

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMERİK FOTOBAŞLATICILARIN SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL VE
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yük. Kimyager İ. Gökhan TEMEL

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi: 08.07.2009

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Yusuf YAĞCI (İTÜ)
Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR (MÜ)
Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)
Prof. Dr. Ümit TUNCA (İTÜ)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BÖLÜM	4
2.1 Işık	4
2.2 Elektromanyetik Spektum	5
2.3 Organik Moleküllerin Absorpsiyon ve Işıma Spektrumları	8
2.4 Beer - Lambert Yasası	9
2.5 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi	11
2.6 Singlet ve Triplet Haller	12
2.7 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu	14
2.8 Ayna Görüntüsü Kuralı ve Franck Condon Prensibi	15
2.9 Fotobaşlatıcıların Sönümlenmesi	17
2.9.1 Monomerle Sönümlenme	17
2.9.2 Aminle Sönümlenme	18
2.9.3 Sönümlenmenin Floresans ile İncelenmesi	19
2.9.3.1 Dinamik Sönümlenme (Çarpışma)	19
2.9.3.2 Statik Sönümlenme (Kompleks oluşumu)	20
2.10 Oksijenin Geciktirici Etkisi	21
2.11 Fotobaşlama ve Fotopolimerizasyon Verimliliğini Saptama Metodları	22
2.12 UV ile Sertleştirme Reaksiyonları	22
2.13 Serbest Radikal Polimerizasyonu	23
2.13.1 Başlama	23
2.13.2 Çoğalma	24
2.13.3 Sonlanma	24
2.14 Fotobaşlatıcı Sistemleri	25
2.14.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar	25
2.14.2 II.Tip Fotobaşlatıcılar	26
2.14.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri	27
2.14.2.2 Tiyokzantonlar	27
2.14.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar	28
2.14.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)	28
2.14.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri	29
2.14.3.3 Tiyokzanton Antrasen (TX-A)	30

2.14.4	Polimerik Fotobaşlatıcılar.....	31
2.14.4.1	Yan Zincirde Benzoin Eter Takılı Polimerik Fotobaşlatıcılar.....	33
2.14.4.2	Yan Zincirde Açılıfosfin Oksit İçeren Polimerik Başlatıcılar.....	33
2.14.4.3	Yan Zincirde Tiyokzanton ve α -Morfolino Asetofenon İçeren Polimerik Başlatıcılar.....	34
2.15	Kontrollü / Yaşayan Radikal Polimerleşme.....	37
2.15.1	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	38
2.15.1.1	Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Mekanizması.....	38
2.15.1.2	ATRP'nin Genel Özellikleri.....	39
2.15.1.3	ATRP'nin Bileşenleri.....	40
2.15.2	Nitroksit Radikal Katkılama Polimerleşmesi.....	45
2.16	Yıldız Polimerler ve Yıldız Blok Kopolimerler.....	46
2.16.1	Bir Noktada Birleşen Yıldız Polimerler.....	46
2.16.2	Bir Noktadan Uzaklaşan Yaklaşımla Sentezlenen Yıldız Polimerler: Multifonksiyonlu Başlatıcıların Kullanılması.....	48
2.17	Klik Kimyası ve Klik Tepkimeleri.....	49
3.	MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	51
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	51
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	51
3.3	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Prosedürü.....	52
3.4	Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Prosedürü.....	52
3.5	Gerçek Zamanlı Infra Red Kullanılarak Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak Monomer Dönüşümünün İncelenmesi.....	52
3.6	Foto-DSC ile Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak İncelenmesi.....	52
3.7	Lazer Flaş Fotoliz Deeneyleri ile Başlatıcıların Triplet Absorpsiyonlarının ve Triplet Ömürlerinin Bulunması.....	53
4.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	54
4.1	II. Tip Polimerik Bir Fotobaşlatıcı Olarak Yan Zincirleri Tiyokzantona Dönüştürülmüş Polistirenin (PSt-TX) Sentezi Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özellikleri.....	54
4.1.1	Düşük Molekül Ağırlığına Sahip Monodispers Polistiren Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-Br).....	54
4.1.2	II. Tip Polimerik Fotobaşlatıcının Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-TX).....	55
4.1.3	PSt-TX Polimerik Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	56
4.1.3.1	PSt-TX' in Absorpsiyon Özellikleri.....	56
4.1.3.2	PSt-TX' in Floresans Özelliğinin İncelenmesi.....	56
4.1.4	PSt-TX Polimerik Fotobaşlatıcısının Fotobaşlatma Etkinliğinin Zamana Bağlı FT-IR Spektroskopisi Yöntemiyle İncelenmesi.....	58
4.1.5	PSt-TX' in Fotobaşlatma Mekanizması ve Sonuçların Değerlendirilmesi.....	59
4.2	II. Tip Suda Çözünen Polimerik Fotobaşlatıcı Sentezi; Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	61
4.2.1	Düşük Molekül Ağırlığına Sahip Monodispers Polistiren Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-Br).....	61
4.2.2	Suda Çözünebilen II. Tip Polimerik Fotobaşlatıcının Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-TX-WS).....	61
4.2.3	PSt-TX-WS Polimerik Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	63
4.2.3.1	PSt-TX-WS' nin Absorpsiyon Özellikleri.....	63
4.2.3.2	PSt-TX-WS' nin Floresans Özelliğinin İncelenmesi.....	64
4.2.3.3	PSt-TX-WS' nin Fosforesans Özelliğinin İncelenmesi.....	64

