

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**REDOKS YÖNTEMİ İLE POLİ(METİL METAKRİLAT)
MAKROFOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
BLOK KOPOLİMER ELDESİNDE KULLANILMASI**

Mehmet Ali AKBULUT

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2008

Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ danışmanlığında, Mehmet Ali AKBULUT'un hazırladığı “**Redoks Yöntemi ile Poli(metil metakrilat) Makrofotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu ve Blok kopolimer Eldesinde Kullanılması**” konulu bu çalışma 22/01/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hasan TÜRKMEN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEN

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalı'nda Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No:

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimer Kimyasının Gelişimi	1
1.2. Sentetik Polimer Kimyasında Genel Yöneliş.....	3
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Önceki Bazı çalışmalar.....	4
2.2. Polimer reaksiyonları.....	5
2.2.1. Kondensasyon polimerleri.....	5
2.2.2. Katılma Polimerleri.....	5
2.2.3. Yığın polimerizasyonu.....	5
2.2.4. Çözelti Polimerizasyonu.....	6
2.2.5. Redoks polimerizasyonu.....	6
2.2.6. Redoks polimerizasyonlarının özellikleri.....	7
2.3. Redoks başlatıcıları.....	8
2.3.1. Seryum tuzları hakkında genel bilgi.....	9
2.4. Redoks polimerizasyonlarının hızı ve mekanizması.....	10
2.5. Fotokimyasal polimerizasyon.....	12
2.5.1. Klasik ve fotokimyasal başlatıcılar.....	14
2.5.2. Fotopolimerizasyon sisteminde ısıl ve fotokimyasal başlatıcılar.....	15
2.5.3. Fotokimyasal başlatıcılar.....	21
2.5.3.1. Unimoleküler fotobaşlatıcılar.....	22
2.5.3.2. Bimoleküler fotobaşlatıcılar.....	24
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. Materyal.....	27
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	27
3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	27
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	28
3.2. Yöntem.....	29
3.3. Sentez.....	30
3.3.1. Poli(Metil Metakrilat) Makrofotobaşlatıcısının Redoks Polimerizasyon yöntemiyle sentezi.....	30
3.3.2. Fotokimyasal radikalik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerin sentezi	32
3.3.2.1. Poli(metil metakrilat)- Poliakrilamid(PAAm) blok kopolimeri.....	32
3.3.2.2. Poli(Metil Metakrilat)- Poliakrilonitril(PAN) blok kopolimeri	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	35
4.1. Poli(metil metakrilat) Makrofotobaşlatıcısının Tepkime Mekanizması.....	35
4.2. Polimerizasyon hızı.....	37
4.3. Başlatıcı(HE-HMPP,Irgacure 2959) etkisi.....	38
4.4. Ce(IV) etkisi.....	39
4.5. Monomer(Metil Metakrilat) etkisi.....	40
4.6. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemler İle Açıklanması.....	41
4.6.1. Fotoaktif Poli (Metil Metakrilat) karakterizasyonu	41
4.6.2. Blok kopolimerlerin karakterizasyonu	46
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR.....	51
ÖZGEÇMİŞ.....	53
ÖZET.....	54
SUMMARY.....	56

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

REDOKS YÖNTEMİ İLE POLİ(METİL METAKRİLAT) MAKROFOTOBASLATICISININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BLOK KOPOLİMER ELDESİNDE KULLANILMASI

Mehmet Ali AKBULUT

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENÇİ
Yıl: 2008, Sayfa: 57

Yeni zincir ortası fotoaktif poli(metil metakrilat) (PMMA) makrofotobaslatıcısı redoks polimerizasyonu yöntemi ile sentezlendi. İki hidroksi fonksiyonuna sahip 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (HE-HMPP, Irgacure 2959) fotobaslatıcısı ile birlikte seryum (IV) amonyum nitrat ile başlatılan metil metakrilat (MMA) polimerizasyonu sulu nitrik asitli ortamda 40 °C de gerçekleştirildi. Ce(IV), HE-HMPP ve MMA konsantrasyonlarının polimerizasyon hızına etkisi incelendi. IR, ¹H-NMR, UV ve floresans spektroskopik çalışmaları ve fotodegradasyon çalışmaları zincir ortasında istenen fotobaslatıcı fonksiyonuna sahip poli(metil metakrilat)'ın sentezlenmiş olduğunu gösterdi. Elde edilen bu PMMA ön polimeri akrilamid (AAM) ve akrilonitril (AN) monomerleri varlığında fotokimyasal başlatılmış serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerler elde etmek için kullanıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Redoks Polimerizasyonu, Makrofotobaslatıcı, Fonksiyonel Polimer,
Poli(metil metakrilat), Blok Kopolimer

ABSTARCT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MID-CHAIN MACROPHOTOINITIATOR OF POLY(METHYL METHACRYLATE) BY REDOX SYSTEM AND ITS USING IN BLOCK COPOLYMERIZATION

Mehmet Ali AKBULUT

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa DEGIRMENCI
Year: 2008, Page: 57

Dihydroxy functional photoinitiator namely, 2-hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-methyl propan-1-one (HE-HMPP), Irgacure 2959, has been used as reducing agent in redox initiated free-radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) in conjunction with cerium(IV) ammonium nitrate in aqueous nitric acid at 40 °C to obtain a novel mid-chain macrophotoinitiator of poly(MMA). The effects of Ce(IV), HE-HMPP, and MMA concentrations on the polymerization rate were investigated. The IR, H-NMR, UV and fluorescence spectroscopic studies and photodegradation studies revealed that poly(methyl methacrylate) with desired photoinitiator functionality in the polymer chain was obtained. This prepolymer was used in photoinduced free radical polymerization of acrylamide (AAM) and acrylonitrile (AN) to produce block copolymers.

KEYWORDS: Redox Polymerization, Macrophotoinitiator, Functional Polymer, Poly(methyl methacrylate), Block Copolymer.

TEŞEKKÜR

Çalışma sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım Harran Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın **Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ**'ye en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi sayın **Doç. Dr. Haşim YILMAZ**'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bize bu çalışmamızda maddi olarak destekte bulunan HÜBAK' a teşekkür ederim.

Bana maddi ve manevi her türlü desteği veren ailemin tüm fertlerine, en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Stirenden Polistiren Eldesi.....	2
Şekil 2.1. Piridinyum Tuzları.....	16
Şekil 2.2. Piridinyum tuzlarının fotobaşlama basamağı.....	17
Şekil 2.3. İzobutilvinilelerin N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu.....	18
Şekil 2.4. N-etoksi-2-metilpiridinyum-hekzaflorofosfat'ın mekanizması.....	19
Şekil 2.5. Unimoleküler reaksiyon mekanizması.....	21
Şekil 2.6. Bimoleküler reaksiyon mekanizması.....	21
Şekil 3.1. Yöntemlerin şematik olarak gösterimi.....	29
Şekil 3.2. PMMA makrofotobaşlatıcısının sentezi tepkimesi.....	31
Şekil 3.3. Deney düzeneği fotoğrafı.....	32
Şekil 3.4. PMMA-PAN blok kopolimeri sentezi tepkimesi.....	33
Şekil 3.5. PMMA-AAm blok kopolimer sentezi tepkimesi.....	33
Şekil 4.1. Poli(Metil Metakrilat) (PMMA) makrofotobaşlatıcısının sentezi ile ilgili reaksiyon mekanizması.....	37
Şekil 4.2. Başlatıcı konsantrasyonunun monomer dönüşümü ve intrinsik vizkoziteye etkisi.....	39
Şekil 4.3. Ce(IV) konsantrasyonunun monomer dönüşümü ve intrinsik vizkoziteye etkisi.....	40
Şekil 4.4. MMA konsantrasyonunun monomer dönüşümü ve intrinsik vizkoziteye etkisi.....	41
Şekil 4.5. Fotoaktif Poli(Metil Metakrilat) FT-IR Spektrumu.....	42
Şekil 4.6. Fotoaktif Poli(Metil Metakrilat) H-NMR Spektrumu.....	43
Şekil 4.7. PMMA'nın ¹ H-NMR spektrumu (Diklormetan içinde).....	44
Şekil 4.8. HE-HMPP-PMMA bileşiğinin Floresans spektrumları.....	45
Şekil 4.9. PMMA Makrofotobaşlatıcısının GPC Grafikleri.....	46
Şekil 4.10. PMMA-b-PAAm FT-IR Spektrumu.....	47
Şekil 4.11. PMMA-b-PAAm H-NMR Spektrumu.....	47
Şekil 4.12. PMMA-b-PAN'ın FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 4.13. PMMA-b-PAN'ın ¹ H-NMR spektrumu (DMSO-d ₆ içinde).....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Unimoleküler fotobaşlatıcılar.....	22
Çizelge 2.2. Bimoleküler fotobaşlatıcılar.....	24

SİMGELER DİZİNİ

MMA	: Metilmetakrilat
AAm	: Akrilamid
AN	: Akrilonitril
Ag ⁺	: Gümüş +1 iyonu
CAN	: Amonyum seryum(IV) nitrat
Ce(IV)	: Seryum +4 iyonu
Cu ⁺²	: Bakır +2 iyonu
Cr ⁺²	: Krom +2 iyonu
DMSO-d ₆	: Döteryumlu dimetilsüloksit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
CH ₂ Cl ₂	: Diklorometan
dk	: Dakika
DTA	: Diferensiyel termal analiz
FB	: Fotobaşlatıcı
Fe ⁺²	: Demir +2 iyonu
Fe ⁺³	: Demir +3 iyonu
FTIR	: Fourier Transform Infrared
¹ H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans
HE-HMPP	: 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon
HNO ₃	: Nitrik Asit
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
hν	: Işın
I	: Başlatıcı
k	: Tepkime hız sabiti
KBr	: Potasyum bromür
kcal	: Kilokalori
k _d	: Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti
M	: Monomer
M _n ·	: Aktif polimer zinciri
M _n	: Sayıca ortalama molekül ağırlığı
Mo ⁺³	: Molibden +3 iyonu
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
NH ₃	: Amonyak
PMMA	: Poli(Metil Metakrilat)
PAAm	: Poliakrilamid
PAN	: Poliakrilonitril(PAN)
PMMA -b-PAAm	: Poli(metil metakrilat)-poliakrilamid blok kopolimeri
PMMA-b-PAN	: Poli(metil metakrilat)-poliakrilonitril blok kopolimeri
ppm	: Milyonda bir
PVC	: Poli(vinil klorür)
R·	: Başlatıcı radikali
R _p	: Polimerizasyon hızı
T _g	: Camsı geçiş sıcaklığı
Ti ⁺³	: Titan +3 iyonu
%T	: Yüzdece geçirgenlik
U ⁺²	: Uranyum +2 iyonu
UV	: Ultra Viyole

1. GİRİŞ

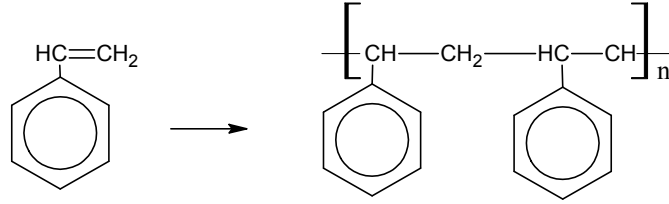
1.1. Polimer Kimyasının Gelişimi

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme ve dokuma amaçlı gereksinmelerini yün, pamuk, jüt, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta kullandıkları çoğu malzemeyi ise çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddelerden yapmışlardır. Daha sonraları ‘sentetik kumaş’, ‘suni deri’ türü adlandırmaların yapıldığı bazı ürünler kullanılmaya başlanmıştır. Sözü edilen ürünler, sentetik yollarla elde edilen polimerlerden yapılırlar. Yün, pamuk, jüt, keten türü doğal lifler ve doğal kauçuğun temel yapısı da polimerdir.

Polimerler, iri molekülü kimyasallardır. Bazı maddelerin (polimerlerin) moleküllerinin, geleneksel kimyasal maddelerin moleküllerinden çok büyük olabileceğine yönelik ilk görüş 1920 de Staudinger tarafından ortaya atılmıştır. Staudinger’in bu önerisi 10 yıl sonra 1930 da kabul edilmiş ve polimer kelimesi de 1930’lardan sonra bilimsel alanda kullanılmaya başlanmıştır. Polimer kimyası ve polimer teknolojisi bilimleri zaman içerisinde hızla gelişerek ayrı ve önemli birer bilim dalı haline gelmişlerdir. Temel yapıları polimer olan bu malzemelerin, insanların hayatlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin, Kevlar ve Nomex karışımından kurşun geçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan iyi olan poli(metil metakrilat)tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar polimer levhalar hazırlanabilmektedir.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerden dolayı, yalnız kimyacıların değil, makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

Polimerler; çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Buna basit bir örnek olarak “Polistiren” verilebilir. Polistiren birçok stiren monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur.



Şekil 1.1. Stirenden polistiren eldesi

Doğada lif halinde bulunan yün, doğal ipek, pamuk ve keten türü polimerler giyim amacıyla insanlar tarafından ilk çağlardan bu yana kullanılmaktadır. Yine, doğadaki en bol polimer olan selüloz (ağaçlar, bitkiler) insanların kullandığı ilk polimerler arasındadır. Aztekler gibi eski Güney İlk Amerika uygarlıkları doğal kauçuğu (hevea brasiliensis) elastik ve su geçirmez malzemeler yapımında kullanmışlar; kaplumbağa kabukları, hayvan boynuzları biçimlendirilerek değişik malzemeler yapmışlardır. Bu örnekler belki de polimerlerin işlenmesine ve şekillendirilmesine yönelik ilk uygulamalardır. Polimerlerin modifikasyonuna yönelik ilk uygulamalara ise pişirmeyle et içerisindeki proteinin ve yumurta albumininin denatüre edilmesi örnek verilebilir.

Parkes ve Hyatt, 1860’da selülozu daha düşük oranda nitrolayarak celluloidi sentezledi. Celluloidden sıcaklık ve basınç altında şekillendirilerek fotoğraf filmi, tarak, tuvalet malzemeleri gibi değişik eşyalar yapıldı. Celluloidin işlenmesinde Parkes kastor yağını, Hyatt ise kamforu plastikleştirici olarak kullanıldı (Puts ve Sogah, 1998).

Doğada bulunan polimerler kullanılarak bazı değişikliklerle yararlı ürünler geçilmiştir. Küçük moleküllerden çıkılarak doğrudan bir polimerin sentezi söz

konusu değildir. Sentetik polimerlerin eldesine yönelik ilk verimli sonuçlar fenol ve formaldehit arasındaki tepkime üzerine yapılan araştırmalardan elde edildi.

1.2. Sentetik polimer kimyasında genel yöneliş

Doğada polimerik maddelerin endüstriyel kullanımında ortaya çıkan problemlerin başında hammaddenin işlenmesindeki zorluklar ve ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersiz olması sayılabilir. Ayrıca doğal polimerlerin eldesi oldukça zordur. Bu ve diğer olumsuzluklar nedeni ile doğal polimerler yerlerini sentetik polimerlere bırakmışlardır.

Bir polimerin molekül ağırlığı ve dağılımı polimerik malzemenin özellikleri yönünden çok önemlidir. Genellikle, molekül ağırlığının artmasıyla yapıda griftlik ve moleküller arası çekim kuvvetleri artar, bu da polimerik yapının mekanik ve asıl özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini önemli oranda değiştirir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler hazırlanarak yapının mekanik özelliklerinde önemli bir gelişme sağlanırken, işlenebilirlikleri son derece zorlaşmaktadır. Hem işlenebilir hem de yeterli mekanik özelliklere sahip ticari polimerik ürünlerde molekül ağırlığının 10^4 - 10^6 arasında olması istenir. Sentetik polimerlerde molekül ağırlığı 10 milyona kadar olan ürünler hazırlanabilir. Doğal ve biyopolimerlerin molekül ağırlıkları ise çok daha yüksek değerlerdedir.

Polimerlerin çeşitli özellikleri, polimerin ucunda bulunan fonksiyonel gruplar yardımıyla değiştirilebilmektedir. Bu değişim genellikle fonksiyonel grubun diğer polimerizasyonun başlatılmasında kullanımıyla ya da başka uyumlu bir fonksiyona sahip polimerlerle reaksiyon sonucunda gerçekleştirilmektedir. Bu nedenlerle son yıllarda polimerlerin kontrollü bir polimerizasyon sonucu iyi tanımlanmış, dar molekül ağırlığına sahip ve istenen fonksiyonel grupların yapıya ilave edilmesine olanak sağlayan polimerizasyon yöntemleri üzerinde yoğun çalışmalar gerçekleştirilmektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Önceki Bazı Çalışmalar

Nitrat ve sülfat halindeki seryum tuzları alkol, aldehit ve amin gibi organik indirgenler ile etkili redoks sistemleri oluştururlar (Mino ve ark., 1959; Saha ve Chaudhuri, 1972; Riaz ve ark., 1978). Ce(IV)-alkol Ce(IV)-organik asit redoks sistemi ile başlatılan vinilik monomerlerin (akrilonitril, akril amit, metil metakrilat gibi) polimerizasyonu ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcuttur (Tunca ve ark., 1989; Erim ve ark., 1992; Andrzej, 1999; Chowdhury ve Pal, 1999; Arslan ve Hazer, 1999; Öz ve Akar, 2000; Nayak ve Signh, 2001; Oz ve ark., 2001; Yagci ve Yıldız 2005 Wang ve ark., 2005). Makrofotobaşlatıcıların sentezi ile ilgili olarak gerek bizim gerekse diğer araştırmacılar tarafından yapılan bir çok çalışmayı literatürde bulmak mümkündür (Carlini, 1995; Degirmenci ve ark., 2002; Degirmenci ve ark., 2002; Degirmenci ve ark., 2002; Corrales ve ark., 2003; Degirmenci, 2004; Degirmenci, 2005). Bu yöntemlerin bir kısmı Kontrollü/Yaşayan polimerizasyon (Matyjaszewski ve Xia, 2001), diğerleri de normal geleneksel polimerizasyon yöntemleridir.

