

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK DALLANMALARA SAHİP KOPOLİMERLERİN SERBEST
RADİKAL FOTOPOLİMERİZASYONLA SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep KEÇİCİ

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2014

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK DALLANMALARA SAHİP KOPOLİMERLERİN SERBEST
RADİKAL FOTOPOLİMERİZASYONLA SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Zeynep KEÇİCİ
(125101008)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr.İ. Gökhan TEMEL

TEMMUZ 2014

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 125101008 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Zeynep KEÇİCİ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YÜKSEK DALLANMALARA SAHİP KOPOLİMERLERİN SERBEST RADİKAL FOTOPOLİMERİZASYONLA SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Doç. Dr.İ. Gökhan TEMEL
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. M. Atilla TAŞDELEN
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Didem OMAV
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi : 20 Haziran 2014
Savunma Tarihi : 02 Temmuz 2014

Aileme, Eşime ve Biricik Oğluma,

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, 4-hidroksibenzofenonun metakrilasyonu ile elde edilen ve II. tip başlatıcı, monomer ve kenetlenme ajanı özelliğine sahip üç bileşenli bir molekül olan metakrillenmiş benzofenonun (BPMac); metil metakrilat (MMA) ve yardımcı başlatıcı *N*-metildietiletanolamin (MDEA) varlığında, serbest radikal fotopolimerizasyon ile yüksek dallanmalara sahip kopolimerlerin sentezinin gerçekleştirilmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Polimer Mühendisliği Programı'nın desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalışmam boyunca bilgisini, tecrübesini, hoşgörüsünü ve sabrını benden bir an olsun esirgemeyen, ümitsizliğe kapıldığımda beni desteğiyle ayakta tutan, değerli hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL'e,

Molekül ağırlıkları ölçümleri için Prof.Dr. Nergis ARSU'ya,

Deneysel çalışmalarında yardımını benden esirgemeyen hocam Doç.Dr.M.Atilla TAŞDELEN'e,

Jüri olarak tezimi değerlendiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Didem OMA'ya,

Tez çalışmamdaki analizlerde bana yardımcı olan Uzman Nurcan KARACA'ya,

Okul hayatım boyunca inançları ve sevgileriyle beni her zaman destekleyen annem Ayten, babam Orhan ve kardeşim Kadir PORTAKAL'a,

Sevgisini her zaman hissettiğim, maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen eşim Oktay KEÇİCİ'ye,

Ve son olarak o küçük beden ve kocaman yüreğiyle anlayışını, sabrını ve desteğini kendince her zaman bana hissettiren canım oğlum Kerim Doruk KEÇİCİ'ye, sonsuz teşekkür eder, saygılarımı ve minnetlerimi sunarım.

Temmuz 2014

Zeynep Keçici
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|----------|
| ÖNSÖZ..... | vii |
| İÇİNDEKİLER | ix |
| ÇİZELGE LİSTESİ..... | xiii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | xiii |
| KISALTMALAR | xv |
| ÖZET..... | xvii |
| SUMMARY | xix |
| 1 GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Tezin Amacı | 2 |
| 2 GENEL BİLGİLER..... | 3 |
| 2.1 Işık..... | 3 |
| 2.2 Elektromanyetik Spektrum | 5 |
| 2.3 Işık Absorpsiyonu | 6 |
| 2.4 Organik Moleküllerin Absorpsiyon ve Işıma Spektrumları..... | 8 |
| 2.5 Beer - Lambert Yasası..... | 9 |
| 2.6 Uyarılmış Elektronik Haller..... | 11 |
| 2.7 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitallerinin Yapısı ve Uyarılma | 12 |
| 2.8 Elektronik Geçişler..... | 13 |
| 2.9 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi..... | 14 |
| 2.10 Singlet ve Triplet Haller..... | 14 |
| 2.11 Uyarılmış Molekülün Enerji Dağılımı | 16 |
| 2.12 Fotobaşlatıcıların Sönümlenmesi | 18 |
| 2.12.1 Monomerle sönümlenme..... | 18 |
| 2.12.2 Aminle sönümlenme | 19 |
| 2.12.3 Oksijenin geciktirici etkisi | 20 |
| 2.13 Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu..... | 22 |
| 2.13.1 Başlama | 23 |
| 2.13.2 Çoğalma | 23 |
| 2.13.3 Sonlanma..... | 24 |
| 2.14 Fotobaşlatıcı Sistemleri..... | 24 |
| 2.14.1 Fotobaşlatıcıların sınıflandırılması | 25 |
| 2.14.2 I.tip fotobaşlatıcılar | 25 |
| 2.14.3 II.tip fotobaşlatıcılar | 27 |
| 2.14.3.1 Benzofenon ve türevleri | 29 |
| 2.15 Dallanmış Polimerler | 30 |
| 2.16 Dendrimerler ve Özellikleri | 33 |
| 2.17 Yüksek Dallanmış Polimerler | 35 |
| 2.17.1 Yüksek dallanmış polimerlerin sentezi | 36 |
| 2.17.1.1 AB ₂ monomerlerinin polikondenzasyonu | 36 |
| 2.17.1.2 Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu .. | 38 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.17.1.3 | Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan halka açılma polimerizasyonu | 41 |
| 2.17.1.4 | Proton transfer polimerizasyonu | 42 |
| 2.17.1.5 | İki tip monomerin polimerizasyonu yöntemi | 43 |
| 2.17.2 | Yüksek dallanmış polimerlerin özellikleri | 45 |
| 3 | DENEYSEL BÖLÜM | 47 |
| 3.1 | Kullanılan Kimyasal Malzemeler..... | 47 |
| 3.2 | Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler | 47 |
| 3.3 | Metakrilasyon Prosedürü..... | 47 |
| 3.4 | Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyon Prosedürü | 49 |
| 3.5 | Isıl Polimerizasyon Prosedürü..... | 50 |
| 4 | SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 51 |
| 4.1 | Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Karakterizasyonu | 51 |
| 4.1.1 | Foto-bozunma deneyleri..... | 51 |
| 4.1.2 | Yüksek dallanmış kopolimerlerin jel geçirgenlik kromatografi (GPC) yöntemi ile karakterizasyonu | 52 |
| 4.1.3 | Proton nükleer manyetik rezonans (¹ H NMR) yöntemi ile yüksek dallanmış kopolimerler içerisindeki BMac oranının belirlenmesi..... | 54 |
| 4.1.4 | Yüksek dallanmış kopolimerlerin ısıl özelliklerini termogravimetrik analiz ile (TGA) incelenmesi | 56 |
| 5 | SONUÇLAR | 59 |
| | KAYNAKLAR..... | 61 |
| | ÖZGEÇMİŞ..... | 65 |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1 : Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları | 9 |
| Çizelge 2.2 : Dallanmış polimerlerin tipleri. | 32 |
| Çizelge 2.3 : Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu ile gerçekleştirilen polimerizasyon türleri ve kullanılan monomerler. | 40 |
| Çizelge 4.1 : Eşdeğer yardımcı başlatıcı (MDEA) konsantrasyonlarındaki fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerlerin sentezi | 53 |
| Çizelge 4.2 : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı (MDEA) kullanılarak fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerlerin sentezi | 54 |
| Çizelge 4.3 : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı (MDEA) kullanılarak fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerlerin sentezi | 56 |
| Çizelge 4.4 : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı (MDEA) kullanılarak fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerlerin TGA sonuçları..... | 58 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Şekil 1.1 : Yüksek dallanmış polimerlerin mimari yapısı. | 1 |
| Şekil 2.1 : Elektromanyetik dalga. | 4 |
| Şekil 2.2 : Elektromanyetik spektrum. | 5 |
| Şekil 2.3 : Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi. | 10 |
| Şekil 2.4 : Elektronik olarak uyarılmış hal geçişleri. | 12 |
| Şekil 2.5 : Elektronik Geçişler. | 13 |
| Şekil 2.6 : Elektron konfigürasyonları. | 15 |
| Şekil 2.7 : Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı). | 17 |
| Şekil 2.8 : Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi (Davidson, 1999). | 21 |
| Şekil 2.9 : Fotobaşlatılmış polimerizasyonun genel şeması. | 22 |
| Şekil 2.10 : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.. | 23 |
| Şekil 2.11 : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması. | 23 |
| Şekil 2.12 : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması. | 24 |
| Şekil 2.13 : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması. | 24 |
| Şekil 2.14 : Benzoinin radikal oluşturma mekanizması. | 26 |
| Şekil 2.15 : Benzofenonun triplet halinin tersiyer aminlerden H koparması. | 29 |
| Şekil 2.16 : Ketil radikalinin sonlanma reaksiyonu. | 30 |
| Şekil 2.17 : Dendrimerlerde jenerasyon sayısının gösterimi. | 34 |
| Şekil 2.18 : Bazı AB ₂ tip monomerlerin yapıları. | 37 |
| Şekil 2.19 : AB _n tipi monomerlerin homopolimerizasyonu ile inşa edilen yüksek dallanmış polimerlerin şematik gösterimi. | 38 |
| Şekil 2.20 : Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu ile oluşturulan yüksek dallanmış polimerin şematik gösterimi. | 39 |
| Şekil 2.21 : Halka açılma polimerizasyonu için kullanılan monomer yapıları. | 42 |
| Şekil 2.22 : Halka açılma polimerizasyonu ile oluşturulan yüksek dallanmış polimerin şematik gösterimi. | 42 |
| Şekil 2.23 : AB ₂ monomerinin üretilmesi ve epoksi fonksiyonlu yüksek dallanmış poli(hidroksieter)'in proton transfer polimerizasyonu. | 43 |

| | |
|---|----|
| Şekil 2.24 : A ₂ ve B ₃ monomerlerinin yapıları. | 44 |
| Şekil 2.25 : A ₂ ve B ₃ kondenzasyon monomerleri tarafından elde edilen bir yüksek dallanmış polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi. | 45 |
| Şekil 3.1 : Metakrillenmiş benzofenon sentezi (BPMac). | 48 |
| Şekil 3.2 : BPMac 'a ait NMR spektrumu. | 49 |
| Şekil 3.3 : BPMac ve MMA'nın MDEA varlığında ışıkla başlatılmış yüksek dallanmış kopolimer sentezi. | 50 |
| Şekil 4.1 : BP ve BPMac'a ait foto-bozunma deneyleri. | 52 |
| Şekil 4.2 : BPMac ve MMA'nın MDEA varlığında ışıkla başlatılmış yüksek dallanmış kopolimerin ¹ H NMR spektrumu (SA-HP-6). | 55 |
| Şekil 4.3 : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı (MDEA) kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerlerin TGA termogramları. | 57 |
| Şekil 4.4 : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı (MDEA) kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerlerin türetilmiş TGA termogramları. | 57 |

KISALTMALAR

| | |
|--------------------------|---|
| AIBN | : Azobisisobütironitril |
| BP | : Benzofenon |
| BPMac | : Metakrillenmiş benzofenon |
| BPOH | : 4-hidroksibenzofenon |
| DCM | : Diklorometan |
| FT-IR | : Fourier Dönüşümlü Infrared |
| GPC | : Jel Geçirgenlik Kromatografisi |
| ¹H-NMR | : Proton Nükleer Manyetik Rezonans |
| HP-1 | : Eşdeğer yardımcı başlatıcı konsantrasyonunda ve molce % 0.5 BPMac kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer |
| HP-2 | : Eşdeğer yardımcı başlatıcı konsantrasyonunda ve molce % 1.0 BPMac kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer |
| HP-3 | : Eşdeğer yardımcı başlatıcı konsantrasyonunda ve molce % 3.0 BPMac kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer |
| HP-4 | : Yardımcı başlatıcı varlığı olmadan ve molce % 0.5 BPMac kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer |
| HP-5 | : Molce % 5.0 BPMac içeren ve termal polimerizasyon ile sentezlenen lineer kopolimer |
| HP-6 | : Eşdeğer yardımcı başlatıcı konsantrasyonunda ve molce % 5.0 BPMac kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer |
| HP-7 | : Eşdeğer yardımcı başlatıcı konsantrasyonunda ve molce % 7.0 BPMac kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer |
| MDEA | : <i>N</i> - metildietiletanolamin |
| MethCl | : Metakriloil klorür |

- MMA** : Metil metakrilat
- SA-HP-1** : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı ve molce % 0.5 BPMac kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer
- SA-HP-2** : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı ve molce % 1.0 BPMac kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer
- SA-HP-3** : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı ve molce % 3.0 BPMac kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer
- SA-HP-4** : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı ve molce % 5.0 BPMac kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer
- SA-HP-5** : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı ve molce % 7.0 BPMac kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer
- SA-HP-6** : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı ve molce % 10.0 BPMac kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer
- TGA** : Termal Gravimetrik Analiz
- THF** : Tetrahidrofur
- UV** : Ultraviyole

YÜKSEK DALLANMALARA SAHİP KOPOLİMERLERİN SERBEST RADİKALİK FOTOPOLİMERİZASYONLA SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Son yıllarda yüksek dallanmış polimerler, mimari yapıları, değişik fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmeye başlamıştır. Gerek akademik çalışmalarda, gerekse sanayideki kullanım alanlarının artması sebebiyle, yüksek dallanmış polimerler için değişik sentez yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. Bu çalışmada, serbest radikalik fotopolimerizasyon ile yüksek dallanmalara sahip kopolimerlerin elde edilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Bu amaçla ilk adımda, 4-hidroksibenzofenonun (BPOH), metakriloil klorür ile metakrilasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve sentez sonrası II.tip başlatıcı, monomer ve kenetlenme ajanı özelliğine sahip metakrillenmiş benzofenon (BPMac) elde edilmiştir. Sentezlenen ürünün saflığı nükleer manyetik rezonans (^1H NMR), fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) ve kütle spektrometrelili gaz kromatografisi (GC-MS) yöntemleri ile incelenmiştir.

Ek olarak benzofenon ve değişik molaritelerde hazırlanan BPMac ve *N*-metildietiletanolamin (MDEA) çözeltilerinin foto-bozunma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

İkinci adımda, MMA ve yardımcı başlatıcı olan MDEA varlığında, elde edilen BPMac'ın serbest radikalik fotopolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve böylelikle yüksek dallanmalara sahip kopolimerler elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. Birinci sette, BPMac oranı ile molce eşdeğer miktarda MDEA kullanılmış ve molce % 0.5, %1, %3, %5 ve %7'lik çözeltileri hazırlanmıştır. İkinci sette ise, yardımcı başlatıcı olan MDEA'nın miktarı sabit tutulup, BPMac'ın konsantrasyonunun arttırıldığı çalışmalar yapılmıştır. Bu çözeltilerin fotopolimerizasyonu gerçekleştirilerek % dönüşümleri hesaplanmış ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile molekül ağırlıkları tayin edilmiştir. Ayrıca termal gravimetrik analiz (TGA) ile ısıl özellikleri incelenmiştir. Yine sistemin yardımcı başlatıcısız çalışmadığını kanıtlamak amacıyla, aminsiz ortamda molce % 0.5'lik BPMac ve MMA ile bir reaksiyon gerçekleştirilip, sonuçları incelenmiştir. Bunun yanısıra molce % 5'lik BPMac ile AIBN'ın ısıl polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve oluşan lineer kopolimerin GPC ve TGA ile karakterizasyonu yapıp, sonuçları incelenmiştir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYPERBRANCHED COPOLYMERS WITH FREE RADICAL PHOTOPOLYMERIZATION

SUMMARY

In recent years, hyperbranched polymers have been attractive because of their architectural structures, various physical and chemical properties. Novel synthesis methods have been developed in recent years due to the usage of hyperbranched polymers both for academic studies and industrial applications. In this study, it is aimed to synthesize and characterize hyperbranched copolymers using free radical photopolymerization.

For this purpose, in the first step, methacrylation reaction was carried out with 4-hydroxy-benzophenone (BPOH) and methacryloyl chloride, then type II photoinitiator, monomer and coupling agent containing methacrylated benzophenone (BPMac) was obtained. Purity of resulted product was investigated by proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and gas chromatography with mass spectrometer (GC-MS).

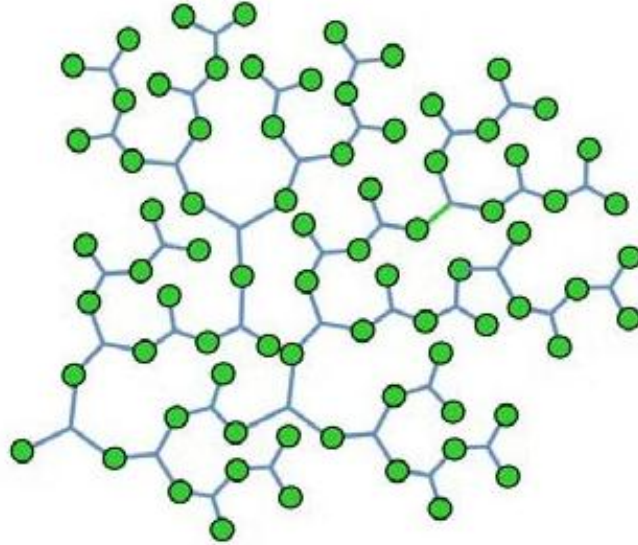
In addition, photodecomposition experiments of benzophenone and BPMac with *N*-methyl-diethylethanolamine (MDEA) were investigated.

In order to obtain hyperbranched copolymers, photoinduced free radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) and BPMac was performed in the presence of MDEA as a co-initiator in different concentrations.

In these studies, photoinitiator solutions were prepared in various concentrations. In the first set, identical amount of BPMac and MDEA were used and 0.5%, 1%, 3%, 5% and 7% moles of solutions were prepared. In the second set, the same BPMac concentrations with constant co-initiator (MDEA) concentrations were prepared, photopolymerization of entire solutions was carried out. Conversion percentages were calculated gravimetrically and molecular weight values were determined by gel-permeation chromatography (GPC). Moreover, photopolymerization experiment was also carried out in the absence of MDEA in order to investigate the type II mechanism of BPMac (0.5 % mole) in MMA. In addition, thermal gravimetric analysis experiments (TGA) were also examined. Besides, BPMac and MMA were thermally polymerized by azobisisobutyronitrile (AIBN) and resulted linear copolymer was characterized by GPC and TGA.

1 GİRİŞ

Düzensiz yapılı mimariye ve çok sayıda fonksiyonel gruba sahip dallanmış makromoleküllere “yüksek dallanmış polimerler” denir. Mimari yapı olarak dendrimerlere benzemesine karşın, düzensiz yapıları olması sebebiyle dendrimerlerden ayrılmaktadır. Son on yıla kadar yüksek dallanmış polimer, dendrimerlerin bir sınıfı olarak değerlendirilmekte ve sentezleri dendrimerlerin üzerinden yapılmaktaydı. Fakat son yıllarda, değişik fiziksel ve kimyasal özellikleri yanında, yüksek fonksiyonallığe sahip yüksek dallanmış polimerler için yeni sentez yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. Şekil 1.1 ‘de yüksek dallanmış polimerlerin mimari yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.1 : Yüksek dallanmış polimerlerin mimari yapısı.

Yüksek dallanmış polimerler, ilk olarak 19.yüzyılın sonuna doğru Berzelius’un gliserol ve tartarik asitle sentezlemiş olduğu reçine sonucu ortaya çıkmış ve günümüze kadar çeşitli çalışmalarla geliştirilmiştir.

Günümüzde yüksek dallanmış polimerler, akademik ve endüstriyel alanda çeşitli çalışmalarda kullanılmaktadır. Yüksek dallanmış polimerler, nanoteknoloji, biyomalzeme, ilaç salım sistemleri, kaplamalar, katkı maddeleri ve polimer film üretimi gibi bir çok alanda kullanım alanına sahip özel polimerlerdendir.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada, 4-hidroksibenzofenonun, metakrilolil klorür ile metakrilasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek, metakrillenmiş benzofenonun (BPMac) elde edilmesi ve BPMac'ın, monomer ve yardımcı başlatıcıyla beraber, serbest radikalik fotopolimerizasyonu gerçekleştirilerek, yüksek dallanmış kopolimerlerin sentezi amaçlanmıştır.

Metakrilasyon sonucu elde edilecek BPMac, II. tip fotobaşlatıcı olmasının yanı sıra monomer ve kenetlenme ajanı özelliği de göstermektedir. BPMac molekülünün fotopolimerizasyonu ile tek adımda yüksek dallanmış polimerlerin elde edilmesi öngörülmüştür.

Çalışmada, üç bileşenli bir molekül olan BPMac'ın, eşdeğer ve farklı konsantrasyonlardaki yardımcı başlatıcı amin varlığında fotopolimerizasyonu gerçekleştirilerek, elde edilen polimerlerin % dönüşümü ve molekül ağırlıkları incelenecektir. Buna ek olarak, elde edilen yüksek dallanmış kopolimerlerin ısı ve kimyasal özellikleri karakterize edilecektir.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Işık

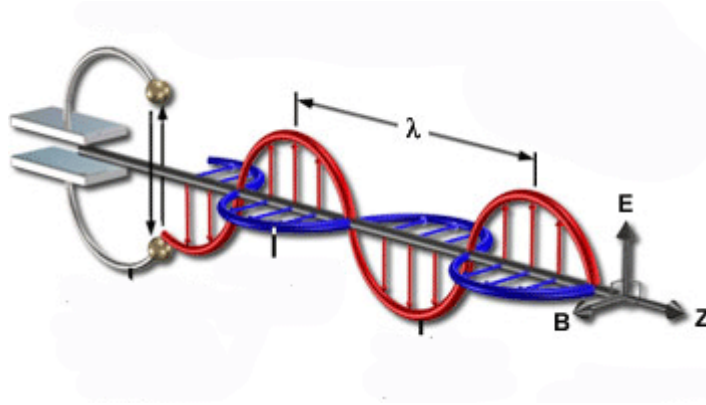
Bilimin yüzyıllardır ışık üzerine yaptığı araştırmalar ve elde ettiği sonuçlara karşın, halen ışık gizemini kaybetmemiştir. Yunanlı filozof Pythagoras (M.Ö. 570 - M.Ö. 496)' a göre görmemizi sağlayan neden, her nesnenin kendisinden gönderdiği çok ufak parçacıkların göz sayesinde yakalanmasıydı. Onun öğrencisi olan Empedokles (M.Ö. 483 - M.Ö. 420) ise başka türlü bir sonuca varmıştı. Empedokles' e göre gözden "Ateşimsi " bir ışın çıkar ve bu bizim var olan bütün eşyaları görmemizi sağlardı. Platon (M.Ö. 428 - M.Ö. 347) ' a göre ise görmemizi sağlayan iki etken vardı. Birincisi nesnelere çıkan "Dışsal ışık" , diğeri ise gözümüzden dışarı çıkan "İçsel ışık". Bu iki ışın ile görme gerçekleşiyordu. Aristoteles (M.Ö. 384 - M.Ö. 322) daha önceki filozofların düşüncelerine katılmayıp ortaya yeni bir fikir attı. Işık, evreni dolduran ve çok ufak olan "Pellucid" adlı maddenin hareketi sonucu ortaya çıkıyordu. Aristoteles' in ışık kuramı ortaçağ bitene kadar kabul edilmiştir.

