

14034

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

STİRENİN İSİSAL POLİMERİZASYONUNDA LİPOAMİDİN ETKİSİ

DOKTORA TEZİ

Y.Müh. Metin H. ACAR

TEZİN ENSTİTOYE VERİLDİĞİ TARİH : 20.Eylül.1988

TEZİN SAVUNULDUĞU TARİH : 1.Aralık.1988

TEZ DANIŞMANI(23.Eylül.1988'e kadar): Prof.Dr.A.Cevdet AYDOĞAN

(23.Eylül.1988'den sonra): Prof.Dr. Ahmet AKAR

DİĞER JÜRİ ÜYELERİ : Doç.Dr. Yusuf YAĞCI

Doç.Dr. Yurdun FIRAT

ARALIK.1988
Yükseköğretim Kurulu

Eşim ve aileme,



ÖNSÖZ

Bana bu çalışma olanağını sağlayan ve her konuda destekleyen, danışmanım sayın hocam Prof.Dr.A.Cevdet AYDOĞAN'a, her aşamada yardım ve önerilerinde faydalandığım sayın Prof.Dr.Ahmet AKAR ve Doç.Dr.Yusuf YAGCI'ya, değerli tartışmalarımız için, yakın çalışma arkadaşlarım Ümit TUNCA ile Gürkan HIZAL'a ve Organik Kimya Ana Bilim Dalında görevli olan tüm arkadaşlara teşekkür ederim.

Bu çalışmanın ön deneylerini Tokyo Institute of Technology'de gerçekleştirmemi sağlayan sayın Prof.Dr. Takeshi ENDO ve lazer flaş fotoliz deneylerini gerçekleştirdiğim, Berlin, Hahn Meitner Institute'den sayın Prof. Dr.Wolfram SCHNABEL'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve özveri gösteren, tezimin daktilo edilmesini gerçekleştiren eşim Ayşe ACAR'a ve beni bu güne kadar her konuda destekleyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	11
İÇİNDEKİLER	111
ÖZET	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK KISIM	5
2.1. Polimerizasyon sistemleri	5
2.1.1. Kondenzasyon polimerizasyonu	5
2.1.2. Katılma polimerizasyonu	6
2.1.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu	7
2.1.2.2. Serbest radikal polimerizasyon kinetiği	10
2.1.2.3. Serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları	14
2.1.2.4. Isısal polimerizasyon	17
2.1.2.5. Serbest radikal polimerizasyonunda, geciktirici ve önleyiciler	18
2.2. Polimerizasyon sistemlerinde kükürtlü bileşikler	20
2.2.1. Monomer olarak kullanılan kükürtlü bileşikler	20
2.2.2. Başlatıcı olarak kullanılan kükürtlü bileşikler	21
2.2.3. Önleyici, geciktirici ve iniferter olarak kullanılan kükürtlü bileşikler	22
2.3. Lazer flaş fotoliz ve polimerik sistemlerde kullanımı	23
BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM	26
3.1. Kullanılan maddeler	26
3.2. Kullanılan aletler	27
3.3. Kullanılan yöntem ve teknikler	29

3.4. Deneysel çalışma sonuçları	30
3.4.1. Ön bulgular	30
3.4.2. Lipoamid varlığında stirenin ısısal polimerizasyonu	35
3.4.2.1. Sabit lipoamid konsantrasyonlarında polimerizasyon süresinin verime etkisi	35
3.4.2.2. Sabit lipoamid konsantrasyonlarında polimerizasyon süresinin molekül ağırlığına (M_n) etkisi	36
3.4.2.3. Sabit polimerizasyon sürelerinde lipoamid konsantrasyonunun verime etkisi	36
3.4.2.4. Sabit polimerizasyon sürelerinde lipoamid konsantrasyonunun molekül ağırlığına (M_n) etkisi	37
3.4.3. Polimer karakterizasyonu	37
3.4.4. Lazer flaş fotoliz çalışmaları	44
3.4.4.1. Aktinometri	44
3.4.4.2. Lipoamidin flaş fotolizi	44
3.4.4.3. Stirenin flaş fotolizi	51
3.4.4.4. Lipoamidin stiren varlığında flaş fotolizi	51
BÖLÜM 4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER .	61
KAYNAKLAR	67
EKLER	75
ÖZGEÇMİŞ	78

ÖZET

Günümüzde, polimerik malzemeler günlük hayatımızda artan bir oranda kullanılmaktadır. Buna paralel olarak polimer kimyası da önemli bir bilim dalı haline gelmiştir.

Polimerizasyon sistemlerinde başlatıcı, modifiye edici, zincir sonlandırıcı, önleyici, geciktirici, iniferter, monomer ve aktif solvent olarak kullanılan kükürtlü bileşikler, bu dalda önemli bir yer teşkil etmektedir. Kükürtlü bileşiklerden halkalı disülfidler de vulkanizasyon hızlandırıcısı, radikal başlatıcısı ve zincir transfer bileşiği olarak endüstride, çeşitli amaçlar için biyokimyasal alanda, iniferter olarak blok kopolimer sentezlerinde ve daha birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu çalışma, halkalı disülfid olan lipoamidin, polimerizasyona ve kopolimerizasyona uğrayıp uğramadığının, vinil monomerlerin polimerizasyonlarında başlatıcı olarak davranıp davranmadığının anlaşılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, lipoamid miktarının, sürenin, stiren ile lipoamid toplam konsantrasyonunun, sıcaklığın, verime ve molekül ağırlığına etkisinin anlaşılması için değişik koşullarda, lipoamid varlığında stiren polimerizasyonları incelenmiştir. NMR, IR ve elementer analiz teknikleri ile karakterize edilen polimerlerin molekül ağırlıkları da GPC yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca, mekanizmayı açıklayacağı düşünüldükçe, lipoamidin lazer flaş fotoliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, lipoamidin kendi kendine polimerizasyona uğramadığı halde stiren ile kopolimerizasyona uğradığı, yani monomer olarak değil de komonomer olarak davrandığı, ayrıca düşük konsantrasyon (~ 2.5 mol) ve kısa polimerizasyon sürelerinde (~ 46 saat) başlatıcı ve diğer koşullarda, çoğalan polimerik radikalleri kısmen sonlandırıcı, yani geciktirici olarak davrandığı gözlenmiştir.

Effect of Lipoamide on Thermal Polymerization of Styrene

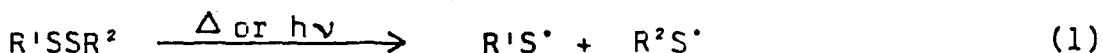
SUMMARY

Polymer science is a rather young domain of science, but it has developed very rapidly over the past 50 years. Synthesized polymers are utilized increasingly in our daily life, and manifold industrial applications have contributed to their expansion.

Sulfur compounds are one of the important group to participate in vinyl and related polymerization. Some of them function as initiators or as part of an initiator system, some as modifiers, chain-terminating agent, or inhibitors, and some as monomers or comonomers or as active solvent in the polymerization process. A large number of sulfur compound such as organic sulfides, disulfides and polysulfides can initiate polymerization of vinyl and related monomers and act as modifiers or chain transfer agents under different conditions.

Disulfides, for example $(\text{PhCH}_2\text{S})_2$, are good oxidation inhibitors for commercial products like lubricating oils and polymer. By reducing the concentrations of peroxides, they have been thought to break the oxidative chain reaction, perhaps they also trap free radical chain carriers.

Unimolecular scission of some disulfides can be induced thermally in the neighborhood of 100-150°C to give RS^\cdot , a thily radical (sometimes called a sulfenly radical) as seen in equation (1).



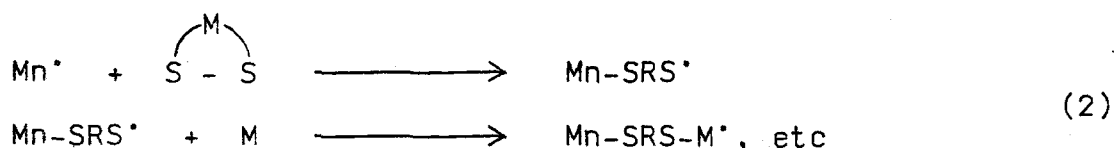
Evidence for such dissociation is the initiation by some disulfides of vinyl polymerization with heat in the dark. Thus the common vulcanization accelerator tetramethylthiuram disulfides (TMTD) $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]_2$, is nearly as efficient as a peroxide in initiating polymerization of methyl methacrylate (70°C). Ferrington and Tobolsky, however, studied the thermal polymerization of methyl methacrylate at 70°C, using tetramethylthiuram disulfide, as the initiator, and found it some what less reactive than benzoyl peroxide. A plot of the square of polymerization rate against TMTD concentration deviated markedly from linearity at a rather low concentrations of the initiator. Thus, besides bimolecular termination of the growing chains, other modes of termination are significant, particularly at low initiator concentration. This presumably involves termination by reaction of the growing chains with TMTD molecules. It has been established that

the retardation of polymerization in this system is due to the initiator molecules rather than their decomposition products. Tetraalkylthiuram disulfides have been found to be capable of initiating thermal polymerization of styrene and methyl methacrylate in the temperature range 50-90°C, but not of vinyl acetate and acrylonitrile.

Benzothiazolyl disulfide initiates with the methacrylate also (at 95°C), although it fails with certain monomers where radicals of growing polymer chain attack the S-S bond in preference to monomer. As indicated, temperatures vary at which thermal homolysis of disulfides occurs, a further illustration is that methyl ethyl disulfid (CH₃-S-S-CH₂-CH₃) will cause acrylonitrile to polymerize at 150°C in the dark, though not at 100°C. Photolytic conditions, on the other hand, can lead to initiate of vinyl polymerization by most disulfides at 25°C. Indeed, disulfides can be even more effective initiators than benzoyl peroxide under such conditions.

Dibenzoyl disulfide, $\text{O}-\text{CO}-\text{S}-\text{S}-\text{CO}-\text{O}$, decomposes slowly to radicals that induced vinyl polymerization at 70°C. Many other aromatic disulfides, such as diphenyl, dibenzyl, dithio benzyl, dinitrodiphenyl, dibenzothiazyl, and dialkyl xanthogene disulfide were reported to be ineffective as thermal initiators of polymerization, but some of them were found to act as retarders of polymerization. Ferrington and Tobolsky, however, reported that diphenyl disulfides exhibited a combination of initiating and retarding ability at 100°C. It appears that the confusion as to whether some of the above-mentioned disulfides initiate or retard polymerization can be resolved by considerations at which they are present in polymerization systems. At low concentrations, they may behave as initiators, but at relatively high concentrations their role as retarders becomes very prominent because of extensive chain transfer (possibly of the degredative type). Most of organic disulfides mentioned above, as well as certain monosulfides, are effective photoinitiators of vinyl polymerization.

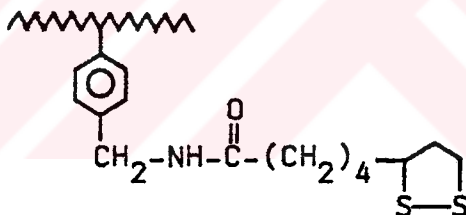
Pearson et al. studied the polymerization of styrene in the presence of a variety of disulfides and showed that they have little effect on the over-all polymerization rate and that the polymers incorporated two RS-end groups per molecule. This would indicate the generation of only RS' radicals from disulfides as a result of chain transfer. Parallel observations were made by means of polymerization in presence of ring disulfides; incorporation of large amount of sulfur into the polymer molecules in this case is explained by consideration of chain extension due to copolymerization at each instance of chain transfer involving a ring disulfides (2).



Cyclic disulfides are easily polymerized to polydisulfides. Precautions must be taken to prevent polymerization during their synthesis and in some cases (four- and five-membered ring compounds) they are unstable and spontaneously form polymers. Tobolsky and coworkers, reported that 1-oxa-4,5-dithiacyclo heptane and 1,3-dioxa-6,7-dithiacyclo nonane are polymerized under the influence of cationic catalysts such as sulfuric acid, iron (III) chloride (with a trace of water), aluminium chloride, boron trifluoride, and tin (IV) chloride.

Cyclic disulfides have been copolymerized with vinyl monomers such as styrene, butyl acrylate, vinyl chloride, and acrylonitrile under the influence of radical initiators such as azobisisobutyronitrile. That the incorporation of cyclic disulfide is really due to copolymerization and not to chain transfer reactions has been established by comparing the thermal polymerization of styrene in the presence of a simple dialkyl disulfide (dibutyl disulfide) and in the presence 1-oxa-4,5-dithiacycloheptane.

Lipoic acid and lipoamide are important coenzymes involved in the acyl transfer reaction in living system. Lipoic acid is immobilized on crosslinked polystyrene beads to generate a polymeric reagent. Here, lipoamide molecule is attached to polystyrene backbone via amid linkage and cyclic disulfide structure is present.



In this work, thermal polymerization of styrene in the presence of lipoamide was investigated. It was found that the resulting polymer containing both lipoamide and styrene segments. The polymerization yield reached to a maximum of 52.5 % at 120°C of polymerization temperatures. The effect of temperature on lipoamide content of the polymer and its number average molecular weight was significant. Increasing temperature resulted a decrease in molecular weight and the lipoamide content of the polymer. This result may be due to slower decomposition rate of lipoamide compared to polymerization rate of styrene. The lipoamide content of the recovered polymer was calculated from both elemental analysis results and NMR spectrums and similar result were observed. Lipoamide content of the polymer increased with increasing initial lipoamide concentration in the solution. Similar results were also observed with increasing polymerization time. At the early stage of polymerization, the yield of both styrene and lipoamide/styrene systems was similar. However, at

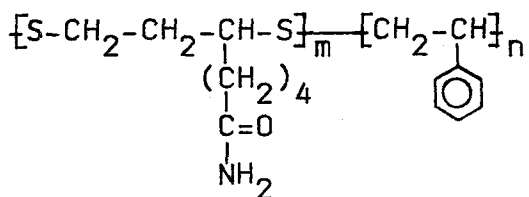
later stage of the polymerization, the yield was reached to a plato and with increasing lipoamide content, the yield decreased with increasing polymerization time.

Compared to thermal polymerization, lipoamide content up to about 2.5 % caused to molecular weight to reach to a higher value while above 5 %, increasing lipoamid content resulted a decreasing molecular weight when the polymerization time was ca. 46 hours. However, further increase in the polymerization time resulted a decrease in molecular weight. From these results, the thermal polymerization of styrene in the presence of lipoamide may proceeds as in the scheme (I).

The yield of photochemical polymerization was lower compared to thermal polymerization and lipoamide content was higher. This suggests that lipoamide acted as a comonomer. On the other hand, lipoamide was found to act as an initiator at low concentration (2.5 %) if polymerization time was about 46 hour while it acted as a retarder at higher concentration and for longer period of polymerization time.

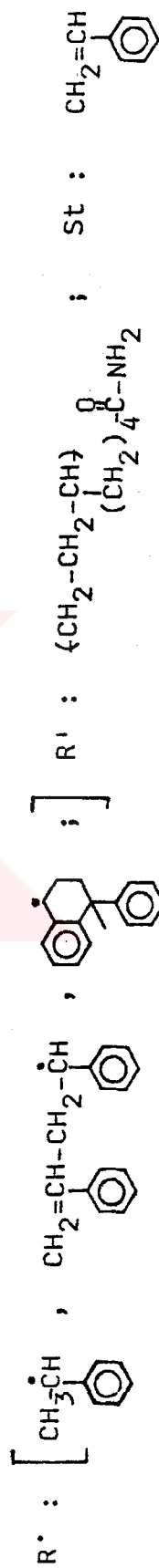
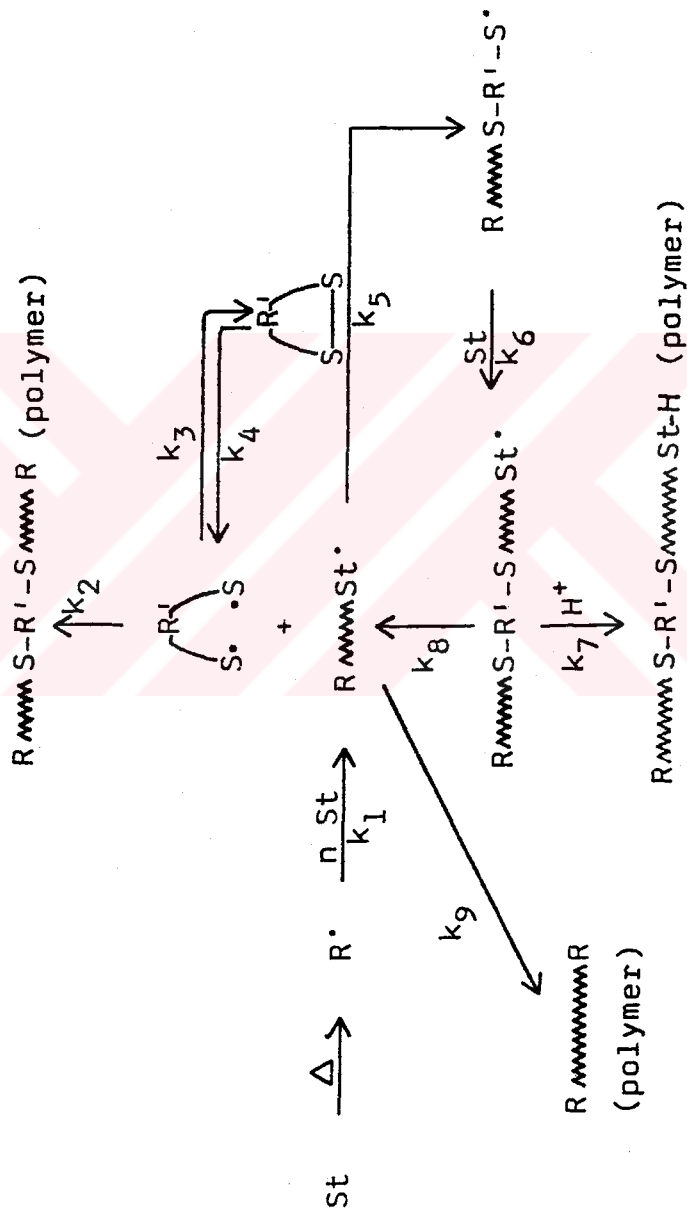
Laser flash photolysis results also support the above conclusions. Decomposition of lipoamide via S-S bond formed dithiyl radical with a life time of appx. 300 ns. In the presence of styrene, the concentration of dithiyl radical decreases with increasing styrene concentration. This suggested that dithiyl radicals react with styrene.

As a conclusion, lipoamid, does not homopolymerize but can be copolymerized thermally with styrene. At the low concentration (2.5 %) lipoamide acts as an initiator if the polymerization time is kept for 46 h. other conditions, i.e., higher lipoamide concentration and longer polymerization time, results a lipoamide/styrene copolymer. The polymer produced by this way is assumed to have following structure.



Here lipoamide molecules present in the polymer molecule have free amide groups. On the contrary to lipoamide supported polystyrene, the polymer does not contain cyclic disulfide groups.

Scheme I: Thermal polymerization of styrene in the presence of lipamide



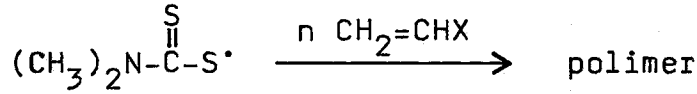
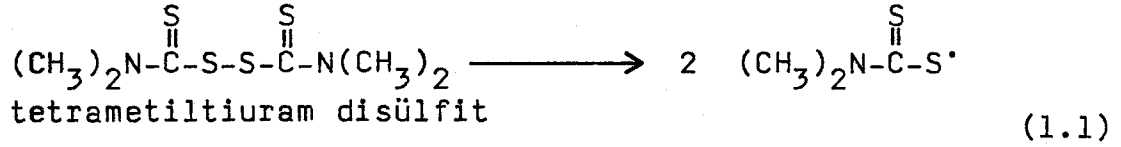
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bazı kükürtlü bileşiklerin, polimerizasyon sistemlerinde, başlatıcı, modifiye edici, zincir sonlandırıcı, önleyici, geciktirici, monomer ve aktif çözücü gibi değişik amaçlarda kullanımı Ghosh [1] tarafından geniş olarak incelenmiştir. Lastik sanayiinde, vulkanizasyon amacı ile birçok kükürtlü bileşik, vinil polimerizasyonlarında aktifleyici (sensitizer) olarak uzun süredir kullanım alanına sahiptir. Bu alanda, diazotioeterler ısısız [2] ve disülfidler fotokimyasal aktifleyici [3] olarak tiil (S[•]) radikali üretimi için kullanılmıştır. Organik polisülfidler, vinil polimerizasyonlarında başlatıcı olarak kullanılmış [4,5,6] ve bazı polisülfidlerin de [7] önleyici etkisi gösterdiği gözlenmiştir. Organik disülfidler kondenzasyon polimerizasyonlarında monomer olarak kullanılarak kükürt içeren polimerler [8,9] elde edilmiştir. Disülfidlerin, vulkanizasyon hızlandırıcısı [10], radikal başlatıcısı [11,12] ve zincir transfer bileşiği olarak [13] polimerizasyon sistemlerinde endüstriyel amaçlar için kullanımı incelenmiştir.

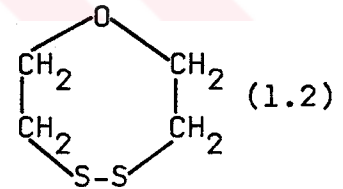
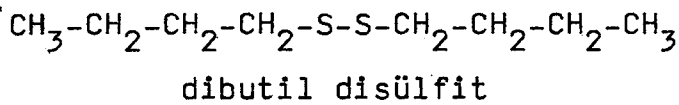
Disülfidler, teorik çalışmaların yanı sıra S-S bağ yapısının ve bölünme mekanizmasının önem kazandığı çeşitli alanlarda da [14] kullanılmaktadır. İnsülindeki polipeptit zincirleri ile disülfidlerin çapraz bağ (cross-link) oluşturması [15], oksitosin ve vasopresin gibi laktojenik ve diüretik hormonların fizyolojik etkinliklerinin belirlenmesi [16] albümin serumu gibi proteinlerin denatürasyonu ve daha sonra pıhtılaşmasında disülfid halkalarının [17] ve α -lipoik asidin, piruvik asidin dönüşüm sistemindeki etkisinin incelenmesi [18] biyokimyasal alanda yapılan çalışmalara örnek olarak gösterilebilir.

Tetrametiltiuram disülfidinin (1.1), vinil monomerlerin

polimerizasyonunda, düşük konsantrasyonlarda kullanıldığı zaman benzoil peroksitten çok az düşük başlatıcı etkisi gösterdiği, yüksek konsantrasyonlarda ise geciktirici olarak davrandığı [19] gözlenmiştir.



Disülfid ile başlatılmış ısısal vinil polimerizasyonlarında fotokimyasal olarak aktif uç gruplu polimerler elde edilerek çeşitli blok kopolimerler sentez edilmiştir [20]. Lineer bir disülfid olan dibutil disülfid (1.2) varlığında gerçekleştirilen polimerizasyon sonunda her bir polimer zincirinde iki kükürt atomu bulunduğu ve böylece dibutil disülfidin başlatıcı olarak davrandığı, oysa halkalı disülfid olan dietileter disülfid (1.2) varlığında gerçekleştirilen stiren [21] ve vinil asetat [22] polimerizasyonlarında ise, polimer zincirinde ikiden fazla kükürt atomu olduğu ve bu sonuçtan da dietileter disülfidin kopolimerizasyona olanak sağladığı görülmüştür.



dibutileter disülfid

1,4,5-oksaditiepın polimerizasyonunda [23] elastomerik bir polimer elde edilmiştir. Bazı halkalı disülfidler ile trioksanın polimerizasyonu sonucu ısısal olarak kararlı kopolimerler [24], 1,2-ditian ve türevlerinin 2-nitropropen ile anyonik olarak polimerizasyonu sonucu [25] alternatif kopolimerler sentez edilmiştir. Bazı halkalı disülfidlerin, vinil monomerler ile kopolimerizasyonları [26], trimetilen disülfidin [27,28] ve lipoik asidin [28] fotokimyasal polimerizasyonları incelenmiştir. Bazı halkalı

disülfidlerden, lewis asidi gibi iyonik katalizlerin [29] ve sodyum polisülfidlerin [30] yardımıyla polimerik disülfidler elde edilmiştir. 1-oksa-4,5-ditiasikloheptanın polimerizasyonu, β -radyasyonu, ultraviyoleışığı, radikal ve iyonik kataliz başlatıcıları kullanılarak gerçekleştirilmiştir [31].

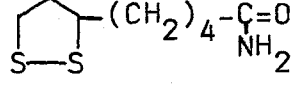
Lipoik asit ve lipoamid, biyolojik sistemlerdeki indirgenme-yükseltgenme ile açıl transfer reaksiyonlarında koenzim olarak önem taşırlar. Polimerik açıl transfer bileşiğı olarak kullanılmak amacıyla kendisine asılı lipoamid molekülleri içeren polimerler sentez edilerek [32] (1.3), açıl transfer reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.



Bu çalışmalara paralel olarak, ditiil radikallerinin reaktivitelerinin incelenmesi sonucu, polimerlere asılı durumdaki disülfid gruplarının polimerizasyona uğratılması veya bazı diğer monomerlerin polimerizasyonlarında, polimer molekülü içine katılabilmesi (kopolimer) ile lipoamid, çapraz bağ yapıcı (cross-link agent) olarak kullanılabilir. Bu durumda, başlangıçtaki molekülün makromolekül zincir olması nedeni ile uyumsuzluk (incompatibility) veya karmaşıklık (blocking-out) problemlerin giderilmesi söz konusu olacaktır. İnfertler (initiator-transfer agent-terminator), vinil türü monomerlerin ısısal ve fotokimyasal polimerizasyonunda blok kopolimerlerin sentezine olanak sağladıklarından [20], gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Aynı şekilde, lipoamidin de bir infert gibi davranış gösterip göstermediğı belirlenebilir.

Bu açıdan, lipoamidin (1.4) moleküllerinin polimerik sistemlerde nasıl kullanılacağına, araştırma konusu ve

mekanizma açıklayıcı model reaksiyon olacağı düşünülerek, lipoamid varlığında, değişik koşullarda çeşitli stiren polimerizasyonları [33] ve lipoamidin lazer flaş fotoliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



(1.4)

Lipoamid

BÖLÜM 2. TEORİK KISIM

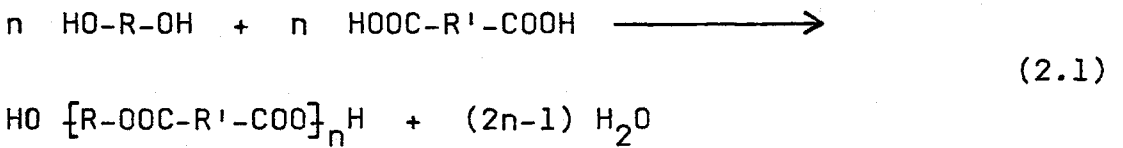
Polimerler, monomer adı verilen küçük moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturdukları makromoleküllerdir. Monomerlerin polimerlere dönüştürülme işlemine polimerizasyon adı verilir.

2.1. Polimerizasyon sistemleri

Polimerizasyon, ilk defa Carothers [34] tarafından 1929'da önerildiği ve halen geniş bir şekilde kullanıldığı gibi, kondenzasyon ve katılma polimerizasyonu olarak iki ana bölüme ayrılır.

2.1.1. Kondenzasyon polimerizasyonu

Bu tip reaksiyonlarda, iki veya daha fazla işlevsel grubu bulunan bir veya birkaç monomerden, genellikle su ve amonyak gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla daha büyük moleküller oluşur. Bu işlem her iki uçtan da devam ederek, kademe kademe zincir büyür. Bu yüzden kademeli tepkime polimerizasyonu olarak da adlandırılır. Örneğin, poliester eldesi tipik bir reaksiyondur (2.1).