Blok kopolimer sentezi ile ilgili olarak literatürde birçok metod önerilmiştir (Yagci ve Mishra, 1994). Bunlar arasında bilinen en iyi metot yaşayan iyonik polimerizasyon ile blok kopolimer sentezlemektir. Fakat yöntemin zorluğu ve özel koşullar altında yapılması ve ayrıca bu yolla polimerleşebilen monomer sayısının sınırlı olması gibi nedenler, polimer sentezi ile uğraşan bilim adamlarının yeni yöntemler bulmasına sebep olmuştur. “Dönüşüm Polimerizasyonu” olarak bilinen yöntem, uygulanması oldukça kolay olup farklı mekanizmalarla polimerleşebilen monomerlere uygulanabilmektedir (Yagci ve Mishra, 1996; Yagci ve Reetz, 1997). Son zamanlarda dönüşüm polimerizasyonu yöntemi kullanılarak, blok kopolimer sentezi ile ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Düz ve Yagci, 1999; Yıldırım ve ark., 1999; Degirmenci ve ark., 2002; Degirmenci, 2005).

2.2. Polimer reaksiyonları

Yapay polimerik maddeler Carothers'in yaptığı bir sınıflandırmaya göre kondensasyon ve katılma polimerleri diye ikiye ayrılırlar.

2.2.1. Kondensasyon polimerleri

Bu tür polimerizasyonlara genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda iki veya daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çoğu kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür.

2.2.2. Katılma polimerleri

Zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleriyle oluşur. Zincir taşıyıcı bir iyon(anyon ve katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, genel olarak katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal bir vinil monomerinin çift bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa süre içinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur.

2.2.3. Yığın polimerizasyonu

İstenilen sıcaklıkta ve basınçta saf polimerlerin eldesinde kullanılan yöntemdir. Sıvı monomere çok az başlatıcı ilavesiyle başlar. İşlemin sonunda ayrıca saflaştırma, ayırma işlemine gerek yoktur. Ekonomik bir prosestir, ancak aktivasyon enerjisi oldukça yüksektir.

2.2.4. Çözelti polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonda ortaya çıkan sorunu gidermek için geliştirilmiş bir yöntemdir. Polimerizasyon bir çözücü veya seyreltici içerisinde yürütülür. Reaksiyon katı sıvı ve gaz fazlarının bulunduğu homojen ve heterojen ortamda yürütülür. Viskozitenin düşük olması dolayısıyla sıcaklık kontrolünün yapılması en önemli avantajdır. Çözücüye zincir transferi nedeniyle molekül ağırlığının azalması ve polimerizasyon hızının yavaşlaması, elde edilen ürünün saf olmaması dezavantajdır

2.2.5. Redoks polimerizasyonu

Redoks polimerizasyonu yönteminde -OH veya -COOH gibi fonksiyonel bir gruba sahip olan bileşik başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Seryum amonyum nitrat ve seryum amonyum sülfat tuzları alkol, amin ve aldehit gibi bir indirgenme vasıtası varlığında etkili redoks sistemleri oluşturdukları bilinmektedir. Bu yöntem, uç grubunda -OH veya -COOH bulunan polimerlere uygulandığında blok kopolimerler, yan gruplarda -OH veya -COOH bulunan polimerlere uygulandığında ise graft (aşı) kopolimerler sentezlemek mümkündür.

Blok kopolimerler üstün mekanik ve dayanım özelliklerinden dolayı sanayide oldukça geniş bir uygulama alanı olan polimerlerdir. Bunların sentezi ile ilgili olarak literatürde şimdiye kadar birçok metot önerilmiştir. Bu metotlardan bir tanesi de Dönüşüm polimerizasyonu yöntemidir. Dönüşüm polimerizasyonu metodu ile aynı mekanizmayla polimerleşmeyen birçok monomerden farklı polimerizasyon yöntemlerini birleştirerek blok kopolimerler sentezlemek mümkündür. Zincir ortasında veya uç grubunda fotoaktif grup içeren bir polimerik fotobaşlatıcının (makrofotobaşlatıcı) başlatıcı olarak kullanılmasıyla dönüşüm polimerizasyonu metodu uygulanarak blok kopolimer sentezlenmesi bilinen ve uygulanan bir yöntemdir.

Bir redoks reaksiyonu neticesinde ara ürün olarak elde edilen serbest radikallere redoks polimerizasyonunu başlatan maddeler denilmektedir. Oksidan madde “katalizör” veya “başlatıcı”, redüktan madde ise “aktivatör” veya “hızlandırıcı” olarak adlandırılmaktadır.

Sulu ve emülsiyon polimerizasyonlarında kullanılan dissosiyasyon başlatıcılar, tek başlarına kullanıldıklarında indüksiyon periyodları uzun olarak gözlenir. Bunun üzerine, ilk önce Almanya ve daha sonra da Amerika ve İngiltere’de redoks başlatıcılarının kullanılması yaygınlaşmıştır.

Çok farklı bileşenlerin bir araya getirilmesi ile oluşan çeşitli redoks sistemler, sulu ortamdaki süspansiyon emülsiyon polimerizasyonları için çok etkili ve faydalı başlatıcılardır. Yaklaşık 5⁰ C’de siren ve bütadien’den GR-S kauçuğunun üretilmesi için kopolimerizasyon katalizörü olarak kullanılırlar. Graft kopolimerizasyonda da redoks sistemler kullanılabilir. Bir diğer önemli özellikleri de, oluşan polimer zincirinin uçlarına fonksiyonel bir grup bağlanmasına olanak tanınmalarıdır.

2.2.6. Redoks polimerizasyonlarının özellikleri

- a) İndüksiyon periyotları çok kısadır,
- b) Termal başlamanın ~30 kcal/mol mol olan aktivasyon enerjisine göre aktivasyon enerjisi düşüktür. Aktivasyon enerjisinin düşük olması polimerizasyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlar ayrıca oluşan ürünün özelliklerini değiştirebilen yan reaksiyonların gerçekleşme olasılığını azaltır.
- c) Polimerizasyon reaksiyonu düşük sıcaklıkta kolay kontrol edilerek yüksek verimle molekül ağırlıkları büyük olan polimerler çok kısa bir sürede elde edilebilir.
- d) Redoks reaksiyonlarında elde edilen ara radikal ürünlerin var olması redoks polimerizasyonunun meydana geldiğinin bir kanıtıdır. Polimerlerin uç grupları olan bu radikallerin gösterilmesi, redoks reaksiyonlarının reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesinde yardımcı olmaktadır.

2.3. Redoks başlatıcıları

Redoks başlatıcılı polimerizasyon ilk kez Almanya'da 1937 de keşfedilmiş, daha sonra Amerika ve İngiltere de oksidan başlatıcısına bir indirgeyici madde ekleyerek sulu veya emülsiyon polimerizasyonundaki indüksiyon periyoduna uzaklaştırma girişiminde bulunmuşlardır. Sulu polimerizasyon için bir redoks çifti oluşturan bileşiklerin asıl özelliği, sudaki çözünürlükleri, aktif, kararlı ve oldukça hızlı radikaller üretmeleridir. Peroksit sistemleri : en basit suda çözünebilir peroksit H_2O_2 'dır. Bu maddeyi içeren redoks çifti, metilakrilat, metilmetakrilat ve akrilonitrilin polimerizasyonunda kullanılan Ferton ($Fe^{2+} + H_2O_2$) ayıracıdır.

Hidroksil radikallerinin gerçekte polimerizasyon başlatıcıları oldukları kinetik analizlerden anlaşılmıştır. H_2O_2 ile beraber kullanılabilen diğer indirgeyici maddeler Amonyak, nitro, asit vb. dir. Hidroperoksit sulu çözeltilerdeki akrilonitrili polimerize etmek için amonyakla kullanılırlar.



Peroksidisülfatlar aşağıdakilerin herhangi biri ile birleşerek güçlü redoks başlatıcıları oluştururlar Ag , Fe , Cu , Ti gibi metal katyonlar, ferrisiyanid ve kobalt kompleksleri gibi kompleks iyonlar, hidrazin, hidroksilamin, hidrojen sülfid, tioller, kükürdün çeşitli oksiasit tuzları gibi indirgenler ve polihidrik fenoller. Ayrıca Ag de HO ile hidroksil radikalleri oluşturmak üzere reaksiyona girdiği düşünülmüştür.

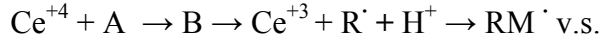


Bu durum sulu polimerizasyonun etkili bir başlatıcısı olan +3 değerlikli gümüş kompleksinin, hidroksil uç grupları içeren polimer oluşturduğu gözlemine uygun düşer. Metal iyonları (Cu^{+2}, Fe^{+2}, I^- v.b.) yukarıdaki redoks çiftlerinin bir çoğunun başlangıç aktivitesini arttırır.

Bazı bilim adamları alkol, tioller, glükoller, aldehitler ve aminler indirgen maddeler varlığındaki seryumnitrat ve sülfat tuzlarının, akrilamid polimerizasyonu

için seryum iyonunun kendisinden daha etkili başlatıcılar olduğunu göstermişlerdir. Ce^{+4} -3-kloropropanol çifti kullanıldığında, polimerin klor atomlarını içerdiği gözlenmiştir. Aşağıdaki başlangıç mekanizması ileri sürülmüştür. A alkol molekülü B alkol iyon kompleksi, R oluşan serbest radikal ve M monomerdir.

Mino ve arkadaşları ise alkol, tioller, glükoller, aldehitler ve aminler gibi indirgen maddeler varlığındaki seryumnitrat ve sülfat tuzlarının, akrilonitril için seryum iyonunun kendisinden daha etkili başlatıcılar olduğunu göstermişlerdir. Ce^{+4} -3-kloropropanol çifti kullanıldığında, polimerlerin klor atomlarını içerdiği gözlenmiştir. Onlar aşağıdaki başlangıç mekanizmasını ileri sürüp, burada A alkol molekülü, B alkol iyon kompleksi, R oluşan serbest radikal ve M monomerdir.



Palit ve arkadaşları ise $KMnO_4$ -Oksalik asit redoks çifti ile vinil monomerlerinin polimerizasyonunu incelemişlerdir. Uç grup analizi karboksilik uç gruplarının varlığını göstermiştir. Sistemde Mn^{+3} 'ten kaynaklanan kırmızımsı renk kaybolduktan sonra bile polimerizasyonun devam ettiğini görmüşlerdir. Bu etkinin serbest radikal kaynağı olarak hareket etmektedir. Ve oksalik asit radikalleri içeren oldukça kararlı komplekslerden ileri geldiği kanısına varmışlardır.

2.3.1. Seryum tuzları hakkında genel bilgi

Seryum tuzları kuvvetli oksitleyici maddelerdir ve halojen asitleri, oksalik asit, demir tuzları, sülfürik asit, asit çözeltisindeki hidrojen peroksit ile kolaylıkla indirgenirler. Seryum tuzları asit çözeltileri içinde, gümüş katalizli amonyum persülfat, sodyum bizmutat, kurşundioksit ile bazikleştirilmiş çözeltilerde ise alkali permanganat ve hipokloritlerle oksitlenirler.

İyi bir yükseltgen olan Seryum(4) sülfat çözeltisinin yararları hakkında şunları söyleyebiliriz;

1-Seryum(4)sülfat çözeltileri uzun zaman bekletilse bile kolay kolay bozunmayan oldukça kararlı çözeltilerdir. Hatta konsantrasyonda önemli bir değişiklik olmadan kısa zaman kaynatılabilirler.

2-Yüksek derişimlerdeki HCl çözeltilerinde indirgen madde tayinlerinde kullanılabilir.

3- 0.1 N Seryum(4)sülfat çözeltileri büret ya da diğer volumetrik cihazlarda okuma yanlışlıklarına neden olmayacak oranda sarı renge sahiptir.

4- İndirgen maddelerle Seryum(4)sülfatın reaksiyonunun bir elektron alışverişi ile oluşturduğu bilinmektedir.



Bu nedenle Seryum(4)sülfatın eşdeğer ağırlığı mol ağırlığına eşittir ve bu da işlem yaparken kolaylık sağlamaktadır.

5- Seryum(3) iyonları renksizdir. Bu yüzden seryum(4) konsantrasyolarındaki değişim kolaylıkla izlenir.

6- Arsenik oksit, sodyum oksalat, saf demir ya da susuz potasyum ferro siyanür gibi birçok madde ile kolaylıkla nötralize edilebilir.

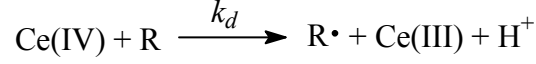
7- Seyreltik sülfürik asit çözeltileri ile hazırlanan seryum(4)sülfat çözeltileri bile kaynama sıcaklığında dahi kararlıdır.

2.4. Redoks polimerizasyonlarının hızı ve mekanizması

Redoks sistemleri geniş ölçüde radikal polimerizasyonunda başlatıcılar gibi kullanılır ve çok kısa sürede sonuç alınır. Diğer metotlarla karşılaştırıldığında çok ılıman sıcaklıklarda işlem yapılması başlıca avantajıdır (Isıl başlama için 30 kcal/mol, aktivasyon enerjisi ise 10-20 kcal/mol gibi düşüktür). Bu da olası yan reaksiyonları minimum hale getirebileceğini gösterir. Bir hidroksil ya da karboksil grup içeren indirgen ile birleşen Ce(IV) ya da permanganat daha sıklıkla kullanılan başlatıcılardır (Erbil, 1999).

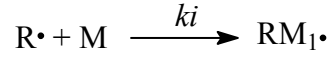
Redoks polimerizasyonun mekanizması ve hızı aşağıdaki denklemler ile gösterilebilir;

İlk radikal oluşumu,



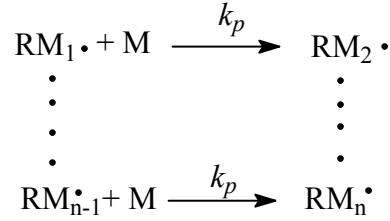
$\text{R}\cdot$, bir ya da iki tane $-\text{CH}_2\text{OH}$ fonksiyonel grubun $-\text{CH}_2\text{O}\cdot$ dönüşmüş şeklidir ve k_d redoks reaksiyonunda başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabitidir.

Başlama,



Denklemdaki M redoks yöntemi ile polimerleşebilen monomer ve k_i başlama hız sabitini gösterir.

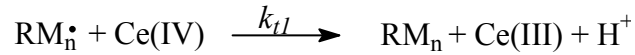
Büyüme,



k_p çoğalma hız sabitidir.

Sonlanma üç türlü olabilir. Lineer, bimoleküler ve ilk radikalın oksidatif sonlanmasıdır.

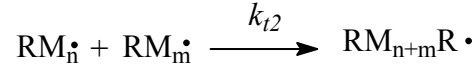
Lineer sonlanma,



k_{tl} lineer sonlanma hız sabitidir. Lineer sonlanma için polimerizasyon hızı aşağıdaki formül ile hesaplanabilir.

$$R_p = \frac{k_p k_i k_d [\underline{R}] [\underline{M}]^2}{k_{t1} (k_i [\underline{M}] + k_o [\underline{Ce(IV)}])}$$

Bimoleküler sonlanma,



k_{t2} bimoleküler sonlanma hız sabitidir. Bimoleküler sonlanma için polimerizasyon hızı,

$$R_p = \frac{k_p}{k_{t2}^{1/2}} \left[\frac{k_i k_d [\underline{R}] [\underline{Ce(IV)}]}{k_i [\underline{M}] + k_o [\underline{Ce(IV)}]} \right]$$

yazılabilir.

İlk radikalin oksidatif sonlanması,



k_o ilk radikalin sonlanmasının hız sabitidir.

2.5. Fotokimyasal polimerizasyon (Fotopolimerizasyon)

Fotopolimerizasyon bilimi, uygulama alanlarındaki artış nedeniyle gittikçe artan bir öneme sahip olmaktadır. Bu teknolojinin gelişiminde fotobaşlatıcı çok önemli bir role sahiptir. Fotobaşlatıcının uygun bir dalga boyundaki ışık absorpsiyonu sonucunda oluşan primer radikaller çok fonksiyonlu akrilatları çapraz bağlı yapılara dönüştürürler. Fotobaşlatıcı sistemin etkinliği; absorpsiyon özelliğine, radikal oluşumu ve radikalin monomere katılımının etkinliğine, kokusuz, zehirsiz ve iyi depolanma özelliğine sahip olması ile ilgilidir (Arsu, 2006).