İlk olarak Isaac Newton (1643 - 1727)' un ortaya çıkardığı Optik bilim dalı ile, ışığın bilimsel olarak incelenmesine başlandı. Newton' da Ortaçağ filozoflarının yaptığı gibi, ışığı iki bölüme ayırdı: "Fenomenel ışık (fizik alanında geçerli olan) ve Nominal ve potansiyel ışık" (Tanrısal ve ilahî ruhu taşıyan). Ancak 20 y.y.' da Albert Einstein tarafından modern ve önemli bir soru soruldu: "Acaba madde ile ışık arasında birbirlerine karşı bir dönüşüm sağlanabilir mi ?"

Newton fiziksel ışığın oluşumunu partiküllere bağlıyordu. Bundan 2000 yıl önce yaşamış olan Pythagoras gibi O da, ışığın çok küçük ışıldayan parçacıklardan oluştuğuna inanıyordu. Çağdaşı olan Hollandalı fizikçi Christian Huyges (1629 - 1695) ve İsviçre' li matematikçi Leonhard Euler (1707 - 1783) da Aristoteles' in ışık kuramına inanıyorlardı. Bu iki bilim adamı ışığın dalgalar şeklinde hareket ettiğini buldular.

Işığın dalgalardan oluştuğu kabul edilen teoriye göre; ışık, doğrusal dalgalar halinde yayılan elektromanyetik dalgalara verilen isimdir. Genel bir ifade ile ışık, elektromanyetik bir dalgadır.

Elektromanyetik dalga, uzayda ya da maddesel bir ortamda yayılan elektrik alan ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır. Elektromanyetik dalganın, dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik bir de manyetik alanı vardır (Wayne, 1970), (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : Elektromanyetik dalga.

Birbirini izleyen iki dalganın aynı tipteki noktaları arasındaki uzaklık dalga boyu olarak isimlendirilir ve λ ile gösterilir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı ise ν ile gösterilir ve belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır. Dalganın frekansı, ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışığı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır (Wayne, 1970). Işığın yayılma hızı aşağıdaki denklemle ifade edilir.

$$c = \lambda \nu \quad (2.1)$$

Bu denklemde ifade edilen;

c = Işığın yayılma hızı

λ = Dalga boyu

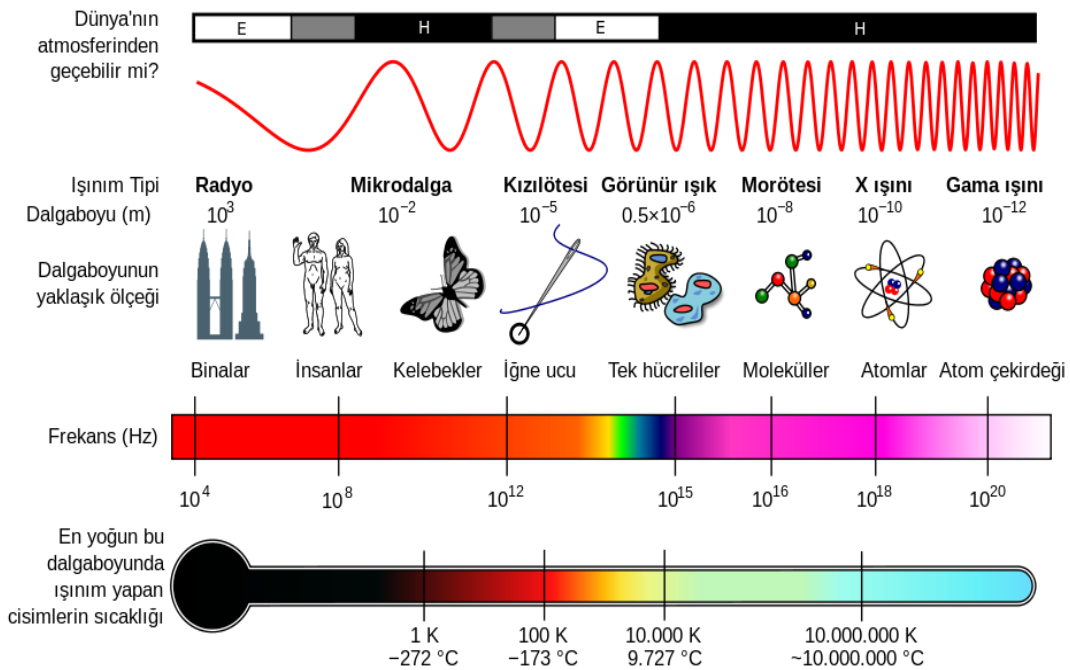
ν = Frekans

şeklinde açıklanabilir.

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik spektrum; ışıkların, dalga boylarına ve sahip olduğu enerjilere göre sınıflandırıldığı bir tablodur. Buna göre enerji sıralaması büyükten küçüğe doğru, gama ışınları, x-ışınları, UV ışınları, görünür bölge ışınları, kızılötesi ışınları, mikrodalga ışınları ve radyo ışınları olmak üzere sıralanmaktadır.

Fakat insan gözü bu ışınları hepsini ayırt edemez. İnsan gözünün duyarlılığı mor renk ışıktan (dalga boyu= 400 nm) başlayıp gökkuşağı renklerinden geçerek kırmızı ışığa kadar gidebilir (dalga boyu= 800 nm). 400 nm' den daha kısa dalga boyları ve 800 nm' den daha uzun dalga boyları insan gözü tarafından görülemez.



Şekil 2.2 : Elektromanyetik spektrum.

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, foton olarak adlandırılan partiküllerden oluşur. Bu partiküllerin Planck eşitliği ile hesaplanan kesin enerji miktarları vardır ve ışık ancak bu enerji miktarlarında absorbe edilebilir ya da yayılabilir (Guillet, 1985).

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\nu \quad \text{J.foton}^{-1} \quad (2.2)$$

E = Fotonların her birinin enerjisi

h = Planck sabiti ($6,6256 \times 10^{-34}$ J.s.foton⁻¹)

ν = Işığın frekansı (s⁻¹)

$c = \text{Işık hızı } (2,9979 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1})$

$\lambda = \text{Işığın dalga boyu (m)}$

$\nu = \text{Dalga sayısı (m}^{-1}\text{)}$

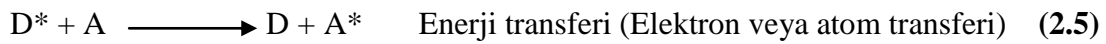
Eşitlik 2.2'ye göre yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalar, yüksek enerjiye ancak kısa dalga boyuna; düşük frekanslı elektromanyetik dalgalar, düşük enerjiye fakat uzun dalga boyuna sahiptir.

Yine bu eşitlik ile belirli dalga boyu ve belirli geçişler için gerekli enerji miktarlarını hesaplayabiliriz.

Elektromanyetik spektrumda dalga boyu 100 – 400 nm arasında değişen ışınlar UV veya mor ötesi ışınlar adı verilir. Ultraviyole (UV) ışık, görünür ışığın dalga boyundan daha kısa ve 10-400 nm aralığındaki x-ışınlarının dalga boylarından daha uzun bir dalga boyuna sahip elektromanyetik radyasyondur. UV spektrumu; vakum UV (40-190 nm), uzak UV (190-220 nm), UVC (220-290 nm), UVB (290-320 nm) ve UVA (320-400 nm) olarak bölünmüştür. Güneş, UV radyasyonunun birincil doğal kaynağıdır.

2.3 Işık Absorpsiyonu

Bir foton ve molekülün etkileşimi elektronik olarak uyarılmış hali yaratmak üzere (* ile belirtilir) fotonun bu molekül tarafından absorpsiyonu ile sonuçlanabilir. Bir foton absorpsiyonunun oluşması için enerjisi, elektronik geçiş için gereken enerji ile çakışmalıdır. Bunlar kuantize işlemlerdir.



Uyarılma enerjisi ve bu enerjinin miktarı frekansına bağlıdır. Yüksek frekans değeri yüksek enerjiye, düşük frekans değerleri de düşük enerjiye karşılık gelir (Cowan, 1976).

İki temel fotokimya kanunu vardır. 'Grotthus ve Draper' tarafından formüle edilen birinci kanuna göre bir molekül tarafından absorplanan ışık o molekülde

fotokimyasal değişimi oluşturabilir. İkinci kanuna göre ise bir molekül tarafından absorplanan ışık bir kuantum işlemdir ve temel işlemin kuantum veriminin toplamı bire eşit olmak zorundadır.

Bir fotokimyasal reaksiyon uygun dalga boyundaki elektromanyetik radyasyonun bir molekül tarafından absorpsiyonunu içerir. Böylece molekülün elektronik olarak uyarılmış hali yaratılır ve bu molekül kararlı bir ürün oluşturmak üzere kimyasal bir dönüşüm yaşar veya bir reaksiyon başlatma kapasitesine sahip geçiş reaktanı haline gelir. Alternatif olarak böyle bir hal uyarılma enerjisini kimyasal bir değişime uğramadan boşaltır yani fotofiziksel bir işlem ile deaktivasyona uğrar. Bu temel işlemler arasında dissosiasyon, izomerizasyon, floresans, fosforesans, ışımaz geçişler ve uyarılmış molekülün deaktivasyonuna veya yıkımına yol açan reaksiyonlar bulunmaktadır (Guillet, 1985).



(2.7) ve (2.8)' de fotokimyasal reaksiyon, (2.9), (2.10) ve (2.11)' de fotobaşlatılmış reaksiyon şemaları görülmektedir.

Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayı da kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı ‘‘kuantum verimi’’ olarak tanımlanır ve ‘ Φ ’ ile gösterilir (Eşitlik 2.12).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan molekül sayısı}} \quad (2.12)$$

Kuantum verimi değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından önemlidir. Bu değer;

$\Phi = 1$ ise, absorplanan her foton bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

$\Phi < 1$ ise, diğer reaksiyonlar da ana reaksiyonla yarış halindedir.

$\Phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir (Rabek, 1996).

Enerjinin korunumu kanununa göre $\Phi_{\text{toplam}} = \sum \Phi_i = 1$ dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuantum verimlerinin toplamı 1' e eşittir (Guillet, 1985; Wayne, 1970; Cowan, 1976).

2.4 Organik Moleküllerin Absorpsiyon ve Işıma Spektrumları

Bir molekülün elektronik absorpsiyon ve yayınım spektrumu, uyarılmış hallerin yapısı, enerjileri ve dinamikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. $S_0 + hv \rightarrow S_1$ ve $S_0 + hv \rightarrow T_1$ absorpsiyon süreçleri ile $S_1 \rightarrow S_0 + hv$ ve $T_1 \rightarrow S_0 + hv$ yayınım süreçleri bilgilerinden hal enerji diagramları çizilir. S_1 ve T_1 'in ömürlerinin ölçülmesinden ve yayınım verimlerinden S_1 ve T_1 için mümkün fotokimyasal ve fotofiziksel dinamiklerden sonuçlar çıkarılabilir. Genel olarak doymamış moleküller 200-700 nm' de fotokimyasal bölgede çeşitli absorpsiyon bantlarına sahiptirler. Doymuş organik moleküller genellikle 200-700 nm arasında şeffaftırlar.

Elektronik uyarılma ile sonuçlanan ışığın absorpsiyonu genel bir deneysel gözlem olmasına rağmen, ışığın yayınımının gözlemi böyle değildir. Örneğin birçok doymuş organik molekül ve polienlerde etkin yayınım gözlenmez. 'Kromofor', ışığın absorpsiyonundan sorumlu bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanır. Işığın yayınımından sorumlu bir atom veya atomlar grubuna 'lumofor' denir. Tipik organik kromofor ve lumoforlar C=C, C=O, ve aromatik gruplardır.

Çizelge 2.1' de çeşitli organik kromofor gruplarının en yüksek absorpsiyon bantları ve molar absorbtivite katsayıları gösterilmektedir (Turro, 1991).

Çizelge 2.1: Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları (Turro, 1991).

| Kromofor | $\lambda_{\text{maks.}}$ (nm) | $\epsilon_{\text{maks.}}$ | Geçiş tipi |
|----------|-------------------------------|---------------------------|--------------------|
| C-C | < 180 | 1000 | σ, σ^* |
| C-H | < 180 | 1000 | σ, σ^* |
| C=C | 180 | 10000 | π, π^* |
| C=C-C=C | 220 | 20000 | π, π^* |
| Benzen | 260 | 200 | π, π^* |
| Naftalen | 310 | 200 | π, π^* |
| Antrasen | 380 | 10000 | π, π^* |
| C=O | 280 | 20 | n, π^* |
| N=N | 350 | 100 | n, π^* |
| N=O | 660 | 200 | n, π^* |
| C=C-C=O | 350 | 30 | n, π^* |
| C=C-C=O | 220 | 20000 | π, π^* |

2.5 Beer - Lambert Yasası

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu genellikle Lambert - Beer kanunu ile açıklanır (Guillet, 1985).

Maddenin ışığı absorplama derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için, absorplama ile derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışımayı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir.

Işık ile başlatılmış polimerizasyonun ilk aşamasında, ışık enerjisi fotobaşlatıcı tarafından absorbe edilmektedir. Bunun için, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırlarının, ışık kaynağının yayınladığı ışığın spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir (Randy ve Rabek, 1975).

Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu UV-Vis spektrofotometre ile bulunmaktadır. Bir reaksiyon tüpünün yüzeyine düşen ışığın şiddeti I_0 , tüpten geçen ışığın şiddeti I_t ile gösterilirse, ortamın geçirgenliği veya geçirgenlik oranı,

$$T = I_t / I_0 \quad (2.13)$$

bağıntısı ile verilir (O'dian, 1981).

Ortamdan geçen ışık şiddeti Lambert-Beer yasası ile verilmektedir (Şekil 2.3).

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.14)$$

I_t = Geçen ışık yoğunluğu

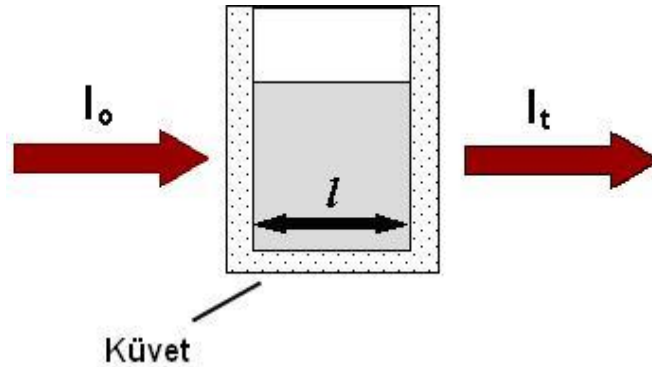
I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

$[c]$ = Molar konsantrasyon (mol.L^{-1})

l = cm olarak uzunluk (ışık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı).

Bu eşitlik, örneğin içinden geçen ışık şiddetinin (I_t), yol uzunluğu (l) ve örnek konsantrasyonunun (c) artması ile azalacağını gösterir.



Şekil 2.3 : Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi.

Eşitliğin düzenlenmesi ile I_t / I_0 oranını veren daha genel bir ifade elde edilebilir;

$$-\ln (I_t/I_0) = -\log T = \epsilon \cdot c \cdot l = A \quad (2.15)$$

Bu eşitlikte A , Absorbans, T ise Transmittans olarak ifade edilir.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.16)$$

Molar absorptivite katsayısı (ϵ), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Lambert-Beer yasasında

molar absorpsiyon katsayısı kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalga boyu ile değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığına, konsantrasyona ve ışık şiddetine bağlı değildir (Pappas, 1987).

Bir homojen karışımda birden fazla absorplayıcı parçacık bulunursa Lambert-Beer kanunu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$I_t/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i] \cdot l} \quad (2.17)$$

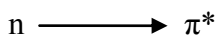
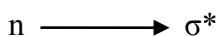
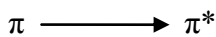
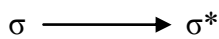
Lambert-Beer kuralı sadece fototermal, elektromekanik veya fotoablative sistemlerin minimum koşulları altında yani absorplayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonunda ve düşük radyasyon yoğunluğu durumlarında monofotonik ışığın absorpsiyonunu açıklamaya yarar (Rabek, 1996).

Lambert-Beer eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın absorpsiyonunun homojen olması ve birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde her bir bileşenin diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir (Kemp, 1987).

2.6 Uyarılmış Elektronik Haller

Moleküler Orbital Teorisi'nde iki atom arasındaki kimyasal bağ, bağ, anti-bağ ve bağ yapmayan orbitallerden meydana geldiği düşünülmektedir. Bağ yapmayan bir orbital için ön koşul, çiftleşmemiş bir çift elektronu bulunan bir hetero atom (oksijen veya azot gibi) içermesidir. Bir bağ moleküler orbitali, bir bağ yapmayan orbitalden daha düşük enerjiye sahiptir. Anti-bağ orbitali ise en yüksek enerjiye sahiptir (Dietliker, 1991).

Elektronik geçişler;



orbitallerinde meydana gelmektedir. Bütün moleküller d bağlarına sahiptir. p veya p* orbitalleriyle ilgili geçişler, yapıda çifte bağların varlığını gerektirir (Dietliker, 1991). Sonuç olarak UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi elektronik absorpsiyon

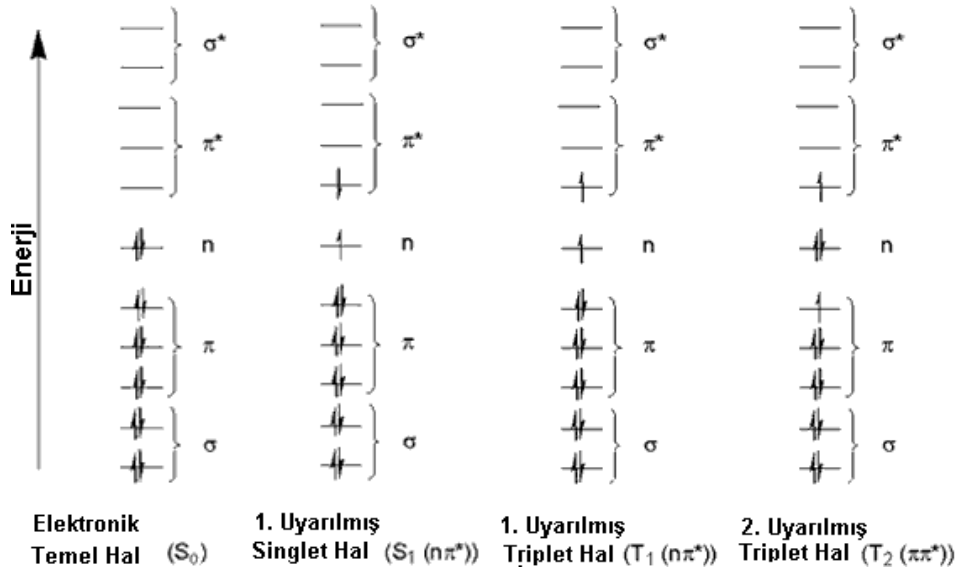
spektroskopisi gibi algılanabilir. Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar; radyasyon sertleştirmesinde karşılaşılan fotosensitizer ve ışığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle p orbitalleri, bağ yapmayan orbitaller ise n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden p* anti-bağ orbitaline yükselir. Işığın absorpsiyonu elektronun p veya n-bağ orbitalinden, p* orbitaline yükselmesine neden olabilir (Cowan ve Drisko,1976).

2.7 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitallerinin Yapısı ve Uyarılma

Moleküler sistemin uyarılması, molekülün elektronik yapısının tekrar düzenlenmesine sebep olur. Fotokimya ile ilişkili 5 tip moleküler orbital yapısı mevcuttur (Şekil 2.4).