4.2.4	PSt-TX-WS' nin MDEA ile Söndürülmesinin Floresans Spektrometrisinde İncelenmesi	65
4.2.5	PSt-TX-WS' nin Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyon Sonuçları	66
4.3	Tiyokzanton İçeren Polistiren Polimerik Fotobaşlatıcısının β -Siklodekstrin (β -CD) ile Kompleks Oluşumu ve Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	69
4.3.1	Düşük Molekül Ağırlığına Sahip Monodispers Polistiren Sentezi (PSt-Br):	69
4.3.2	II. Tip Polimerik Fotobaşlatıcının Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-TX)	69
4.3.3	PSt-TX / β -CD Kompleks Oluşumu	69
4.3.4	PSt-TX / β -CD Kompleksinin Floresans Özellikleri	70
4.3.5	PSt-TX / β -CD Kompleksinin Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu	72
4.3.6	PSt-TX / β -CD Kompleksinin Fotobaşlatma Mekanizması	72
4.4	Benzofenon / Me- β -Siklodekstrin Kompleksinin Sentezi ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	74
4.4.1	BP / Me- β -CD Kompleksinin Sentezi ve Karakterizasyonu	74
4.4.2	BP / Me- β -CD Kompleksinin Absorpsiyon Özelliğinin İncelenmesi	75
4.4.3	BP/Me- β -CD Kompleksinin Fosforesans Özelliğinin İncelenmesi	76
4.4.4	BP/Me- β -CD Kompleksinin Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri	77
4.4.5	BP/Me- β -CD Kompleksinin Fotobaşlatma Mekanizması	78
4.5	İkili Kikleme Kimyası ile Tek Bileşenli Polimerik Fotobaşlatıcı (PS-BP-DMA) Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	80
4.5.1	Propargil Benzofenon' un (BP-Pr) Sentezi ve Karakterizasyonu	80
4.5.2	Propargil 4-(Dimetilamino)benzoat (DMAB- Pr)' in Sentezi ve Karakterizasyonu	83
4.5.3	Poli(stiren-blok-klorometilstiren) P(S-co-CMS)' in Sentezi ve Karakterizasyonu	86
4.5.4	Polistiren Azid (PSt-N ₃)' in Sentezi ve Karakterizasyonu	87
4.5.5	İkili Kikleme Kimyası ile Tek Bileşenli Polimerik Fotobaşlatıcı (PS-BP-DMA) Sentezi ve Karakterizasyonu	89
4.5.6	Tek Bileşenli PS-BP-DMA' nın, BP' nin ve BP/DMA Sistemlerinin Fotoağarma Deneyleri	92
4.5.7	Tek Bileşenli Polimerik Fotobaşlatıcı PS-BP-DMA' nın Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri	93
4.5.8	MMA' nın PS-BP-DMA Varlığında Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu	95
4.5.9	PS-BP-DMA ve BP/DMA Varlığında TMPTA' in Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonunun Foto-DSC ile İncelenmesi	96
4.5.10	PS-BP-DMA' nın Fotobaşlatma Mekanizması	98
4.6	Fotobaşlatılmış Ketil-Ketil Kenetlenme Reaksiyonuyla AB Blok, A ₂ B ve AB ₂ Yıldız Tipi Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu	101
4.6.1	2-Bromo propiyonik asit benzoil fenil ester Sentezi (BBP)	101
4.6.2	2-Bromo propiyonik asit 4-[4-(2-bromo-propioniloksi)-benzoil]-fenil ester (Bis-BBP)	102
4.6.3	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile BP fonksiyonlu PMMA ve PSt Sentezi	103
4.6.4	Fotobaşlatılmış Ketil-Ketil Kenetlenme Reaksiyonuyla AB Blok, AB ₂ ve A ₂ B Yıldız Kopolimerlerin Sentezi	105
4.7	AB Blok, AB ₂ ve A ₂ B Yıldız Kopolimer Eldesi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	112
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	113

KAYNAKLAR	116
-----------------	-----

SİMGE LİSTESİ

C	Işık hızı
λ	Dalgaboyu
h	Planck sabiti
ν	Işığın frekansı
ε	Molar absorptivite katsayısı
Φ	Kuantum verimi

KISALTMA LİSTESİ

AAm	Akrilamid
BP	Benzofenon
BP/Me- β -CD	Benzofenon / metillenmiş beta siklodekstrin
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared
¹ H NMR	Proton NMR' 1
ISC	Sistemler arası geçiş
MMA	Metil metakrilat
MDEA	<i>N</i> -Metildietanolamin
St	Stiren
PMMA	Poli (metil metakrilat)
PSt-TX	Tiyokzantonlanmış polistiren
PSt-TX-WS	Tiyokzantonlanmış suda çözünabilen polistiren
PS-BP-DMA	Benzofenon ve dimetilanilin grupları bağlanmış polistiren
PSt-TX / β -CD	Tiyokzantonlanmış polistiren beta siklodekstrin kompleksi
THF	Tetrahidrofuran
TMPTA	Trimetilolpropantriakrilat
TX	Tiyokzanton
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga.....	5
Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum	6
Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi	10
Şekil 2.4 Donor ile acceptor arasındaki ilişki.....	12
Şekil 2.5 Elektron konfigürasyonları.....	12
Şekil 2.6 Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı).....	14
Şekil 2.7 Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorbans spektrumu.....	16
Şekil 2.8 Franck – Condon geçişi.....	17
Şekil 2.9 Statik ve dinamik sönmelenmenin her ikisinde gerçekleştiği Stern-Volmer eğrisi.....	20
Şekil 2.10 Oksijenin aminler tarafından yokedilmesi (Davidson, 1999).	22
Şekil 2.11 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.....	23
Şekil 2.12 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.	24
Şekil 2.13 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması.....	24
Şekil 2.14 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması..	25
Şekil 2.15 Benzoinin fotobaşlatma mekanizması.....	26
Şekil 2.16 Benzofenonun <i>N</i> - metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması.....	27
Şekil 2.17 Ticari tiyokzanton türevleri.....	28
Şekil 2.18 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.....	29
Şekil 2.19 Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.....	30
Şekil 2.20 Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksit oluşturmaları...	30
Şekil 2.21 TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.....	31
Şekil 2.22 Polimerik fotobaşlatıcıların sentez yöntemleri.....	32
Şekil 2.23 Yan zincirde benzoin eter takılı polimerik fotobaşlatıcısının mekanizması	33
Şekil 2.24 Yan zincirde açilfosfin oksit içeren polimerik başlatıcılar.....	34
Şekil 2.25 Yan zincirde tiyokzanton ve α -morfolino asetofenon içeren polimerik başlatıcı...	34
Şekil 2.26 Tiyokzanton ve α -morfolino asetofenon bazlı fotobaşlatıcı.....	35
Şekil 2.27 Çeşitli yöntemlerle sentezlenen polimerik fotobaşlatıcılar.....	36
Şekil 2.28 Kontrollü radikal polimerleşme mekanizması.....	38
Şekil 2.29 ATRP genel mekanizması.....	39
Şekil 2.30 ATRP sisteminde sık kullanılan başlatıcılar.....	40
Şekil 2.31 ATRP sisteminde sık kullanılan aromatik ve alifatik ligandlar.....	43
Şekil 2.32 ATRP’ de sık kullanılan stiren türevi monomerler.....	44

