

66788

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N-ALLİLOKSİ PİRİDİNYUM TUZLARININ KATYONİK
POLİMERİZASYONDA BAŞLATICI OLARAK KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Vildan BACAK

66788

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17 Ocak 1997

Tezin Savunulduğu Tarih : 4 Şubat 1997

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Yusuf Yağcı

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Niyazi Bıçak

: Prof.Dr. Ahmet Akar

Yusuf Yağcı
Niyazi Bıçak
Ahmet Akar

ŞUBAT 1997

TEZ
KAYIT NO: 66788
TARİH: 04 ŞUBAT 1997

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans çalışması İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Ana Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir. Yüksek lisans çalışmam süresince sağlamış oldukları öğrenim bursu için TÜBİTAK Bilim Adamı Yetiştirme Grubu' na teşekkür ederim.

Tez danışmanım Prof. Dr. Yusuf Yağcı'ya çalışmam boyunca göstermiş olduğu büyük destekten dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışmanın tez aşamasında her türlü desteği sağlayan Dr. İvo Reetz'e teşekkür ederim.

Ayrıca desteklerini hiçbir şekilde esirgemeyen Doç. Dr. Ayşen Önen, Doç. Dr. Selçuk Denizligil, Doç. Dr. Ersin Serhatlı, Y. Kimyager Yeşim Hepuzer, Y. Kimya Müh. Ayşegül Başkan Düz ve Kimyager Aslı Okan'a teşekkür ederim.

Aileme ve Metalurji Müh. İbrahim Altıntaş'a manevi destekleri için teşekkür ederim.

Mart, 1997

Vildan Bacak

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----|
| ÖNSÖZ | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| BÖLÜM 1. GİRİŞ | 1 |
| BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM | 3 |
| 2.1. Katyonik Polimerizasyonda Kullanılan Klasik Başlatıcılar | 3 |
| 2.2. Dışarıdan Etkilendirilmiş Başlatıcılar | 4 |
| 2.2.1. Fotopolimerizasyon Sisteminde Dışarıdan Etkilendirilmiş Başlatıcılar | 5 |
| 2.2.1.1. Doğrudan Başlatılan Fotopolimerizasyon | 6 |
| 2.2.1.1.1. Arildiazonyum Tuzları | 6 |
| 2.2.1.1.2. Diariliyodonyum Tuzları | 7 |
| 2.2.1.1.3. Sülfonyum Tuzları | 8 |
| 2.2.1.1.4. Fosfonyum Tuzları | 10 |
| 2.2.1.1.5. N-Alkoksi Piridinyum Tuzları | 11 |
| 2.2.1.2. Dolaylı Olarak Başlatılan Fotopolimerizasyon | 12 |
| 2.2.1.2.1. Temel Haldeki Yük Transfer Kompleksleri | 13 |
| 2.2.1.2.2. Klasik Enerji Transferi | 14 |
| 2.2.1.2.3. Serbest Radikallerin Oksidasyonu | 15 |
| 2.2.1.2.4. Eksipleks Oluşumu | 23 |
| 2.2.1.2.5. Katılma-Parçalanma Reaksiyonları | 26 |
| 2.2.2. Isısal Sistemler | 28 |
| 2.2.2.1. Doğrudan Başlatılan Isısal Polimerizasyon | 29 |
| 2.2.2.1.1. Sülfonyum Tuzları | 29 |
| 2.2.2.1.2. N-Bağlı Onyum Tuzları | 30 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2.2.1.3. Fosfonyum Tuzları | 30 |
| 2.2.2.2. Dolaylı Olarak Başlatılan Isısal Polimerizasyon | 33 |
| 2.2.2.2.1. Isısal Olarak Üretilmiş Radikallerin İlerlettiği Polimerizasyon | 33 |
| 2.2.2.2.2. Isısal Olarak Etkilendirilmiş Katılma-Parçalanma Reaksiyonları | 35 |
| BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 36 |
| 3.1. Kullanılan kimyasal Maddeler | 36 |
| 3.2. Kullanılan Aletler | 37 |
| 3.3. Kullanılan Teknikler ve Polimerizasyon Yöntemleri | 38 |
| 3.3.1. Katyonik Başlatıcı Tuzların Sentezi | 38 |
| 3.3.2. EAP ⁺ Tuzunun Isısal Olarak Başlatılan Katyonik Polimerizasyonda Kullanımı | 39 |
| 3.3.3. MAP ⁺ Tuzunun Isısal ve Fotokimyasal Olarak Başlatılan Katyonik Polimerizasyonda Kullanımı | 39 |
| BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 41 |
| 4.1. N-Alliloksi piridinyum tuzu 2 - etoksikarbonil - 2- propenilpikolinyum heksafloroantimonat (EAP ⁺)'nin ısısal katyonik polimerizasyonda kullanımı | 41 |
| 4.2. MAP ⁺ , (N-[2-(Metil)alliloksi]- α -pikolinyum heksafloroantimonat) tuzu ile CHO'in ısısal polimerizasyonu | 48 |
| 4.3. MAP ⁺ tuzunun başlatıcı olarak değişik monomerlerle kullanımı | 51 |
| 4.4. CHO fotopolimerizasyonu | 53 |
| SONUÇ VE ÖNERİLER | 55 |
| KAYNAKLAR | 56 |
| ÖZGEÇMİŞ | 59 |

ÖZET

N-Alliloksi piridinyum tuzu, 2-etoksikarbonil-2-propenilpikolinyum heksafloroantimonat, ve N-alliloksi pikolinyum tuzu, N-[2-(metil)alliloksi]- α -pikolinyum heksafloroantimonat, radikalik başlatıcılar olan 2,2'-azobisisobutironitril, AIBN, benzoil peroksit, BPO, fenilazotriphenilmetan, PAT, ile ısısal katyonik polimerizasyonda çok iyi bir etkinlik göstermişlerdir. Radikalik başlatıcıların ısı etkisiyle, (70°C), oluşturdukları radikaller allilik tuzların çift bağına katılarak tuzların piridinyum tipi radikal katyonlara parçalanmalarına sebep olurlar. Sağlanan polimerizasyon hızı PAT > BPO > AIBN şeklinde artış gösterir. PAT ile sağlanan polimerizasyon hızındaki artış, ısısal etki ile oluşan trifenilmetil radikallerinin elektron transferi sonucunda katyona yükseltgenerek başlatıcı parçacıkları vermesiyle açıklanır.

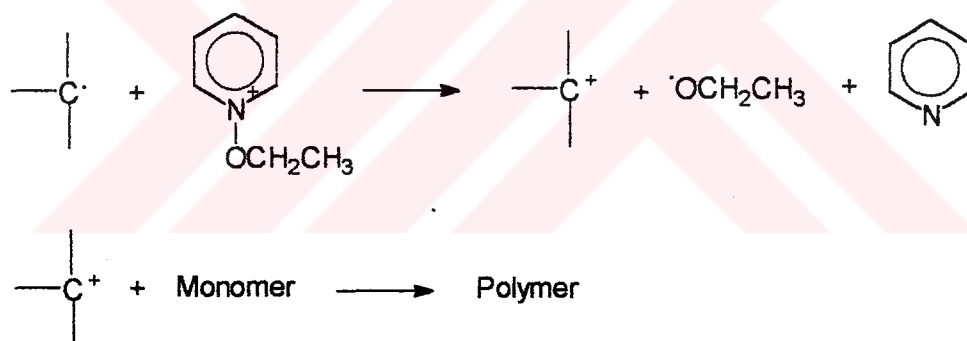
Alliloksi pikolinyum tuzunun monomer varlığında 280 nm'de fotopolimerizasyonu uygulanmıştır. Ayrıca serbest radikal kaynağı benzoin ile 370 nm'de yapılan fotopolimerizasyona, katılma-parçalanma mekanizması ile açıklık getirilmiştir.

Kullanılan bu tuzların başlatıcı etkinlikleri; sikloheksenoksit, CHO, butilvinileter, BVE, bifonksiyonel (3,4-epoksisikloheksilmetil)-3',4'-sikloheksan karboksilat, EEC, gibi çeşitli monomerler ile gösterilmiştir.

SUMMARY

THERMALLY INDUCED RADICAL PROMOTED CATIONIC POLYMERIZATION USING A NOVEL N-ALLYLOXY PYRIDINIUM SALT

Simple N-alkoxy pyridinium salts are thermally stable. Therefore, using these initiators no polymerization takes place upon heating in the presence of monomers prone to cationic polymerization. However, these salts may be reduced by electron donor radicals produced by thermolysis, for example, by the thermolysis of phenylazotriphenylmethane. The ensuing carbocation is capable of initiating cationic polymerizations.



Scheme 1 Initiation Mechanism with Electron Donor Radicals

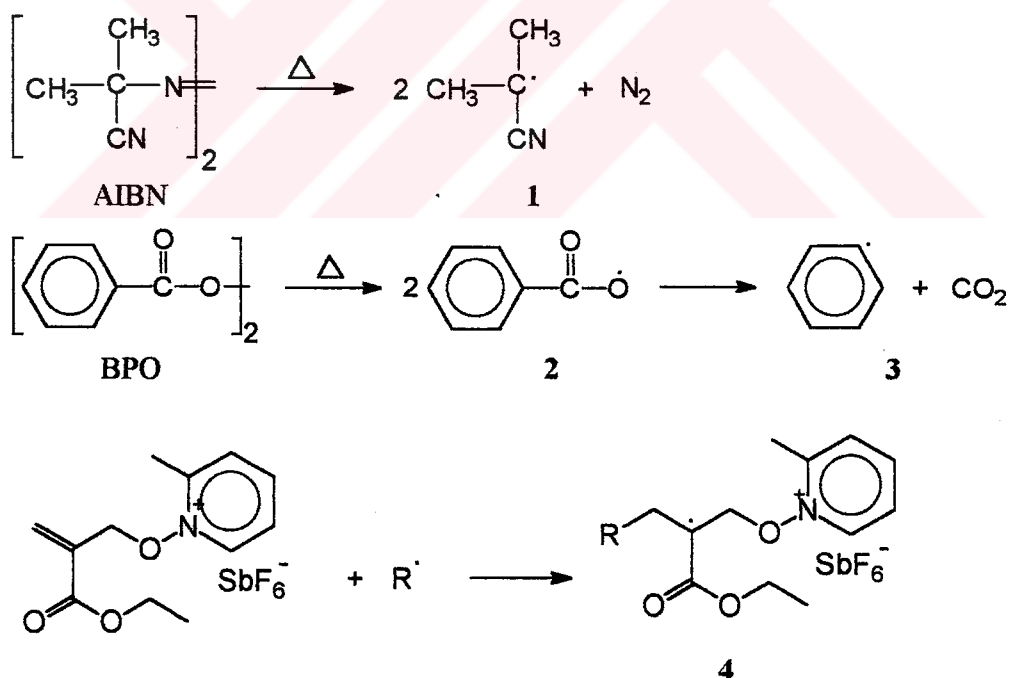
On the contrary, radicals originating from the thermolysis of common initiators such as benzoyl peroxide (BPO) and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) are not suitable for a polymerization according to Scheme 1, since these radicals are not oxidizable by pyridinium ions. Hydrogen donors are required to produce initiating species. Typical results of thermally induced polymerizations with the allyloxy pyridinium salt 2-ethoxycarbonyl-2-propenyl picolinyum hexafluoroantimonate (EAP⁺), are compiled in Table 1. In these experiments, cyclohexene oxide (CHO) was deliberately chosen as a cationically polymerizable monomer to evaluate the polymerization mechanism. CHO can not be polymerized by a radical mechanism.

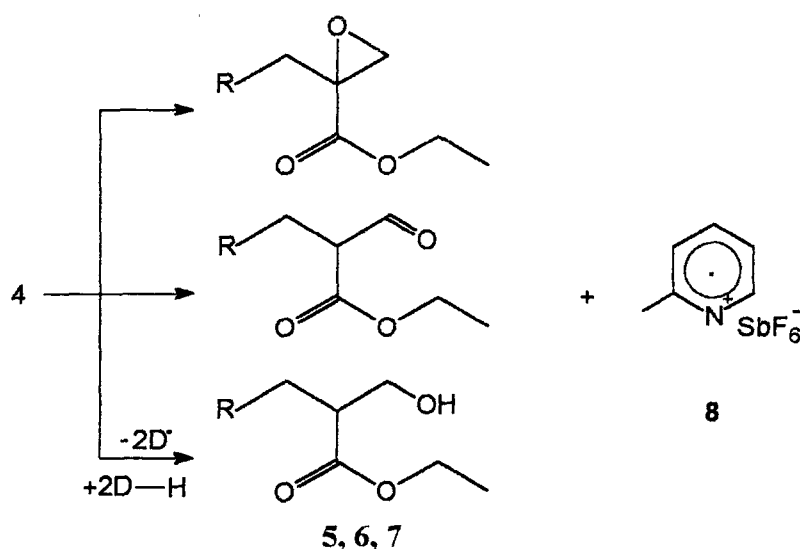
Table 1. Bulk polymerization of CHO using the allyloxy pyridinium salt EAP⁺. [rad. source] = 5 x 10⁻³ mol l⁻¹, [I] = 5 x 10⁻³ mol l⁻¹

| rad. source | time (min) | yield (%) | M _w x 10 ⁻⁴ | M _w / M _n |
|-------------|------------|-----------|-----------------------------------|---------------------------------|
| none | 60 | 9.5 | 2.3 | 2.1 |
| AIBN | 45 | 52 | 2.4 | 1.5 |
| BPO | 45 | 65 | 2.3 | 1.5 |
| PAT | 2.7 | 50 | 2.2 | 1.6 |

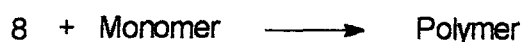
As it is seen in Table 1, the thermolysis of AIBN and BPO readily promotes the cationic polymerization of CHO in the presence of the allyloxy pyridinium salt (EAP⁺). In this case, initiating species are produced by a radical addition fragmentation mechanism (see Scheme 2) in a manner similar to that described for allyl sulphonium salts. The rupture of the N-O bond as a relatively weak chemical bond is followed by the generation of various low molecular weight compounds which were identified by GC-MS analyses.

Radical generation





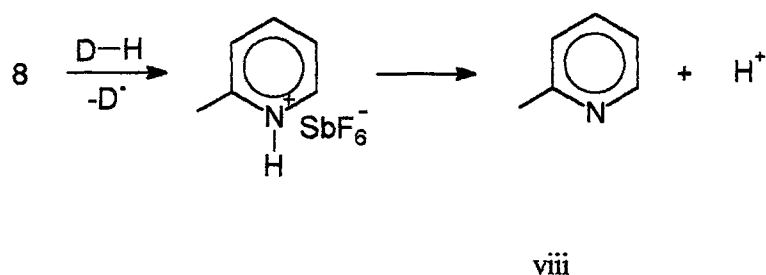
Initiation

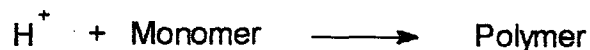


Scheme 2. Radical addition-fragmentation. $R^\cdot = 1$, AIBN; 2 or 3 , BPO. D-H = hydrogen donor, monomer or solvent

Together with compounds 5-6, pyridinium radical cations 8 are presumably formed. These species are potentially able to initiate the polymerization of any cationically polymerizable monomer present. As was deduced from laser flash photolysis studies, nitrogen centered radical cations are reactive towards nucleophilic monomers. The bimolecular rate constants were found to be $k = 10^6 - 10^7$ and $5 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the reaction with CHO and BVE, respectively. As can be inferred from GC-MS investigations a small portion of the radicals 4 undergo fragmentations other than those depicted in Scheme 2. For example, α -scission leads to the detected compound with olefinic double bonds.

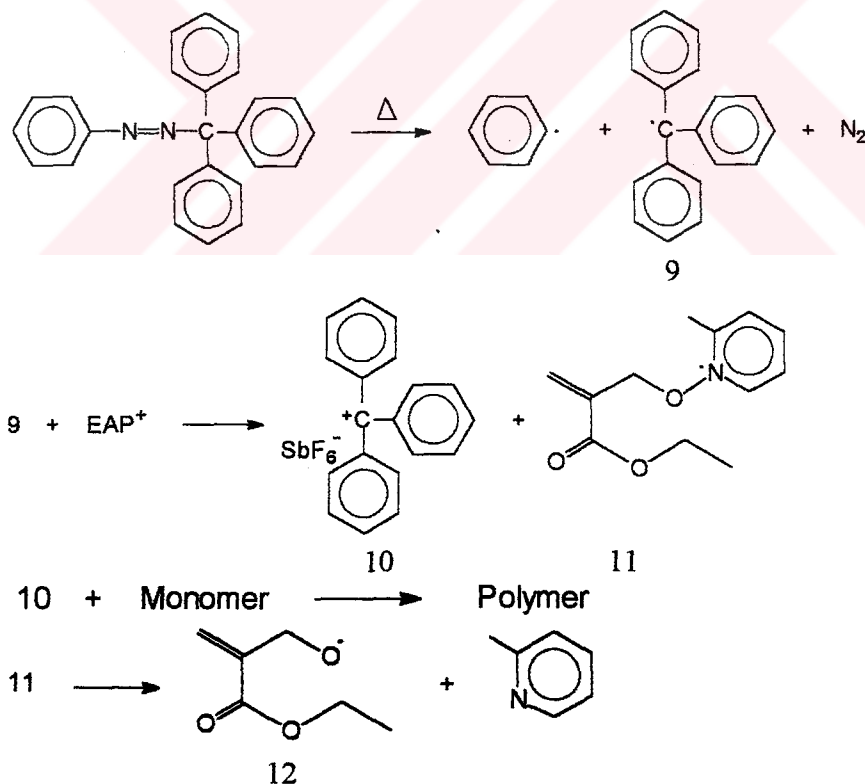
Besides the direct initiation by radical cations 8, the initiation by Brønsted acid generated after hydrogen abstraction has also to be taken into account. This initiation route has been proven experimentally for other pyridinium salts.





Scheme 3. D-H, hydrogen donor, monomer or solvent

Apart from AIBN and BPO, phenylazotriphenylmethane (PAT) was used as a radical source for the cationic polymerization. PAT has the highest initiation activity of the three thermal initiators under investigation. This compound decomposes upon heating yielding phenyl and triphenylmethyl radicals. Whilst phenyl radicals are expected to participate in addition-fragmentation type initiation (see Scheme 2 and 3), triphenylmethyl radicals are oxidized by the pyridinium cation thus forming additional initiating species (see Scheme 4). The predicted formation of triphenylmethyl carbocation 10 was proven upon thermolysis of monomer free solutions of PAT and the allyloxy pyridinium salt (EAP⁺) (see Fig 1). In the course of heating (3h at 70°C) the characteristic triphenylmethyl carbocation absorption bands at $\lambda_{\text{max}} = 400$ and 430 nm ($\epsilon_{430 \text{ nm}} = 3.9 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) appeared in the UV spectrum. Moreover, following the oxidation of triphenylmethyl radicals 9 further radicals 12 are formed following the electron transfer reaction. These may also add to the double bond initiating an addition-fragmentation event.



Scheme 4. Formation of Triphenylmethyl Carbocation

Apart from CHO, some other cationically polymerizable monomers, namely butylvinyl ether (BVE), *p*-methoxy styrene (*p*MeOSt) and (3,4-epoxycyclohexylmethyl)-3',4'-cyclohexane carboxylate (EEC) were examined. Like CHO, these monomers did polymerize readily in bulk or solutions containing BPO and the pyridinium salt EAP⁺. Typical results are compiled in Table 2. In the case of the bifunctional monomer EEC, an insoluble polymer network was formed. It should be noted that a slightly higher temperature (85°C) was chosen for the polymerization of EEC since at 70°C after 6 h of heating no gel formation was monitored. Most probably, the relatively high stationary concentration of radicals at higher temperature is a prerequisite for the formation of polymer.

Table 2. Polymerization of various monomers using the salt EAP⁺ and BPO as a radical source. [EAP⁺] = 5x10⁻³ mol l⁻¹, [BPO] = 5x10⁻³ mol l⁻¹.

| monomer | [mon] | solvent | time (min) | θ(°C) | yield (%) | M _w 10 ⁻⁴ | M _w / M _n |
|----------------|-------------------------|---------------------------------|------------|-------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|
| CHO | bulk | none | 45 | 70 | 65 | 2.3 | 1.5 |
| <i>p</i> MeOSt | bulk | none | 30 | 70 | 46 | 6.5 | 1.6 |
| BVE | 2.2 mol l ⁻¹ | CH ₂ Cl ₂ | 30 | 70 | 34 | 0.74 | 1.2 |
| EEC | 2.3 mol l ⁻¹ | CH ₂ Cl ₂ | 100 | 85 | - | ∞ | - |

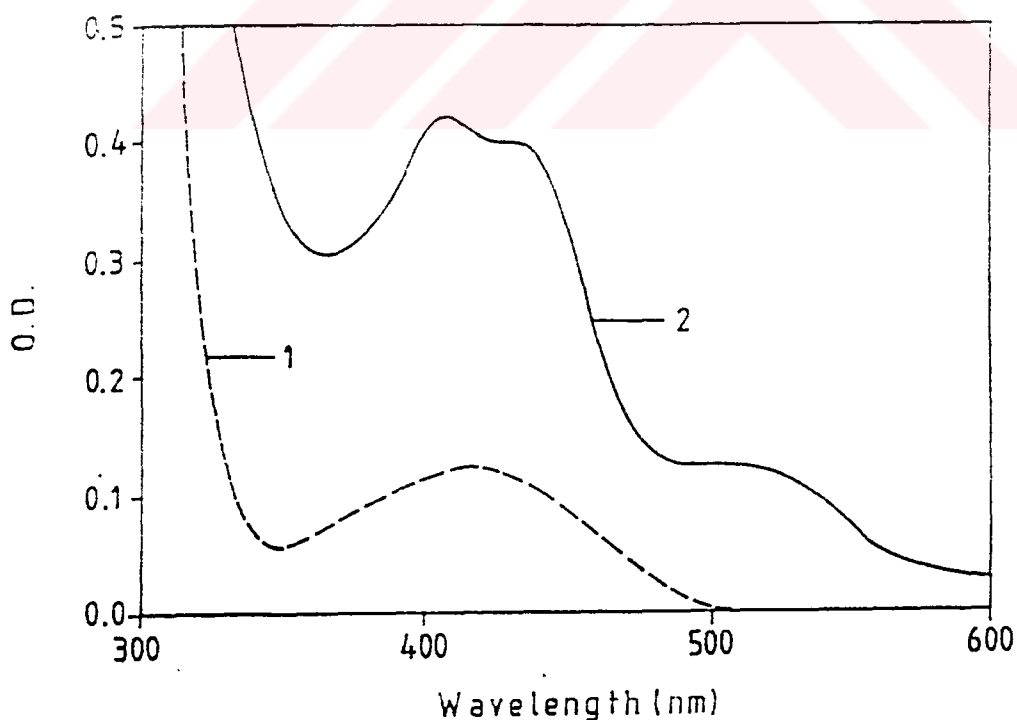


Fig. 1. UV Spectrum of the Monomer Free Solution of PAT and (EAP)

Addition-Fragmentation Reactions For Cationic Polymerization Using a Novel Allyloxy-picolinium Salt

As seen from Table 3, systems consisting of N-[2-(Methyl)allyloxy]- α -picolinium hexafluoroantimonate (MAP^+) in conjunction with various thermal free radical initiators were found to be efficient in polymerizing CHO. In these investigations CHO was chosen as a model monomer for it is not polymerizable by MAP^+ in the dark at room temperature and cannot be polymerized by a radical mechanism. Furthermore, CHO does not form oxidizable radicals in the course of initiation. Cationically polymerizable monomers, such as vinyl ethers or tetrahydrofuran, were found to produce easily oxidizable free radicals while interacting with radicals stemming from external radical sources. In the presence of onium salts these monomer based radicals may be oxidized to the respective cations and initiate cationic polymerization.