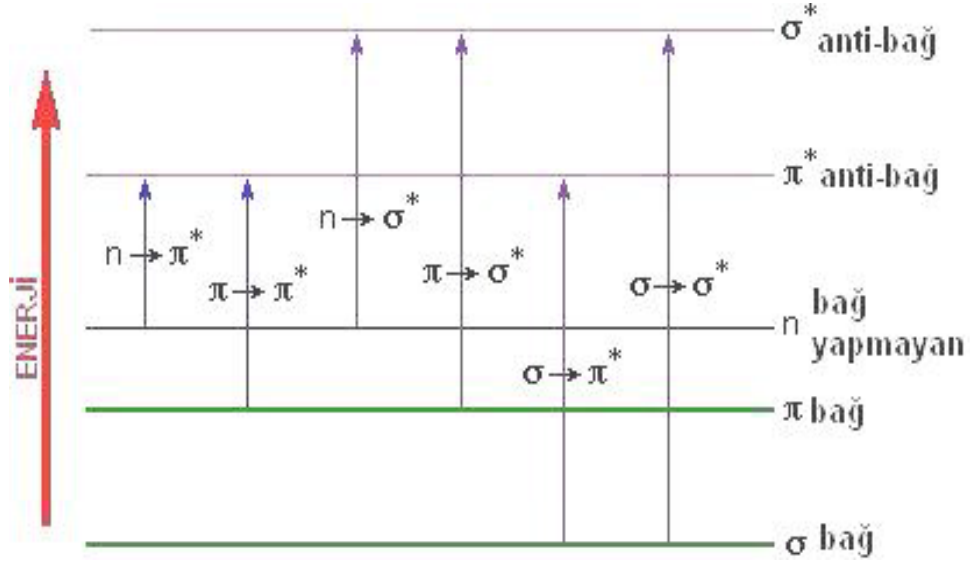
Bunlar:

- a- Sigma bağlanma orbitalleri (s, σ)
- b- Sigma anti bağlanma orbitalleri (s*, σ^*)
- c- Pi bağlanma orbitalleri (π)
- d- Pi anti bağlanma orbitalleri (π^*)
- e- Bağ yapmayan orbitaller (n)



Şekil 2.4 : Elektronik olarak uyarılmış hal geçişleri.

Şekil 2.5'te gösterildiği gibi, organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$.



Şekil 2.5 : Elektronik Geçişler.

2.8 Elektronik Geçişler

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri: Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak anti bağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen metan'ın 124 nm'de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan'ın absorpsiyon piki ise 135 nm'de görülür ki bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır. C-C bağının kuvveti C-H bağınınkinden daha az olduğundan bunun uyarılması daha az enerji ister.

$n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri: Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptivite düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla $100-3.000 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aralığında yer alır.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri: Bu geçişler 200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV-Vis spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorptiviteyi çoğu kez düşük olup, genellikle $10-100 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aralığında yer alırlar. Buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler normal olarak $1.000-10.000$ arasına rastlar. Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (hipsokromik veya maviye kayma). Her zaman olmasa bile çoğu kez $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşıt eğilim (batokromik veya kırmızıya kayma) geçerlidir.

2.9 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi

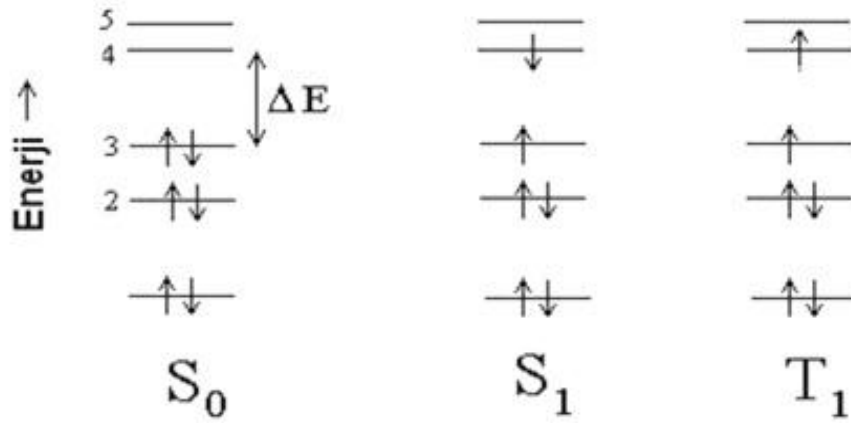
Foton absorbe eden bir molekül uyarılmış hale geçer, fakat çevresindekilerle termal dengede olmadığından bu halde çok uzun bir süre kalamaz. Elektronik olarak uyarılmış halde bulunan molekül, aldığı enerjiyi fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler üzerinden geri verir. (Cowan ve Drisko, 1976).

Elektriksel olarak uyarılmış hal olduğu zaman, elektronik enerji transferi ve kimyasal reaksiyon içeren diğer işlemlerle birlikte elektron transferiyle de deaktive edilebilirler.

2.10 Singlet ve Triplet Haller

Singlet ve triplet hal terimleri, elektronların spin momentumlarından elde edilen uyarılmış elektronik hallerin spin çokluğundan belirlenir.

Şekil 2.6' daki diyagram, 6 elektronlu bir molekülün moleküler orbitallerini göstermektedir. S_0 ile tanımlanan ilk konfigürasyon en düşük enerjiye sahip olanıdır. Çünkü bütün elektronlar mümkün olan en düşük enerji seviyelerindedirler. Buna "molekülün temel hali" denir.



Şekil 2.6 : Elektron konfigürasyonları.

S_1 konfigürasyonu daha yüksek enerjilidir ve bir elektronun 3. orbitalden 4. orbitale geçmesi için ihtiyacı olan (ΔE) enerji toplamına sahiptir. T_1 halinde orbitaller aynı şekilde doludur fakat çiftleşmemiş elektronlar paralel spinlidir. Buna triplet hal denir. Bunlardan daha yüksek enerjili konfigürasyonlar da mümkündür (S_2 , T_2 , S_3 , vb...).

Moleküldeki her elektronun, kuantum sayısı $S = \frac{1}{2}$ olan ve spin momentumu olarak saptanan bir spini vardır. Bu nedenle manyetik alan varlığında, bu spin iki yönlendirmeden birini alır. Ya manyetik alan yönünde sıraya dizilir ya da buna karşı çıkar. Bu, elektron için olabilir iki enerji durumu doğurur ve bir enerji seviyesinden diğerine geçiş, elektronun spinini değiştirmesini gerektirir. Bu nedenle elektronun manyetik momentinin düzeni değişir.

Açısal momentum spininin kuantum sayısı pozitif veya negatiftir. Bu, elektronun spinine bağlıdır. Elektron spini yukarı doğru ise (\uparrow) sembolü ile gösterilir ve pozitif değerdedir. Spin aşağı doğru ise (\downarrow) sembolü ile gösterilir ve değeri negatiftir.

$$S = +\frac{1}{2} \text{ (} \uparrow \text{ için)}$$

$$S = -\frac{1}{2} \text{ (} \downarrow \text{ için)} \quad (2.19)$$

Elektronik halin spin çokluğu, manyetik momentin ortaya çıkan spin momentum kuantum sayıları ile ilişkilidir ve şu eşitlikle ifade edilir:

$$\text{Çokluk} = 2S+1 \quad (2.20)$$

Eğer iki elektronun spinleri antiparalel ise “spinleri çiftleşmiştir” denir. Sonuçta ortaya çıkan toplam açısal momentum (S) sıfırdır. Bu nedenle spin çokluğu tektir ve

“singlet haldedir” denir. Bununla birlikte, eğer çiftleşmemiş iki elektronun spinleri paralel ise (ya $\uparrow\uparrow$, ya da $\downarrow\downarrow$) bu sefer sonuçta ortaya çıkan toplam açısal momentum (S) tektir ve spin çokluğu üçtür. Bu “triplet hal” olarak bilinir.

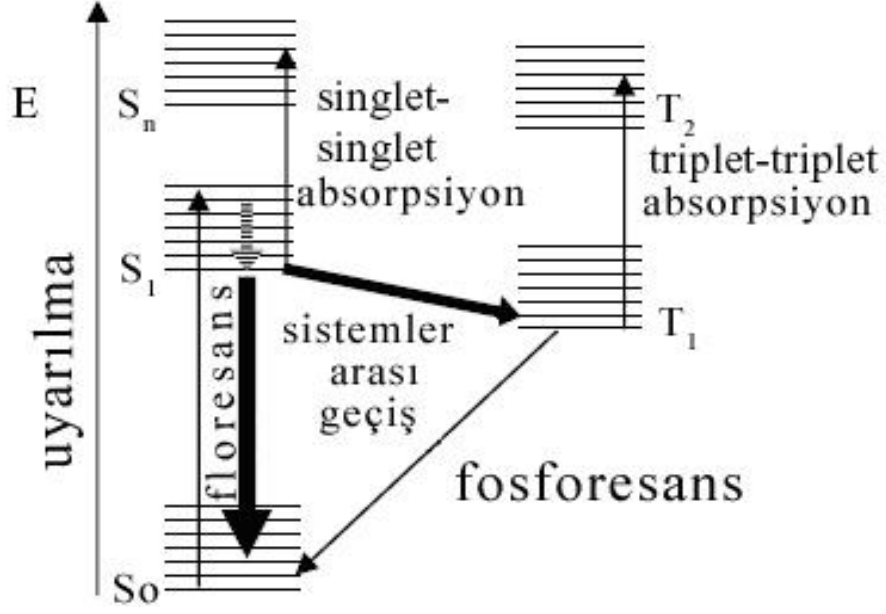
Elektronun HOMO’ dan LUMO’ ya yükselmesi tercihen toplam spinde değişme olmaksızın meydana gelir. Bu Wigners Kuralı olarak bilinir. Absorpsiyon spektrumunda çok güçlü bant olarak karakterize edilir ve $S_0 \longrightarrow S_1'$ e geçiştir.

S_0' dan T_1' e geçiş Wigners kuralına uymaz. Bu nedenle çok düşük olasılıkla gerçekleşir ve “spin yasaklı” denir. Yine de spin-yörünge çiftleşmesi nedeniyle singlet halden triplet hale geçiş olasıdır. Bir elektronun spin-yörünge çiftleşmesi, onun spin ve orbital açısal momentumu arasındaki manyetik etkileşimdir.

2.11 Uyarılmış Molekülün Enerji Dağılımı

Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır ve fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır. Fotofiziksel işlemler; ışımsız dağılım (termal enerjiye donuşum, haller arasında donuşum, enerji transferi) ve ışımalı dağılımdır. Fotokimyasal işlemler ise; serbest radikal oluşumu, siklizasyon, molekül içi düzenleme ve eliminasyondur (Cowan ve Drisko, 1976).

Uyarılmış molekülün enerjisi, ışımsız geçişler, ışımalı geçişler ve fotokimyasal reaksiyonlar olmak üzere üç temel işlem ile sarfedilir (Fouassier, 1995; Kemp, 1987). Çözeltideki uyarılmış moleküller için olası fotofiziksel geçişlerin görselleştirilmesinde Jablonski diyagramı (Şekil 2.7) kullanılır: Foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, gecikmiş floresans, triplet-triplet geçişler (Valeur, 2002).



Şekil 2.7 : Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı).

Singlet elektronik haller S_0 (temel elektronik hal), S_1 , S_2 ... ve triplet haller T_1 , T_2 ... olarak ifade edilmektedir. Titreşim seviyeleri her bir elektronik hal ile ilişkilendirilir. Absorpsiyon diğer geçişlere kıyasla çok daha hızlı (10-15s) gerçekleşir. Absorpsiyona karşılık gelen dikey oklar en düşük titreşimsel enerji seviyesi S_0 ' dan başlamaktadır, çünkü moleküllerin büyük çoğunluğu bu seviyede oda sıcaklığındadır. Bir fotonun absorpsiyonu molekülü S_1 ; S_2 ; ... titreşimsel enerji seviyelerine çıkarabilmektedir (Lakowicz, 1999).

Işık absorpsiyonu sonucu oluşan uyarılmış bir molekül fazla enerjisini tamamen veya kısmen ışımasız yoldan da atabilir. Bir molekülün elektronik enerji düzeyleri, titreşim enerji düzeylerinin üst üste çakışmasına olanak sağlayacak kadar yakın ise, Jablonski Diyagramı' nda iki uyarılmış singlet enerji için gösterilen ve fazla enerjinin ısı şeklinde atıldığı "iç dönüşüm (IC)" olayı gerçekleşir. Yine ışımasız yolla uyarılmış singlet halde bulunan bir molekülün spin çevrilmesi sonucu daha düşük enerjili uyarılmış triplet hale geçmesine "sistemler arası geçiş (ISC)" denir.

Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki bir singlet sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa "floresans" denir. Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa ise "fosforesans" denir (Fouassier, 1995; Kemp, 1987).

S1 ve T1 arasındaki enerji farkı küçük olduğunda ve T1 triplet ömrü yeterince uzun olduğunda ters sistemler arası geçiş (T1 → S1 geçişi) gerçekleşebilmektedir. Bu normal floresansla aynı spektral dağılımda emisyon ile sonuçlanmaktadır, ama molekül S1 emisyonundan önce triplet halde bulunduğu için çok daha uzun bozunma süresine sahiptir. Gecikmiş floresans emisyonu termal olarak aktiftir ve bu nedenle artan sıcaklıkla etkinliği artmaktadır (Lakowicz, 1999). Işımalı ve ışısız geçişlere ek olarak uyarılmış moleküller buldukları sistemin bileşenleri ile etkileşerek temel hale geri dönerler, uyarılmış singlet ve triplet halleri deaktive olur. Bu işlem bimoleküler işlemler olarak değerlendirilir ve söndürme olarak ifade edilir. Çarpışmayla söndürme, konsantrasyonla söndürme, oksijen ile söndürme, enerji transferi ile söndürme ve ışısız geçişler söndürme işlemleridir. Söndürme işlemleri viskoziteye bağımlı tip (dinamik), viskoziteye bağımsız tip (statik) olmak üzere iki tiptir.

Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir. Her bir elektronik enerji seviyesi için, bir seri titreşim enerji seviyesi mevcuttur. Elektronik geçişler titreşimsel geçişlerden daha büyük enerjiye sahiptirler. Her bir titreşim seviyesine karşı gelen bir seri dönme enerjisi vardır (Kemp, 1987).

Moleküllerdeki elektronik enerji düzeyleri gibi titreşim ve dönme enerji düzeyleri de belirli değerlerde olabilir. Molekülün toplam enerjisi elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin toplamına eşittir (2.21).

$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (2.21)$$

E_e = Elektronik enerji

E_t = Titreşim Enerjisi

E_d = Dönme Enerjisi

2.12 Fotobaşlatıcıların Sönümlenmesi

2.12.1 Monomerle sönümlenme

Monomer, başlatıcının triplet uyarılmış hali ve başlatıcı radikali ile etkileşime girerek ilk monomer radikalini oluşturur. Bimoleküler sönümlenme hız sabitleri k_q klasik Stern-Volmer eğrilerinden elde edilen triplet hal ömrünün veya radikal ömrünün iki taraflı değerlerinden monomer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak hesaplanmaktadır. k_q değerleri, monomer tarafından gerçekleştirilen triplet

deaktivasyonu ve radikalın monomere olan reaktivitesinin etkinliği hakkında bilgi vermektedir (Fouassier, 1995).

Ketonlar ve doymamış bileşikler arasında bilinen pek çok etkileşim mevcuttur: 1,4-biradikallerinin oluşumu, H abstraksiyonu, enerji transferi ve yük transfer etkileşimleri. En önemli proses son prosestir. Bu prosesi takiben bir biradikal, bir ketil türü radikal ve bir oksetan oluşumu gerçekleşir veya başlangıç molekülü geri elektron transfer reaksiyonu ile tekrar oluşturulur. Genellikle karşılaşılan bir durum olan kimyasal sönümlenmenin gerçekleşmemesi durumunda (örneğin; fotoliz ürünlerinin önemli bir miktarının yokluğunda), triplet halin radikal türleri oluşmaksızın deaktivasyonuna sebep olan bir fiziksel sönümlenme prosesi açığa çıkar [bununla birlikte, MMA' ın polimerizasyonu bazı durumlarda benzofenon tek başına kullanıldığında etkilidir, ancak dönüşüm benzofenon-amin kullanılan durumdan daha düşük kalmaktadır]. Elektronca zengin doymamış monomerler kullanıldığında, keton bir elektron alıcı olarak davranırken elektronca fakir monomerler kullanıldığında elektron verici olarak davranır.

2.12.2 Aminle sönümlenme

Fotobaşlatılmış elektron transfer reaksiyonları fotokimyada yaygın bir şekilde kullanılıp çalışılmaktadır ve literatürde iyi bir şekilde yer almaktadır. Araştırmaların büyük bir kısmı keton ile amin arasındaki etkileşim mekanizmasına yoğunlaştırılmıştır; mekanizma ile ilgili bazı noktalar hala araştırılmaktadır. İlk model H transferinin, yük transfer kompleksi (CTC) vasıtasıyla iki basamakta gerçekleştiğini öne sürmektedir. Günümüzde ise ilk basamağın, bir kontak iyon çifti (CIP) ve çözücü tarafından ayrılmış bir iyon çiftinin (SSIP) (her iki çift de dengededir) oluşumuna sebep olan kısa ömürlü CTC' nin oluştuğu basamak olduğu düşünülmektedir. Orjinal olarak, polar çözücülerde ilk oluşturulan çiftin SSIP ve alkollerde ilk oluşturulan çiftin CIP olduğu iddia edilmekteydi. Daha yenilenmiş bir işlem CIP' ye benzer bir ara ürünün oluşumuna dayalıydı: apolar çözücülerde ketil radikali üretilir; polar aprotik çözücülerde SSIP, CIP' den oluşturulur. Yeni bir araştırma üç farklı tipte radikal çiftinin oluştuğunu gösterdi. Geri elektron transferi ve/veya serbest iyon oluşumu SSIP çiftinden meydana gelmektedir; proton transferi CIP çiftinde gerçekleşmekte ancak ayrıca serbest iyonlardan da gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, yük transfer kompleksinin proton transferini etkili bir şekilde gerçekleştirme yeteneği çözücü veya monomer matrisi (hidrojen bağlanma karakteri,

polarite), baziklik ve aminin kimyasal yapısı tarafından etkilenmektedir (Fouassier, 1995).

Elektron transfer hız sabiti “ k_e ”, lazer spektroskopisi kullanılarak kolaylıkla bulunmaktadır ve “ k_e ” aminin iyonizasyon potansiyeline bağlıdır. Triplet benzofenonun elektron vericiler vasıtasıyla sönmelenmesi hakkında elde edilen bilgilerden Rehm-Weller eşitliğinden iki denklem, bir tane alifatik vericiler ve bir tane aromatik vericiler için, çıkarılmaktadır. Daha kesin bir uygulama n' in doğasının veya elektronun çifte bağının (π) hesaba katılması gerektiğini doğrulamaktadır. Bu da en düşük iyonizasyon potansiyeline sahip bir elektron vericinin neden en iyi sönmelenleyici olmadığına sebebidir.

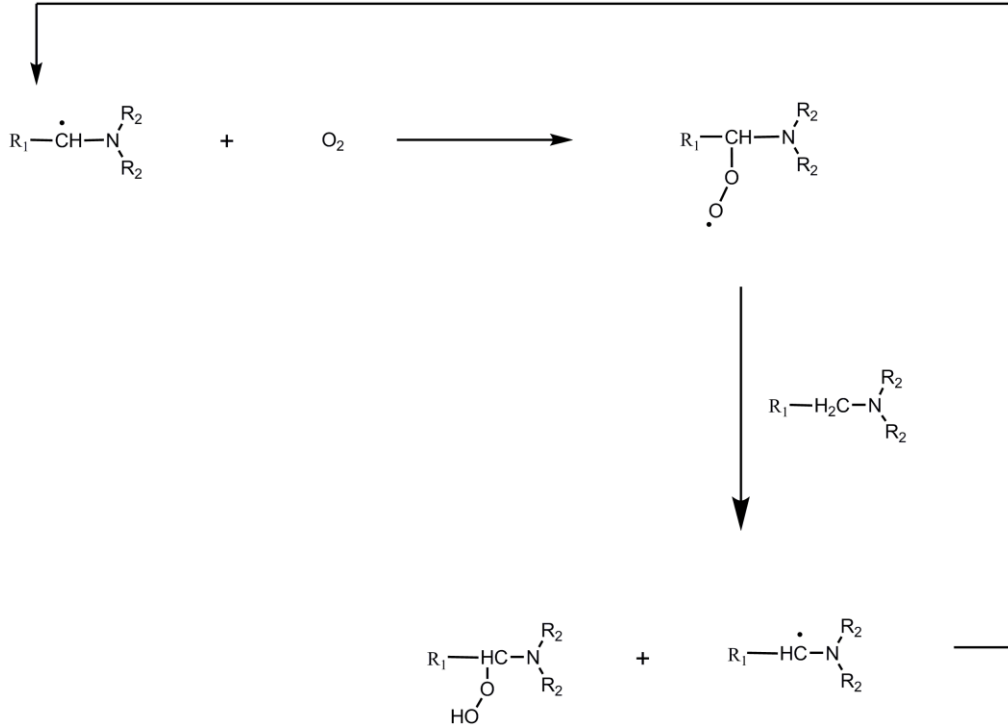
2.12.3 Oksijenin geciktirici etkisi

Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi ve bununla bağlantılı olarak kısmen sertleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır (Lee vd., 2004). Oksijenin etkisi özellikle ince filmlerde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Havada veya formülasyonda çözülmüş olarak bulunan oksijen, fotopolimerizasyon işlemini şu şekilde etkileyebilir; fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder, bu yüzden primer radikallerin oluşumunu etkiler ya da; karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

Birçok ticari I. tip fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet seviyelerine sahiptir, bu durumda bimoleküler triplet söndürmesi ihmal edilebilir değerdedir. Ancak birçok I. tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($>10^9 \text{ s}^{-1}$). Böylece triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürülmesi oksijen konsantrasyonunun $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ den küçük olduğu durumda ihmal edilebilir.

Oksijenin I. tip fotobaşlatıcılara olan geciktirici etkisi söndürme işlemi ile değil, etkin radikallerin veya büyüyen polimer zincirindeki radikallerin yok olması şeklinde gözlenir. II. tip fotobaşlatıcıların ise alkol ve eterler ile beraber kullanımı onları oksijene daha duyarlı hale getirir, çünkü bu ketonlar uzun ömürlü triplet seviyelerine sahiptir. Eğer yardımcı başlatıcı olarak aminler kullanılırsa primer radikaller bir eksipleks şeklinde oluşur. Eksipleks yapısı oksijenden etkilenmemektedir.

Işıklı sertleştirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşiklerini ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen alınımı ile α -aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.8’ de gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen alarak yeni bir α -aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen süreç, tersiyer aminlerin oksijenin geciktirici etkisini engellemede ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (Dietliker, 1991).