Şekil 2.33 Nitroksit Radikal Katkılama Polimerleşmesi' nin genel mekanizması.....	45
Şekil 2.34 Tek noktada birleşen yıldız polimer sentezi.....	47
Şekil 2.35 Huisgen azid alkin siklo katılma tepkimesi.....	49
Şekil 2.36 Bakır varlığında azid alkin siklo katılma tepkimesi (Klik reaksiyonu).	50
Şekil 2.37 Bakır yokluğunda gerçekleştirilen azid alkin siklo katılma tepkimesi.....	50
Şekil 4.1 II. tip polimerik fotobaşlatıcı olarak PSt-TX'in sentezi.....	55
Şekil 4.2 PSt-TX' in DMF içindeki [1×10^{-4} M]' lık çözeltisinin absorpsiyon spektrumu ($\epsilon_{393} = 3600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).	56
Şekil 4.3 PSt-TX' in DMF içersindeki floresans spektrumu ($\lambda_{uyarılma} = 380 \text{ nm}$).	57
Şekil 4.4 (■): (PSt-TX) (% 0,1): <i>N</i> -metildietanolamin (MDEA) (% 1): trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) (% 98,9). (▲): (PSt-TX) (% 1): <i>N</i> -metildietanolamin (MDEA) (% 10): trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) (% 89).	59
Şekil 4.5 PSt-TX' in MDEA varlığındaki fotobaşlatma mekanizması.	60
Şekil 4.6 II. tip suda çözünen polimerik fotobaşlatıcı olarak PSt-TX-WS' nin sentezi.	62
Şekil 4.7 PSt-Br' nin CDCl_3 ' da kaydedilmiş ^1H NMR spektrumu a), PSt-TX-WS' nin D_2O ' da kaydedilmiş ^1H NMR spektrumu b).	62
Şekil 4.8 PSt-TX-WS [5×10^{-5} M]' nin su içindeki absorpsiyon spektrumu.	63
Şekil 4.9 PSt-TX-WS [$3,8 \times 10^{-5}$ M]' nin sudaki floresans spektrumu ($\lambda_{uyarılma} = 380 \text{ nm}$). ...	64
Şekil 4.10 PSt-TX-WS [$1,25 \times 10^{-4}$ M]' nin etanolde 77 K' deki fosforesans spektrumu.	65
Şekil 4.11 PSt-TX-WS [$1,95 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$]' nin değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi.	66
Şekil 4.12 Akrilamid monomerinin 1 M ve 4,68 M'lık sulu çözeltilerinin PSt-TX-WS [$2,2 \times 10^{-7}$ M] ve MDEA [5×10^{-2} M] varlığındaki fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun zamana bağlı dönüşüm grafiği.	68
Şekil 4.13 PSt-TX-WS' nin sulu ortamda MDEA varlığındaki fotobaşlatma mekanizması. ...	68
Şekil 4.14 Su içerisindeki PSt-TX polimerik fotobaşlatıcısı a), Su içerisindeki PSt-TX / β -CD kompleksi.....	70
Şekil 4.15 PSt-TX / β -CD' nin su içersindeki floresans spektrumu ($\lambda_{uyarılma} = 365 \text{ nm}$).	71
Şekil 4.16 PSt-TX (CH_2Cl_2 içinde) PSt-TX / β -CD (su içinde) floresans yayılım spektrumları ($\lambda_{uyarılma} = 365 \text{ nm}$).....	71
Şekil 4.17 PSt-TX / β -CD' nin sulu ortamda MDEA varlığındaki fotobaşlatma mekanizması.	73
Şekil 4.18 BP / Me- β -CD' nin sentezi.....	74
Şekil 4.19 BP/Me- β -CD kompleksinin D_2O içindeki ^1H NMR spektrumu.	75
Şekil 4.20 BP/Me- β -CD [6×10^{-3} M] su içersindeki ve BP [5×10^{-3} M] metanol içindeki	

absorpsiyon spektrumu.	76
Şekil 4.21 BP/Me- β -CD' in etanol içindeki fosforesans spektrumu (77 K).....	77
Şekil 4.22 BP/Me- β -CD' in su içersindeki lazer flaş fotoliz spektrumu ve 530 nm' deki triplet ömrünün grafiği.....	78
Şekil 4.23 BP/Me- β -CD' in bir yardımcı başlatıcı varlığındaki fotobaşlatma mekanizması...	79
Şekil 4.24 BP-Pr' nin sentezi.....	81
Şekil 4.25 BP-Pr' nin FT-IR spektrumu.....	81
Şekil 4.26. BP-Pr' nin ^1H NMR spektrumu.	82
Şekil 4.27 BP-Pr' nin GC kromatogramı.....	82
Şekil 4.28 BP-Pr' nin GC-MS spektrumu.	83
Şekil 4.29 DMAB-Pr' nin sentezi.	84
Şekil 4.30 DMAB-Pr' nin FT-IR spektrumu.....	84
Şekil 4.31 DMAB-Pr' nin ^1H NMR spektrumu.	85
Şekil 4.32 DMAB-Pr' nin GC kromatogramı.	85
Şekil 4.33. DMAB-Pr' nin GC-MS spektrumu.....	86
Şekil 4.34 P(S-co-CMS)' in sentezi	87
Şekil 4.35 P(S-co-CMS)' in ^1H NMR spektrumu.	87
Şekil 4.36 PSt-N ₃ ' in sentezi.	88
Şekil 4.37 PSt-N ₃ ' in FT-IR spektrumu.	88
Şekil 4.38 P(S-co-CMS)' in ^1H NMR spektrumu.	89
Şekil 4.39 PS-BP-DMA' nın sentezi.	90
Şekil 4.40 PS-BP-DMA' nın FT-IR spektrumu.....	91
Şekil 4.41 PS-BP-DMA' nın ^1H NMR spektrumu.....	91
Şekil 4.42 a) BP [$2,5 \times 10^{-5}$ M], b) BP [$2,5 \times 10^{-5}$ M] / DMA [$7,5 \times 10^{-5}$ M], c) PS-BP-DMA [$1,3 \times 10^{-5}$ M] fotobaşlatıcı sistemlerinin kloroform içinde aydınlatma sürelerine göre absorpsiyon spektrumlarındaki değişimlerin incelenmesi	93
Şekil 4.43 PS-BP-DMA' nın kloroform içersindeki lazer flaş fotoliz spektrumu ve 530 nm' deki triplet yaşam ömrü grafiği.....	94
Şekil 4.44 TMPTA' in PS-BP-DMA [0,0015 M] ve BP/DMA [0,0015 M / 0,0045 M] varlığında Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu= 53 mW cm^{-2}).....	97
Şekil 4.45 TMPTA' in PS-BP-DMA [0,0015 M] ve BP/DMA [0,0015 M / 0,0045 M] varlığında Foto-DSC ile elde edilen dönüşüm yüzdeleri (Işık yoğunluğu= 53 mW cm^{-2}).	98
Şekil 4.46 PS-BP-DMA' nın ve PS-BP-DMA varlığında sentezlenen PMMA polimerinin ^1H	