Fotokimya, ışığın madde ile etkileşimini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal reaksiyonları inceler (Cowan ve Drisko, 1976). Optik radyasyon üç kısma ayrılır; Ultraviyole(UV), Görünür (VİS) ve İnfrared(IR) radyasyonu (Rabek,1996).

Polimerler ışığı absorbladıkları zaman, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklik gösterebilir. Birçok ticari plastik, oksijen varlığında UV-ışığı altında kaldığında renksizleşir ve mekanik kuvvetini yitirir. Işık altında kalan plastiklerin kullanım alanı fotoyükseltgenme ve fotobozunmaya uğradığından, sınırlıdır. Bununla birlikte bu durumun bir faydası vardır. Atıkları daha kolay yok olur. Bu sebepten dolayı özellikle paketlenme malzemeleri için üretilen plastikler, kolay parçalanabilecek şekilde geliştirilmiştir. Diğer bazı uygulama alanlarında (otomotiv, v.b.) ise foto bozunma olayının gerçekleşmemesi istenir. Bu nedenle fotostabilizatorlere ihtiyaç duyulur.

Fotopolimer, molekül büyümesi için gerekli gücü ışık enerjisiyle alan bir tür polimerden ibarettir. Fotopolimer reçinenin temel yapı taşı monomerdur. Işığa maruz kaldıklarında oluşan kimyasal reaksiyonla bu monomerler birleşerek polimer moleküllerini oluştururlar ve mekanik, kimyasal yapısı değişir. Fotopolimerler cinslerine göre değişik dalgaboyundaki ışıklarda aktive olurlar. Ayrıca ışığın gücü ve süresine bağlı olarak maruz kaldığı enerji miktarı kür seviyesini değiştirir. Bu teknolojiyi kullanan otoinşa cihazlarında genellikle görünmeyen dalga boylarında kızılötesi (Ultra Violet, UV) ışık kaynakları kullanılmasına rağmen, görünür dalgaboyundaki ışık ile aktive olabilen fotopolimer inşa malzemelerini kullanan modeller de üretilmiştir. Sıvı haldeki bir fotopolimer reçine polimerizasyon sonrasında çok uzun ve ağır moleküllere sahip olduğundan katı hale geçer. Karmaşık bir şekilde birbirlerine dolanmış bu molekülleri birbirlerinden ayırmak çok zor olduğu için, kür olmuş fotopolimer sert ve çözücülere karşı dayanıklı bir yapıya sahiptir (Toprak, 2005).

Fotokimyasal yolla gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarında, reaksiyonu başlatan parçacıkların oluşumunu sağlayan ilk adım bir fotokimyasal reaksiyondur.

Bu amaçla kullanılan fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre

1. Serbest radikal
2. Katyonik
3. Anyonik

Olarak sınıflandırılır. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler aracılığı ile polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmak için kullanılabilirler. Örneğin iyodonyum tuzları, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri katyonik başlatıcılardır. Ancak bu başlatıcılar serbest radikal mekanizması ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

2.5.1. Klasik, ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar

Klasik ya da ısısal veya fotokimyasal etkilenmiş başlatıcılar kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilir. Ancak, elde edilen polimerin molekül ağırlık dağılımında farklılıklar gözlenir. Isısal veya fotokimyasal polimerizasyon süresince başlatıcı, kation oluşumuna neden olur. Bu durumda çok farklı uzunlukta büyüyen zincirler ortaya çıkar ve geniş bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilir. Klasik başlatıcılar ise başlatıcı ilavesi ile bütün polimer zincirlerinin aynı anda büyümeye başlamasına neden olur. Böylece sonlanma anında tüm polimer zincirleri hemen hemen aynı uzunluğa sahip olur. Molekül ağırlığı yaklaşık 1'dir. Klasik katyonik başlatıcıların kullanılmasının bazı dezavantajları da vardır.

Bütün klasik başlatıcılar polimerizasyonun başlangıcında katı ya da derişik çözelti içine eklenir ve başlama işlemi derhal gerçekleşir. Başlatıcının başlangıç konsantrasyonu tepkime süresince sabit kalmaz.

Başlatıcının ilavesiyle ortaya çıkan ısı artışı sıkça rastlanan bir durumdur. Bu yüzden olabildiğince düşük ısılarda çalışılmalıdır. Bu durum ise düşük polimerizasyon hızına yol açmaktadır.

Isısal ve fotokimyasal başlatıcılar, klasik başlatıcılar ile ortaya çıkan problemlerle karşılaşılması nedeniyle başlatıcı belirlenmesinde iyi bir seçenek olarak görülmüştür.

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

2.5.2. Fotopolimerizasyon sisteminde ısısal ve fotokimyasal başlatıcılar

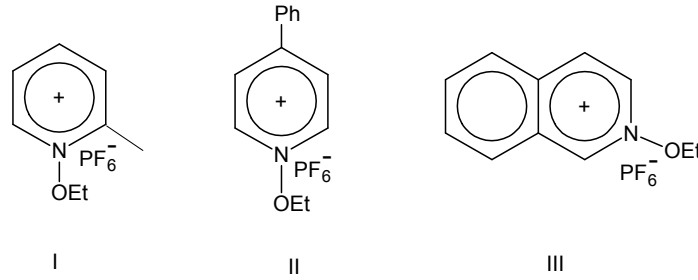
Fotopolimerizasyonda onyum tuzlarının geniş bir kullanım alanı vardır. Bu tuzlar katyonik merkezi taşıyan heteroatomları içerirler. Karşıt iyon olarak çoğunlukla inorganik metal kompleks anyonları kullanılır.

Onyum tuzları genel olarak dışarıdan bir etki olmadığı sürece polimerizasyonu başlatmazlar. Ancak çok az bir kısmı karanlıkta ve oda sıcaklığında polimerizasyon başlatabilir (Wang ve Matyjaszewski, 1995).

Arildiazonyum, diariliyodonyum, sülfonyum ve fosfonyum tuzları fotokimyasal katyonik polimerleşmede kullanılan etkin fotobaşlatıcılardır. Bu tuzlar teknolojik uygulamalarda ve bilimsel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmalarına rağmen sentetik güçlükleri, sağlığa zararlı özellikleri ve uygun olmayan spektral özellikleri sebebiyle birtakım dezavantajlara sahiptirler. Bilimsel ve teknolojik uygulamalarda kullanılan aydınlatma kaynakları genellikle 350 nm dalga boyu civarında ışın yaymaktadır. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan katalizler ise ancak 300 nm civarında ışığı absorblamaktadır. Bu uyumsuzluk nedeni ile bu tuzlar yaygın

olarak kullanılmamaktadır. Bu nedenle tuzların ışık absorpsiyonunu yüksek dalga boyuna taşımak için yoğun bilimsel araştırmalar sürmektedir. Son yıllarda laboratuarda basit bir yöntemle sentezlenebilen piridinyum tuzları kullanılmaktadır.

Piridinyum tuzları: Piridinyum tuzları yapısında bağlı bulunan gruplara göre geniş bir dalga boyunda aktivite göstermektedir. Bu tuzlar, katyonik polimerizasyon başlatıcısı olarak siklohekzen oksit gibi halkalı eterlerin ve N-bütül vinil eter gibi vinil eterlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. N-alkoksi piridinyum ve N-alkoksi kinolinyum tuzlarının genel yapıları aşağıda verilmiştir (Yağcı ve ark., 1992).



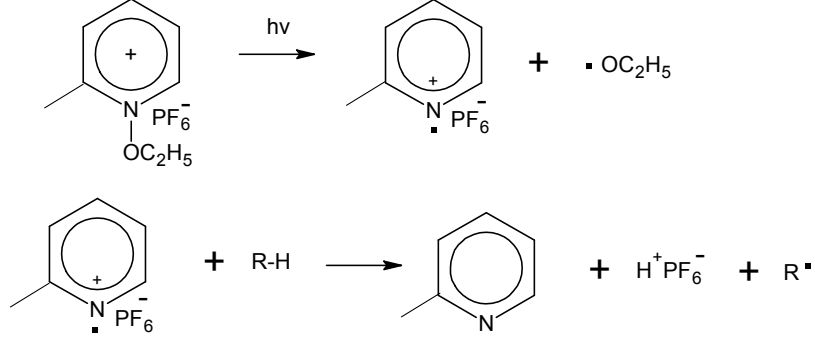
Şekil 2.1.Pridinyum Tuzları

- (I) N-Etoksi-2-Metilpiridinyum-Hekzaflorafosfat
- (II) N-Etoksi-4-Fenilpiridinyum-Hekzaflorafosfat
- (III) N-Etoksi-izokinolinyum-Hekzaflorafosfat

N-alkoksi piridinyum tuzları: N-alkoksi piridinyum tuzları, piridin N-oksitler ile trietiloksonyum tuzlarının metilklorür veya kloroform içinde tepkimeye girmesi ile yüksek verimde elde edilebilir. Her iki durumda da, trietiloksonyum tuzu nükleofilik olmayan bir karşıt iyonuna sahip olduğu için iyon değişimi yapmaya gerek yoktur.

Piridinli başlatıcıların absorpsiyon bandları uzak UV bölgesindedir. Katyonik yolla polimerleşebilen monomerler varlığında UV ışığını absorblayan piridinyum tuzları polimerleşmeyi başlatır. Bunun için önerilen iki mekanizma, başlatıcı olarak

kullanılan N-etoksi-2-metilpiridinyumhekzaflorofosfat ($\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$) ile açıklanmıştır (Yağcı ve Schnabel, 1993).

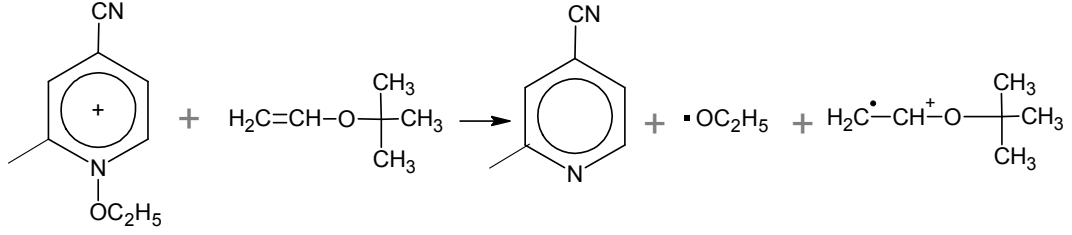


Şekil 2.2. Piridinyum tuzlarının fotobaşlama basamağı

Işık etkisiyle başlatıcıdaki azot-oksijen bağı piridinyum radikal katyonu ve alkoksi radikali oluşturacak şekilde kopar. Radikal katyonun yanında, hidrojen veren bileşikler varlığında (çözücü, monomer) polimerizasyonu başlatabilen Bronsted asidi de oluşur.

N-etoksi-2-metilpiridinyum (EMP^+), N-etoksi-4-sionopiridinyum (EPP^+) ve N-etoksiisokinolinyum (ETQ^+) tuzlarının ayrıca karanlıkta polimerizasyonu denenmiştir (Yağcı ve Mishra, 1994).

İlk bahsedilen tuz uygun monomerlerle karanlıkta polimer vermezken diğer iki tuz izobutilvinileter ve N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu başlatmışlardır. Bununla birlikte siklohekzenoksit monomeri için tuzların üçü de karanlıkta polimerizasyon vermez. Karanlıkta polimerizasyonun gerçekleşmesi, monomer molekülünden onyum tuzuna elektron transferi ile açıklanabilir. Katyonik polimerleşebilen monomerin polimerizasyonu başlattığı kabul edilir.



Şekil 2.3. İzobutilvinilelerin N-vinilkarbazol ile ışık etkisi olmadan polimerizasyonu

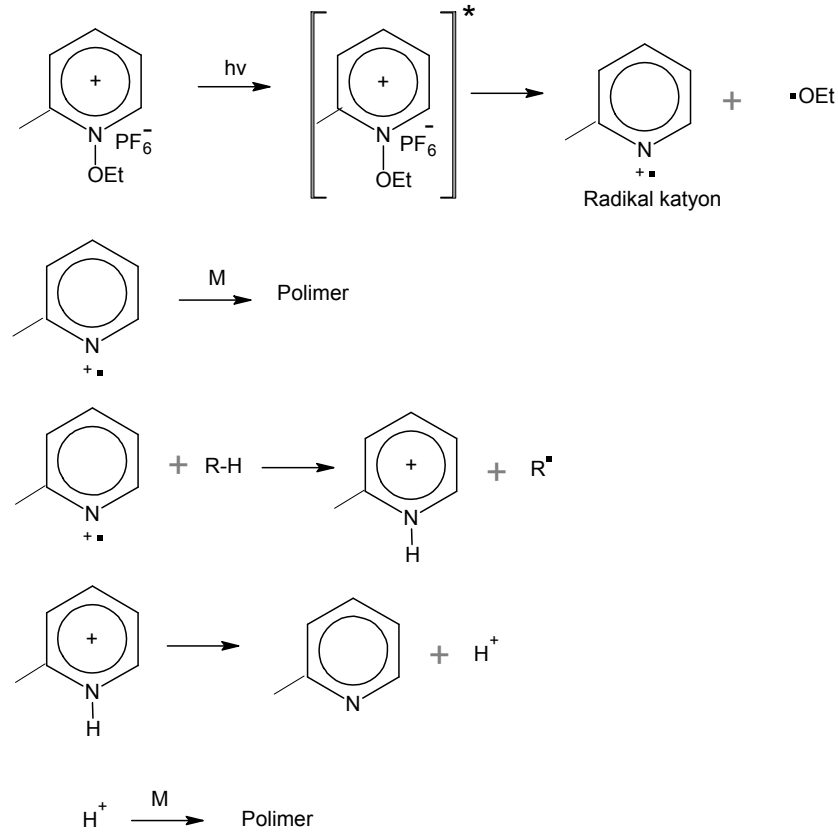
Fotokimyasal katyonik polimerizasyon piridinyum tuzlarının varlığında iki şekilde gerçekleşebilir.

- ☀ Doğrudan başlatılan Fotopolimerizasyon
- ☀ Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon

Doğrudan başlatılan fotopolimerizasyon: Piridinyum tuzları eğer kendi absorpsiyon bandlarına tekabül eden dalga boyunda ışınlandırılsa doğrudan fotobaşlatıcı olarak davranırlar. Eğer piridinyum halkasına süstitüentler bağlı ise absorpsiyon bandı daha uzun dalga boylarına kayar.

Örneğin; bifenilpiridinyum'un absorpsiyon spektrası piridinyum'un absorpsiyon spektrasına göre daha uzun dalga boyuna kaymıştır (Yağcı ve ark., 1992).

Başlatıcıların, ışık etkisi altında parçalanma mekanizmaları incelenmiş ve polimerizasyonu nasıl başlattıkları ortaya konmuştur. N-etoksi-2-metilpiridinyum-hekzaflorofosfat'ın mekanizması şu şekildedir.



Şekil 2.4. N-etoksi-2-metilpiridinyum-hekzaflorofosfat'ın mekanizması

Bu mekanizmaya göre, fotoliz sonucunda oluşan radikal kation veya hidrojen abstraksiyonu sonucunda ortaya çıkan proton, polimerizasyonu başlatabilir. Bu mekanizma yakın zamanda yapılan flaş-fotoliz çalışmaları ile doğrulanmıştır (Yağcı ve ark., 1992).

Dolaylı olarak başlatılan fotopolimerizasyon: Pratik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan orta ve yüksek basınç lambalarının ışık emisyonu sağlandığı dalga boyuna uygunluk sağlaması için fotobaşlatıcıların uygun konsantrasyonlarda 350 nm'nin üzerinde absorpsiyon göstermediği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle piridinyum tuzunun absorpsiyonunu daha uzun dalga boylarına kaydırmak için çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Kromoforik grupların onyum tuzlarına kimyasal olarak bağlanması ile absorpsiyon dalga boyları daha yüksek dalga boylarına kaydırılabilir.

Yük transfer kompleksi yönteminde, uygun kimyasallar polimerizasyon karışımına eklenebilir. 1,2,4-trimetoksibenzen ya da heksametilbenzen gibi bazı aromatik gruplar piridinyum tuzlarıyla yük transfer kompleksi (CTA) oluşturmada kullanılırlar. Bu kompleksler, piridinyum tuzlarından daha yüksek absorpsiyona sahiptirler. Bunun sonucunda, ışık yük transfer kompleksi tarafından absorplanır.

Ayrıca çok güçlü bir şekilde ışık absorplayan komponentler polimerizasyon karışımına ilave edilebilir. Polimerizasyon için seçilen dalga boyunda onyum tuzu ışığı absorblamaz, gönderilen ışık ilave edilen bileşik tarafından absorplanır ve dolaylı olarak piridinyum tuzunu aktive eder. Bu sistemler katyonik polimerizasyonun başlatmada kullanılır. Mekanizmaları aşağıda açıklanmıştır.