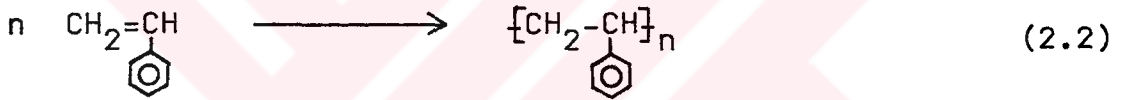


Polimerizasyon bir denge reaksiyonu olduğundan, reaksiyonun devam edebilmesi için ayrılan küçük molekülün (genellikle su) ortamdaki uzaklaştırılması gerekir. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta reaktant ve ürünlerin konsantrasyonları kontrol edilerek reaksiyon istenilen yöne kaydırılabilir. Reaksiyon, bütün işlevsel gruplar tükeninceye kadar devam

eder, yani polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince artar. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gerekmektedir [35].

2.1.2. Katılma polimerizasyonu

Bu tür polimerler, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer molekülüne girmeleri ile oluşur. Zincir reaksiyonu sırasında ayrılan grup yoktur. Zincir tepkime polimerizasyonu olarak da adlandırılır. Monomer ile polimerdeki tekrarlanan birimin molekül formülü aynıdır, yani polimerin molekül ağırlığı basitçe monomerin molekül ağırlığı ve zincirdeki tekrarlanan birim sayısının çarpımı ile hesaplanabilir. Örneğin, C_8H_8 kapalı formülü ile gösterilen stirenin katılma polimerizasyon ürünü olan polistiren $(C_8H_8)_n$ ile gösterilmektedir (2.2).



Monomer olarak, genellikle $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ genel formülü ile gösterilen ve vinil bileşikler olarak adlandırılan doymamış bileşikler ile halkalı bileşikler kullanılmaktadır. Halkalı bileşiklerdeki gerilmiş halkalar ve doymamış bileşiklerdeki etilenik yapı, serbest radikal veya iyonik başlatıcılar ile aktiflenerek oluşan bu aktif merkezler büyüyen dinamik polimer zincirlerini başlatırlar. Aktif merkezlerin öldürülmesiyle polimerizasyon sonlandırılır. Polimer zincirinin uzunluğu polimerizasyon şartlarına bağlı olarak değişir. Polimerizasyon üç ayrı aşamada gerçekleşir [36].

- (i) Başlama (Initiation)
- (ii) Çoğalma (Propagation)
- (iii) Sonlanma (Termination)

Başlatıcının serbest radikal, anyonik ve katyonik olmasına göre katılma polimerizasyonu üçe ayrılır.

- (i) Serbest radikal polimerizasyon
- (ii) Anyonik polimerizasyon
- (iii) Katyonik polimerizasyon

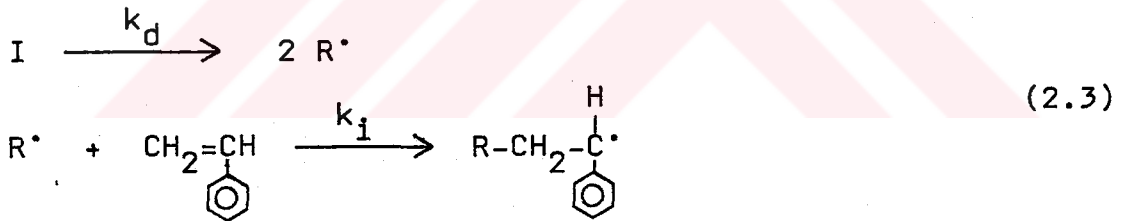
Bu çalışma ile ilgili olduğu için sadece serbest radikal polimerizasyonu ayrıntılı olarak incelenecektir.

2.1.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu

Bir serbest radikal, atomik veya moleküler tür olup, çiftleşmemiş elektronun yeni yapı ile bir arada kalmasını sağlamak üzere normal bağ yapma sistemi değiştirilmiştir. Serbest radikal, olefinik (vinil) monomerler ile bir zincir taşıyıcı üretmek üzere reaksiyon verebilir. Zincir taşıyıcı da, kendi aktivitesini bir süre tutarak yüksek moleküllü zincirlerin oluşmasına neden olur [37](2.3). Serbest radikal polimerizasyonu başlama, çoğalma ve sonlanma olmak üzere üç aşamada incelenebilir.

(i) Başlama

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



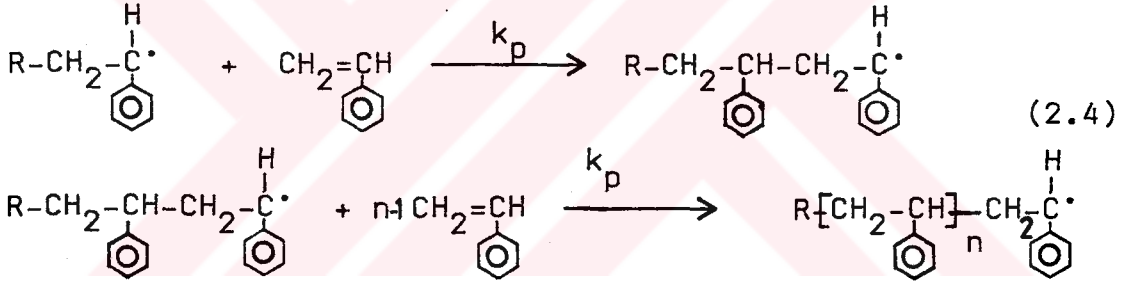
burada, I, başlatıcıyı, R[•], serbest radikali, k_d, başlatıcının bozunma, k_i'de başlama basamağının (induction period) hız sabitini göstermektedir.

R[•] radikali çok kere başlatıcı radikal veya primer radikal olarak adlandırılır. Yeni primer radikal oluşumu, zincir reaksiyonunun karakteristik özelliğidir. Serbest radikal polimerizasyonunun, radikal mekanizma ile gerçekleştiği, sadece vinil polimerizasyonu hızlandıran radikallerin etkinlikleri ile değil, aynı zamanda radikal başlatıcıların polimer içinde gözlenmesi ile de belirlenmektedir. Brom, iyot veya radyoaktif atomlar gibi ağır atomlar içeren başlatıcılar ile gerçekleştirilmiş birçok

polimerizasyonda elde edilen polimerler içinde bu atomların bulunduğu gözlenmiştir [38]. Başlatıcıların parçalanmasının % 100 gerçekleşmesine rağmen, polimer zincirini başlatma etkisi daha az olur. Üretilen radikallerin belli bir fraksiyonu (f), bir polimer zincirini başlatmada etkindir. Buna neden, oluşan radikallerin bir kısmı, çözücüsünün etkisiyle, bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk diffüze olamayıp birbirleriyle reaksiyona girerler. Bu olaya kafes etkisi (cage effect) [39] adı verilir. Tipik vinil polimerizasyonlarında birçok başlatıcı, 0.6 ile 1.0 arasında değişen etkinliğe (f) sahiptir.

(ii) Çoğalma

İlk aşamada üretilen aktif merkezlere monomerlerin hızla katılmasıyla, zincirin çoğalması (ilerlemesi) sağlanır (2.4).



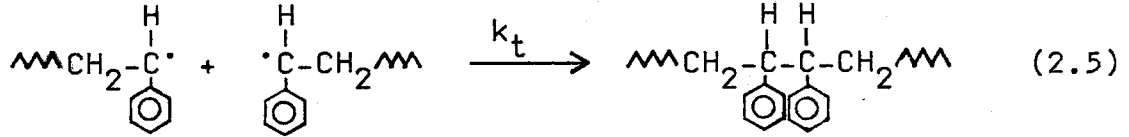
burada, k_p , çoğalma reaksiyonunun hız sabiti olup, her bir kademede aynıdır.

Birçok monomerin polimerizasyonunda, k_p 'nin değeri 10^2 - 10^4 litre/mol.sn düzeyinde bulunur. Çoğalma aşamasında, aktif merkez sayısı sabittir ve bütün reaksiyonlar, kinetik zincir reaksiyonunun ömrü aynı mertebede olacak şekilde tekrarlanır. Büyüyen zincirin ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} - 10^{-3} saniyede oluşur [40].

(iii) Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Radikaller çok aktif bileşiklerdir. Bu yüzden, aktifliklerini kaybederek kovalent bağ oluşturmak yönünde

eğilim gösterirler (2.5). Eğer böyle olmasaydı, çoğalma aşaması, bütün monomerler tükeninceye kadar devam ederdi. Radikal sayısı (konsantrasyonu) fazla olduğu zaman, yani radikallerin karşılıklı reaksiyona girme olasılığı yüksek olduğu zaman kısa zincirler oluşur. Uzun zincirler elde etmek için radikal konsantrasyonu düşük tutulmalıdır.



ölü polimer

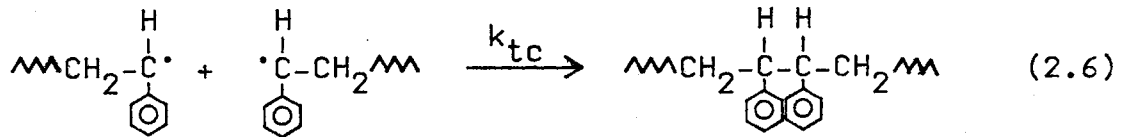
burada, k_t , sonlanma reaksiyonunun hız sabitidir.

Ölü polimer terimi, çoğalan zincirde büyümenin sona erdiğini gösterir. Birçok durumda k_t 'nin değeri 10^6-10^8 litre/mol.sn mertebesinde olup, çoğalma aşamasının hız sabitinden (k_p) çok daha büyüktür. k_t 'lerin değeri k_p 'lere kıyasla çok büyük olmasına rağmen, zincirin büyümesi önlenemez. Çünkü, sistemde bulunan radikallerin konsantrasyonları çok küçüktür. Ayrıca, polimerizasyonun hızı, k_t 'nin kare kökü ile orantılıdır. Polimerizasyonun sonlanması başlıca dört yolla [40] olabilir.

1) İki aktif zincirin birbirine etkisi ile sonlanma

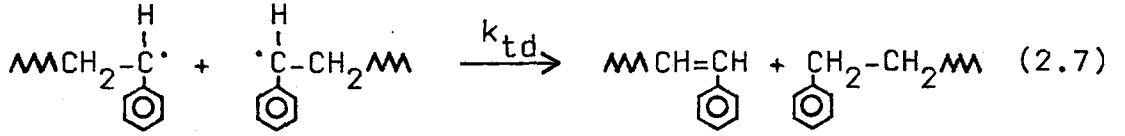
Bu etkilenme, polimerizasyon şartlarına göre ya birleşme (combination), ya da bölüşme (disproportionation) şeklinde olur ve ölü polimer zincirleri meydana gelir. Aktif polimer zincirleri en çok bu yolla sonlanır.

(i) Birleşme ile sonlanma



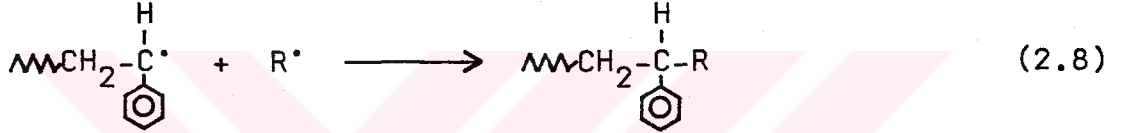
İki aktif zincir radikali birbiri ile birleşerek aktif olmayan yani ölü zincir (polimer) oluştururlar.

(ii) Bölüşme ile sonlanma



Zincirlerden birine, diğerinden hidrojen transferi olur ve sonuçta biri, ucunda doymamışlık içeren iki ölü zincir (polimer) oluşur (2.7). Yapılan çalışmalar [41], sonlanma aşamasının, 60°C'tan yüksek sıcaklıklarda polistirenin birleşme, polimetilmetakrilatın bölüşme, düşük sıcaklıklarda ise, her iki polimerde hem birleşme hem de bölüşme ile tamamlandığını göstermiştir.

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



3) Zincir transfer reaksiyonları ile sonlanma

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

4) Safsızlıklar ile sonlanma

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

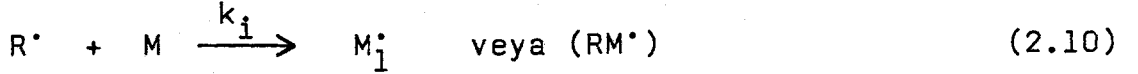
2.1.2.2. Serbest radikal polimerizasyon kinetiği

Vinil radikal polimerizasyonda, başlama, çoğalma ve sonlanma, matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Başlama aşaması iki kademe gerçekleşir. Önce başlatıcı bozunarak serbest radikal oluşur (2.9).



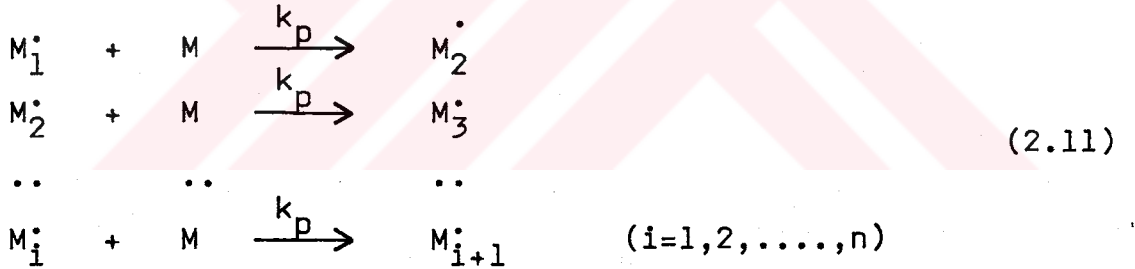
burada, I, başlatıcı, k_d , bozunma hız sabiti, R^\bullet , serbest radikali göstermektedir.

İkinci adımda, bu radikale monomer katılarak zincir radikal oluşur (2.10).



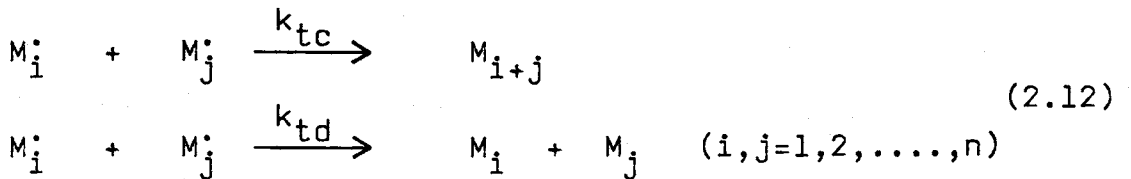
burada, M, monomeri, k_i , başlama basamağının hız sabitini ve M_1^\bullet , zincir radikalini göstermektedir.

Birinci adım, ikincisinden çok daha yavaş olduğundan, genellikle hız belirleyici basamak olarak değerlendirilir. Bunun yanında, bütün radikaller, başlatıcının bozunması ile oluşmadığından, hem her iki aşama, hem de radikal etkinliği (f) gözönüne alınmalıdır. Çoğalma aşaması sadece bir katılma reaksiyonudur. Çoğalma aşamasının hız sabitinin, başlatıcının katılma reaksiyonundan sonraki herbir adımda, değişmediği kabul edilir (2.11).



burada, k_p , çoğalma aşaması hız sabitini, M_i^\bullet , büyüyen zincir radikalini göstermektedir.

Sonlanma aşaması ya birleşme, ya da bölüşme ile olabileceğinden, kinetik hesaplamalara her ikiside katılır (2.12) ve iki adet zincir radikali sonlandığı için radikalin mertebesi iki olarak alınır.



Her aşamadaki hız denklemlerini yazarsak,

$$\text{Radikal oluşum hızı} : R_d = 2 k_d [I] \quad (2.13)$$

$$\text{Başlama hızı} : R_i = k_i [R^*] [M] \quad (2.14)$$

$$\text{Çoğalma hızı} : R_p = k_p [M^*] [M] \quad (2.15)$$

$$\text{Sonlanma hızı} : R_t = 2 k_t [M^*]^2 \quad (2.16)$$

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

Polimerizasyon kinetiğini basit olarak ortaya çıkartmak için, bazı varsayımlar yapmak gereklidir. 1) Çoğalma aşamasında, zincir radikallerinin (M_i^*) kimyasal etkinliği, zincir uzunluğuna bağlı olmayıp, birbirine eşittir. Yani bir tane k_p vardır. 2) Polimerizasyon kararlı duruma geldiği zaman, başlatıcı radikal konsantrasyonu değişmez (2.17).

$$d [R^*] / dt = 0 \quad (2.17)$$

Bu, başlatıcı radikal oluşum ve kayboluş hızının eşit olduğu anlamına gelir (2.18).

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

bu eşitlikten,

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

elde edilir. 3) Polimerizasyon kararlı duruma geldiği zaman, zincir radikal sayısı değişmez. Yani zincir radikallerinin oluşum ve kayboluş hızları eşittir (2.20).

$$- d [M^*] / dt = k_i [R^*] [M] - 2 k_t [M^*]^2 = 0 \quad (2.20)$$

buradan,

$$R_i = R_t \quad (2.21)$$

ve (2.19) ile (2.21) denklemlerinden,

$$R_d = R_i = R_t \quad (2.22)$$

elde edilir. Buradan da,

$$2 k_d [I] = 2 k_t [M^*]^2 \quad (2.23)$$

yazılarak, $[M^*]$ çekilirse,

$$[M^*] = (k_d / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (2.24)$$

elde edilir.

Polimerizasyon hızı (R_p) monomerin kayboluş hızı olup, başlama ve çoğalma aşamalarındaki monomerin kayboluş hızları toplamına eşittir (2.25).

$$R_p = -d[M] / dt = k_i [R^*] [M] + k_p [M^*] [M] \quad (2.25)$$

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

$$R_p = k_p [M^*] [M] \quad (2.26)$$

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

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

ve

$$K_p = k_p (f \cdot k_d / k_t)^{1/2} \quad (2.28)$$

yazılırsa, sonuç olarak,

$$R_p = K_p [I]^{1/2} [M] \quad (2.29)$$

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

olur ve bu durumda, $R_p = \text{Fonk } [M]^{3/2}$ şeklini alır [40].

Deneyisel çalışmalarda, genel olarak çeşitli sıcaklıklarda, başlatıcı konsantrasyonu, $[I]$, ve başlangıç monomer konsantrasyonu, $[M_0]$ 'a göre, monomer konsantrasyonu $[M]$ 'nin süre ile değişimi incelenir. Yüksek molekül ağırlıklı polimer üretildiği zaman, çok az oranda başlatıcı kullanılır. Bu yüzden $[I]$ 'nin sabit olduğu varsayılabilir. Bu durumda (2.29) eşitliği integre edilerek (2.30) denklemi elde edilir.

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = k_p \cdot [I]^{1/2} \cdot t \quad (2.30)$$

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

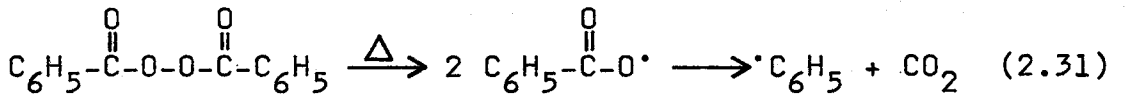
2.1.2.3. Serbest radikal polimerizasyon başlatıcıları

İyi bir serbest radikal başlatıcısı, ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal bir reaksiyona girdiğinde, homolitik olarak bozulan ve aynı zamanda monomerden daha aktif radikaller veren bir bileşik olarak tanımlanabilir. Oluşan bu radikallerin, monomerde reaksiyona girip aktif merkez verecek kadar bir süre kararlı olması gereklidir [40]. Başlatıcılar, ilk radikalın oluşma şekline göre, genellikle ikiye ayrılır. 1) Enerji absorpsiyonu sonucu kovalent bağın homolitik bozunması ile, 2) Ortaklaşmamış elektron içeren atom veya iyondan elektron transferi ve daha sonra da elektronu alan molekülde, bağın dissosiasyonu ile radikal veren başlatıcılar.

1) Kovalent bağın homolitik bozunması ile radikal veren başlatıcılar

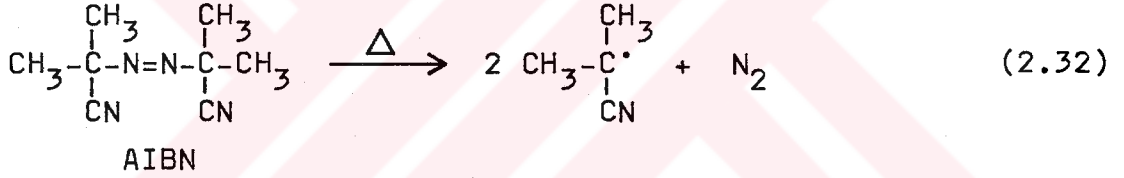
Birçok organik bileşik, ısısal, fotokimyasal (özellikle, ultraviyole ışığı ve γ -radyasyonu), elektriksel, ses ile (sonic) ve mekanik yollarla enerji absorplayıp

homolitik bozunarak, zincir polimerizasyonları için, serbest radikaller oluştururlar. En önemlileri ısısal ve fotokimyasal yolla bozunanlardır. Isısal bozunan başlatıcılar arasında, peroksitler, azo bileşikleri ve disülfidler yaygın olarak kullanılırlar. Peroksitler, oksijen-oksijen bağının bölünmesiyle radikal verirler. Bazılarıda, bu radikal oluşumundan sonra, karbondioksit kaybederek yeni bir radikal oluştururlar. Ençok kullanılan bazı peroksitler olarak, benzoil (2.31), asetil, t-butil, kumil, t-butil hidro, kumil hidro peroksitler ile t-butil perbenzoat söylenebilir.

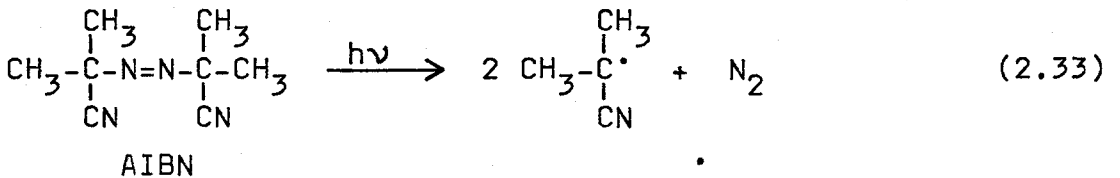


Dibenzoil peroksit

Azo bileşikleri, peroksitlerden sonra ençok kullanılan başlatıcılardır. 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) (2.32) en önemli azo bileşiğidir.

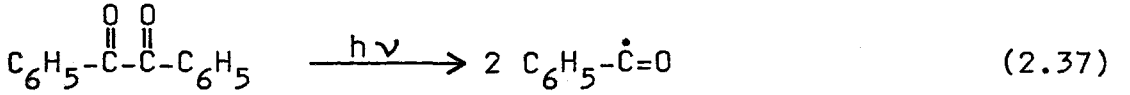
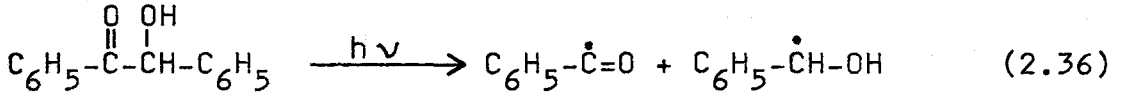
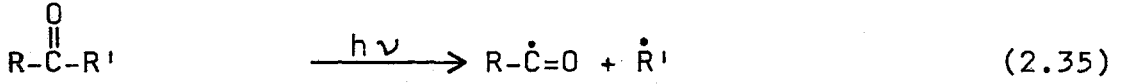
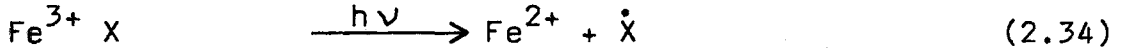


Disülfidler, daha sonra ayrıntılı olarak incelenecektir. Organik veya inorganik bileşiklerin fotokimyasal bozunması, ya ultraviyole ışığının direkt absorplanması ya da UV absorpsiyonu ile uyarılmış bileşiğin (photosensitized) enerji transferiyle gerçekleşmektedir. AIBN gibi bazı bileşikler, hem ısısal, hem de fotokimyasal bozunma sonucu aynı radikalleri (2.32) ve (2.33) verirler.



Dimetil cıva ve tetraetil kurşun [42] gibi organometalikler, alkil ve polihalojenürler [43], disülfidler [7], demir iyon kompleksleri [44] (2.34) gibi inorganik iyonlar,

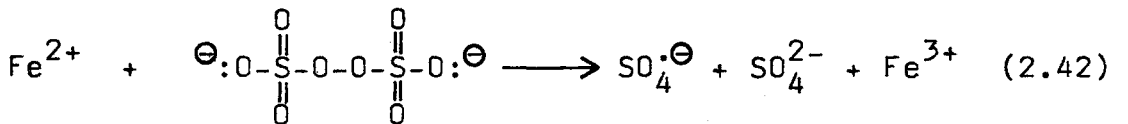
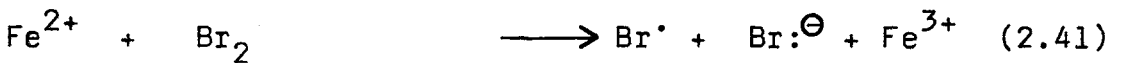
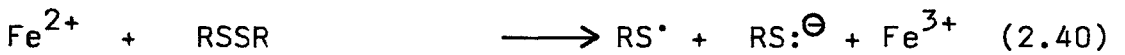
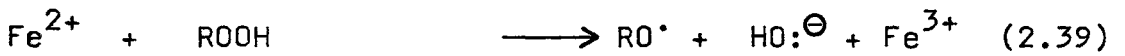
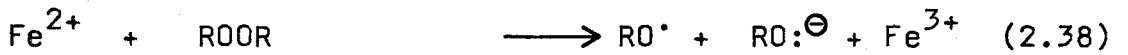
aldehit ve ketonlar [45] (2.35), hidrojen peroksit gibi bazı kararlı peroksitler, benzoin [46] (2.36) ve benzil [47] (2.37) ençok kullanılan fotokimyasal başlatıcılardır.



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

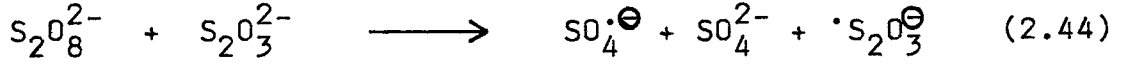
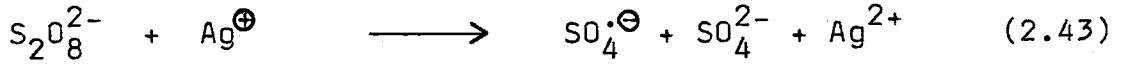
2) Elektron transferi ile radikal oluşturan başlatıcılar

En önemlisi redox yoluyla radikal oluşturanlardır. Redoks yoluyla radikal veren başlatıcıların ençok kullanılanları aşağıda gösterilmiştir. Demir iyonları; alkil ve açıl peroksit (2.38), hidroperoksit (2.39), disülfid (2.40), elementer halojenler (2.41) ve inorganik persülfat iyonlarının (2.42) bozunmalarına yardımcı olurlar.



Aynı şekilde gümüş iyonu (2.43), tiosülfat ve

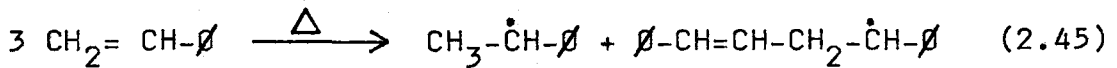
sülfidlerin (2.44) persülfatlar ile reaksiyon sonucu radikaller oluşur.



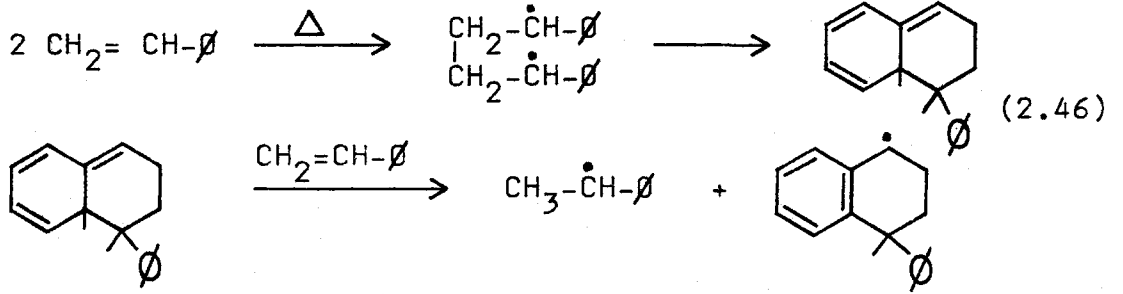
Benzoil peroksit, susuz ortamlarda gerçekleştirilen polimerizasyonlarda ençok kullanılan redoks başlatıcısıdır. Elektrokimyasal başlatıcılar, genellikle anyonik ya da katyonik iyonlar üzerinden polimerizasyona olanak sağlarlar.