Although all free radical sources chosen are efficient in accelerating the polymerization, there are significant differences in polymerization rate dropping in the order $\text{PAT} > \text{BPO} > \text{AIBN}$, surely reflecting the different reactivity of the respective radicals formed upon thermolysis towards the allylic double bond of MAP^+ . In the case of PAT, no evidence for the formation of triphenylmethyl cations was found upon heating dichloromethane solutions containing MAP^+ and PAT. For a similar initiator, EAP^+ (see Table 2), the formation of absorption bands at 400 and 430 nm during heating in the presence of PAT was observed previously. The absorption given owes to initiating triphenylmethyl cations that are generated upon oxidation of triphenylmethyl radicals by the pyridine moiety. Since no absorption is formed for the system $\text{MAP}^+ / \text{PAT}$, it has to be concluded that triphenylmethyl radicals are not oxidized by MAP^+ .

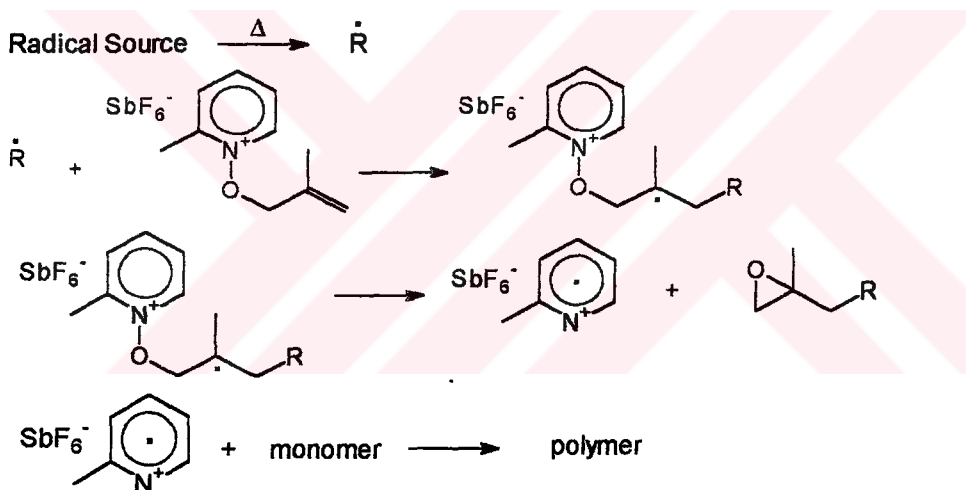
Table 3. Bulk polymerization of CHO using MAP^+ , at 70 °C, $[\text{MAP}^+] = 6 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, $[\text{Rad. source}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, nitrogen saturated

| Rad. Source | t in min | yield (%) | $M_w \times 10^{-4}$ | M_w / M_n |
|-------------|----------|-----------|----------------------|-------------|
| none | 60 | 3.5 | 0.72 | 2.0 |
| BPO | 30 | 74 | 0.92 | 2.6 |
| AIBN | 45 | 20 | 1.2 | 2.3 |
| PAT | 4 | 75 | 1.0 | 2.0 |

For the sake of comparison, the well-known cationic photoinitiator N-ethoxy picolinium hexafluorophosphate (EMP^+) was heated in the presence of CHO. At 70°C, even after several hours no polymer was formed indicating that the mechanism

of thermal initiation does not involve the direct formation of picolinium type radical cations via rupture of the N-O bond. If the N-O bond was prone to thermally induced bond dissociation at 70°C, one should obtain polymer while heating EMP⁺ in the presence of CHO. Since the reaction of CHO with MAP⁺ at 70°C (without added radical initiator) yielded some polymer, it can be concluded that MAP⁺ is by itself slightly more thermolabile than EMP⁺. Probably, while heating MAP⁺, radicals are formed that add to the double bond of intact MAP⁺ units and thus initiate addition-fragmentation.

The reaction mechanism of the radical promoted polymerization using MAP⁺ involves undoubtedly the production of radicals from the radical initiator and the subsequent addition of these radicals to the allylic double bond of MAP⁺. The energy rich intermediates thus produced undergo fragmentation yielding picolinium radical cations, that are known to react very efficiently with a variety of cationically polymerizable monomers.



Scheme 5. The Reaction Mechanism of the Radical Promoted Polymerization of MAP Salt

Interestingly, with the present salt MAP⁺, epoxy products were not detected by the GC-MS analysis of methanol soluble fractions after polymerization. For EAP⁺, evidence for the formation of respective epoxy compounds was found under similar reaction and analysis conditions. It seems that, in the case of MAP⁺, the electron donating methyl substituent at the epoxy group makes the epoxy products more prone to polymerization. In other words, the epoxy type fragmentation products are likely to be incorporated into the polymer in the course of polymerization.

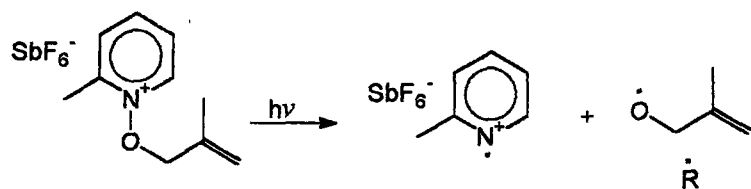
As seen from Table 4, upon heating MAP⁺ in the presence of BPO, various monomers may be polymerized. However, the initiation efficiency differs appreciably

depending on the type of monomer being in accordance with earlier observed monomer selectivity of pyridinium type initiators. Thus, for CHO, the two vinyl ethers under investigation (butylvinyl ether, BVE, and isobutylvinyl ether, IBVE), for p-methoxystyrene, p-MeOSt, and N-vinylcarbazole, NVC, relatively high polymerization rates were found. Phenylglycidyl ether, PGE, on the other hand, could not be polymerized by the system presented. In the case of the bifunctional (3,4-epoxycyclohexylmethyl)-3',4'-cyclohexane carboxylate, EEC, higher reaction temperatures had to be applied in order to achieve crosslinking within a reasonable period of time.

Table. 4. Thermal Polymerizations at 70°C, [MAP⁺] = 6 x 10⁻³ mol l⁻¹, [Radical Source] = 5 x 10⁻³ mol l⁻¹, nitrogen saturated. (*)... Polymerization at 85°C

| Monomer | t in min | solvent | c _{mon} in mol l ⁻¹ | yield | M _w x 10 ⁻⁴ | M _w /M _n |
|----------------|----------|---------------------------------|---|-------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| CHO | 30 | bulk | 9.9 | 76 % | 0.92 | 2.6 |
| BVE | 45 | CH ₂ Cl ₂ | 5.7 | 33 % | 0.69 | 1.2 |
| IBVE | 30 | CH ₂ Cl ₂ | 5.7 | 35 % | 3.6 | 3.9 |
| p-MeOSt | 60 | bulk | 7.4 | 10 % | 4.0 | 1.8 |
| NVC | 5 | CH ₂ Cl ₂ | 1 | 95 % | 5.9 | 2.6 |
| EEC (*) | 180 | CH ₂ Cl ₂ | 2.3 | gel | ∞ | - |
| PGE | 45 | bulk | 7.4 | 0 % | - | - |

Upon irradiation with UV light, MAP⁺ does initiate cationic polymerizations with very satisfactory yields. As is seen in Fig. 2, MAP⁺ is unambiguously superior to the also pyridinium based EMP⁺ initiator as far as initiation efficiency is concerned. In the experiments presented in Fig. 2, the absorbencies of MAP⁺ and EMP⁺ at the wavelength of incident light (280 nm) are identical. A much faster polymerization with MAP⁺ in comparison with EMP⁺ was also detected for other irradiation wavelengths and for both bulk and solution (CH₂Cl₂) polymerization. This phenomenon surely owes to the contribution of addition-fragmentation type reactions. As it is known from N-alkoxy pyridinium salts, the N-O bond is photolabile and can easily be cleaved giving rise to initiating pyridinium radical cations and to alkoxy type radicals. The latter do presumably add to the double bond of intact MAP⁺ units and trigger their fragmentation according to reactions in scheme 6.



Scheme 6. Irradiation of MAP Salt at 280 nm .

Notably, following this reaction scheme, the absorption of one photon could create two initiating pyridinium radical cations rather than one as in the case of EMP⁺. Since MAP⁺ absorbs light only below 300 nm, it was tested whether polymerizations could be performed by addition of radical initiators with spectral response at higher wavelengths. As seen in Fig. 3, with benzoin as typical α -cleavage photoinitiator, high polymerization rates of CHO were achieved at 370 nm. Thus, an absorption region fitting most practical applications was reached. The high polymerization rates of the system MAP⁺ / benzoin gives rise to the conclusion that the radicals stemming from benzoin are efficiently added to MAP⁺'s allylic double bond.

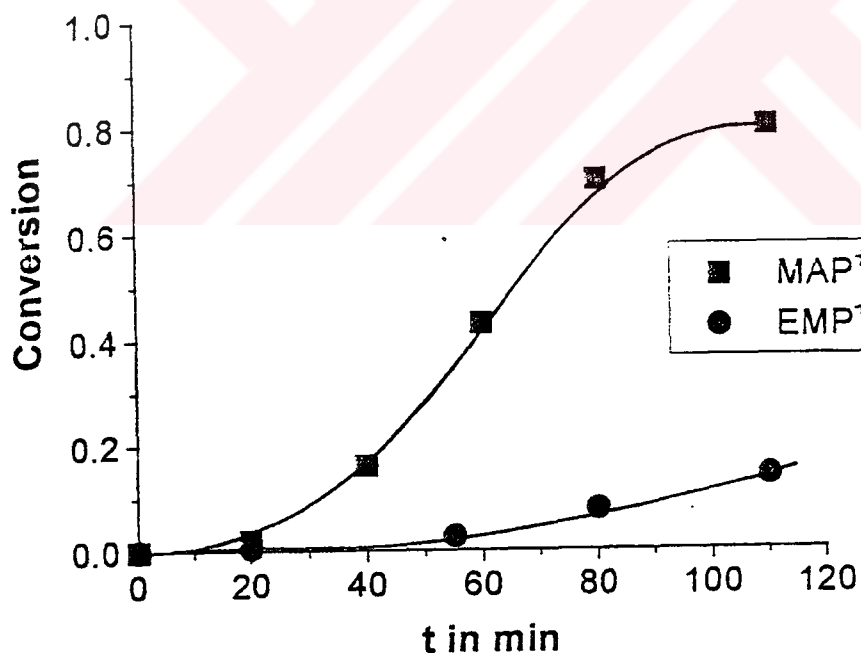


Fig. 2. Time-Conversion curves for EMP⁺ and MAP⁺ salts.

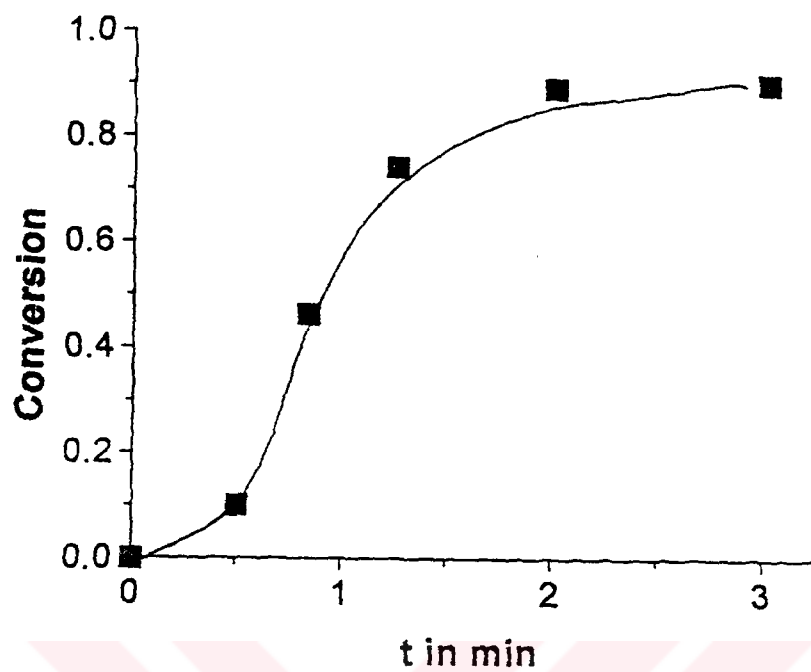
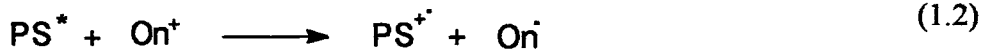


Fig. 3. Time-Conversion curve for MAP/ Benzoin system

BÖLÜM 1 GİRİŞ

Isısal ve fotokimyasal olarak onyum tuzları varlığında gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonlar, kaplama, baskı mürekkebi gibi endüstriyel uygulamalarından ve resist teknolojisindeki kullanımlarından dolayı büyük öneme sahiptirler.

Diaryl iyodonyum, triaryl sülfonyum, N-alkoksi piridinyum tuzları, siklik eter ve alkil vinil eterlerin katyonik polimerizasyonunda etkin şekilde kullanılmaktadırlar. Bu tuzlar absorpsiyon dalga boylarının kullanılan ışığın dalga boyuna uygunluğuna göre doğrudan yada dolaylı olarak polimerizasyonu başlatabilirler. Kullanılan ışığın emisyon dalga boyunda tuzun etkinlik kazanabilmesini sağlamak için fotobaşlatıcılar ve fotouyarıcılar kullanılır. Böylece kullanılan tuzun spektral duyarlılığı daha uzun dalga boylarına kaydırılabilir.



PS = Fotouyarıcı

PI= Fotobaşlatıcı

Dışarıdan ısı yada ışık gibi bir etki uygulanarak başlatılan katyonik polimerizasyonlar şu avantajlara sahiptirler:

(a) Polimerizasyon zamanı istenildiği şekilde ayarlanabilir. Özellikle kaplama teknolojisinde kaplanacak malzeme yüzeye yayıldıktan sonra, sertleştirme işlemi daha sonra gerçekleştirilebilir.

(b) Isısal yada fotokimyasal polimerizasyonda büyüyen zincir sayısı sırasıyla sıcaklığın yada ışık yoğunluğunun değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Böylece polimerizasyon hızı da kontrol edilebilir.

Son yıllarda katılma-parçalanma mekanizması ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyon yöntemi önem kazanmıştır.

Başlamanın ilk aşamasında dışarıdan bir etki ile oluşturulan serbest radikaller allilonyum tuzu üzerindeki çift bağa katılırlar. Bunu başlatıcı katyonun oluşumuna neden olan parçalanma aşaması takip eder. Serbest radikallerin oluşumu için tüm radikal kaynakları uygulama koşullarına uygun olarak kullanılabilir. Bu nedenle, başlama hem ışık etkisiyle hem de ısı etkisiyle gerçekleştirilebilir.

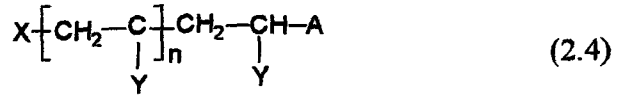
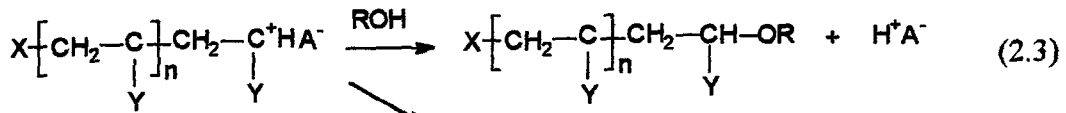
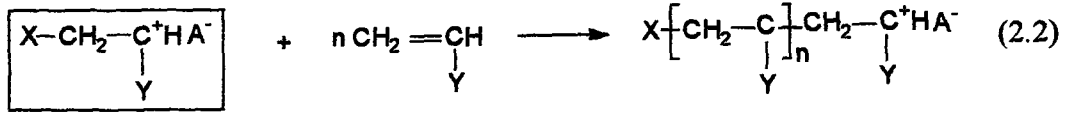
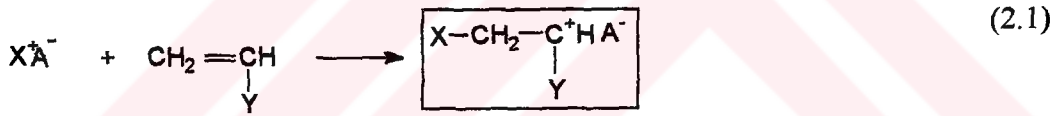
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Katyonik Polimerizasyonda Kullanılan Klasik Başlatıcılar

Alkil vinil eterler veya endüstride önemli yer tutan epoksitler gibi çeşitli vinil ve siklik monomerler radikal mekanizma ile polimerleşmezler. Ancak iyonik mekanizma ile polimerleştirilirler.

Katyonik polimerizasyonda çoğunlukla elektrofilik gruplar içeren Lewis yada Brønsted asitleri, karbokatyonlar ve trialkiloksonyum tuzları başlatıcı olarak kullanılırlar.

Vinil monomerlerinin katyonik polimerizasyon mekanizması aşağıda açıklanmıştır.

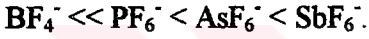


(2.1) - (2.4) Reaksiyonlarında görüldüğü gibi katyonik polimerizasyon, uygun bir katyonun önce monomer molekülü ile reaksiyona girmesiyle başlamıştır. Bu reaksiyon aşaması tüm katyonik başlatıcılar için aynıdır. Bir katyon ve karşı iyonundan oluşan klasik başlatıcıların kullanılması ile reaksiyon ortamında katyon oluşumu sağlanmış olur.

Diğer taraftan, başlatıcının ısı veya ışık etkisiyle uyarılması sonucu da aktif katyon oluşumu sağlanabilir. Bu nedenle başlatıcının eklenmesi ile başlama aşaması arasındaki zaman saniyeler yada haftalar arasında seçilebilir. Bu özellik kaplama teknolojisinde polimerizasyon yada çapraz bağlanma sırasında zaman ve hız kontrolünde önemli rol oynar.

Formül (2.4)'de görülen karşıt iyon polimerizasyonda etkilidir. Bu anyonun nükleofilik olmaması gerekir. Aksi halde anyon-katyon kombinasyonu sonucu büyüyen zincirin sonlanması söz konusudur.

Genel olarak, onyum[1]-[4] ve metal tuzları[5] ile aydınlatılarak başlatılan katyonik polimerizasyonda molekül ağırlığı ve monomer dönüşümü karşıt iyona bağlı olarak şu şekilde artmaktadır.



Klasik katyonik başlatıcıların kullanılmasının bazı dezavantajları da vardır:

- (a) Bütün klasik başlatıcılar polimerizasyonun başlangıcında katı yada derişik çözelti içine eklenir ve başlama işlemi derhal gerçekleşir. Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu tepkime süresince sabit kalmaz.
- (b) Başlatıcının ilavesiyle ortaya çıkan ısı artışı sıkça rastlanan bir durumdur. Dolayısıyla olabildiğince düşük ısılarda çalışılmalıdır. Bu durum düşük polimerizasyon hızına yol açmaktadır.

2.2. Dışarıdan Etkilendirilmiş Başlatıcılar

Dışarıdan etkilenmiş başlatıcılar, klasik başlatıcılar ile ortaya çıkan problemlerle karşılaşılması nedeniyle başlatıcı belirlenmesinde iyi bir seçenek olarak görülmüştür. Başlatıcı katyon konsantrasyonu ile gerekli olan ışık yoğunluğu yada ısı ayarlanarak büyüyen polimer zincirleri yaklaşık olarak kontrol edilebilir.

Klasik yada dışarıdan etkilenmiş başlatıcılar kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilebilir. Ancak, elde edilen polimerin molekül ağırlık dağılımında farklılıklar gözlenir. Dışarıdan etkilenmiş başlatıcılar polimerizasyon süresince başlatıcı katyon

oluşumuna neden olur. Bu durumda çok farklı uzunlukta büyüyen zincirler ortaya çıkar ve geniş bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilir. Klasik başlatıcılar ise başlatıcı ilavesi ile bütün polimer zincirlerinin aynı anda büyümeye başlamasına neden olur. Böylece sonlanma anında tüm polimer zincirleri hemen hemen aynı uzunluğa sahip olur. Molekül ağırlığı dağılımı yaklaşık 1'dir.

Dışarıdan etkilenmiş başlatıcılar, kimyasal yapılarına bağlı olarak ısı yada ışık etkisi ile uyarılabilirler. Benzilsülfonyum yada fosfonyum tuzları hem ısı hem de ışık etkisiyle başlatıcı katyonları verirler.

Dışarıdan etkilenmiş başlatıcı sistemlerinden olan onyum tuzları doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde etkinlik kazanabilirler. Fakat bu iki şekilde ortaya çıkan başlatıcı kısımlar birbirinin aynı değildir. Doğrudan etkilenmiş sistemde, enerji onyum tuzu tarafından absorblanır ve parçalanır. Bunun aksine dolaylı sistemde enerji, sisteme ilave edilen bir başka bileşik tarafından absorblanır. Enerji absorblayan bileşik, ya onyum tuzu ile reaksiyona girerek başlatıcı parçacıkların oluşumuna neden olur yada enerjisini onyum tuzu moleküllerine transfer eder. İlave edilen bileşiğin seçimi ile polimerizasyon sistemindeki tercih edilen sıcaklık yada dalga boyu kontrol edilebilir.

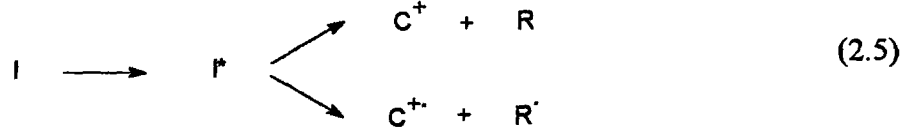
2.2.1. Fotopolimerizasyon Sisteminde Dışarıdan Etkilendirilmiş Başlatıcılar

Fotopolimerizasyonda onyum tuzlarının geniş bir kullanım alanı vardır. Bu tuzlar katyonik merkezi taşıyan heteroatomları içerirler. Karşıt iyon olarak çoğunlukla inorganik metal kompleks anyonları kullanılır.

Onyum tuzları genel olarak dışarıdan bir etki olmadığı sürece polimerizasyonu başlatmazlar. Ancak çok az bir kısmı karanlıkta ve oda sıcaklığında polimerizasyonu başlatır [6].

2.2.1.1. Doğrudan Başlatılan Fotopolimerizasyon

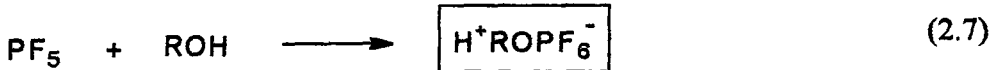
Başlatıcı onyum tuzu I ışığı absorblandığında elektronik olarak I* uyarılmış onyum tuzu halini alır. Daha sonra heterolitik veya homolitik olarak parçalanır ve C⁺ katyonu ve C⁺ radikal katyonunu verir.



Bazı durumlarda bu parçacıklar direkt olarak monomer moleküllerinin katyonik polimerizasyonunda etkilidir.

2.2.1.1.1. Arildiazonyum Tuzları

Arildiazonyum tuzları, anilin türevlerinin sodyum nitrat ve karşıt iyonu veren Brosted asiti ile reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Kompleks metal anyonları içeren bu tuzlar aydınlatıldığında, doğrudan katyonik polimerizasyonu başlatabilen bir Lewis asiti vermek üzere parçalanır ya da polimerizasyon karışımındaki bir hidrojen veren bileşik ile reaksiyona girerek proton oluşumuna neden olur.