Klasik enerji transferi yönteminde, elektronik olarak uyarılan uyarıcı bileşik enerjisini onyum tuzuna transfer eder. Bu şekilde uyarılan onyum tuzunun parçalanması, doğrudan fotoliz yoluyla gerçekleşenden farklılık gösterir.

Serbest radikallerin oksidasyonu yönteminde, ışık etkisi ile oluşan radikallerin bir kısmı onyum tuzları tarafından oksidasyona uğratılırlar. Oluşan karbokatyonlar katyonik polimerizasyonu başlatırlar.

Eksipleks oluşumu ile elektron transferi yönteminde, antrasen, perilen ya da fenotiazon gibi uyarıcılar onyum tuzları ile eksipleks oluştururlar. Oluşan kompleks, temel haldeki onyum tuzu ve elektronik olarak uyarılmış uyarıcı moleküllerini içerir.

Uyarıcı moleküllerinin pozitif yüklenmesi, uyarıcı molekülden onyum tuzuna elektron transferinin bir kanıtıdır.

Katılma-parçalanma reaksiyonunun mekanizması, ışık etkisi ile oluşan radikalın allil onyum tuzu ile reaksiyonu sonucu oluşan radikal-onyum ara ürünü ile açıklanabilir. Oluşan bu reaktif yapılar parçalanarak polimerizasyonu başlatan katyonları oluştururlar.

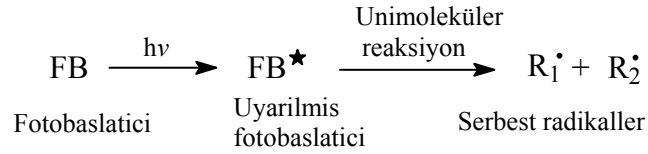
Açıklanan mekanizmalardan son üçü onyum tuzunun elektronik olarak uyarılmasını içermez. Başlama mekanizması, onyum tuzunun doğrudan fotolizi için bulunan başlama mekanizmasından tamamen farklıdır.

2.5.3. Fotokimyasal başlatıcılar (fotobaşlatıcılar)

Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan fotobaşlatıcılar, radikal polimerizasyonu için iki gruba ayrılırlar.

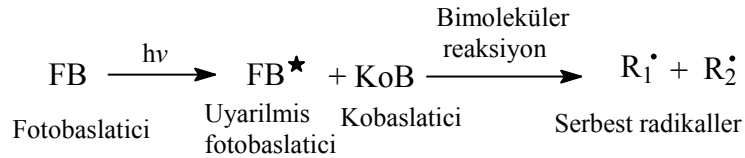
1. Molekül içi bağ kırılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar (Homolitik bölünme).
2. Bir hidrojen donör'den hidrojen abstrakte eden moleküller arası fotobaşlatıcılar.

Molekül içi bağ kırılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar I. Tip fotobaşlatıcılar olarak tanımlanır. Bu tür fotobaşlatıcılar unimoleküler bir reaksiyon sonucunda üretilirler (şekil 2.5).



Şekil 2.5. Unimoleküler reaksiyon mekanizması

Moleküller arası hidrojen abstraksiyonuna uğrayan fotobaşlatıcılar ise II. Tip fotobaşlatıcılar olarak tanımlanır. Verdikleri reaksiyon bir bimoleküler reaksiyondur (şekil 2.6).



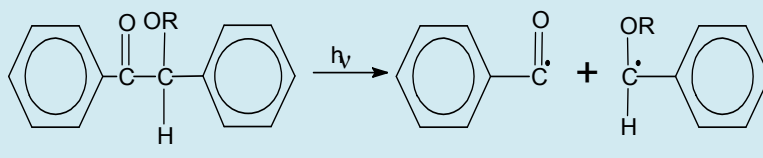
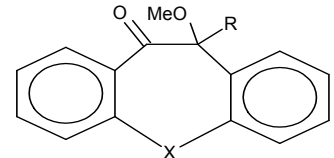
Şekil 2.6. Bimoleküler reaksiyon mekanizması

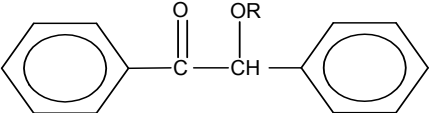
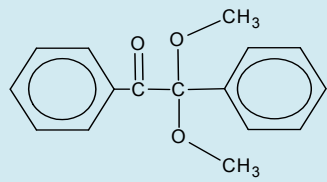
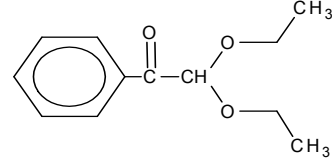
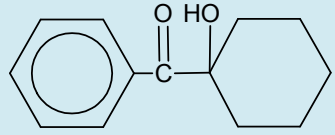
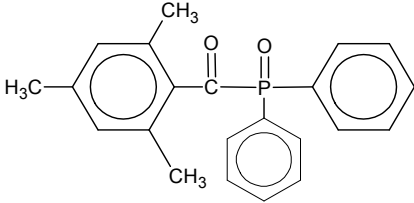
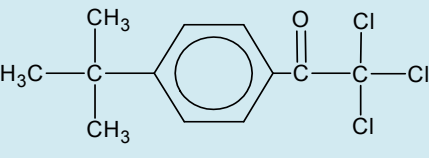
2.5.3.1. Unimoleküler fotobaşlatıcılar

Bu tür başlatıcılar ışığı absorbladıklarından homolitik bağ kırılmasına uğrarlar. Radikal oluşumuna neden olan bölünme, unimoleküler bir reaksiyondur. Başlatıcıların çoğunluğu uygun süstitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak foto parçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir.

Fotobaşlatıcı moleküllerdeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun, karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır (Allen ve Rabek, 1985).

Çizelge 2.1. Unimoleküler fotobaşlatıcılar

Unimoleküler Fotobaşlatıcılar	Kimyasal Yapısı
Aril alkil ketonlar	
Halkalı fotobaşlatıcılar	 <p>(a) R: H, X: O, S (b) R: OMe, X: CCH₂, S</p>

Oksimo ketonlar	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{R}_1 \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \quad \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{R}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{(a)} \quad \quad \quad \text{(b)} \end{array}$
Benzoin türevleri	 <p>R: C₂H₅, Benzoin etil eter R: i-Pro, Benzoin izopropil eter R: C₄H₉, Benzoin n-bütül eter R: i-Bü, Benzoin izobütül eter</p>
Benzil dimetil ketal	
α, α' - Dietoksiasetofenon	
1-Hidroksi- sikloheksil- fenilketon	
2,4,6- Trimetilbenzoil- difenil-fosfinoksit	
2,2,2,-Trikloro-1-(4- fenoksifenil)-etanon	

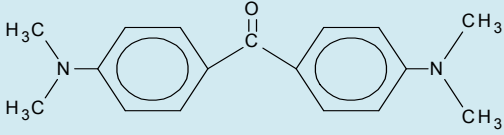
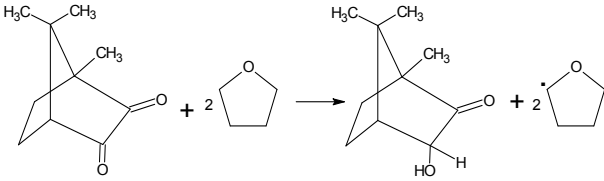
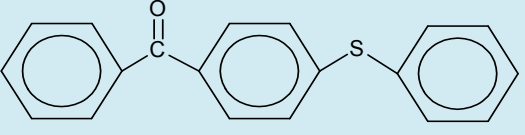
2.5.3.2. Bimoleküler fotobaşlatıcılar

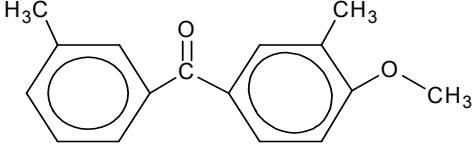
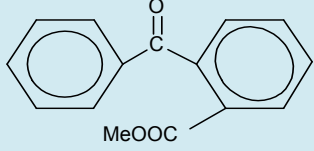
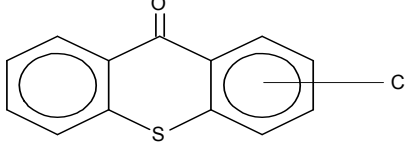
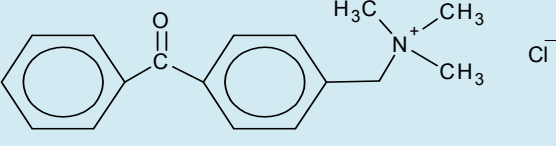
Bu tür başlatıcılar I-tipi reaksiyonu vermezler. Çünkü sahip oldukları uyarılma enerjileri bağın kırılması için gerekli olan enerjiden daha düşüktür. Buna karşın uyarılmış molekül, karışımda bulunan bir yardımcı başlatıcı (ko-başlatıcı) ile etkileşerek polimerizasyonu başlatacak radikalleri oluşturur.

Bağımsız bir şekilde başlatıcı radikalleri oluşturan I-Tipi fotobaşlatıcılarının tersine, II-Tipi fotobaşlatıcılar genellikle hidrojen donörler ile bimoleküler bir reaksiyon verir.

Başlatıcı serbest radikallerin etkin bir şekilde üretilmesi için bimoleküler hidrojen abstraksiyonu, uyarılmış haldeki fotobaşlatıcının oksijen veya monomer tarafından bimoleküler giderici ile yarışmaması gerekir.

Çizelge 2.2. Bimoleküler fotobaşlatıcılar

Bimoleküler Fotobaşlatıcılar	Kimyasal Yapısı
Diaril ketonlar	
Benzil ve kinon türevleri	
(4-(4-Metilfeniltiyo)fenil) fenilmetanon	

3,3'-Dimetil-4-metoksibenzofenon	
Metil-2-benzoilbenzoat	
2-kloro ve 4-klorotiyoksanton	
4-Benzoil-N,N,N-trimetilbenzenmetanaminium klorür	

Yeni çıkmış fotobaşlatıcı moleküllerin fotokimyasal çalışmaları ve sentezlerinde yeni gelişmeler vardır. Fotobaşlatıcı sistemlerinden yüksek performans elde etmenin etkili bir yolu da makrofotobaşlatıcılardır. Bunlar düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılara göre iyi uyumluluk, düşük göçme, düşük uçuculuk gibi bazı avantajlara sahiptir (Carlini ve Angiolini, 1995; Angiolini ve ark., 2000). Polimerik fotobaşlatıcılar (makrofotobaşlatıcı) çok değişik alanlarda kullanılabilir. Yüksek molekül ağırlığına sahip fotobaşlatıcılar, uçucu özelliğe sahip değildir. Bu nedenle polimerik fotobaşlatıcı içeren formülasyonlar, ucucu olmadıklarından dolayı yüksek sıcaklıklara maruz bırakılabilir. Kaplama işlemlerinde kullanılan düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılarda sık sık görülen çözünmeme ve karışmama sorunlarına bunların yüksek molekül ağırlıklı analoglarında rastlanmamaktadır. Çünkü polimerik fotobaşlatıcılar sertleşen reçine ve son ürün ile kolaylıkla karışabilmektedir (Mishra ve ark., 1998).

Polimerik fotobaşlatıcılarda göçme olaylarının az olmasından dolayı, sertleşen filmlerde sık sık görülen sararma etkisi düşük olmaktadır. UV sertleştirme sonucu elde edilen ve gıda paketlemelerinde kullanılan malzemenin çok çabuk deforme olmaması için, göçme olaylarının çok az olduğu polimerik fotobaşlatıcıların kullanılması şarttır. Bu durum polimerik fotobaşlatıcıların değerini arttırmaktadır. Tüm bunlara ilaveten polimerik fotobaşlatıcılar tasarlanmış blok kopolimerlerin sentezinde de kullanılabilirler (Mishra ve Yagci, 1998).

Fotodegradasyon; fotopolimerizasyonun aksi bir şekilde, üretilen plastiklerin güneş ışığı altında zamanla bozulmasının ardında yatan mekanizmadır. İlk sentetik plastikler güneş ışığına karşı yeterince dayanıklı değiller ve zamanla mukavemetlerini kaybediyorlardı. Sonraları yapılan birçok araştırmayla kızılötesi ışığa karşı stabilizatör katkıları geliştirilmiştir. Sonuçta, gerek fotopolimerizasyon gerek ise fotodegradasyon sanayide önemli yer tutan konulardandır ve fotokimya alanında birçok çalışma yapılmasına sebep olmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda balon, pyrex tüpü, schlenk tüpü, pastör pipeti, baget, nuçe krozesi, nuçe erleni, beherler, pipetler geri soğutucular.
- 0.5 ile 10 ml arasında cam pipet.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar, puar, spatül, spor ve kışkaçlar,
- Tartım için Sertorius CP 224S model hassas terazi.
- Isıtma için; manyetik ısıtıcılar.
- Siyah Örtü; redoks polimerizasyonunda tepkimenin ışıktan etkilenmemesi için kullanıldı.
- Polimerin ortalama molekül ağırlığı tayini için ubbelohde vizkozimetresi kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- **Metilmetakrilat:** Merck ürünü olan metil metakrilat monomeri inhibitörünü uzaklaştırmak için %5'lik NaOH çözeltisi ile iki kez çalkalandı, su ile yıkandı. CaSO₄ üzerinden kurutuldu, vakumda 25 °C'de ve 38 mmHg basınçta damıtıldı (kaynama noktası 100 °C) ve orta fraksiyonu alındı.
- **Diklormetan:** Blok kopolimer sentezinde ve polimerleri çözmek için kullanıldı. MERCK firmasından temin edildi.
- **Metanol :** Polimeri çöktürmek için kullanıldı. MERCK firmasından elde edildi.
- **Aseton:** Çözücü olarak ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı. LAB SCAN firmasından temin edildi.

- **Kalsiyum Hidrür:** Metil metakrilat destillenmesinde kurutucu olarak kullanıldı. ALDRICH CHEMIE firmasından temin edildi.
- **2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (Irgacure2959):** Polimer sentezinde başlatıcı olarak kullanıldı. SIBA firmasından temin edildi.
- **Amonyum Seryum(IV) Nitrat:** Polimerizasyonda yükseltgen madde olarak kullanıldı. Nemden uzaklaştırmak için kullanılmadan önce etüvde 120 °C'de 1-2 saat bekletildi.
- **Dimetilsülfooksit (DMSO):** Blok kopolimeri ve homopolimeri çözmek için kullanıldı. MERCK firmasından temin edildi.
- **Vakum Yağı:** Cam musluklara ve cam malzemelerin rodaj kısımlarına sürülmek için kullanıldı.
- **Parafilm:** Cam musluklara ve cam malzemelerin rodaj kısımlarını kapatmak için kullanıldı.
- **Nitrik Asit (HNO₃) :** % 65'lik yoğunluğu 1,39 g/cm³ olan nitrik asitten 1 N'lik çözelti hazırlanıp kullanıldı.
- **Potasyum Bromür (KBr) :** Polimerlerin FT-IR spektrometresinde karakterizasyon işlemleri için kullanıldı.
- **Bidestile Su:** Redoks çözelti ortamında poliakrilamid eldesinde çözücü olarak kullanıldı.
- **Hidrokinon:** Fluka firmasından temin edildi. Redoks yöntemi ile elde edilen fotoaktif poli(metil metakrilat) fotodegradasyonunda radikal tutucu olarak kullanıldı.

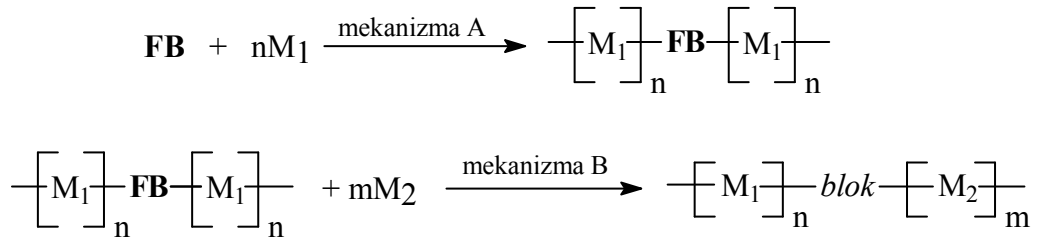
3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **¹H NMR:** ¹H NMR spektrumu standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak 250 MHz Bruker spektrometresinde alındı.
- **Fotoreaktör:** Fotopolimerizasyonu gerçekleştirmek için 16 Philips 8 W/08 lamps emitting light model merry-go round tipi fotoreaktör kullanıldı.

- **FT-IR:** IR ölçümleri için Perkin Elmer FT/IR spektrofotometresi kullanıldı.
- **GPC:** Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Agilent 1100 RI), polimerlerin mol kütlelerinin tayininde kullanıldı.
- **Hassas Teraz:** Sartorius CP 224S kullanıldı.
- **Etüv:** Nüve FN 500, Safety Termostat kullanıldı.
- **Manyetik Karıştırıcı Isıtıcı:** Micromagmix Lovango SL 00739-00005 kullanıldı.
- **Vakum Pompası:** Neuberger N022AN, 18 kullanıldı.
- **Argon Tüpü:** RE-VA firmasından temin edildi.
- **Azot Tüpü:** RE-VA firmasından temin edildi.
- **Manyetik Karıştırıcı:** Chiltern magnetic stirren MS21S kullanıldı.
- **Vakum Etüv:** Vacrotem-T (J.P. selecta, 0430229) kullanıldı.
- **UV-Vis Spektrometresi:** Shimadzu 1601 Pc Uv-Vis Spektrofotometresi.
- **Spektroflorofotometre:** SHIMADZU RF-1501 Florometre kullanıldı.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada kullanılan yöntemler şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.