NMR spektrumları	99
Şekil 4.47 PS-BP-DMA' nın fotobaşlatma mekanizması.	100
Şekil 4.48 BBP' nin sentezi.	102
Şekil 4.49 Bis-BBP' nin sentezi.	103
Şekil 4.50 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile BP fonksiyonlu PMMA ve PSt Sentezi.	103
Şekil 4.51 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile BP fonksiyonlu PMMA ve PSt Sentezi.	104
Şekil 4.52 Fotobaşlatılmış ketil-ketil kenetlenme reaksiyonu ile AB blok kopolimer sentezi	106
Şekil 4.53 PMMA- <i>b</i> -PSt, BP-PMMA ve BP-PSt' nin çakıştırılmış GPC kromatogramları.	107
Şekil 4.54 BP-PSt, BP-PMMA ve PSt- <i>b</i> -PMMA kopolimerin ¹ H NMR spektrumu.	108
Şekil 4.55 PMMA- <i>b</i> -PSt (sol) ve PMMA- <i>b</i> -PSt' in Gauss yöntemiyle ayrılmış halinin (sağ) GPC kromatogramları.	109
Şekil 4.56 (a) Benzofenon, (b) BP-PMMA, (c) BP-PSt ve (d) PSt- <i>b</i> -PMMA' in CH ₂ Cl ₂ içinde çekilmiş UV spektrumları.	110
Şekil 4.57 Fotobaşlatılmış ketil-ketil kenetlenme reaksiyonu ile AB ₂ yıldız kopolimerin sentezi	110

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları (Turro, 1991).....	9
Çizelge 2.2 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler	11
Çizelge 4.1. Stiren monomerinin etil-2-bromo-izobütirat başlatıcısı varlığında 110°C’ de Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu.....	54
Çizelge 4.2 Akrilamid monomerinin 1 M ’ lık sulu çözeltisinin PSt-TX / β -CD’ in çeşitli konsantrasyonlarda ve MDEA varlığındaki ortabasınçlı civa lambası kullanılarak gerçekleştirilmiş fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu.....	72
Çizelge 4.3. MMA monomerinin fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu ^a	96
Çizelge 4.4. Benzofenon uç ve orta grubuna sahip PMMA ve PS polimerlerinin ATRP ile sentezi	104
Çizelge 4.5. Benzofenonun fonksiyonlu PMMA ve PSt polimerlerinin fotobaşlatılmış kenetlenme reaksiyonları ^a	106

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' ne bu çalışma için gerekli imkanı sağladığından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans ve akademik hayatıma başladığım andan itibaren bana her konuda desteğini, yardımını, anlayış ve değerli önerilerini esirgemeyen ve her zaman örnek aldığım ve alacağım bir insan olan tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Nergis Arsu' ya sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında bilimsel ve manevi desteğini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Meral Aydın' a çok teşekkür ederim.

Bu tezdeki çalışmalarda bilimsel katkısı olan Prof. Dr. Yusuf Yağcı' ya çok teşekkür ederim.

¹H NMR ölçümlerinin yapılmasında emeği geçen Araş. Gör. Hakan Durmaz' a teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmalardaki yardımlarından ve maddi manevi her türlü desteğinden dolayı Araş. Gör. Demet Karaca Balta' ya teşekkür ederim.

Araş. Gör. Feyza Karasu' ya her türlü desteği ve arkadaşlığı için teşekkür ederim.

Yapmış olduğum sentezlerin karakterizasyonları sırasında benden yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Nüket Öcal, Doç. Dr. Çiğdem Yolaçan ve Doç. Dr. Feray Aydoğan' a teşekkür ederim.

Ayrıca Tezcan Paralı, Sevnur Doğruyol, Duygu Sevinç, M.Arif Kaya, Serena Uzaşçı, Nurcan Karaca, Gamze Özbay, Ayla Mutlu, Hale Berber, Zekeriya Doğruyol, Öner İzgin'e her türlü katkılarından ve Kimya Bölüm Sekreteri Suna Has' a tüm yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

İhtiyacım olduğu her anımda yanımda olan Binnur Aydoğan' a her türlü maddi, manevi ve bilimsel katkılarından dolayı ve tüm hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteğini esirgemeyen annem Selma Temel' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2009

İ. Gökhan TEMEL

ÖZET

Bu çalışmada, ATRP ile kontrollü mimariye sahip polistiren bazlı düşük molekül ağırlıklı polimerler sentezlendi ve bu polimerler tek kademede organik çözücünde veya suda çözünebilir polimerik fotobaşlatıcılara dönüştürüldü. Organik çözücünde çözünebilir polimerik fotobaşlatıcının çeşitli konsantrasyonlarda bir triakrilat monomerini çapraz bağlı bir malzemeye dönüştürme kapasitesi gerçek zamanlı FT-IR yöntemi kullanılarak incelendi. Ayrıca bu polimerik başlatıcının floresans ve fosforesans özellikleri incelendi.

Suda çözünebilir PSt-TX-WS polimerik fotobaşlatıcısının akrilamid polimerizasyonunu başlatma etkisi incelendi. Aynı zamanda UV-Vis, floresans ve fosforesans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak fotobaşlatıcının fotofiziksel özellikleri aydınlatıldı.

Organik çözücülerde çözünebilir PSt-TX polimerik fotobaşlatıcısı, siklodekstrin kompleks kimyası kullanılarak suda çözünür hale getirildi; floresans özellikleri incelendi ve kompleks oluşturmadan önceki haliyle karşılaştırıldı. PSt-TX / β -CD kompleksinin su içerisinde akrilamid polimerizasyonu incelendi.

Ayrıca siklodekstrin kompleks kimyası kullanılarak, ticari olan II. tip fotobaşlatıcı benzofenon, metillenmiş beta siklodekstrin molekülü ile kompleks oluşturularak (BP / Me- β -CD) suda çözünür hale getirildi. Suda çözünebilir bu kompleksin yapısı UV-Vis, FT-IR ve ^1H NMR ile karakterize edildi. Aynı zamanda fosforesans ve lazer flaş fotoliz yöntemleri kullanılarak fotofiziksel özellikleri incelendi.