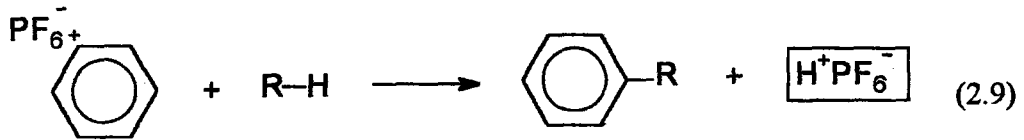
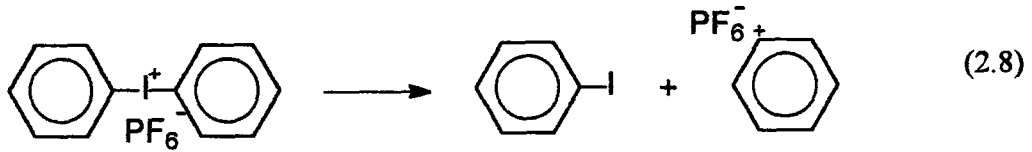
Basit benzildiazonyum tuzları sadece 300 nm altındaki ışığı absorblarlar. Bir benzen grubunun katılması ile tuzun absorbanısı UV yakınına kaydırılabilir. Arildiazonyum tuzlarının bozunma quantum verimleri oldukça yüksektir, genellikle 0.3 ve 0.6 arasındadır [7]. Ancak bu tuzlar ısıl kararlı olmadıklarından pratik

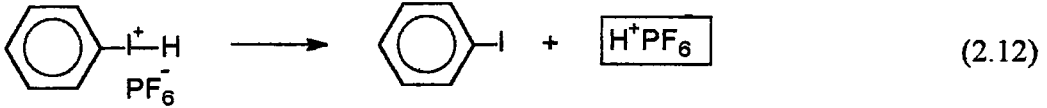
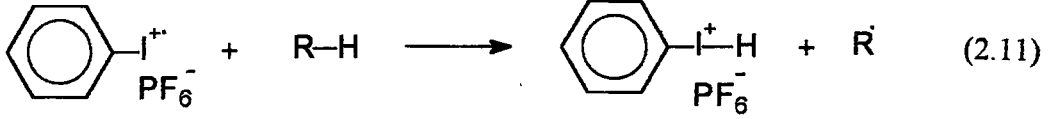
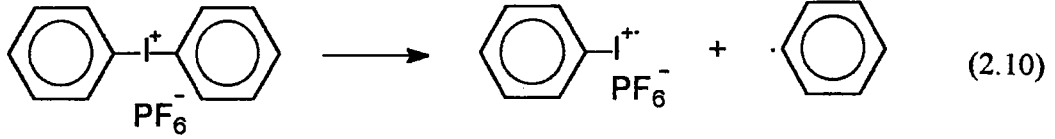
uygulamalarda kullanılmazlar.

2.2.1.1.2. Diariliyodonyum Tuzları

Halonyum tuzları arasında diariliyodonyum tuzları, hazırlama kolaylığı ve yüksek aktivitelelerinden dolayı oldukça büyük öneme sahiptirler. Simetrik diarilsülfonyum tuzları, aromatik bileşiklerin sülfirik asit ve asetik anhidrit varlığında potasyumiyodat ile tepkimeye girmesi sonucu elde edilirler [8]. Oluşan ürün nükleofilik karşı iyonla sahip olduğundan, daha az nükleofiliteye sahip bir anyon ile değiştirilmelidir.

Diariliyodonyum tuzlarının maksimum absorbanans bandları oldukça düşüktür. Bu tuzların UV ışığı altında aydınlatılması sonucu Ar-I bağı heterolitik ve homolitik olarak parçalanır. Heterolitik parçalanma sonucu fenil katyonu ve iyodobenzen molekülü oluşur (2.8). Homolitik parçalanma sonucu ise fenil radikali ve iyodobenzen radikali oluşur (2.10). Her iki mekanizma da hidrojen veren solvent yada monomer ile etkileşim sonucu polimerizasyonu başlatan Brønsted asitinin oluşumunu içerir. Alternatif yol ise reaksiyona girmemiş fenil katyonu yada radikallerinin komşu iyodobenzenler ile reaksiyona girerek protonları oluşturması ve çeşitli iyodobenzen türevlerini vermesi şeklindedir.

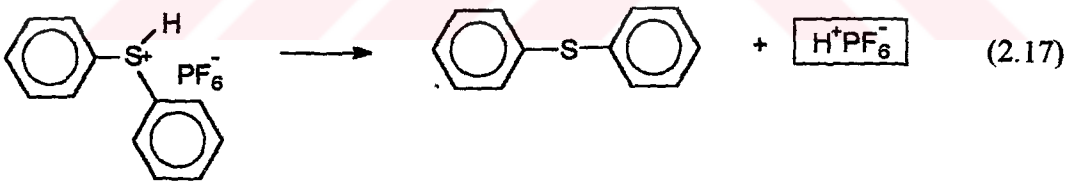
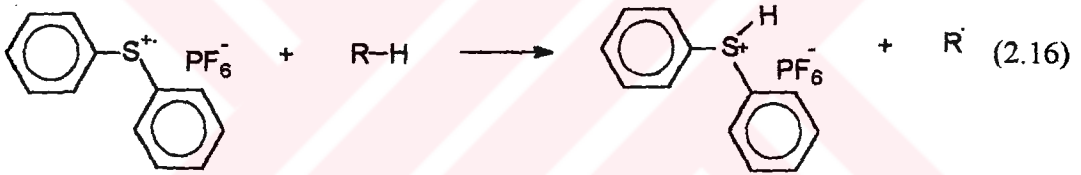
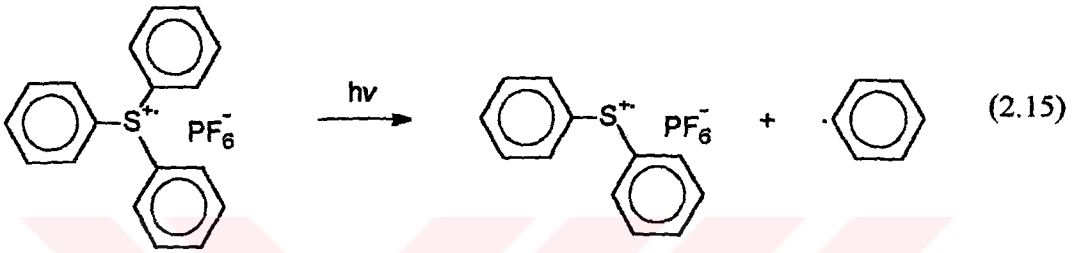
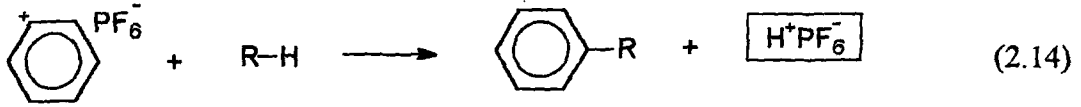
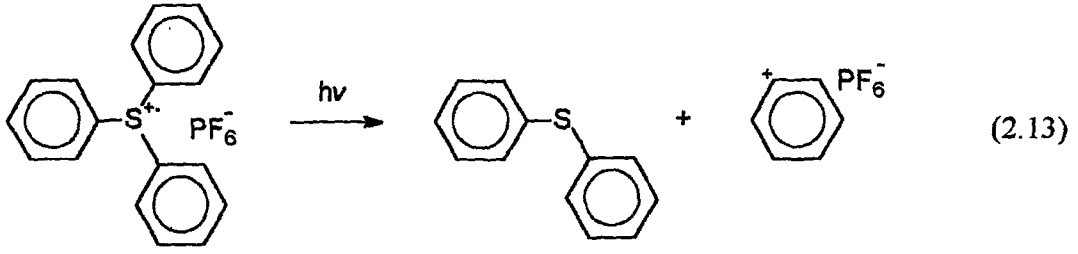




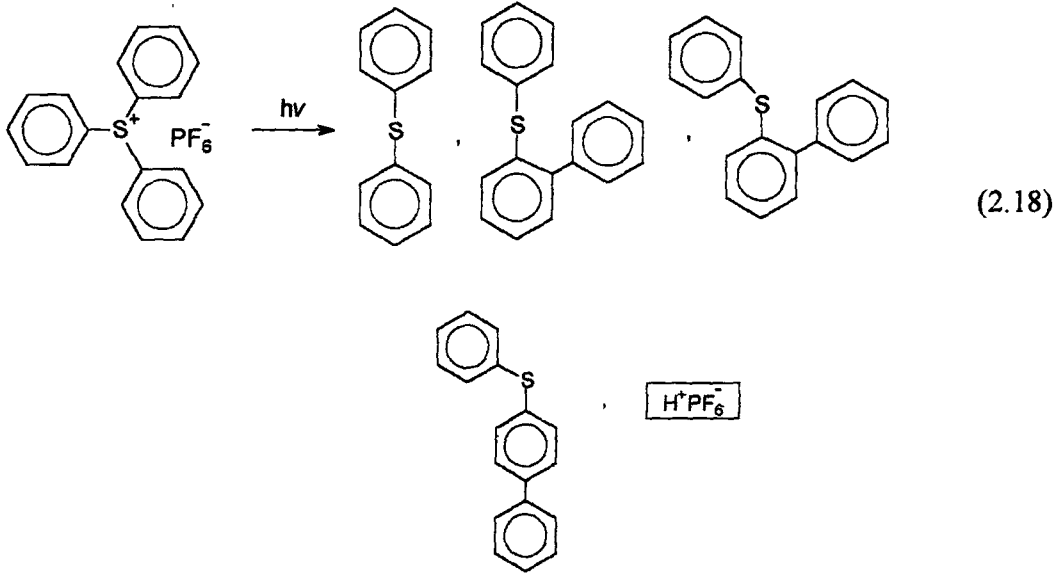
Diariliodonyum tuzuna bağlı çeşitli grupların olması sadece UV absorpsiyon bandında değişiklik yaratmakla kalmamakta aynı zamanda başlatma kapasitesinide büyük ölçüde etkilemektedir. Elektron verici grupların difeniliodonyum tuzuna bağlı olması durumunda; kationik polimerleşebilen monomerlerin polimerleşme hızının arttığı görülmüştür [9].

2.2.1.1.3. Sülfonyum Tuzları

Kationik fotopolimerizasyonda kullanılan sülfonyum tuzları arasında en fazla tercih edilen triaril ve alkilaril sülfonyum tuzlarıdır. Trialkilsülfonyum tuzlarının ısıl kararlılıkları az olmakla birlikte uygun monomerler için kullanılabilirler. Triarilsülfonyum tuzlarının aydınlatılması sonucu oluşan reaksiyon mekanizması heterolitik (2.13)-(2.14) ve homolitik bağ yarılması (2.15)-(2.17) ile açıklanır. Trifenilsülfonyum tuzlarının aydınlatılmasında heterolitik bağ yarılması reaksiyonda uyarılmış singlet aşamasından gerçekleşir. Diariliodonyum tuzlarında olduğu gibi reaksiyonun ikinci aşamasında güçlü bir elektrofil olan Bronsted asit üretilir ve bu asit polimerizasyonu başlatır [10].



Ürün analizleri sonucunda heterolitik ve homolitik olarak oluşan fenil radikal ve katyonlarının aromatik halkadaki komşu sülfür bağlarına eklenerek çeşitli bifeniltiyofenil isomerlerini verdiği ortaya çıkmıştır (2.18). Çözücü ile çevrili ürünler için seçiciliğin orto > meta > para yönünde olması, fenil radikalleri yada katyonlarının en yakındaki uygun kısımla reaksiyon verme eğiliminde olduğunu gösterir. Bu katılma reaksiyonu sonucu protonlar oluşur.

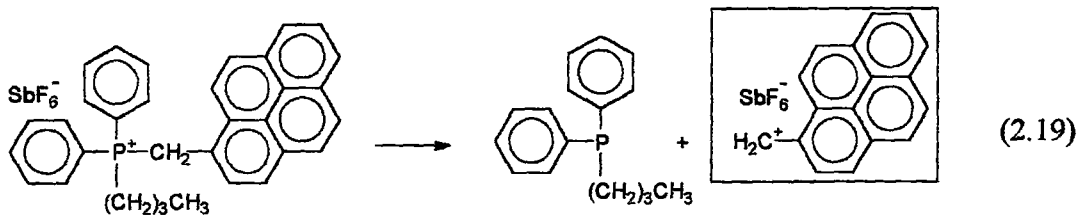


Elde edilen bu protonlar sülfonyum tuzunun başlatıcı etkinliğini artırırlar.

2.2.1.1.4. Fosfonyum Tuzları

Fosfonyum tuzları klorometillenmiş yada bromometillenmiş aril bileşikleri ile uygun fosfinlerin tepkimeye girmesi sonucu elde edilir [11].

Benzil yada prenilmetil gruplarının bağlı bulunduğu fosfonyum tuzları heterolitik bağ ayrılması sonucu karbon merkezli başlatıcı katyonlarını oluştururlar [12].



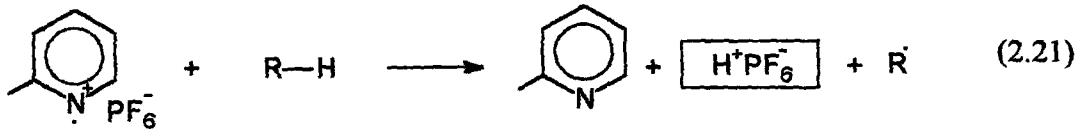
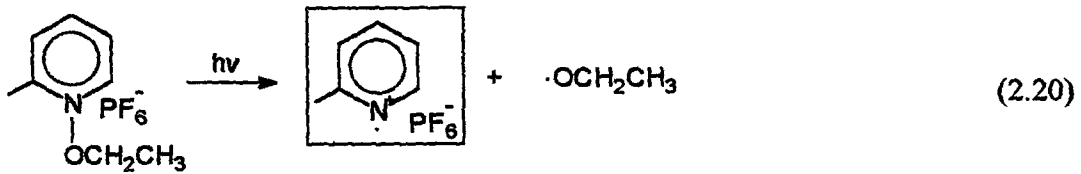
Prenilmetil gruplarının bağlı olduğu fosfonyum tuzları, epoksit ve vinil monomerleri için en uygun başlatıcılardır [12]. Butilvinileter polimerizasyonunda

%100 verim elde edilmiştir. Polimer zincirindeki aromatik gruplarının UV-Vis ve H-NMR ile saptanması, aromatik yapıya bağlı karbokasyonun zincir reaksiyonunu başlattığı gösterir. Fenilaçiltrifenil fosfonyum tuzu ile başlatılan polimerizasyonda Brønsted asitin kationik polimerizasyonu başlattığı görülür. Aydınlatma sonucu rezonans ile kararlılık kazanan yilid ve polimerizasyonu başlatan proton oluşumu söz konusudur.

2.2.1.1.5. N-Alkoksipiridinyum Tuzları

N-alkoksipiridinyum tuzları, piridin N-oksitleri ile trietiloksonyum tuzlarının metilklorür veya kloroform içinde tepkimeye girmesiyle yüksek verimde elde edilebilir [13]. Her iki durumda da, trietiloksonyum tuzu nükleofilik olmayan bir karşı iyonuna sahip olduğu için iyon değişimi yapmaya gerek yoktur.

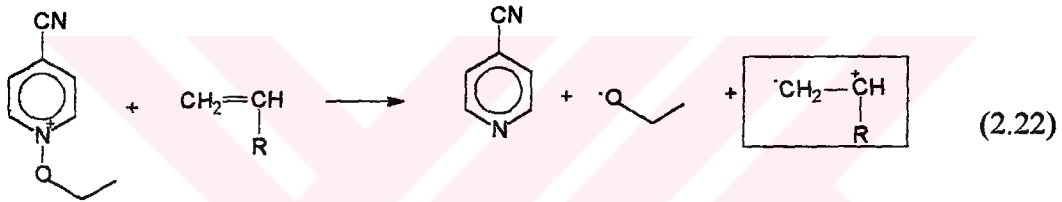
Piridinli başlatıcıların absorpsiyon bandları uzak UV bölgesindedir. Kationik polimerleşen monomerler varlığında UV ışığını absorplayan piridinyum tuzları polimerleşmeyi başlatır [14]. Bunun için önerilen iki mekanizma, başlatıcı olarak kullanılan N-etoksi-2-metilpiridinyum heksaflorofosfat ($\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$) ile açıklanmıştır (2.21), (2.22).



Işık etkisiyle başlatıcıdaki azot-oksijen bağı piridinyum radikal kationu ve alkoksiradikali oluşturacak şekilde kopar. Radikal kationun yanında, hidrojen veren bileşikler varlığında (çözücü, monomer) polimerizasyonu başlatabilen Brønsted

asiti de oluşur:

N-Etoksi-2-metilpiridinyum (EMP^+), N-etoksi-4-siyanopiridinyum (EPP^+) ve N-etoksiisokinolinyum (ETQ^+) tuzlarının ayrıca karanlıkta polimerizasyonu denenmiştir[6]. İlk bahsedilen tuz uygun monomerlerle karanlıkta polimer vermezken diğer iki tuz isobutilvinileter ve N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu başlatmışlardır. Bununla birlikte sikloheksinoksit monomeri için tuzların üçüde karanlıkta polimerizasyon vermez. Karanlıkta polimerizasyonun gerçekleşmesi, monomer molekülünden onyum tuzuna elektron transferi ile açıklanabilir. Katyon bazlı monomerin polimerizasyonu başlattığı kabul edilir.



2.2.1.2. Dolaylı Olarak Başlatılan Fotopolimerizasyon

Foton enerjisinin absorpsiyonu olmaksızın fotokimyasal proses gerçekleşemez. Yaygın olarak kullanılan orta ve yüksek basınç lambaları 313 nm ve 366 nm dalga boyuna kadar ışık emisyonu sağlarlar.

Kromoforik grupların onyum tuzlarına kimyasal olarak bağlanması ile absorpsiyon dalga boyları daha yüksek dalga boylarına kaydırılabilir.

Bunun dışında uygun kimyasallar polimerizasyon karışımına eklenebilir. 1,2,4-Trimetoksibenzen yada heksametilbenzen gibi bazı aromatik gruplar piridinyum tuzlarıyla yük transfer kompleksi (CT) oluşturmada kullanılırlar. Bu kompleksler, piridinyum tuzlarından daha yüksek absorpsiyona sahiptirler. Bunun sonucunda, ışık yük transfer kompleksi tarafından absorplanır.

Ayrıca çok güçlü bir şekilde ışık absorplayan komponentler polimerizasyon karışımına ilave edilebilir. Polimerizasyon için seçilen dalga boyunda onyum tuzu ışığı absorplamaz. Gönderilen ışık ilave edilen bileşik tarafından absorplanır. Bu sistemler katyonik polimerizasyonu başlatmada kullanılır ve mekanizmaları şu şekilde açıklanabilir:

Klasik enerji transferi:

Elektronik olarak uyarılan uyarıcı bileşik enerjisini onyum tuzuna transfer eder. Bu şekilde uyarılan onyum tuzunun parçalanması, doğrudan fotoliz yoluyla gerçekleşenden farklılık gösterir.

Serbest radikallerin oksidasyonu:

Işık etkisiyle oluşan radikallerin bir kısmı onyum tuzları tarafından oksidasyona uğrattılırlar. Oluşan katyonlar katyonik polimerizasyonu başlatırlar.

Eksipleks oluşumu ile elektron transferi:

Antrasen, perilen yada fenotiazon gibi uyarıcılar onyum tuzları ile eksipleks oluştururlar. Oluşan kompleks, temel haldeki onyum tuzu ve elektronik olarak uyarılmış uyarıcı moleküllerini içerirler. Uyarıcı moleküllerinin pozitif yüklenmesi, uyarıcı molekülden onyum tuzuna elektron transferinin bir kanıtıdır.

Katılma-parçalanma reaksiyonu:

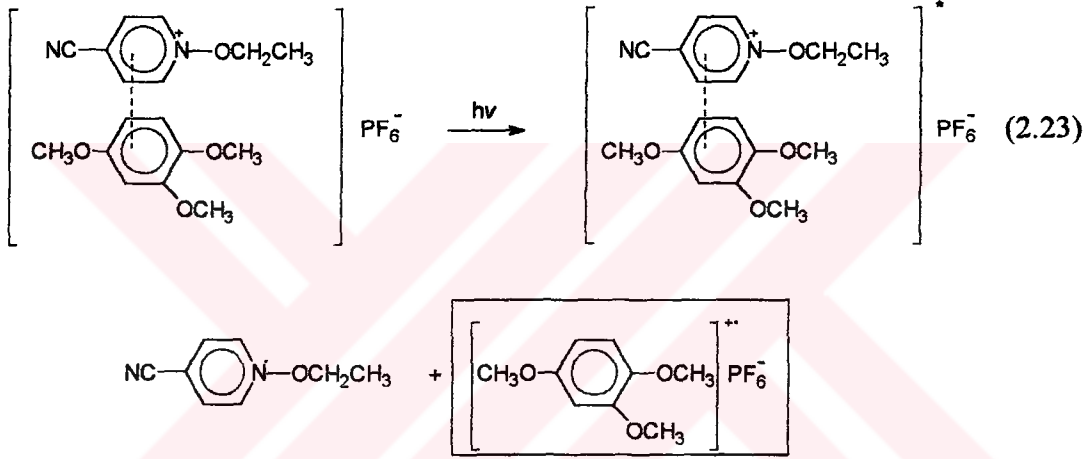
Bu reaksiyonun mekanizması, ışık etkisiyle oluşan radikalın allil onyum tuzu ile reaksiyonu sonucu oluşan radikal-onyum ara ürünü ile açıklanabilir. Oluşan bu reaktif yapılar parçalanarak polimerizasyonu başlatan katyonları oluştururlar.

Sözü edilen mekanizmalardan son üçü onyum tuzunun elektronik olarak uyarılmasını içermez. Başlama mekanizması, onyum tuzunun doğrudan fotolizi için bulunan başlama mekanizmasından tamamen farklıdır.

2.2.1.2.1. Temel Haldeki Yük Transfer Kompleksleri

Piridinyum tuzları metil ve metoksi sübstitüe benzenler gibi elektron donör bileşiklerle temel haldeki yük transfer komplekslerini oluşturabilirler[15]. Bu kompleksler oldukça yüksek dalga boylarında absorpsiyon yaparlar. Örnek

olarak, N-etoksi-4-siyanopiridinyum heksaflorofosfatın 1,2,4-trimetoksibenzen ile oluşturduğu kompleks 420 nm' de maksimum absorpsiyona sahiptir. Piridinyum ve trimetoksibenzen için maksimum absorpsiyonlar yaklaşık 270 nm ve 265 nm' dir. Piridinyum tuzlarının metil ve metoksi süstitüe benzenler ile oluşturdukları kompleksler fotobaşlatıcı olarak sikloheksinoksit ve 4-vinilsikloheksinoksit'in katyonik polimerizasyonunda kullanılmışlardır. Katyonik ploimerizasyonun başlama mekanizması şu şekilde önerilir:



2.2.1.2.2. Klasik Enerji Transferi

Bu mekanizma uygun absorpsiyon bandına sahip uyarıcı bir molekülün elektronik olarak uyarılmasını içerir. Uyarıcı molekülün (S^*) absorbladığı enerji, onyım tuzuna rezonans uyarılması yada enerji transferi yoluyla aktarılır. Enerji transferi bu iki bileşiğe bağlı olarak singlet yada triplet halde gerçekleşir.



Transfer reaksiyonu sonucunda uyarıcı molekül temel hale dönerken onyım tuzu uyarılmış hale geçer (I^*).