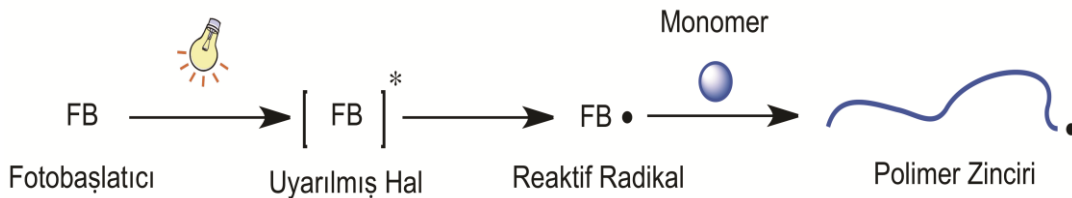


Şekil 2.8 : Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi (Davidson, 1999).

Aminin etkinliği ve oksijen geciktirici etkisini gidermedeki yeteneği onun α -C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir (Davidson, 1999).

2.13 Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu

Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu fotokimyasal bir olayla başlangıç adımınn meydana geldiği bir zincir reaksiyonu olarak kabul edilir. Yüksek moleköl ağırlıklı polimerler ve kopolimerler serbest radikal polimerizasyonu yardımıyla kolayca üretilebilirler. Fotopolimerleşebilen formölasyonlarda, başlatıcı parçacığın oluşumunu sağlayan birinci reaksiyon adımı bir fotokimyasal reaksiyondur. Polimerizasyonun kendisi bir termal zincir reaksiyonudur. Polimerizasyona uğrayan formölasyon bileşikleri fotoreaktif olmadıklarından polimerizasyonun gerçekteşebilmesi için, ışığı absorplayacak ve uyarılmış halden reaksiyon verecek bir bileşiğin formölasyona ilave edilmesi gereklidir. Aydınlatma ile radikalleri oluşturan moleköl veya moleküler sistemler radikal fotobaşlatıcılar olarak adlandırılır. Başlatıcı radikaller, ya doğrudan fotokimyasal bir reaksiyon tarafından veya birincil fotokimyasal reaksiyonu izleyen hızlı bir termal reaksiyonla üretilirler (Pappas, 1987).



şekil 2.9 : Fotobaşlatılmış polimerizasyonun genel şeması.

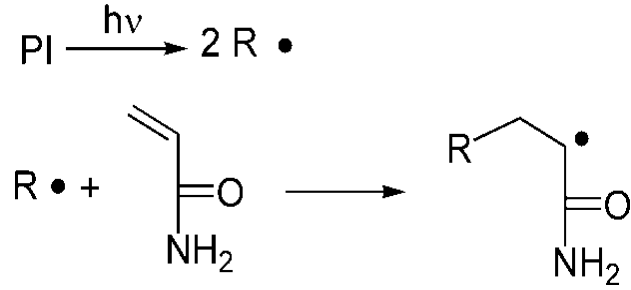
Serbest radikal polimerizasyonu olarak da ifade edilen fotobaşlatılmış radikali polimerizasyon reaksiyonunun en önemli özelliği, temel adım olarak bir radikalın çifte bağa katılmasıyla beraber meydana gelen monomerik radikalik merkezin, başka bir çifte bağa reaksiyona girerek zincir reaksiyonları meydana getirmesidir. (Oğian, 1981). Bu reaksiyonlar için dört ayrı basamak vardır (Arsu vd. 2008, Pappas, 1987).

1. Başlama
2. Büyüme
3. Zincir Transferi
4. Sonlanma

2.13.1 Başlama

Uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonları, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilirler (Oğian, 1981).

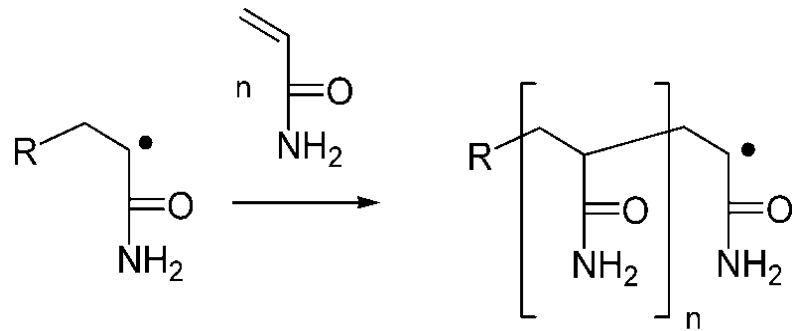
Fotobaşlatıcılar aydınlatıldığında uyarılmış hal üzerinden homolitik parçalanmaya uğrayan ve monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bileşiklerdir. Radikallerin monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı kalmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı radikal meydana gelir (Şekil 2.10) (Solomon ve Moad, 1995).



Şekil 2.10 : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.

2.13.2 Çoğalma

Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif radikalik merkeze katılması ile aktif polimer zincirinin büyüdüğü adımdır (Şekil 2.11).

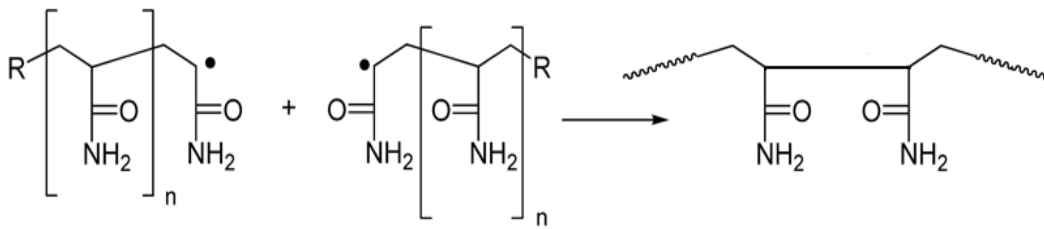


Şekil 2.11 : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.

2.13.3 Sonlanma

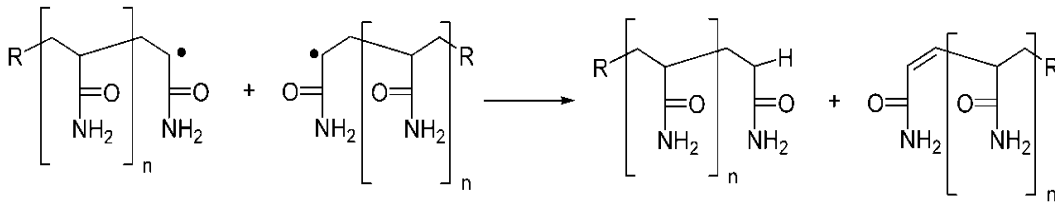
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. Sonlanma adımı birleşme ile sonlanma (Şekil 2.12) ve orantısız sonlanma (Şekil 2.13) olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen çok hızlı bir işlemdir.

Birleşme ile sonlanmada bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir.



Şekil 2.12 : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması.

Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikalın ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomuyla etkileşmesiyle hidrojen abstrakte eder. İki radikalik polimer zincirinde de ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.13 : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması.

2.14 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotobaşlatıcılar ışık absorplayan ve reaktif başlatıcı türleri oluşturan, bir kimyasal sistemde bir veya daha fazla yardımcı molekül gerektiren veya yalnız başlarına kullanılan moleküllerdir. Yardımcı başlatıcılar ise ışığı absorbe etmeyen bir kimyasal sistemin parçası olup, reaktif türlerin oluşmasında görev alan moleküllerdir (Dietliker, 1991).

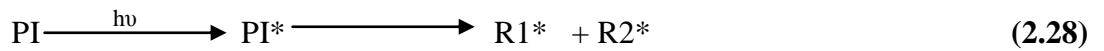
Tüm işleme ismini vermiş olmasına karşın, ışığın fotopolimerizasyonda oynadığı rol sadece ilk aşama olan ışığın absorpsiyonu ve başlatıcı radikalın oluşumuyla kısıtlıdır. Bu yüzden, formülasyondaki en düşük hacmine rağmen, fotobaşlatıcı polimerizasyonda büyük rol oynamaktadır. Bir fotobaşlatıcı veya fotobaşlatıcı sistemi, ışığın absorplanmasıyla polimerizasyonu başlatan bir molekül veya molekül kombinasyonu olarak tanımlanır. Fotokürleştirilebilen sistemlerde, fotobaşlatıcılar genellikle kürleştirme hızını, sararmayı ve fiyatı etkiler. Ancak ticari ulaşılabilirlik (veya kolay hazırlanabilme), geniş aralıkta monomerlerdeki çözünürlüğü, depolama dayanıklılığı, kokusu, ve sararmaz özellikleri gibi faktörler de göz önünde bulundurulmalıdır. Ek olarak, seçilen fotobaşlatıcının absorpsiyon özellikleri de ışın kaynağının emisyon dalgaboyu ile aynı olmalıdır (Yağcı vd., 2010).

2.14.1 Fotobaşlatıcıların sınıflandırılması

Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar (Dietliker, 1991). Serbest radikal başlatıcıları, başlatıcı radikalın oluştuğu prosese göre I. tip ve II. tip fotobaşlatıcılar olarak sınıflandırılır (Yağcı vd., 2010; Dietliker, 1991).

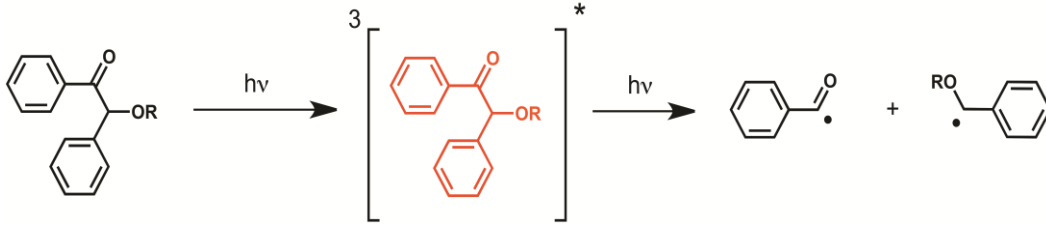
2.14.2 I.tip fotobaşlatıcılar

I.tip fotobaşlatıcılar ışığa maruz kalma sonucunda C–C, C–Cl, C–O, veya C–S bağlarında unimolekuler bağ bölünmesine uğrayarak, reaksiyonu başlatacak radikali oluştururlar (2.28) (Nguyen ve West, 2002). Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Mishra ve Yağcı, 1998).



Bu başlatıcıların çoğunluğu uygun substitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. (Yağcı vd., 2010, Dietliker, 1991).Direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa “α-bölünmesi”, eğer bağ β pozisyonunda ise “β –bölünmesi” gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile

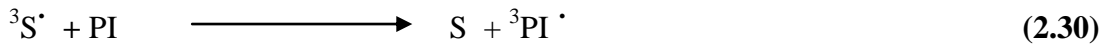
alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu “I.tip Norrish reaksiyonu” olarak adlandırılır. (Şekil 2.14) (Dietliker, 1991).



Şekil 2.14 : Benzoinin radikal oluşturma mekanizması.

α -bölünmesi reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığından genellikle biri reaktiftir. Bölünme reaksiyonu, ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur ($k_{dis} > 10^9 \text{ sn}^{-1}$). Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez (Davidson,1999). Stiren gibi düşük triplet enerjiye sahip ($E_T = 259 \text{ kJ.mol}^{-1}$) monomerlerin söndürücü etkisi bazen görülür (Yağcı, 1998).

Bölünebilen bir bileşiğin absorpsiyon karakteristiği istenilen özellikte değilse (çok düşük dalga boyunda absorblama gibi) “uyarıcı (sensitizer)” kullanılması önerilir. Sensitizer gelen ışığı absorplar ve triplet enerjisi fotobaşlatıcıya transfer edilir. Bu olay ekzotermiktir, yani sensitizerin triplet enerjisi başlatıcınınkinden büyük olmalıdır (Yağcı, 1998).



Benzoin ve türevleri ilk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindedir ve radyasyonla sertleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak UV bölgede $\lambda = 300-400 \text{ nm}$ ($\epsilon \geq 100-200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuantum verimine sahiptirler. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür. Böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Fouassier, 1995; Davidson, 1999). Ürün analizi, radikal yakalanması, ^1H NMR spektrumu ve kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyonu gibi tekniklerle yapılan incelemeler

sonucunda, aydınlatma ile ele geçen ürünlerin benzoil ve α -süstitüe benzoil radikali olduğu saptanmıştır (Dietliker, 1991).

Oluşan benzoil radikali akrilatların, metakrilatların ve stirenin polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. α -süstitüe benzoil radikalının başlatmadaki rolü tartışılrsa da bu radikalın reaktif olmadığı ve akrilatların sertleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışına sahip olduğu gözlenmiştir (Davidson, 1999).

Benzoin türevleri α -bölünmesi sonucu benzoil ve eter radikallerini oluşturur. Monomerin yokluğunda hidrojen abstraksiyonu meydana gelir ve sonuçta benzaldehit, benzil ve pinakol türevleri oluşur. Benzoil ve benzil eter radikallerinin reaktivitesi radikalın konsantrasyonu düşük, monomerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman hemen hemen aynı bulunur. Diğer taraftan, eğer radikal konsantrasyonu yüksek, monomerin konsantrasyonu düşük ise benzoil radikalleri monomere karşı daha reaktiftir (Yağcı, 1998).

Fotoindüklenmiş α -bölünmesi reaksiyonu, stireni de içeren triplet söndürücülerden çok az etkilenir veya hiç etkilenmez. Triplet halin kısa ömre sahip olması bunda en büyük etkidir. Bu nedenle, benzoin fotobaşlatıcıları stiren monomeri de dahil olmak üzere endüstriyel uygulamalarda kolaylıkla kullanılmaktadır (Yağcı, 1998).

2.14.3 II.tip fotobaşlatıcılar

Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I.tip bölünme reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon sonunda radikalleri oluşturur ve “II. tip fotobaşlatıcı” olarak adlandırılır (Aydın, Arsu ve Yagci, 2005).

İki temel reaksiyon yolu mümkündür :

- Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu
- Fotoindüklenmiş elektron transferi

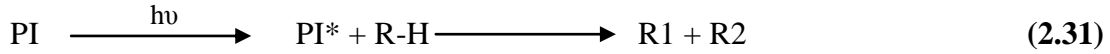
UV uyarılma ile birlikte benzofenon türevleri ve tiyokzanton türevleri gibi aromatik ketonlar; ketil radikali ve dönör radikal oluşturmak için H-verici molekülden hidrojen abstraksiyonu yaparlar. (Nguyen ve West, 2002). Bimoleküler hidrojen abstraksiyonu diaril ketonların çok bilinen bir reaksiyonudur ve fotobaşlatıcının kimyasal yapısına bağlıdır. Fotoindüklenmiş elektron transferi daha genel bir

yöntemdir ve uyarılmış triplet diaril ketonlar α -bölünmesine uğrarlar (Dietliker, 1991).

Bununla beraber uygun bir hidrojen vericisinden hidrojen atomu çıkartabilirler. Hidrojen abstraksiyonu üç temel faktöre bağlıdır:

- Ketonun triplet hal konfigürasyonu,
- Ketonun triplet hal enerjisi,
- Karbon-hidrojen bağının kuvvetidir.

Triplet enerjinin, kırılacak karbon-hidrojen bağ disosiyasyon enerjisini yenebilmesi için yeterince yüksek olması gerekir. Yardımcı başlatıcı ile uyarılmış ketonların (fotobaşlatıcı) hidrojen abstraksiyon reaksiyonu görülmektedir. Eşitlik (2.31) (Davidson,1999).



Polimerizasyon reaksiyonunu başlatabilecek radikalik merkezi oluşturmak için fotobaşlatıcı yardımcı başlatıcı ile bimoleküler reaksiyona girer. İndirgenme ürünlerini veren bimoleküler reaksiyon sonucunda, yardımcı başlatıcı üzerinde oluşan radikalik merkez ile fotopolimerizasyon reaksiyonu başlatılır. Benzofenon ve tiyokzanton gibi II. tip fotobaşlatıcıların üzerinde oluşan radikallerin sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı anlaşılmıştır.

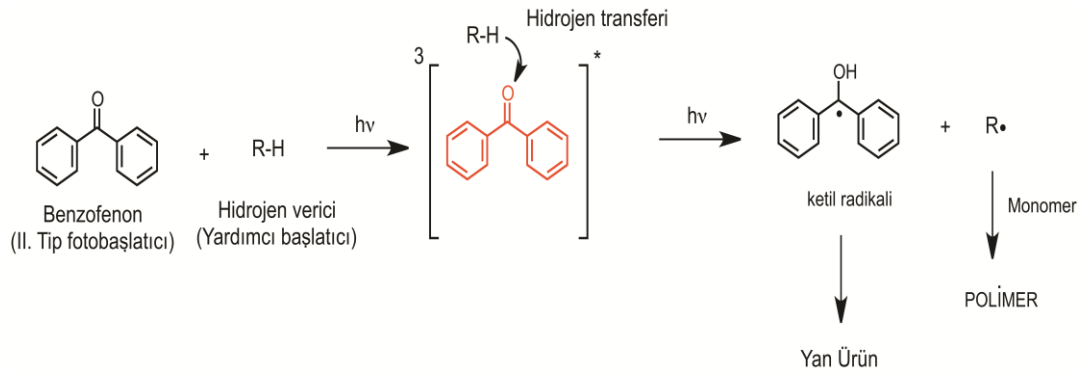
Alkoller, eterler, tiyoller ve aminler fotoindirgenme sırasında kullanılan yardımcı başlatıcılardır. Uygulamalarda yardımcı başlatıcı secimi çok önem taşır. Fiyatlarının uygun olmaları ve yüksek etkiye sahip olmalarından dolayı genellikle aminler tercih edilir. Uyarılmış karbonil tripletleri, alkol ve eterlerden daha çok aminlere karşı daha reaktiftirler (Mishra ve Yağcı, 1998).

Bimoleküler bir reaksiyon olduğu için II. tip fotobaşlatıcılar I. tip fotobaşlatıcılara göre polimerizasyon reaksiyonunu daha yavaş başlatırlar. Bu sistemler, uyarılmış triplet halin söndürülmesine karşı daha hassastırlar. Aslında, I. tip fotobaşlatıcılar kullanıldığında, stiren gibi düşük triplet enerjisine sahip monomerler veya oksijen tarafından söndürülme olayı genellikle gözlenmektedir ve bu da düşük kürleştirme hızına sebep olabilmektedir (Yağcı vd.,2010).

Benzofenon, tiyokzanton, antrakinin, ketokumarin ve 1,2-diketon molekülleri yardımcı başlatıcı ile beraber fotopolimerizasyon reaksiyonunu başlatmada kullanılan II. tip fotobaşlatıcılardır.

2.14.3.1 Benzofenon ve türevleri

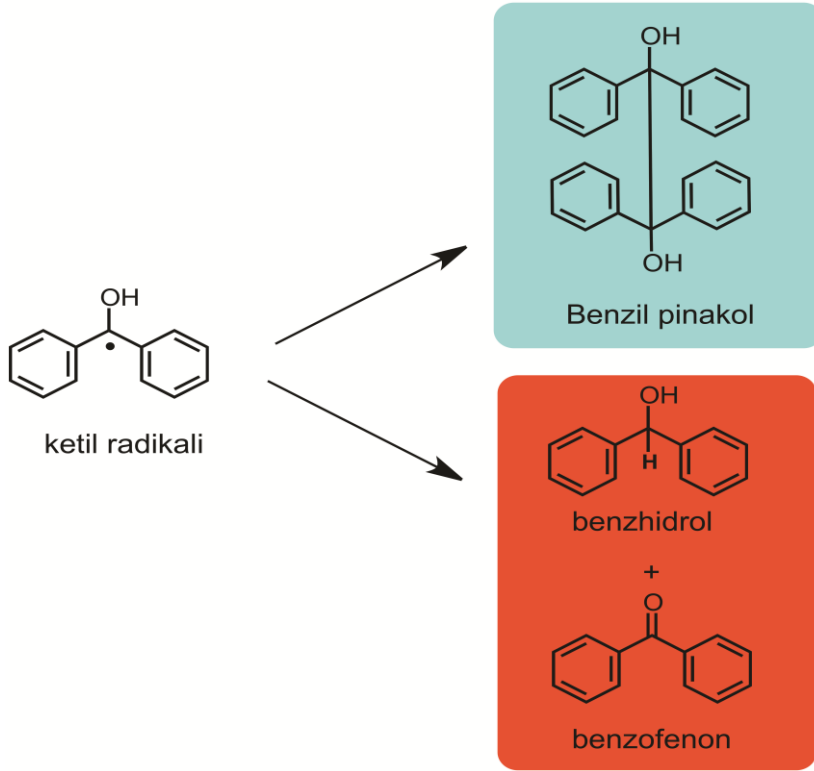
En ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonudur. Genellikle sinerjist olarak bir alifatik amin kullanılır. Çünkü ketil radikalının sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bunun için N-metil grubu içeren aminler kullanılır ve bunlar çok reaktiftir (Dietliker, 1991). Benzofenonun triplet halinin tersiyer aminlerden H koparması aşağıdaki reaksiyonda verilmiştir:



Şekil 2.15 : Benzofenonun triplet halinin tersiyer aminlerden H koparması.

Aminden oluşan karbon merkezli radikal, uygun monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunu başlatabilir. α -Aminoalkil radikalleri özellikle akrilatların polimerizasyonu için uygundur. Stiren polimerizasyonunda daha az etkilidir.

Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir.



Şekil 2.16 : Ketil radikalinin sonlanma reaksiyonu.

Ayrıca ketil radikalleri zincir sonlandırıcı olarak da rol oynar. Zincirin ketil radikali tarafından sonlandırılmasına engel olmak için onyum tuzları veya bazı bromo bileşikleri kullanılabilir (Yağcı, 1998).