Bunun yanı sıra, NMP yöntemi ile kontrollü mimariye sahip polistiren bazlı rastgele kopolimer sentezlendi ve klik kimyası kullanılarak tek kademede “tek bileşenli” II. tip bir polimerik başlatıcı elde edildi. Sentezlenen PS-BP-DMA fotobaşlatıcının yapısı UV-Vis, FT-IR ve ^1H NMR spektroskopik metodları kullanılarak karakterize edildi. Daha sonra, polimerik PS-BP-DMA fotobaşlatıcısının metilmetakrilat polimerizasyonundaki etkinliği incelenerek Foto-DSC ile trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) polimerizasyonunun dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Bu tek bileşenli polimerik fotobaşlatıcının, fotoağarma, fosforesans ve lazer flaş fotoliz ölçümleriyle fotofiziksel karakteri belirlenerek fotobaşlatma mekanizması aydınlatıldı.

Son olarak ATRP yöntemi ile düşük molekül ağırlığına sahip, uç ve ortasında benzofenon fotoaktif gruplar içeren polimetilmekarilat ve polistiren polimerleri sentezlendi. Bu polimerik başlatıcıların II. tip fotobaşlatıcı özelliklerinden faydalanılarak blok, A_2B ve AB_2 yıldız kopolimerler sentezlendi.

Anahtar Kelimeler: Polimerik fotobaşlatıcı, tiyokzanton, benzofenon, siklodekstrin, ATRP,

yıldız polimer, fotopolimerizasyon.

ABSTRACT

In this work, polystyrene based low molecular weight polymers with controllable architectures were synthesized via ATRP and these polymers were transformed to oil or water soluble polymeric photoinitiators in one step. The capacity of oil soluble polymeric photoinitiator for the transformation of a triacrylate monomer to a crosslinked material was investigated by real time FT-IR. The fluorescence and phosphorescence properties of the polymeric initiator were also investigated.

The initiating efficiency of water soluble PSt-TX-WS polymeric photoinitiator for the polymerization of acrylamide was studied. At the same time, photophysical properties of photoinitiator were clarified by UV-Vis, fluorescence and phosphorescence spectroscopy techniques.

Oil soluble PSt-TX polymeric photoinitiator was transformed to water soluble type cyclodextrin complex chemistry; fluorescence properties were examined and it was compared with before complexation. The polymerization of acrylamide in water with PSt-TX / β -CD complex was investigated.

Moreover, by using cyclodextrin complex chemistry, commercially available Type II photoinitiator benzophenone was converted to a water soluble photoinitiator via the complexation with methylated cyclodextrin molecule (BP / Me- β -CD). The structure of this water soluble complex was characterized by UV-Vis, FT-IR and ^1H NMR. Photophysical properties of the initiator was investigated using phosphorescence and laser flash photolysis methods.

Polystyrene based random copolymers with controllable architectures were synthesized via NMP and a one-component Type II polymeric photoinitiator was synthesized in one step using “Click” chemistry. The structure of the synthesized PS-BP-DMA photoinitiator was characterized by UV-Vis, FT-IR and ^1H NMR spectroscopy techniques. Then, the initiating efficiency of PS-BP-DMA for the polymerization of methyl methacrylate was studied and the polymerization conversions of trimethylolpropanetriacrylate (TMPTA) were calculated from Photo-DSC. Photoinitiation mechanism of this one component polymeric photoinitiator was clarified by photobleaching, phosphorescence and laser flash photolysis measurements.

Finally, end- and mid-chain benzophenone functional polystyrene and poly(methyl methacrylate) with low molecular weights were obtained by ATRP. Block, A_2B and AB_2 type star copolymers were synthesized using Type II photoinitiator properties of these polymeric

photoinitiators.

Keywords: Polymeric photoinitiator, thioxanthone, benzophenone, cyclodextrin, ATRP, star polymer, photopolymerization.

1. GİRİŞ

Günümüzde, sanayiden gelen isteklere paralel olarak malzeme performansındaki özellikler sürekli geliştirilmekte ve yeni kriterler eklenmektedir. Bu nedenle yeni ve üstün özellikli malzemelere olan ihtiyaç ve buna cevap verebilecek malzeme arayışları yoğun bir biçimde devam etmektedir. Polimerik malzemelerin gitgide önem kazanması sayesinde hazırlanan bu malzemelerin kullanım alanına göre değişen özelliklerinin üstün performansa sahip olmaları, istenen malzemelerin eldesinin kolay ve ucuz olması istenmektedir. Teknoloji alanında ileri durumda bulunan ülkelerde, bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının önemli bir bölümü, üstün özellikli yeni malzemelerin üretimine imkân verecek farklı kimyasal yapılarıdaki monomer ve polimerlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonuna yöneliktir. Değişik amaçlar için kullanılan materyalin, çeşitli dış etkenlerden korunması amacı ile veya dekoratif nedenler ile yüzeylerinin ince bir polimerik film ile kaplanması uzun zamandan beri çalışılan ve sürekli bir evrim içinde olan geliştirilmiş teknolojik bir konudur. 1960' lı yıllarda, UV ile sertleştirilen kaplamaların kullanılması, kaplama endüstrisinde yeni teknolojik gelişmelere yol açmıştır. Bu yöntemin diğer klasik kaplama yöntemlerine olan üstünlükleri;

Bu tür kaplamaların oda sıcaklığında hızlı kuruyabilmesinden dolayı yüksek verimle çalışma ve enerji tasarrufu sağlaması,

Çözücü içermediğinden çevre kirliliğine ve buharlaşmaya neden olmaması,

Isıya duyarlı yüzeylere uygulanmasındaki kolaylığı,

Son üründeki kalitenin üstünlüğü ve sürekliliği

olarak sıralanabilir.

Bu bileşenler arasında, son üründeki birçok özellikleri belirlemesi nedeni ile reaktif oligomerler ayrı bir önem taşırlar. Bu nedenle, kaplamanın göstermesi arzu edilen performansını belirleyen ve bu özellikleri yapısında bulunduran, UV ve / veya EB ışınlarına duyarlı olan oligomerlerin tasarlanması, sentezlenmesi ile ilgili yoğun çalışmalar sürdürülmektedir.