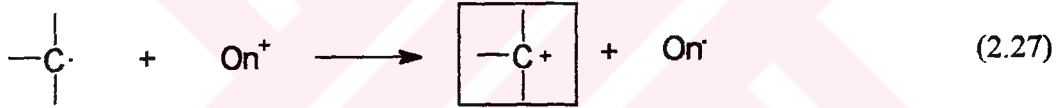
Enerji transferinin gerçekleşmesi ancak, uyarıcı molekülün uyarılma enerjisinin, $E^*(S)$, en az fotobaşlatıcının uyarılma enerjisine, $E^*(I)$, eşit olması halinde mümkündür.

$$E^*(S) \geq E^*(I) \quad (2.26)$$

Onyum tuzlarıyla başlatılan fotopolimerizasyonlarda, asetofenon veya naftalen gibi fotouyarıcılar kullanılır.

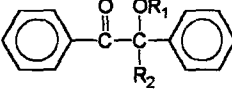
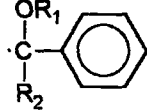
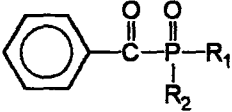
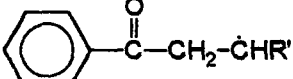
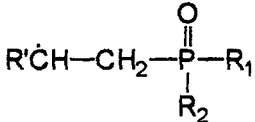

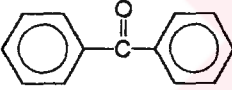
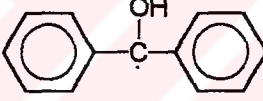
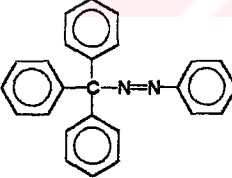
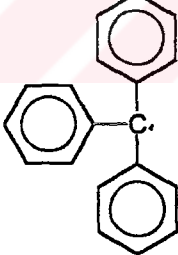
2.2.1.2.3. Serbest Radikallerin Oksidasyonu

Onyum tuzları katyon olmalarına rağmen, tek başlarına katyonik polimerizasyonu başlatamazlar. Bunun yerine, serbest radikallerin katyona yükseltgenmesinde kullanılabilirler (2.27).

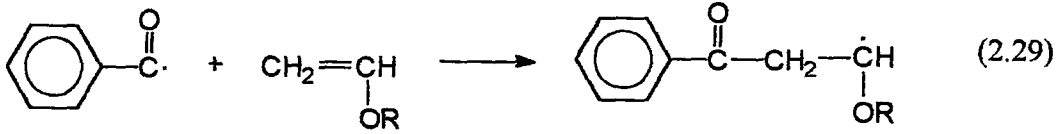
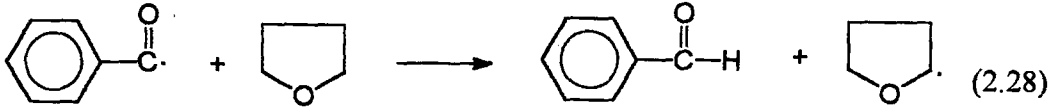


Serbest radikallerin onyum tuzu tarafından katyona yükseltgendiği bu reaksiyonlar dışarıdan etkilendirilmiş katyonik polimerizasyonda tercih edilen bir yol olmuştur [16]. Serbest radikaller, fotokimyasal, termal veya sistemin yüksek enerjili ışın ile aydınlatılması ile üretilebilirler. Fotokimyasal olarak radikal üretimi çok düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebilir. Fotoaktif bileşiğin absorpsiyon spektrumu, seçilen lambanın emisyon spektrumu ile çakışmalıdır. Genellikle onyum tuzunun absorpsiyon yapmadığı dalga boyu aralığında çalışılır. Yükseltgenmiş katyonik polimerizasyon için genellikle kullanılan fotobaşlatıcılar ve elektron veren radikallerin üretilme yolları Tablo (2.1)'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Yükseltgenmiş katyonik polimerizasyonda kullanılan fotobaşlatıcılar

| fotobaşlatıcı | R· (elektronca zengin radikal) | R· üretimi |
|---|--|------------|
| Benzoin türevleri  |  | doğrudan |
| Açilfosfin oksitler  |    | dolaylı |
| Benzofenon  |  | dolaylı |
| fenilazotrifenil- metan  |  | doğrudan |

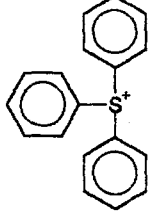
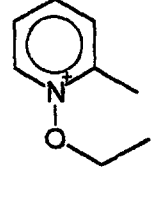
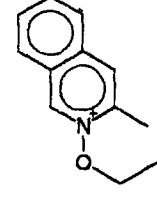
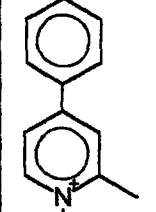
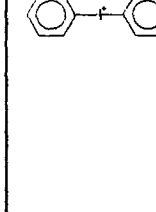
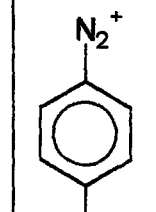
Yüksek kuantum verimine sahip olduğu bilinen benzoin (0.41)[17] ve türevleri şimdiye kadar bilinen en etkili fotobaşlatıcılar olmuştur. Benzoin tuzlarının fotolizi sonucunda güçlü elektron donor radikaller üretilir. Elektron veren radikaller doğrudan üretildiği gibi ayrıca fotoaktif bileşiklerin fotolizi ile oluşan $\text{PhC}^{\bullet}\text{O}$, $(\text{R}_1\text{R}_2)\text{P}^{\bullet}\text{O}$ ve Ph^{\bullet} gibi nükleofilik olmayan radikallerin monomer molekülleri ile reaksiyonundan da üretilir.(2.28)-(2.29)



Reaksiyon sonucu oluşan bu radikaller başlatıcı parçacıkları vermek üzere onyum tuzları tarafından kolayca oksidasyona uğrattılırlar. Onyum tuzunun oksidasyon gücünün büyüklüğü ile indirgenme potansiyel enerjisi $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{On}^+)$ büyüklüğü doğru orantılıdır.

Tablo (2.2)'de görüldüğü üzere arildiazonyum tuzları radikallerin oksidasyonunda en çok tercih edilendir. Ancak pratik uygulamaları ısıl kararsızlıkları nedeniyle yoktur. Difenilyodonyum tuzları yüksek indirgenme potansiyelleri nedeniyle serbest radikallerin oksidasyonunda daha çok tercih edilirler.

Tablo 2.2. Onyum tuzlarının indirgenme potansiyelleri, $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{On}^+)$

| | | | | | |
|---|---|---|---|--|---|
|  |  |  |  |  |  |
| -1.1 | -0.7 | -0.5 | -0.5 | -0.2 | 0.35 |

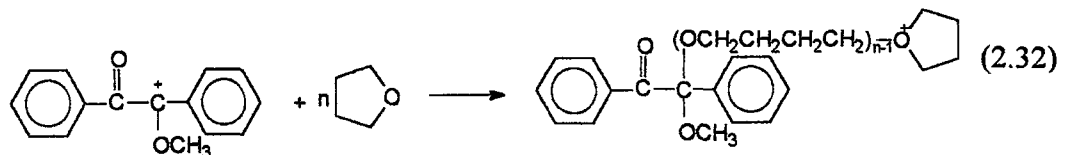
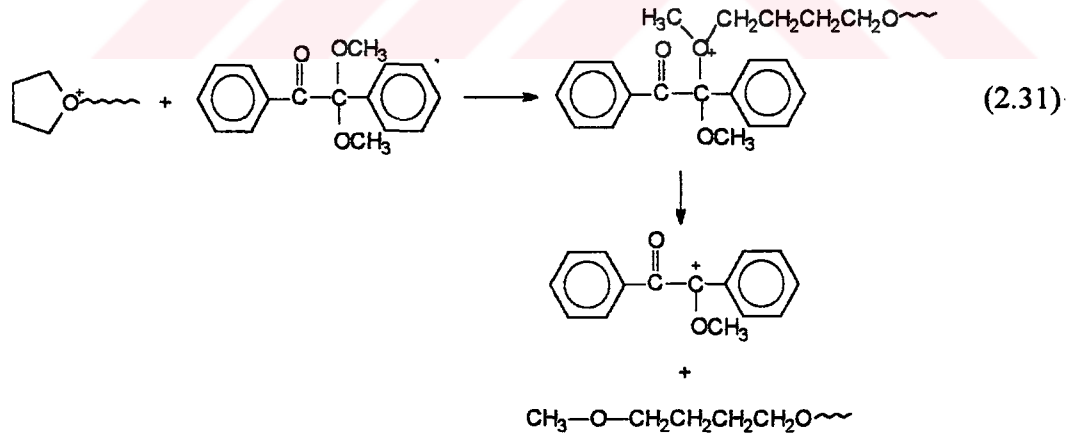
Bunun yanısıra trifenil sülfonyum tuzları radikal tarafından etkilendirilmiş katyonik polimerizasyon için düşük indirgenme potansiyeline sahip olduklarından dolayı uygun değildirler. Ancak çok yüksek nükleofiliteye sahip bir kısım radikal, sülfonyum tuzları tarafından indirgenebilir.

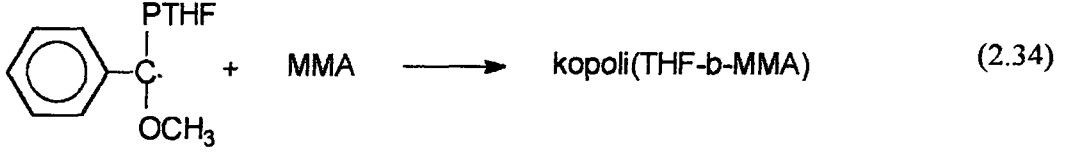
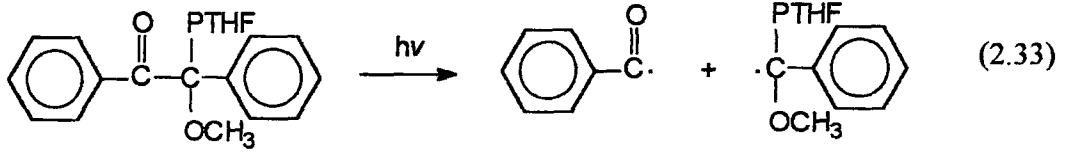
Oksidasyon ve indirgenme potansiyeli bilinen onyum tuzu ve serbest radikal için Rehm-Weller eşitliği kullanılarak oksidasyon işleminin seçilen tuz ve serbest radikal için mümkün olup olmadığı anlaşılabilir.

$$\Delta G = F [E_{1/2}^{ox} (R^{\bullet}) - E_{1/2}^{red} (On^+)] \quad (2.30)$$

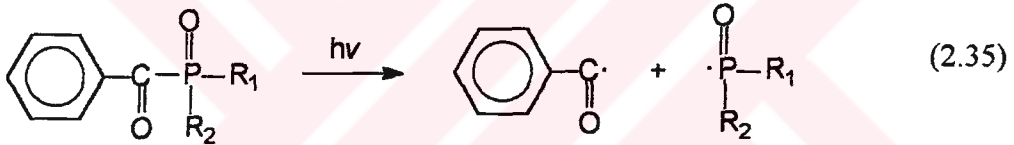
F ... Faraday sabiti

Çeşitli benzoin türevlerinin varlığında difenilyodonyum tuzları ile başlatılan katyonik polimerizasyonlarda, R_1 ve R_2 süstitüentleri iyodonyum tuzlarının bozunmasına ait kuantum verimini büyük ölçüde etkilemektedir. Bir benzoin türevi ile 4,4'-di-(metilfenil)iyodonyum tuzu kullanılarak tetrahidrofuranın katyonik polimerizasyonu yapılmıştır [18]. Bu reaksiyonda DMPA zincir transfer maddesi olarak davranır ($k_{tr} = 2.8$). Polimerizasyon sırasında, DMPA'ya zincir transferi sonucunda fotoaktif benzoin uç gruplu poli(tetrahidrofuran) oluşur. Bu polimerin radikalik polimerleşebilen metilmetakrilat varlığında aydınlatılması ile tetrahidrofuran ve metilmetakrilat blokları içeren kopolimerler elde edilir.





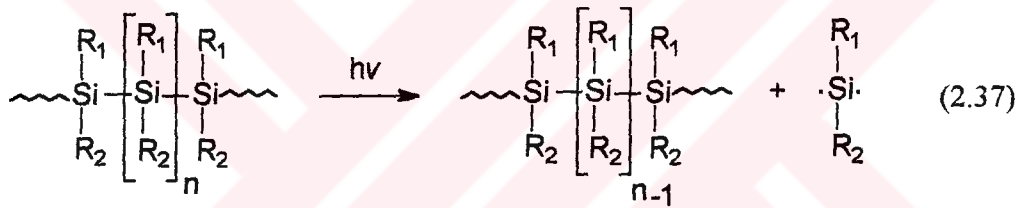
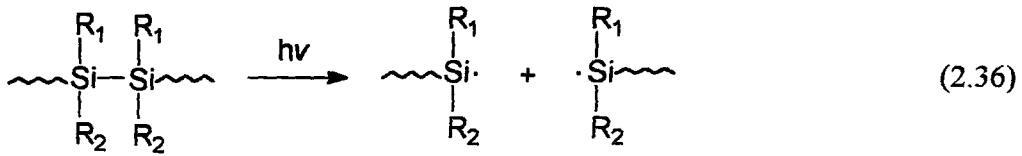
Benzoin türevlerinin yanısıra, difenilyodonyum tuzlarının kullanıldığı katyonik polimerizasyonlarda radikal verici olarak açilfosfin oksitler yaygın olarak kullanılmaktadır. UV aydınlatması ile açilfosfinoksit, kuantum verimi $\Phi(\alpha)$ 0.3 - 0.6 arasında değişen α bölünmesine uğrar [19].



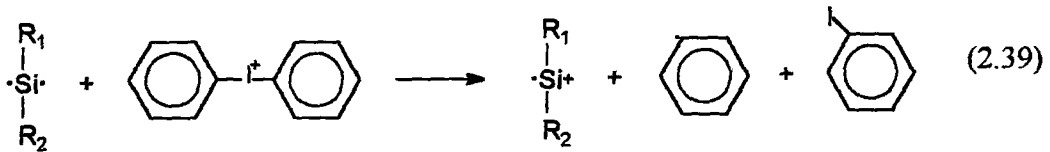
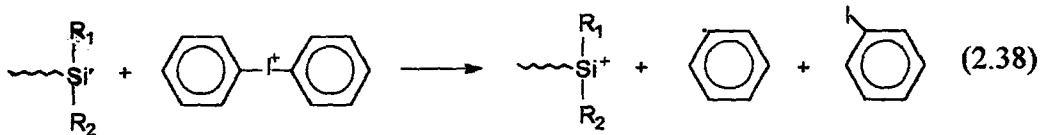
2,4,6,-trimetilbenzoil-dimetaksi-fosfinoksit (TMDMP), difenilyodonyum tuzu ve monomer olarak tetrahidrofuran yada butilvinileter gibi bir monomer içeren bir çözelti 380 nm'de aydınlatıldığında polimerizasyon gerçekleşir. Ancak katyonik polimerleşebilen diepoksit (3,4-epoksisikloheksilmetil)-3'4'-epoksi-sikloheksan karboksilat (EEC) ile polimerizasyon gözlenmez. Polimerizasyon karışımına çok az bir miktar tetrahidrofuran eklenmesiyle çapraz bağlanmış jel (EEC iki fonksiyonlu bir monomerdir) oluşumu gözlenir. Buna sebep olarak reaksiyon (2.35)' de oluşan radikallerin difenilyodonyum katyonları tarafından doğrudan oksidasyona uğratılmaması gösterilebilir. Butilvinileter gibi vinil tipi monomerler ise Tablo (2.1)' de verilen her iki radikal tipi ile reaksiyona girerek kolayca oksidasyona uğrayabilen radikaller üretebilir. Tetrahidrofuran yada EEC gibi halkalı eterler söz konusu olduğunda oluşan radikaller bu monomere katılmazlar. Bu koşullar altında, benzoil radikallerinin monomerden hidrojen kopararak oluşturduğu monomer radikalleri, difenilyodonyum tuzu tarafından ilgili katyonlara yükselti olarak başlatıcı görevi

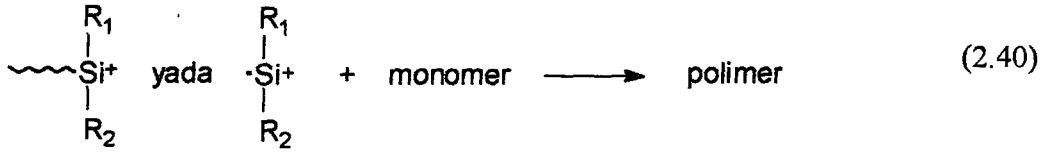
üstlenirler. Monomer olarak EEC kullanıldığı durumda hidrojen koparılması ile monomerden radikal oluşumu gözlenmez, en etkin yol ortama bir miktar tetrahidrofuran ilave etmektir.

Fotobaşlatıcı olarak sıkça kullanılan radikal kaynaklarına örnek olarak polisilanlar verilebilir. Bu silikon bazlı polimerler absorbe ettikleri ışık etkisiyle yüksek kuantum veriminde silli radikallerinin ve silen biradikallerinin oluşumuna neden olurlar.



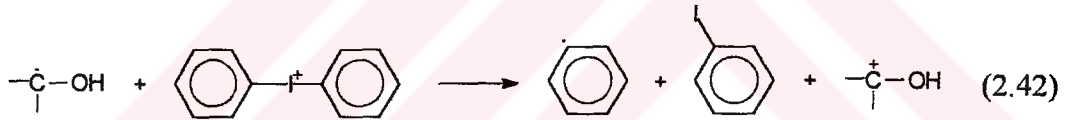
Poli(fenil-4-fenilfenilsilan), difenilyodonyum tuzu ve katyonik polimerleşebilen bir monomer içeren bir çözelti aydınlatıldığında polimer oluşumu gözlenir. Bu çalışmada kullanılan poli(silan) 382 nm'de bir maksimum ile 400 nm üzerindeki dalga boylarında geniş bir absorpsiyon spektrumuna sahiptir [20].



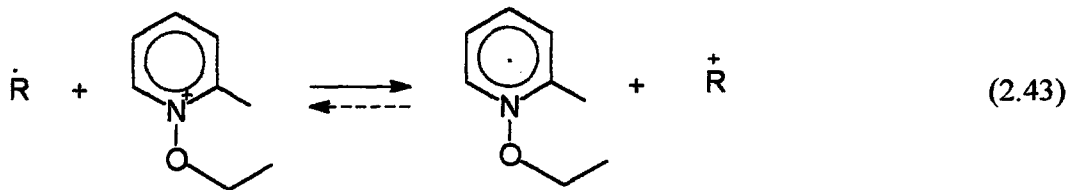


Ayrıca, monomer yada solventten hidrojen koparılması ile oluşan Brønsted asiti de polimerizasyonun başlamasına katkıda bulunabilir.

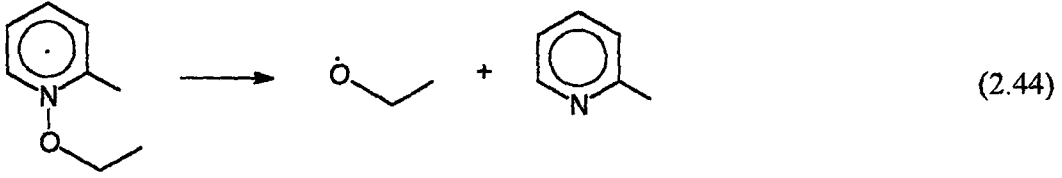
Bazı durumlarda onyum tuzlarının polimerizasyon hızını arttırdığı görülmüştür. Bunun nedeni ortamdaki zincir sonlandırıcı radikallerin onyum tuzu tarafından oksidasyona uğratılması ve böylece sonlanma reaksiyonlarının sayısının azalmasıdır. Bununla birlikte onyum tuzunun parçalanması ile oluşan fenil radikalleri de radikal polimerizasyonu başlatabilir. Bu reaksiyonlar keton / amin / onyum tuzu başlatıcı sistemi ile α -hidroksil tipi radikallerin oluşumu ile açıklanmaktadır [21](2.41).



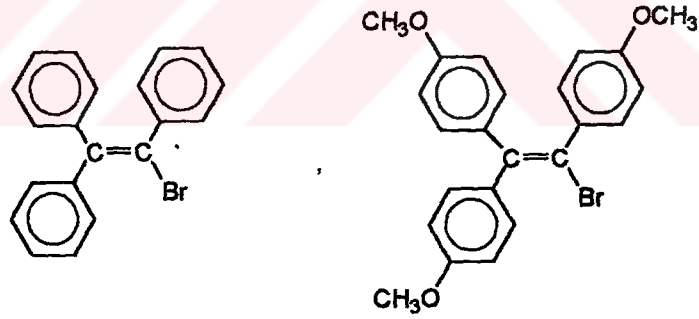
Bunun yanısıra piridinyum tuzlarında karbon merkezli serbest radikallerin oksidasyonunda kullanılır. N-etoksi-2-metil piridinyum (EMP^+) kasyonu butilvinileter ve sikloheksenoksit polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılır [22].



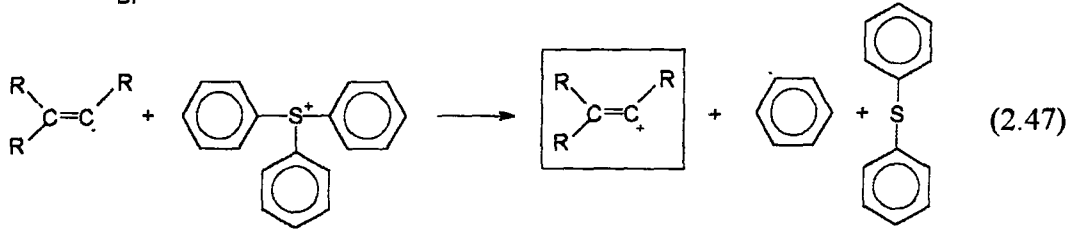
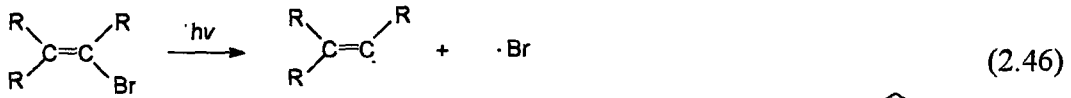
Yukarıdaki reaksiyona göre oluşan piridin radikalinin ömrünün çok kısa olduğu ve (2.44) reaksiyonuna göre hızla bozunduğu bulunmuştur. Bu nedenle (2.43) reaksiyonundaki geri dönüş reaksiyonu ihmal edilebilir.



Tablo (2.2)' de görüldüğü gibi sülfonyum tuzları düşük indirgenme potansiyeline $E_{1/2}^{red}$ sahip olduklarından oldukça zayıf yükseltgeyici maddelerdir. Bununla beraber çeşitli radikallerden katyoniğe yönlendirilmiş polimerizasyonda kullanılmışlardır. Trifenilsülfonyum tuzları ile aşağıda verilen vinilbromidlerden biri ile sikloheksenoksinin 350nm' de fotopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [23]. Bu dalga boyunda polimerizasyon karışımında sadece vinil bromidler ışığı absorblarlar. Vinil bromidlerin fotolizinde ilk aşama C-Br bağının yarılması ve vinil / brom radikal çiftinin oluşmasıdır. Vinil radikalleri büyük bir olasılıkla sülfonyum tuzları tarafından oksidasyona uğrattırılarak ve vinil katyonlarını verirler. Vinil / brom radikal çifti ayrıca elektron transferi yoluyla vinil katyonları ile brom anyonu çiftini oluşturabilir [24].