2.1.2.4. Isısal polimerizasyon

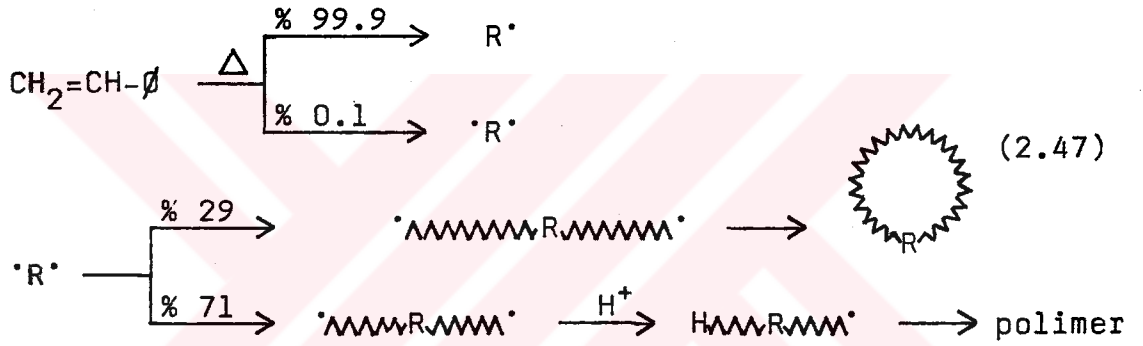
Bazı monomerler, ısıtıldıklarında başlatıcı olmadan da kendi kendilerine polimerizasyon eğilimi gösterirler. Birçok durumda, monomerde bulunan, oksijen varlığından oluşmuş peroksit ve hidroperoksitler gibi, safsızlıkların ısısal ya da fotokimyasal bozunmaları ile polimerizasyonu başlattıkları gözlenmiştir. Genellikle birçok monomer çok iyi bir şekilde saflaştırıldığında ne ısısal, ne de karanlıkta kendi kendilerine polimerizasyona uğramazlar. Sadece stiren ve metilmetakrilat ile bazı stiren türevleri, asenaftalin, 2-vinil tiofen, 2-vinil furan ve birkaç monomer kendi kendine polimerizasyona uğrama eğilimindedir [48,49]. Bu konu, şu ana kadar tam olarak çözümlenmemiş olmasına rağmen, yapılan çalışmalar [50,51], stirenin ısısal polimerizasyonunun diradikal yerine termoleküler reaksiyon ile iki ayrı monoradikal üzerinden başladığını göstermiştir (2.45).



Yapılan diğer çalışmalarda [52,53,54], yine termoleküler reaksiyon ile Diels-Alder dimeri olan tetralin-tip diradikali üzerinden, üçüncü bir stiren molekülüne hidrojen transferi sonucu iki monoradikal olduğu gösterilmiştir.



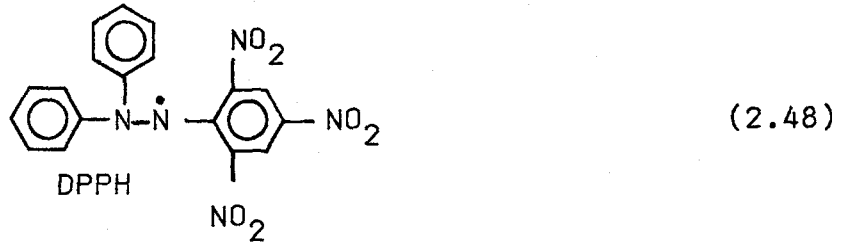
Bir başka çalışmada da [55], ısısız başlamanın monoradikal ile olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, stirenin ısısız polimerizasyonunun % 0.1 oranında diradikal ile başlamış olduğu ve bu diradikal ile başlamış zincirlerin % 29'unun hemen halka yapısına dönüştüğü, geri kalan büyük miktarın ise transfer yoluyla monoradikale dönüşüp polimerizasyonu devam ettirdiği hesaplanmıştır [56,57] (2.47).



2.1.2.5. Serbest radikal polimerizasyonunda geciktirici ve önleyiciler

Polimerizasyon sistemlerinde, ortama bazı maddelerin katılması, polimerizasyon üzerinde çeşitli etkiler gösterir. Bu tür maddeler, ya başlama, ya da çoğalma aşamasında radikaller ile reaksiyona girerek aktif radikalleri ya radikal olmayan nötr maddelere, ya da etkisi çok düşük radikaller durumuna getirirler. Bu bileşikler yaptıkları etkilere göre sınıflandırılırlar [58].

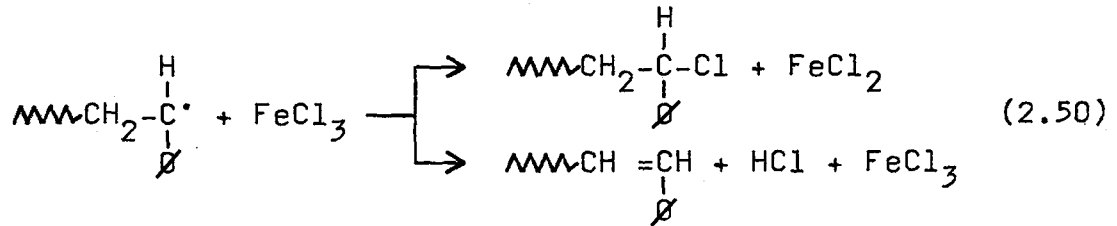
a) Önleyiciler (inhibitors), ortamdaki bütün radikallerin sonlanmasını ve polimerizasyonun durmasını sağlarlar. 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH) (2.48) çok etkin bir polimerizasyon önleyicisidir.



DPPH, 10^{-4} molar konsantrasyonların altında bile stiren ve vinil asetat polimerizasyonlarını tamamen önler. Herbir hidrazil radikali bir zincir radikalini durdurur, bu yüzden radikal tutucusu (radical scavenger) olarak da adlandırılır. Trifenilmetil radikali de önleyici olmakla beraber, hidrazil gibi etkin değildir [59]. Benzokinon ve kloranil en çok kullanılan önleyicilerdir. Hidrokinon (p-dihidroksi benzen) [60], t-butil katekol (1,2-dihidroksi-4-t-butil benzen) ve pirogallol (1,2,3-trihidroksi benzen) [61] ancak oksijen varlığında önleyici etkisi gösterirler. Oksijen, en kuvvetli önleyicilerden biridir. Radikaller ile reaksiyona girerek (2.49) rölatif olarak reaksiyon eğilimi düşük, peroksit radikalini oluşturur.



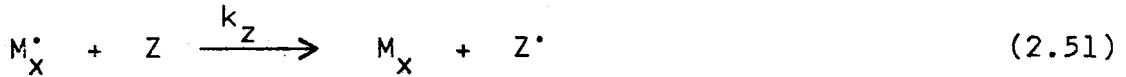
Bu peroksi radikallerde, kendi kendine veya diğer radikaller ile birleşme ya da bölüşme yoluyla reaksiyona girerek aktif olmayan (nötr) ürün verirler [62,63,64]. $FeCl_3$ ve $CuCl_2$ gibi oksitleyiciler [65,66,67] kuvvetli önleyicilerdir.



Bunların yanı sıra, kükürt, karbon, aromatik azo bileşikleri [68] ve klorfosfin de [69] önleyici olarak kullanılan bileşiklerdir.

b) Geciktiriciler (retarders), radikalleri belli oranda sonlandıran ve böylece polimerizasyonun hızını azaltan,

düşük etkinliğe sahip bileşiklerdir. Poli alkil fenoller [70], güçlü geciktirici olarak bilinirler. Bazı disülfid bileşiklerinin de [19] geciktirici olarak davrandığı gözlenmiştir. Aromatik nitro bileşikleri, vinil asetat için önleyici, stiren için geciktirici, metilakrilat ve metilmetakrilat için çok az etki gösteren bileşiklerdir [71,72,73]. Önleyici ve geciktiriciler için, genel olarak (2.51) eşitliği yazılabilir.



burada, Z, önleyici veya geciktiriciyi, M_x^* , zincir radikalini, k_z , reaksiyon hız sabitini göstermektedir.

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

2.2. Polimerizasyon sistemlerinde kükürtlü bileşikler

Birçok kükürtlü bileşik, polimerizasyon sistemlerinde, monomer, başlatıcı, modifiye edici, ayarlayıcı, transfer edici ve sonlandırıcı olarak kullanılmaktadır.

2.2.1. Monomer olarak kullanılan kükürtlü bileşikler

Genellikle kükürtlü bileşiklerin düz zincirli olanları kondenzasyon [8,9] ve halkalı olanları da [74] katılma polimerizasyonlarında monomer olarak kullanılmaktadır. Kükürtlü bileşiklerin polimerizasyonu ve kopolimerizasyonu üzerine yapılan birçok çalışma, bazı kitap [75,76] ile makalelerde, genel [74] ve halkalı bileşikler [77] olarak birarada toplanmıştır. Halka yapısındaki kükürtlü bileşiklerden polimerik disüfidler sentez edilmesi, katılma polimerizasyonu sonucu kondenzasyon polimerleri elde edildiği için [29], kullanışlı olmasa bile önemli bir methodur [30,78,79]. Tiollerin, disüfidlere oksitlenmesi bazı polisülfid polimerlerin sentezine olanak sağlamıştır [80,81,82]. Oksitlenme sonucu, halkalı disülfid yerine

bazı polimerik maddelerin oluştuğu [83] gösterilmiştir. Özellikle, 4-5 üyeli halka yapısındaki disülfidlerin kararlı olduğu ve sentez edilirken hemen polimerizasyona uğradıkları [84] ve 1-oksa-4,5-ditiasiklo heptan ile 1,3-dioksa-6,7-ditiasiklo nonan polimerizasyonlarının, sülfirik asit, çok az sulu demir (III) klorür, alüminyum klorür, bor triflorür ve kalay (IV) klorür gibi katyonik katalizler varlığında gerçekleştiği [78] gözlenmiştir. 1-oksa-4,5-ditiasiklo heptanın, iyot varlığında anyonik [31] ve fotokimyasal [11] olarak polimerizasyona uğradığı ve fotokimyasal polimerizasyonun radikal mekanizma ile yürüdüğü DPPH kullanılarak gösterilmiştir.

Trimetilen disülfid (1,2-ditiolan) fotokimyasal [85] ve DL- α -lipoik asidin ısısal [86,87,88] polimerizasyonları sonucu disülfid polimerler sentez edilmiştir.

Kükürtlü bileşiklerin, radikal olarak atak kabiliyetlerinin anlaşılması için, dietileter disülfid, stiren [21] ve vinil asetat [22] gibi tipik vinil monomerler [89] ile serbest radikal başlatılmış kopolimerizasyonları incelenmiştir. 1,2-ditiolanın, fenil ve butil lityum varlığında 2-nitropropen [25] ile anyonik polimerizasyonu sonucu alternatif kopolimerler sentez edilmiştir.

2.2.2. Başlatıcı olarak kullanılan kükürtlü bileşikler

Polimerizasyon sistemlerinde başlatıcı olarak kullanılan kükürt, peroksi, diazotioeter, sülfonil azid, organik sülfoksi, sülfirik asit, sülfürid klorür, sülfoksi tuzları, tioüre, hidrojen sülfür, organik sülfür gibi kükürtlü bileşikler, Ghosh [1] tarafından toplu halde incelenmiştir.

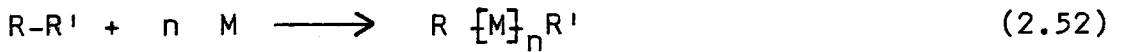
Ayrıca, dibenzoil disülfid [90], 2,2'-benzotiazil disülfid [91], tetraalkiltiuram disülfidler [4,5,6,92] ısısal ve difenil, dibenzil, dibenzoil, ditiobenzoil, dialkil ksantojen ile tetraalkiltiuram disülfidler [4,5,6]

fotokimyasal olarak vinil monomerlerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Desil-aril sülfitin, tetraetilenglikol dimetakrilat polimerizasyonunda fotobaşlatıcısı olduğu gözlenmiştir [93].

2.2.3. Önleyici, geciktirici ve iniferter olarak kullanılan kükürtlü bileşikler

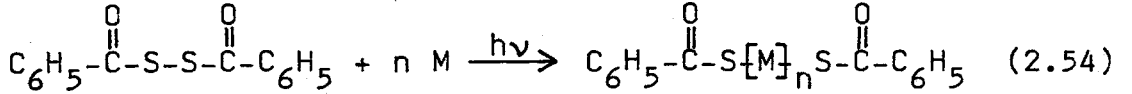
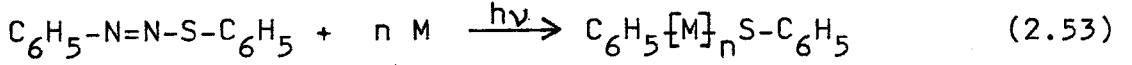
Bazı organik polisülfidlerin [7], vinil monomerlerin polimerizasyonunda önleyici etkisi gösterdiği belirlenmiştir. Bu etkinin, S-S bağının bölünmesiyle polimerizasyonu yeniden başlatmayan yeni radikal oluşumundan kaynaklandığı kabul edilmektedir [94]. Dibenzil disülfid gibi bazı disülfidler, polimerler ve makina yağları gibi sanayi ürünlerinde iyi bir oksitlenme önleyicisi olarak [95] davranırlar. Dibutil disülfidin [22], vinil asetat polimerizasyonunda, p,p'-ditolil polisülfidler [4] ile tetraalkiltiuram disülfidler [4,6,19] stiren ve metilmetakrilat polimerizasyonunda geciktirici, oysa tetraalkiltiuram disülfidin [6] akrilonitril ve viniliden klorür polimerizasyonlarında önleyici olarak davrandığı gözlenmiştir.

Vinil monomerlerin radikal polimerizasyonlarında, eğer kendisine zincir transfer eğilimi yüksek veya kendisi tarafından üretilen radikallerin bir kısmı kolaylıkla primer radikal sonlanma gösteren başlatıcılar kullanılırsa, iki ucunda başlatıcı birimi içeren fonksiyonlu polimer elde edilebilir (2.52).



Bu tür başlatıcılar Otsu [20] tarafından iniferter (initiator-transfer agent-terminator) olarak adlandırılmıştır. İniferterler ile gerçekleştirilen polimerizasyonlarda, hem % verim, hem de molekül ağırlığı artan süre ile artmaktadır. Yani, iniferterler, yaşayan radikal mekanizma ile blok kopolimer sentezine olanak sağlarlar.

Difenil triazen, fenil-fenil azosülfite (2.53), mono-sülfite, difenil disülfite, dibenzoil disülfite (2.54), tetraetiltiuram disülfite, benzil dietilditiokarbamat, 2-fenil-etil dietil ditiokarbamat ve p-ksililen bis (N,N-dietil ditiokarbamat)'ın birçok vinil monomerin fotokimyasal polimerizasyonunda iniferter etkisi gösterdiği, yani fotoiniferter olarak davrandığı [20] gözlenmiştir.



2.3. Lazer flaş fotoliz ve polimerik sistemlerde kullanımı

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

Yüksek enerjili lazerlerin ultraviyole ve görünür bölgedeki dalga boylarında ürettikleri ps ve ns gibi çok kısa süreli ve yoğun olan tek ışık flaşları ile, moleküllerin fotolizi sonucu meydana gelen çok kısa süreli geçiş ürünlerinin (intermediates) varlığı anlaşılmaktadır. Fotopolimerizasyon sistemlerinde, ışığın etkisi sadece başlama aşamasındadır. Başlama mekanizmasının anlaşılması için

başlatıcıların fotokimyasını bilmek gerekmektedir. Başlatıcıların ultraviyole ve görünür bölge aralığındaki ışık tarafından, monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilecek serbest radikal veya iyon gibi aktif tanecik üretmeleri ve monomerlerin de bu aralıktaki ışık tarafından bozunarak serbest radikal veya iyon vermemeleri gerekir. Etkin bir başlatıcınının, ya bozunma, ya da uyarılmış başlatıcı moleküllerinin monomer ile reaksiyonu sonucu çok etkin ve çok yüksek kuantum verimi olan radikal veya iyonlar oluşturması ve ayrıca uyarılmış haldeki başlatıcı ile monomerin reaksiyonu sonucu oluşmuş reaktif olmayan ürünlerle reaksiyona girmemesi istenir.

Lazer flaş fotoliz, foto-başlatıcıların fotolizi ve başlatıcınının veya uyarılmış haldeki başlatıcı moleküllerin monomer ile reaksiyonlarını, mekanistik ve kinetik olarak incelemek için birçok analiz metoduna olanak sağladığından çok kullanışlı fotokimyasal bir sistemdir. Lazer flaş fotoliz, geçiş durumundaki radikallerin yok oluş (decay) kinetiklerinin incelenmesi için de kullanılmaktadır [96]. Birçok durumda, geçiş ürünleri, elektronik olarak uyarılmış molekül ve serbest radikal gibi kararlı bileşiklerin veya uyarılmadan önce ve sonra farklı absorpsiyon spektrumu içeren temel haldeki kararsız bileşiklerin fotolizi ile oluşurlar. Optikçe absorpsiyonun değişmesi veya yeni bir absorpsiyonun oluşması geçiş ürünlerinin varlığını kanıtlamaktadır. Flaş ile oluşan geçiş durumundaki tanecikler, diğer bir lazerden üretilen ışık yardımı ile analiz edilmektedir. Bu analiz, absorplandıktan sonra geçen ışığın, kuvvetlendirici ve dönüştürücüden geçip, osiloskopta görülmesiyle yapılmaktadır [97]. Geçici absorpsiyon miktarı Lambert-Beer kanunu ile hesaplanmaktadır (2.55).

$$(O.D.) = \log (I_0 / I) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (2.55)$$

burada, (O.D.), geçici absorpsiyonu, I_0 ve I , sırasıyla temel halde ve geçiş halindeki ışık yoğunluğunu, ϵ , molar absorpsiyon katsayısını, l , ışığın geçtiği hücre uzunluğunu, c , konsantrasyonu göstermektedir.

Absorplanan ışık şiddeti denklem (2.56) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$D_{abs} = I_{inc} \cdot \% A \quad (2.56)$$

burada, D_{abs} ile I_{inc} , sırasıyla absorplanan ve lazerden çıkan ışık şiddetini, A , temel haldeki absorpsiyonu göstermektedir.



BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan maddeler

Lipoamid (6,8-Thioctic amid)

Sarı renkli, katı toz. E.n.= 129-130 °C[98]. Japon, Fujisava ilaç sanayiinden sağlandı. Asetonitrilde kristallendirildi ve vakumda kurutuldu. Kullanılmadığı süreçte karanlıkta saklandı.

Stiren

Renksiz sıvı. K.n.= 145.2 °C/760 mm Hg, 41-42 °C/18 mm Hg. Petkim'den sağlandı. Önleyicisini uzaklaştırmak için % 5'lik NaOH ve daha sonra da su ile yıkandı. Kurutmak için kızdırılmış ve soğutulmuş MgSO₄ üzerinde bir gece bekletildi. Vakumda damıtıldı. Kullanılmadığı süreçte, 4A-moleküler sieve üzerinde, soğukta saklandı[99]. Monomer olarak kullanıldı.

Dimetil sülfoksit

Fluka'dan sağlandı. Vakumda damıtılarak 4A-moleküler elekler üzerinde tutuldu. K.n.= 189°C/760 mm Hg. Polimerizasyon çözücüsü olarak kullanıldı.

Kloroform

Fluka'dan sağlandı. K.n.= 61°C/760 mm Hg. Kullanılmadan önce damıtıldı. Polimerlerin çöktürme işlemlerinde çözücü ve GPC'de taşıyıcı çözücü olarak kullanıldı.

Etanol

K.n.= 78°C/760 mm Hg. Kullanılmadan önce damıtıldı. Polimerlerin çöktürme işlemlerinde çöktürücü olarak kullanıldı.

Diklor metan

Merck'ten sağlandı. K.n.= 42°C/760 mm Hg. Bir gece reflaks edildikten sonra CaH₂ üzerinden damıtıldı. Lazer flaş fotoliz çalışmalarında çözücü olarak kullanıldı.

Etilmetil keton

Merck'ten sağlandı. Ultra santrifüjde degas edildikten sonra GPC'de taşıyıcı çözücü olarak kullanıldı.

3.2. Kullanılan aletler

IR (İnfrared Spektrofotometre)

Elde edilen polimerlerin yapısını aydınlatmak amacı ile JASCO FT/IR-3 spektrofotometresi kullanıldı.

¹H-NMR (Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi)

Elde edilen polimerlerin yapısını aydınlatmak amacı ile JNM-FX-1000/FT-NMR (110 MHz) kullanıldı.

GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi)

Elde edilen polimerlerin, ağırlık ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarının ölçülmesi amacıyla kullanıldı. Ön deneylerde elde edilen polimer örnekleri (M1-M17), 5 mg/25 ml (kloroformda) olacak şekilde hazırlanıp TOYOSODA HLC802 UR-GPC'de ve diğer örneklerde aynı miktarda etilmetilketon'da hazırlanıp KNAUER-GPC'de ölçüldü. Her iki sistemde de, standart polimer olarak polistiren kullanıldı. KNAUER-GPC'de bir adet SHODEX-GPC/A-800P ön kolon ve iki adet LKB,

2139-560 ULTRAPAC ile bir adet SHODEX-GPC/A-803 kolon bulunmaktadır.

UV (UV-VIS spektrofotometre)

Lipoamidin temel haldeki absorpsiyonunun ölçülmesinde PERKIN-ELMER-550S spektrofotometre ile PERKIN-ELMER-561 kayıt edici kullanıldı.

LFP (Lazer Flaş Fotoliz)

Lipoamid ile stiren varlığında lipoamidin, geçici absorpsiyonlarının gözlenmesi için kullanıldı. Flaş ışığı, $\lambda = 347.1$ nm'de (flaş zamanı, 20 ns) ve frekans çifteleştirici (frequency doubler) amonyumdihidrojenfosfat (ADP) desteğinde, Ruby lazer'den (KORAD, model K1QS2) elde edildi. Analiz ışık kaynağı olarak, $\lambda = 514.5$ nm (SPECTRA PHYSICS, model 165-00) olan Argon-iyon lazer kullanıldı. Deneysel çalışmalar için dizayn edilmiş lazer flaş fotoliz sistemi sematik olarak Şekil (A.1)'de gösterilmiştir.

Yüksek vakum sistemi

Payreks camdan yapılmış olan yüksek vakum sistemi, Şekil (A.2), monomer için sürekli depolama balonu, dereceli tüp, su ceketli yoğunlaştırıcı, iki adet buhar tuzağı (cold trap), manifold'lar, iki aşamalı civa difüzyon pompası [100] Şekil (A.3) ve vakum pompasından oluşmuştur. Aralardaki teflon vanalar, uygun biçimlerde kapatılarak, yüksek vakum sisteminin bölümleri birbirlerinden ayrılır ve böylece çeşitli işlemlerin yapılması sağlanır.

Sabit sıcaklık banyosu

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

Polimerizasyon tüpleri

Polimerizasyonun gerçekleştirilmesi için, içinde manyetik karıştırıcı bulunan ve kapatılması için boyun yapılmış, şilifli payreks cam tüpler, Şekil (A.4), hazırlanmıştır.

3.3. Kullanılan yöntem ve teknikler

Polimerizasyon

Dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüsünde değişik oranlarda lipoamid/stiren içeren polimerizasyon tüpleri hazırlandı. Bu tüpler, oksijenden arındırılmak için, yüksek vakumda 3 defa "degas" (dondurma-vakum-eritme) edildikten sonra hamaç ile kapatıldı. Aynı işlemler, ön deneyler sırasında yüksek vakum yerine, düşük vakumda ve azot atmosferinde gerçekleştirildi. Bu şekilde kapatıldığında, donmuş durumda bulunan tüp içindeki örnekler, eridikten sonra sabit sıcaklık banyosunda öngörülen süre ve sıcaklıklarda polimerizasyona uğratıldı. Bu sürenin sonunda, uç kısımları kesilerek açılan tüpteki örnekler, hacimlerinin 10 katı etanol içine dökülerek, oluşan polimerlerin çöktürülmesi sağlandı. Gauch filtreden (no:4) süzülen polimerler vakum etüvünde (40 °C) sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Safılaştırmak için kloroformda çözülüp tekrar etanolde çöktürüldü. Filtre edilip vakum etüvünde kurutulduktan sonra tartılarak verim hesapları yapıldı (3.1).

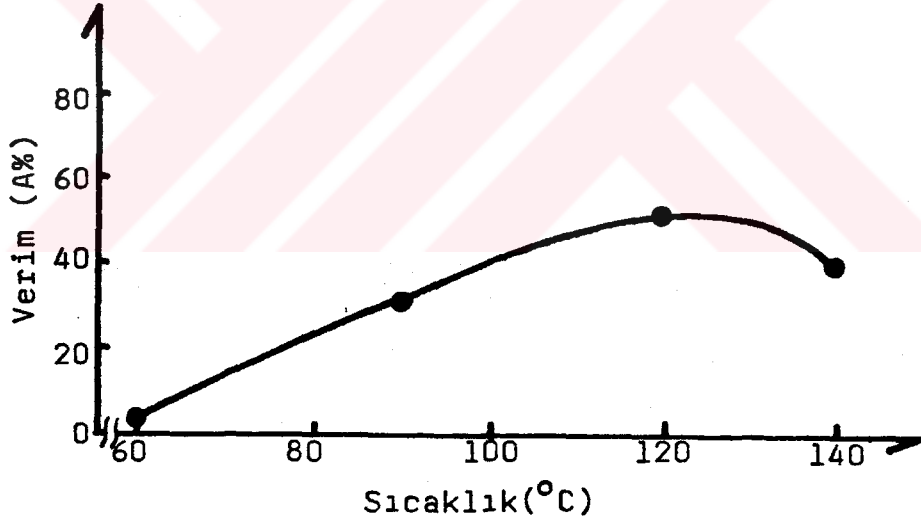
$$\text{Verim (A \%)} = \frac{\text{polimer, g}}{(\text{stiren} + \text{lipoamid}), \text{ g}} \times 100 \quad (3.1)$$

Polimerlerin yapıları elementer analiz, IR ve ¹H-NMR, molekül ağırlıkları ise GPC ile belirlendi.

3.4. Deneysel çalışma sonuçları

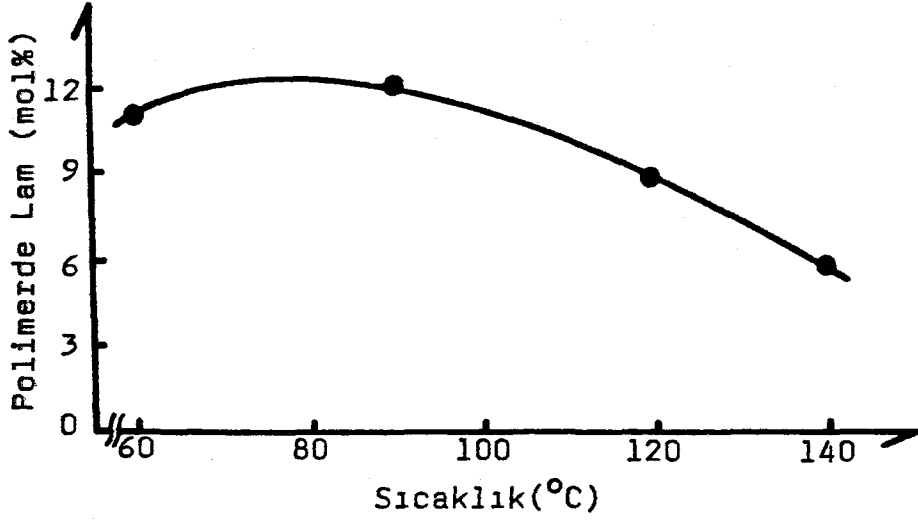
3.4.1. Ön bulgular

Lipoamidin (Lam), stiren polimerizasyonuna etkisini ve polimer içindeki yapısını ayrıntılı olarak incelemek için bazı ön deneyler yapıldı. Bu deneyler, azot atmosferi altında, kurubuz kullanılarak gerçekleştirilip optimum koşulların tespiti için yapılmıştır[33]. Bu amaçla, dimetil sülfoksit çözücüsünde, % 15 (mol) Lam içeren stirenin polimerizasyonu, 46 saatlik sürelerde ve değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sıcaklığının, verime, polimerdeki lipoamid oranına (mol) ve sayıca ortalama mol ağırlığına (M_n) etkisi sırasıyla Şekil (3.1), (3.2) ve (3.3)'de gösterilmiştir.