UV ile sertleştirme yöntemlerinde ve fotopolimerizasyonda en önemli bileşenlerden biri fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcılar, ışığı absorplayarak monomerin çifte bağına katılabilecek reaktif parçacıklar üretebilen kimyasal maddelerdir. Fotobaşlatıcıların iyi absorpsiyon karakterine sahip olması, başlatıcı radikalleri vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması, kendisinin ve parçalanma ürünlerinin zehirleyici olmaması, ışık kaynağı ile uyum

içerisinde olması, hızlı fotolize uğraması ve beyazlaşması ayrıca kokusuz olması tercih edilir. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu için iki tip başlatıcı sisteminden bahsedilebilir. Bunlar aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrayan ve reaktif parçacıklar oluşturan I. tipler ve yardımcı başlatıcı varlığında aktif türler oluşturan II. tip fotobaşlatıcılar.

I. tipler düşük triplet ömürleri ve ışıktan aldıkları enerji ile kendi kendilerine α veya β bölünmesine uğrayarak radikal merkezler üretirler. Bu parçacıklardan en az bir tanesi aktiftir ve monomerle reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatır.

Öte yandan görünür bölgeye yakın absorpsiyon karakterleri ve kolay sentezlenebilirlikleri yüzünden fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda II. tip başlatıcılar yoğun olarak kullanılmaktadır. II. tip fotobaşlatıcılar arasında Benzofenon türevleri az sarılaşmaya neden olmaları ve ucuz olmaları nedeniyle tercih edilirler. Ancak bu başlatıcılar bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duyarlar ve bu yardımcı molekül olmaksızın polimerizasyon gerçekleşmemektedir.

Son yıllarda II. tiplerin ek olarak yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç gereksinimleri yüzünden II. tip başlatıcı / yardımcı başlatıcı kombinasyonları yerine II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcı sistemleri oluşturulmaya başlanmıştır. Tek bileşenli sistemlerde fotobaşlatıcı adı verilen sinerjist grup ve yardımcı başlatıcı denilen hidrojen verici molekül aynı yapı üzerindedir. Fotobaşlatıcının üzerinde hidrojen verici olduğu için hidrojen abstraksiyonu bu molekülün üzerinden molekül-içi ya da moleküler-arası olmaktadır. Molekül-içi veya moleküler-arası hidrojen abstraksiyonu kromofor gruba ve hidrojen vericinin yapısına göre değişiklik göstermektedir.

Düşük molekül ağırlığına sahip başlatıcılar UV ile sertleştirme işlemleri sonrasında çeşitli dezavantajlara sahiptirler. Örneğin sertleşen film üzerinde sarılaşmaya sebep olma, zamanla kaplanan ürünlere göç etme (migrasyon), ürünün kötü kokması, monomer formülasyonunda çözünmeyerek son üründe heterojenliğe sebep olma gibi istenmeyen durumlara sebep olabilmektedirler.

Polimerik fotobaşlatıcılar düşük uçuculuk, düşük göç (migrasyon) oranı, organik çözücülerde kolay çözünürlük, monomer formülasyonlarıyla iyi uyum ve moleküler yapıdaki benzerlerine göre daha yüksek reaktivite gibi sağladığı avantajlar sayesinde son yıllarda moleküler yapıdaki başlatıcılara göre daha çok önem kazanmıştır. Fotobölünebilen ve hidrojen alan kromoforları içeren iki tip serbest radikal polimerik başlatıcı tanımlanmıştır. Tiyokzantonlar,

üçüncül aminler varlığında vinil polimerizasyonunda etkin bimoleküler fotobaşlatıcılardandır. Tiyoazantonun ve aminin aynı polimer zincirinde bir araya getirilmesinin birçok avantajı vardır. Bu bimoleküler sistemlerde fotobaşlatıcının aminle etkileşimi bir elektron transfer işlemine neden olur. Bu fotokimyasal işlemin verimi aminin yapısına bağlıdır. Aminin yapısı ise radikal üretiminde ve radikalın alkenlere katılımının hız sabitinde önemli bir etkiye sahiptir.

Bu çalışmada bilimsel ve teknolojik uygulamalara yönelik olarak yeni, organik çözücülerde ve suda çözünebilen polimerik fotobaşlatıcılar sentezlenmiş ve fotofiziksel özellikleri ile fotobaşlatma mekanizmaları incelenmiştir. Ayrıca fotoaktif gruplar içeren polimerik fotobaşlatıcıların II. tip başlatma özellikleri kullanılarak blok ve yıldız kopolimerler sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Işık

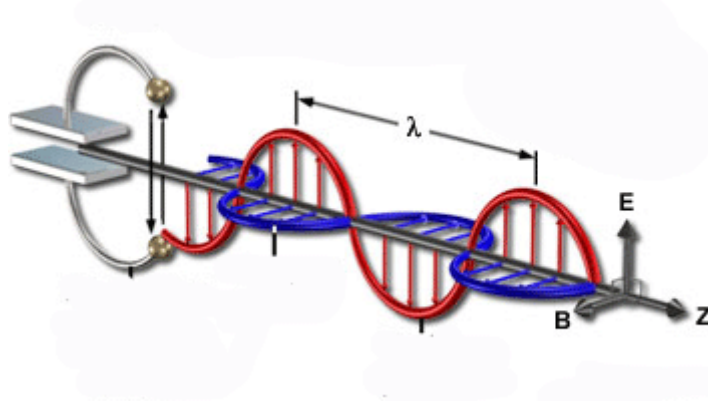
Bilimin yüzyıllardır ışık üzerine yaptığı araştırmalar ve elde ettiği sonuçlara karşın, halen ışık gizemini kaybetmemiştir. Yunanlı filozof Pythagoras (M.Ö. 570 - M.Ö. 496)' a göre görmemizi sağlayan neden, her nesnenin kendisinden gönderdiği çok ufak parçacıkların göz sayesinde yakalanmasıydı. Onun 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 nesnelerden 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: "Fenomensel 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 dalga aynı tipteki noktaları arasındaki uzaklık dalga boyu olarak veya kabaca iki tepe noktası arasındaki mesafe olarak isimlendirilir ve λ ile gösterilir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı ise ν ile gösterilir ve belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır. Dalga frekansı, ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışığı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır (Wayne, 1970).