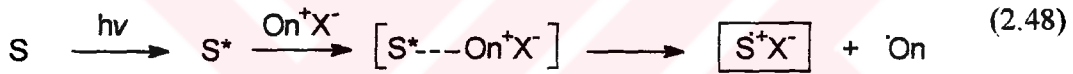


Bununla beraber, bu iyon çiftlerinin onyum tuzu olmadan polimerizasyonu başlatmadığı görülmüştür. Bunun nedeni, güçlü bir nükleofil olan brom anyonunun oluşan katyonla doğrudan reaksiyon vermesi yada polimerizasyonu henüz başlangıç aşamasında sonlandırmasıdır.



2.2.1.2.4. Eksipleks oluşumu

Aromatik hidrokarbonların birçoğu, onyum tuzlarının elektron transferi yoluyla eksipleks adı verilen uyarılmış komplekslere bozunmasına neden olurlar. Bu şekilde başlatılan katyonik polimerizasyon için mekanizma aşağıda gösterilmiştir.



Uyarıcının ışık etkisiyle aktif hale getirilmesinden sonra temel halde bulunan onyum tuzu ile uyarılmış halde bulunan uyarıcı molekülleri arasında kompleks oluşumu meydana gelir. Kompleks içinde uyarıcı molekülden onyum tuzuna bir elektron transferi sonucu uyarıcı radikal katyonu oluşur. Bunlar tek başlarına polimerizasyonu başlatabilecekleri gibi polimerizasyon karışımındaki çözücü yada monomer gibi hidrojen veren bir bileşikten hidrojen kopararak Brønsted asitlerinin oluşumu ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

Formül (2.51)'de verilen ΔG negatif olduğunda elektron transferi mümkün olabilir.

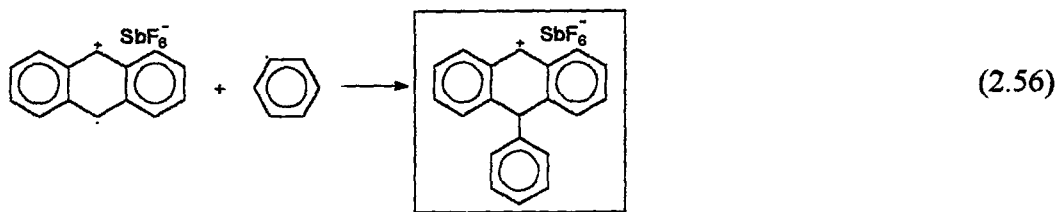
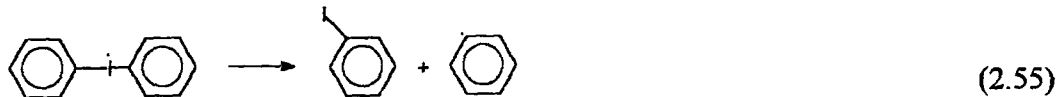
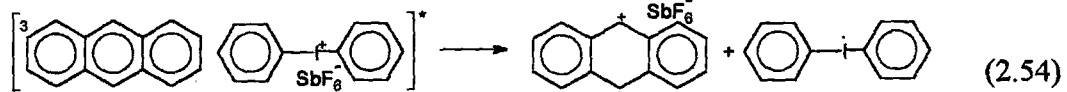
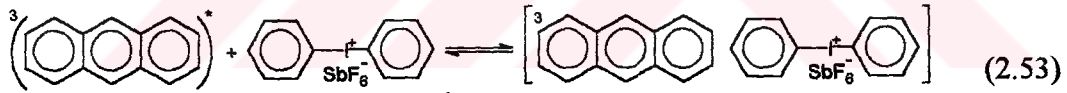
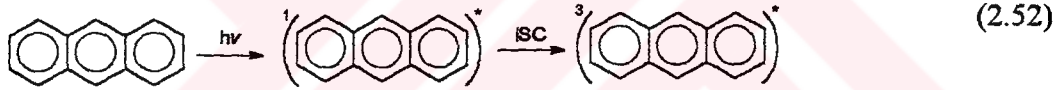
$$\Delta G = F [E_{1/2}^{ox} (S) - E_{1/2}^{red} (On^+)] - E (S^*) \quad (2.51)$$

F...Faraday sabiti

E (S*)... Uyarıcının singlet yada triplet aşamasına uyarılma enerjisi

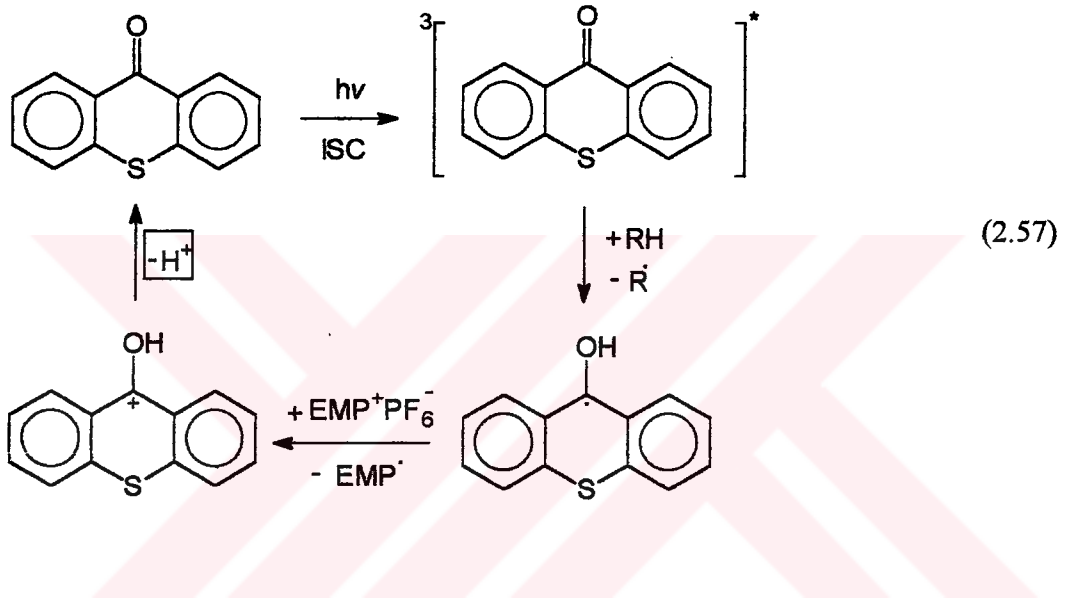
Onyum tuzlarıyla kullanılan uyarıcıların oksidasyon potansiyelleri ve absorpsiyon karakteristikleri Tablo (2.3)' de verilmiştir. Tablo (2.3)' den görüldüğü gibi başlatıcı sisteminin absorpsiyon dalga boyu UV hatta görünür bölgeye taşınabilir. Ancak tüm uyarıcılar onyum tuzları ile çalışmaya uygun değildir. Uyarıcı molekül için düşük oksidasyon potansiyeli, $E_{1/2}^{ox}$, ve yüksek uyarılma enerjisi, E (S*) gereklidir.

Örneğin, antrasen ile difenilyodonyum ve trifenilsülfonyum tuzlarının uyarılması durumunda fotoliz ürünlerine bağlı olarak kuantum verimleri sırasıyla 0.56 ve 0.59 olarak bulunmuştur [25]. Bu başlatıcı sistemi için enerji transferi triplet aşamadan gerçekleşir.



Analizler sonucu, başlıca fotoliz ürününün fenilantrasen iyodobenzen olduğu bulunmuştur. Reaksiyon kuantum verimi 375 nm'de 0.1'dir [26].

Tiyoksantonun uyarılması kısmen yukarıda açıklanan eksipleks oluşumu ile gerçekleşir [27]. Uyarılma, fotoliz yoluyla oluşmuş radikallerin oksidasyonu sonucu gerçekleşir. Tiyoksanton ve türevleri UV ışığına maruz bırakıldığında oluşan triplet halin yaşam ömrü, monomer yada çözücünden hidrojen koparma reaksiyonunun gerçekleşmesine imkan verecek kadar uzundur. Oluşan ketil radikalleri ortama eklenen $EMP^+PF_6^-$ tarafından katyona yükseltgenebilirler. Daha sonra bu katyonlardan ayrılan proton katyonik polimerizasyonu başlatabilir.



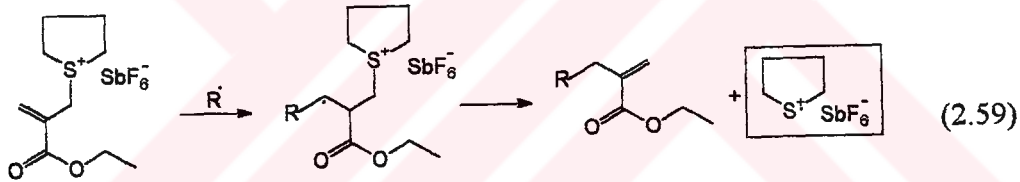
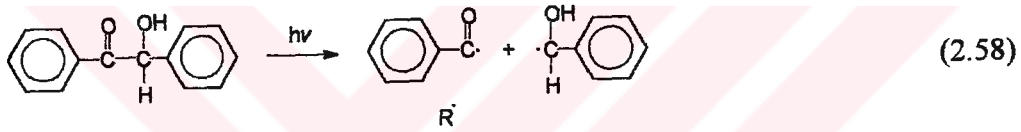
Tablo 2.3. Uyarıcıların Oksidasyon Potansiyelleri $E_{ox}^{1/2}$ (S), singlet yada triplet uyarılma enerjileri $E(S^*)$ ve maksimum absorpsiyon dalga boyları

| Uyarıcı | $E_{ox}^{1/2}$ (S), (V) | $E(S^*)$, ($kJ\ mol^{-1}$) | λ_{max} (nm) (ϵ_{max} ($l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)) |
|------------|----------------------------|----------------------------------|--|
| Benzofenon | 2.7 | 290(E_t) | 252 (17,600); 333 (148); 342 (140) |
| Asetofenon | 2.9 | 308(E_t) | 242 (12,600); 279 (1,050); 318 (60) |
| Tioksanton | 1.7 | 277(E_t) | 219 (15,200); 255 (44,200); 298 (3,510) |
| Antrasen | 1.1 | 319(E_s) | 252 (220,000); 356 (8,500); 374 (8,500) |
| Perilen | 0.9 | 277(E_s) | 252 (53,000); 435 (39,500) |
| Fenotiazin | 0.6 | 239(E_t) | 254 (61,000); 318 (4980) |

2.2.1.2.5. Katılma-parçalanma reaksiyonları

Polimerizasyon karışımının spektral özelliğini ayarlama, etkili bir yöntemdir. Tablo (2.4)' de katılma-parçalanma mekanizması ile başlamayı sağlayan bileşiklere ait bir liste verilmiştir. Bu bileşikler etil- α -(bromometil)akrilat ile ilgili heteroaromatik bileşiklerin reaksiyonu sonucu yada etil- α -(tetrahidrotiyofenyummetil) heksafloroantimonat, $ETM^+SbF_6^-$, durumunda pikolin N-oksit ile reaksiyonu sonucunda elde edilirler.

Katılma-parçalanma tipi başlama mekanizması $ETM^+SbF_6^-$ ve benzoin sistemi örnek alınarak aşağıda gösterilmiştir.

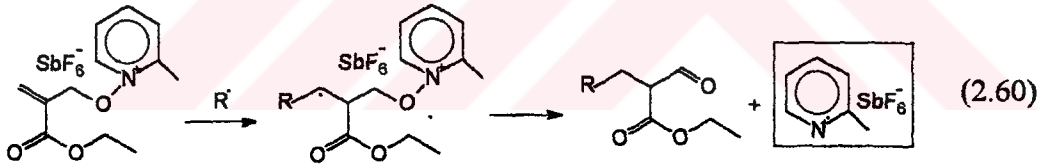


Tablo 2.4. Katılma-parçalanma reaksiyonlarında kullanılan Allil bileşikleri

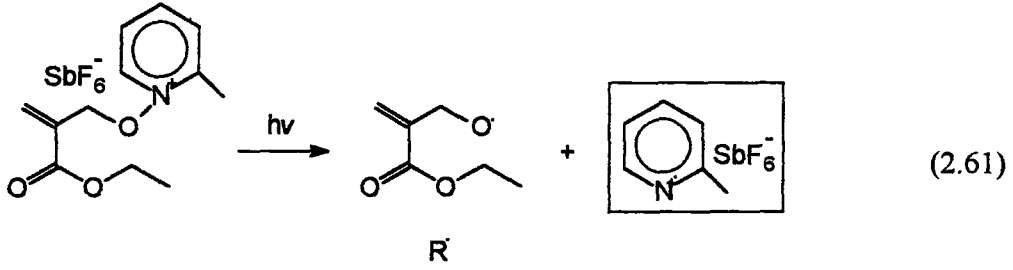
| | | |
|--|--|---|
| | | |
| etil- α - (tetrahidrotiyofenyummetil) akrilat heksafloroantimonat, $ETM^+SbF_6^-$ | 2-etoksikarbonil-2- propenilpiridinyum heksafloroantimonat, $EPPY^+SbF_6^-$ | 2-etoksikarbonil-2- propenilpikolinyum heksafloroantimonat, $EPP^+SbF_6^-$ |

İlk aşama ışık etkisiyle serbest radikallerin üretilmesini içerir. Radikal kaynağı olarak homolitik bağ bölünmesi ile radikal oluşturabilen fotoaktif bileşikler kullanılabilir. Bu radikaller allilyum katyonik tuzu üzerindeki çift bağa katılarak onyum tuzu katyonundaki heteroatoma göre β pozisyonunda radikal oluşumuna neden olurlar. Sonuçta molekül başlatıcı katyonlarını vermek üzere parçalanmaya uğrar. Amaçlanan mekanizma fotoliz ürünlerinin incelenmesiyle kanıtlanmıştır. Başlama etkinliği, sikloheksenoksit, butilvinileter ve N-vinilkarbazol gibi katyonik polimerleşebilen monomerler kullanılarak incelenmiştir.

Katyonik onyum tuzu olarak 2-etoksikarbonil-2-propenilpiridinyum heksafloroantimonat, $EAP^+SbF_6^-$, kullanıldığında fotolitik olarak üretilen radikalın bağa katılmasından sonra azota göre γ pozisyonunda bir radikal oluşur. N-O bağı yeterince zayıf olduğundan parçalanarak piridinyum radikal katyonunu verir. Bu radikallerin polimerizasyonu doğrudan başlatmasının yanısıra, hidrojen veren bir bileşik ile reaksiyonu sonucu oluşan Brønsted asiti de polimerizasyonu başlatılabilir.



Bunun yanısıra $EAP^+SbF_6^-$ tuzu içeren monomer çözeltisi 270 nm' de radikal kaynağı olmaksızın aydınlatıldığında da katyonik polimerizasyon gerçekleşir [28]. Alkoksipiridinyum tuzlarının N-O bağı ışık etkisi ile kolayca kopar. Bu şekilde oluşan radikaller allilik çift bağa atak ederek katılma-parçalanma mekanizmasını başlatır. Pikolinyum tipi radikal katyonu ise katyonik polimerizasyonu başlatmada etkindir.



Katılma-parçalanma mekanizmasına dayandırılan bu sistemlerin en önemli avantajı bütün radikal kaynaklarının başlatıcı olarak kullanılabilmesidir. Böylece uygun spektral duyarlılığa sahip radikal kaynaklarının seçilmesiyle, polimerizasyon reaksiyonları ışık kaynağının dalga boyunda kolaylıkla gerçekleştirilebilir.

2.2.2. Isısal Sistemler

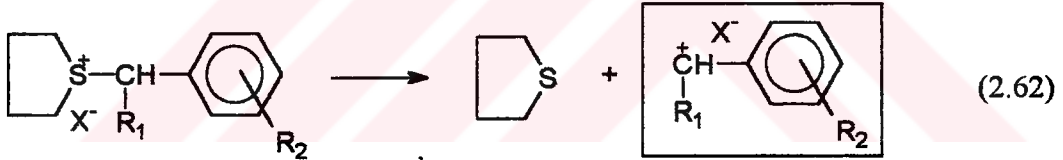
Fotopolimerizasyonda başlatıcı olarak kullanılan onyum tuzlarının bir kısmı ısısal polimerizasyonda da kullanılabilir. Örneğin, N-alkoksi piridinyum tuzları foto başlatıcı olarak kullanılmasının yanısıra ısısal başlatıcı olarakta kullanılmaktadır. Isısal polimerizasyon başlatıcının doğrudan yada dolaylı olarak uyarılması şeklinde gerçekleştirilebilir. Isısal olarak üretilen radikaller oksidasyon reaksiyonlarında yada katılma-parçalanma reaksiyonlarında başlatıcı katyonları oluşturmada kullanılabilirler.

Enerji absorpsiyonu göz önüne alındığında ısısal ve fotolitik yolla gerçekleşen başlama reaksiyonlarında farklılıklar gözlenir. Isısal başlatıcı sistemlerinde bütün kimyasal bağlar enerji absorblarken foto başlatıcılarda sadece kromoforik gruplar enerji absorblarlar. Katyonik fotopolimerizasyonda uygun kromoforik grupların moleküle bağlanması yada kromoforik grupları içeren katkı maddelerin ilavesi ile absorpsiyon daha yüksek dalga boylarına kaydırılabilir. Fakat ısısal katyonik polimerizasyonda bağ bölünmesinin oldukça düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi arzu edilir. Bununla beraber, başlatıcı bileşiklerin oda sıcaklıklarında kararlılıklarını korumaları gerekir. Aksi taktirde ısısal özelliği kaybolur.

2.2.2.1. Doğrudan Başlatılan Isısal Polimerizasyon

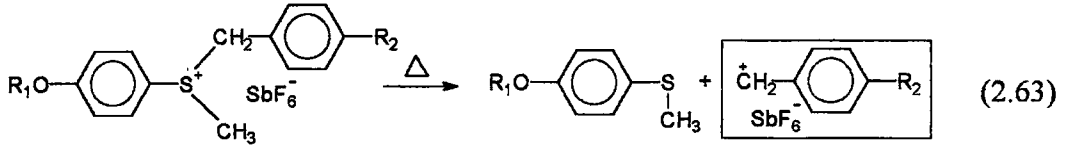
2.2.2.1.1. Sülfonyum Tuzları

Alkil sübtitüye sülfonyum tuzları ısısal olarak kararlı değildir. Oda sıcaklığında dahi bozunmaya uğrayabilirler. Alkilsülfonyum tuzları arilsülfonyum tuzlarına kıyasla ısısal olarak daha kararsızlardır. Bunun nedeni bozunma sonucu oluşan ürünlerin hiperkonjugasyon ve rezonans ile kararlılık kazanmalarıdır. Oluşan benzil katyonunun rezonans ile kararlılık kazanması alkilbenzilsülfonyum ve alkilarilbenzilsülfonyum tuzlarının ısısal duyarlılıklarının artmasına neden olmaktadır. Benziltiyofenyum tuzlarının sentezi, benzilhalojenürlerin tetrahidrotiyofen ile reaksiyonunu takiben anyon değişimi ile gerçekleştirilir. Oluşan polimerlerin NMR sonuçları, başlatıcı türlerin ısısal yolla üretilen benzil katyonları olduğunu göstermiştir [29].



Aromatik halkadaki elektron veren R_2 sübtitüenti, benzil katyonunu kararlı kılarak başlatıcı etkinliğini arttırmaktadır. Örneğin *p*-OCH₃ sübtitüye türevi ile gerçekleştirilen stirenin 50°C ' deki polimerizasyonunda dönüşüm %50 iken, sübtitüye olmayan türevleri ile stirenin 120 °C' deki polimerizasyonu için aynı sürede (30 dak) yaklaşık aynı dönüşüm elde edilmiştir.

Yüksek ısısal duyarlılığa sahip olan diğer sülfonyum tuzları benzilfenilalkilsülfonyum tuzlarıdır [30]. Bu tuzlar uygun fenilsülfiditler ile benzilchlorür ve dimetilsülfatların reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Burada da polimerizasyonu başlatan benzil katyonlarıdır.

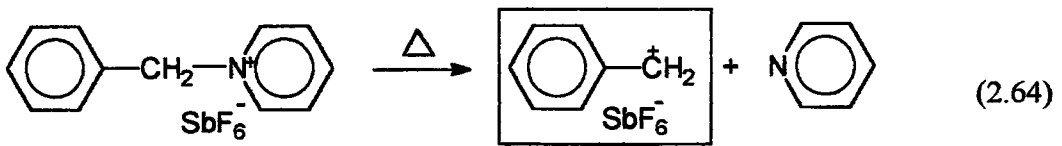


Benzil kationu üzerindeki süstitüentlerin elektronca zengin olmaları kation kararlılığını dolayısıyla ısısal duyarlılığını artırır. $\text{CH}_3 > \text{H} \approx \text{Cl} < \text{NO}_2$ ile ısısal duyarlılığın azaldığı görülmüştür. Glisidilfenileter polimerizasyonunda bir saatte %50 dönüşüm, 60°C ($\text{R}_2=\text{CH}_3$) ve 120°C ($\text{R}_2=\text{NO}_2$) şartlarında elde edilebilmiştir. Süstitüye fenil bileşikleri R_1 durumunda ise elektron çekici gruplar sülfür merkezli kationu kararsız kıldıklarından dolayı ısısal duyarlılığı artırır.

2.2.2.1.2. N-Bağlı Onyum Tuzları

Benzil klorürlerin uygun piridinler ile reaksiyonu sonucu oluşan N-Benzil piridinyum tuzları ısısal kationik polimerizasyonlarında yaygın olarak kullanılırlar. Oluşan piridinyum tuzu güçlü bir nükleofil olan klorür anyonunu içerdiği için iyon değişimi yapılması gerekir [31].

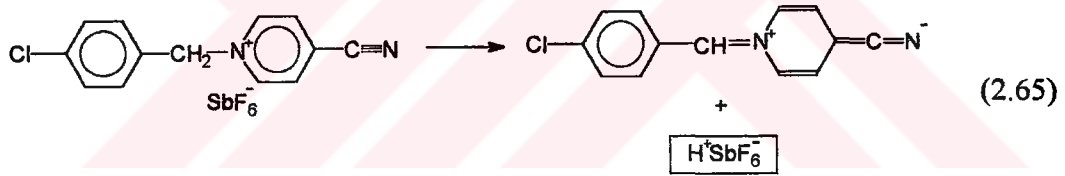
N- Benzilpiridinyum tuzları siklik ve vinil monomerlerinin polimerizasyonunda etkin bir şekilde kullanılmışlardır. Bu tuzların ısısal başlatma kabiliyetlerinin alifatik amonyum tuzlarından daha fazla olduğu bulunmuştur. Benzilik C-N bağının düşük bağ enerjisi oda koşullarında kopmasına elverişlidir [32].



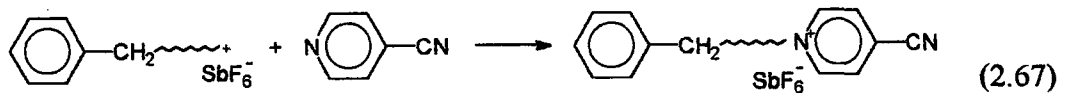
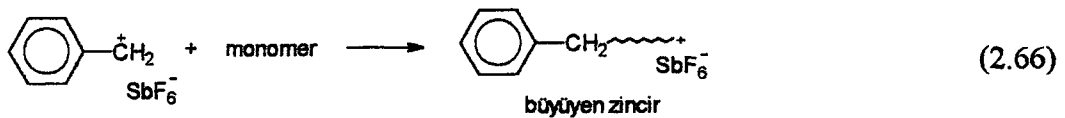
Piridin halkasındaki süstitüentlerin tuzun aktivitesi üzerindeki etkisi büyüktür. *p*-CN süstitüe benzilpiridinyum tuzu kationik polimerizasyonda oldukça sık

kullanılır. Sübstitüe olmayan N-benzilpiridinyum tuzlarından daha aktifirler fakat yüksek sıcaklıklar ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerektirirler. Sübstitüe grupların tuzun aktivitesine etkileri şu şekildedir: $p\text{-CN} > \text{H} > p\text{-CH}_3 > p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$. Bu sıralama elektron çeken grupların piridin üzerindeki katyona kararlılık kazandırmasına göre yapılmıştır.