Benzofenon aromatik halkasına substitüentlerin takılması ile absorpsiyon spektrumu kırmızıya kayar. İyi derecede sertleştirme oranına ve hacmine sahip olan 4,4-difenoksibenzofenonda olduğu gibi, 4 pozisyonundaki alkoksi substitüentler absorpsiyonu kırmızıya kaydırırlar. Sülfür substitüentinin varlığı temel absorpsiyon bandını kırmızıya daha fazla kaydırır (Dietliker, 1991; Davidson, 1999).

2.15 Dallanmış Polimerler

Son 30 yıldır dallanmış polimerlerin mevcut özellikleri bilim dünyasında ilgi uyandırmaktadır. Dallanmış polimerleri incelediğimizde, polimerizasyon esnasında oluşan yan reaksiyonlar ve mimarideki formlar göz önüne alınması gereken önemli başlangıç noktasıdır. Bu iki çıkarım göz önüne alındığında, “polimer mimarileri” kavramı, star ve graft polimer yapılarının yardımıyla 1980 ve 1990 yıllarında anlaşılmaya başlanmıştır. Günümüzde ise dallanmış polimerler, makromoleküler ve malzeme tasarımı alanında önemli yer bulmuştur. Dallanmış polimerlerin mimarileri

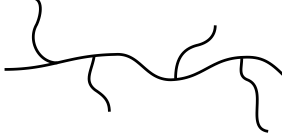
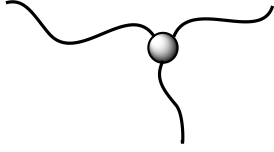
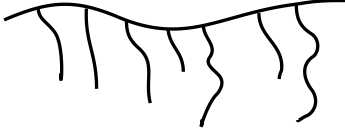
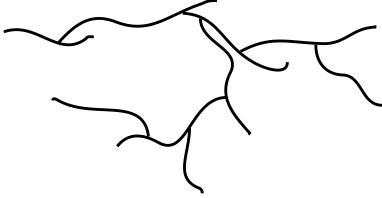
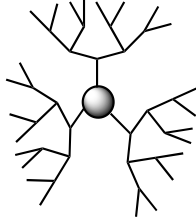
incelendiğinde, daha yoğun ve karmaşık bir yapılarının olduğunu, mimarideki doğrusal kısımlarının değişik kimyasal ve fiziksel yapıda olduğu gözlemlenmektedir. Çünkü dallanmış polimerler zincirleri birbirlerine birden fazla dal noktasından bağlıdır. Dallanmış polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, zincir sonu ve tekrarlayan ünitelerin değişik karakteristik özellikleri etkilemektedir. Dallanmış polimerler zincir yapılarına göre şu şekilde sınıflandırılırlar;

- Dendrimerler
- Yıldız polimerler
- Fırça tipi polimerler
- Yüksek dallanmış polimerler

Eğer çok sayıda doğrusal polimer zincirleri tek bir dallanma noktasına bağlıysa bu yapıya “yıldız polimerler” adı verilir. Bu tip polimerler, aynı veya değişik moleküler ağırlığa sahip kolların bir merkeze bağlanmasıyla oluşur. Buna ek olarak ana zincir üzerinde, farklı tekrarlayan birimler mevcutsa, bu tip polimer mimarisine “graft polimerler” adı verilir. Eğer ana zincir üzerinde tekrarlayan birimler uzun dallı bir yapı oluşturuyorsa buna “fırça tipi polimerler” denir. Bu yapıların dışında, dendrimerler ve yüksek dallanmış polimerler mevcuttur. Bu polimerler yıldız tipi polimerlerin özel bir sınıfıdır ve daha fazla dallanmış olmaları ve çok fonksiyonel olmaları sayesinde öne çıkmaktadırlar. Dendrimerler genellikle arka arkaya sıralanmış makromoleküllerdir ve her zaman düzenli bir yapıya sahiplerdir. Yüksek dallanmış polimerler de dallanmış polimerlerin karakteristik özelliklerini gösterirler. Dendrimerlere benzemesine rağmen dendrimerlerden farklı olarak düzensiz büyüme gösterirler.

Dallanmış polimerler için birçok sentez yöntemi mevcuttur. Fakat en çok kullanılan polimerizasyon yöntemleri yaşayan polimerizasyonlar olarak nitelendirilen anyonik, katyonik ve serbest radikalik polimerizasyondur.

Çizelge 2.2 : Dallanmış polimerlerin tipleri

| Dallanmış Polimer Tipler | Yapısı |
|---------------------------------|--|
| Dallanmış Polimerler |  |
| Yıldız Tipi Polimerler |  |
| Fırça Tipi Polimerler |  |
| Yüksek Dallanmış Polimerler |  |
| Dendrimerler |  |

2.16 Dendrimerler ve Özellikleri

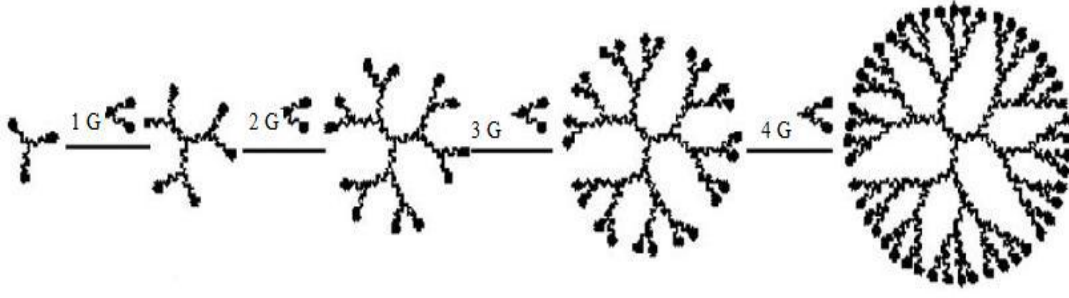
Dendrimer kelimesi, Yunancadan ağaçlar anlamına gelen “dendri” ve kısım anlamına gelen “meros” kelimelerinden gelmektedir. Dendrimerler tekrar eden, dallanmış, küre şeklindeki geniş moleküllerdir. Karakteristik özellikleri, iç içe girmiş yapıları, reaktif de olabilen çok sayıdaki uç grupları, dallar arasında çeşitli moleküller ilave edilebilmesidir.

İlk dendrimerler farklı sentezlerle 1978 yılında, Vögtle tarafından elde edilmiştir. Vögtle ilk cascade moleküllerini (PAMAMs) sentezledi. Ancak bu molekül dallanmış bir şekle sahip olduğundan büyük bir ilgi çekmemiştir. 1980’li yıllarda Tomelia ve Nexkome; bu polimerleri kullanarak nano-teknolojide uygulanabilirliğini araştırdılar. 1991 yılında Jean Frenchet tarafından konverjent tekniğiyle sentezlenen dendrimer elde edilmiştir. Dendrimerlerin birçok alanda kullanılabilmesi sebebiyle; bu konu üzerinde yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

Doğal ve sentetik birçok makromolekül basit lineer bir yapıya sahiptir. Bunlar, tekrarlayan monomer yapıtaşlarının kovalent bağlar ile bağlanması ile meydana gelen, her iki başında uç gruplar bulunan zincirlerden oluşmaktadır. Bu iki uç grup, lineer moleküllerden meydana gelen polimer materyalinin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde çok az etkili olmaktadır. Son 20 yıldır polimer kimyası tarafından çok sayıda lineer olmayan yapılar ortaya çıkartılmış ve polimer sentezi sırasında çok sayıda yan dalların eklenmesi, çok sayıda uç gruplara sahip makromoleküllerin eldesine yol açmıştır.

Dendrimer, bir çekirdek, çekirdek etrafındaki dallanma birimleri ve dallanmış fonksiyonel grup olarak da adlandırılan yüzey gruplarından oluşurlar. Dendrimerlerin çeşitliliği fonksiyonel gruplarla sağlanmaktadır. Dallanma birimleri ise dendrimerlerin tekrarlı bir şekilde büyümesini sağlamaktadır.

Dendrimerlerin polimerizasyon derecesi, gerçekleştirilen tekrarlama döngüsünü sayısını ifade eden jenerasyon sayısı (G) kavramıyla belirtilir. Jenerasyon sayısı çekirdekten dış yüzeye doğru ilerleyen dallanma noktaları sayısının hesaplanması ile kolayca tespit edilebilir. Dallanma noktası dendrimer büyümesi ile orantısal bir artış göstermektedir. Örneğin bağlanma noktası olmayan bir dendrimer sıfırıncı jenerasyon (G-0) olarak adlandırılmaktadır. Dendrimerlerde jenerasyon sayısının gösterilişi Şekil 2.17’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.17 : Dendrimerlerde jenerasyon sayısının gösterimi.

Molekül yapıları ve yüzeylerinin farklılığı nedeniyle konvansiyonel lineer polimerlerle karşılaştırıldıklarında bazı belirgin gelişmiş özellikler gösterirler. Çözeltide lineer zincirler bobin halindedir, dendrimerler ise içi dolu top gibidir. Bu dendrimerlerin reolojik özelliklerinde önemli bir etkiye sahiptir. Küresel olmak için yeterince büyük olan dendrimerler yüksek hacimlidir. Birçok zincir uçlarının varlığı, yüksek çözünürlük ve reaktivlik sağlar. Işık altındaki yapraklar gibi dendrimerin ağaç benzeri yapısı da açık yüzey alanını arttırmayı sağlamaktadır. Böylece büyük bir kısmı yüzeyde kalan ve yüksek moleküler yüzey ve hacim oranlarına sahip moleküller oluşturulabilir. Dendrimerlerde sayısız yüzey grupların varlığı, yüzey gruplarının çözücüyle ya da moleküllerle çeşitli eş zamanlı etkileşimini kolaylaştırır ve bunun sonucu olarak yüksek çözünürlük ve reaktivlik eğilimi gösterirler. Polimerin yüzeyinde yer alacak fonksiyonel grupların yeri, sayısı ve cinsini kontrol etme yeteneği, bu yapıların modifikasyonunda da birçok değişikliğe izin vermektedir (Hawker ve Frechet, 1990). Bu modifikasyon ya fonksiyonlu grubun dendrimerlerin iç kısmına bağlanıp, fonksiyonel grubun özelliklerini kazanması ya da dendrimerin dış yüzeyine fonksiyonel grupların kimyasal olarak bağlanması ile gerçekleştirilmektedir.

Dendrimerlerin yüzey grup numarası geometrik olarak artarken, dendrimer çapı lineer olarak artar.

Merkez molekülden büyüyen zincirler giderek uzamakta ve dendrimerler küresel bir yapıya dönüşmektedir. Dendrimerler dış kenarlarından genişledikçe kapalı membran tipi yapılar oluşturacak şekilde sıkıca paketlenmiş hale gelmektedir. Kritik dallanma noktasına ulaşıldıktan sonra boş alan yoksunluğundan dolayı dendrimerler daha fazla büyüyememektedir. Buna “starburst effect” adı verilmektedir (Klajnert ve Bryszewska, 2001).

Reaktif uç gruplar dendritik büyümenin devamı ya da dendrimer bileşiminin reaktifliğinin modifikasyonu için kullanılabilir (Sarkar v.d., 2005). Dendrimer uç gruplarının sayısındaki artış geometrik dizi şeklindedir (Toit v.d., 2010).

2.17 Yüksek Dallanmış Polimerler

Yüksek dallanmış polimerler, dendrimerler ile aynı ailede bulunur. Son on yıla kadar, yüksek dallanmış polimerlerle ilgili çalışmaların çoğu hep dendrimerlerin sentezi üzerinden yapılmaktaydı. Fakat son on yıldır yüksek dallanmış polimerler ayrı bir sınıf olarak kabul edilmekte ve bunların özelliklerinin incelenmesi artmaktadır. Yüksek dallanmış polimerlerin düşük erime viskozitesi ve iyi çözünürlük gibi özellikleri sebebiyle hem akademik açıdan hem de sanayideki kullanımları açısından ilgiyi üzerine çekmiştir. Bu ilginç özellikler, çok farklı fonksiyonel gruplar içeren mimarisinden kaynaklanmaktadır.

Yüksek dallanmış polimerler fiziksel ve kimyasal yapıları sayesinde, ilaç salınım sisteminden kaplamalara, nano teknolojiden katkı maddeleri alanına kadar uzanan çeşitli dallarda uygulama alanı bulmuştur. Yüksek dallanmış polimerlerin potansiyel kullanım alanlarından biri de lineer polimerlerin içerisine katkı polimeri olarak kullanılmasıdır. Böylece polimerlerin termal stabilizasyonu ve yüzey modifikasyonunun reolojisini artması amaçlanmaktadır. Bir başka kullanım alanı da kaplamalar ve reçine yapımıdır.

Dallanmış Polimerler büyük ölçüde AB_x monomerlerinin polimerleşmesiyle oluşur. Mükemmel dallanmış polimerler dendrimerlerin tekrarlanan sentetik yolları ile sentezlenir. Dendrimerlerin sentezinde bazı dezavantajlar mevcuttur ve sentez pürifikasyon gerektirir. Bu dezavantajların bir sonucu olarak, düzensiz dallanmış polimerlerin eldesi için daha etkin ve çok aşamalı sistem içermeyen bir sentez yöntemi araştırılmıştır. Çok düzenli olan ve kontrol edilebilir molekül ağırlığına sahip dendrimerler ile birlikte yüksek dallanmış polimerler molekül ağırlığı özelliklerinde ve dallanma faktörlerinde polidispers özelliğe sahiptirler. Yüksek dallanmış polimerlerden farklı olarak dendrimerlerin sentezleri adım adım ve farklı yaklaşımlar ile gerçekleşir.

Yüksek dallanmış polimerlerin sentezi 3 temel sınıfa ayrılır;

- AB_x ve $A_2 + B_3$ monomerlerinin aşamalı büyüyen polikondenzasyonu,
- AB^* polimerlerinin kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu,
- AB_x monomerlerinin kendiliğinden kondenzasyona uğrayan halka açılma polimerizasyonu.

Aşırı dallanmış mimarilerin bu sentez yöntemleri ile etkin uygulamaları gerçekleştirilebilmiştir. Poliesterler, polikarbonatlar, poliamidler, poliüretanlar bu sentez yöntemleri ile elde edilebilir.

2.17.1 Yüksek dallanmış polimerlerin sentezi

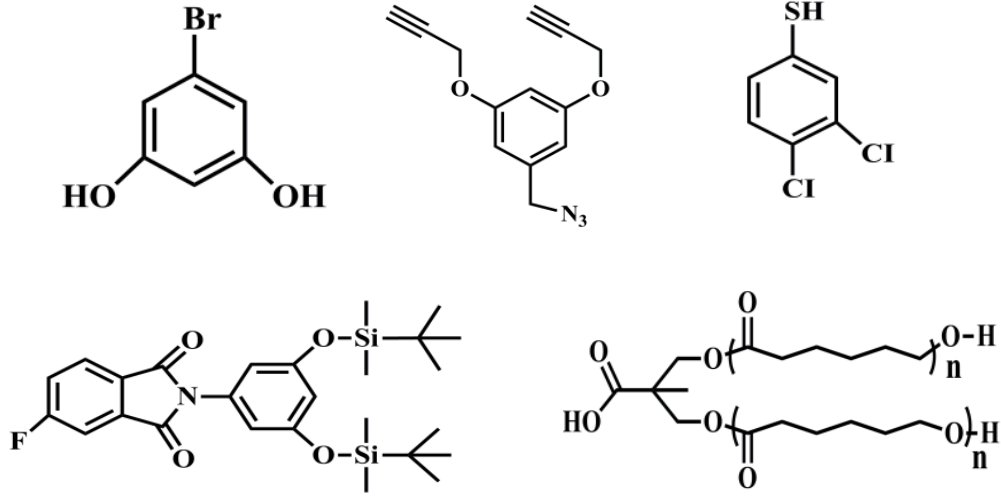
Günümüze kadar yüksek dallanmış polimerler iki sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu yöntemlerden ilki tek monomer yöntemidir. Bu teknikte yüksek dallanmış yapılar, AB_n yapılı monomerlerin polimerizasyonu ile hazırlanır. Tek monomer yöntemi de kendi içerisinde dört farklı özel yaklaşıma ayrılır;

- AB_n monomerlerinin polikondenzasyonu,
- Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu,
- Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan halka açılma polimerizasyonu,
- Proton transfer polimerizasyonu.

Yüksek dallanmış polimerleri sentezlemek için kullanılan diğer bir yöntem ise iki monomer yöntemidir. Bu yöntemde iki monomer yada iki farklı tip monomer doğrudan polimerizasyona sokularak yüksek dallanmış polimer elde edilmesi amaçlanır.

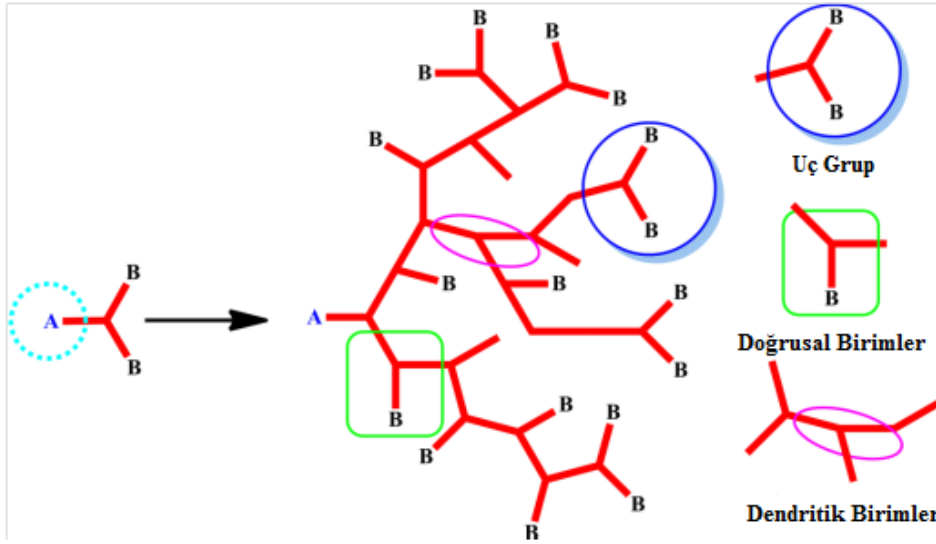
2.17.1.1 AB_2 monomerlerinin polikondenzasyonu

Bu yöntemde göre, yüksek dallanmış polimerler, AB_x monomerlerinin ($x > 2$) tek basamaklı polikondenzasyonu ile sentezlenirler.



Şekil 2.18 : Bazı AB₂ tip monomerlerin yapıları.

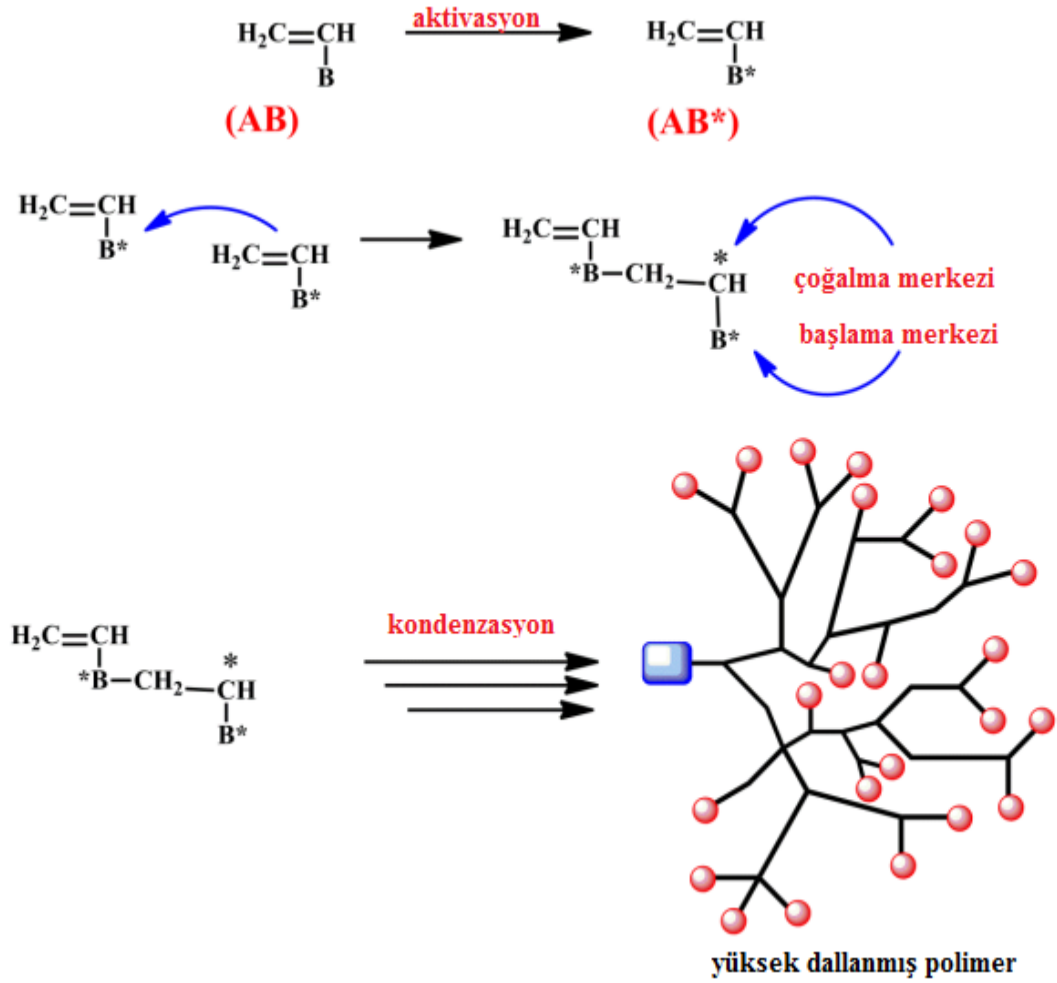
Bu sistemin bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Bu polimerizasyonun önemli bir avantajı, basamaklı büyüme polimerizasyonun özellikleri ile gerçekleşmesidir. Dezavantajı ise, reaksiyon esnasında çapraz bağlanma gibi istenmeyen yan reaksiyonların oluşması ve saflaştırma adımında jelleşme olabilmesidir. Basamaklı büyüme polikondenzasyonunun dezavantajları olsa bile, pek çok fonksiyonalitye sahip yüksek dallanmış polimerler, tek adımlı polikondenzasyon ile geniş bir aralıkta hazırlanabilirler. Bu yöntemle AB_n monomerlerinden yüksek dallanmış polifeniller, polieterler, poliesterler, poliamid ve polikarbonatlar sentezlenebilir. Bunun yanı sıra yüksek dallanmış poliüretan, polikarboksilan, poliamid ve poli(asetofenon), AB_n monomerlerinin polikondenzasyonu sayesinde elde edilebilir. Dallanma noktaları kontrol edilerek, en fazla üç B ünitesi içeren bazı monomerler kullanılarak yüksek dallanmış polimer sentezi yapılabilir.