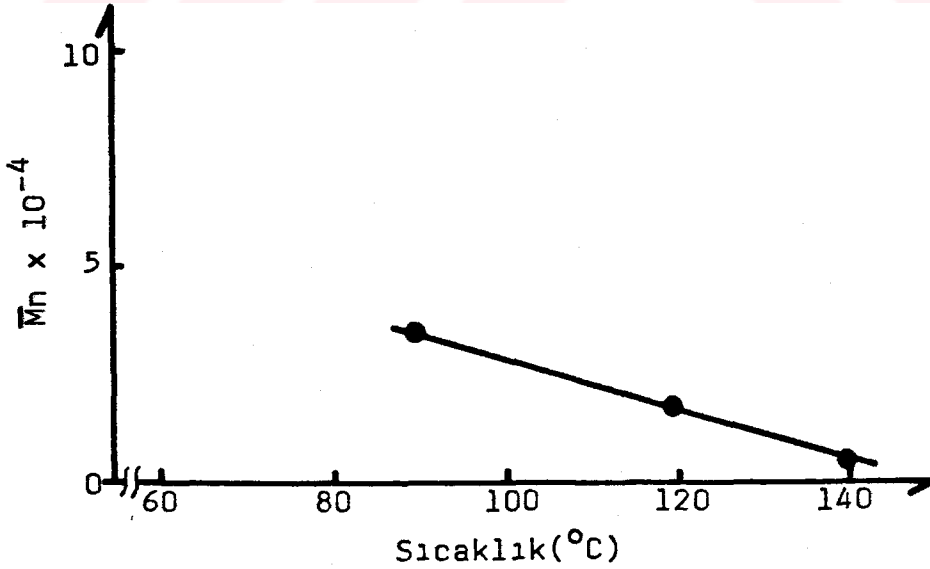


Şekil 3.1: Sıcaklığın verime etkisi,
Polimerizasyon koşulları: %15 Lam, 46 saat,
Toplam konsantrasyon: 4.5 M

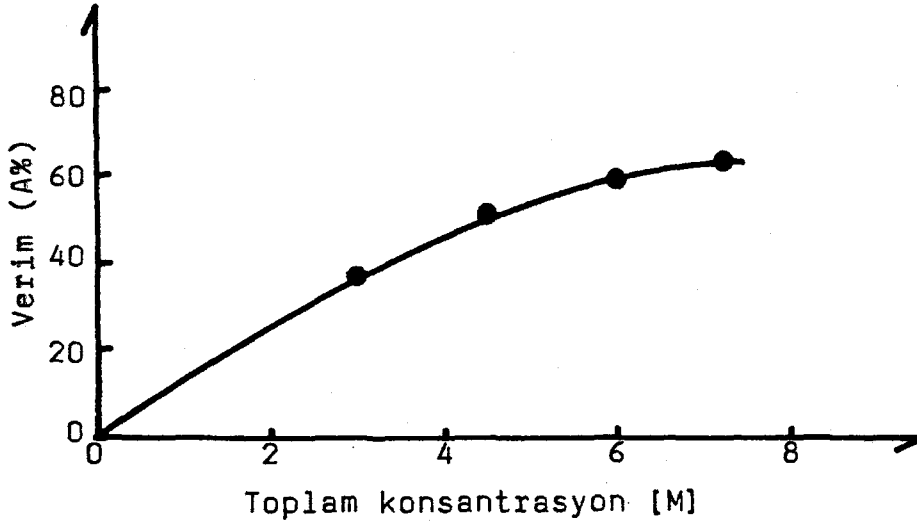
Benzer şekilde, % 15 Lam (mol) içeren stirenin 120°C'deki polimerizasyonunda toplam lipoamid ve stiren konsantrasyonunun etkisi incelenerek, toplam konsantrasyonun, verime ve polimerdeki lipoamid oranına (mol) etkisi sırasıyla Şekil (3.4) ve (3.5)'de gösterilmiştir.



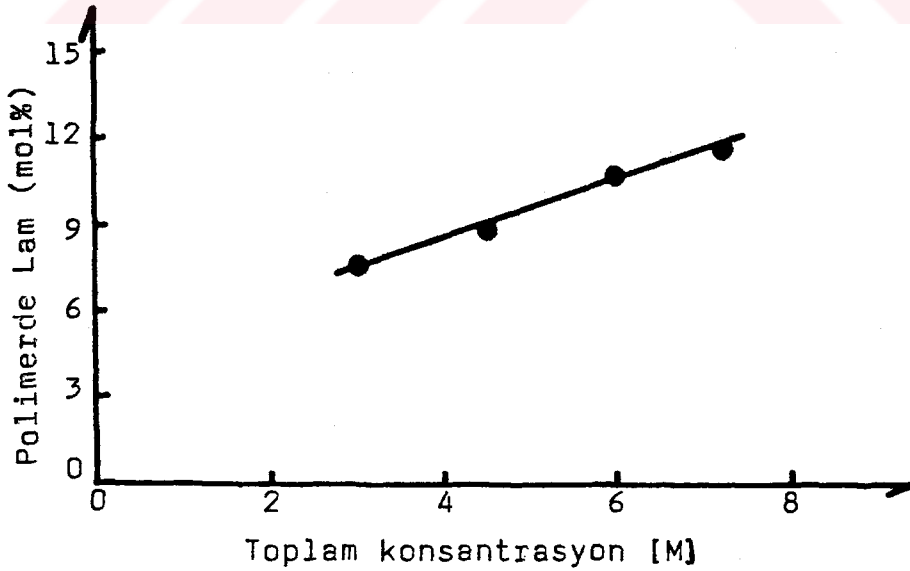
Şekil 3.2: Sıcaklığın polimerdeki Lam oranına etkisi,
Polimerizasyon koşulları: %15 Lam, 46 saat, 4.5 M



Şekil 3.3: Sıcaklığın molekül ağırlığına etkisi,
Polimerizasyon koşulları: %15 Lam, 46 saat, 4.5 M

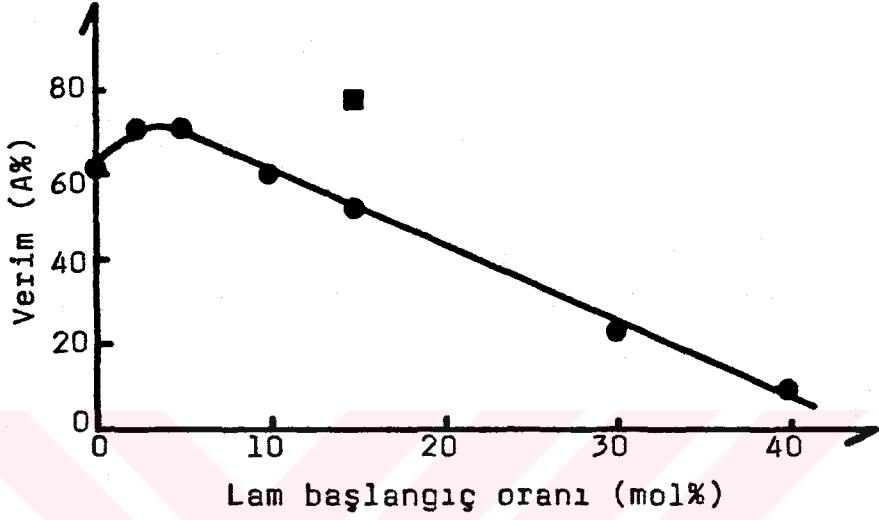


Şekil 3.4: Lam ve Stiren toplam konsantrasyonunun verime etkisi,
Polimerizasyon koşulları: %15 Lam, 46 saat, 120°C

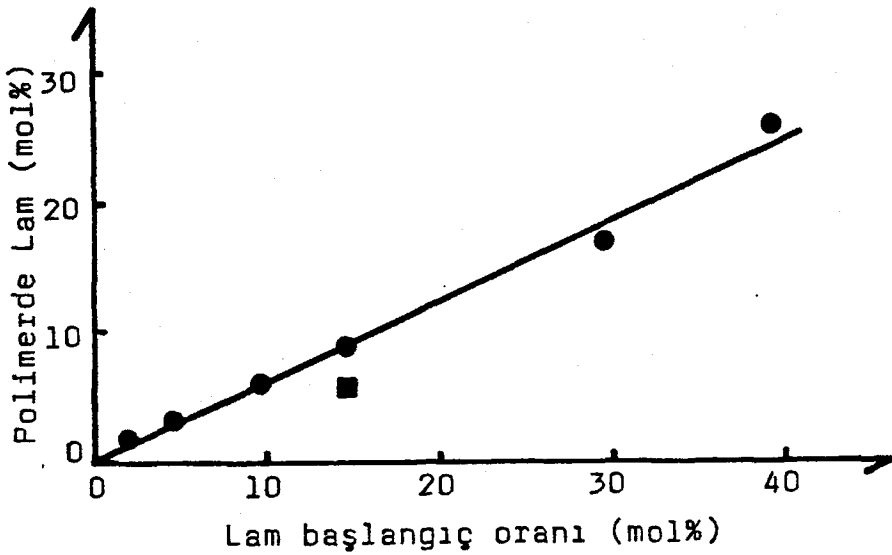


Şekil 3.5: Lam ve Stiren toplam konsantrasyonunun polimerdeki Lam oranına etkisi,
Polimerizasyon koşulları: %15 Lam, 46 saat, 120°C

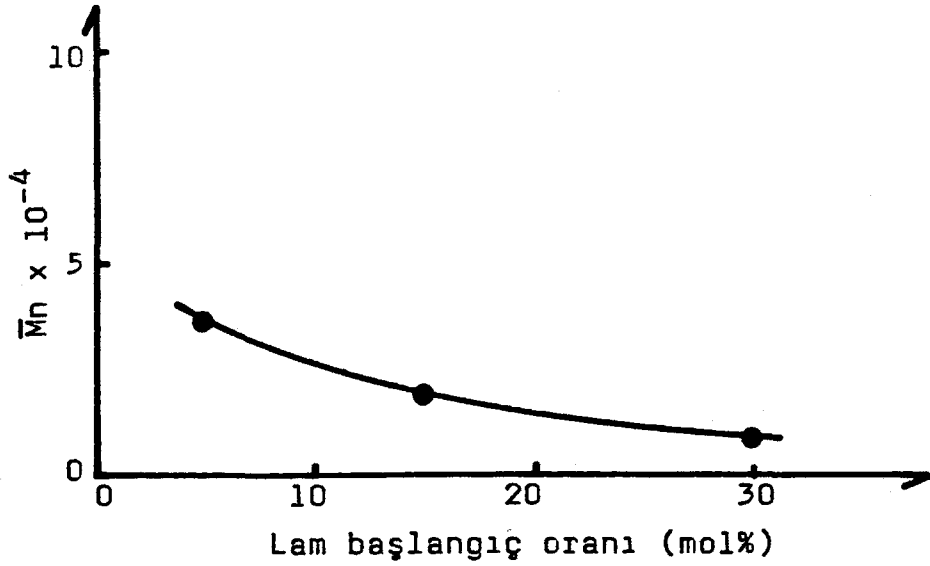
Ayrıca, Lam başlangıç oranının (mol), stiren polimerizasyonunda, verime, polimerdeki lipoamid oranına (mol) ve molekül ağırlığına (\bar{M}_n) etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, sırasıyla Şekil (3.6), (3.7) ve (3.8)'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Lam başlangıç oranının verime etkisi, Polimerizasyon koşulları: 46 saat, 120°C, 4.5 M, ■: %2 (mol) DTBP



Şekil 3.7: Lam başlangıç oranının polimerdeki Lam oranına etkisi, Polimerizasyon koşulları: 46 saat, 120°C, 4.5 M, ■: %2 (mol) DTBP



Şekil 3.8: Lam başlangıç oranının molekül ağırlığına etkisi, Polimerizasyon koşulları: 46 saat, 120°C, 4.5 M

Tablo 3.1: Stirenin, Lam ile ısıl polimerizasyonu (düşük vakum, kuru buz ve azot atmosferinde yapılan ön deneyler) a)

Pol. No	Sıc. (°C)	Lam başlangıç oranı (mol %)	Toplam konsant. [M]	Verim (A %)	Pol.Lam (mol %)	Pol.Lam (mol %)	\bar{M}_n
M1	120	0.0	4.50	61.2	-	-	-
M2	120	2.5	4.50	71.4	1.74	1.86	x
M3	120	5.0	4.50	71.6	3.24	3.43	36955
M4	120	10.0	4.50	60.1	6.09	5.82	x
M5	120	15.0	4.50	52.5	8.92	8.85	18292
M6	120	30.0	4.50	23.6	17.02	17.44	8475
M7	120	40.0	4.50	9.9	26.03	x	x
M8	120	50.0	4.50	-	-	-	-
M9	120	100.0	4.50	-	-	-	-
M10	120	15.0	3.00	38.0	7.71	7.86	x
M11	120	15.0	6.00	60.8	10.84	x	x
M12	120	15.0	7.25	64.9	11.72	x	x
M13	60	15.0	4.50	2.9	11.16	x	x
M14	90	15.0	4.50	31.4	12.24	x	35496
M15	140	15.0	4.50	40.6	5.89	x	4841
M16 b)	120	15.0	4.50	78.0	5.72	x	x
M17 c)	25	5.0	4.50	4.4	15.18	15.74	x

a) Pol. süresi; 46 saat

b) % 2 (mol) DTBP ile

c) Fotokimyasal polimerizasyon, pol. süresi; 11 saat

d) Elementer Analiz sonuçlarından hesaplandı

e) NMR sonuçlarından hesaplandı

f) GPC ölçümlerinden hesaplandı

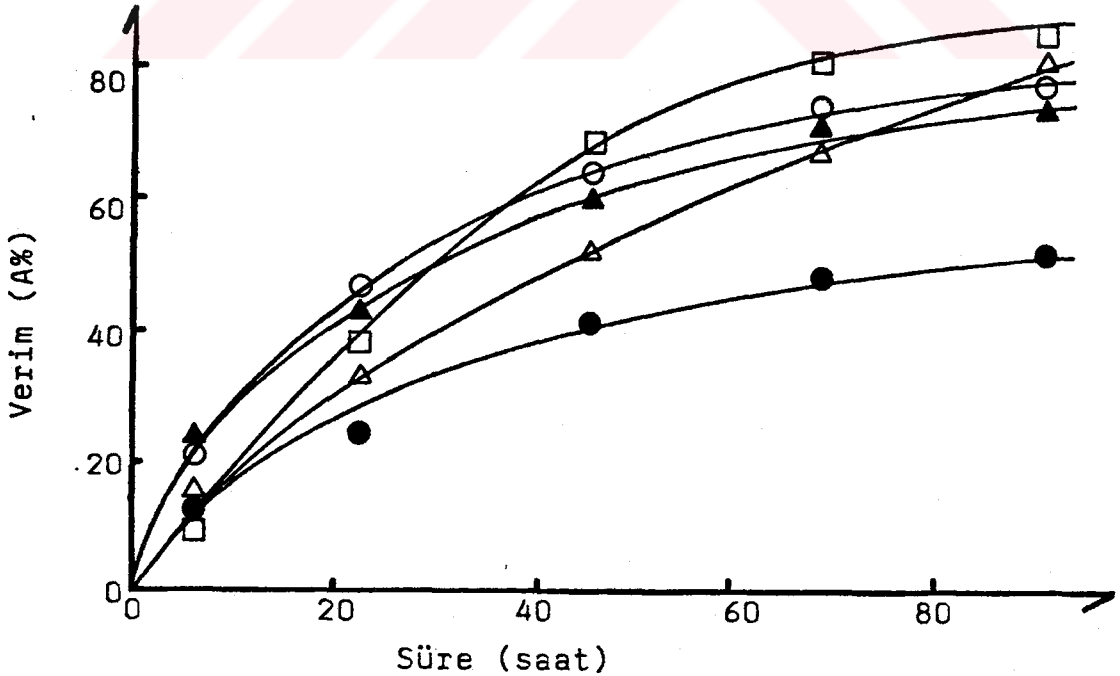
Ek olarak, % 15 (mol) Lam içeren ve % 2 (mol) di-terseyer-butil peroksit gibi klasik bir başlatıcı ile başlatılmış stiren polimerizasyonu benzer koşullarda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, Şekil (3.6) ve (3.7)'de gösterilmiştir. Ön bulgular ile ilgili sonuçlar Tablo (3.1)'de toplu olarak gösterilmiştir.

3.4.2. Lipoamid varlığında stirenin ısıl polimerizasyonu

Bu çalışmalar, yüksek vakum tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4.2.1. Sabit lipoamid konsantrasyonlarında polimerizasyon süresinin verime etkisi

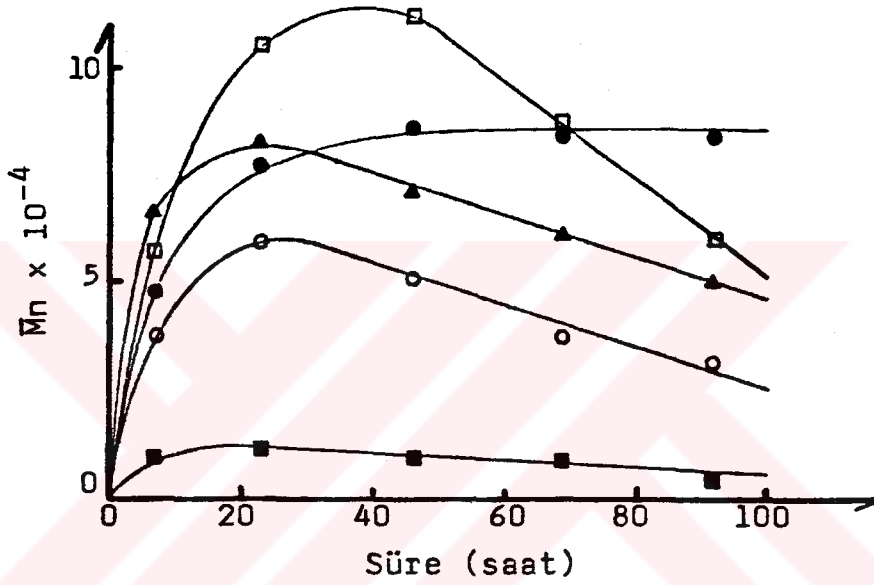
120 °C ve DMSO çözücüsünde, lipoamid ile stirenin toplam konsantrasyonu 4.5 M olacak şekilde bir seri polimerizasyon gerçekleştirildi. Bu koşullarda yapılan ve % 0, 1, 2.5, 5, 15 lipoamid (mol) içeren stiren polimerizasyonlarında sürenin, verime etkisi Şekil (3.9)'da toplu olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Sürenin verime etkisi, Polimerizasyon koşulları: 120°C, 4.5 M, %(mol)Lam: Δ ; 0, \square ; 1, \circ ; 2.5, \blacktriangle ; 5, \bullet ; 15

3.4.2.2. Sabit Lipoamid konsantrasyonlarında polimerizasyon süresinin molekül ağırlığına (\bar{M}_n) etkisi

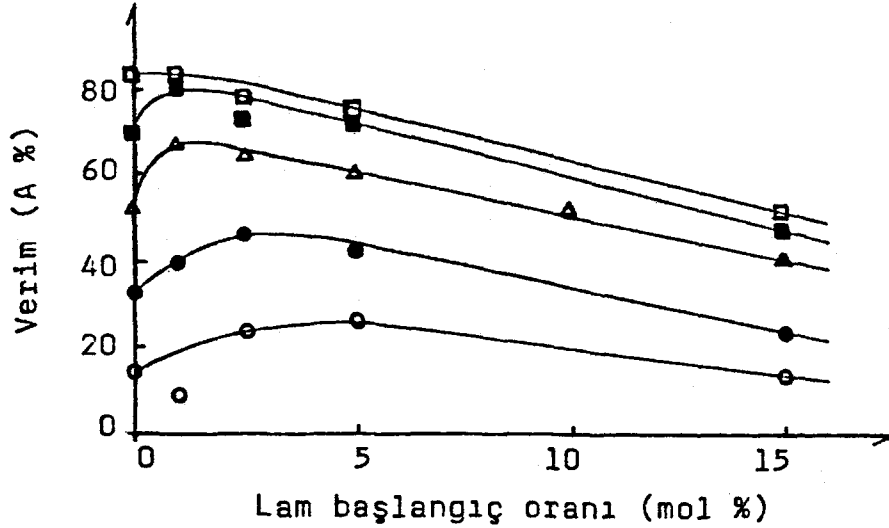
3.4.2.1.'de sözü edilen koşullarda gerçekleştirilen polimerizasyonlarda, sürenin, molekül ağırlığına (\bar{M}_n) etkisi Şekil (3.10)'da toplu olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.10: Sürenin molekül ağırlığına etkisi, Polimerizasyon koşulları: 120°C, 4.5 M, %(mol)Lam: ●; 0, □; 1, ▲; 2.5, ○; 5, ■; 15

3.4.2.3. Sabit polimerizasyon sürelerinde lipoamid konsantrasyonunun verime etkisi

120 °C ve DMSO çözücüsünde, stiren ile lipoamid toplam konsantrasyonu 4.5 M olacak şekilde bir seri polimerizasyon gerçekleştirildi. Bu koşullarda yapılan ve 7, 23, 46, 69, 92 saatlik stiren polimerizasyonlarında, lipoamid konsantrasyonunun verime etkisi Şekil (3.11)'de toplu olarak gösterilmiştir.



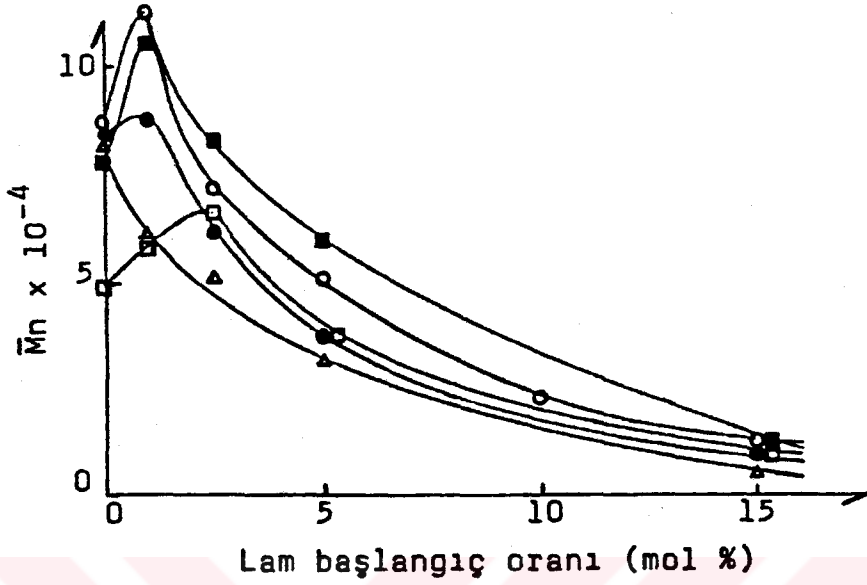
Şekil 3.11: Lam başlangıç oranının verime etkisi, Polimerizasyon koşulları; 120°C, 4.5 M Süre (saat): ○;7, ●;23, △;46, ■;69, □;92

3.4.2.4. Sabit polimerizasyon sürelerinde lipoamid konsantrasyonunun molekül ağırlığına (M_n) etkisi

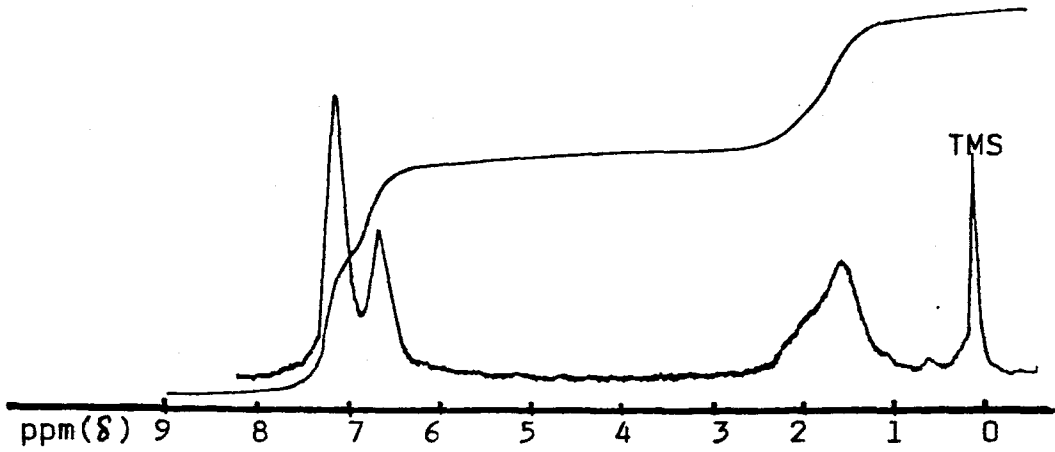
3.4.2.3.'de sözü edilen koşullarda gerçekleştirilen polimerizasyonlarda lipoamid konsantrasyonunun molekül ağırlığına etkisi Şekil (3.12)'de toplu olarak gösterilmiştir.

3.4.3. Polimer karakterizasyonu

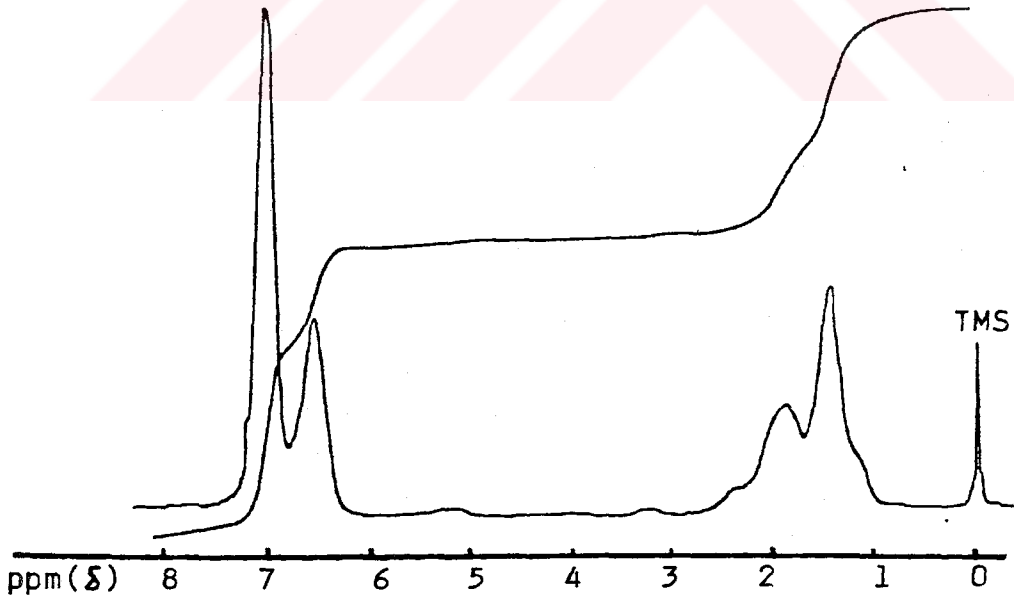
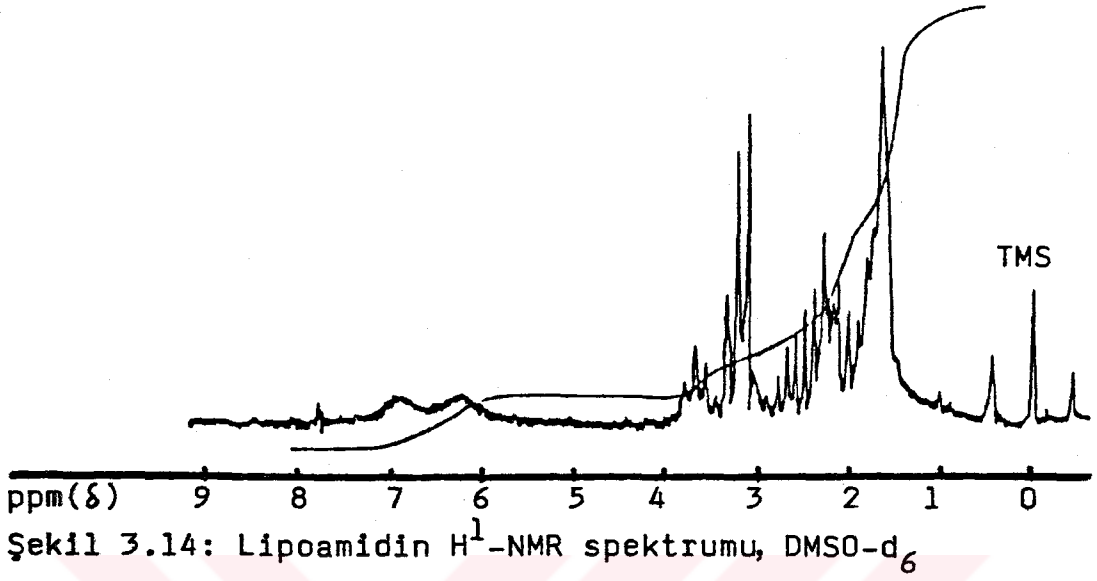
Elde edilen polimerlerin yapılarının aydınlatılması, polimer içindeki lipoamid miktarının belirlenmesi ve böylelikle mekanizmanın açıklanması bakımından önem taşımaktadır. Bu amaçla, çalışmalarda $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, elementer analiz ve GPC teknikleri kullanılmıştır. Polistiren, lipoamid ve % 10 lipoamid varlığında elde edilen polimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları, sırasıyla Şekil (3.13), (3.14) ve (3.15)'te gösterilmiştir.