Benzen halkasına elektron veren grupların bağlanmış olması oluşan benzil katyonunun kararlı kılarken ısısal aktivitesinde attırır. Piridinyum tuzlarının ısısal aktivitesi benzen halkasına p-sübstitüe grupların etkisiyle şu şekilde değişir: $\text{CH}_3\text{O} > \text{Cl} > t\text{-C}_4\text{H}_9 > \text{CH}_3 > \text{H}$. [33] p-kloro N-benzilpiridinyum tuzu yan reaksiyonlar sonucu yilid ve Brønsted asitleri oluşturur. Bunlar katyonik polimerizasyonu başlatan parçacıklardır. p-kloro N-benzilpiridinyum tuzları ile yapılan polimerizasyon sonunucu elde edilen ürünlerin IR ve H-NMR analizlerinde polimer zincirine bağlı benzil grubunun olmadığı görölmüştür. Bu da polimerizasyonu benzil katyonlarının değil ortamda oluşan protonların başlattığını göstermektedir [33].

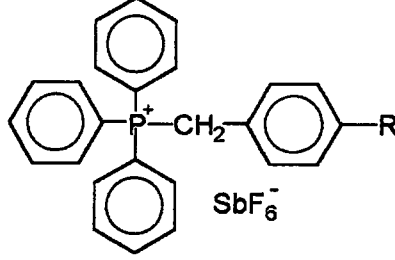


Piridin katyonik polimer zinciri ile reaksiyona girebilecek kadar güçlü bir bazdır. CN gibi elektron çekici grupların bağlı olmasıyla piridin bazlık derecesi artar. Böylece, o-siyanopiridin veya p-siyanopiridin polimerizasyon karışımına ilavesi ile, glisidil fenil eterin çözelti ve kütle polimerizasyonu, piridin büyüyen zincir ucu ile etkileşimi sonucu durdurulur [34].



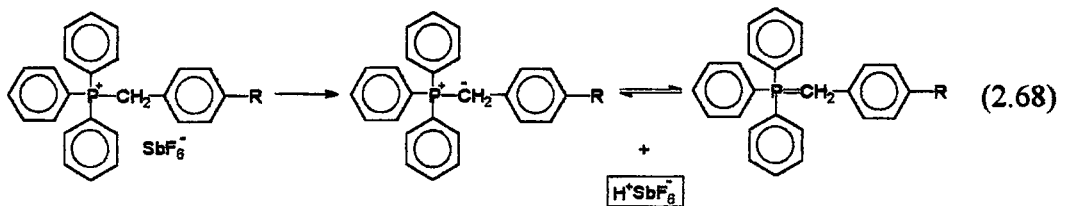
2.2.2.1.3. Fosfonyum Tuzları

Süstitüye benzilsülfonyum tuzlarının genel yapısı şu şekildedir:



R : NO₂, Cl, CH₃, OCH₃

Fosfonyum tuzları uygun bir süstitüye benzilklorür ile trifenilfosfinlerin reaksiyonu sonucu elde edilirler. Reaksiyonun ikinci aşaması, karşıt iyonun daha az nükleofilik SbF₆⁻ ile değiştirilmesidir [35]. Bu tuzlar glisidilfenileter ve sikloheksenoksitin 100 ve 170⁰C sıcaklık aralığındaki ısısal polimerizasyonlarında kullanılır. Tuzların aktivitesi elektron çekici grupların varlığı ile artar. (OCH₃ < CH₃ < H < Cl < NO₂). Bu bileşiklerin aktivitelerinin süstitüentlerin elektron çekiciliklerinin artması ile arttığı bulunmuştur. Bu olay, benzilsülfonyum ve benzilpiridinyum tuzları durumunda, süstitüentteki elektron çekiciliğın artması sonucu ısısal yolla oluşan benzil kationunu kararsız kılarak ısısal hassaslığı azalttığı duruma zıttır. Benzilfosfonyum tuzlarıyla başlatılan polimerizasyon sonucunda yapılan ürün analizlerinde benzil gruplarının yerine benzilik metilenden ayrılan protonların polimerizasyonu başlattığı bulunmuştur. Fosfonyum yilidlerinin ölçümü daha fazla elektron çekici grupların varlığı ile kararlılık kazanır ve böylece tuzun aktivitesi artmış olur.



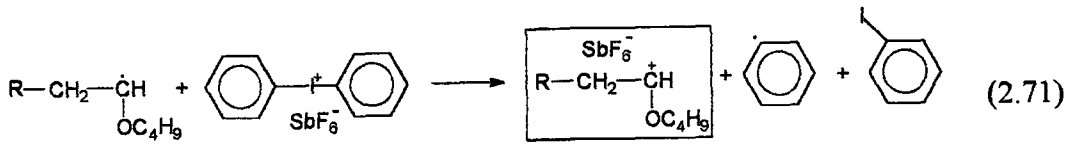
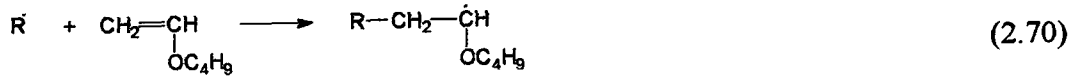
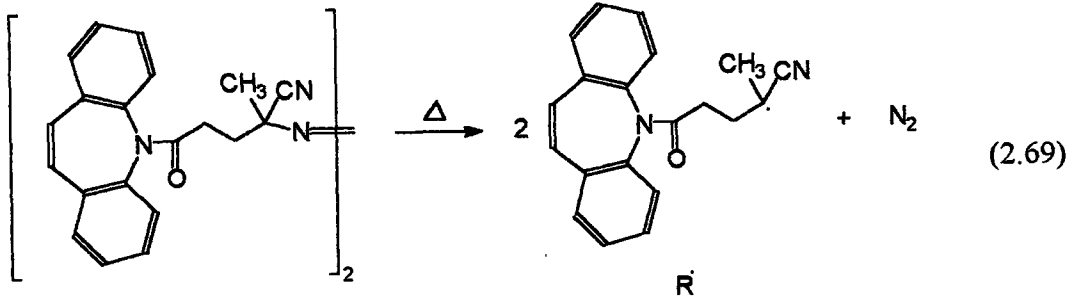
2.2.2.2. Dolaylı ve Isısal Olarak Başlatılan Polimerizasyon

2.2.2.2.1. Isısal Olarak Üretilmiş Radikallerin İlerlettiği Polimerizasyon

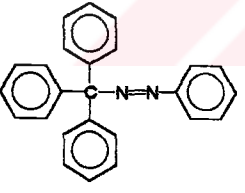
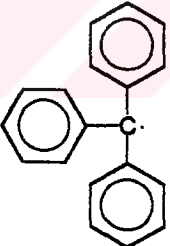
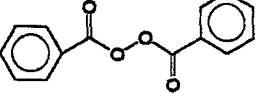
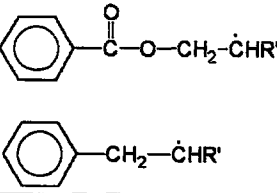
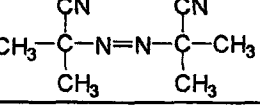
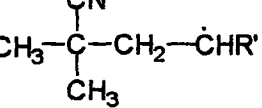
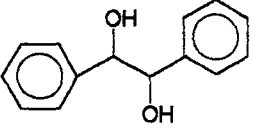
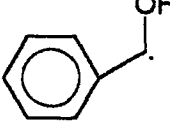
Daha önceden açıklandığı gibi dışarıdan uygulanan bir etki ile oluşan serbest radikalleri onyum tuzları tarafından oksidasyona uğratılmayabilirler. Rehm-Weller eşitliğine göre oksidasyon potansiyelinin $E^{ox}_{1/2}(R^{\cdot})$ radikal için düşük olması gerekir. Oksidasyon yada başlama mekanizması üzerinde, radikalın ne şekilde (ısı yada ışık etkisiyle) üretildiğinin bir etkisi yoktur. Tablo (2.5)' de ısısal olarak aktive edilen ve katyonik polimerizasyonda etkin şekilde kullanılan radikal kaynakları verilmiştir.

Diaryliyodonyum tuzları yüksek indirgenme potansiyellerinden dolayı serbest radikallerin oksidasyonu için uygundur. Çeşitli radikal kaynakları tarafından üretilen serbest radikallerin oksidasyonunda kullanılırlar. Tetrahidrofuranın polimerizasyonunda kullanılan çeşitli başlatıcıların elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarını büyük ölçüde etkilediği görülmüştür[36]. AIBN için $M_n \approx 9 \times 10^5$, fenilazotriphenilmetan için $M_n \approx 5 \times 10^4$ olarak bulunmuştur. Bu farklılık başlatıcı parçacıkların değişik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. PAT ile başlatılan polimerizasyonda trifenilmetil karbokatyonu, AIBN ile başlatılan polimerizasyonda ise oksijen merkezli tetrahidrofuranyl kasyonu polimerizasyonu başlatır. Oksijen merkezli tetrahidrofuranyl kasyonları ile daha uzun zincirler elde edilir.

Azo grubu içeren fonksiyonel bir grup n-butilvinileter diaryliyodonyum tuzu varlığında ısıtılırsa N-açil dibenz(b,f)azefin uç gruplu poli(n-butilvinileter) elde edilir [37].

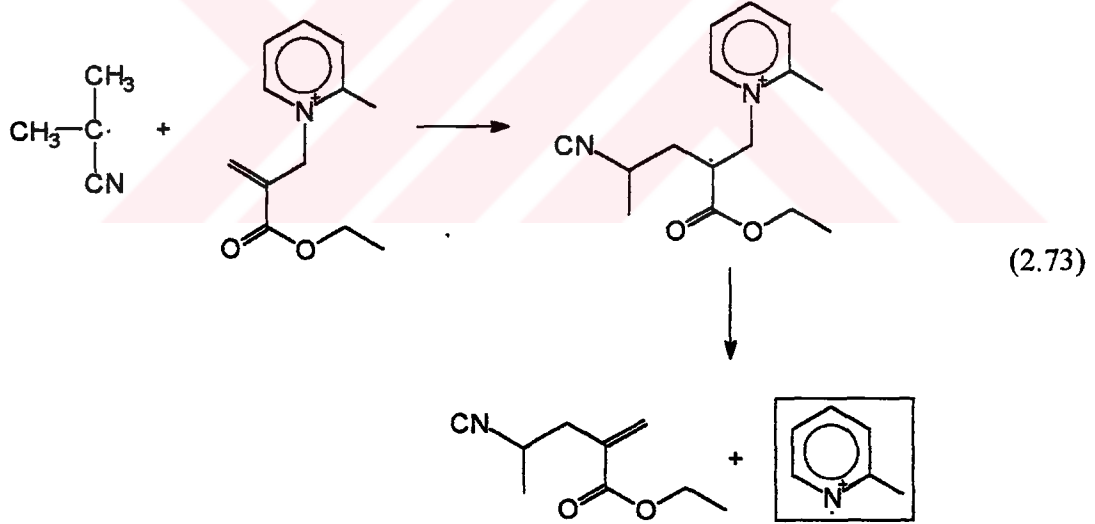
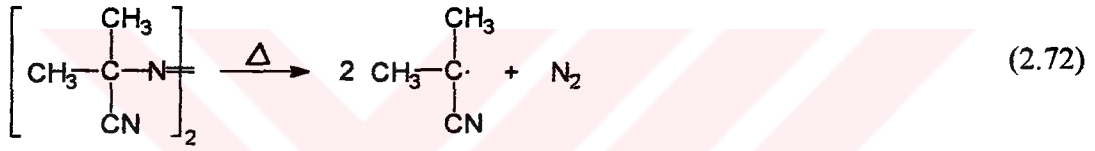


Tablo 2.5. Katyonik polimerizasyonda kullanılan ısısal başlatıcılar

| ısısal başlatıcı | T_{dec} (°C) | R' (elektronca zengin radikal) | Radikal üretimi |
|---|-----------------------|---|-----------------|
| fenilazotriphenil-metan  | 50-80 |  | doğrudan |
| benzoil peroksit  | 60-80 |  | dolaylı |
| 2,2'-azobisisobutironitril  | 50-70 |  | dolaylı |
| benzpinakol  | 80 |  | doğrudan |

2.2.2.2.2. Isısal Olarak Etkilendirilmiş Katılma-Parçalanma Reaksiyonları

Bölüm 2.2.1.2.5. de açıklandığı gibi serbest radikallerle katılma-parçalanma reaksiyonları veren birçok allil bileşiği vardır. Termal başlatıcılar olarak AIBN, benzoilperoksit ve fenilazotridenilmetan kullanılabilir. Termal etkiyle oluşan radikalin komşu C = C çift bağına atak etmesiyle başlatıcı parçacığın oluşumuna neden olur. 2-etoksikarbonil-2-propenilpiridinyum heksafloroantimonat ile AIBN radikallerinin katılma-parçalanma reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [38]. Oluşan radikalik katyon oksiran ve vinileterlerin polimerizasyonunu başlatabilir.



BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler:

(a) Monomerler

Sikloheksinoksit (CHO)

CaH₂ ile kurutulmuş onun üzerinden destile edildi.

Butilvinileter (BVE)

Su ile ekstrakte edildikten sonra sodyum ile kurutulup destile edildi.

p-Metoksi sitiren (pMeOSt)

Henkelden temin edildi ve hiçbir işlem uygulanmadan kullanıldı.

3,4-epoksisikloheksilmetil-3',4'-sikloheksan karboksilat (EEC)

Ciba Geigy'den temin edildi ve hiçbir işlem uygulanmadan kullanıldı.

(b) Çözücüler

Diklorometan (CH₂Cl₂)

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

Metanol

Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

(c) Başlatıcılar ve Fotouyarıcılar**2,2'-azoisobutironitril (AIBN)**

Fluka firmasından sağlandı. Etonolden tekrar kristallendirildi.

Benzoil peroksit (BPO)

Fluka firmasından sağlandı. Dietileterden tekrar kristallendirildi.

Benzoin

Fluka firmasından sağlandı. Etanolde tekrar kristallendirildi.

3.2. Kullanılan Aletler**Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)**

Elde edilen polimerlerin ağırlık ve sayıca moleköl ağırlıklarının ölçölmesi amacı ile kullanıldı. Polimerlerin jel geçirgenlik kromatografileri, Waters pompa (model 600E), politetrahidrofuran standartlarına göre kalibre edilmiş poroziteleri sırasıyla 10⁴, 500 ve 100 °A olan üç ultrasitirajel kolon ve Waters diferansiyel refraktometre (model 410) içeren GPC kullanılarak saptandı. Taşıyıcı faz olarak, akış hızı 35 °C' de 1 ml/dakika olan tetrahidrofuran kullanıldı.

Ultraviolele-Visible Spektrofotometre (UV)

Perkin-Elmer Lamda 2 spektrofotometresi kullanıldı. Çözücü olarak diklormetan kullanıldı.

Proton-Nükleer Manyetik Resonans ($^1\text{H-NMR}$)

$^1\text{H-NMR}$ spektrumu, standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak dötorokloroform (CDCl_3) kullanılarak Bruker 200 aletinde alındı.

Infrared Spektrofotometre (IR)

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

3.3. Kullanılan Teknikler ve Polimerizasyon Yöntemleri

3.3.1. Katyonik Başlatıcı Tuzların Sentezi

(a) 2-Etoksikarbonil-2-propenilpikolinium heksafloroantimonat (EAP)

0.5 g etil- α -(bromometil)akrilat (Dr. C. Mc Ardle tarafından sağlandı, Lactite), 0.28 g pikolin N-oksit (Aldrich, 96 %) ve 3 ml asetonitril (CH_3CN) (Merck-Schuchardt) içeren çözelti reaksiyon süresi olan 4 gün boyunca karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek filtre edildikten sonra destile suda çözüldü. Sulu çözeltiliye 0.42 g AgNO_3 eklenerek 2 saat bekletildi. AgBr çökeleği filtre edilerek uzaklaştırıldı. 0.9 g NaSbF_6 eklenildi ve oluşan beyaz kristaller filtre edilerek alındı. (E.n : 82.3 °C ; verim : %11). $^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm): 7.6-6.2, H_{arom} ; 5.2, $\text{CH}_2=$; 4.3, $\text{CH}_2\text{-O-N}^+$; 2.8, $\text{O-CH}_2\text{-R}$; 1.2, R-CH_3 . IR(ν = cm^{-1}): 1725, 1627, 1508, 1475, 1410, 1345, 1247, 1193, 943, 780, 671. UV: $\lambda_{\text{max}} = 255\text{nm}$, $\epsilon_{255\text{nm}} = 1.2 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Elemental analiz(% ağırlık): Hesaplanan C, 31.4; H, 3.47; N, 3.06. Bulunan C, 30.1; H, 3.31; N, 2.79.

(b) N-[2-(Metil)alliloksi]- α -pikolinyum heksafloroantimonat (MAP)

0.5 g 3-bromo-2-metilpropen (97 %, Aldrich), 0.4 g 2-pikolin N-oksit (96 %, Aldrich) ve 0.3 g CH₃CN (Merck Schuchardt) içeren çözelti 4 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan beyaz kristaller filtre edilerek alındıktan sonra 0.5 g NaSbF₆ içeren 2 ml destile suda çözüldü. MAP⁺ tuzu beyaz kristaller olarak filtre edilerek alındı. Bunlar kurutulmaya bırakılmadan önce dietileter ile dikkatle yıkandı. (E.n : 96 °C; verim : %20). ¹H-NMR(δ =ppm): 8.7-7.8, H_{arom}; 5.2 ve 4.9, CH₂=; 2.9, CH₂-O-N⁺; 1.9, CH₃-Ph; 1.6, CH₃-C=. IR(ν = cm⁻¹): 3136, 3110, 2988, 2947, 2918, 2863, 1621, 1504, 1462, 1379, 1266, 1171, 1116, 927, 856, 775, 656. UV: λ_{max} = 265 nm, $\epsilon_{165\text{ nm}}$ = 6.8x10³ l mol⁻¹cm⁻¹. Elemental Analiz: Hesaplanan: C, 30.0; H, 3.5; N, 3.5; Bulunan: C, 28,9; H, 3.3; N, 3.0.

3.3.2. EAP tuzunun Isısal Olarak Başlatılan Katyonik Polimerizasyonda

Kullanımı

Monomer, alliloksi piridinyum tuzu (EAP) ve radikal başlatıcı Pyrex tüp içinde karıştırılıp ve azot geçirildikten sonra teflon kapak ile kapatıldı. Hazırlanan polimerizasyon karışımı 70 °C' ye ayarlanmış yağ banyosu içine yerleştirildi. Monomerde çözünmeyen maddeler kullanıldığı durumlarda CH₂Cl₂ çözücü olarak kullanıldı. Işığa duyarlı olan maddeler ile çalışırken polimerizasyon karışımı dikkatle ışıktan korundu.

3.3.3. MAP Tuzunun Isısal ve Fotokimyasal Olarak Başlatılan Katyonik

Polimerizasyonda Kullanımı

Isısal polimerizasyon için, monomer, MAP ve uygun serbest radikal başlatıcı Pyrex tüp içinde karıştırılıp ve azot geçirildikten sonra teflon kapağı ile kapatıldı. Hazırlanan polimerizasyon karışımı 70 °C' ye ayarlanmış yağ banyosu içine yerleştirildi. Monomerde çözünmeyen maddeler kullanıldığı durumlarda CH₂Cl₂ çözücü olarak kullanıldı.

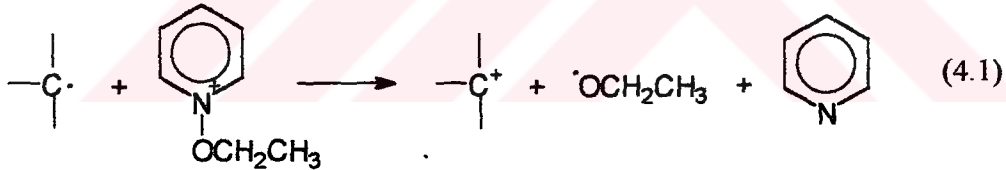
Fotopolimerizasyon için hazırlanan polimerizasyon karışımı kuvarz tüpte aydınlatıldı. 280 nm' de gerçekleştirilen fotopolimerizasyon için ksenon lamba (XBO75W/2) ve cıva lambası (HBO100W/2) ile monokromatik ışık kaynağı kullanıldı.



BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. N-Alliloksipiridinyum Tuzu 2-etoksikarbonil-2-propenilpikolinyum heksafloroantimonat (EAP)'nın Isısal Katyonik Polimerizasyonda Kullanımı

Basit N-alkoksi piridinyum tuzları ısısal kararlılıklarından dolayı katyonik polimerleşen monomerlerin polimerizasyonunda tek başlarına başlatıcı olarak kullanılmazlar[22]. Ancak, fenilazotriphenilmetan örneğinde olduğu gibi, ısısal olarak üretilen elektron veren radikalleri yükseltgenerek başlatıcı parçacıkların üretilmesini sağlayabilirler.

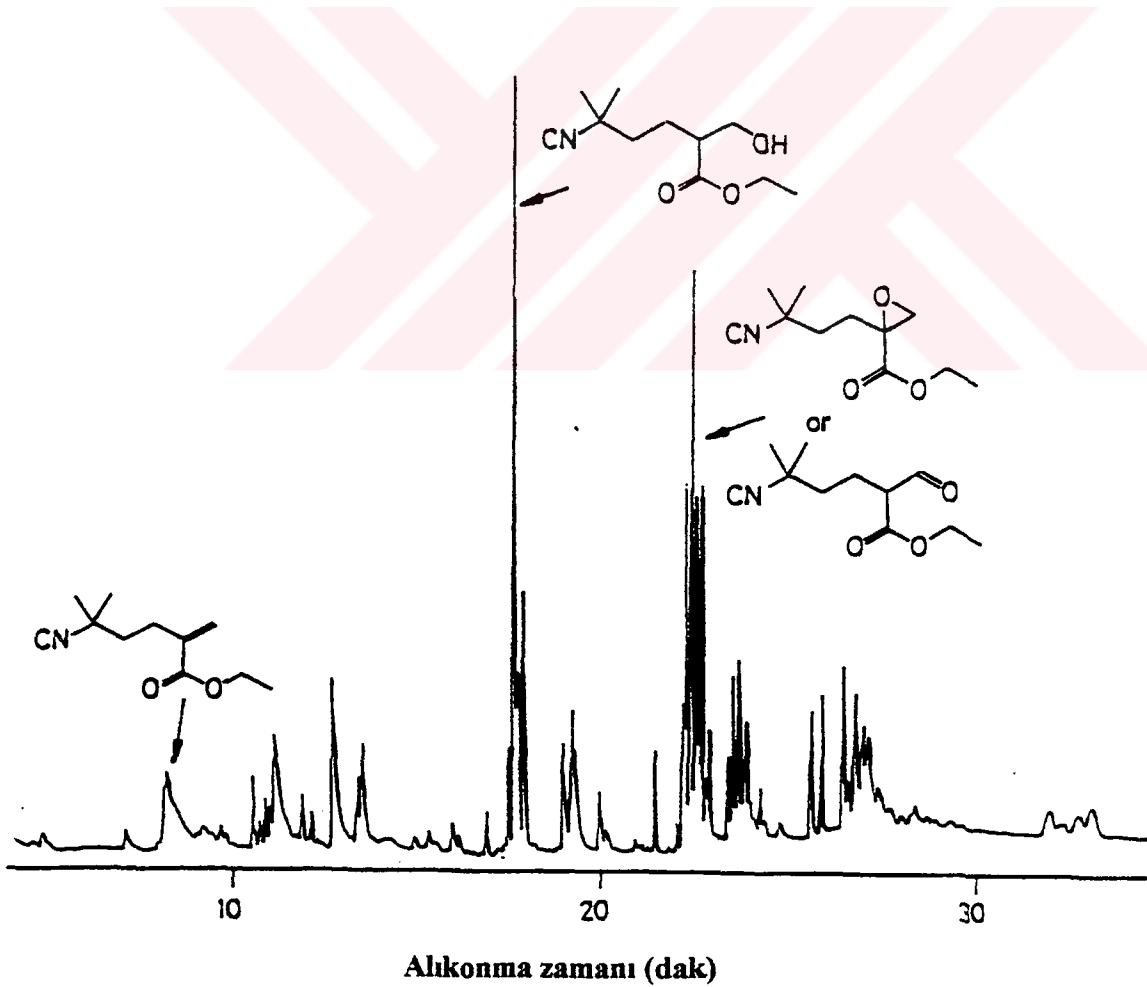


Bunun yanısıra, benzoil peroksit (BPO), 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) gibi ısısal başlatıcılar bu şekilde piridinyum iyonları tarafından yükseltgenerek polimerizasyonu başlatmazlar. Başlatıcı parçacıkların üretilmesi için hidrojen veren grupların bulunması gerekir.