Şekil 2.19 : AB_n tipi monomerlerin homopolimerizasyonu ile inşa edilen yüksek dallanmış polimerlerin şematik gösterimi.

2.17.1.2 Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu

Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu ilk olarak 1995 yılında Frechet ve arkadaşları tarafından ortaya konulmuştur. Bu çalışmada, fonksiyonel AB vinil monomerleri ile katyonik polimerizasyon metodu kullanılarak, bütün olarak bir karbon omurgası ile yüksek dallanmış polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Frechet'in bu metodunda, SnCl₄ varlığında 3-[(1-kloroetil)etenil] benzen olarak adlandırılan vinil monomeri, katyonik olarak polimerize edilir. Bu reaksiyonda vinil grubu AB monomerlerinin iki fonksiyonlu B grubu olarak hareket eder ve B* radikali oluşturmak için aktive edilir. B* radikali, monomerdeki A vinil grubunun oluşmasını başlatır. Bir alkil halojenür grubu, dimer oluşturmak için vinil grubu ve başlatıcı ile birlikte harekete geçer. Vinil grubunun büyümesi ile oluşan dimer, AB₂ monomeriyle reaksiyon verebilir ve yüksek dallanmış polimer üretebilir. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için ön koşul, çok fonksiyonlu ve çok dallanmış polimerizasyonun tersinir olmasıdır, böylece bütün B grupları molekül içi ve moleküller arası transferlerle aktif hale gelebilir. Potansiyel büyümedeki artış, polimerizasyon derecesindeki artış ve etkili biçimde gerçekleşen molekül içi ve moleküller arası transferler ile sağlanır. Yüksek dallanmış polimerlerdeki dallanma derecesi, AB₂ monomerlerinden farklı olarak kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonundan elde edilir.

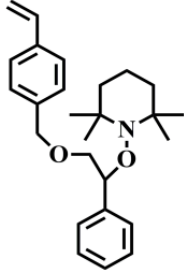
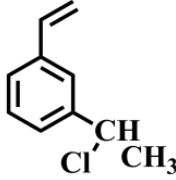
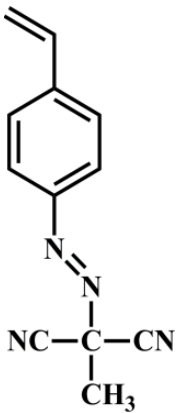


Şekil 2.20 : Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu ile oluşturulan yüksek dallanmış polimerin şematik gösterimi.

Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonunda zincir büyümesi, başlama ve çoğalma aşamasından farklıdır. Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu, polikondenzasyon polimerizasyonu ile kıyaslandığında daha düşük bir dallanma derecesi gösterir. Düşük dallanma derecesine sahip olmasına rağmen, kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonun dezavantajı, jelleşme ve yan reaksiyon oluşumu, dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahip olmaması ve dallanma derecesinin NMR'la belirlenmesi sırasında bazı zorluklar yaşanmasıdır. Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonunda, jelleşme ve çapraz bağlamayı önlemek, molekül ağırlığı dağılımını ve zincir sonlarını kontrol etmek amacıyla, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve grup transfer polimerizasyonu (GTP) gibi diğer yaşayan serbest radikal polimerizasyon prosedürleri geçerli kılınır. Bu amaçla yapılan bir çok çalışmalardan biri olan Hawker ve arkadaşlarının çalışmaları sonucunda, TEMPO başlatıcısı yardımıyla

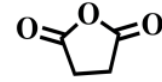
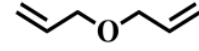
serbest radikal polimerizasyon stratejileri kullanılarak, yüksek dallanmış polistiren eldesi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 2.3: Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyon ile gerçekleştirilen polimerizasyon türleri ve kullanılan monomerler.

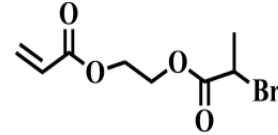
| Polimerizasyon Tipi | Monomer Yapısı |
|--|--|
| Yığın Polimerizasyon (130 °C) |  |
| Anyonik ve Katyonik Polimerizasyon (SnCl ₄ Bu ₄ N ⁺ Br ⁻ 20'den 15 °C'ye) |  |
| Fotopolimerizasyon (UV lamda altında 20°C'de) |  |

Çizelge 2.3 (devam)

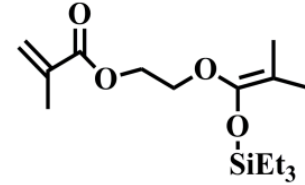
Kopolimerizasyon (50°C’de 24 saat)



ATRP (benzen içinde 24 °C’de 26 saatte)



Grup Transfer Polimerizasyonu (25°C’de)

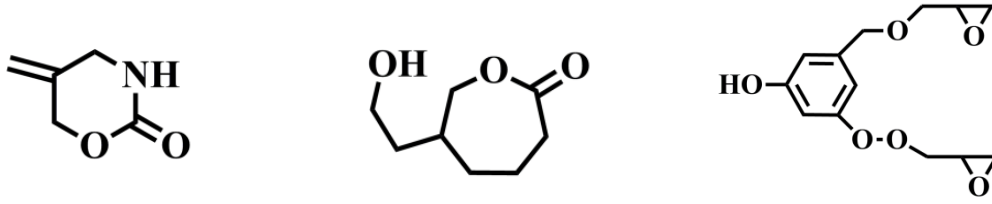


2.17.1.3 Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan halka açılma polimerizasyonu

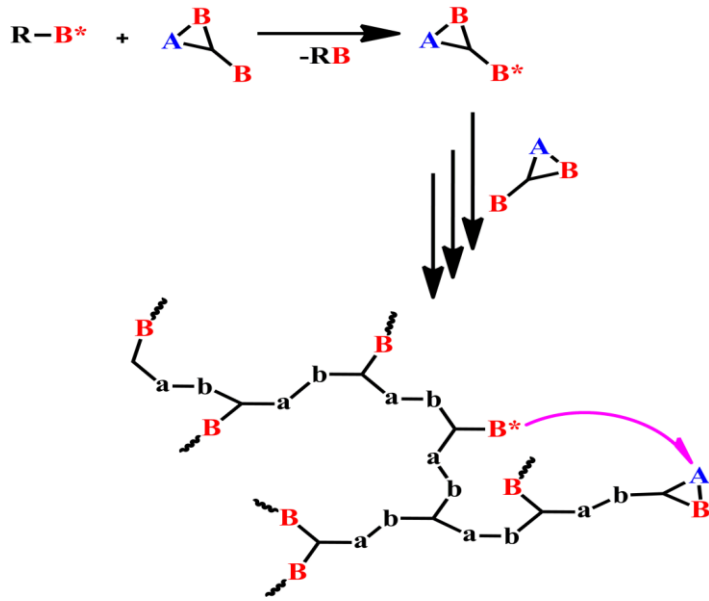
Yüksek dallanmış poliaminler, poliester ve polieterler bu sistem yardımıyla elde edilebilirler. AB_x monomerlerinin yüksek dallanmış halka açılma polimerizasyonu ilk kez Suzuki tarafından araştırılmıştır. Bu sistem, karakteristik dallanma ünitelerinin değil, AB_x monomerlerinin reaksiyonlarından meydana gelir. Reaksiyon esnasında çoğalma yardımıyla dallanma noktaları oluşturulur. Suzuki'nin çalışmalarına göre, yüksek dallanmış poliaminler, paladyum ile katalize edilmiş bir siklik karbamattan halka açılma polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Yüksek dallanmış poliamidlerin sentezinde 5,5-dimetil-6-etenilperhidro-1,3-oksazin-2-on AB_x monomeri olarak kullanılmıştır. Bis-(dibenzilidenaseton) paladyum (Pd(dba)₂) katalizör, bis (difenilfosfino) etan (DPPE) ise bir ligand olarak kullanılmıştır. Yüksek dallanmış poliaminlerin sentezinin reaksiyon mekanizması, bir diamin üretilmesi için p-alil paladyum kompleksinin elektrofilik saldırısı üzerine, başlatıcı türlerinin primer amine atağı ile başlar.

Yüksek dallanmış poliaminlerin sentezine ek olarak, yüksek dallanmış polieter ve poliesterler kendiliğinden kondenzasyona uğrayan halka açılma polimerizasyonu kullanılarak sentezlenmiştir. 1999 yılında Frey ve çalışma arkadaşları, AB₂ monomeri olarak glisidolün kullanılmasıyla ilgili bir çalışma ortaya koymuşlardır.

Bu çalışmada, yüksek dallanmış poligliseroller, glisidolün anyonik halka açılma polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Siklizasyonu, yüksek polidispersiteyi önlemek ve yüksek molekül ağırlığını sağlama amacıyla AB_x monomeri reaksiyona yavaş yavaş ilave edilmiştir. Yine Hult ve arkadaşları, yüksek dallanmış alifatik poliesterin, 3-etil-3-(hidroksimetil) oksetanın katyonik halka açılma polimerizasyonu ile sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu yaklaşımda polimerizasyon, bulk içinde, 120°C’de, termal başlatıcı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Aynı amaç ile, yüksek dallanmış polieter sentezi için, halka açılma polimerizasyonu yaklaşımı kullanılarak, ε-kaprolakton bir AB_x monomeri olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.21 : Halka açılma polimerizasyonu için kullanılan monomer yapıları.

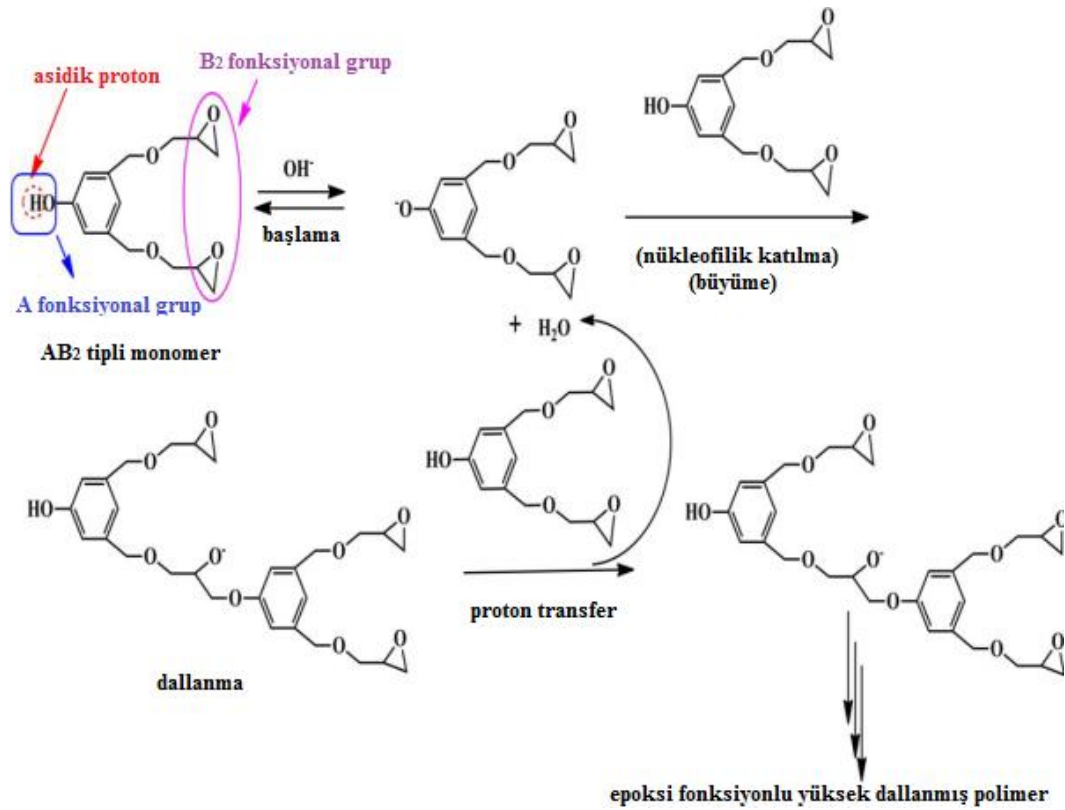


Şekil 2.22 : Halka açılma polimerizasyonu ile oluşturulan yüksek dallanmış polimerin şematik gösterimi.

2.17.1.4 Proton transfer polimerizasyonu

Son yıllarda, proton transfer polimerizasyonu, yüksek dallanmış polimerlerin eldesi için uygulanabilir bir yöntem olarak Frechet ve Chang tarafından ortaya sürüldü. Bu yaklaşıma göre, bu polimerizasyonda kullanılan monomerler AB₂ tipinde olmalı ve

asidik bir proton içermelidir. Monomerlerin asitlik ve bazlık durumu, bir asit baz reaksiyonunun kontrolü için çok önem taşır. Bu sistemde A başlatıcı olarak davranır ve H^+ da monomerden reaktif türlerin üretilmesi için çalışır. Bu aktif nükleofilik tür, dimerden anyonik bir yan grup vermek için monomerin B grubuna katılır. Bu nükleofilik tür, anyonik yan gruptan daha reaktiftir, çünkü B grubunun anyonik yan grubu, monomerden bir proton transfer etmiştir. Bu süreç yardımı ile yeni bir nükleofil ve aktif olmayan bir dimer elde edilir. Bu polimerizasyon prosedürü ile, yüksek dallanmış polimerlerin eldesi mümkün olmaktadır.



Şekil 2.23 : AB₂ monomerinin üretilmesi ve epoksi fonksiyonlu yüksek dallanmış poli(hidroksieter)'in proton transfer polimerizasyonu.

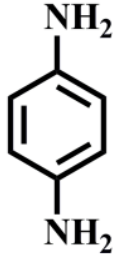
2.17.1.5 İki tip monomerin polimerizasyonu yöntemi

Çift monomer yöntemi, yüksek dallanmış polimer eldesi için, iki farklı monomerin polimerizasyonu üzerinde durur. Çift monomer yöntemi iki ana başlığa ayrılır. Bunlardan biri A₂ + B₃ yöntemi olarak bilinen, A₂ ve B₃ monomerlerinin polikondenzasyonu ile gerçekleştirilir.

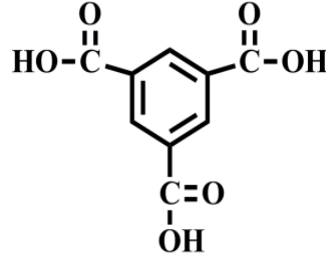
Bu yöntem ilk olarak Kakimoto ve arkadaşları tarafından, çözünebilir yüksek dallanmış poliamin sentezlenmek amacıyla, polar bir çözücü içerisinde bir diamin

ve trimesik asidin polikondenzasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Moreover Voit ve arkadaşları da başka bir çalışmada, p-fenilen diamin ve trimesik asit monomerlerini direkt polikondenzasyona sokarak aromatik yüksek dallanmış poliamin elde etmişlerdir.

A₂ Tip Monomer



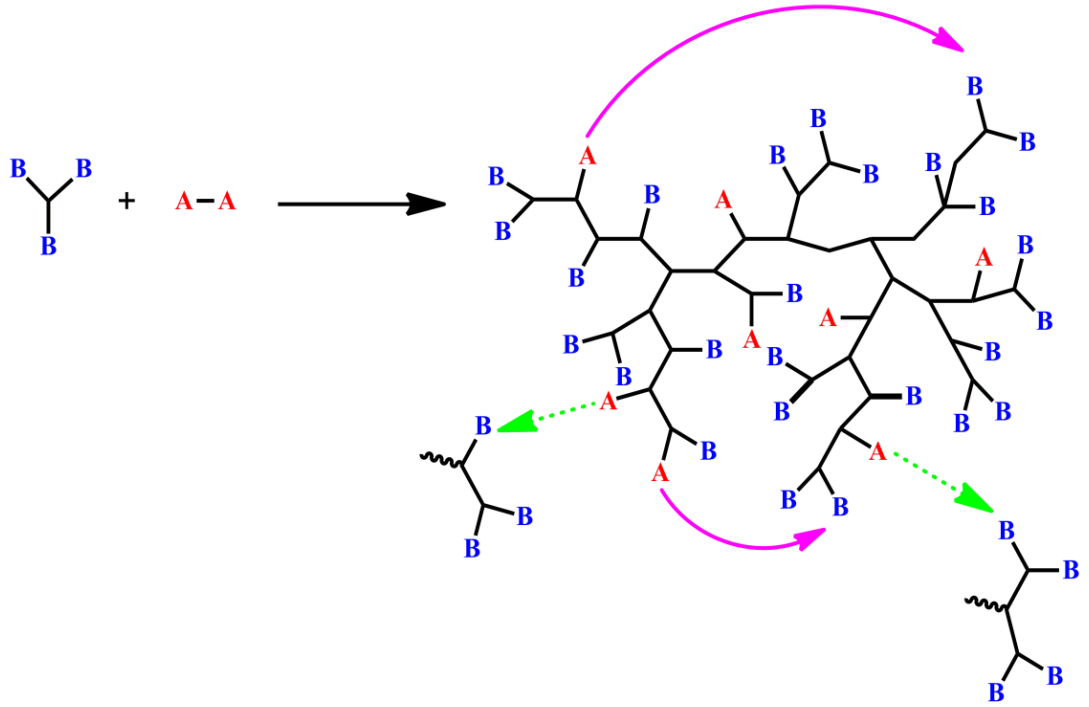
B₃ Tip Monomer



Şekil 2.24 : A₂ ve B₃ monomerlerinin yapıları.

Bu iki çalışma aksine, Rannard tarafından yüksek dallanmış alifatik polikarbonatlar ve üreler incelenmiştir. Bu çalışmaya göre yüksek dallanmış polikarbonat eldesi için, bir triol, bir B₃ monomeri ve dallı bir poliüre eldesi için de triamin olan bir B₃ monomeri kullanılmıştır.

Bu basit sentez yöntemlerinin yanı sıra, A₂ + B₃ yöntemi için seçilmiş monomerlerin polikondenzasyonu için bazı engeller vardır. En önemli dezavantajı, reaksiyon sırasında jelleşme görülmesi veya çözülme bazı dallanmış yapıların oluşma ihtimalidir. Bu sebeple jelleşmenin önüne geçmek için bazı çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, çözünebilir yüksek dallanmış polimer eldesi için, polimerizasyon sırasında çökme ve jelleşmeyi engellemek amacıyla, polimerizasyon durdurulur ve özel bir katalizör ve yoğunlaşma sağlayacak bir madde ilave edilir.



Şekil 2.25 : A2 ve B3 kondenzasyon monomerleri tarafından elde edilen bir yüksek dallanmış polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi.

2.17.2 Yüksek dallanmış polimerlerin özellikleri

Yüksek dallanmış polimerlerin özellikle endüstriyel uygulamalar sırasında avantaj sağlayan özellikleri vardır. En önemli fiziksel özelliklerinden biri aynı molekül ağırlığına sahip diğer polimerlere göre düşük çözelti viskozitesine sahiptir. Yüksek dallanmış polimerlerdeki viskozite dallanma derecesi ile ilgilidir, dallanma derecesi arttıkça viskozite düşer. Bu nedenle yüksek dallanmış polimerlerin viskozitesi çeşitli ortamlar içinde değişebilir.

Diğer önemli özelliği dendrimerlerden farklı bir küresel yapıya sahip olmasıdır. Çünkü dendrimerler, X- ışını ve küçük açı nötrön saçılımı deneyleriyle belirlenen küresel biçimlere sahiptir.

Yüksek dallanmış polimerler termal açıdan incelendiğinde amorf özellikler gösterirler. Bu amorf özelliklerinin yanında, kaplama gibi potansiyel uygulamalarında, camsı geçiş sıcaklığı (Tg) önemli bir özelliktir. Son zamanlarda yüksek dallanmış polimerlerin termal özellikleri ve Tg değerleri hakkında bazı çalışmalar yayınlanmıştır. Bu çalışmalarda üzerinde durulan en önemli noktadan biri de, güçlü bir camsı geçiş sıcaklığını etkileyen son grupların kimyasal doğasıdır. Örneğin dendritik moleküller, artan uç grupların sayısının camsı geçiş sıcaklığını

azaltır; ama aynı zamanda Tg, artan dallanma noktaları sayısı ve uç grup polaritesini artırır. Dendritik makromoleküllerden farklı olarak, yüksek dallanmış polimerlerin Tg değerleri mimarilerinden bağımsızdır ama özelliklerin uç grup fonksiyonallitesi ve özelliklerine bağlıdır.

Yüksek dallanmış polimerlerin mekanik ve reolojik özellikleri, küresel mimarisine bağlıdır. Eğer yüksek dallanmış polimerlerde zincir karışıkları varsa kötü mekanik özellikler gösterir, bu da onların termoplastik olarak kullanılması engeller. Bunun aksine yüksek dallanmış polimerlerin, hidrojen bağı gibi bazı moleküler arası ilişkileri varsa yüksek dallanmış makromoleküller arasında bağlantı sağlar, mekanik ve reolojik özelliklerini artırırlar.