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

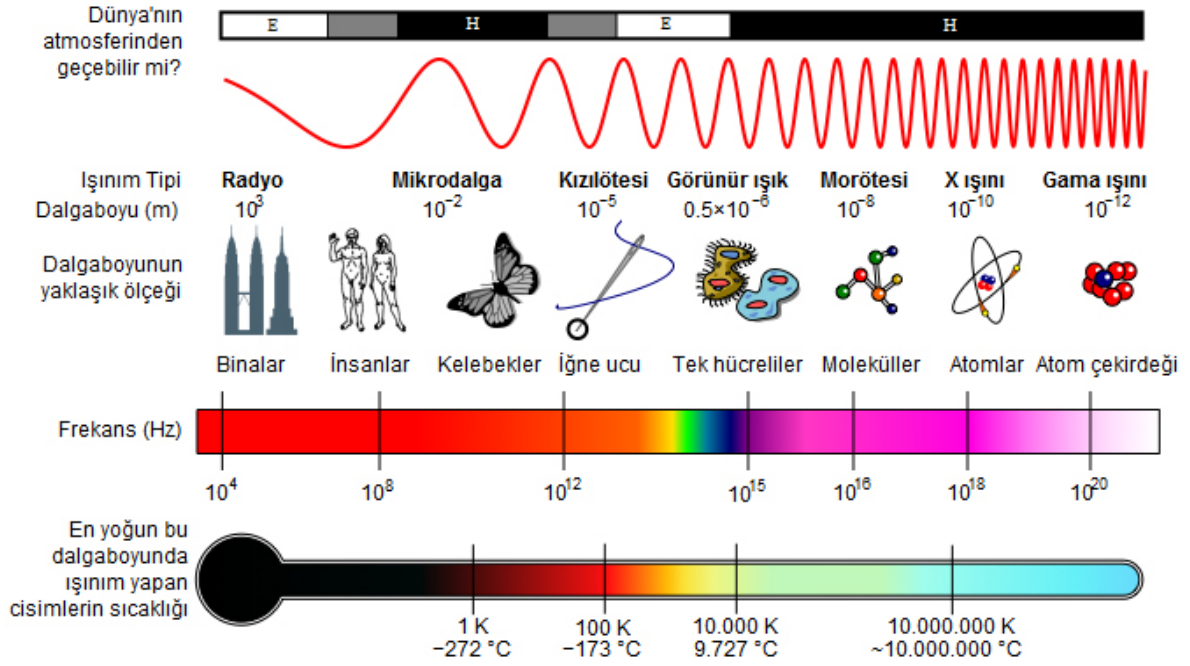
c = Işımanın yayılma hızı

λ = Dalga boyu

ν = Frekans

2.2 Elektromanyetik Spektum

İnsan gözünün duyarlılığı viyole ışığından (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).

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

E = Fotonların her birinin enerjisi

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

ν = Işığın frekansı (s $^{-1}$)

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

λ = Işığın dalga boyu (m)

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

Eşitlik 2.2 ile belirli dalga boyu ve belirli geçişler için gerekli enerji miktarlarını hesaplayabiliriz.

Işık bir enerjidir ve enerji miktarı frekansıyla doğru orantılıdır.

Enerji $\propto$ Frekans $\propto 1/\lambda$

Ultraviyole ışık dalga boyuna göre şöyle sınıflandırılır;

UVA 315-380 nm

UVB 315-280 nm

UVC 280-100 nm

Gelen ışığın dalga boyundaki bütün moleküller veya moleküllerin hepsi fotonları absorplamazlar. Absorpsiyon işlemi gerçekleşse bile ürün olarak bir serbest radikal, katyon veya anyon oluşumu gerçekleşmeyebilir (Davidson, 1999).

Pratik uygulamalarda UV veya görünür ışık dalga boylarındaki fotonların absorpsiyonu için uygun bir kromofora gerek vardır. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Aydınlatmanın kısa dalga boylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalga boyu arttıkça fotonların enerjileri düşmektedir (Dietliker, 1991).

Bunun için bir tüp içinde bulunan maddenin aydınlatıldığı düşünülürse, gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasındaki fark absorpsiyonu gösterir. Maddenin absorpsiyonu gelen ışığın dalga boyuna karşı çizilirse bir absorpsiyon spektrumu elde edilir (Dietliker, 1991).

Işığın absorpsiyonu formülasyonlar tarafından genellikle başlatıcı radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bu nedenle formülasyonlara, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üreten fotobaşlatıcıların ilave edilmesi gerekir. Eğer, formülasyondaki diğer bileşenler fotobaşlatıcıyla aynı dalga boyunda ışığı absorplıyorsa, o zaman fotobaşlatıcı ile diğer bileşenler arasında bir yarışma oluşur ve başlatıcı radikallerin etkinliği azalır. Bu yüzden, kullanılan lambanın emisyon spektrumu ile fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun iyi çakışması çok önemlidir (Dietliker, 1991).

Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı “*kuvantum verimi*” olarak tanımlanır ve ‘ Φ ’ ile gösterilir (Eşitlik 2.3).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan molekül sayısı}} \quad (2.3)$$

Kuvantum 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 kuvantum verimlerinin toplamı 1'e eşittir (Guillet, 1985; Wayne, 1970; Cowan, 1976).

2.3 Organik Moleküllerin Absorpsiyon ve Işıma Spektrumları

Bir molekülün elektronik absorpsiyon ve yayınım spektrumu, uyarılmış hallerin yapısı, enerjileri ve dinamikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$ ve $S_0 + h\nu \rightarrow T_1$ absorpsiyon süreçleri ile $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ve $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ 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. Tipik 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	$\lambda_{\text{maks.}}(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{maks.}}$	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^*

2.4 Beer - Lambert Yasası

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

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,

$$T = I_t / I_0 \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilir (O'dian, 1981).

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

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.5)$$

I_t = Geçen ışık yoğunluğu

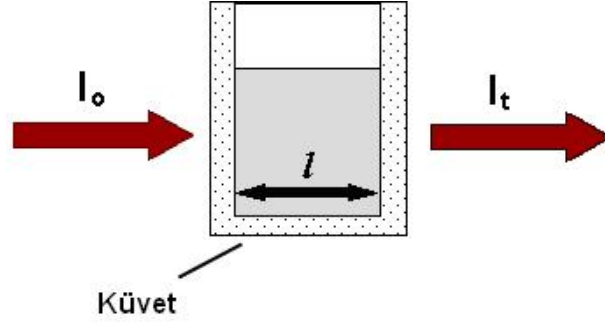
I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

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;

$$-\ln (I_t/I_0) = -\log T = \epsilon.c.l = A \quad (2.6)$$

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

$$A = \epsilon.c.l \quad (2.7)$$

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:

$$I_t/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i] \cdot l} \quad (2.8)$$

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

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

2.5 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi

Bir molekül bir foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçer ve çevresindekilerle termal dengede olmadığından kısa bir ömre sahiptir.

Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır (Cowan ve Drisko, 1976).