2-etoksikarbonil-2-propenilpikolinyum heksafloroantimonat (EAP) tuzu ise başarılı bir polimerizasyon için böyle bir hidrojen veren gruba gerek duymaz. Tablo (4.1)'de CHO'in EAP⁺ tuzu ile başlatılan ısısal katyonik polimerizasyon sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.1. Alliloksi piridinyum tuzu (EAP) ve çeşitli radikal kaynakları varlığında başlatılan CHO kütle polimerizasyonu. [Radikal kaynağı] = $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, [I] = $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

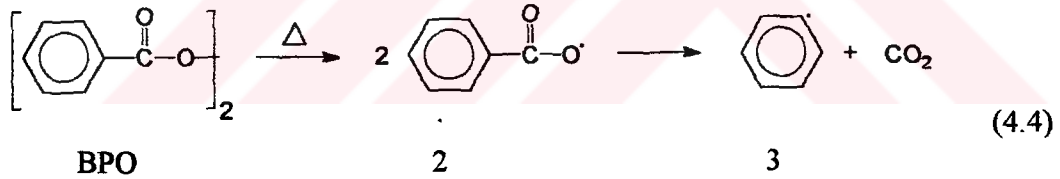
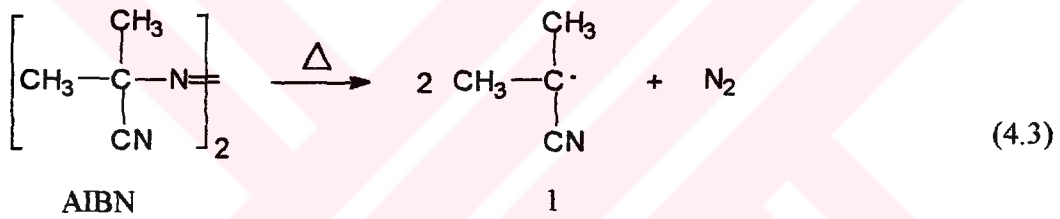
| radikal kaynağı | zaman (dak) | verim (%) | Mw x 10 ⁻⁴ | Mw/Mn |
|-----------------|-------------|-----------|-----------------------|-------|
| yok | 60 | 9.5 | 2.3 | 2.1 |
| AIBN | 45 | 52 | 2.4 | 1.5 |
| BPO | 45 | 65 | 2.3 | 1.5 |
| PAT | 2.7 | 50 | 2.2 | 1.6 |



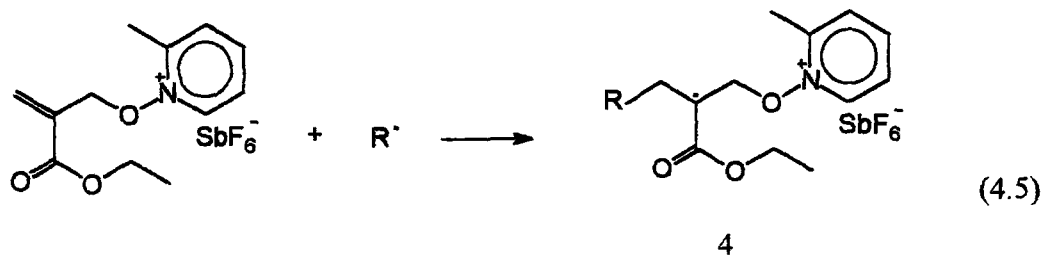
Şekil 4.1. Metanolde çözülmüş fraksiyonun gaz kromatografisi.

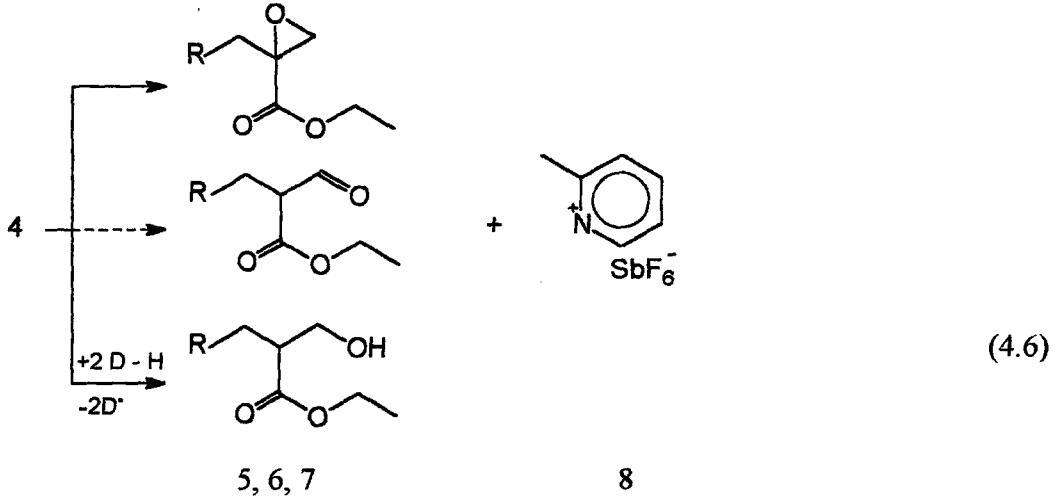
Tablo (4.1)'de görülebileceği gibi CHO'in ısısal kationik polimerizasyonu alliloksi piridinyum tuzu EAP⁺ ile AIBN ve BPO başlatıcıları varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu durum da başlatıcı parçacıklar katılma-parçalanma mekanizması ile üretilmiştir. Katılma aşamasından sonra, zayıf N-O bağı bölünerek düşük molekül ağırlıklı bileşikler oluşur. Bu bileşiklerin yapısı metanolde çözünen fraksiyonun GC-MS analizleriyle belirlenmiştir. Şekil (4.1)'de metanolde çözünen fraksiyonun gas kromatogramı verilmiştir. Kütle spektrumundan 5 ve 6 ürünlerinin aynı molekül ağırlığına sahip oldukları bulunmuştur. 7 ürünü monomerdan hidrojen koparılması sonucu oluşmuştur.

Radikal üretimi



Radikal katılma-parçalanma. R[•] = 1, AIBN; 3 ve 4, BPO. D-H = hidrojen donor, monomer yada çözücü



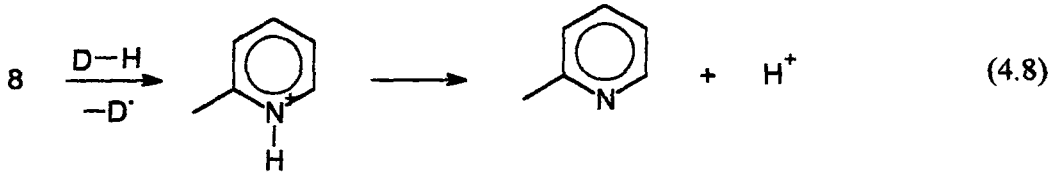


Başlama



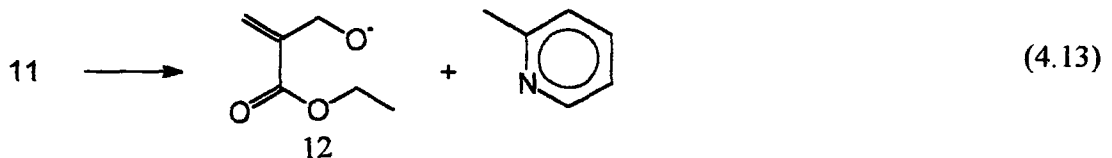
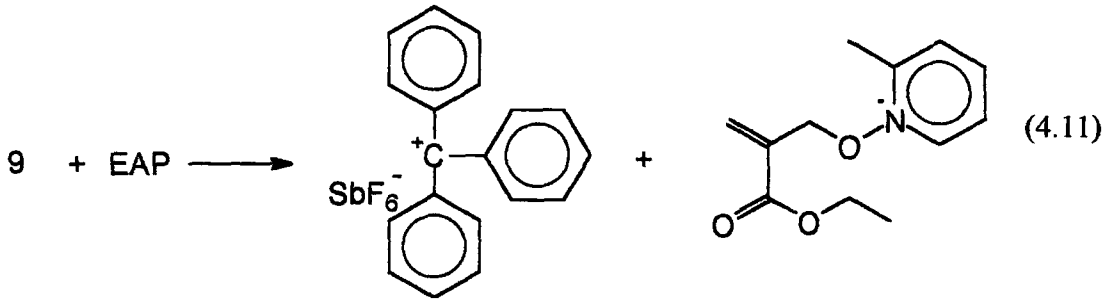
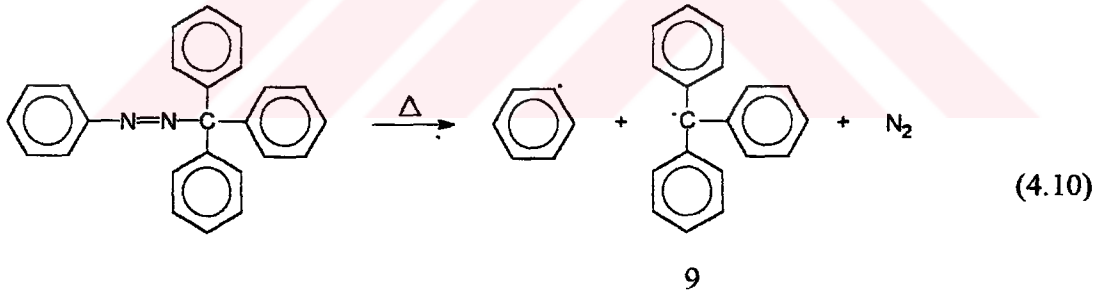
5-7 Bileşikleriyle birlikte ortaya çıkan radikal katyon (8), katyonik olarak polimerleşen monomerler varlığında polimerizasyonu başlatmada etkindir. Laser flaş fotoliz çalışmaları [39] azot merkezli radikal katyonların nükleofilik monomerlere karşı aktif olduğunu göstermiştir. CHO ve BVE için bimoleküler hız sabitleri yaklaşık olarak $k = 10^6 - 10^7$ ve $5 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

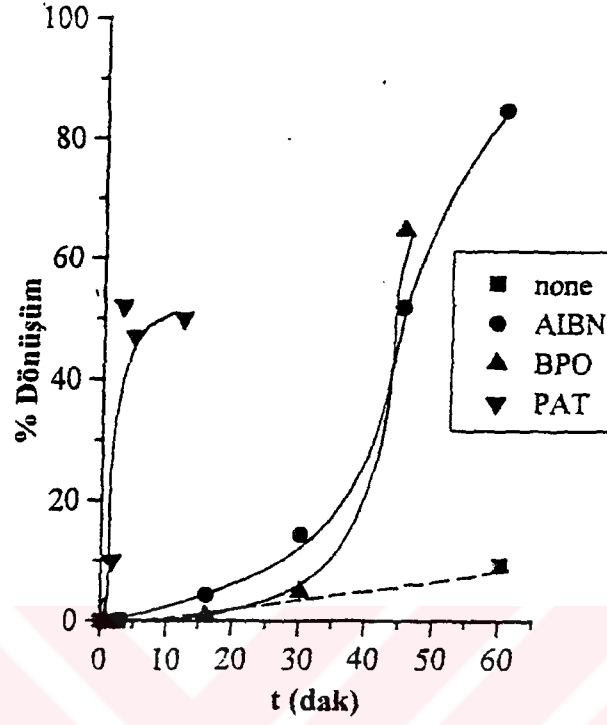
Radikal katyon (8), doğrudan polimerizasyonu başlatabileceği gibi hidrojen abstraksiyonu sonucu açığa çıkan Brønsted asiti ile de polimerizasyon başlatılabilir.



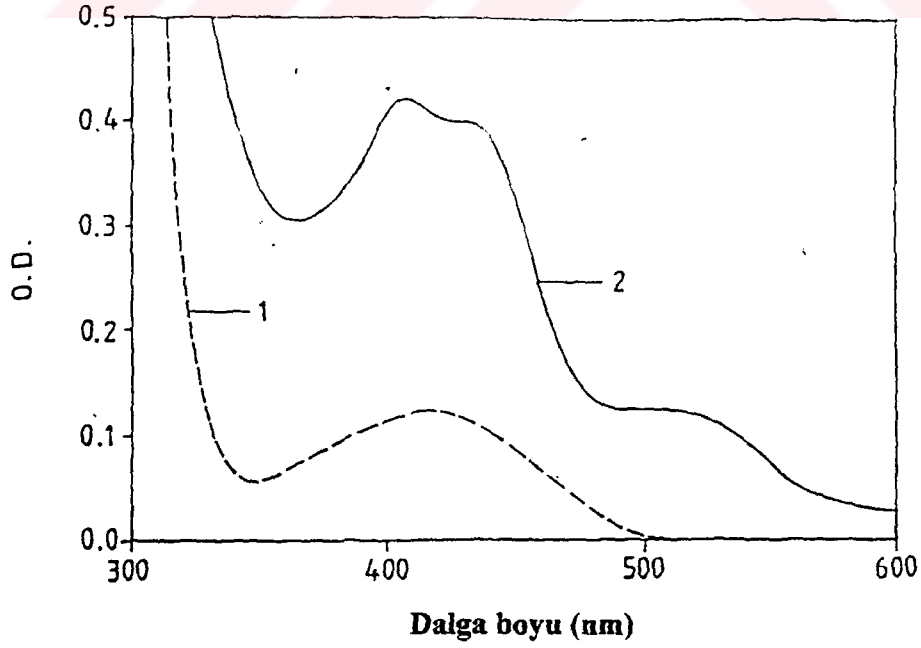
AIBN ve BPO yanısıra fenilazotrifenilmetan (PAT), katyonik polimerizasyon için radikal kaynağı olarak kullanılmıştır. Şekil (4.2)'deki CHO kütle polimerizasyonu eğrilerinde, PAT ile en yüksek başlatıcı etkinliğinin elde edildiği görülür. PAT ısı etkisi ile fenil ve trifenilmetil radikallerini vermek üzere parçalanır. Fenil radikalleri katılma-parçalanma mekanizmasında yer alırken, trifenilmetil radikalleri piridinyum katyonu tarafından yükseltgenerek polimerizasyonu başlatır.

Trifenilmetil karbokatyonu (10), monomer içermeyen PAT / EAP⁻ sisteminin CH₂Cl₂ içinde ısıtılmasıyla oluşmuştur (Şekil 4.3). Isıtma esnasında (70°C de 3 saat) UV spektrumunda $\lambda_{max} = 400$ ve 430 nm ($\epsilon_{430nm} = 3.9 \times 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹) [40] de trifenilmetil karbokatyona ait bir absorpsiyon görülmüştür. Oksidasyona uğrayan trifenilmetil radikallerinin yanısıra diğer radikaller (12), elektron transfer reaksiyonu süresince ortaya çıkar. Bu radikaller çift bağa katılarak katılma-parçalanma mekanizmasına neden olabilirler.





Şekil 4.2. Çeşitli radikal kaynakları / EAP⁻ tuzu başlatıcı sistemleri için siklohekzinoksinin kütle polimerizasyonu.



Şekil 4.3. PAT /EAP⁺ başlatıcı sistemi için trifenilmetil karbokasyonunun UV absorpsiyon spektrumu.

Şekil (4.2)'de görüldüğü gibi radikal kaynağı olarak PAT kullanılan polimerizasyonda 2.7 dakika sonunda % 50 verim elde edilmiştir. Daha uzun reaksiyon sürelerinin dönüşüme bir etkisi olmamıştır. Dönüşümün zamana bağlılığı, başlama aşamasındaki PAT'ın bozunma hızının yüksek olması ile açıklanabilir.

Ayrıca radikal kaynağı olmaksızın EAP^+ tuzu ile de polimerizasyon başlatılabilir. Piridinyum tuzları N-etoksi-2-metil piridinyum tuzu gibi alliloksi radikal kaynağı olmaksızın polimerizasyonu başlatamaz. EAP^+ tuzunun artan aktivitesi; ısıl olarak oluşan radikallerin tuzun çift bağına katılarak katılma-parçalanma mekanizmasına sebep olmaları ile açıklanır. CHO monomerinden başka butilvinileter (BVE), p-metoksi sitiren (p-MeOSt) ve 3,4-epoksisikloheksilmetil-3',4'-sikloheksankarboksilat (EEC) gibi katyonik olarak polimerleşebilen monomerlerde kullanılmıştır. Bu monomerlerle EAP^+ tuzu varlığında gerçekleştirilen kütle ve çözelti polimerizasyonuna ait değerler Tablo (4.2)'de verilmiştir. İki fonksiyonlu bir monomer olan EEC ile 85°C'de çapraz bağlanmış polimer elde edilmesine rağmen 70°C'de 6 saat sonra jel oluşumu gözlenmemiştir.

Tablo 4.2. EAP^+ tuzu ve BPO başlatıcısı kullanılarak çeşitli monomerlerin termal katyonik polimerizasyonu. $[EAP^+] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, $[BPO] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

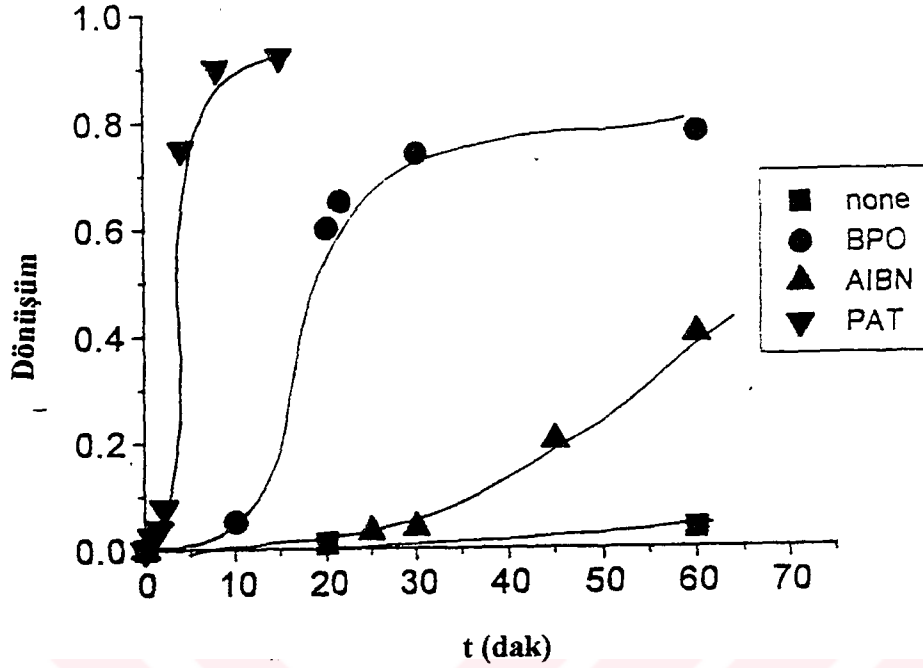
| Monomer | Konsant-rasyon | çözücü | zaman (dak) | ϑ (°C) | verim (%) | $M_w \times 10^{-4}$ | M_w/M_n |
|---------|-------------------------|---------------------------------|-------------|------------------|-----------|----------------------|-----------|
| CHO | kütle | yok | 45 | 70 | 65 | 2.3 | 1.5 |
| p-MeOSt | kütle | yok | 30 | 70 | 46 | 6.5 | 1.6 |
| BVE | 2.2 mol l ⁻¹ | CH ₂ Cl ₂ | 30 | 70 | 34 | 0.74 | 1.2 |
| EEC | 2.3 mol l ⁻¹ | CH ₂ Cl ₂ | 100 | 85 | - | ∞ | - |

4.2. MAP⁺, (N-[2-(Metil)alliloksi]- α -pikolinyum heksafloroantimonat) Tuzu ile CHO'in Isısal Polimerizasyonu

Şekil (4.4) ve Tablo (4.3)' den görüldüğü gibi ısısal olarak radikal üreten başlatıcılar ile birlikte MAP⁺ tuzu içeren sistemlerin, CHO'in katyonik polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlattığı bulunmuştur.

Bu çalışmada, radikal mekanizma ile polimerleşmeyen CHO, MAP⁺ tuzu ile oda sıcaklığında ve karanlıkta polimerleşmediği için model bileşik olarak seçilmiştir. Ayrıca CHO başlama aşamasında oksidasyona uğrayabilecek radikaller de üretmez. Vinil eter yada tetrahidrofuran gibi katyonik olarak polimerleşen monomerleri, radikal kaynakları ve onyum tuzları varlığında oksidasyona uğrayabilen radikaller verirler[41].

Seçilen tüm serbest radikal kaynaklarının polimerizasyonu hızlandırmada etkin olmalarına rağmen, oluşan radikaller MAP⁺ tuzunun allilik çift bağına karşı farklı aktiviteye sahip olduklarından PAT > BPO > AIBN sırasına göre polimerizasyon hızında bir azalma gözlenmiştir. Radikal kaynağı olarak PAT kullanıldığı durumda EAP⁺ / PAT sistemi için 400-430 nm'de trifenilmetil karbokasyonuna ait bir absorpsiyon gözlenmiştir. Fakat aynı durum MAP⁺ / PAT sistemi için gözlenememiştir. EAP⁺ tuzu ile varlığı saptanan katyonun MAP⁺ tuzu ile saptanamaması, MAP⁺ / PAT sistemi için trifenilmetil radikallerinin yükseltgenmediğini gösterir.