FB: Fotobaslatıcı

M₁: A mekanizmasıyla polimerleşen 1. Monomer

M₂: B mekanizmasıyla polimerleşen 2. Monomer

Şekil 3.1. Yöntemlerin Şematik olarak Gösterimi

Nitrat ve sülfat halindeki seryum tuzları alkol, aldehit ve amin gibi organik indirgenler ile etkili redoks sistemleri oluştururlar (Mino ve ark., 1959; Saha ve Chaudhuri, 1972; Riaz ve ark., 1978).

Yöntemin birinci kısmında zincir ortasında fotoaktif grup içeren poli(metil metakrilat) makrofotobaşlatıcısı redoks polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi ve yöntem ile ilgili kinetik çalışmalar yapıldı. Yöntemin ikinci kısmında ise elde edilen PMMA makrofotobaşlatıcısı ikinci bir monomer varlığında fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak blok kopolimerler sentezlendi. Bunlarla ilgili detaylı bilgiler sentez kısmında verilmiştir.

Çalışma sonucunda elde edilen tüm maddelerin (başlatıcı, homo ve blok kopolimerin) karakterizasyonu yapıldı. Karakterizasyonda FT-IR, ¹H-NMR, UV-Vis, floresans ve fotodegradasyon teknikleri kullanıldı.

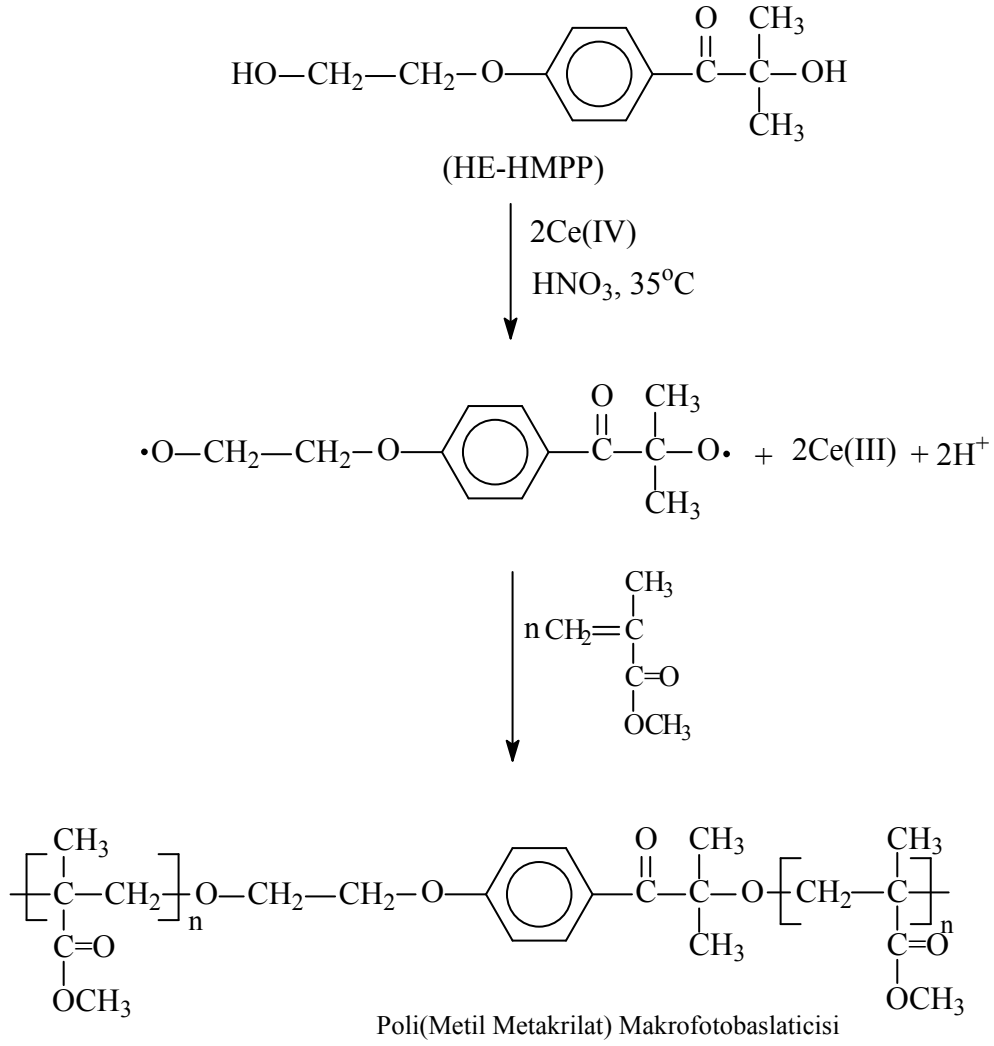
3.3. Sentez

3.3.1. Poli(metil metakrilat) (PMMA) makrofotobaşlatıcısının redoks polimerizasyon yöntemiyle sentezi

Metil metakrilat (MMA), CaH₂ varlığında 38 mmHg basınç altında destilasyon yapılarak saflaştırıldıktan sonra kullanıldı. Bir schlenk tüpü içerisine belirli bir miktar Irgacure 2959 (başlatıcı) konularak üzerine 3 ml saf su eklendi. Ve başlatıcının tamamen çözünmesi için 40 °C'ye ayarlanan su banyosuna bırakılarak karıştırıldı. Başlatıcının çözünmesi gerçekleştikten sonra schlenk tüpüne belirli miktarda monomer (MMA) ve çözünürlüğü arttırmak için ortama yaklaşık 10 mg tetrabütil amonyum hidrojen sülfat (TBAHS) eklendi. Çözelti ortamının inert olması için çözelti azot gazından geçirildi. Azot gazı varlığında çözeltiye 10 dakika boyunca seryum amonyum nitrat (CAN) çözeltisi damla damla enjekte edildi.

Polimerizasyon karanlık ortamda, 40 °C'de 24 saatte gerçekleştirildi. Elde edilen polimer metanol'de çöktürülüp süzüldü ve vakumlu etüvde 3 saat boyunca kurutulduktan sonra tartıldı ve dönüşümler gravimetrik olarak bulundu.

Elde edilen Poli(metil metakrilat) (PMMA) makrofotobaşlatıcısının sentezi ile ilgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.2. PMMA Makrofotobaslatıcısının sentezi tepkimesi

Redoks yöntemi ile poli (metil metakrilat) (PMMA) sentezinin deney düzeneği aşağıda gösterilmiştir.

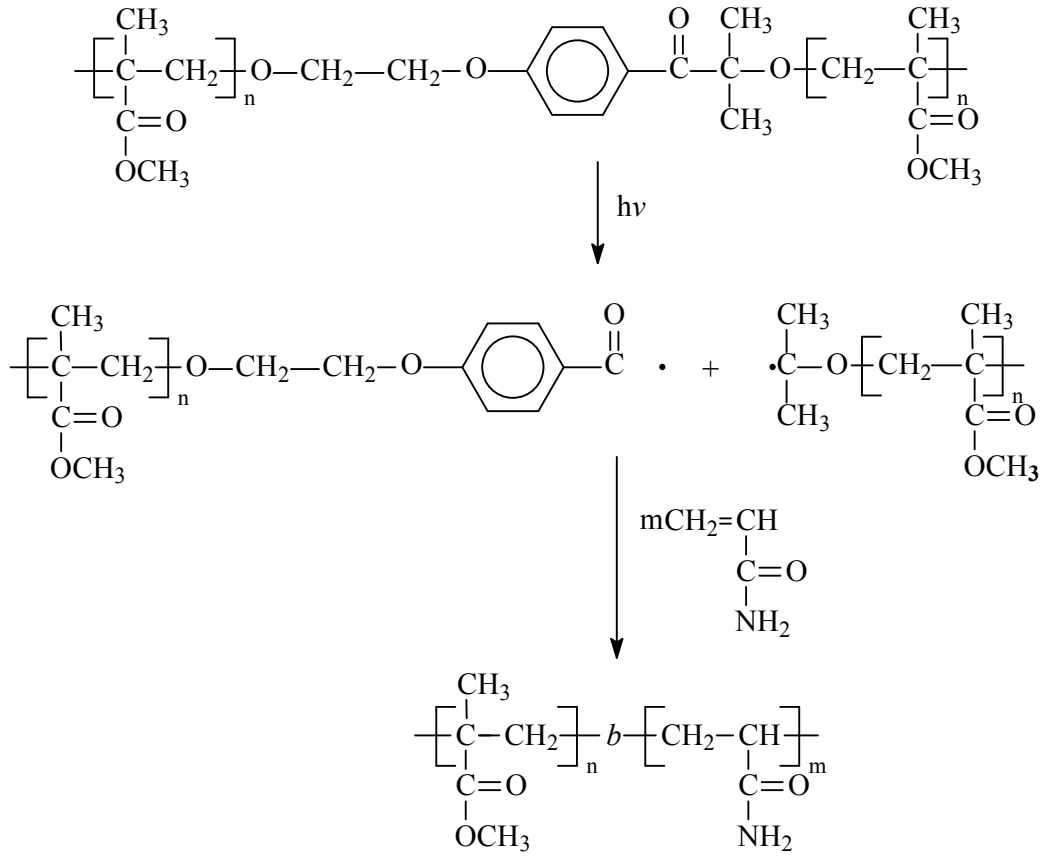


Şekil 3.3. Deney düzeneği fotoğrafı

3.3.2. Fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi

3.3.2.1. Poli(metil metakrilat)- poliakrilamid blok kopolimeri

Fotoreaktör tüpüne poli(metil metakrilat) 0.1 g alınıp 10 mL dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözünmesi sağlandı. Üzerine 1 g akrilamid eklenip azot atmosferinden geçirildi ve fotoreaktörde 4 saat bekletildi. 50 mL metanolde çöktürüldü ve süzüldü. Oda sıcaklığında kurutuldu. Oluşan beyaz ürün 0.2643 g olup oda koşullarında ağzı kapalı kaptaki saklandı. Oluşan kopolimer dimetil sülfoksitte çözünür. Şekil 3.6.'da reaksiyon denklemleri verilmiştir.

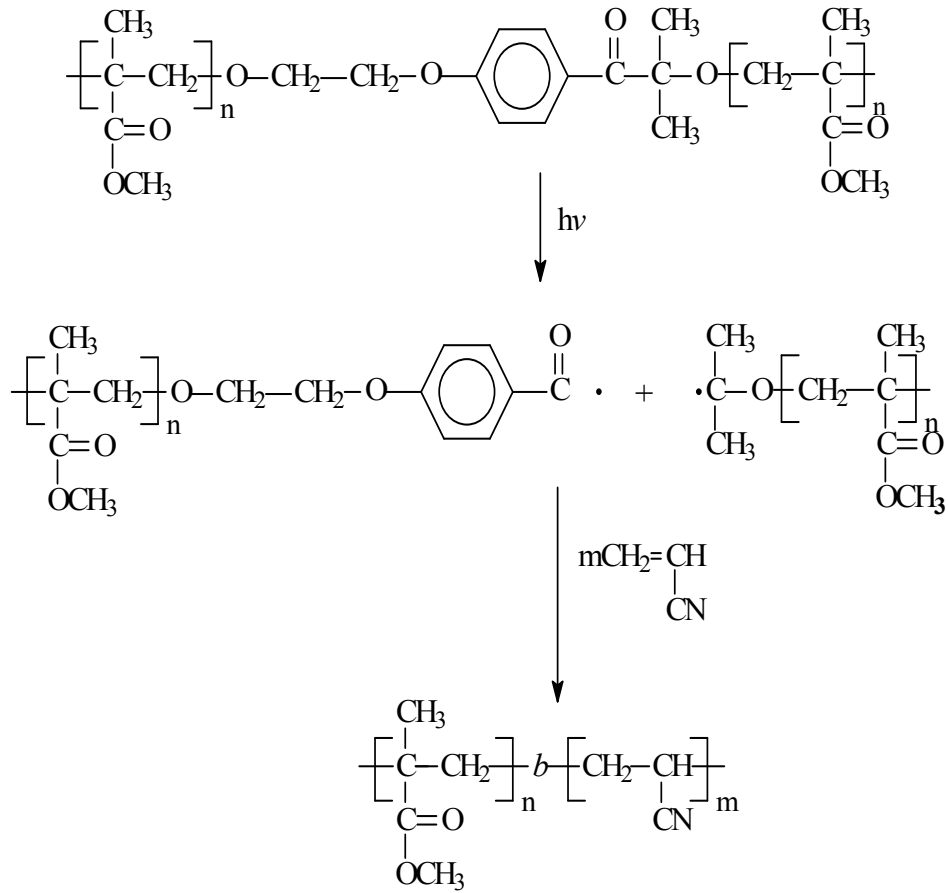


Poli(metil metakrilat)-Poliakrilamid Blok Kopolimeri

Şekil 3.4.Poli(Metil Metakrilat)-Poliakrilamid Blok Kopolimeri

3.3.2.2. Poli(metil metakrilat)-Poliakrilonitril(PAN) blok kopolimeri

Fotoreaktör tüpüne poli(metil metakrilat)'tan 0,1 gr alınıp 10 mL dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözünmesi sağlandı. Üzerine 1 mL akrilonitril eklenip azot gazından geçirilerek fotoreaktörde 4 saat bekletildi. 100 mL metanolde çöktürüldükten sonra süzme işlemi yapıldı. Oda sıcaklığında kurutuldu. Oluşan ürün oda koşullarında ağzı kapalı kaptaki saklandı. Oluşan kopolimer dimetil sülfoksitte çözünür. Blok kopolimer reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.



Poli(metil metakrilat)-Poliakrilonitril Blok Kopolimeri

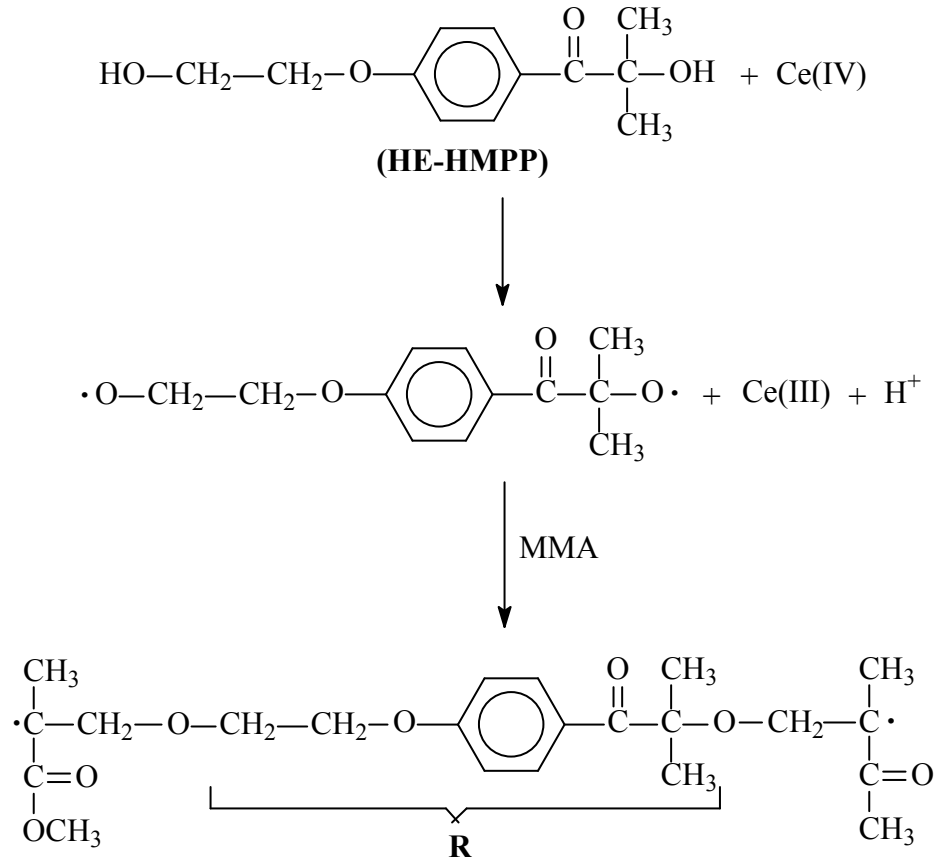
Şekil 3.5. Poli(metil metakrilat)-Poliakrilonitril Blok Kopolimeri

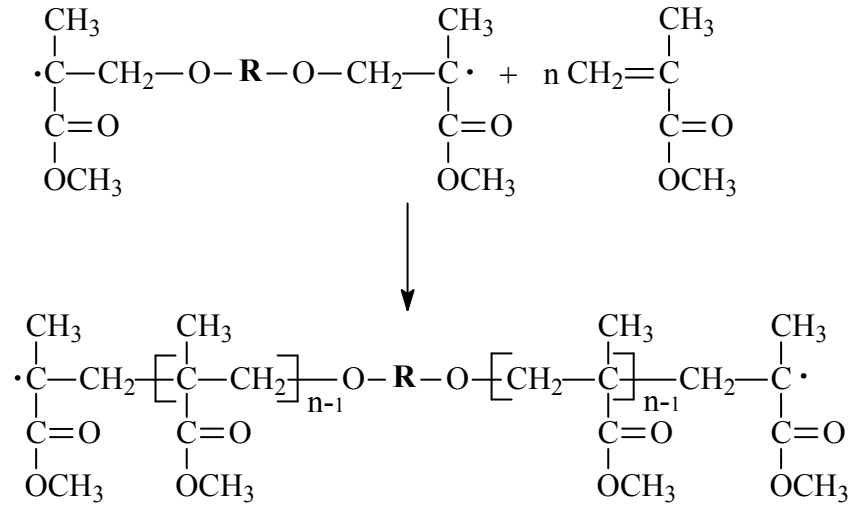
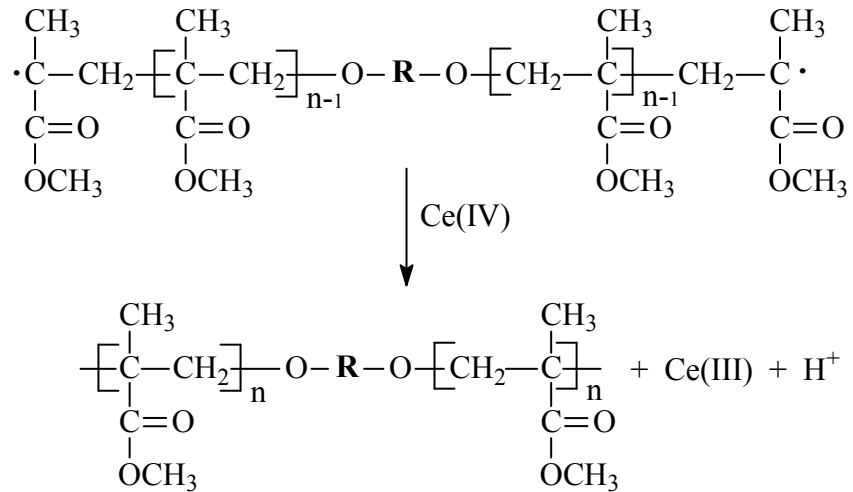
Elde edilen tüm blok kopolimer ürünlerinin FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri ile karakterizasyonu yapıldı.