Şekil 3.12: Lam başlangıç oranının molekül ağırlığına etkisi, polimerizasyon koşulları: 120°C, 4.5 M, Süre (saat): □;7, ■;23, ○;46, ●;69, △;92



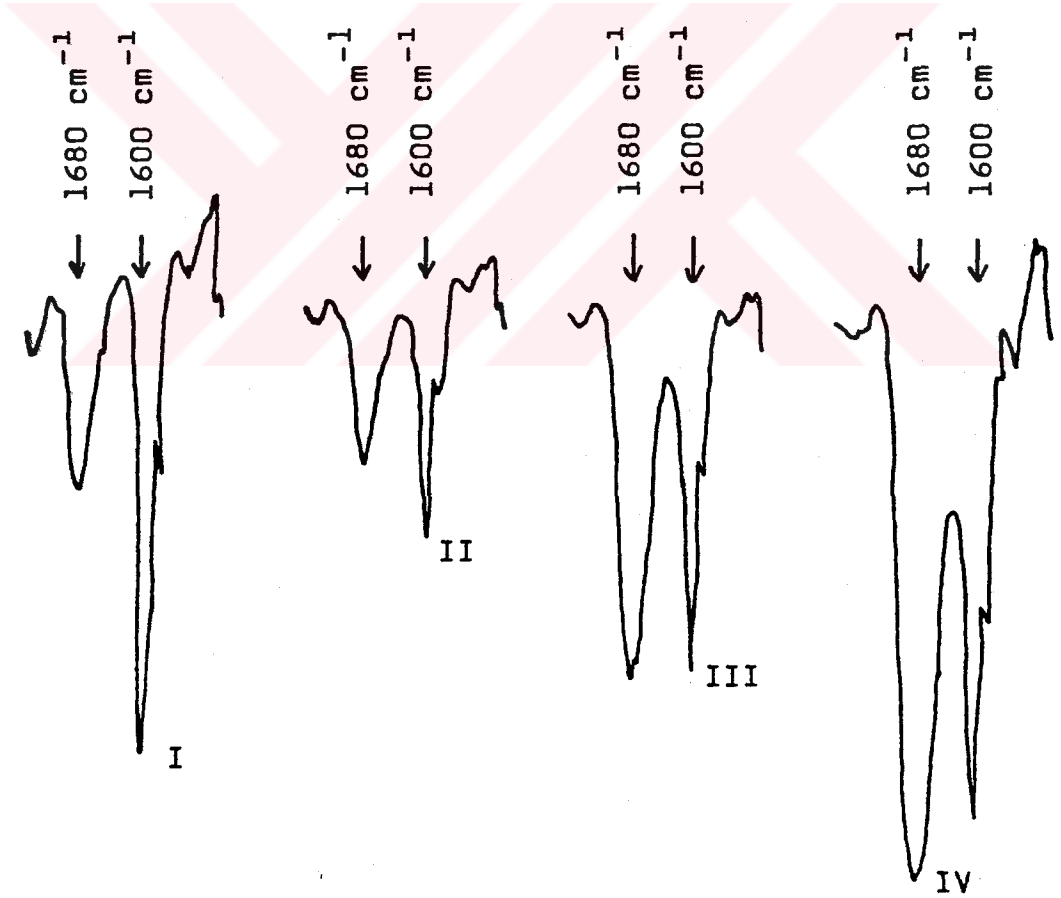
Şekil 3.13: Polistirenin H¹-NMR spektrumu, CDCl₃



Şekil 3.15: Lam başlangıç oranı %10(mol) olan (M4) polistirenin H^1 -NMR spektrumu, $CDCl_3$

Lipoamid varlığında elde edilen polimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, Şekil (3.15), yaklaşık 7.0 ppm'deki aromatik protonların pik alanlarının, 1.0-3.0 ppm arasındaki alifatik protonların pik alanlarına oranı, polistirendeki oranlara kıyaslanarak polimerin içerdiği lipoamid oranı (%mol) hesaplanmıştır. Bu yolla elde edilen sonuçlar, toplu sonuçların verildiği Tablo (3.1)'de gösterilmiştir.

Ayrıca, polimerdeki lipoamid varlığı IR yöntemi ile belirlenmiştir. Bir örnek olmak üzere, lipoamid başlangıç oranları farklı 4 adet polimerin IR spektrumlarının gerekli olan bir bölümü Şekil (3.16)'da gösterilmiştir.



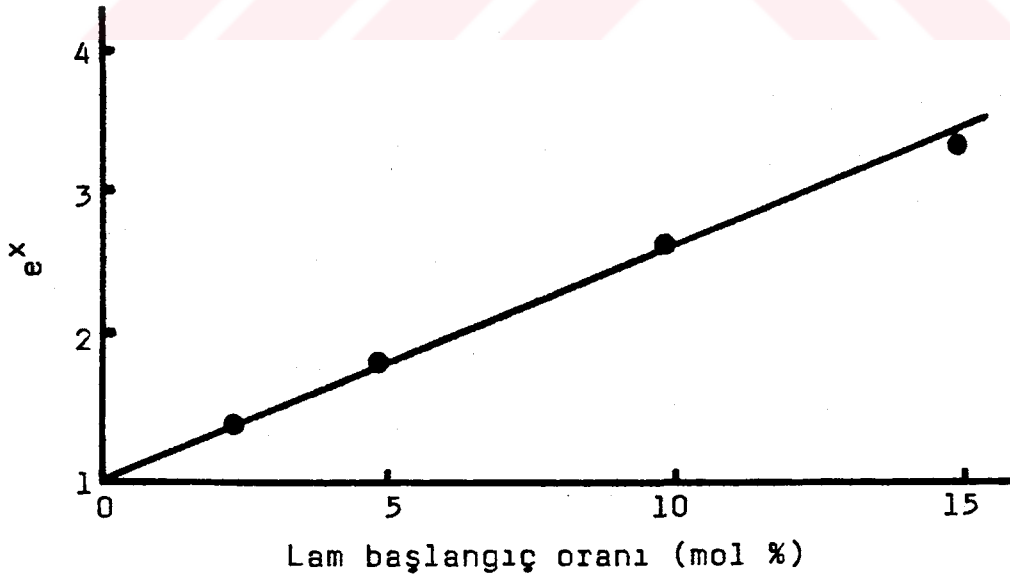
Şekil 3.16: Farklı Lam başlangıç oranları ile elde edilen polimerlerin IR'larının karşılaştırılması, %Lam(mol): I; 2.5 (M2), II; 5.0 (M3), III; 10.0 (M4), IV; 15.0 (M5)

Şekil (3.16)'dan, her polimer için 1680 cm^{-1} 'deki amid ve 1600 cm^{-1} 'deki fenil absorpsiyonları ve bunların oranları hesaplanarak elde edilen sonuçlar Tablo (3.2)'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Lipoamid içeren polistirenin IR'deki bazı absorpsiyon değerleri

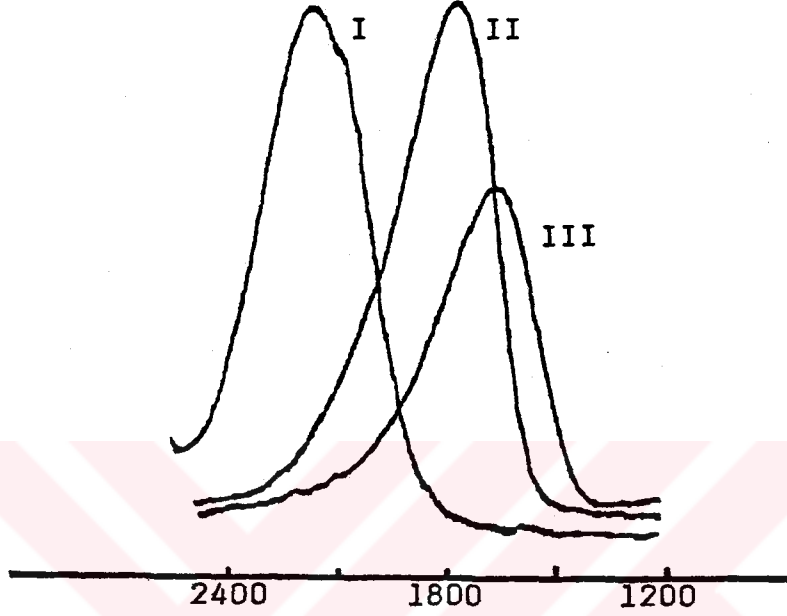
Pol. No	Lam baş. oranı (mol %)	A=log(Po/P)		x (A_1/A_2)	x e
		A_1 (1680cm^{-1})	A_2 (1600cm^{-1})		
M2	2.5	0.115	0.345	0.33	1.39
M3	5.0	0.165	0.281	0.59	1.80
M4	10.0	0.189	0.194	0.97	2.64
M5	15.0	0.578	0.481	1.20	3.32

Aynı zamanda, bu absorpsiyon oranlarının, başlangıçtaki lipoamid miktarı ile üstel bir fonksiyon olarak değişimi de Şekil (3.17)'de gösterilmiştir.



Şekil 3.17: Lam içeren polimerlerin IR'lerindeki karbonil ile fenil absorpsiyon oranlarının, Lam başlangıç oranıyla değişimi, x ; A_1/A_2 , A_1 ; 1680 cm^{-1} 'deki karbonil, A_2 ; 1600 cm^{-1} 'deki fenil absorpsiyonları

Bu çalışmada verilen sayıca ortalama molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle hesaplanmıştır. Örnek olarak, 3 adet GPC eğrisi Şekil (3.18)'de gösterilmiştir.



Kolondan geçiş süresi (elution time) (sn)
Şekil 3.18: Lam başlangıç oranları farklı polimerlerin GPC eğrileri
% Lam(mol):I;15(M41),II;5(M35),III;1(M25)

Ayrıca, bu çalışmada elde edilen sonuçlar Tablo (3.3)'te toplu olarak gösterilmiştir.

Tablo 3.3: Stirenin Lam ile ısısız polimerizasyonu a)
(Yüksek vakumda yapılan deneyler)

Pol. No.	Lam baş. oranı (mol %)	Polimer. süresi (saat)	Verim (A %)	\bar{M}_n b)
M18	0.0	7	13.9	48121
M19	0.0	23	32.8	77822
M20	0.0	46	52.5	86422
M21	0.0	69	69.1	84814
M22	0.0	92	82.5	84635
M23	1.0	7	8.8	57354
M24	1.0	23	40.0	105775
M25	1.0	46	67.5	112328
M26	1.0	69	80.3	87437
M27	1.0	92	82.9	60641
M28	2.5	7	23.1	66169
M29	2.5	23	46.7	82614
M30	2.5	46	65.0	71473
M31	2.5	69	73.0	61584
M32	2.5	92	77.7	50772
M33	5.0	7	25.9	37464
M34	5.0	23	42.8	59482
M35	5.0	46	60.6	50750
M36	5.0	69	72.0	37527
M37	5.0	92	74.1	31268
M38	10.0	46	52.5	22471
M39	15.0	7	13.0	9584
M40	15.0	23	23.8	11170
M41	15.0	46	41.1	9540
M42	15.0	69	47.2	9335
M43	15.0	92	50.9	4780

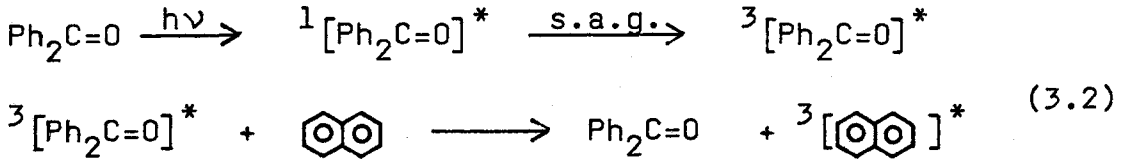
a) Polimerizasyon koşulları: 120°C, 4.5M

b) GPC ölçümlerinden hesaplandı

3.4.4. Lazer Flaş Fotoliz çalışmaları

3.4.4.1. Aktinometri

Bu deneyde, 347 nm'deki her flaşın verdiği ışık şiddetinin (I_{inc}) hesaplanması için, naftalin benzofenon sistemi kullanıldı. Bu sistem ışığın absorplanmasıyla oluşan benzofenon tripletlerinden enerji transferiyle triplet naftalin oluşumuna dayanır (3.2).



s.a.g. = sistemler arası geçiş

Oluşan naftalin tripletinin 425 nm'deki geçici absorpsiyonu (transient absorption), flaştan 50 ns sonra ölçülerek denklem (3.3) gereğince, her flaşa lazerin verdiği ışık şiddeti hesaplanmıştır.

$$I_{inc} = \frac{(O.D.)_{425}}{\emptyset \times \epsilon \times d_1 \times (\% A)} \quad (3.3)$$

$$(O.D.) = 2 - \log(100 - \% A)$$

burada; kuantum verimi; \emptyset (T) = 1.0, enerji transferi; $\epsilon_{T-T} = 1.51 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, hücreye giren flaş ışık çapı; $d_1 = 0.3 \text{ cm}$, temel haldeki absorpsiyon ise $\% A = 18.7$ veya $(O.D.) = 0.09$.

İlgili sonuçlar Tablo (3.4) ve Şekil (3.19)'da gösterilmiştir.

3.4.4.2. Lipoamidin flaş fotolizi

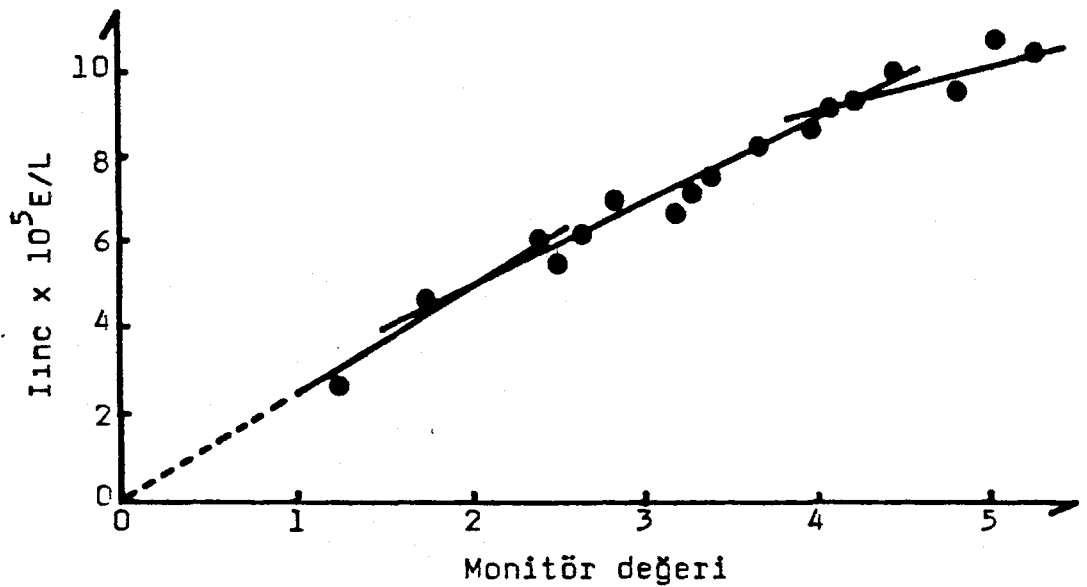
Lipoamidin diklor metan içinde uygun konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilisi, sürekli akış sisteminde argon ile "degas" edildikten sonra 347 nm'de lazer flaş ile ışınılandırıldı. Flaştan 100 ns sonra, değişik dalga boylarındaki geçici absorpsiyon miktarı hesaplandı. Sonuçlar Tablo (3.5) ve Şekil (3.20)'de gösterilmiştir.

Tablo 3.4: Aktinometri a)

U_0 (mV)	ΔU (mV)	Monitör doz	(O.D.) ^{b)}	$I_{inc} \times 10^5$ (E/L)
207	10.6	1.24	0.0228	2.69
210	18.3	1.74	0.0396	4.67
206	22.8	2.39	0.0509	6.01
208	21.1	2.49	0.0465	5.49
249	28.3	2.63	0.0524	6.18
205	26.0	2.83	0.0589	6.95
274	33.3	3.20	0.0563	6.64
215	28.1	3.31	0.0608	7.17
209	28.5	3.40	0.0637	7.52
212	31.7	3.68	0.0703	8.30
242	37.6	3.99	0.0733	8.65
217	35.6	4.12	0.0778	9.18
224	37.2	4.26	0.0789	9.31
197	34.5	4.49	0.0850	10.03
215	36.7	4.86	0.0813	9.59
102	19.4	5.08	0.0916	10.81
81	15.0	5.31	0.0889	10.49

a) $\lambda_{inc} = 347\text{nm}$, $(O.D.)_0 = 0.09$, $B.p = 7 \times 10^{-4}\text{M}$,
 $N = 7 \times 10^{-2}\text{M}$, çözücü; CH_2Cl_2

b) $\lambda = 425\text{ nm'deki absorpsiyon}$



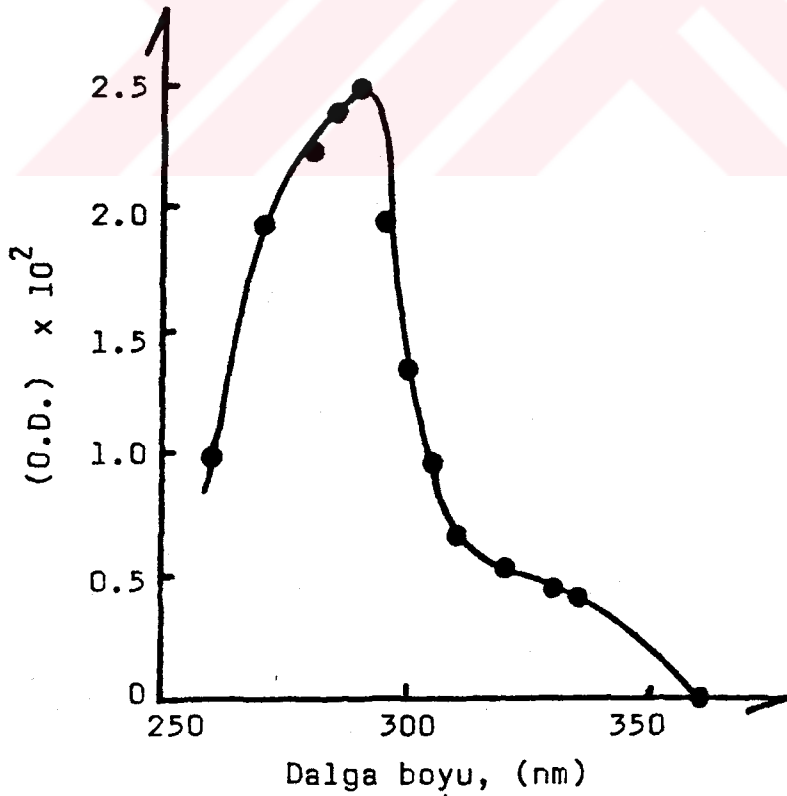
Şekil 3.19: Aktinometri, $(O.D.)_0 = 0.090$,
 $BP = 7 \times 10^{-4}\text{M}$, $N = 7 \times 10^{-2}\text{M}$, çözücü; CH_2Cl_2

Tablo 3.5: Lipoamidin flaş fotolizi a)

Dalga boyu (nm)	$D_{abs} \times 10^5$ (E/L)	U_0 (mV)	ΔU (mV)	ΔU_c (mV) b)	(O.D.)
260	1.25	51	1.1	1.14	0.0098
270	1.53	76	3.9	3.29	0.0192
280	1.68	131	8.5	6.53	0.0222
285	1.66	166	11.4	8.86	0.0238
290	1.63	215	15.0	11.87	0.0247
295	1.67	266	15.0	11.59	0.0193
300	1.95	304	13.9	9.20	0.0133
305	1.68	333	9.4	7.22	0.0095
310	1.47	354	6.1	5.35	0.0066
320	1.51	387	5.5	4.70	0.0053
330	1.42	436	5.0	4.54	0.0045
335	1.49	461	5.0	4.33	0.0041
360	1.39	593	0.0	0.00	0.0000

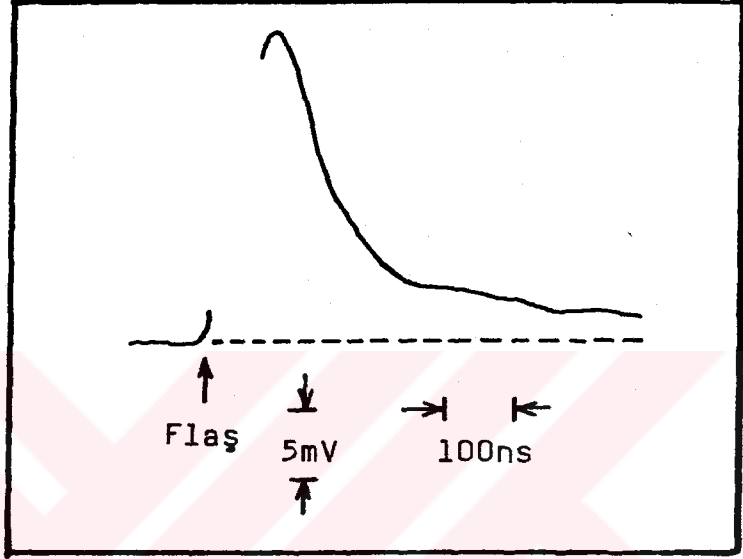
a) $\lambda_{inc} = 347\text{nm}$, $(O.D.)_0 = 0.1$, $7.12 \times 10^{-4} \text{ M Lam/CH}_2\text{Cl}_2$

b) $D_{abs} = 1.29 \times 10^{-5} \text{ E/L}$ için düzeltme yapıldı



Şekil 3.20: $7.12 \times 10^{-4} \text{ M}$ Lipoamidin (CH_2Cl_2 'de) geçici absorpsiyon spektrumu, $(O.D.)_0 = 0.1$, $D_{abs} = 1.29 \times 10^{-5} \text{ E/L}$

Maksimum absorpsiyonun gözleendiği 290 nm'deki absorpsiyon (O.D.) değişimini gösteren osiloskop grafiği Şekil (3.21)'de gösterilmiştir.



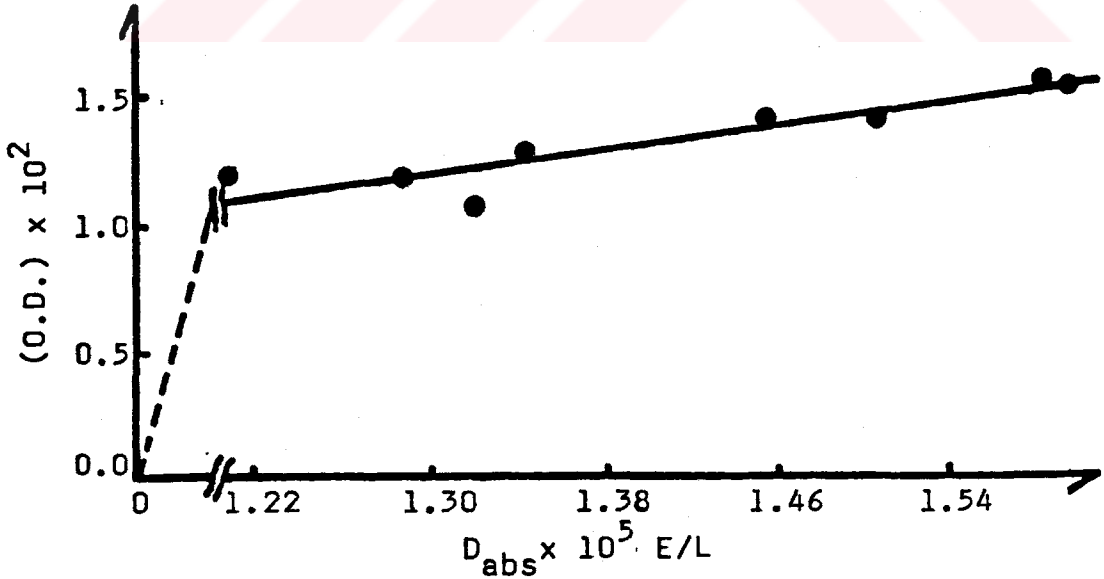
Şekil 3.21: Lipoamidin flaş fotolizinde, geçici absorpsiyonun değişimini gösteren osiloskop grafiği, $\lambda = 290\text{nm}$, $U_0 = 421\text{ mV}$, $(O.D.)_0 = 0.092$, $L_{am} = 7 \times 10^{-4}\text{ M}$

Ek olarak, 290 nm'de absorplanan doz (D_{abs}) ile, flaştan 100 ns sonra ölçülen, absorpsiyonun değişimi Tablo (3.6) ve Şekil (3.22)'de gösterilmiştir. Ayrıca, L_{am} 'ın fotolizinde, absorpsiyon değişimi kinetik olarak incelenmiştir. Bu amaçla, Şekil (3.21)'de gösterilen osiloskop grafiğinden faydalanılarak, süre ile absorpsiyonun azalışı (decay), $-\log(O.D.)$ ve $1/(O.D.)$ olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, Tablo (3.7) ile Şekil (3.23) ve (3.24)'te ve ayrıca, lipoamidin temel haldeki absorpsiyonu UV'de ölçülerek Şekil (3.25)'te gösterilmiştir.

