilirliği pratikte önem kazanmaktadır. Başlatıcı sistemin yüksek dalga boylarında kullanılabilirliği ayrı bir avantajdır. Zira aydınlatma dalga boyunun 350nm olması ticari amaçlı kullanılan orta basınçlı civa lambaları ile uyumluluk göstermektedir. Yük transfer komplekslerinin uygun elektron donör moleküller ve uygun redoks potansiyeline sahip piridinyum tuzları seçimiyle geniş bir dalga boyu aralığında başlatıcı sistem oluşturabileceği de ortaya konmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] BAYSAL, B., 1994, 'Polimer Kimyası', O.D.T.Ü. Basım Birliđi, Ankara.
- [2] PİŞKİN, E., 1987, 'Polimer Teknolojisine Giriş', İnkılap Kitabevi.
- [3] KAYAMAN, N., 1994, 'Piridinyum Tuzlarının Serbest Radikal Fotobaşlatıcı Olarak Kullanımı', İ.T.Ü. Master Tezi.
- [4] AKAR, A., 1989, 'Polimer Kimyasına Giriş', İ.T.Ü. Fen Ed. Matbaası, İstanbul.
- [5] LEDWITH, A. and SHERRINGTON, D. C., 1974, 'Reactivity and Mechanism and Structure in Polymer Chemistry', Wiley, London.
- [6] İMAMOĞLU, T., 1994, 'Azo Açiloksim Ester Başlatıcısı ile Blok Kopolimer Sentezi', İ.T.Ü. Master Tezi.
- [7] SANDLER, S. R.; KARO, W., 'Polymer Synthesis Vol.1'.
- [8] MISHRA, M. K.; YAĞCI, Y., 1998, 'Handbook of radical Vinyl Polymerization', Marcel & Dekler, New York.
- [9] ALLEN, G., BEVINGTON, J. C. 'Comprehensive Polymer Science The Synthesis, Characterization, Reactions & Application Part1, Vol.3.
- [10] MOAD, G.; SOLOMON, D. H., 1995, 'The Chemistry of Free Radical Polymerization'.
- [11] REHM, D. and WELLER, A., 1969, 'Kinetics and Mechanism of Electron Transfer in Fluoresans Quenching in Acetonitrile', Bunsenges.Phys.Chem., 73, 834.
- [12] GRUBER, H. F., 1992, 'Photoinitiated Free Radical Vinyl Polymerization' Prog.Polym.Sci., 17, 953.
- [13] CRIVELLO, J. V., 1984, 'Recent Progress in the Design of New Photoinitiators for Cationic Polymerization' Adv.Polym.Sci., 63, 1.
- [14] YAĞCI, Y.; KORNOWSKI, A.; and SCHNABLE, W., 1992, 'N Alkoxy Pyridinium and N Alkoxy Quinolinium Salts as Initiators for Cationic Polymerization', J.Polym.Sci.,Polm.Chem.Ed., 30, 1987.

- [15] YAĞCI, Y.; KORNOWSKI, A.; MASSONE, A. and SCHNABLE, W., 1991 'Verfahren Zur Kationischen Photopolymerisation', Patent DE-P-410906, February.
- [16] BOTTCHE, A.; HASEBE, K.; HIZAL, G.; STELBERG, P.; and YAĞCI, Y., 1989, 'Initiation of Cationic Polymerization via Oxidation of Free Radicals Using Pyridinium Salts', *Polymer*, 32, 2289.
- [17] YAĞCI, Y.; KMINEK, I.; and SCHNABLE, W., 1992, 'Photochemical Cationic Polymerization of Cyclohexene Oxide in Solution Containing Pyridinium Salt and Polysilane', *Eur.Polym.J.*, 28, 387.
- [18] YAĞCI, Y.; ÖNEN, A. and SCHNABEL, W., 1991, 'Block Copolymers by Combination of Radical and Promoted Cationic Polymerization Routes', *Macromolecules*, 24, 4620.
- [19] YAĞCI, Y.; LUKAC, I. and SCHNABEL, W., 1993, 'Photosensitized Cationic Polymerization Using *N*-Etoxy-2-Methyl Pyridinium Hexafluorophosphate', *Polymer*, 34, 1130.
- [20] SCHULTZ, A. R. and JOSHI, M. G., 1984, 'J.Polym.Phys.Edn, 22, 1753.
- [21] GOSWAMI, A., BARUAH, S. D. and DASS, N. N., 1995, 'Polym.Bull., 35, 561 .

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1991 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 1996 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 1996 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik Programında lisansüstü öğrenimine başladı.