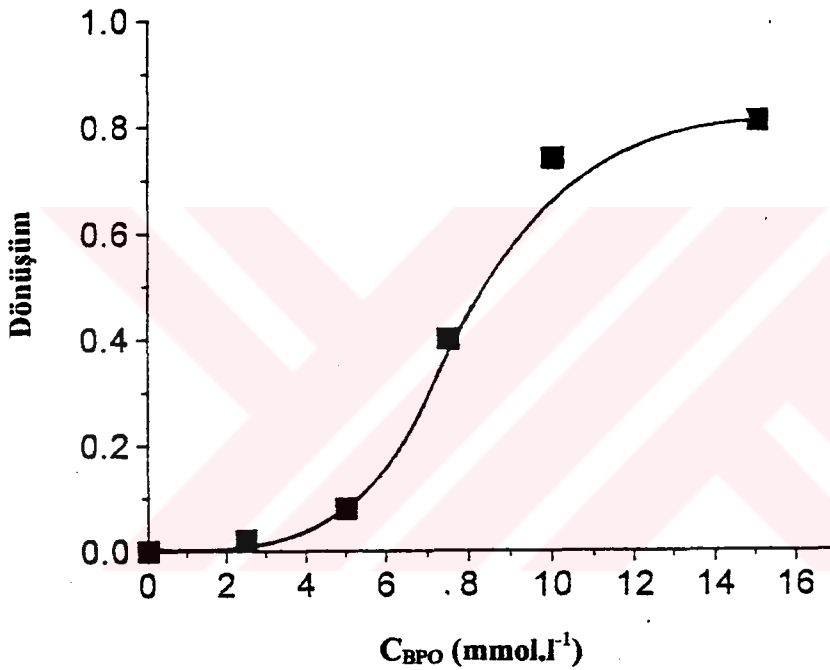
Şekil 4.4. Çeşitli radikal kaynakları / MAP⁺ tuzu başlatıcı sistemleri kullanılarak sikloheksinoksitin kütle polimerizasyonu.

Tablo 4.3. CHO'in MAP⁺ tuzu ve değişik radikal kaynakları varlığında yapılan kütle polimerizasyonu. [MAP]= 6×10^{-3} mol l⁻¹, [Rad.Kaynağı]= 5×10^{-3} mol.l⁻¹, azot ortamda.

| Rad.Kayn. | t (dak) | verim (%) | Mw.10 ⁻⁴ | Mw/Mn |
|-----------|---------|-----------|---------------------|-------|
| Yok | 60 | 3.5 | 0.72 | 2.0 |
| BPO | 30 | 74 | 0.92 | 2.6 |
| AIBN | 45 | 20 | 1.2 | 2.3 |
| PAT | 4 | 75 | 1.0 | 2.0 |

Onyum tuzlarının indirgenme potansiyelleri; serbest radikalleri katyona yükseltmek için uygundur[41]. MAP⁺ için oksidasyon potansiyeli; etoksi piridinyum ve difenil iyodonyum tuzlarınınkinden daha düşüktür. Bu iki tuzun trifenilmetil radikallerini, yükseltmesi; serbest radikaller etkisi ile başlatılan katyonik polimerizasyon olarak bilinir [22,36].

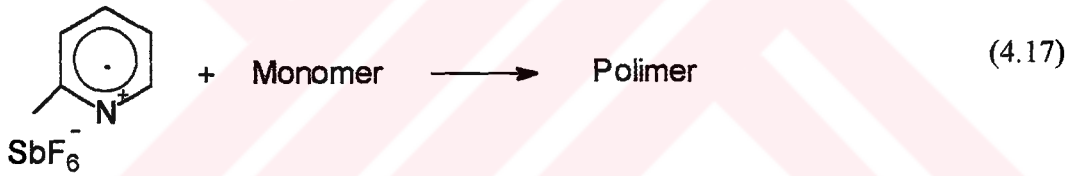
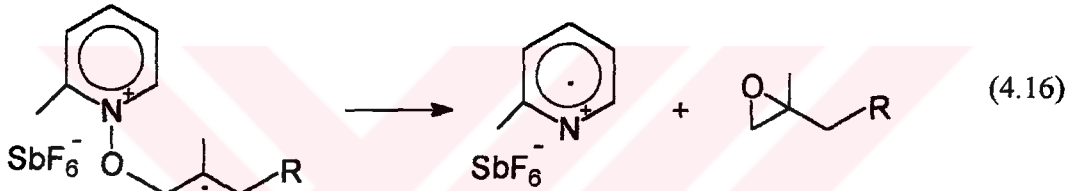
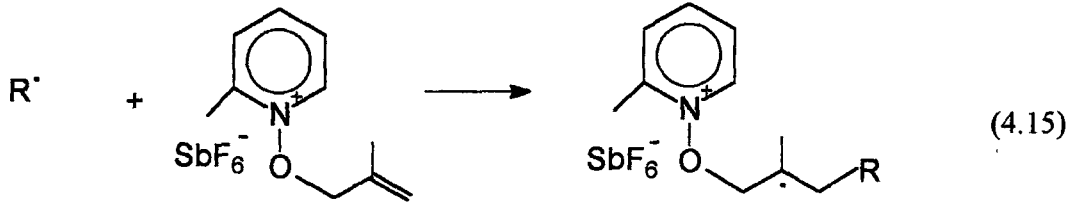
Katılma-parçalanma mekanizmasının görüldüğü başlatıcılar için; polimerizasyon hızı serbest radikal ilavesi ile artmaktadır. MAP^+ / BPO sistemi için CHO katyonik polimerizasyonunda bu durum açıklanmıştır (Şekil 4.5). BPO konsantrasyonu $C_{\text{BPO}} = 5 \text{ mmol.l}^{-1}$ ve 15 mmol.l^{-1} için polisikloheksenoksit molekül ağırlıkları sırasıyla $M_w = 9.2 \cdot 10^3$ ve $6.0 \cdot 10^3$ olarak bulunmuştur. BPO konsantrasyonunun artmasıyla başlangıç radikal konsantrasyonu da artar. Dolayısıyla molekül ağırlığı düşer.



Şekil 4.5. MAP^+ / BPO başlatıcı sistemi ile sikloheksinoksitin polimerizasyonu.

Radikalik başlatıcı ilave edilmeksizin CHO'in MAP^+ (yada EAP^+) tuzu ile 70°C 'de ki reaksiyonu sonucu bir miktar polimer oluşumu gözlenmiştir. Bu, MAP^+ ve EAP^+ tuzlarının EMP^+ tuzundan ısısal olarak daha aktif olduğunu göstermektedir. MAP^+ tuzunun ısıtılması sırasında oluşan radikaller ortamda bozunmadan kalan MAP^+ tuzlarının çift bağına katılarak da katılma-parçalanma mekanizmasına iştirak edebilirler.

Radikal kaynağı varlığında gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonda, başlama aşaması oluşan radikallerin MAP⁺ üzerindeki çift bağa katılmasını içerir. Pikolinyum radikal kationunun oluşumu için enerji yeterli düzeydedir ve katyonik olarak polimerleşebilen çeşitli monomerlerin polimerizasyonlarında kullanılabilirler[22,39].



4.3. MAP⁺ Tuzunun Başlatıcı Olarak Değişik Monomerlerle Kullanımı

Tablo (4.4)'den görülebileceği gibi MAP⁺ tuzu ve BPO varlığında çeşitli monomerlerin ısısal katyonik polimerizasyonu yapılmıştır. MAP⁺ tuzunun başlatıcı etkinliği, monomerlerin piridinli başlatıcılara olan seçiciliklerine göre değişmektedir.

CHO, butilvinileter ve isobutilvinileter, BVE, IBVE, parametoksisitiren, p-MeOSt, ve N-vinilkarbazol, NVC, monomerlerinin polimerizasyonlarında oldukça yüksek verimler elde edilmiştir. Bunun yanında fenilglisidil eter, PEG, için polimerizasyon oluşumu gözlenmemiştir. (3,4-epoksisikloheksilmetil)-3',4'-

sikloheksankarboksilat, EEC gibi iki fonksiyonlu monomerler için yüksek sıcaklıkta çapraz bağlanma söz konusudur.

Tablo 4.4. Isısal polimerizasyon , 70 °C, $[MAP^+] = 6 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, [Radikal kaynağı] = $5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, azot ortam, (*)... 85 °C'deki polimerizasyon.

| Monomer | t (dak) | çözücü | C_{mon} (mol l ⁻¹) | verim (%) | Mw x 10 ⁻⁴ | Mw/Mn |
|---------|---------|---------------------------------|-------------------------------------|-----------|-----------------------|-------|
| CHO | 30 | kütle | 9.9 | 76 | 0.92 | 2.6 |
| BVE | 45 | CH ₂ Cl ₂ | 5.7 | 33 | 0.69 | 1.2 |
| IBVE | 30 | CH ₂ Cl ₂ | 5.7 | 35 | 3.6 | 3.9 |
| p-MeOSt | 60 | kütle | 7.4 | 10 | 4.0 | 1.8 |
| NVC | 5 | CH ₂ Cl ₂ | 1 | 95 | 5.9 | 2.6 |
| EEC (*) | 180 | CH ₂ Cl ₂ | 2.3 | jel | ∞ | - |
| PGE | 45 | kütle | 7.4 | 0 | - | - |

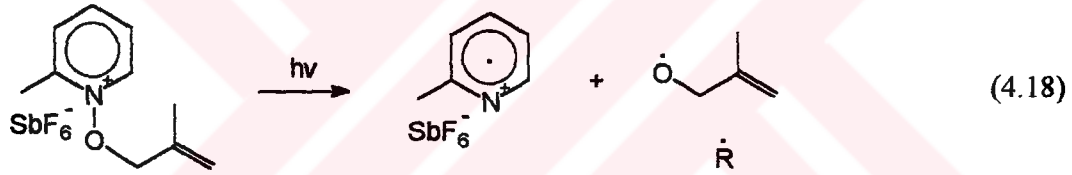
NVC ve vinil eter gibi bazı monomerler karanlıkta MAP⁺ tuzu varlığında oda sıcaklığında polimerleştirilebilirler (Tablo 4.5). BVE ve IBVE ile gerçekleştirilen proses oldukça yavaştır. Fakat NVC ile yüksek polimerizasyon hızı elde edilir. CHO'in, radikal kaynağı olarak BPO kullanılarak karanlıkta ve oda sıcaklığında yapılan polimerizasyonunda polimer oluşumu gözlenmemiştir. Karanlıkta homolitik bağ yarılmamasından reaksiyon katılma-parçalanma mekanizması üzerinden ilerleyememektedir.

Tablo 4.5. Karanlıkta ve oda sıcaklığında polimerizasyon, 26.5 °C, $[MAP^+] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, azot ortam, (*) $[BPO] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$

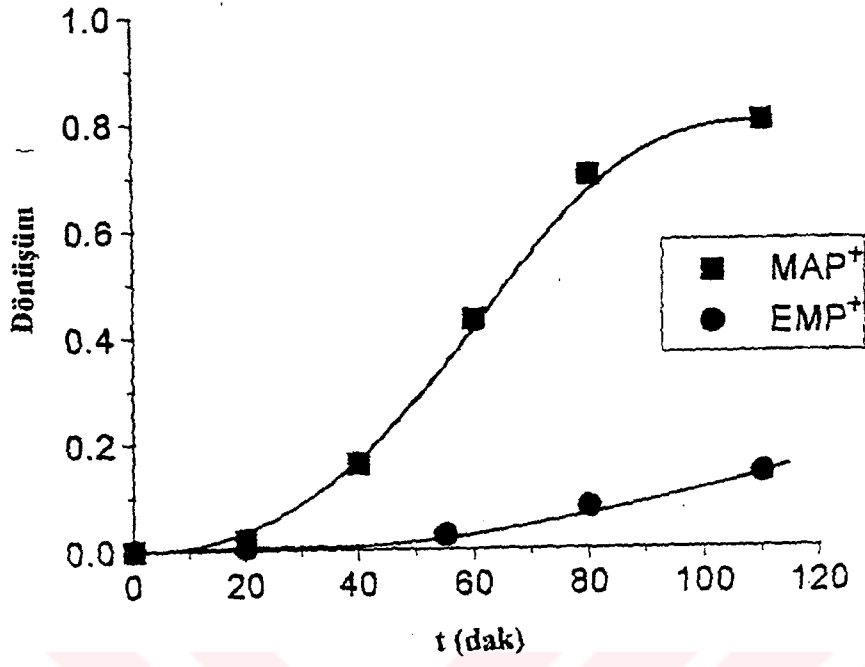
| Monomer | Radikal Kaynağı | t (dak) | Çözücü | C_{mon} (mol l ⁻¹) | Verim (%) | Mw x10 ⁻⁴ | Mw/Mn |
|---------|-----------------|---------|---------------------------------|-------------------------------------|-----------|----------------------|-------|
| CHO | BPO | 360 | kütle | 9.9 | 0 | - | - |
| CHO | yok | 360 | kütle | 9.9 | 0 | - | - |
| BVE | yok | 360 | CH ₂ Cl ₂ | 5.7 | 6 | 0.65 | 1.2 |
| IBVE | yok | 360 | CH ₂ Cl ₂ | 5.7 | 9 | 2.3 | 2.0 |
| p-MeOSt | yok | 360 | kütle | 7.4 | 0 | - | - |
| NVC | yok | 5 | CH ₂ Cl ₂ | 1 | 80 | 7.8 | 2.9 |

4.4. CHO Fotopolimerizasyonu

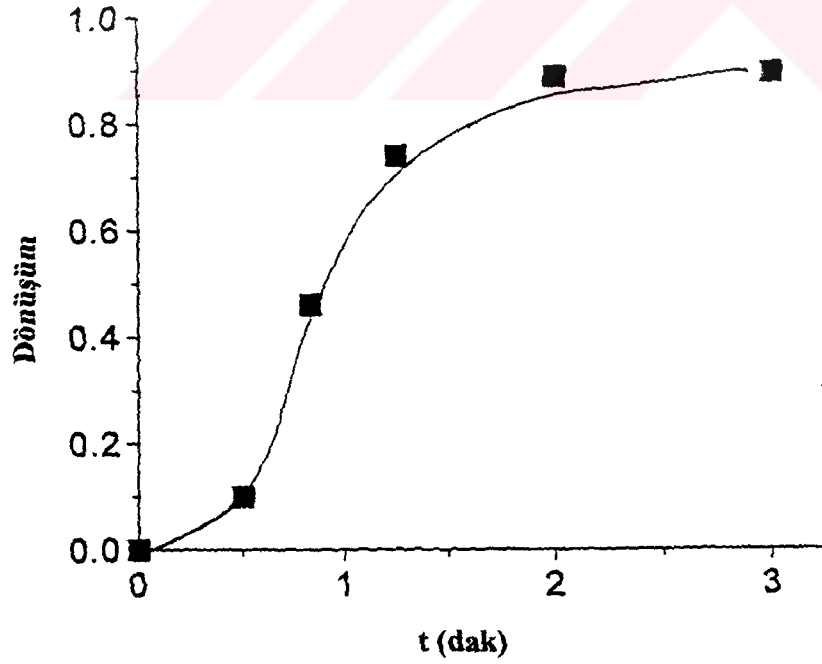
MAP⁺ tuzu ile gerçekleştirilen fotopolimerizasyonlarda oldukça yüksek verimlere ulaşılmıştır. Şekil (4.6)'den görüldüğü gibi MAP⁺ başlatıcı olarak EMP⁺ tuzundan oldukça aktiftir. Fotopolimerizasyon 280 nm'de yapılmıştır. MAP⁺ ve EMP⁺ tuzlarının değişik dalga boylarında, kütle ve çözelti (CH₂Cl₂) polimerizasyonları yapılarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu durum ayrıca katılma-parçalanma reaksiyonlarının gerçekleşip gerçekleşmediğini de ortaya koymaktadır. N-alkoksi piridinyum tuzlarından bilindiği gibi N-O bağı fotoaktif ve ışık etkisiyle başlatıcı piridin radikal kationlarını ve alkoksi tipi radikalleri vermek üzere bölünmeye uğrar [13]. Oluşan alkoksi tipi radikal daha sonra MAP⁺ tuzu üzerindeki çift bağa katılır.



Bu durumda absorblanan bir-foton iki tane başlatıcı piridinyum radikal kationun oluşumuna neden olur. EMP⁺'de ise bir foton ancak bir radikal kation oluşumuna sebep olur. MAP⁺ yalnız 300 nm'nin ışığı absorpladığı için, daha yüksek dalga boylarında absorpsiyon yapan radikalik başlatıcıların ilavesi ile elde edilen polimerizasyonların etkinliği araştırılmıştır. Şekil (4.7)'den görüldüğü gibi α-bölünmesine uğrayan benzoin başlatıcısı ile CHO polimerizasyonu 370 nm'de yüksek hızda gerçekleşmiştir. MAP⁺ / benzoin sistemi ile elde edilen yüksek polimerizasyon verimi; benzoinin bölünmesiyle ortaya çıkan radikallerin MAP⁺'nin çift bağına etkin şekilde katılması ile açıklanabilir.



Şekil 4.6. EAP⁻ ve MAP⁻ başlatıcıları ile sikloheksinoksitin fotopolimerizasyonu.



Şekil 4.7. MAP⁺ / Benzoin başlatıcı sistemi ile sikloheksinoksitin fotopolimerizasyonu.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, allilbromid ile uygun N-oksitlerin reaksiyonu sonucu elde edilen alliloksi piridinyum tuzları EAP^+ ve MAP^+ 'nin, çeşitli serbest radikal kaynakları varlığında, katyonik polimerizasyonu çok etkin bir şekilde başlattıkları bulunmuştur. Başlatıcı etkinlikleri çeşitli monomerler kullanılarak gösterilmiştir.

Başlatıcı EAP^+ tuzu için, ısı etkisiyle oluşan serbest radikallerin yapılarına bağlı olarak iki mekanizma önerilmiştir. Oksidasyona uğramayan radikaller söz konusu olduğunda, başlatıcı parçacıklar katılma-parçalanma mekanizması ile piridinyum tuzu tarafından üretilir. Trifenilmetil radikali gibi elektron veren radikaller varlığında ise, piridinyum tuzu tarafından katyona yükseltgenen radikaller başlatıcı olarak etkinlik kazanırlar.

Başlatıcı MAP^+ tuzu, ısı etkisiyle serbest radikal üreten radikal kaynakları varlığında katılma-parçalanma mekanizması ile başlatıcı katyonları oluşturur. MAP^+ 'nin ısısal kararlılığından dolayı, ilave radikal kaynağı olmadan, $70^{\circ}C$ 'de, başlatıcı etkinliği çok düşüktür.

MAP^+ tuzu fotopolimerizasyonda, ilave radikal kaynağı gerektirmeksizin çok iyi başlatıcı etkinliği gösterir. Bununla birlikte, benzoin gibi radikal kaynakları kullanılarak spektral özellik pratik uygulamalar için daha uygun hale getirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] KENNEDY, J.P., Carbocationic Polymerization, Wiley Interscience, New York (1982)
- [2] CRIVELLO, Adv. Polym. Sci., **62**, 1 (1984)
- [3] BAL, T.S., COX, A., KEMP, T.J., PINOT DE MOIRE, P., Polymer, **21**, 423 (1980)
- [4] HAMAZU, F., AKASHI, S., KOIZUMI, T., TATKA, T., ENDO, T., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **29**, 1675 (1991)
- [5] LOHSE, F., ZWEIFEL, H., Adv. Polym. Sci., **78**, 61 (1986)
- [6] ZHU, Q.Q., SCHNABEL, W., in press
- [7] SMETS, G., AERTS, A., VAN ERUM, J., Polym. J., **12**, 539 (1980)
- [8] CRIVELLO, J.V., LAM, J.H.W., J. Polym. Sci., Symp. No. **56**, 383 (1976)
- [9] FOUASSIER, J.P., BURR, D., CRIVELLO, J.V., J. Macromol. Chem., Pure Appl. Chem., **A31**, 677 (1994)
- [10] DEKTAR, J.L., HACKER, N.P., J. Am. Chem. Soc., **112**, 6004 (1990)
- [11] UNO, H., TAKATA, T., ENDO, T., Macromol. Chem., **192**, 655 (1991)
- [12] TAKUMA, K., TAKATA, T., ENDO, T., J. Photopol. Sci. Technol., **6**, 67 (1993)
- [13] YAĞCI, Y., KORNOPWSKI, A., SCHNABEL, W., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **30**, 1987 (1992)
- [14] YAĞCI, Y., KORNOWSKI, A., MASONNE, K., SCHNABEL, W., Pending Pat. Application DE-P 4103906.8, Feb., (1991)
- [15] HIZAL, G., YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., Polymer, **35**, 2428 (1994)
- [16] YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., Macromol. Chem., Macromol. Symp., **60**, 133 (1992)
- [17] BAUMANN, H., TIMPE, H.J., Z. Chem., **24**, 18 (1984)

- [18] YAĞCI, Y., LEDWITH, A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **26**, 1911 (1988)
- [19] SUMIYOSHI, T., SCHNABEL, W., HENNE, A., LECHTKEN, P., *Polymer*, **26**, 141 (1985)
- [20] YAĞCI, Y., KMINEK, I., SCHNABEL, W., *Polymer*, **34**, 426 (1993)
- [21] FOUASSIER, J.P., RUHLMANN, D., TAKIMOTO, Y., HARADA, M., KAWABATA, M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2245 (1993)
- [22] BÖTTCHER, A., HASEBE, K., HIZAL, G., YAĞCI, Y., STELLBERG, P., SCHNABEL, W., *Polymer*, **32**, 2289 (1991)
- [23] JOHNEN, N., KOBAYASHI, S., YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., *Polym. Bull.* **30**, 279 (1993)
- [24] JOHNEN, N., SCHNABEL, W., KOBAYASHI, S., FOUASSIER, J.P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1385 (1992)
- [25] PAPPAS, S.P., GATECHAIR, L.R., JILEK, J.H., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 77 (1984)
- [26] DEVOE, R.J., SAHYUN, M.R.V., SCHMIDT, E., SERPONE, N., SHARMA, D.K., *Can.J.Chem.*, **66**, 319 (1988)
- [27] MANIVANNAN, G., FOUASSIER, J.P., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1113 (1991)
- [28] REETZ, I., BACAK, V., YAĞCI, Y., submitted: *Macromol. Chem.*
- [29] KIKKAWA, A., TAKATA, T., ENDO, T., *Macromol. Chem.*, **192**, 655 (1991)
- [30] HAMAZU, F., AKASHI, S., KOIZUMI, T., TAKATA, T., ENDO, T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1845 (1991)
- [31] UNO, H., TAKATA, T., ENDO, T., *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **26**, 453 (1988)
- [32] UNO, H., TAKATA, T., ENDO, T., *Chem. Lett.*, **935** (1988)
- [33] NAKANO, S., ENDO, T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 505 (1995)
- [34] LEE, S.B., TAKATA, T., ENDO, T., *Macromolecules*, **24**, 2689 (1991)
- [35] PAPPAS, S.P., *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 4, p. 337, Pergamon Press, New York (1989)

- [36] YAĞCI, Y., AYDOĞAN, A.C., TUNCA, Ü., *Chim. Act. Turc.*, **10**, 127 (1982)
- [37] YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., LEDWITH, A., *Eur. Polym. J.*, **23**, 737 (1987)
- [38] ÖNEN, A., DENİZLİGİL, S., YAĞCI, Y., submitted. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*
- [39] YAĞCI, Y., SCHNABEL, W., *Macromol. Rep.*, **A30** (Suppl. 3&4), 175 (1993)
- [40] GOGOLCZYK, W., SLANKOWSKI, S., PENCEK, S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 1729 (1977)
- [41] YAĞCI, Y., REETZ, I., *Prog. Polym. Sci.*, in press (1996)



ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Ayvalık'ta doğdu. 1990 yılında Ayvalık lisesinden mezun oldu. Aynı yıl girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 1994 yılında mezun oldu.

1994 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümüne Yüksek Lisans öğrencisi olarak kabul edildi. 1994-1995 yıllarında İngilizce Yüksek Lisans hazırlık sınıfına devam etti. Yüksek Lisans çalışması, TÜBİTAK BİLİM ADAMI YETİŞTİRME GRUBU'nun sağlamış olduğu öğrenim bursu ile desteklendi. Uluslararası dergilerde yayınlanmış iki makalesi bulunmaktadır.