Tablo 3.6: Lipoamid'in flaş fotolizinde, absorblanan doz ile geçici absorpsiyonun değişimi^{a)}

$D_{abs} \times 10^5$ (E/L)	U_0 (mV)	ΔU (mV)	(O.D.) ^{b)}
1.21	205	5.5	0.0118
1.28	210	5.6	0.0117
1.31	207	5.0	0.0106
1.33	213	6.2	0.0127
1.43	210	6.7	0.0140
1.48	213	6.7	0.0139
1.55	211	7.4	0.0155
1.56	210	7.2	0.0152

a) $\lambda_{inc} = 347\text{nm}$, $(O.D.)_0 = 0.1$, $7.12 \times 10^{-4}\text{M Lam/CH}_2\text{Cl}_2$
b) $\lambda = 290\text{ nm}$ 'deki absorpsiyon



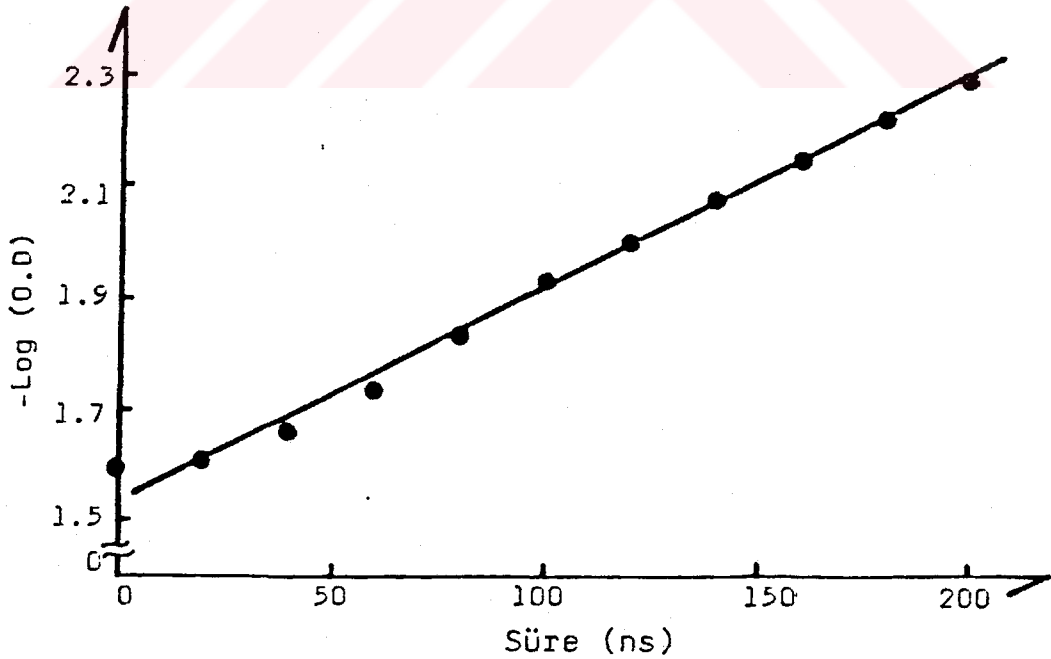
Şekil 3.22: Absorblanan doz ile geçici absorpsiyonun değişimi, $\lambda = 290\text{ nm}$, $(O.D.)_0 = 0.1$, $\lambda_{inc} = 347\text{ nm}$
 $7.12 \times 10^{-4}\text{ M Lam/CH}_2\text{Cl}_2$

Tablo 3.7; Lipoamidin, geçici absorpsiyonunun süre ile değişimi a)

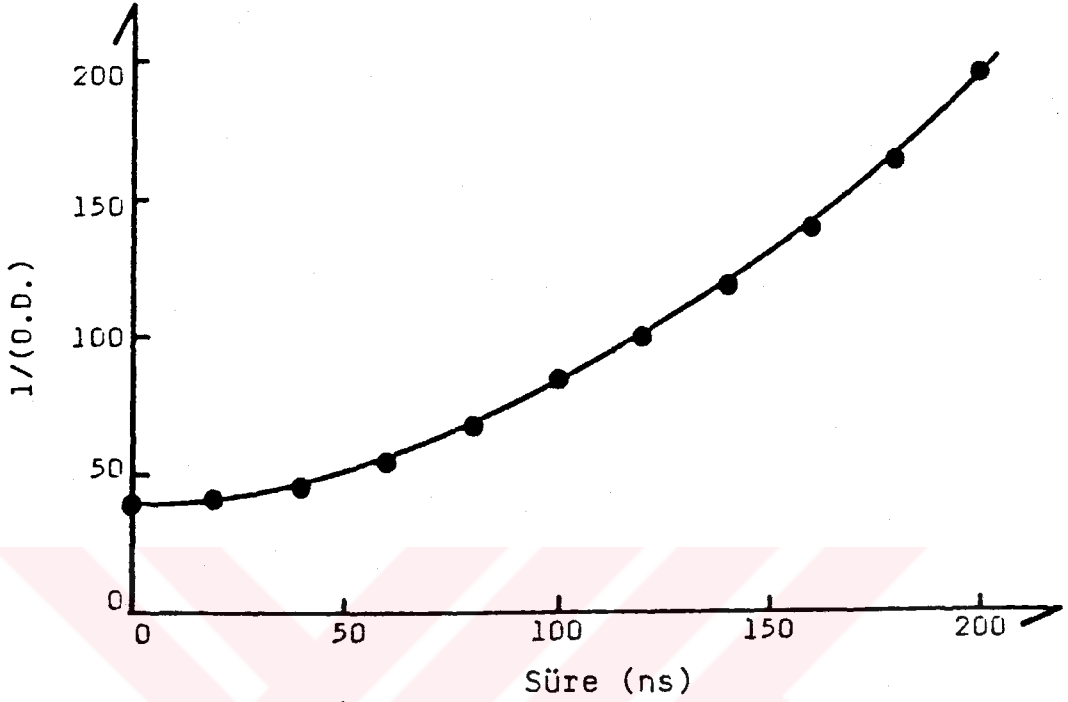
Süre t (ns)	ΔU (mV)	ΔU_c (mV) b)	(O.D.) $\times 10^4$	$-\text{Log}(O.D.)$	$\frac{1}{(O.D.)}$
0	22.9	24.14	256.4	1.591	39.0
20	22.2	23.40	248.4	1.605	40.3
40	19.6	20.66	218.5	1.661	45.8
60	16.7	17.61	185.6	1.731	53.9
80	13.4	14.13	148.3	1.829	67.4
100	10.8	11.39	119.1	1.924	84.0
120	9.2	9.70	101.2	1.995	98.8
140	7.8	8.22	85.6	2.068	116.8
160	6.6	6.96	72.4	2.140	138.1
180	5.6	5.90	61.3	2.213	163.1
200	4.7	4.96	51.5	2.288	194.2

a) $(O.D.)_0 = 0.092$, 7×10^{-4} M Lam/ CH_2Cl_2 , $D_{abs} = 1.33 \times 10^{-5}$ E/L
 $\lambda = 290$ nm, $U_0 = 421$ mV

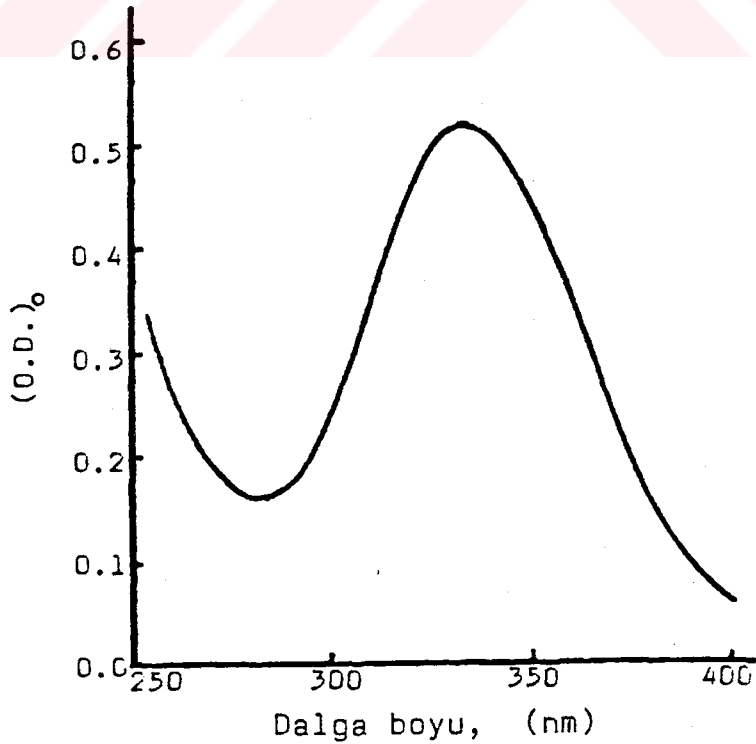
b) $(O.D.)_0 = 0.1$ ve $D_{abs} = 1.29 \times 10^{-5}$ E/L için düzeltme yapıldı



Şekil 3.23: 7×10^{-4} M Lipoamidin (CH_2Cl_2 'de) geçici absorpsiyonunun birinci mertebeden kinetiğe göre değişimi, $\lambda = 290$ nm



Şekil 3.24: 7×10^{-4} M Lipoamidin (CH_2Cl_2 'de) geçici absorpsiyonunun, ikinci mertebeden kinetiğe göre değişimi, $\lambda = 290$ nm



Şekil 3.25: 4×10^{-3} M Lipoamidin temel haldeki absorpsiyonu, çözücü; CH_2Cl_2

3.4.4.3. Stirenin flaş fotolizi

Stirenin diklor metanda, 10^{-1} - 10^{-4} M konsantrasyon aralığında, 347 nm'deki flaş fotolizinde, 290 nm ve stiril radikalinin olduğu [101] 322 nm'deki dalga boylarında hiç bir absorpsiyonun olmadığı gözlenmiştir.

3.4.4.4. Lipoamidin stiren varlığında flaş fotolizi

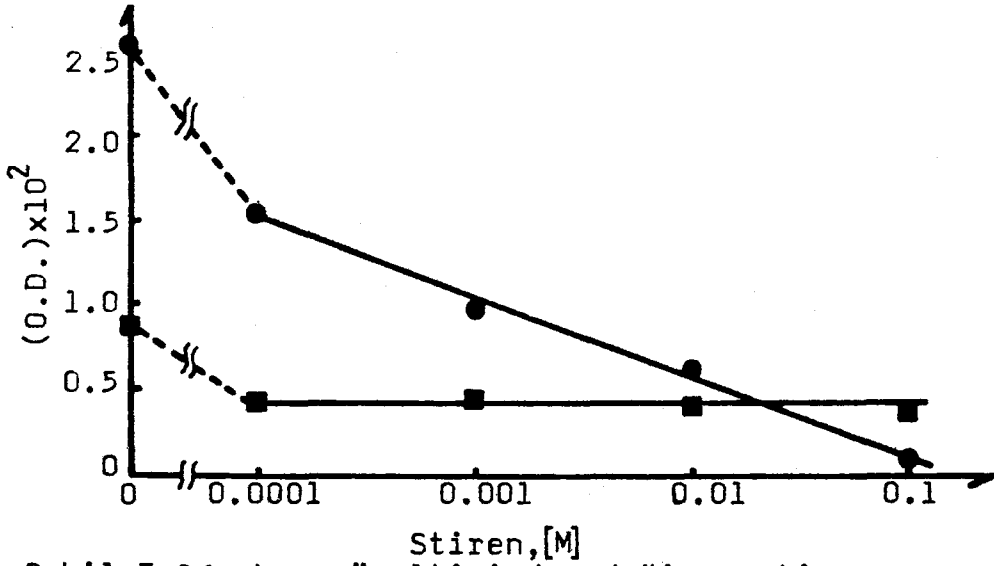
Diklor metanda 7×10^{-4} M lipoamid, değişik stiren konsantrasyonlarında flaş fotolize uğratılarak 290 ve 322 nm'de absorpsiyonları ölçüldü. Sonuçlar, Tablo (3.8) ve Şekil (3.26)'da gösterilmiştir.

Tablo 3.8: Lipoamidin, stiren varlığında flaş fotolizi a)

Stiren [M]	(O.D.) ₀	Dalga boyu (nm)	$D_{abs} \times 10^5$ (E/L)	U_0 (mV)	ΔU (mV)	ΔU_c (mV) ^{b)}	(O.D.)
10^{-1}	0.100	322	1.17	815	6.2	6.84	0.0037
10^{-2}	0.125	322	1.29	916	11.1	8.88	0.0042
10^{-3}	0.093	322	1.44	696	7.7	7.42	0.0047
10^{-4}	0.104	322	1.41	741	8.6	7.57	0.0045
-	0.092	322	1.06	322	4.7	6.59	0.0090
10^{-1}	0.100	290	1.38	168	0.4	0.37	0.0010
10^{-2}	0.125	290	1.17	600	9.8	8.64	0.0063
10^{-3}	0.093	290	1.02	667	10.6	14.41	0.0195
10^{-4}	0.104	290	1.22	514	17.8	18.10	0.0156
-	0.092	290	1.33	421	22.9	24.14	0.0256

a) $\lambda_{inc} = 347$ nm, 7×10^{-4} M Lam/CH₂Cl₂,

b) (O.D.)₀ = 1 ve $D_{abs} = 1.29 \times 10^{-5}$ E/L için düzeltme yapıldı

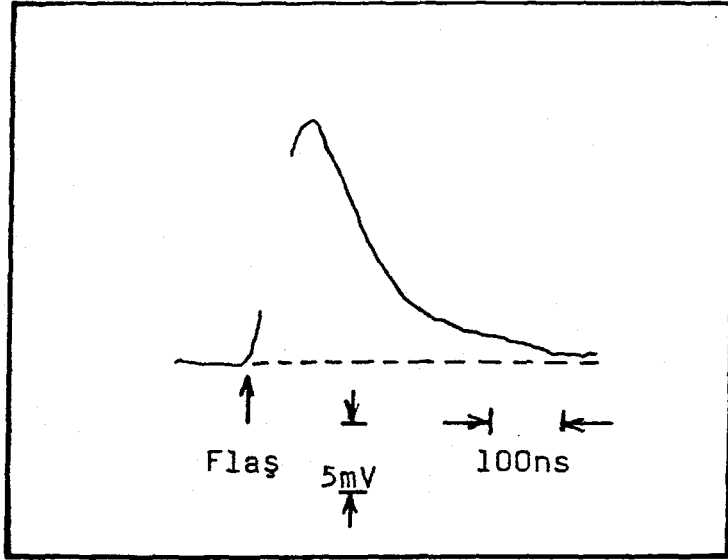


Şekil 3.26: Lam çözeltisinde, değişen stiren konsantrasyonuna karşılık geçici absorpsiyonun değişimi, ■; 322 nm, ●; 290 nm

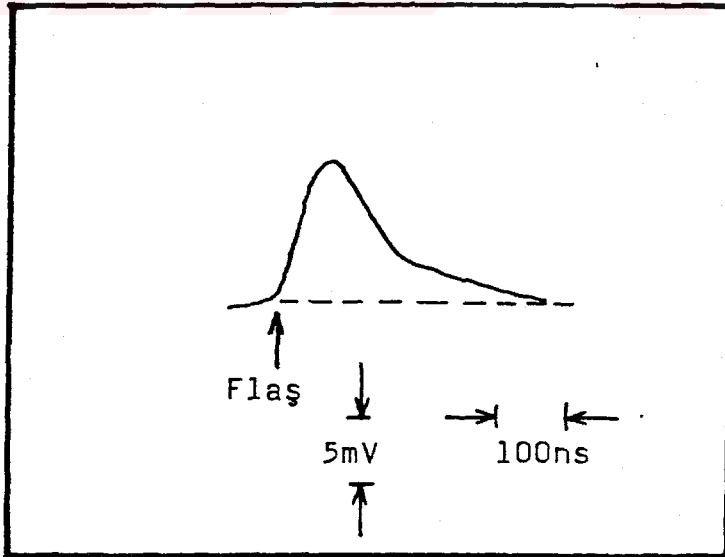
Ayrıca, 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} M stiren içeren lipamidin 290 nm'deki geçici absorpsiyonlarını gösteren osiloskop grafikleri sırasıyla Şekil (3.27), (3.28), (3.29) ve (3.30)'da gösterilmiştir. Şekil (3.27), (3.28) ve (3.29)'dan faydalanılarak geçici absorpsiyonun değişimi kinetik olarak incelenmiştir. Bu amaçla, sürenin absorpsiyon azalışına (decay) etkisi, $-\log(O.D.)$ ve $1/(O.D.)$ olarak hesaplanmıştır. 10^{-4} M stiren için sonuçlar, Tablo (3.9) ile Şekil (3.31) ve (3.32)'de; 10^{-3} M stiren için sonuçlar, Tablo (3.10) ile Şekil (3.33) ve (3.34)'te; 10^{-2} M stiren için sonuçlar, Tablo (3.11) ile Şekil (3.35) ve (3.36)'da gösterilmiştir. Herbir durumda, absorpsiyonun süre ile değişiminin birinci mertebeden kinetik gösterdiği Şekil (3.23), (3.31), (3.33) ve (3.35)'den anlaşılmaktadır.

$$\log(O.D.) = -\frac{k}{2.303} \cdot t \quad (3.4)$$

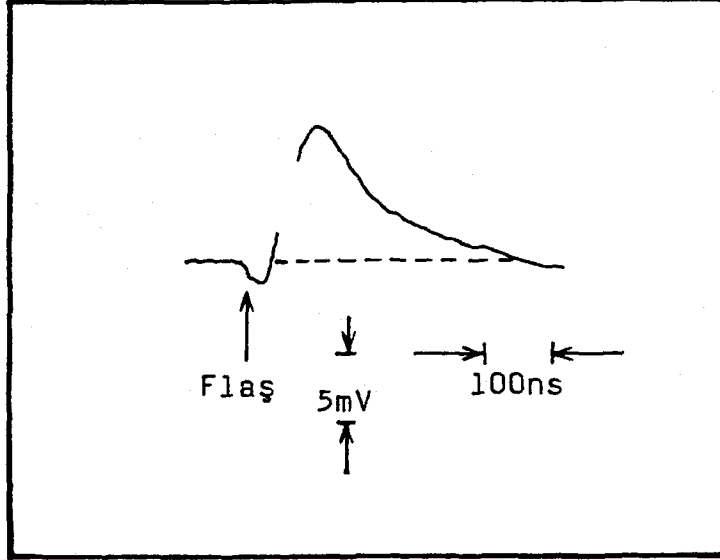
burada, k, hız sabitini, t ise süreyi göstermektedir.



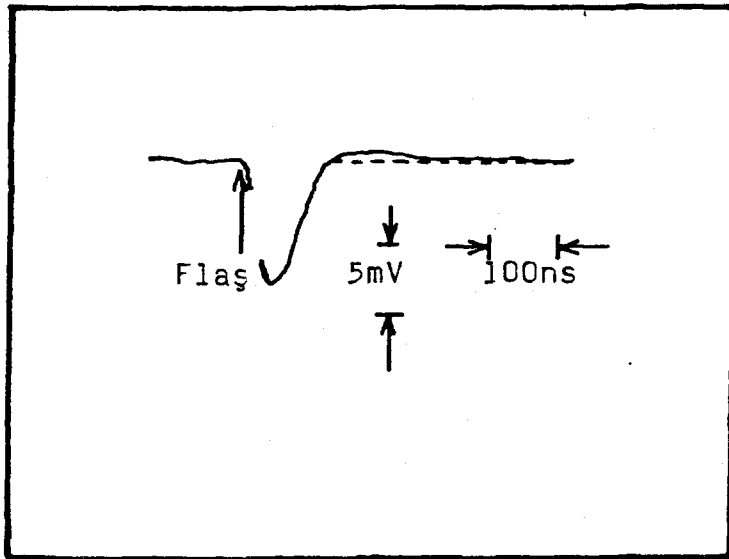
Şekil 3.27: 10^{-4} M Stiren varlığında Lipoamidin geçici absorpsiyonunu gösteren osiloskop grafiği,
 $\lambda = 290$ nm, $U_0 = 514$ mV, $(O.D.)_0 = 0.104$, 7×10^{-4} M
 Lam/CH_2Cl_2 , $D_{abs} = 1.29 \times 10^{-5}$ E/L



Şekil 3.28: 10^{-3} M Stiren varlığında, Lipoamidin geçici absorpsiyonunu gösteren osiloskop grafiği,
 $\lambda = 290$ nm, $U_0 = 667$ mV, $(O.D.)_0 = 0.093$, 7×10^{-4} M
 Lam/CH_2Cl_2 , $D_{abs} = 1.29 \times 10^{-5}$ E/L



Şekil 3.29: 10^{-2} M Stiren varlığında, Lipoamidin geçici absorpsiyonunu gösteren osiloskop grafiği,
 $\lambda = 290$ nm, $U_o = 600$ mV, $(O.D.)_o = 0.125$, 7×10^{-4} M
 Lam/CH_2Cl_2 , $D_{abs} = 1.29 \times 10^{-5}$ E/L



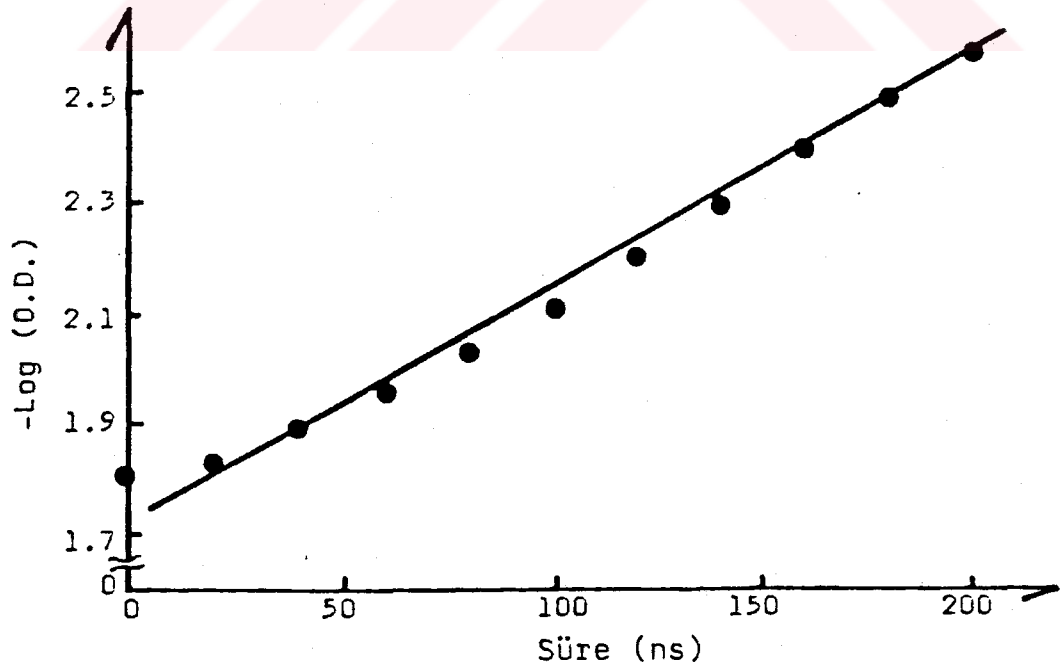
Şekil 3.30: 10^{-1} M Stiren varlığında, Lipoamidin geçici absorpsiyonunu gösteren osiloskop grafiği,
 $\lambda = 290$ nm, $U_o = 168$ mV, $(O.D.)_o = 0.1$, 7×10^{-4} M
 Lam/CH_2Cl_2 , $D_{abs} = 1.29 \times 10^{-5}$ E/L

Tablo 3.9: 10^{-4} M Stiren varlığında Lipoamidin geçici absorpsiyonunun süre ile değişimi^{a)}

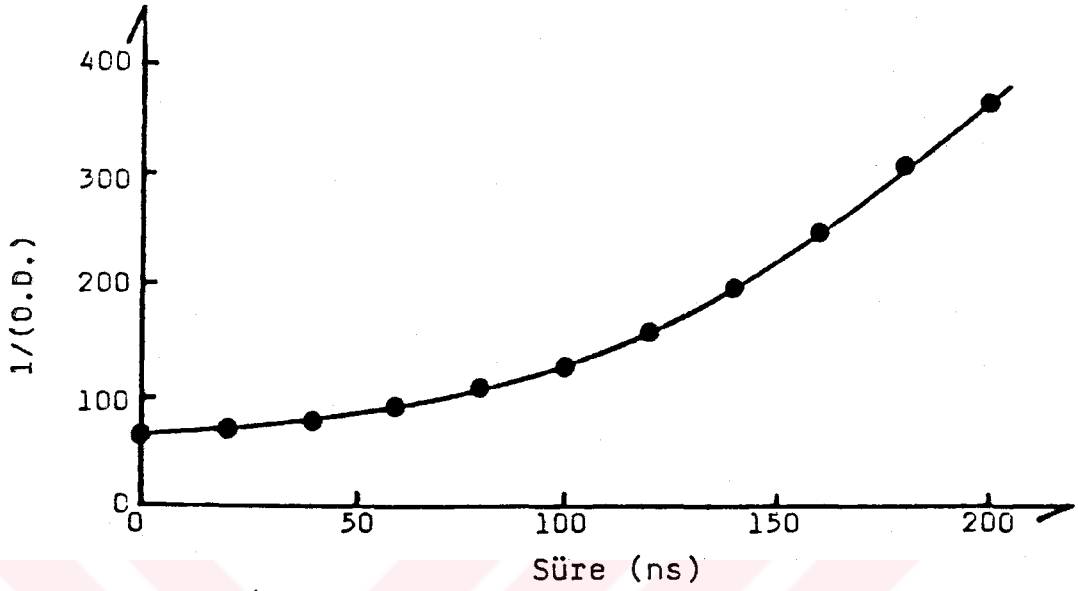
Süre t (ns)	ΔU (mV)	ΔU_c ^{b)} (mV)	(O.D.) $\times 10^4$	-Log(O.D.)	$\frac{1}{(O.D.)}$
0	17.8	18.10	155.7	1.808	64.2
20	17.0	17.28	148.5	1.828	67.3
40	14.8	15.05	129.1	1.889	77.4
60	12.8	13.01	111.3	1.954	89.8
80	10.9	11.08	94.6	2.024	105.7
100	9.1	9.25	78.9	2.103	126.7
120	7.4	7.52	64.0	2.194	156.3
140	5.9	6.00	51.0	2.292	196.1
160	4.7	4.78	40.6	2.391	246.3
180	3.8	3.86	32.7	2.485	305.8
200	3.2	3.25	27.5	2.561	363.6

a) $(O.D.)_0 = 0.104$, 7×10^{-4} M Lam/ CH_2Cl_2 , $D_{abs} = 1.22 \times 10^{-5}$ E/L
 $\lambda = 290$ nm, $U_0 = 514$ mV

b) $(O.D.)_0 = 0.1$ ve $D_{abs} = 1.29 \times 10^{-5}$ E/L için düzeltme yapıldı



Şekil 3.31: 10^{-4} M Stiren varlığında Lipoamidin geçici absorpsiyonunun, birinci mertebeden kinetiğe göre değişimi, $\lambda = 290$ nm, 7×10^{-4} M (Lam/ CH_2Cl_2)



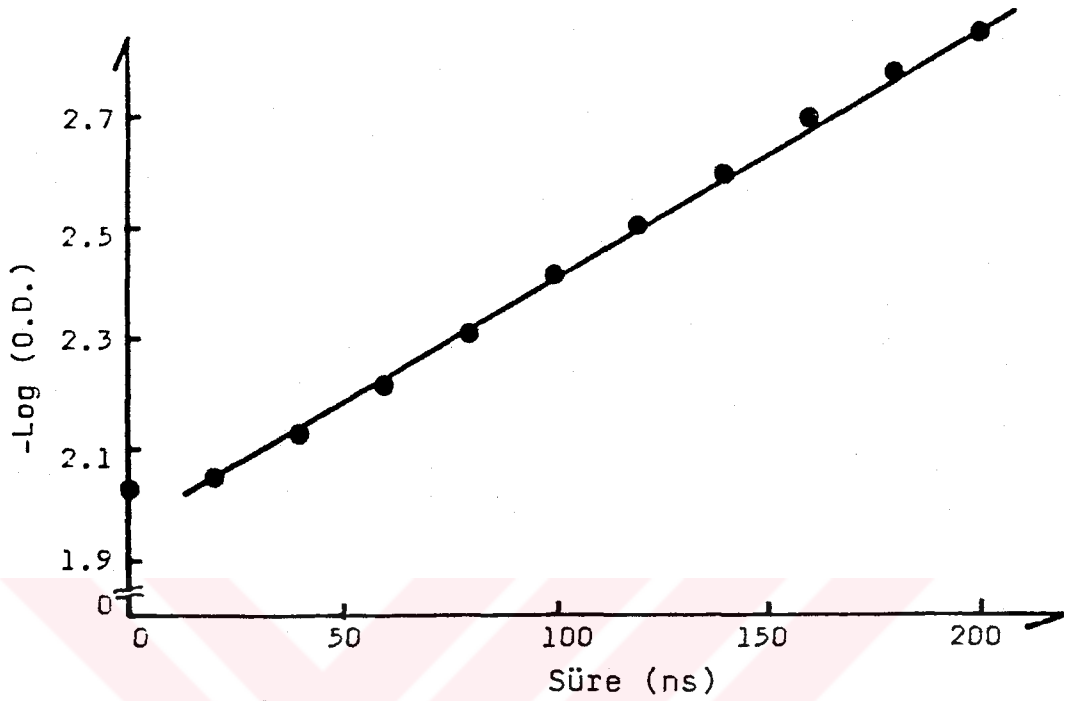
Şekil 3.32: 10^{-4} M Stiren varlığında Lipoamidin geçici absorpsiyonunun, ikinci mertebeden kinetiğe göre değişimi, $\lambda = 290$ nm, 7×10^{-4} M (Lam/ CH_2Cl_2)