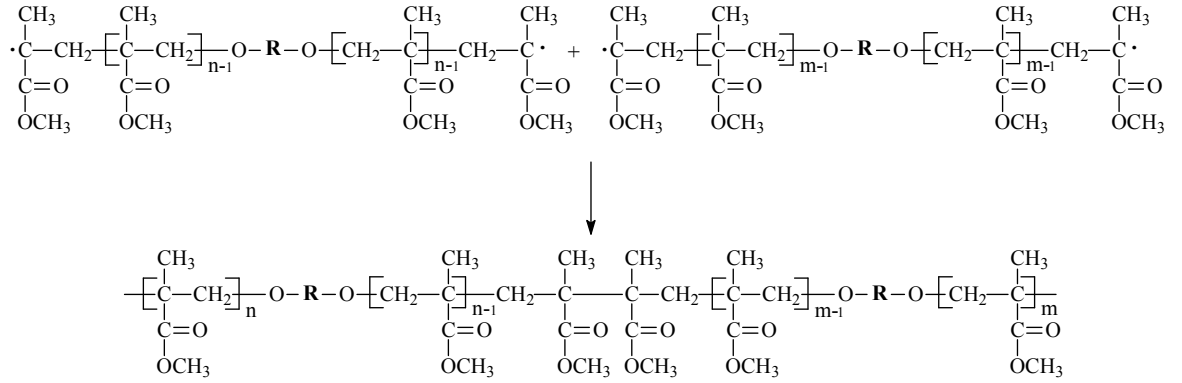
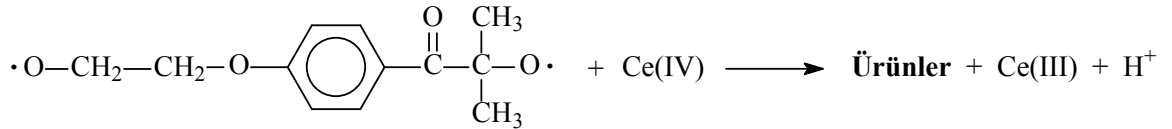
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Poli(metil metakrilat) Makrofotobaşlatıcısının Tepkime Mekanizması

Zincir ortası fotoaktif grup içeren Poli(metil metakrilat) (PMMA), HE-HMPP ve Ce(IV)/HNO₃ (redoks çifti) varlığında 40 °C de 24 saatte redoks polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Deneysel koşullar, spektroskopik ve fotodegradasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre; zincir ortasında fotoaktif grup içeren PMMA makrofotobaşlatıcısının sentezi için, aşağıdaki reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

Baslama:

Cogalma:**Linear Sonlanma (Oksidatif Sonlanma):**

Bimoleküler Sonlanma:**Baslatıcı Radikallerinin Oksidatif Sonlanması:**

Şekil 4.1. PMMA Makrofotobaşlatıcısının Tepkime Mekanizması

4.2. Polimerizasyon Hızı

Polimerizasyon hızı (R_p) değeri, aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = \frac{1000W}{VtM}$$

Denklemdaki W redoks yöntemi ile elde edilen polimerin gram olarak ağırlığıdır, V toplam hacim (mL), t polimerizasyon süresi (dk) ve M monomerin molekül ağırlığıdır (g mol^{-1}).

Aktif ortam için kararlı-hal ilkesi uygulaması ile bimoleküler sonlanma için polimerizasyon hızı (R_p) değeri aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left[\frac{k_i k_d [\text{HE-HMPP}] \text{Ce(IV)}}{k_i [\text{M}] + k_o [\text{Ce(IV)}]} \right]^{1/2} [\text{M}]^{3/2}$$

Burada;

k_d : Radikal oluşum hız sabiti

k_i : Başlama hız sabiti

k_p : Çoğalma hız sabiti

k_t : Bimoleküler sonlanma hız sabiti

k_o : Başlatıcı radikallerinin oksidatif sonlanma hız sabiti

Düşük Ce(IV) konsantrasyon değerleri için ($\leq 10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $k_o [\text{Ce(IV)}] < k_i [\text{M}]$ olacağından yukarıdaki eşitlik aşağıdaki şekilde kısaltılabilir.

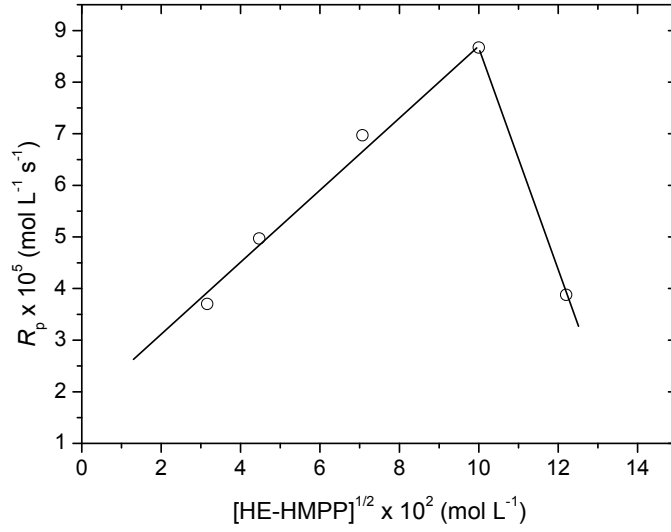
$$R_p = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [\text{HE-HMPP}]^{1/2} [\text{Ce(IV)}]^{1/2} [\text{M}]$$

Denklemden R_p 'nin $[\text{HE-HMPP}]^{1/2}$, $[\text{Ce(IV)}]^{1/2}$, ve $[\text{M}]$ ile orantılı olduğu görülmektedir. Bu ilişkiler HE-HMPP-Ce(IV) redoks sistemi için deneysel olarak tayin edilmiştir.

4.3. Başlatıcı (HE-HMPP, Irgacure 2959) etkisi

Şekil 4.2'de R_p 'nin $[\text{HE-HMPP}]^{1/2}$ (Irgacure 2959) ile ilişkisi verilmiştir. Burada diğer bütün parametreler sabit tutularak başlatıcı $[\text{HE-HMPP}]$ (Irgacure 2959) konsantrasyonu $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ den $25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ arttırıldı. Organik indirgen yani başlatıcı HE-HMPP yokluğunda, polimerizasyon gerçekleşmemiştir. Buna göre polimerizasyon fotobaşlatıcının $-\text{OH}$ grupları ile Ce(IV) tuzu arasındaki redoks reaksiyonu sonucu gerçekleşmektedir. R_p 'nin başlatıcı konsantrasyonu $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ olana kadar doğrusal olarak artması, polimerizasyon hızının başlatıcı

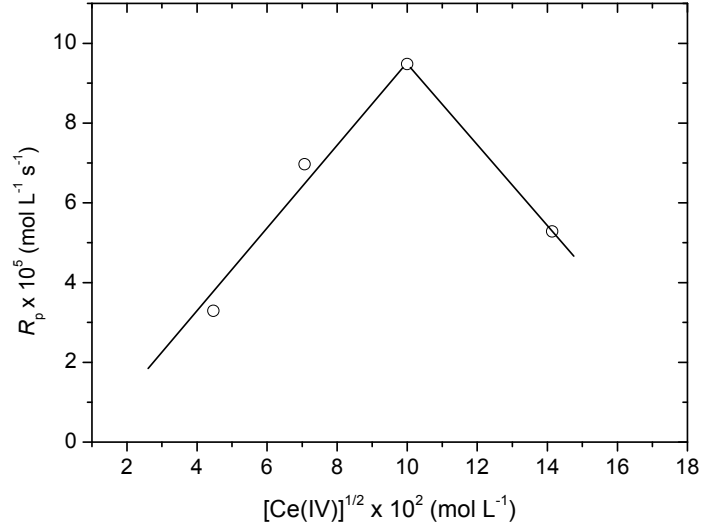
konsantrasyonunun karekökü ile doğru orantılı olduğunu ve bu durum da bize bimoleküler sonlanmanın olduğunu göstermektedir. Bu konsantrasyon değerinden sonra başlatıcı konsantrasyonu arttırıldığında R_p 'nin düştüğü gözlenmiştir. Başlatıcı konsantrasyonu arttırıldığında, radikal konsantrasyonu artmakta bu da sonlanma hızını yani radikallerin birbirleriyle ve Ce(IV) ile sonlanma hızını arttırmaktadır.



Şekil 4.2. R_p ile $[HE-HMPP]^{1/2}$ değişim grafiği. ($[MMA] = 1.88 \text{ mol L}^{-1}$, $[Ce(IV)] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 1 N HNO_3 ve $40 \text{ }^\circ\text{C}$ de)

4.4. Ce(IV) etkisi

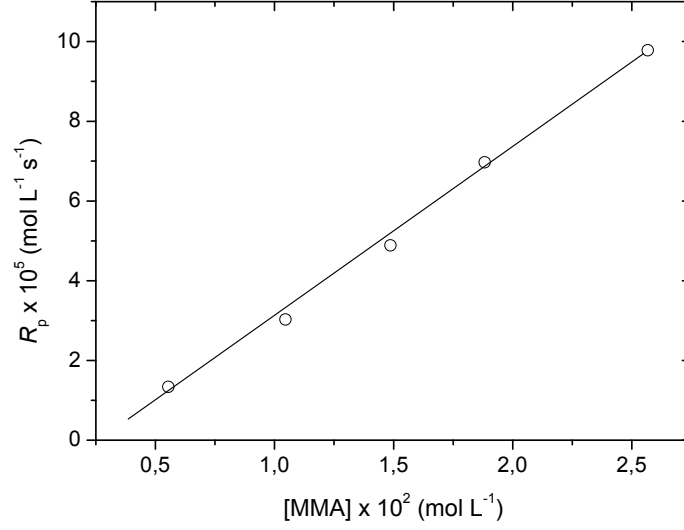
Şekil 4.3. R_p 'nin $[Ce(IV)]^{1/2}$ ile değişimini vermektedir. Burada Ce(IV) konsantrasyonu $2 \times 10^{-3} - 40 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ aralığında alındı ve diğer bütün polimerizasyon parametreleri sabit tutuldu. Burada da polimerizasyon hızı Ce(IV) konsantrasyonu $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ olana kadar lineer bir şekilde artmaktadır. Bu durum da bize R_p 'nin $[Ce(IV)]^{1/2}$ ile orantılı olduğunu ve bimoleküler sonlanmanın olduğunu göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlarda R_p 'nin düşmesi aktif zincirlerin Ce(IV) tarafından sonlandırıldığını göstermektedir.



Şekil 4.3. R_p ile $[Ce(IV)]^{1/2}$ değişim grafiği. ($[MMA] = 1.88 \text{ mol L}^{-1}$, $[HE-HMPP] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 1 N HNO_3 ve $40 \text{ }^\circ\text{C}$ de)

4.5. Monomer (Metil Metakrilat) etkisi

Şekil 4.4 Monomer (MMA)'ın R_p ' ye bağlılığını göstermektedir. Burada monomer konsantrasyonu $0,55 - 2,57 \text{ mol L}^{-1}$ değerlerinde alındı ve diğer bütün polimerizasyon parametreleri sabit tutuldu. Şekilden de rahatlıkla görülebileceği gibi monomer konsantrasyonu arttırıldığı zaman R_p ' de lineer bir şekilde artmaktadır. Bu durum bize sistem için bimoleküler sonlanmanın olduğunu göstermektedir.



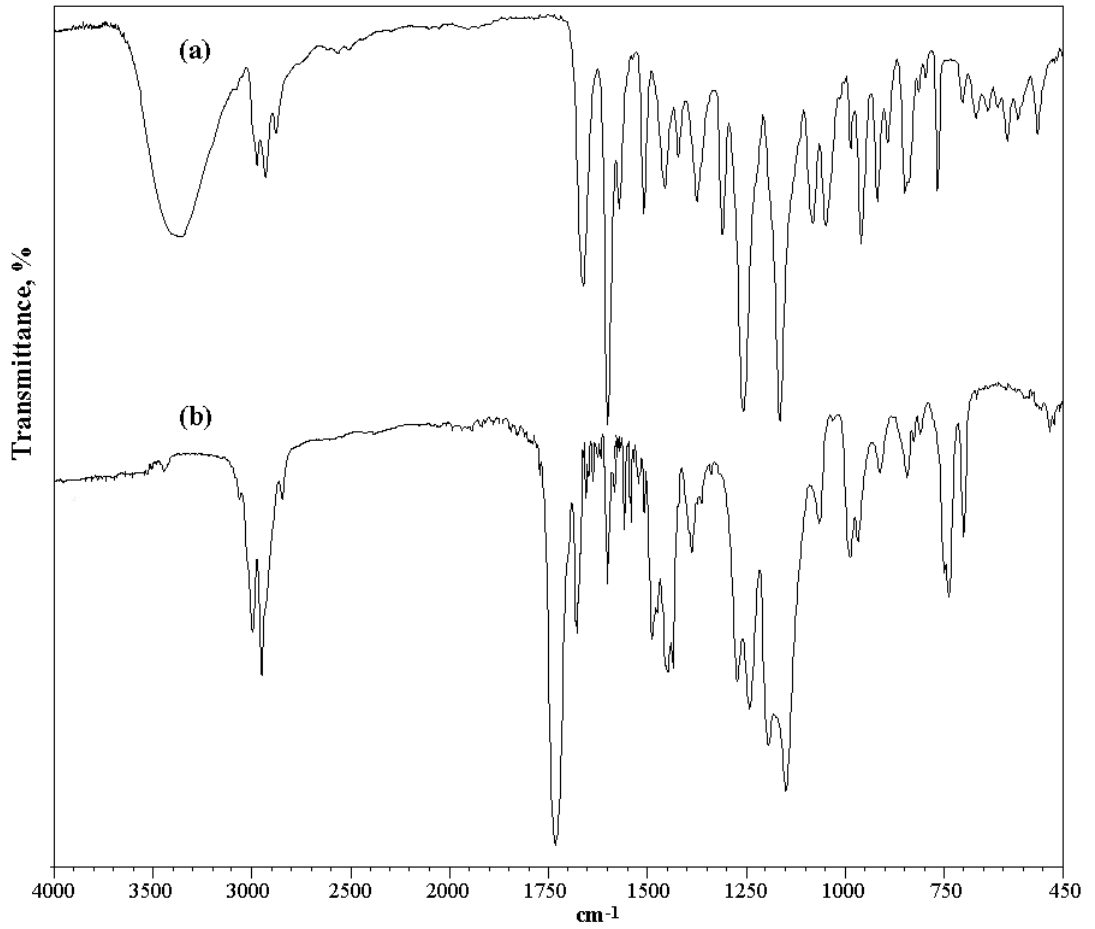
Şekil 4.4. R_p ile $[MMA]$ değişim grafiği. ($[Ce(IV)] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[HE-HMPP] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $N HNO_3$ ve $40^\circ C$ de)