3 DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Metil metakrilat (MMA %99, Merck), bazik alümina kolondan geçirilerek ve Azobisisobütironitril (AIBN, % 98, Aldrich) etanolden kristallendirilerek kullanılmıştır. 4-hidroksibenzofenon (BPOH, %98, Merck), trietilamin (Et₃N, %99.5, Sigma Aldrich), metakriloil klorür (MethCl, %97, Alfa Aesar), diklorometan (DCM, %99.8, J.T Baker), sodyum hidroksit (NaOH, Akkimya), *N*-metildietiletanolamin (MDEA, % 99, Aldrich), metanol (CH₃OH, Merck), sodyum klorür (NaCl), sodyum sülfat (NaSO₄, %99, Merck), kloroform (CHCl₃, Merck), toluen (%99.5, Panreac), tetrahidrofuran (THF, % 99,8, J.T. Baker) ise hiçbir saflaştırma prosedürü uygulanmadan kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

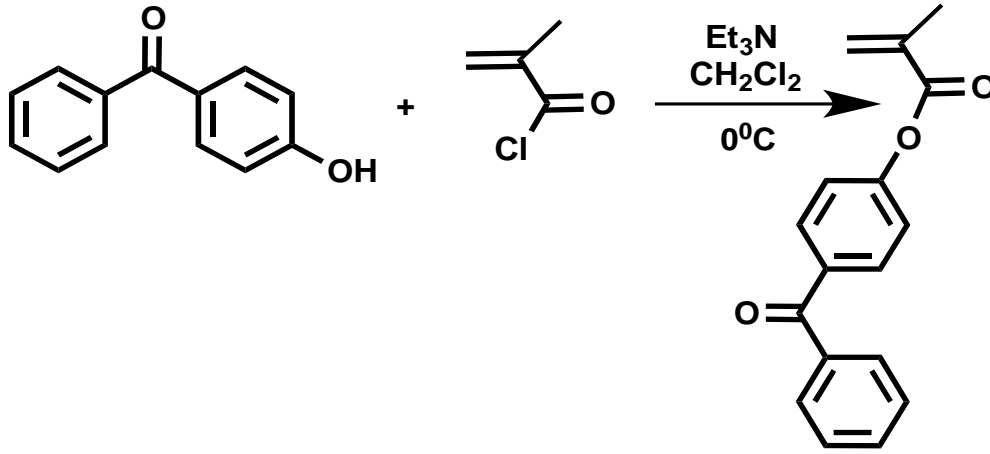
UV-Visible spektrumları, Varian Cary 50 Conic spektrofotometresi, Infrared spektrum ölçümleri Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. ¹H-NMR ölçümleri, Bruker 500 Mhz cihazında çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak alınmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, 0,3 mL/dak akış hızında elüent olarak THF ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (60S, 300S ve 1000S) kullanılarak, bir pompa (Agilent1100) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent1100s) varlığında yapılmıştır. Molekül ağırlıklarının belirlenmesi için lineer polistiren standartları kullanılmıştır. TGA ölçümleri, Seiko TG/DTA 6300 cihazında 30 °C ile 750 °C aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızında ve azot örtüsü altında yapılmıştır. Fotopolimerizasyon için, 300 W' lık ve 350 nm dalgaboyunda ışık yayan 12 adet orta basınçlı civa lambası bulunan hava soğutmalı fotoreaktör kullanılmıştır.

3.3 Metakrilasyon Prosedürü

4-hidroksibenzofenon (BPOH- 3.0 g, 0.015 mol) ve diklorometan (DCM – 15 ml) çift boyunlu cam bir balonun içinde alındı. Bu karışım üzerine Et₃N (2,1 ml,

0.015mol) ilave edildi. 0 °C’de ve azot altında karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonucunda berrak turuncu bir çözelti elde edildi.

Metakriloil klorür (MethlCl – 2.18 ml, 0.0225 mol) DCM ile seyreltildi. Daha sonra bu karışım azot atmosferi altında 30 dk. boyunca reaksiyon balonun içerisine damla damla ilave edildi. Karışımın tamamı balonun içerisine aktarıldıktan sonra, reaksiyon oda sıcaklığına getirilerek bir gece karıştırıldı. Reaksiyon mekanizması şekil 3.1’de gösterilmiştir.

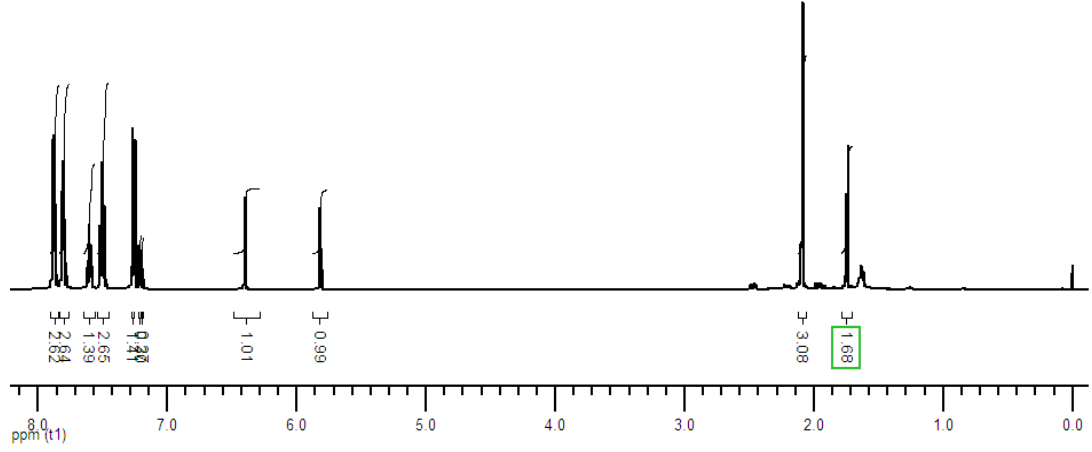


Şekil 3.1 : Metakrillenmiş benzofenon sentezi (BPMac).

Metakrilasyon prosedürün sonucunda, pürifikasyon adımına geçildi. Bunun için 500 ml % 2’lik sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi hazırlandı ve elde edilen metakrillenmiş benzofenon çözeltisi, NaOH çözeltisi ile ekstraksiyon işlemine tabii tutuldu. Organik fazın NaOH ile 3 defa ekstrakte edilmesinin ardından, nötralleşmesi için 3 defa da saf suyla ekstraksiyonu yapıldı. Ekstraksiyon işlemlerinin ardından organik faz, susuz sodyum sülfat (NaSO₄) ile kurutuldu ve süzüldü. Elde edilen çözeltinin çözücüsü, döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve saf madde elde edildi. Elde edilen maddeye ait FT-IR ve GC-MS sonuçları aşağıda belirtilmiş ve ¹H NMR sonucu şekil 3.2’de gösterilmiştir.

FT-IR (ATR): 3060, 2363, 1730, 1646, 1594 cm⁻¹

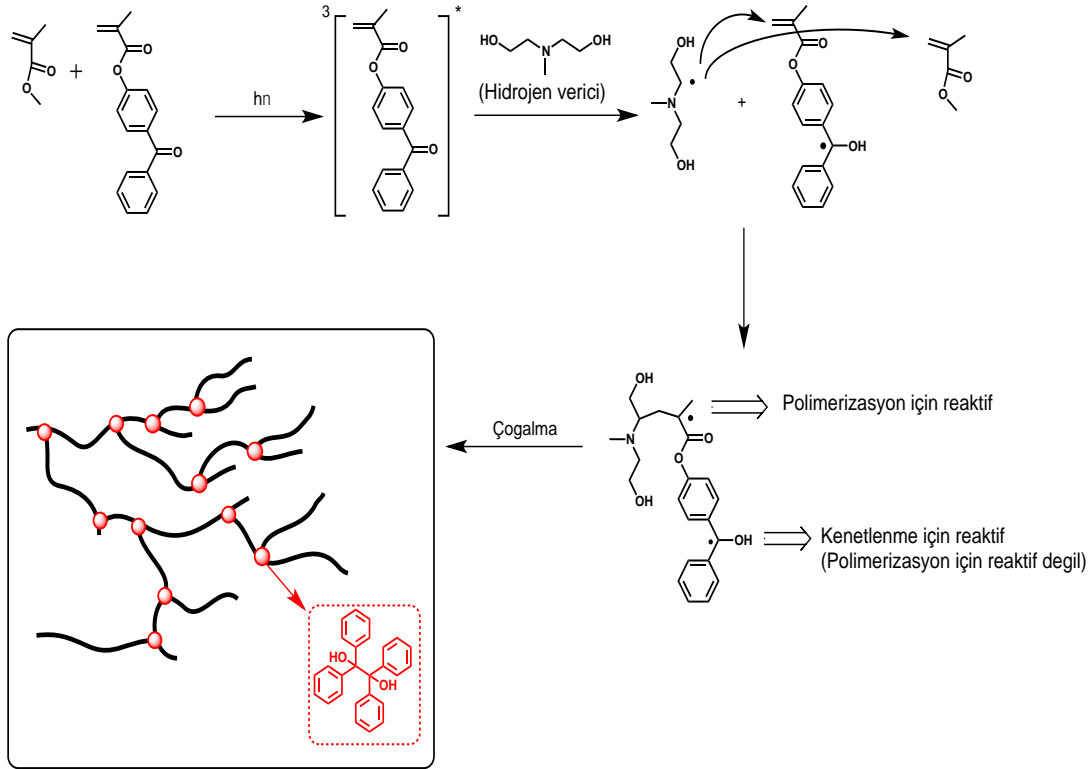
GC-MS (EI, 70 eV); 266 (M⁺)



Şekil 3.2 : BPMac 'a ait ^1H NMR spektrumu.

3.4 Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyon Prosedürü

3 bileşenli molekül BPMac, monomer (MMA) ve amin (MDEA) karışımı çözücüsüz ortamda Pyreks tüplerde hazırlandıktan sonra, fotoreaktörde ışığa maruz bırakıldı. Süre bitiminde, reaksiyon karışımları DCM ile seyreltikten sonra aşırı miktardaki metanolde çöktürüldü. Elde edilen polimerler 30°C 'de vakum etüvünde 24 saat kurutulduktan sonra polimer dönüşümleri hesaplandı. Reaksiyon mekanizması şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : BPMac ve MMA'nın MDEA varlığında ışıkla başlatılmış yüksek dallanmış kopolimer sentezi.

3.5 Isıl Polimerizasyon Prosedürü

BPMac (12.5 mg, 0.047 mmol), MMA (0.936 mg, 0.0094 mol), AIBN (0.058 mmol) ve toluen (1 ml) azot altında, ağzı kapalı ve ışıktan korunmuş reaksiyon balonunun içerisinde 85°C'de 2 saat bekletildi. Reaksiyon sonucu oluşan ürünün viskozitesi yüksek olduğu için seyreltme işlemi toluen ile gerçekleştirildi ve aşırı miktarda metanolde çöktürüldü, kurutulup tartımı alındı.

4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Karakterizasyonu

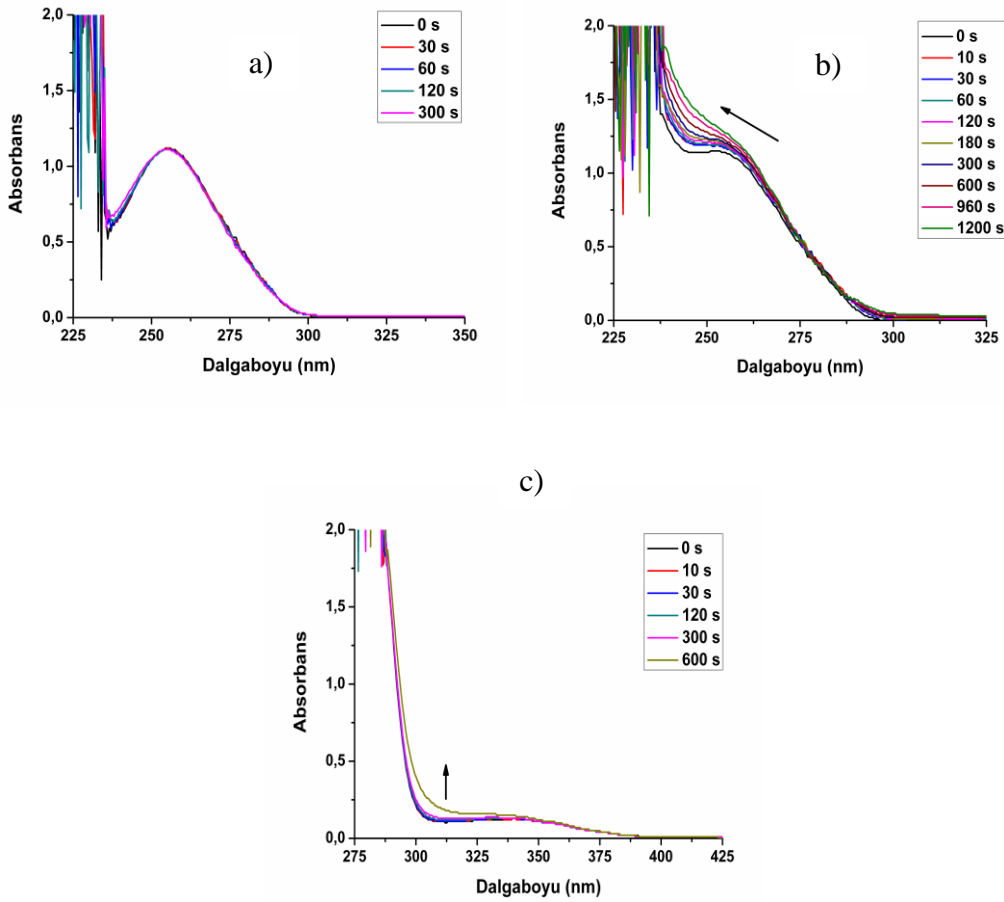
4.1.1 Foto-bozunma deneyleri

Foto-bozunma deneylerinde, UV-Vis spektrofotometresi ile BP ve BPMac'ın UV ışık altında bozunması derecesi ölçülmüştür. İlk olarak, BP'nun THF içerisindeki çözeltisi grafikte gösterilen zaman dilimlerinde aydınlatılmış, daha sonra UV absorpsiyon spektroskopisindeki absorpsiyon değişimi incelenmiştir.(Şekil 4.1-a). Grafik incelendiğinde, yardımcı bir başlatıcı olmadığı durumda, BP'na ait pikte herhangi bir absorpsiyon kaybı görülmemiştir. II. tip bir başlatıcı olan BP'un, yardımcı başlatıcı olmadığı durumda, hidrojen abstraksiyonu yapamamasından dolayı bozunmadığı görülmüştür.

Şekil 4.1-b'de 5×10^{-5} M BPMac ile 2×10^{-4} M MDEA'nın THF içindeki çözeltisi hazırlanmış ve aydınlatılıp UV-Vis spektrofotometresinde absorpsiyonu ölçülmüştür. Grafikte, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinde görülen 255 nm'deki absorpsiyon pikinin zaman içinde düzleştiği ve UV bölgeye doğru kaybolduğu görülmüştür.

Şekil 4.1-c'de ise 5×10^{-4} M BPMac ile 1×10^{-3} M MDEA'nın THF içerisinde hazırlanan çözeltisine foto-bozunma deneyi uygulanmıştır. Burada da, $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait olan 340 nm 'deki absorpsiyon pikinin zaman içerisinde çok az miktarda değişime uğradığı görülmektedir.

Foto-bozunma deneyleri sonucunda, II. tip bir başlatıcı olan BP'un yardımcı başlatıcının olmadığı ortamda bozunmadığı; yardımcı başlatıcı olan amin varlığında ise molekülün aktif radikal ürettiği ve bozunduğu görülmüştür.



Şekil 4.1 : BP ve BPMac'a ait foto-bozunma deneyleri. a) BP [5×10^{-5} M], b) BPMac [5×10^{-5} M]/ MDEA [2×10^{-4} M] ve BPMac [5×10^{-4} M] /MDEA [1×10^{-3} M] THF içerisindeki foto-bozunma deneyleri.

4.1.2 Yüksek dallanmış kopolimerlerin jel geçirgenlik kromatografi (GPC) yöntemi ile karakterizasyonu

GPC analizi, sentezlenen yüksek dallanmış kopolimerlerin M_w ve M_w/M_n değerlerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Çizelge 4.1'de, molce eşdeğer konsantrasyonlardaki BPMac ve yardımcı başlatıcı MDEA'dan hazırlanan çözeltilerden elde edilen yüksek dallanmış kopolimerlerin % dönüşüm ve molekül ağırlıkları verilmiştir. Çizelgeye göre, BPMac ve MDEA miktarlarının artmasıyla beraber, dönüşümlerin de arttığı gözlemlenmiştir. Ancak molekül ağırlığında bir tutarlılık gözlenememiştir. Bunun nedeni, aminlerin yardımcı başlatıcı olmasının yanında transfer ajanı olmasıdır. Aminlerin transferlere sebep olması ve yeni zincirler oluşturması sonucunda, molekül ağırlıkları tutarlılık göstermemiştir.

Aminsiz olarak sentezlenmeye çalışılan HP-4 kopolimerine ait veriler incelendiğinde, ortamda yardımcı başlatıcı görevi gören aminin eksikliğinden dolayı, polimerizasyon için reaktif radikallerin oluşumu gerçekleşmediği, bunun sonucu olarak da polimerizasyonun gerçekleşmediği görülmüştür. Bu sonuç da, sistemin amin varlığında çalıştığının bir kanıtı olarak kabul edilmiştir.

HP-5 'in sentezinde ise yardımcı başlatıcı olarak AIBN kullanılmıştır. Bu çalışmadaki amaç, ısıyla yöntemle radikal oluşturan AIBN'nin uygun çözücü, başlatıcı ve monomer varlığında serbest radikal polimerizasyon ile lineer kopolimer oluşturduğunu kanıtlamaktır. Çizelge 4.1 incelendiğinde termal polimerizasyon yöntemi ile HP-5 kopolimerinin oluştuğu görülmektedir. Ancak oluşan polimer, yüksek dallanmış özelliğe sahip bir polimer değil, lineer yapıda bir kopolimerdir.

Çizelge 4.1'de molce % 5.0 'dan yüksek BPMac konsantrasyonunda elde edilen yüksek dallanmış kopolimerlerin (HP-6 ve HP-7), çözünmediği görülmüştür. Bu durumun iki sebebi olduğu düşünülmektedir. Birincisi, ortamdaki yüksek dallanmış polimerlerin yoğunluğunun artmasıyla beraber, polimerlerin kendi aralarında çapraz bağlanması; ikincisi ise ortamdaki polimer zincirlerinin birbiri ile dolaşması sonucu HP-6 ve HP-7 kopolimerlerinin organik çözücülerde çözünmediği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.1 : Eşdeğer yardımcı başlatıcı (MDEA) konsantrasyonlarındaki fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerlerin sentezi^a

| Ürün | BPMac (% mmol) | MDEA (% mmol) | Dönüşüm (%) | Mw ^c g.mol ⁻¹ | Mw/Mn ^c |
|-------------------|-------------------|------------------|----------------|--|--------------------|
| HP-1 | 0.5 | 0.5 | 9.1 | 47500 | 1.89 |
| HP-2 | 1.0 | 1.0 | 18.9 | 35900 | 1.93 |
| HP-3 | 3.0 | 3.0 | 29.4 | 47600 | 1.72 |
| HP-4 | 0.5 | 0 | 0 | - | - |
| HP-5 ^b | 5.0 | 0 | 41.8 | 22660 | 1.49 |
| HP-6 | 5.0 | 5.0 | 46.7 | Çözünmüyor | Çözünmüyor |
| HP-7 | 7.0 | 7.0 | 40.8 | Çözünmüyor | Çözünmüyor |

^aMMA: 1 mL, aydınlatma süresi 2 saat.

^bAIBN varlığında ısıyla polimerizasyon, reaksiyon süresi 2 saat (AIBN % 1 mol).

^cLineer PS standartlarına göre kalibre edilmiş GPC.

Elde edilen verilerin ışığında, yardımcı başlatıcı olan aminin yeni zincirler üretmesi ve buna bağlı olarak molekül ağırlıklarını düşürmesi (transfer ajanı etkisi) sebebiyle, amin miktarı sabit tutulduğu ve BPMac oranının arttırıldığı ek deneyler yapılmıştır (Çizelge 4.2). Deney sonuçlarında BPMac oranı arttıkça, dönüşümün arttığı; buna

bağlı olarak da molekül ağırlığında lineer bir artışın olduğu belirlenmiştir. BPMac oranının %5 mmol olduğu (SA-HP-4) konsantrasyondan itibaren, % dönüşüm oranı % 24'te sabitlenmiş ve en yüksek değer olarak kaydedilmiştir. Dönüşümün bu değerde sabitlenmesinin sebebi, BPMac oranının artmasına rağmen, ortamdaki aminlerin BPMac'ları aktive etmede yetersiz kalması ve buna bağlı olarak dönüşümün artmamasıdır. Bu çalışmadaki amaç, aminin transfer ajanı olarak etkisini azaltarak, kullanılan üç bileşenli yapının miktarının artmasıyla molekül ağırlığının doğrusal olarak artmasını sağlamaktır. Ancak aminin sabit oranda kullanılması, dönüşümü belirli bir noktaya kadar getirmiş ve ortamda amin miktarının artmaması sonucu BPMac'lar aktive olamadığı için % dönüşüm sabitlenmiştir.