Tablo 3.10: 10^{-3} M Stiren varlığında Lipoamidin geçici absorpsiyonunun süre ile değişimi^{a)}

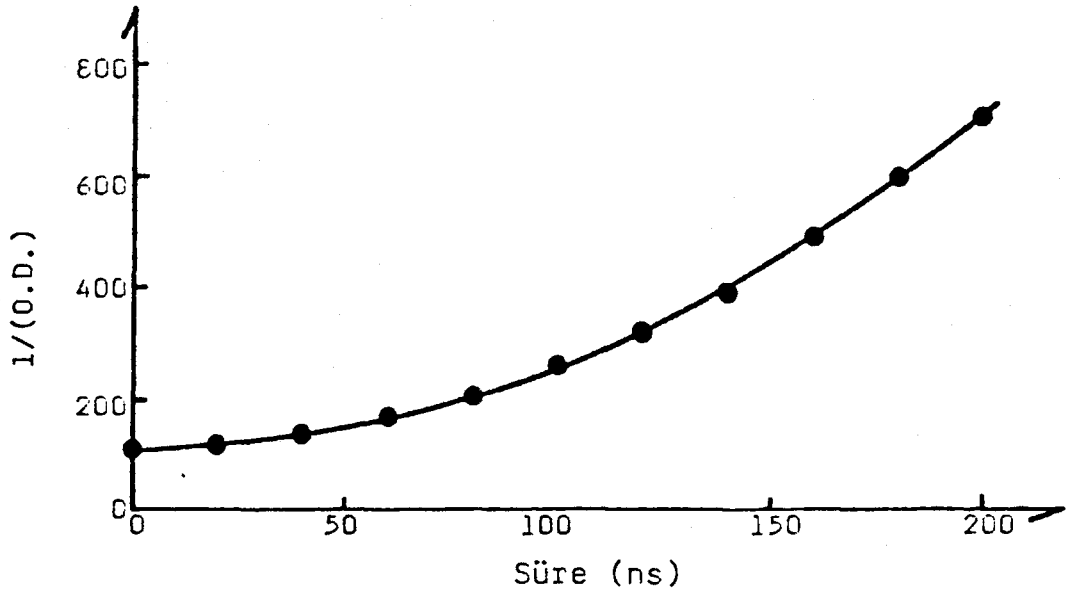
Süre t (ns)	ΔU (mV)	ΔU_c (mV) ^{b)}	(O.D.) $\times 10^4$	$-\text{Log}(O.D.)$	$\frac{1}{(O.D.)}$
0	10.6	14.41	94.9	2.023	105.4
20	10.0	13.60	89.5	2.048	111.7
40	8.4	11.42	75.0	2.125	133.3
60	6.9	9.38	61.5	2.211	162.6
80	5.6	7.62	49.9	2.302	200.4
100	4.4	5.98	39.1	2.408	255.8
120	3.6	4.90	32.0	2.495	312.5
140	2.9	3.94	25.7	2.590	389.1
160	2.3	3.13	20.4	2.690	490.2
180	1.9	2.58	16.8	2.775	595.2
200	1.6	2.18	14.2	2.848	704.2

a) $(O.D.)_0 = 0.093$, 7×10^{-4} M/lam(CH_2Cl_2), $D_{\text{abs}} = 1.02 \times 10^{-5}$ E/L
 $\lambda = 290$ nm, $U_0 = 667$ mV

b) $(O.D.)_0 = 0.1$ ve $D_{\text{abs}} = 1.29 \times 10^{-5}$ E/L için düzeltme yapıldı



Şekil 3.33: 10^{-3} M Stiren varlığında Lipoamidin geçici absorpsiyonunun, birinci mertebeden kinetiğe göre değişimi, $\lambda = 290$ nm, 7×10^{-4} M (Lam/ CH_2Cl_2)



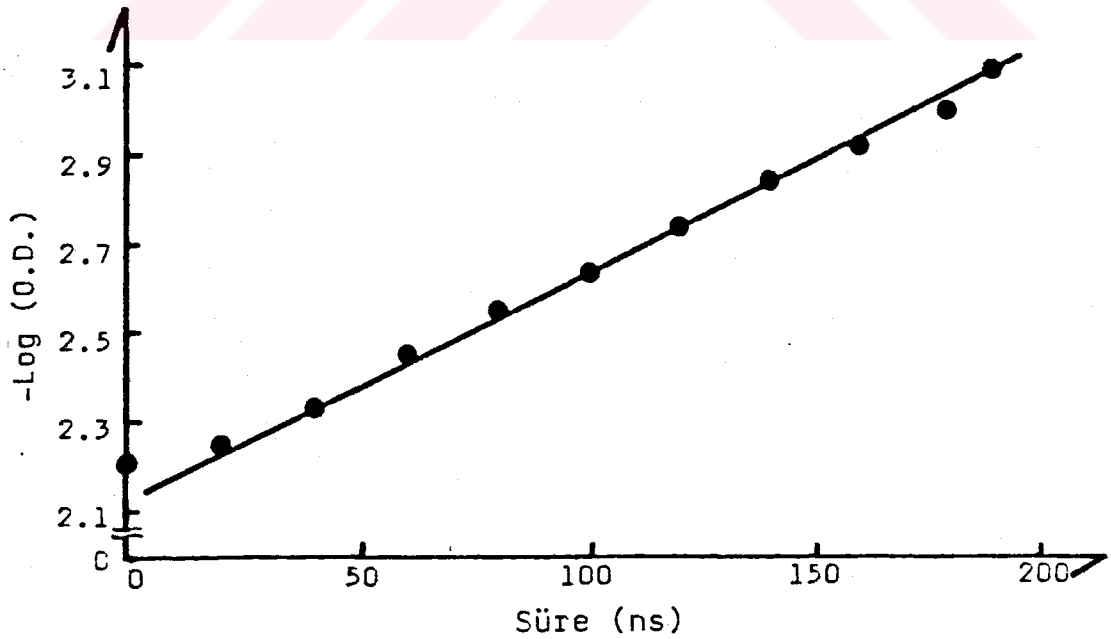
Şekil 3.34: 10^{-3} M Stiren varlığında Lipoamidin geçici absorpsiyonunun, ikinci mertebeden kinetiğe göre değişimi, $\lambda = 290$ nm, 7×10^{-4} M (Lam/ CH_2Cl_2)

Tablo 3.11: 10^{-2} M Stiren varlığında Lipoamidin geçici absorpsiyonunun süre ile değişimi^{a)}

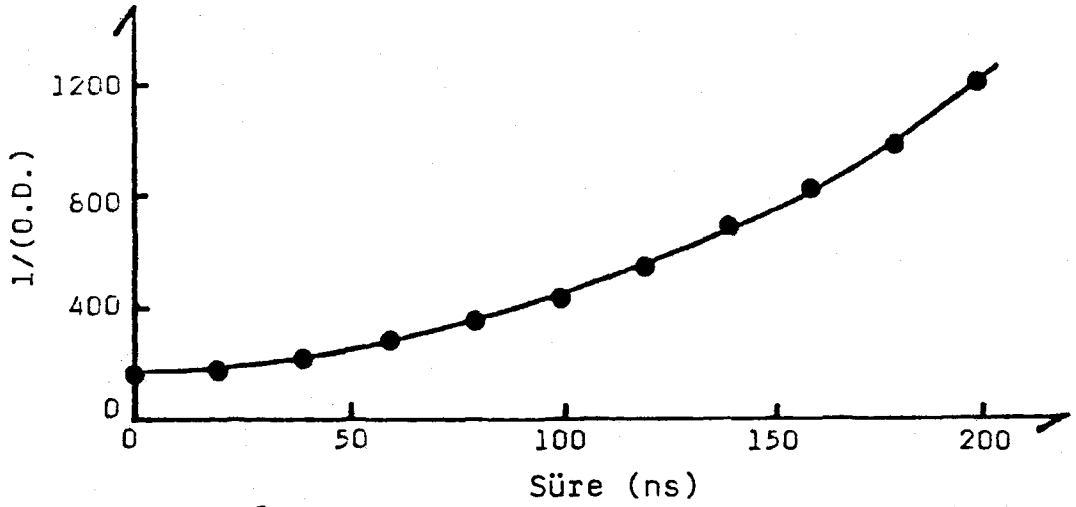
Süre t (ns)	ΔU (mV)	ΔU_c ^{b)} (mV)	(O.D.) $\times 10^4$	-Log(O.D.)	$\frac{1}{(O.D.)}$
0	9.8	8.64	63.0	2.201	158.7
20	8.9	7.85	57.2	2.243	174.8
40	7.4	6.53	47.5	2.323	210.5
60	5.6	4.94	35.9	2.445	278.6
80	4.5	3.97	28.8	2.541	347.2
100	3.7	3.26	23.7	2.625	421.9
120	2.9	2.56	18.7	2.728	534.8
140	2.3	2.03	14.7	2.833	680.3
160	1.9	1.68	12.2	2.914	819.7
180	1.6	1.41	10.2	2.991	980.4
200	1.3	1.15	8.3	3.081	1204.8

a) $(O.D.)_0 = 0.125$, 7×10^{-4} M Lam/ CH_2Cl_2 , $D_{abs} = 1.17 \times 10^{-5}$ E/L
 $\lambda = 290$ nm, $U_0 = 600$ mV

b) $(O.D.)_0 = 0.1$ ve $D_{abs} = 1.29 \times 10^{-5}$ E/L için düzeltme yapıldı



Şekil 3.35: 10^{-2} M Stiren varlığında Lipoamidin geçici absorpsiyonunun, birinci mertebeden kinetiğe göre değişimi, $\lambda = 290$ nm, 7×10^{-4} M (Lam/ CH_2Cl_2)

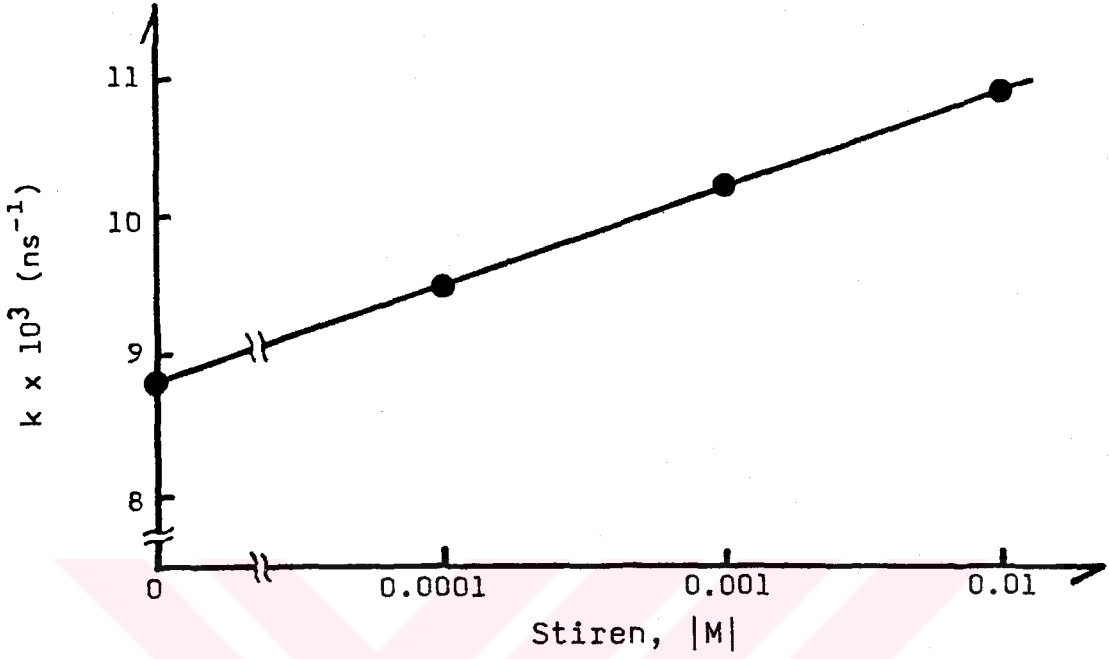


Şekil 3.36: 10^{-2} M Stiren varlığında Lipoamidin geçici absorpsiyonunun, ikinci mertebeden kinetiğe göre değişimi, $\lambda = 290$ nm, 7×10^{-4} M (Lam/ CH_2Cl_2)

Bu şekillerden ve birinci (3.4) faydalanılarak, hız sabitleri (k) hesaplanmış ve sonuçlar Tablo (3.12) ile Şekil (3.37)'de gösterilmiştir.

Tablo 3.12: Farklı stiren konsantrasyonlarında, Lipoamidin geçici absorpsiyonunun azalışının (decay) hız sabitleri

Stiren, [M]	$k \times 10^3 (\text{ns}^{-1})$
-	8.8
0.0001	9.5
0.001	10.2
0.01	10.9

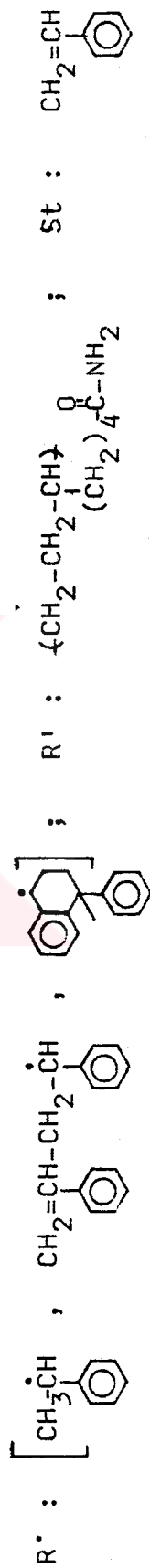
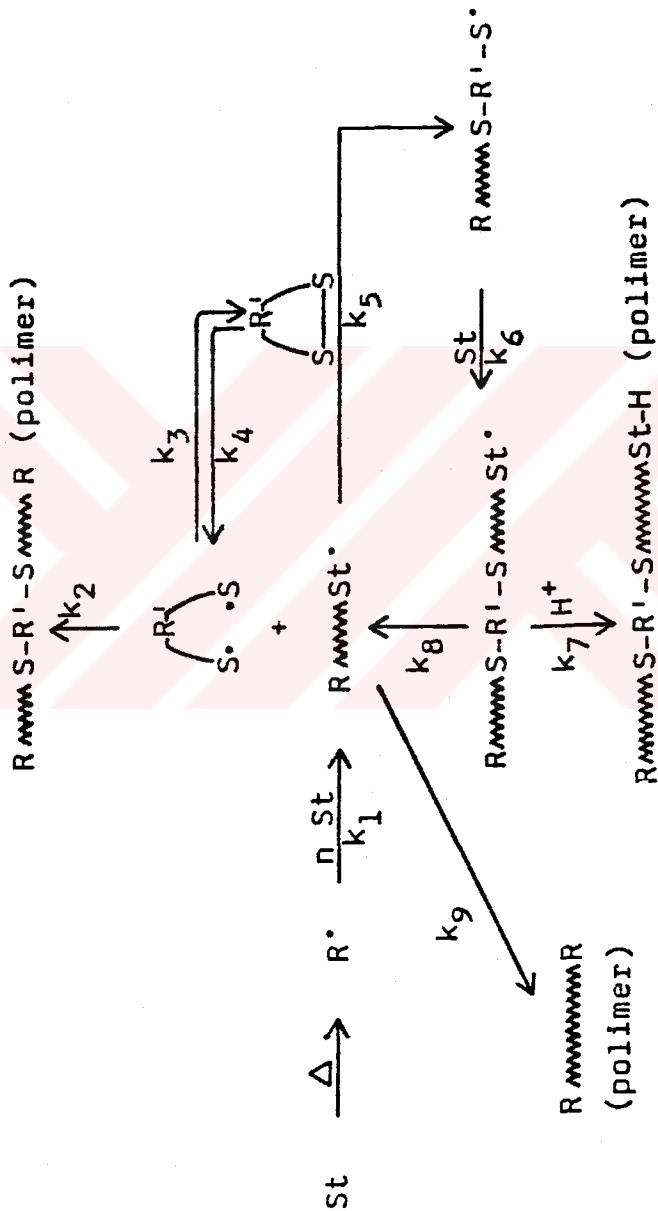


Şekil 3.37: Farklı Stiren konsantrasyonlarında, herbir durumdaki geçici absorpsiyonların azalışlarının hız sabitlerinin değişimi.

BÖLÜM 4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Lipoamid varlığında değişik koşullarda stiren polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bölüm 3.4.1'de verilen sonuçlara göre, lipoamid molekülünün, polistiren moleküllerinin arasına girdiği gözlenmiştir. Bu bölümdeki sonuçlar, optimum koşulların belirlenmesi ve ayrıntılı çalışmalara yön vermesi açısından gerçekleştirilmiştir. Örneğin, verimin en yüksek olduğu polimerizasyon sıcaklığının belirlenmesi için bir seri deney yapılmış ve Şekil (3.1)'den görüldüğü gibi 120 °C sıcaklığın, polimer verimi açısından en uygun sıcaklık olduğu bulunmuştur. Aynı şekilde, sıcaklığın, polimer içindeki Lipoamid miktarına ve molekül ağırlığına (M_n) etkisi incelenmiş ve Şekil (3.2) ile (3.3)'ten görüleceği gibi, sıcaklığın artışı ile polimerdeki lipoamid miktarında ve molekül ağırlığında azalma gözlenmiştir. Bu davranış, artan sıcaklıkla, polimerizasyon hızının, lipoamidin parçalanma hızından daha yüksek oluşuna bağlanabilir. Bu arada, polimerdeki lipoamid miktarının belirlenmesinde, elementer analiz ve NMR yöntemleriyle elde edilen sonuçların birbirini desteklediği görülmüş ve örnek olmak üzere, bazı polimerlerden elde edilen sonuçlar Tablo (3.1) de gösterilmiştir. Bu sonuçlara dayanılarak çalışma boyunca polimerdeki lipoamid miktarının belirlenmesinde sadece elementer analiz sonuçlarının verilmesi yeterli görülmüştür. % 15 Lam (mol) varlığında gerçekleştirilen stiren polimerizasyonunun, aynı koşullarda ve % 2 (mol) DTBP ile başlatılmış polimerizasyona kıyasla daha yüksek verim ve polimer içinde daha düşük lipoamid miktarı gösterdiği Şekil (3.6) ve (3.7)'den görülmektedir. Toplam Stiren ve lipoamid konsantrasyon artışının, hem verime hem de polimerdeki lipoamid oranını lineer olarak arttırdığı Şekil (3.4) ve (3.5)'te görülmektedir. Polimerizasyon süresi arttırılarak, değişik lipoamid miktarlarında

Tablo 4.1: Lipoamid varlığında stirenin ısısal polimerizasyonunun şematik gösterimi



gerçekleştirilen polimerizasyonlarda da benzer davranış gözlenmiştir. Başlangıçtaki lipoamid miktarı arttırıldıkça, % verim kısa sürelerde lipoamid olmayan polimerizasyon ile uygun davranış göstermiş, daha uzun sürelerde bir plato değerine ulaşmış ve sonuçta artan lipoamid miktarı ile azalma göstermiştir, Şekil (3.9). Lipoamid olmayan polimerlere kıyasla, % 2.5'tan küçük lipoamid varlığı, molekül ağırlığını (\bar{M}_n) arttırıcı yönde etkilerken, % 5'ten büyük lipoamid varlığı azaltıcı yönde etkilemektedir, Şekil (3.12). Ayrıca, her koşulda süre arttıkça molekül ağırlığı önce artmış ve bir maksimumdan sonra azalma göstermiştir, Şekil (3.10). Molekül ağırlığının, düşük lipoamid ile başlatılmış polimerlerde, hiç lipoamid olmayana kıyasla fazla oluşu, ısısal başlatılmış polistiril radikallerinin ditiil radikali yardımı ile birleşmesi sonucudur, (Tablo 4.1, k_2). Bu etkinin yüksek lipoamid ile başlatılmış polimerlerde ters yönde olması, çoğalan polimerik radikallerin daha fazla stiren monomeri katılmadan lipoamid molekülü katılması ve polimerik kükürt radikali oluşması şeklinde açıklanabilir, (Tablo 4.1, k_5). Uzun sürelerdeki molekül ağırlığının azalışı ise polimer içindeki lipoamid yapısının homolitik bölünme sonucu ayrılması ve oluşan polimerik radikallerin birbiriyle gelişigüzel veya monomerik yapılarla reaksiyona girmesi olarak değerlendirilebilir. Nitekim, Otsu ve arkadaşları [20] tarafından geliştirilen yaşayan polimerler ve bu yolla elde edilen blok kopolimer sentezi, polimerizasyon sırasında karbon-kükürt bağlarının homolitik bölünme esasına dayanmaktadır. Homolitik parçalanma sonucu açığa çıkan ditiil radikali (Tablo 4.1, k_8), birleşme ile başlangıçtaki lipoamide dönüşüp (Tablo 4.1, k_7) daha sonra da sistemde tekrar kullanılabilir. Yani, ısısal bölünme ile yeni oluşmuş makro radikallere katılabilir (Tablo 4.1, k_5). Bu da ilerleyen polimerizasyon sürelerinde molekül ağırlığının düşüşüne neden olabilir. Ayrıca, önerilen bu mekanizma, lipoamid başlangıç miktarıyla değişen molekül ağırlığı (\bar{M}_n) ile de, Şekil (3.8) ve (3.12), desteklenmektedir. Diğer ilginç bir gözlem ise, lipoamidin miktarıyla değişen verimin gösterdiği davranıştır. Düşük lipoamid

konsantrasyonlarında, lipoamidin bir başlatıcı gibi de davrandığı, Şekil (3.6) ve (3.11)'de görülmektedir. Bu tür davranış, disülfid yapısındaki moleküllerin karakteristik bir özelliğidir [19]. Fotokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polimer veriminin, ısısal yolla elde edilene kıyasla daha düşük ve polimerdeki lipoamid miktarının daha fazla olduğu görülmektedir, Tablo (3.1). Buradan da, fotokimyasal polimerizasyonda lipoamidin zincir transferinin çok küçük olduğu, yani bir komonomer gibi davrandığı sonucu çıkarılabilir. Bu değerlendirmelere göre, lipoamidin düşük konsantrasyon (< % 2.5 mol) ve kısa polimerizasyon sürelerinde (< 46 saat) bir başlatıcı ve diğer koşullarda, çoğaltılan polimerik radikalleri kısmen sonlandırıcı, yani geciktirici olarak davrandığı söylenebilir.

Lazer flaş fotoliz çalışmalarından mekanizmayı destekleyici sonuçlar elde edilmiştir. Bu amaçla, lipoamidin temel haldeki absorpsiyonunda (Şekil 3.25) gözlenen ($\lambda_{\max}=330$ nm) fotokimyasal aktivitesinden yararlanılarak, 347 nm'de Ruby lazer ile flaş fotolizi çalışılmıştır. Öncelikle, lazerden çıkan ışık şiddetlerinin (I_{1nc}) birbiriyle lineer olup olmadığının anlaşılması için aktinometri çalışılmış ve çalışma aralığında ışık şiddetinin, monitör doz ile lineer olduğu gözlenmiştir, (Şekil 3.19).

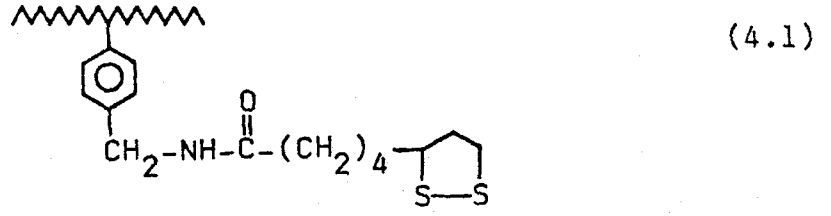
Şekil (3.21)'de görüldüğü gibi, diklor metanda hazırlanmış 7×10^{-4} M lipoamid, flaş fotolize uğratıldığında bir tanecik oluştuğu ve yaklaşık 300 ns gibi çok kısa sürede yok olduğu gözlenmiştir. Bu taneciğin değişik dalga boylarındaki geçici absorpsiyonu çizildiğinde, maksimum absorpsiyonun 290 nm'de olduğu bir eğri elde edilmiştir, (Şekil 3.20). Bu dalga boylarında, tiil ve ditiil radikallerinin oluştuğu bilinmektedir [102,103]. Bu yüzden oluşan taneciğin, lipoamidin kükürt - kükürt bağının homolitik olarak bölünmesinden oluşan ditiil radikalleri olduğu kanıtlanmıştır, (Tablo 4.1, k_4). Radikalın kısa ömürlü oluşu bu radikalın reaktivitesi hakkında bir bilgi verebilir. Ayrıca, bu radikalın konsantrasyonunun (absorpsiyonunun)

absorplanan doz (D_{abs}) miktarı ile lineer olarak arttığı Şekil (3.22)'de görülmektedir. Şekil (3.21)'den faydalanılarak, radikalın yok oluş kinetiği ayrıntılı olarak incelenmiş, Tablo (3.5), Şekil (3.23) ve (3.24), ve birinci mertebeden kinetiğe uygun olduğu görülmüştür. Bu, çözücünün herhangi bir etkisi olmadığını gösterdiğinden, doğal olarak beklenen bir sonuçtur.

Stiren varlığında, lipoamidin flaş fotolizi incelendiğinde, 290 nm'de ölçülen ditiil radikal absorpsiyonunun artan stiren konsantrasyonu ile lineer olarak azalışı, Şekil (3.26), stirenin ditiil radikallerinin yok oluşuna bir etkisi olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, her bir durumda ditiil radikallerinin yok oluş hız sabitlerinin, artan stiren konsantrasyonu ile lineer olarak artması, Şekil (3.37), ile de desteklenmektedir. Yani, ditiil radikalleri stiren ile reaksiyona girmektedir. Ditiil radikallerinin absorpsiyonunun, artan stiren konsantrasyonu ile azalışı, stirenin molar absorpsiyon katsayısının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim, stiril radikallerinin olduğu 322 nm'de yapılan ölçümler, artan stiren konsantrasyonu ile absorpsiyon miktarında gözle görülebilir bir değişim gözlenmemiştir. Stirenin, ditiil radikalleri ile reaksiyona girmesi, lipoamid moleküllerinin başlatıcı olarak davranışını destekleyen bir sonuçtur.

Bütün bu değerlendirmelere göre, sonuç olarak, lipoamidin kendi kendine polimerizasyona uğramayıp stiren ile kopolimerizasyona uğradığından dolayı monomer değil de komonomer gibi davrandığı, ayrıca, yaklaşık % 2.5 (mol)'den düşük konsantrasyon ve 46 saatten kısa polimerizasyon sürelerinde başlatıcı ve diğer koşullarda bir geciktirici olarak davrandığı söylenebilir.

Açıl transfer katalizatörü olarak sentez edilen polimerde, lipoamid molekülleri amid grubu ile polimere bağlı olup (4.1) lipoamidteki halkalı disülfid grubu ($\overline{S-S}$) mevcuttur.