4.6. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemler ile Açıklanması

4.6.1. Fotoaktif Poli(metil metakrilat) Karakterizasyonu

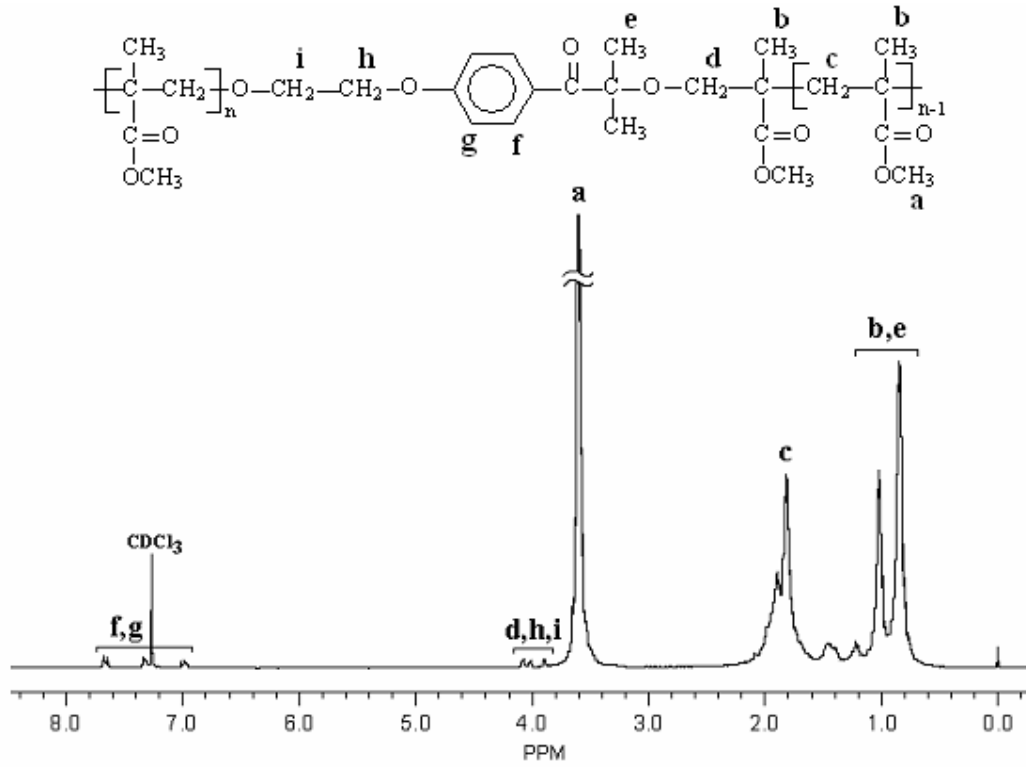
Çalışmamızın birinci aşaması olan zincir ortasında fotoaktif gruba sahip poli(metil metakrilat) bölüm 3.3.1.'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Bu maddenin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR UV-vis, ve spektrofotometre kullanılarak yapıldı.

HE-HMPP-PMMA bileşiğın FT-IR spektrumu şekil 4.5' de verilmiştir. Bu maddenin FT-IR spektrumunda poli(metil metakrilat)'dan gelen karakteristik -C=O ester gerilmesinden kaynaklanan pik 1731 cm^{-1} 'de, fotobaşlatıcıdan gelen karakteristik -C=O keton gerilmesinden kaynaklanan pik de 1684 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Ayrıca -NH gerilmesi yayvan bir bant halinde 3388 cm^{-1} 'de ve 3203 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi gözlenmiştir.



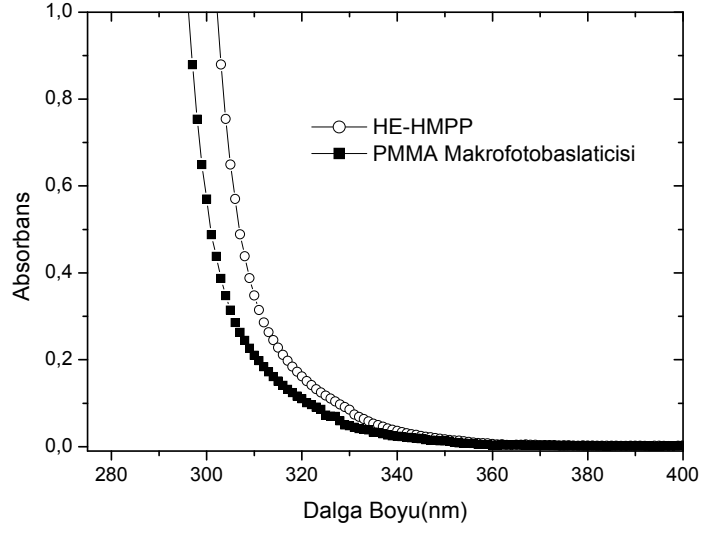
Şekil 4.5. HE-HMPP (a) ve PMMA (b) ($[HE-HMPP] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[MMA] = 0.55 \text{ mol L}^{-1}$, $[Ce(IV)] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 1 N HNO_3 , $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ve 24 s. deneysel koşullarından elde edilen polimer, $M_n = 17200 \text{ g mol}^{-1}$)'nin FT-IR spektrumu

Polimer örneğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu şekil 4.6.' de görülmektedir. Spektrumda PMMA'nin spesifik piklerinin dışında başlatıcıdan gelen absorpsiyon pikleride mevcuttur. Şekil 4.5.'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu protonların tipleri ve numaraları uygun gelen şiddetlere dair rezonans sinyalleri CDCl_3 'de kaydedilmiştir.



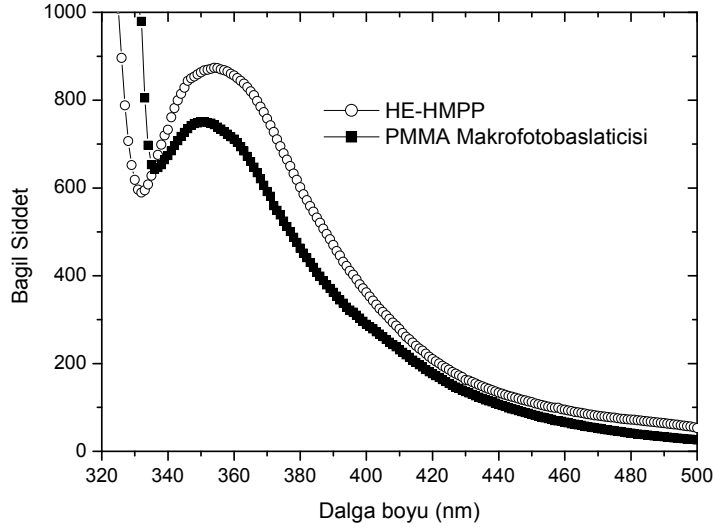
Şekil 4.6. PMMA'nın ¹H-NMR spektrumu ([HE-HMPP] = 5 x 10⁻³ mol L⁻¹, [MMA] = 0.55 mol L⁻¹, [Ce(IV)] = 5 x 10⁻³ mol L⁻¹, 1 N HNO₃, 40 °C ve 24 s. deneysel koşullarından elde edilen polimer, M_n = 17200 g mol⁻¹).

Uv-vis absorpsiyon ölçümlerinden de polimerde bulunan fotobaşlatıcı grup varlığı kanıtlanmıştır. Şekil 4.7.'de HE-HMPP ile birlikte HE-HMPP-PMMA'nın diklormetan da alınmış spektrumları görülmektedir. HE-HMPP'de bulunan α-hidroksi fenil keton fotobaşlatıcısı karakteristik absorpsiyon bandı HE-HMPP-PMMA'da da gözlenmiştir.



Şekil 4.7. CH_2Cl_2 ' de alınmış HE-HMPP ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) ve PMMA (1.13 g L^{-1}) ($M_n = 141\,500 \text{ g mol}^{-1}$) Uv spektrumları

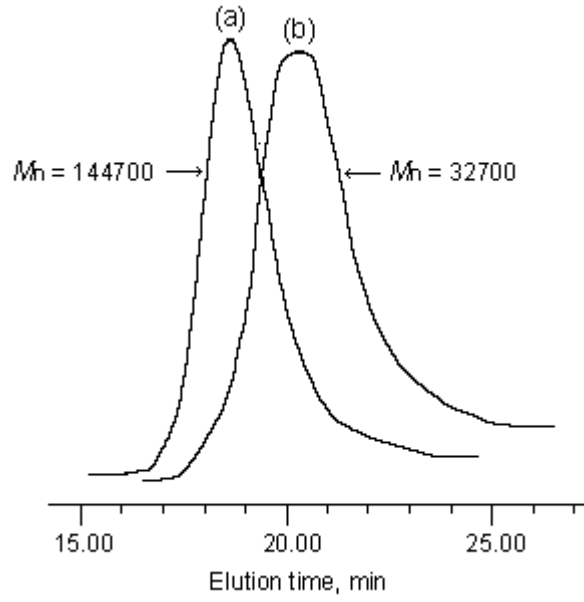
Oda sıcaklığında ve CH_2Cl_2 ' de alınan HE-HMPP ve HE-HMPP-PMMA'nin floresans emisyonları şekil 4.8.'de görülmektedir. Her iki spektrumda fenil keton kromoforun titreşimi gözlenmiştir. Elde edilen bu spektroskopik incelemelerden, fotokromoforik fenil keton gruplarının polimerizasyon koşulları altında korunduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.8. CH_2Cl_2 ' de alınmış HE-HMPP ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) ve PMMA (0.122 g L^{-1}) ($M_n = 141\,500 \text{ g mol}^{-1}$) floresans spektrumları ($\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ nm}$)

Poli(metil metakrilat) da alkoksi fenil keton grubu varlığının bir diğer kanıtı da, redoks sistemi yöntemi ile elde edilen polimerin fotodegradasyon çalışmalarından elde edilmiştir. Poli(metil metakrilat) polimerinin $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ hidrokinonlu (radikal tutucu) ortamda aydınlatılması ile molekül ağırlığında belirgin bir azalma gözlemlendi. Makromolekül başına zincir bölünmesi (N_s), $N_s = (M_{\text{no}}/M_{\text{nt}}) - 1$ formülünden 3.42 olarak bulundu. Burada M_{no} (144 700) ve M_{nt} (32 700) sırasıyla fotolizden önceki ve sonraki polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıklarını göstermektedir.

Şekil 4.9. PMMA makrofotobaşlatıcısının fotolizden önceki ve fotolizden sonraki GPC grafiklerini göstermektedir. Fotodegradasyon çalışmasından elde edilen sonuçlara bakıldığında polimer zincirinde foto aktif grubun varlığını koruduğu ve ayrıca PMMA oluşumunda sonlanmanın bimoleküler olduğu kolaylıkla anlaşılmaktadır.

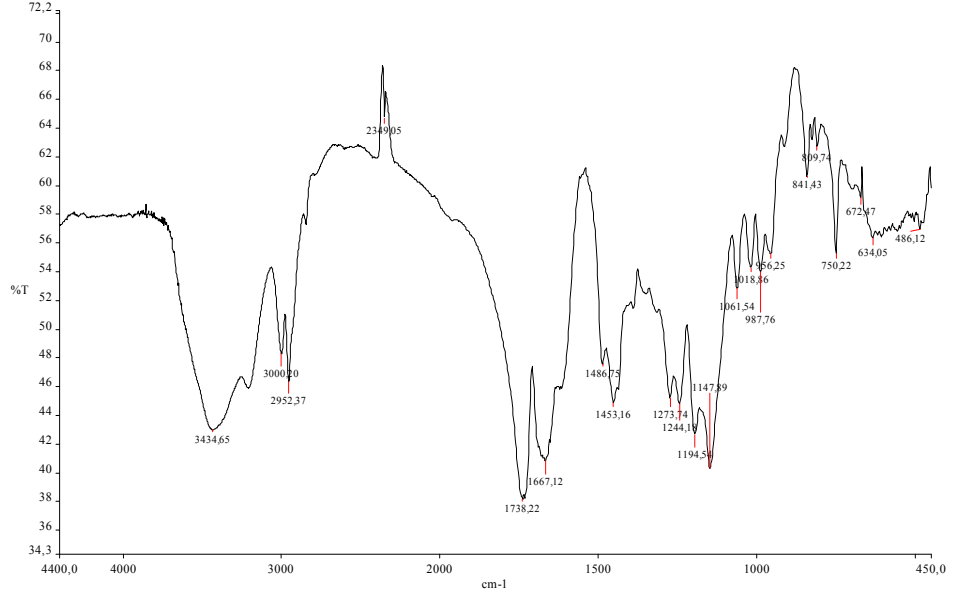


Şekil 4.9. PMMA makrofotobaşlatıcısının fotolizden önceki (a) ve sonraki (b) GPC grafikleri

4.6.2. Blok kopolimerlerin karakterizasyonu

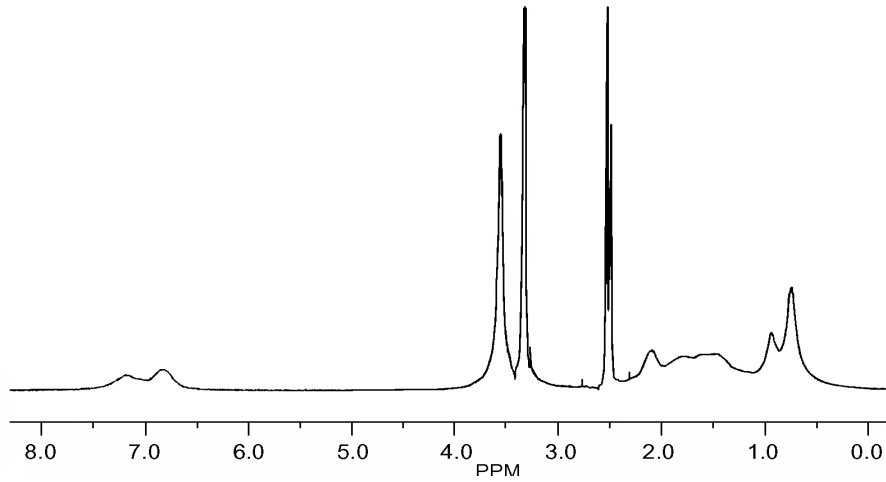
Redoks yöntemi ile elde edilen poli(metil metakrilat) makrofotobaşlatıcısı, akrilamid (AAm) ve akrilonitril (AN) monomerleri ile etkileştirilerek iki farklı blok kopolimer sentezlenmiştir. Fotokimyasal radikalik yol ile elde edilen blok kopolimerlerin ağırlığı, başlangıç polimerinden yüksek çıkmıştır. Buda ilk adım olarak blok kopolimerlerin oluşumunun kanıtı sayılabilir.

Poli(metil metakrilat)-poliakrilamid blok kopolimerinin (PMMA-*b*-PAAm) FT-IR spektrumu KBr penceresi ile alınmıştır. Bu maddenin FT-IR spektrumunda şekil 3.4.'te verilen yapıyı destekleyen titreşim bantları vardır. Poliakrilamitte bulunan karakteristik olarak 1. amit bandı -C=O gerilmesinden kaynaklanan band 1667 cm⁻¹'de, poli(metil metakrilat)' ta bulunan RCOOCH₃' grubundan kaynaklanan -C=O gerilmesi 1738 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Ayrıca -NH gerilmesi yayvan bir bant halinde 3434 cm⁻¹'de, 2952 ve 3000 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilmesi gözlenmiştir.



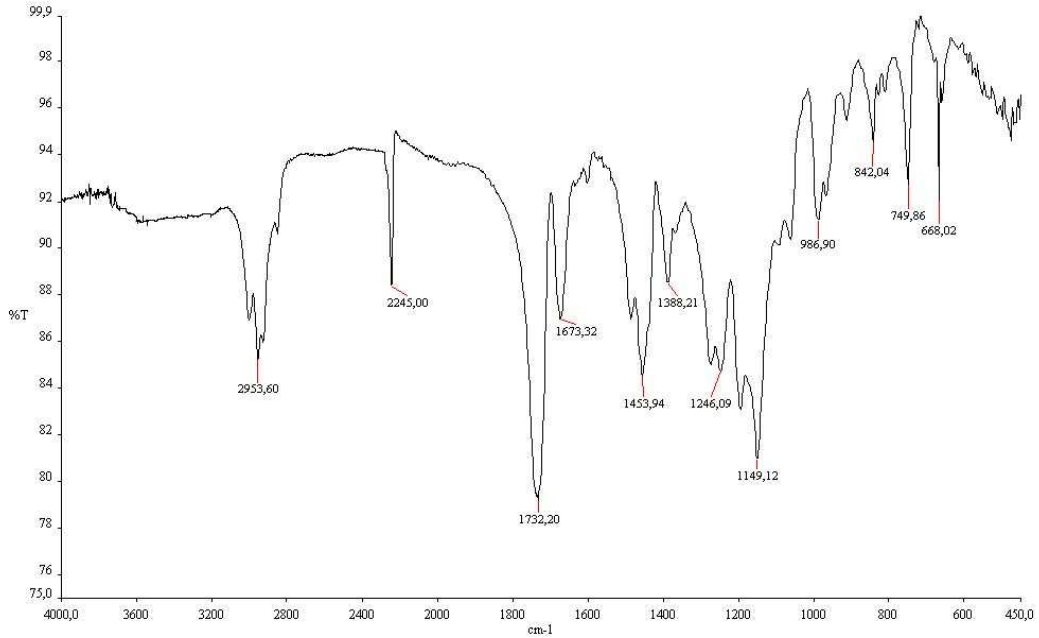
Şekil 4.10. PMMA-*b*-PAAm'nın FT-IR spektrumu

PMMA-*b*-PAAm $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMSO- d_6 'de alındı. Şekil 4.11.'da hem PMMA'dan hem de PAAm'den gelen sinyaller rahatlıkla görülebilmektedir. PMMA'dan gelen belirgin $-\text{OCH}_3$ protonları'nda 3.6 ppm'de çıkmıştır. PAAm den gelen belirgin $-\text{NH}_2$ protonları 6.7-7.4 ppm'de çıkmıştır.