Çizelge 4.2: Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı (MDEA) kullanılarak fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerlerin sentezi^a

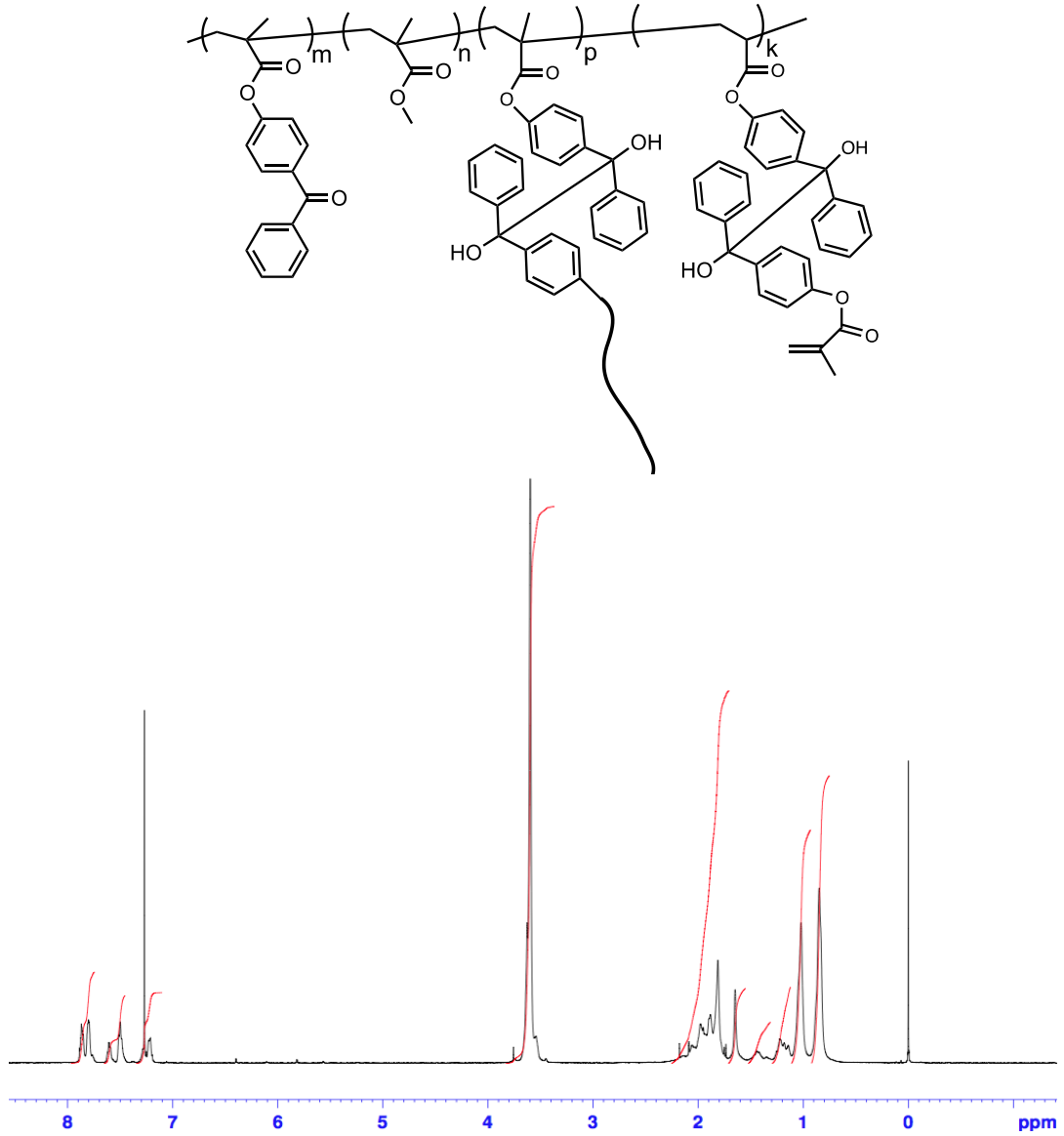
| Ürün | BPMac (% mmol) | MDEA (% mmol) | Dönüşüm (%) | Mw ^b g.mol ⁻¹ | Mw/Mn ^b |
|---------|-------------------|------------------|----------------|--|--------------------|
| SA-HP-1 | 0.5 | 0.5 | 9.1 | 47500 | 1.89 |
| SA-HP-2 | 1.0 | 0.5 | 15.4 | 49450 | 1.81 |
| SA-HP-3 | 3.0 | 0.5 | 16 | 57400 | 1.83 |
| SA-HP-4 | 5.0 | 0.5 | 23.7 | 69820 | 2.02 |
| SA-HP-5 | 7.0 | 0.5 | 24 | 71100 | 2.50 |
| SA-HP-6 | 10.0 | 0.5 | 24 | 85150 | 3.05 |

^a MMA: 1 mL, aydınlatma süresi 2 saat.

^b Lineer PS standartlarına göre kalibre edilmiş GPC.

4.1.3 Proton nükleer manyetik rezonans (¹H NMR) yöntemi ile yüksek dallanmış kopolimerler içerisindeki BPMac oranının belirlenmesi

Bu yöntemde, sentezlenen yüksek dallanmış kopolimerlerin ¹H NMR yöntemi ile proton yapıları incelendi. ¹H NMR spektrumundan faydalanarak, reaksiyona giren BPMac'ın molce yüzdesinin belirlenmesi amaçlandı. Bu amaçla sabit amin varlığında sentezlenen kopolimerlerin ¹H NMR yöntemi ile kopolimer bileşimleri hesaplandı. Şekil 4.2 'de SA-HP-6'ya ait ¹H NMR spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.2 : BPMac ve MMA'nın MDEA varlığında ışıkla başlatılmış yüksek dallanmış kopolimerin ¹H NMR spektrumu (SA-HP-6).

Şekil 4.2'deki ¹H NMR sonucu incelendiğinde, 7.2-8.0 ppm arasında aromatik protonlar, 3.45 ppm'de MMA ait OCH₃ ester protonları, 2.3 ile 0.8 ppm arasında da alifatik protonlar görülmektedir. 5.5-6.5 ppm arasında ise çift bağ protonu görülmektedir. Bu aralıkta gözlemlenen çift bağ protonunun iki sebebi olduğu düşünülmektedir. Birincisi, ortamda hiç polimerizasyona girmemiş BPMac molekülünün, reaksiyon başında ketil radikaline dönüşmesi sonucunda ortamdaki diğer ketil radikalleriyle birleşerek ana polimer zincirine bağlanmış olmasıdır. Bu olayın sonucunda, BPMac molekülü üzerinde bulunan metakril grubuna ait çift bağlar açılmamış ve ¹H NMR spektrumunda bu çift bağlara ait protonlar

gözlemlenmiştir. İkinci sebebi ise, serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma aşamasında gerçekleşen orantısız sonlanma sonucunda, uç gruplarda kalan çift bağ fonksiyoneliitesi sebebiyle çift bağ protonu gözlemlenmiştir.

Kopolimerlere ait ^1H NMR spektrumlarında alifatik ve aromatik bölgelerin altında kalan alanlar hesaplanarak, polimerlerdeki BPMac ve MMA oranı % olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.3 incelendiğinde reaksiyon öncesinde hesaplanarak sisteme katılan BPMac miktarıyla, polimerdeki BPMac oranının birbiriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.3. Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı (MDEA) kullanılarak fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerlerin sentezi^a

| Ürün | BPMac Oranı [%mmol] | Dönüşüm (%) | Polimerdeki BPMac [%mol] ^b | Mw [g.mol ⁻¹] ^c | Mw/Mn ^c |
|---------|---------------------|-------------|---------------------------------------|--|--------------------|
| SA-HP-1 | 0.5 | 9.1 | 0.48 | 47500 | 1.89 |
| SA-HP-2 | 1.0 | 15.4 | 0.99 | 49450 | 1.81 |
| SA-HP-3 | 3.0 | 16.0 | 3.5 | 57400 | 1.83 |
| SA-HP-4 | 5.0 | 23.7 | 4.7 | 69820 | 2.02 |
| SA-HP-5 | 7.0 | 24.0 | 6.7 | 71110 | 2.50 |
| SA-HP-6 | 10.0 | 24.0 | 8.7 | 85150 | 3.05 |

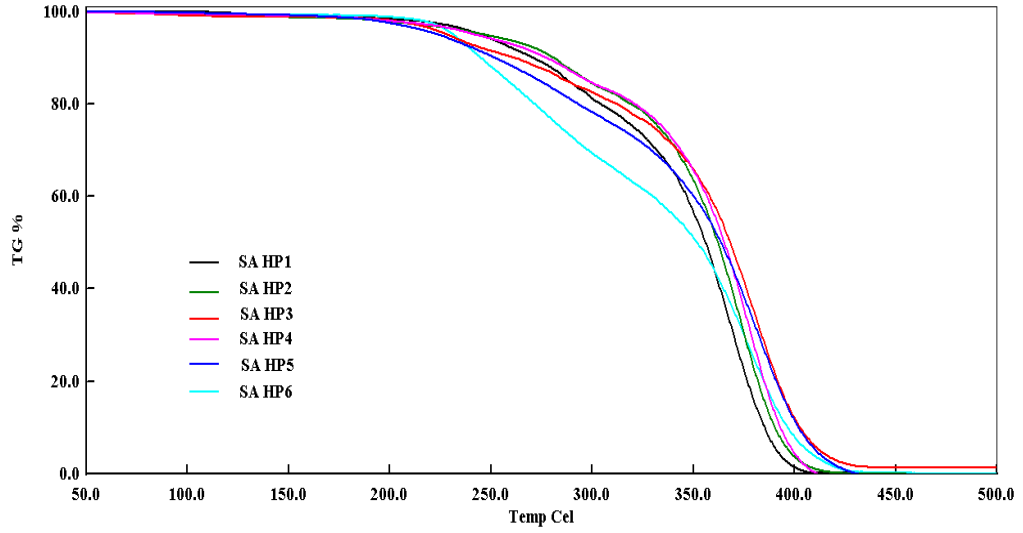
^a MMA: 1 mL, aydınlatma süresi 2 saat.

^b ^1H NMR'a göre hesaplanmıştır (CDCl₃).

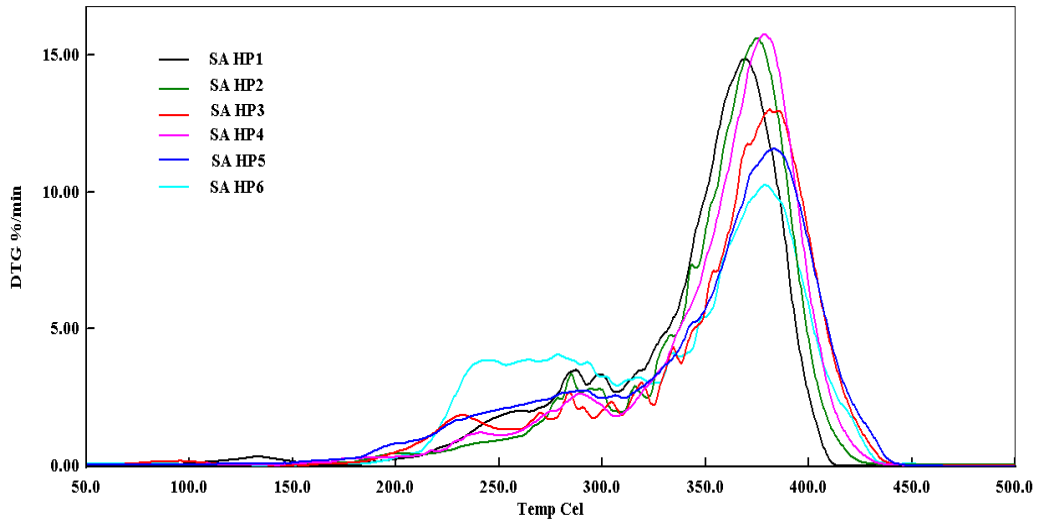
4.1.4 Yüksek dallanmış kopolimerlerin ısı özelliklerini termogravimetrik analiz ile (TGA) incelenmesi

TGA deneylerinde, sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış kopolimerlerin ısı davranışı incelenmiştir. Analizler incelendiğinde, yüksek dallanmış kopolimerlerin, lineer kopolimere göre daha yüksek sıcaklıkta bozunduğu görülmüştür (Çizelge 4.4, Şekil 4.3, Şekil 4.4). Bu sonuca göre yüksek dallanmış kopolimerlerin, lineer kopolimere göre ısı dayanımının daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Ek olarak dallanma miktarı ve molekül ağırlığı yüksek kopolimerlerin (SA-HP-5, SA-HP-6) bozunma hızlarının diğer yüksek dallanmış kopolimerlere ve lineer kopolimere göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Bu da dallanma miktarları ve molekül ağırlığı yüksek olan kopolimerlerin yapılarının, diğer dallanmış kopolimerlere göre daha sağlam olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3 : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı (MDEA) kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerlerin TGA termogramları.



Şekil 4.4 : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı (MDEA) kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerlerin türetilmiş TGA termogramları.

Çizelge 4.4 : Sabit konsantrasyonda yardımcı başlatıcı (MDEA) kullanılarak fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerlerin TGA sonuçları.

| Ürün | dTG 5 (°C) ^a | dTG 10 (°C) ^a | dTG 50 (°C) ^a | Bozunma Hızı ve Pik Maksimum Sıcaklığı ^b (% / dk, °C) | 450 °C'deki kalıntı miktarı (%) ^a |
|---------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|---|
| SA-HP-1 | 244.0 | 270.0 | 355.0 | 14.92 (368.0 °C) | 0.120 |
| SA-HP-2 | 244.0 | 279.2 | 362.0 | 15.62 (375.3 °C) | 0.003 |
| SA-HP-3 | 226.1 | 259.4 | 368.1 | 13.11 (379.9 °C) | 1.400 |
| SA-HP-4 | 241.4 | 276.9 | 364.9 | 15.85 (377.8 °C) | 0.034 |
| SA-HP-5 | 222.8 | 250.9 | 363.6 | 11.67 (384.3 °C) | 0.040 |
| SA-HP-6 | 230.3 | 243.9 | 351.4 | 10.31 (376.9 °C) | 0.160 |
| HP-5 (lineer) | 171.7 | 216.0 | 353.8 | 12.84 (371.6 °C) | 3.700 |

^a TGA termogram eğrilerinden elde edilmiştir.

^b Türevsel termogravimetri termogramlarından elde edilmiştir.

5 SONUÇLAR

Metakrillenmiş benzofenon (BPMac) üzerinde monomer, fotobaşlatıcı ve kenetlenme ajanını bulunduran üçü birarada bir yapıdır ve FTIR, GC-MS ve ¹H NMR ile başarıyla karakterize edilmiştir. Fotodekompozisyon deneylerinde sentezlenen BPMac' in UV ışık altında reaktif türler ürettiği belirlenmiştir. Bununla birlikte BPMac, bir hidrojen verici molekül varlığında, yüksek dallanmış kopolimerlerin sentezlenmesinde başarıyla kullanılmıştır. Fotopolimerizasyon deneyleri göz önüne alındığında; yardımcı başlatıcı miktarının değiştirilmesi, elde edilen yüksek dallanmış kopolimerlerin yapısal özelliklerini doğrudan etkilediği gözlemlenmiştir. Farklı kompozisyonlarda sentezlenen yüksek dallanmış kopolimerlerin lineer öncülüne kıyasla ısıl dayanımının daha yüksek olduğu TGA ile belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aydın M., Arsu N. ve Yagci Y.,** (2005), “Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone thioacetic acid as One-component type II Photoinitiator”, *Macromolecules*, 38:4133-4138.
- Bektas, S., Ciftci, M., Yagci, Y.,** (2013), “Hyperbranched Polymers by Visible Light Induced Self-Condensing Vinyl Polymerization and Their Modifications”, *Macromolecules*, 46:6751-6757.
- Bulut, M.O., Akar E.,** (2012), “Dendrimerlerin Önemi ve Kullanım Alanları”, *SDU Teknik Bilimler Dergisi*, 1:5-11.
- Carlini, C., Angiolini, L., Caretti D., Corelli, E.,** (1995), “Recent Advances on Photosensitive Polymers: Polymeric Photoinitiators”, 7, 379-384.
- Cokbaglan L., Arsu N., Yagci Y., Jockusch S., ve Turro N.J.,** (2003), “2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization”, *Macromolecules*, 36:2649-2653.
- Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N. S.,** (2003), “Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 159, 103-114.
- Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N. S., Rufs, A. M., Buenoc, C., Encinas M.V.,** (2002), *Polymer*, 43, 4591–4597.
- Cowan D.O., Drisko R.L.,** (1976), “Elements of Organic Photochemistry” Plenum Press, New York and London.
- Davidson R.S.,** (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing", SITA Technology Ltd., London.
- Dietliker K.,** (1991), “Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints”, Vol.III “Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization”, Ed.P.T.Oldring, SITA.
- Fouassier, J.P.,** (1995), *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring*, Munich: Hanser Publishers.
- Goldbach, JT., Lavery, KA., Penelle, J., Russell, TP.,** (2004), “Nano- to macro sized heterogeneities using cleavable diblock copolymers”, *Macromolecules*, 37, 9639-9645.
- Gao, C., Yan, D.,** (2003) ,“Hyperbranched polymers: from synthesis to applications” *Prog. Polym. Sci.*, 29 (2004)c183–275.
- Griffiths, K.,** (2002), “Living Radical Polymerization by Photoinitiated α -Hydrido Alkoxyamines”.
- Guillet, J.,** (1985), *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Hawker, C.J.,** (1995), “Architectural control in living free-radical polymerizations-preparation of star and graft polymers”, *Angev. Chem. Int. Ed.* 34, 1456-1459.
- Hizal, G., Angot, S., Murthy, K., Taton, D., Gnanou, Y.,** (1999). “Stars and Star block Copolymers of Precise Functionality by Atom Transfer Radical Polymerization”, *Polym. Prep.*, 40, 348-354.
- Jiang, X., Yin, J.,** (2004), “Dendritic macrophotoinitiator containing thioxanthone and coinitiator amine”, *Macromolecules* 37, 7850-7853.

- Karasu, F., Arsu, N., Yagci, Y.,** (2007), "2-Mercapto thioxanthone as a chain transfer agent in free-radical polymerization: A versatile route to incorporate thioxanthone moieties into polymer chain-ends", 103, 3766-3770.
- Kemp, W.,** (1987), *Organic Spectroscopy*, Second Edition, Mac Millan.
- Long, TE., Pasquale, AJ.,** (2001). "Synthesis of star-shaped polystyrenes via nitroxide-mediated stable free-radical polymerization", *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* 39, 216-223.
- Malmstrom, E., Hawker, JC.,** (1998), "Macromolecular engineering via 'living' free radical polymerizations", *Macromol. Chem. Phys.* 199, 923-935.
- Matyjaszewski, K.,** (1996), "Controlled radical polymerization", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1, 769-776.
- Matyjaszewski, K., Schipp, DA., Wang, J., Grimaud, T., Patten, TE.,** (1998), "Utilizing halide exchange to improve control of atom transfer radical polymerization", *Macromolecules* 31, 6836-6840.
- Mishra M.K., Yagci Y.,** (1998), "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", New York, Chapter 7.
- Murov, S.L., Gordon, L.H., Carmichael, I.,** (1993), *Handbook of Photochemistry*, 2nd edition, Marcel Decker, New York.
- Odian G.,** (1981), "Principles of Polymerization", Wiley-Interscience Press.
- Pappas, S.P.,** (1987), *UV Curing Science and Technology*, Vol. I, Technology Marketing Corporation, Stanford, C.A.
- Percec, V., Bardoiu, B.,** (1995), "Living radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and Cu-I(BPY)(N)Cl *Macromolecules*, 28, 7970-7972.
- Rabek J.F.,** (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and New York.
- Robin, S., Guerret, O., Couturier, JL., Gnanou, Y.,** (2002), "Synthesis of stars and starlike block copolymers from a trialkoxyamine used as initiator", *Macromolecules*, 35, 2481-2486.
- Tatemoto, M., Oka, M.,** (1984), "Contemporary Topics in Polymer Science"; Vol. 4, Plenum: New York, p 763.
- Temel, G., Arsu, N.,** (2009), "One-pot synthesis of water soluble polymeric photoinitiator via thioxanthone and sulfonation process", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 202, 63-66.
- Temel G., Arsu N., ve Yagci Y.,** (2006), "Polymeric Side Chain Thioxanthone Photoinitiator for Free Radical Polymerization", *Polymer Bulletin*, 57:51-56.
- Temel, G., Aydogan, B., Arsu, N., Yagci, Y.,** (2009), "Synthesis of block and star copolymers by photoinduced radical coupling process", *Journal of Polymer Science Part A* 47(11), 2938-2947.
- Tsoukatos, T., Pipas, S., Hadjichristidis, N.,** (2001), "Star-branched polystyrenes by nitroxide living free-radical polymerization", *J. Polym. Sci.; Part A : Polym. Chem.* 39, 320-325.
- Turro N.J.,** (1991), "Modern Molecular Photochemistry", University Science Books, N.Y.
- Wang H., Wei J., Jiang X., ve Yin J.,** (2006), "Novel Polymerizable N-aromatic Maleimides as Free Radical Initiators for Photopolymerization", *Polymer International*, 55:930-937.
- Wayne R.P.,** (1970), "Photochemistry", University Lectures, London.

Wu, X., Fraser, CL., (2000), “Architectural diversity via metal template-assisted polymer synthesis: A macroligand chelation approach to linear and star-shaped polymeric ruthenium tris(bipyridine) complexes”, *Macromolecules*, 33, 4053-4060.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Zeynep KEÇİCİ
Doğum Yeri ve Tarihi: Yalova / 15.10.1985
Adres: Çiftlik Mah. Pınar Sok. No:33 Çiftlikköy /Yalova
E-Posta: zeynepkecici@gmail.com
Lisans: Uludağ Üniversitesi/Kimya (2004-2008)
Mesleki Deneyim ve Ödüller:
Pro-cath Tıbbi Ürünler, Ar-ge Sorumlusu
(Kasım.2011 – Şubat.2013)

Yayın ve Patent Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Temel G., Keçici Z., (2014), “Üç Fonksiyonlu Fotoaktif Bir Molekül Kullanarak Yüksek Dallanmalı Kopolimerlerin Tek Kademedede Sentezi ve Karakterizasyonu”. IV. Fiziksel Kimya Kongresi - Pamukkale Üniverisitesi, Haziran 5-8, 2014 Denizli, Türkiye.