Diğer yandan, bu çalışmada elde edilen, lipoamid molekülleri içeren polistirenin yapısında ise, amid grupları serbest olacak şekilde polimer zincirine bağlıdır. Bu çalışmada elde edilen lipoamid içeren polistirenin formülü, şematik olarak aşağıda gösterilmiştir (4.2)



KAYNAKLAR

- [1] GHOSH, P., Participitation of Sulfur Compounds in vinyl and related polymerization, J.Poly.Sci., Makromol.Rewiews, 5, 195-227 (1971)
- [2] REYNOLDS, W.B., COTTEN, E.W., Ind.Eng.Chem., 42, 19 (1950)
- [3] RICHARDS, L.M., U.S.Patent, 2, 460, 105 (1949)
- [4] OTSU, T., Organic Polysulfides as polymerization Initiators, J.Poly.Sci., 21, 559, 561 (1956); Vinyl Polymerization. XIX. The Preparation of Block and Graft Copolymers Using Some Sulfur Compounds, J.Poly.Sci., 26, 236-239 (1957)
- [5] OTSU, T., NAYATANI, K., MUTO, I., IMAI, M., Vinyl Polymerization. XXVII. Organic Polysulfides as Polymerization Initiators, Makromol.Chem., 27, 142-148 (1958)
- [6] OTSU, T., NAYATANI, K., Vinyl Polymerization. XXVIII. The Polymerization of Styrene Initiated by Tetralkly Thiuram Disulfides, Makromol.Chem., 27, 149-156 (1958)
- [7] KHARASCH, M.S., NUDENBERG, W., MELTZER, T.H., J.Org. Chem., 18, 1233 (1953)
- [8] KOBAYASHI, N., FUJISAVA, T., Sulfur-Containing Polymers I. Polycondensation of Chlorocarbonyl Sulfenyl Chloride with Diamines, Macromolecules, 5, 106-107 (1972); Sulfur-Containing Polymers. II. Preparation and Properties of Polycarbamoyl Sulfenamides, J.Poly.Sci., Poly.Chem.Ed., 10, 1233-1242 (1972)
- [9] KOBAYASHI, N., OSAWA, A., FUSISAWA, T., Sulfur-Containing Polymers. VIII. Preparation and Properties of Poly (Carbamoyl Disulfides), J.Poly.Sci.Poly.Chem.Ed., 11, 553-560 (1973); Sulfur-Containing Polymers. X. Aromatic Poly (Sulfenyl Thiocarbonates), J.Poly.Sci.Poly.Chem.Ed., 11, 2099-2104 (1973)
- [10] KOCH, P.H., Absorption Spectra and Structure of Organic Sulfur Compounds. Part III. Vulcanisation Accelerators and Related Compounds, J.Chem.Soc., 401-405 (1949)

- [11] RUSSEL, K.E., TOBOLSKY, A.V., Diradicals in Solution: Role in Polymerization, J.Am.Chem.Soc., 76, 395-399 (1954)
- [12] WALLING, C., Free Radicals in Solutions, John Wiley & Sons, N.Y., (1951)
- [13] BALL, J.S., In Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.13, Interscience Publisher, N.Y. (1954)
- [14] PARKER, A.J., KHARASCH, N., The Scission of the Sulfur-Sulfur Bond, Chem.Reviews, 59, 583-628 (1959)
- [15] RYLE, A.P., SANGER, F., Biochem.J., 60, 535-538 (1955)
- [16] DU VIGNEAUD, V.C., et all, The Synthesis of an Octapeptide Amide with the Hormonal Activity of Oxytocin, 75, 4879-4880 (1953)
- [17] HOSPELHORN, V.D., CROSS, B., JENSEN, E.V., Sulphydryl-Dependent Aggregation Accompanying the Denaturation of Bovine Plasma Albumin by Urea^{1,2}, J.Am.Chem.Soc., 76, 2827-2829 (1954)
- [18] REED, L.J., "Lipoic Acid" in Organic Sulfur Compounds, V.I. Pergamon Press, London, 443-452 (1959)
- [19] FERINGTON, T.E., TOBOLSKY, A.V., Organic Disulfides as Initiators of Polymerization. Tetramethyl Thiuram Disulfides, J.Am.Chem.Soc., 77, 4510-4512 (1955); Organic Disulfides as Initiators of Polymerization. Part II, J.Am.Chem.Soc. 80, 3215-3222 (1958)
- [20] OTSU, T., YOSHIDA, M., Efficient Synthesis of Two or Multi Component Block Copolymers Through Living Radical Polymerization with Polymeric Iniferters, Poly.Bull., 7, 197-203 (1982); Role of Initiator-Transfer Agent-Terminator (Iniferter) in Radical Polymerizations: Polymer Design by Organic Disulfides as Iniferters, Makromol.Chem.Rapid Commun., 3, 127-132 (1982); OTSU, T., KURIYAMA, A., Polymer Design by Iniferter Technique in Radical Polymerization: Synthesis of AB and ABA Block Copolymers Containing Random and Alternating Copolymer Sequences, Poly.J., 17, 97-104 (1985); OTSU, T., YOSHIDA, M., KURIYAMA, A., Living by Using Organic Sulfides as Photo Iniferters, Poly.Bull., 7, 45-50 (1982)
- [21] TOBOLSKY, A.V., BAYSAL, B., The reaction between styrene and ring disulfides: Copolymerization effected by the chain transfer, J.Am.Chem.Soc., 75, 1757 (1953)

- [22] STOCKMAYER, W.H., HOWARD, R.O., CLARKE, J.T., Copolymerization of vinyl acetate with a cyclic disulfide, J.Am.Chem.Soc., 75, 1756 (1953)
- [23] DAVIS, F.O., Macromol.Synth., 4, 69 (1972)
- [24] BERNSTEIN, P., BUBENKO, G.F., U.S.Patent, 3278489, 3 (1966)
- [25] HALLENSLEBEN, M.L., Anionische copolymerization cyclischer disulfide mit 2-nitropropen, Makromol.Chem., 175, 3315 - 3317 (1974)
- [26] NAMBU, Y., ACAR, M.H., SUZUKI, T., ENDO, T., Thermal and photoinitiated copolymerization of the cyclic Disulfide Lipoamide with styrene, Macromol.Chem. 189, 495-500 (1988)
- [27] BARLTROP, J.A., HAYES, P.M., CALVIN, M., The chemistry of 1,2-dithiolane (trimethylene disulfide) as a model for primary quantum conversion act in photosynthesis, J.Am.Chem. Soc., 76, 4348 - 4367 (1954)
- [28] WHITNEY, R.B., CALVIN, M., Chemical and photochemical studies on 6,8-thioctic acid and 1,2-dithiolane (trimethylene disulfide), J.Chem.Physics, 23, 1750 - 1756 (1955)
- [29] DAVIS, F.O., U.S.Pat., 2, 657, 198 (1953)
- [30] DAVIS, F.O., FETTERS, E.M., The preparation and polymerization of monomeric cyclic disulfides, J.Am.Chem.Soc., 70, 2611 (1948)
- [31] DAINTON, F.S., DAVIES, J.A., MANNING, P.P., ZAHIR, S.A., Polymerization of 1-oxa-4,5-dithia cycloheptane, Trans. Faraday Soc., 53, 813-820 (1957)
- [32] NAMBU, Y., ENDO, T., OKAWARA, M., Synthesis of polymer containing lipoic acid as a polymeric reagent for acyl transfer, J.Poly.Sci.Poly.Chem.Ed., 18, 2793-2802 (1980); Neighboring effect of thiol group in acyl transfer reaction on a polymer with a lipoic acid structure, J.Poly.Sci.Poly.Chem.Ed., 19, 1937-1943 (1981)
- [33] NAMBU, Y., ACAR, M.H., ENDO, T., Copolymerization of lipoamide with styrene without catalyst, Poly.Prep.Jpn., 35, (2), 178 (1986)
- [34] CAROTHERS, W.H., An Introduction to the General Theory of Condensation Polymers, J.Am.Chem.Soc., 51, 2548-2552 (1929)

- [35] BILLMEYER, F.W., Textbook of Polymer Science, Wiley, III ed., N.Y., s. 256 (1971)
- [36] BILLMEYER, F.W., Textbook of Polymer Science, Wiley, I ed., N.Y. (1962)
- [37] COWIE, J.M., Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Int.Textbook Co. (1973)
- [38] Kaynak [35], s. 51
- [39] NOYES, R.M., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, V.2, Wiley, N.Y., s. 796 (1965)
- [40] AKAR, A., Polimer Kimyasına Giriş, İ.T.Ü.K.F. Matbaası, İst. (1982)
- [41] BEVINGTON, J.C., MELVILLE, H.W., TAYLOR, R.P., Termination reaction in radical polymerizations. Polymerizations of methyl methacrylate and styrene, J.Poly.Sci., 12, 449-455 (1954); Termination reaction in radical polymerizations of styrene at 60°C and Me Methacrylate at 0 and 60°C; and the copolymerization of these monomers, J.Poly.Sci., 14, 463-471 (1954)
- [42] MARVEL, C.S., WOOLFORD, R.G., Pb tetraethyl as initiator for polymerization reactions, J.Am.Chem.Soc., 80, 830-834 (1958)
- [43] KHARASCH, M.S., SCHWARTZ, D., NUDENBERG, W., Dimerization of Free Radicals produced of olefins, J.Org. Chem., 18, 337-344 (1953)
- [44] BATES, H.G.C., URI, N., Oxidation of Aromatic Compounds in Aqueous Solution by Free Radicals Produced by Photo-excited Electron Transfer in Iron complexes, J.Am.Chem.Soc., 75, 2754-2759 (1953)
- [45] TROTMAN-DICKENSON, A.F., Reactions of Methyl radicals, Quart.Reviews, 7, 198-220 (1953)
- [46] MOCHEL, W.E., CRANDALL, J.L., PETERSON, J.H., Photoinitiated Diradicals Polymerization of Methyl Methacrylate, J.Am.Chem.Soc. 77, 494-495 (1955)
- [47] CHINMAYANANDAM, B.R., MELVILLE, H.W., Photosensitization of polymerization reactions, Trans. Faraday Soc., 50, 73-75 (1954)
- [48] SATO, T., ABE, M., OTSU, T., Polymerization of Methyl Methacrylate with 1,2,3,10a-Tetrahydro-phenantrene-1,2-dicarboxylic anhydride, Makromol. Chem., 178, 1267-1276 (1977)

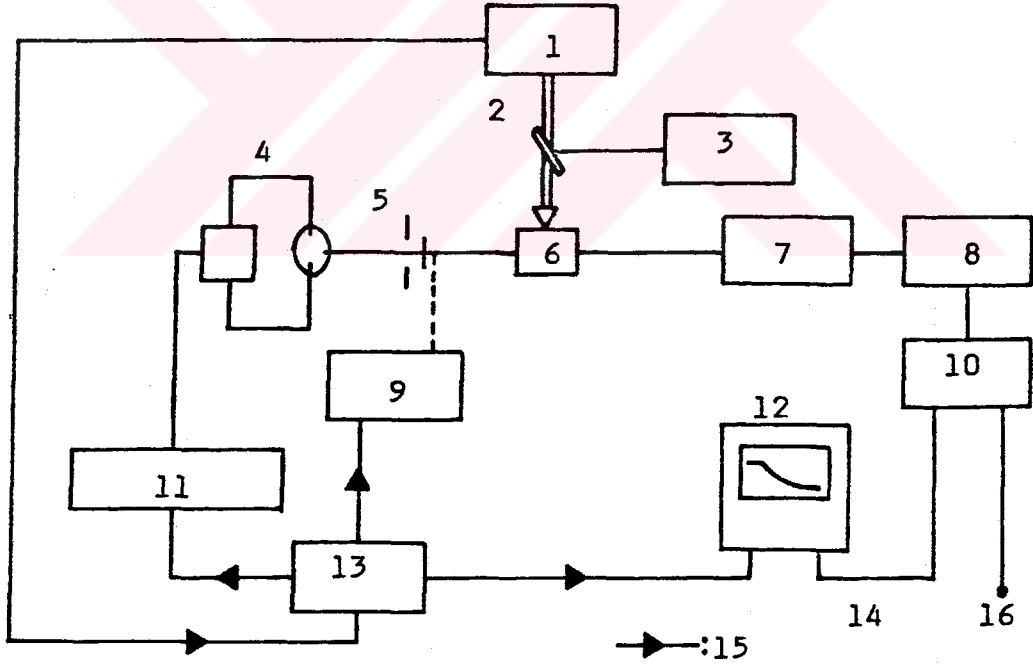
- [49] STICLER, M., MEYERHOFF, G., Die Thermische Polymerisation von Methylmethacrylat, 1. Polymerisation in Substanz, Makromol.Chem., 179, 2729-2745 (1978)
- [50] MAYO, F.R., Chain Transfer in the Polymerization of Styrene. VIII. Chain Transfer with Bromobenzene and Mechanism of Thermal Initiation, J.Am.Chem.Soc., 75, 6133-6141 (1953)
- [51] BURNET, G.M., LOAN, L.D., Solvent participation in radical chain reaction I. Kinetic analysis, Trans.Faraday Soc., 51, 214-218 (1955)
- [52] GRAHAM, W.D., GREEN, J.G., PRYOR, W.A., Radical Production from the Interaction of Closed-Shell Molecules. 10. Chemistry of Methylene-cyclohexadiene the Thermal Polymerization of styrene, J.Org.Chem., 44, 907-914 (1979)
- [53] BARR, N.J., BENGOUGH, W.I., BEVERIDGE, G., PARK, G.B., The measurement of rates of Initiation in the Thermal polymerization of styrene, Eur.Poly.J., 14, 245-250 (1978)
- [54] OLAJ, O.F., KAUFFMAN, H.F., BREITENBACH, J.W., Spectroscopic Measurements on Spontaneously Polymerizing Styrene, Makromol Chem., 178, 2707-2717 (1977); The Diels-Alder Intermediate as a Chain Transfer Agent in Spontaneous Styrene Polymerization, 177, 3065-3071 (1976); KAUFFMAN, H.F., Mechanismus der Photopolymerisation des Styrols, Makromol.Chem., 180, 2649-2663 (1979)
- [55] EBDON, J.R., "Thermal Polymerization of Styrene-A critical Reviews", Br.Poly.J., 3, 9 (1971)
- [56] RUSSEL, K.E., TOBOLSKY, A.V., Thermal Initiation of Styrene Polymerization, J.Am.Chem.Soc., 75, 5052-5054 (1953)
- [57] ZIMM, B.H., BRAGG, J.K., "Biradical-initiated polymerizations", J.Poly.Sci., 9, 476-478 (1952)
- [58] ODIAN, G., Principles of Polymerization, Wiley, N.Y., s. 242 (1981)
- [59] BAYSAL, B., Polimer Kimyası, Çağlayan Bas., s. 100 (1981)
- [60] CALDWELL, R.G., IHRING, J.L., Reactivity of phenols toward peroxy radicals I. Inhibition of the oxidation and polymerization of methyl methacrylate by phenols in the presence of air, J.Am.Chem.Soc., 84, 2878-2883 (1962)

- [61] KURLAND, J.J., "Quantitative aspects of synergistic inhibition of oxygen and p-methoxyphenol in acrylic acid polymerization", J.Poly.Sci.Poly.Chem.Ed., 18, 1139-1145 (1980)
- [62] KOENIG, T., FISHER, H., "Cage Effect", Chap.4 in "Free Radicals", Vol.I, KOCHI, J.K., Ed., Wiley, N.Y. (1973)
- [63] MAYBOD, H., GEORGE, M.H., Effect on Oxygen on Acrylonitrile radical polymerization. Application of microwave Plasma Dedector, J.Poly.Sci.Poly.Letters Ed., 15, 693-698 (1977)
- [64] GEORGE, M.H., GHOSH, A., Effect of Oxygen on the radical polymerization of acrylamide in ethanol and water, J.Poly.Sci.Poly.Chem.Ed., 16, 981-995 (1978)
- [65] MATSUO, K., NELB, G.W., NELB, R.G., STOCKMAYER, W.H., Macromolecules, 10, 654 (1977)
- [66] BILLINGHAM, N.C., CHAPMAN, A.J., JENKINS, A.D., J.Poly.Sci. Poly.Chem.Ed., 18, 827 (1980)
- [67] DASS, N.N., GEORGE, M.H., Eur.Poly.J., 6, 897 (1970)
- [68] NIGENDA, S.E., CABALLERO, D., OGAWA, T., Effect of trivalent phosphorus compounds on vinyl polymerization, 4. Radical reactivities of chlorophosphines, Makromol.Chem., 178, 2989-2997 (1977)
- [69] UEMURA, H., TANINAKA, T., MINOURA, Y., Effect of chlorophosphines on radical polymerization of styrene, J.Poly.Sci.Poly.Letters Ed., 15, 493-499 (1977)
- [70] BAILEY, D., TIRRELL, D., VOGL, O., Functional polymers. II. Preparation and polymerization of methyl 5-vinylsalicylate, methyl 5-vinylacetyl salicylate, 5-vinylsalicylic acid, and 5-vinyl acetyl salicylic acid, J.Poly.Sci.Poly.Chem.Ed., 14, 2725-2747 (1976)
- [71] EASTMOND, G.C., Chain Transfer, Inhibition and Retardation, Chap.2 in "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 14 A, BAMFORD, C.H., TIPPERS, C.F.H., Eds., American Elsevier, N.Y. (1976)
- [72] SCHULZ, G.V., Kinetics of polymerization processes XVI. Classification of Inhibitory and regulatory actions in polymerization reaction, Chem.Ber., 80, 232-242 (1947)

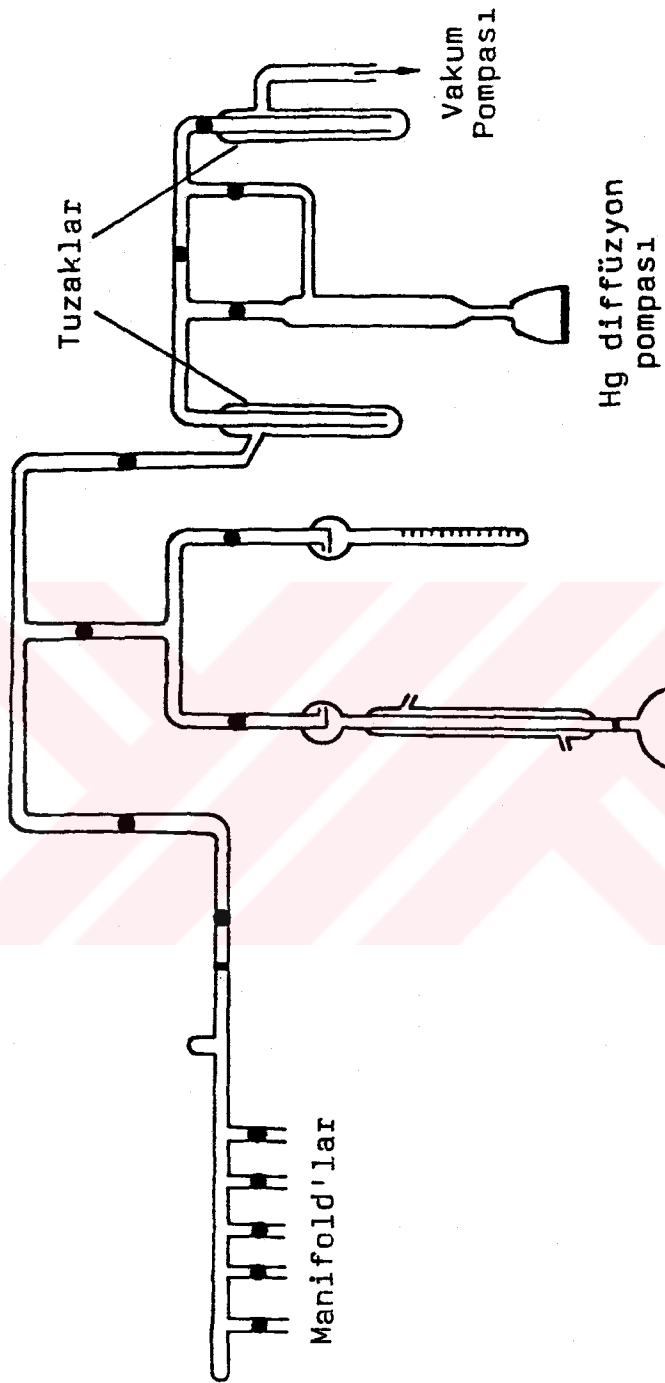
- [73] TABATA, Y., ISHIGURE, K., OSHIMA, K., SOBUE, H., Copolymerization of Tetrafluoroethylene with isobutylene induced by Ionizing Radiation, J.Poly.Sci., A2, 2445-2453 (1964)
- [74] GOETHAL, E.J., "Sulfur containing polymers" in "Topics in Sulfur Chemistry", Vol. 3, Wiley, N.Y., 1-62 (1976)
- [75] TOBOLSKY, A.V., MAC KNIGHT, W.J., Polmeric Sulfur and Related Polymers, Ints., N.Y. (1965)
- [76] KHARASCH, N., Organic Sulfur Compounds, Vol. 1, Pergamon Press, s. 443 (1965)
- [77] LAUTENSCHLAEGER, F.L., WOODHAMS, R.T., Cyclic disulfides, High Polymer, Vol. 26, Wiley, N.Y., s. 216 (1972)
- [78] TOBOLSKY, A.W., LEONARD, F., POESER, G.P., Use of polymerizable ring compounds in constant volume polymerization, J.Poly.Sci., 3, 604-605 (1948)
- [79] DAVIS, F.O., U.S.Pat., 2, 715, 635 (1954)
- [80] PATRICK, J.C., U.S.Pat., 2, 142, 145 (1939)
- [81] Thiokol Corp., Brit.Pat., 465, 786 (1937)
- [82] Thiokol Corp., Brit.Pat., 464, 356 (1937)
- [83] REED, L.J., NIU, C.I., Syntheses of DL- α -Lipoic Acid, J.Am.Chem.Soc., 77, 416-419 (1955)
- [84] AFFLECK, J.G., DOUGHERTY, G., J.Org.Chem., 15, 864 (1960)
- [85] Kaynak |18|, s. 448
- [86] BULLOCK, M.W., BROCKMAN, A., PATTERSON, E.L., PIERCE, J.V., VONSALTZA, M.H., SANDERS, F., STOKSTAD, E.L.R., Syntheses in the Thioctic Acid Series, J.Am.Chem.Soc., 76, 1828-1832 (1954)
- [87] VAGNER, A.F., WALTON, E., BOXER, G.E., PRUSS, M.P., HOLLY, F.W., FOLKERS, K., Properties and derivatives of α -lipoic acid", J.Am.Chem.Soc., 78, 5079-5081 (1956)
- [88] THOMAS, R.C., REED, L.J., Disulfide polymer of DL - α - lipoic acid, J.Am.Chem.Soc., 78, 6148-6149 (1956)
- [89] TOBOLSKY, A.V., MELTZER, T.H., U.S.Pat., 2, 728, 750 (1955)

- [90] FRANK, R.L., BLEGEN, R.J., DEUTSCHMAN, A., J.Poly. Sci., 3, 58 (1948)
- [91] BREITENBACH, J.W., SCHINDLER, A., The Thermal dissociation of organic compounds into radicals, Monatsh.Chem., 84, 820-822 (1953)
- [92] KERN, N.J., Some sulfur compounds as polymerization sensitizers, J.Am.Chem.Soc., 77, 1382-1383 (1955)
- [93] PETROPOULOS, C.C., J.Poly.Sci., A2, 69 (1964)
- [94] BATEMAN, L., MOORE, C.G., PORTER, M., The mechanism of interaction of sulfur with monoolefins and 1,5 dienes, J.Chem.Soc., 2866-2879 (1958)
- [95] OAE, S., Organic Chemistry of Sulfur, Plenum Press, N.Y. s. 351 (1977)
- [96] SCHNABEL, W., Application of Laser flash photolysis to the study of photopolymerization reactions in non-aqueous systems, in "Applications of Laser in Polymer Science and Technology". FOUASSION, J.P., RABEK, J.F., Eds., CRP Press Boca Raton (1988)
- [97] RANBY, B., RABEK, J.F., Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, Wiley, Bristol, s. 487 (1975)
- [98] KISHI, T., New synthesis of - Lipoamide, Yakugaku Zasshi, 81, 787-792 (1961)
- [99] PERRIN, D.D., ARMAREGO, W.L.F., PERRIN, D.R., Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon press, 2 ed., s. 417 (1980)
- [100] DUSHMAN, S., High Vakum, Wiley, s. 191 (1949)
- [101] SCHNABEL, W., ile özel görüşme
- [102] MEISSNER, G., HANGLEIN, A., BECK, G., Pulse Radiolytic Studies of Dimethyl Sulfide and Dimethyl Sulfoxide in Aquous Solution, Z. Naturforsch, 22 b, 13-15 (1967)
- [103] ASMUS, K.D., ile özel görüşme

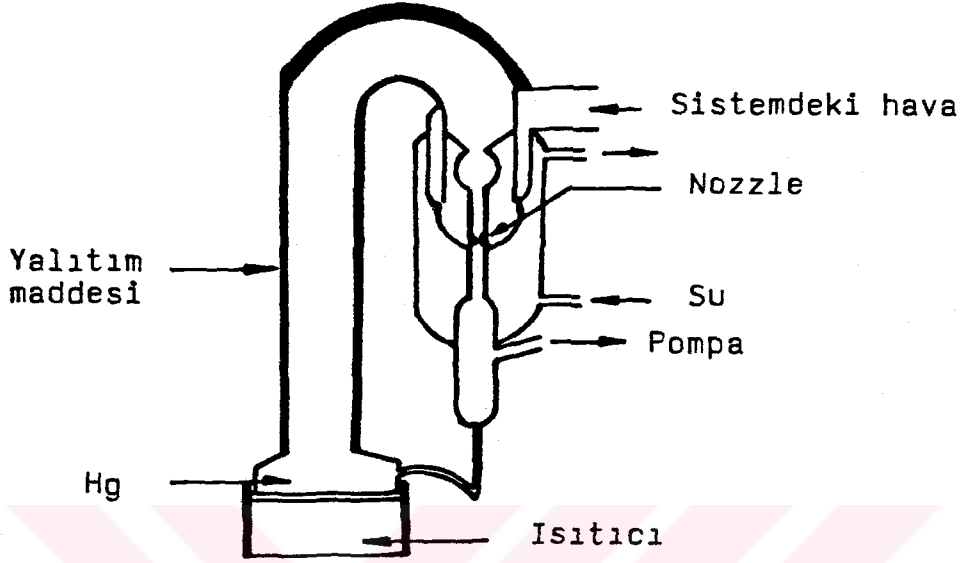
EKLER



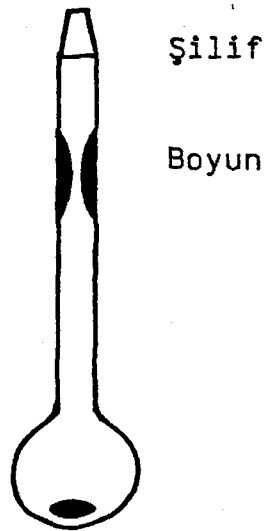
Şekil A.1: Geçici absorpsiyonun ölçülmesi için dizayn edilmiş lazer flaş fotoliz sisteminin şematik gösterimi.
1: Lazer, 2: Fotoliz ışığı, 3: Doz monitörü, 4: Analiz lambası, 5: Açıp-kapatma kapağı, 6: Örnek, 7: Monokromatör, 8: Foto çoğaltıcı, 9: Açıp-kapatma otomatığı, 10: Dönüştürücü, 11: Pals üreticisi, 12: Osiloskop, 13: Zaman ayarı ünitesi, 14: Sinyal, 15: Tetik, 16: Topraklama



Şekil (A.2): Yüksek Vakum Sistemi



Şekil (A.3) : Cıva diffüzyon pompası



Şekil (A.4): Polimerizasyon tüpü

ÖZGEÇMİŞ

1957 yılında Rize'de doğdu. 1975 yılında, orta öğrenimimi İstanbul, Haydarpaşa Lisesinde tamamladı. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Fakültesinde lisans eğitimine başladı. Şubat 1981'de Kimya Mühendisi olarak mezun olup, Ekim 1981 ile Haziran 1982 tarihleri arasında, İ.T.Ü' de İngilizce hazırlık sınıfına devam etti. Şubat 1984'te Prof.Dr.Cevdet Aydoğan yönetiminde "Aktif Uçlu Politetrahidrofuran Sentezi ve Graft Kopolimerleşme" adlı tez çalışması ile İ.T.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsünden Yüksek Mühendis diploması aldı ve aynı tarihte Prof.Dr.Cevdet Aydoğan yönetiminde doktora çalışmalarına başladı. Temmuz 1977 tarihinde İ.Ü.Çapa Tıp Fakültesinde Biyokimya Laborantı olarak başladığı görevinden, Aralık 1981'de, İ.T.Ü.Kimya Fakültesine Kimya Mühendisi olarak naklen atandı. Mart 1984 tarihinde İ.T.Ü.Fen-Edebiyat Fakültesine araştırma görevlisi olarak atandı ve halen bu görevde çalışmaktadır. Ekim 1984-Ekim 1985 tarihleri arasında, Japonya, "Tokyo Institute of Technology"de UNESCO burslusu ve Temmuz 1987-Nisan 1988 tarihleri arasında Berlin, "Hahn-Meitner Institute"de misafir araştırmacı olarak çalışmalarda bulundu. Halen doktora konusu dışında yayınlanmış iki makalesi bulunmaktadır.