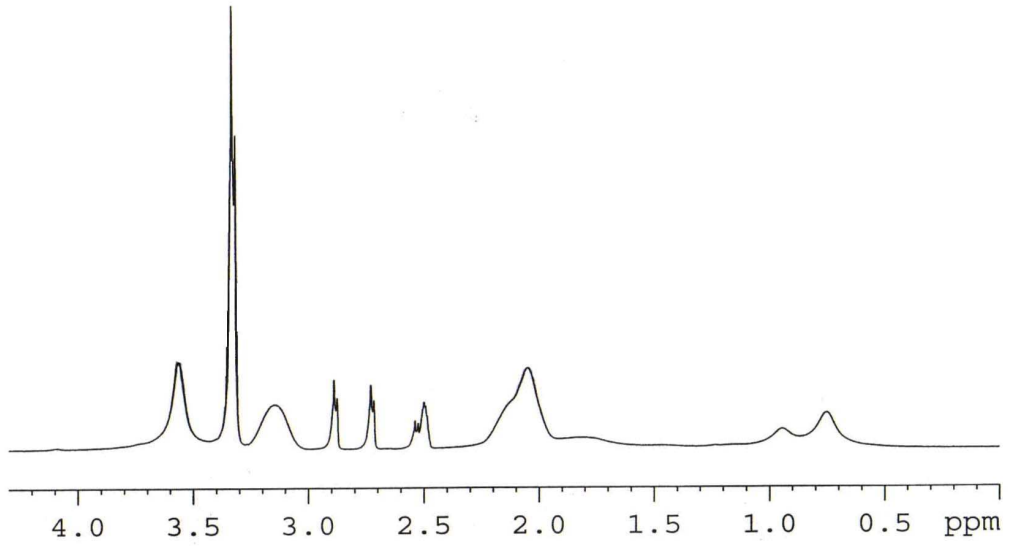
Şekil 4.11. PMMA-*b*-PAAm'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO- d_6 içinde)

Poli(metil metakrilat) makrofotobaşlatıcısı ayrıca poliakrilonitril monomeri ile de blok kopolimerleştirildi. Poliakrilonitril-poli(metil metakrilat) blok kopolimerinin (PAN-*b*-PMMA) FT-IR spektrumu KBr penceresi ile alınmıştır. Bu maddenin FT-IR spektrumunda şekil 4.12.'de verilmiştir. Poliakrilonitrilde bulunan -CN grubundan kaynaklanan keskin pik 2245 cm^{-1} 'de poli(metil metakrilat)' ta bulunan RCOOCH_3 ' grubundan kaynaklanan -C=O (ester) gerilmesi 1732 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



Şekil 4.12. PAN-*b*-PMMA'nın FT-IR spektrumu

PMMA-*b*-PAN $^1\text{H-NMR}$ spektrumu DMSO-d_6 'da alındı. Şekil 4.13.'de hem PMMA'dan hem de PAN'dan gelen sinyaller rahatlıkla görülebilmektedir. PMMA'dan gelen belirgin -OCH_3 protonları'da 3.6 ppm'de çıkmıştır. PAN'dan gelen belirgin -CHCN protonları da 3.08-3.28 ppm'de çıkmıştır.



Şekil 4.13. PMMA-*b*-PAN'ın ¹H-NMR spektrumu (DMSO-*d*₆ içinde)

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Fotopolimerizasyon bilimi yaygın kullanımından dolayı artarak merak konusu olmaktadır. Değişik fotobaşlatıcı moleküllerin fotokimyasal çalışmaları ve sentezi ile ilgili olarak literatürde birçok çalışma bulmak mümkündür. Fotobaşlatıcı sistemleri içerisinde makrofotobaşlatıcılar yüksek performans ve düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılar ile karşılaştırıldığında iyi uyumluluk, düşük göçme ve düşük uçuculuk gibi bazı avantajlara sahiptir.

Yeni zincir ortası fotoaktif PMMA poli(metil metakrilat) fotobaşlatıcısı HE-HMPP/Ce(IV) redoks çifti varlığında asidik ortamında sentezi kolay bir şekilde fakat 24 saat gibi uzun bir zaman diliminde gerçekleşmiştir. Monomer, başlatıcı ve Ce(IV) derişimlerinin polimerizasyon hızına etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Kinetik çalışmalardan elde edilen sonuçlara bakıldığında Ce(IV) – HE-HMPP redoks çifti ile başlatılan metil metakrilat polimerizasyonunda sonlanmanın bimoleküler olduğu görülmektedir.

Sentezlenen PMMA poli(metil metakrilat) polimerinin her bir zincirinin ortasında fotoaktif grup içerdiği spektroskopik ve fotodegradasyon çalışmalarıyla ispatlanmıştır. Ve bu sonuçlar bize zincir ortası fotoaktif polimerlerinin redoks polimerizasyon yöntemiyle kolaylıkla sentezlenebileceğini göstermektedir.

Sentezlenen böylesi makrofotobaşlatıcılardan fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon metoduyla ikinci bir monomer varlığında blok kopolimerler sentezlemek mümkündür.

KAYNAKLAR

- ANDRZEJ, W., 1999. Polymerization of acrylamide in aqueous medium initiated by a redox system of 4-carboxybenzophenone and sulfur-containing amino acids. *Polymer*, 40: 3247-3249.
- ARSLAN, H., and HAZER, B., 1999. Ceric ion initiation of methyl methacrylate using polytetrahydrofuran diol and polycaprolactone diol. *European Polymer Journal*, 35: 1451-1455.
- CARLINI, C., 1995. Angiolini, L. Polymers as Free Radicals Photoinitiators. *Adv. Polym. Sci.*, 123: 127-214.
- CHOWDHURY, P., and PAL, C.M., 1999. Graft copolymerization of methyl acrylate onto polyvinyl alcohol using Ce(IV) initiator. *European Polymer Journal*, 35: 2207-2213.
- CORRALES, T., CATLINA, F., PEINADO, C., and ALLEN, N.S., 2003. Free Radical Macrophotoinitiators : an Overview on Recentadvances. *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 159: 103-114.
- DEGIRMENCI, M., CIANGA, I., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis, Characterization and Application of Polymeric Photoinitiators Prepared by Atom Transfer Radical (ATRP) Polymerization and Ring-opening Polymerization. *Polym. Prep.*, 42: 22-23.
- DEGIRMENCI, M., CIANGA, I., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis of Well-Defined Polystyrene Macrophotoinitiators By Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, 203: 1279-1284.
- DEGIRMENCI, M., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis and Characterization of Macrophotoinitiators of Poly(caprolactone) and Their Use in Block Copolymerization. *Macromolecules*, 35: 8265-8270.
- DEGIRMENCI, M., CIANGA, I., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis, Characterization and Application of Polymeric Photoinitiators Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization and Ring-opening Polymerization. *Polym. Prep.*, 43(2): 22-23.
- DEGIRMENCI, M., 2004. Synthesis of Novel Well-Defined End-Functional Macrophotoinitiator of Poly(caprolactone) by Ring-Opening Polymerization. *Polym. J.*, 36(7): 542-508.
- DEGIRMENCI, M., 2005. Synthesis and Characterization of Novel Well-Defined End-Functional Macrophotoinitiator of Poly(MMA) by ATRP. *J. Macromol. Sci.-Pure and Appl. Chem.*, 42(1): 21-30.
- DEGIRMENCI, M., 2005. Synthesis and Characterization of Novel Well-Defined End-Functional Macrophotoinitiator of Poly(MMA) by ATRP. *J. Macromol. Sci. Part. A-Pure and Applied Chemistry*, 42: 21-30.
- DUZ, A.B., and YAGCI, Y., 1999. Synthesis of block copolymers by combination of atom transfer radical and promoted cationic polymerization mechanisms. *European Polymer Journal*, 35: 2031-2038.
- ERIM, M., ERCIYES, A.T., SERHATLI, I.E., and YAGCI, Y., 1992. Aqueous polymerization of acrylamide initiated by 4,4'-azobis(4-cyano pentanol) and chain extension of polyacrylamide by means of ceric ion redox systems. *Polymer Builetin*, 27: 361-366.

- MATYJASZEWSKI, K., and XIA, J., 2001. Atom Transfer radical Polymerization. *Chem. Rev.*, 101: 2921-2990.
- MINO, G., KAIZERMAN, S., and RASMUSSEN, E., 1959. The Polymerization of Acrylamide Initiated by Ceric Nitrate-3-Chloro-1-propanol Redox Systems. *J. Polym. Sci.*, 38: 393.
- NAYAK, B. R., and SIGNH, R. P., 2001. Synthesis and Characterization of Grafted Hydroxypropyl Guar Gum by Ceric Ion Induced Initiation. *European Polymer Journal*, 37: 1655-1666.
- OZ, N., AKAR, A., and YILMAZ, N., 2001. Ethoxylated nonyl phenols and ethoxylated fatty alcohols-ceric ion redox systems for aqueous polymerization of vinyl monomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(2): 310-313.
- ÖZ, N., AKAR, A., 2000. Aminomethylene phosphonic acid-ceric ion redox systems for aqueous polymerization of vinyl monomers
- RIAZ, A.K., MARARAJAN, L.V., and ANWARUDDIN, Q., 1978. Studies on Aqueous Polymerization of Acrylonitrile *Makromol. Chem.*, 179:1193.
- SAHA, S.K., and CHAUDHURI, A.K., 1972. Polymerization of Acrylonitrile by Ceric Ion in Presence of Various Substituted Amines. *J. Polym. Sci., A*, 1:797.
- TUNCA, U., SERHATLI, I.E., and YAGCI, Y., 1989. Polymerization of acrylamide initiated by the redox system Ce(IV)-4,4'-azobis(4-cyano pentanol). *Polymer Bulletin*, 22: 483-488.
- WANG, YP., YUAN, K., LI, QL., WANG, LP., GU, SJ., and PEI, XW., 2005. Preparation and characterization of poly(N-isopropylacrylamide) films on a modified glass surface via surface initiated redox polymerization. *Materials Letters*, 59(14-15): 1736-1740.
- YAGCI, C., and YILDIZ, U., 2005. Redox polymerization of methyl methacrylate with allyl alcohol 1,2-butoxylate-block-ethoxylate initiated by Ce(IV)/HNO₃ redox system. *European Polymer Journal*, 41(1): 177-184.
- YAGCI, Y., and MISHRA, MK., 1994. Macromolecular design: concept and practice . In: MISHRA MK, editor. New York: Polymer Frontiers International, Inc., chap. 10.
- YAGCI, Y., and MISHRA, MK., 1996. The Encyclopaedia Polymeric Materials. In: Salamon, JC., editor. Boca Raton, FL: CRC Press.
- YAGCI, Y., and REETZ, I., 1997. In: Cheremisinoff NP, editor. Handbook of Engineering Polymeric Materials. New York: Marcel Dekker, Pp., 735-753.
- YILDIRIM, T.G., HEPUZER, Y., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 1999. Synthesis Of Block Copolymers By Transformation Of Photosensitized Cationic Polymerization To Stable Free Radical Polymerization. *Polymer*, 40: 3885-3890.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Mardin’de doğdu. İlköğrenimini Kızıltepe’de, orta öğrenimini Ergani’de ve lise öğrenimini ise Bingöl’de tamamladıktan sonra 2001 yılında Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Lisans Programından başarı ile mezun oldu. 2005 yılında Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı.

ÖZET

Sulu çözeltilerde Ce(IV) tuzları ve bir indirgeme vasıtası varlığındaki redoks reaksiyon sistemleri vinil polimerizasyonu için yaygın bir şekilde kullanılan başlatıcılardır. Diğer polimerizasyon sistemleri ile karşılaştırıldığında redoks reaksiyonları oda koşulları ya da oda koşullarına yakın şartlarda yapıldığında patlamalar gibi birçok olumsuzluklar minimum seviyeye inmektedir.

Üstün özellikler gösteren ileri polimerik malzemeler büyük ilgi görmektedir. Farklı fiziksel ve mekanik özellikleri bir arada bulunduran blok ve aşırı kopolimerler en çok rağbet gören ileri malzemeler arasındadır. Son zamanlarda blok kopolimer sentezi ile ilgili olarak literatürde birçok metod önerilmiştir. Bunlardan bir tanesi de “Dönüşüm Polimerizasyonu” olarak bilinen farklı polimerizasyon mekanizmalarının birleşimini sağlayan yöntemdir. Bu yöntem uygulanması oldukça kolay olup farklı mekanizmalarla polimerleşebilen monomere uygulanabilmek ve aynı zamanda bu yöntem ile farklı özelliklere sahip blok kopolimerler sentezlemek mümkündür.

Bu çalışmanın amacı, yeni suda çözünebilir zincir ortasında fotoaktif grup bulunan poli(metil metakrilat) (PMMA) makrofotobaşlatıcısını redoks polimerizasyon yöntemi ile sentezlemek ve sentezlenen bu ön polimerin akrilamid (AAm) ve akrilonitril (AN) monomerleri varlığında fotokimyasal başlatılmış serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerler eldesinde kullanmaktır.

Çalışmanın birinci aşamasında, Ce(IV) - alkol bileşiği (2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (HE-HMPP, Irgacure 2959) redoks sistemi aracılığıyla nitrik asitli ortamda poli(metil metakrilat) makrofotobaşlatıcı sentezlendi. Çalışma sonucunda elde edilen maddelerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, Spektrofolorofotometre ve UV-Vis teknikleri ve fotodegradasyon çalışmaları ile yapıldı. Ayrıca polimerizasyon hızının deney koşullarındaki parametreler ile nasıl değiştiği belirlendi ve bu sonuçlar yorumlandı.

Çalışmanın ikinci aşamasında, blok kopolimerler sentezlendi. Bu amaçla elde edilen poli(metil metakrilat) makrofotobaşlatıcı ön polimer olarak kullanıldı. Bu makrofotobaşlatıcının fotolizi fotoreaktörde $\lambda > 300$ nm'de yapıldı. Aydınlatma sonucu elde edilen poli(metil metakrilat) radikallerinin ortamda bulunan serbest radikalik yolla polimerleşebilir monomerler (AAM ve AN) ile etkileştirilmesinden farklı blok kopolimerler sentezlendi. Blok kopolimerlerin karakterizasyonu FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleri ile yapıldı.

SUMMARY

Redox reaction systems of Ce(IV) salts and reducing agents in aqueous solution are widely used as initiators for vinyl polymerization. Compared to the other methods, they have the prime advantage of operating at very moderate temperatures. Therefore the probability of side reactions can be minimized.

Polymeric materials with advanced properties have been much aroused interest. Block and graft copolymers provided various physical and mechanical properties have been the most demanded advanced materials. In recent years, there have been various methods proposed and used for the synthesis of block copolymers. Among them the “transformation polymerization” is an alternative method that allows combining various polymerization mechanisms. By using this way many monomers with different chemical structure can be polymerized to yield block copolymers with novel properties.

The aim of this study is to synthesize a novel mid-chain macrophotoinitiator of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and to use it as a prepolymer for block copolymer synthesis by using acrylamide (AAm) and acrylonitrile (AN) monomers via photo initiated free radical polymerization method.

In the first step of this study, macrophotoinitiator of poly(methyl methacrylate) (PMMA) was synthesized by using Ce(IV) – alcohol compound (2-hydroxy-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-methyl propan-1-one (HE-HMPP, Irgacure 2959,)) redox system in aqueous nitric acid solution. The obtained compounds have been characterized by FT-IR, ¹H-NMR, spectrofluorometer and UV-vis techniques and photodegradation studies. Furthermore, the changes in the polymerization rate were determined in different polymerization conditions parameters and the results have been interpreted.

In the second step of the study, block copolymers have been synthesized. For this aim, the obtained macrophotoinitiator of poly(methyl methacrylate) (PMMA)

was used as a prepolymer. The photolysis of this macrophotoinitiator was carried out in the photoreactor at $\lambda > 300$ nm. In the presence of free radical polymerizable monomers (AAm and AN) PMMA attached radicals gained was initiate photoinduced free radical polymerization and different block copolymers were obtained. The block copolymers have been characterized by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ techniques.