Çizelge 2.2 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler

Fotofiziksel işlemler	Fotokimyasal işlemler
Termal enerjiye dönüşüm	Serbest radikal oluşumu
Haller arasında dönüşüm	Halka kapanması
Enerji transferi	Molekül içi düzenleme
Işımalı dağılım	Eliminasyon

Elektriksel olarak uyarılmış hal olduğu zaman Çizelge 2.2’ de de belirtildiği gibi, elektronik enerji transferi ve kimyasal reaksiyon içeren diğer işlemlerle birlikte elektron transferiyle de deaktive edilebilirler.

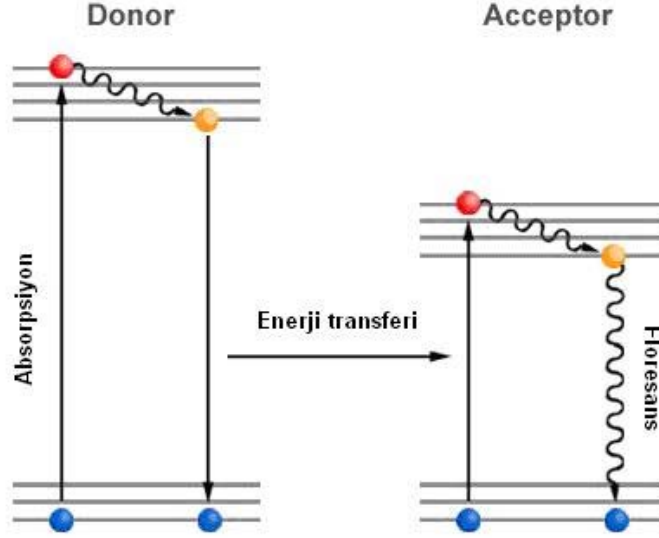
Farklı koşullar altında yürüyen birkaç farklı elektronik enerji transfer mekanizmaları olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki, ışımalı enerji transferi olarak bilinen mekanizmadır. Bu işlem şu şekilde yürür (Eşitlik 2.9):



$\text{D}^* \longrightarrow \text{D}'$ ye bozunur ve A tarafından bu emisyon tekrar absorbe edilerek $\text{A} \longrightarrow \text{A}^*$, ya

dönüşür. Bu işlem D^* ' ın emisyon spektrumunda ayrılma sağılar ve A^* ' ın absorpsiyon spektrumu ile üst üste çakıştırır.

Elektronik enerji transferlerinin ikinci mekanizması ışımasız enerji transferidir. Enerji transferi ile D^* ve A etkileşimine gereksinim duyar. Bu işlemin $[D^*A]$ ikili kompleksinin oluşumuyla yürüdüğü düşünölmektedir.

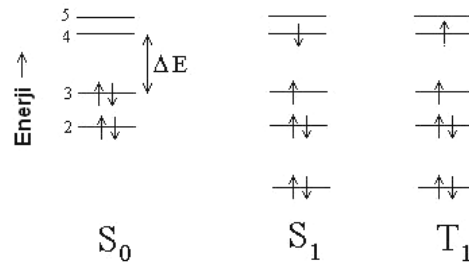


Şekil 2.4 Donor ile acceptor arasındaki ilişki

2.6 Singlet ve Triplet Haller

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

Şekil 2.5' teki 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 2.5 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.

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

(2.10)

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

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

$$\text{Çokluk} = 2S+1$$

(2.11)

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.

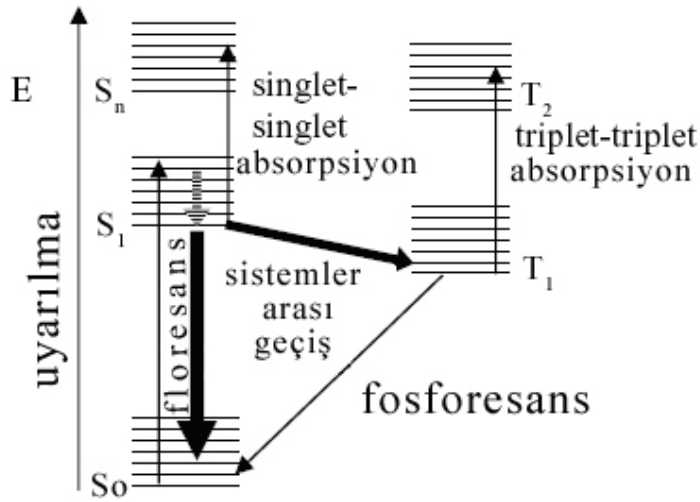
S_0' dan T_1' e geçiş Wigners kuralına uymaz. Bu nedenle çok düşük olasılıkla gerçekleşir ve *spin yasaklı* denir. Yine de spin-yörünge çiftleşmesi nedeniyle singlet halden triplet hale geçiş olasıdır. Bir elektronun spin-yörünge çiftleşmesi, onun spin ve orbital açısal momentumu arasındaki manyetik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

2.7 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu

Bir atom veya molekülde elektronların en düşük enerjili orbitallere yerleşimi ile atom / molekülün temel enerji düzeyi veya temel hali oluşur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom / molekülün uyarılmış hali oluşur. Uyarılmış bir atom / molekül kararsızdır; fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak “*lüminesans*” denir.

Uyarılma enerjisi bir kimyasal tepkimeden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen luminesans olayına “*kemiluminesans*” adı verilir. Uyarılma enerjisi elektrot tepkimesinden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen luminesans olayına “*elektroluminesans*” veya “*elektrokemiluminesans*” adı verilir. Biyolojik sistemlerde gözlenen luminesansa “*biyoluminesans*” denir. Uyarılma olayı atom / molekülün fotonları absorplaması sonucu gerçekleşiyorsa gözlenen ışık emisyonuna “*fotoluminesans*” denir.

Elektronik uyarılma diyagramı incelendiğinde; temel halde (S_0) bulunan molekül ışıkla uyarılarak uyarılmış singlet (S_1) hale geçtikten sonra ya temel hale geri döner ya da triplet enerji seviyesine geçer (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı)

Jablonski Diyagramı bir fotoluminesans molekülünün kısmi enerji seviyesi diyagramıdır. En alttaki enerji seviyesi singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup, S_0 ile gösterilmiştir. Oda sıcaklığında, bu hal, bir çözeltideki moleküllerin hemen hemen tamamının enerjisini gösterir. Normal olarak, birinci uyarılmış triplet halin enerjisi, karşı gelen singlet

halin enerjisinden daha düşüktür. Triplet hale doğrudan uyarılma olasılığı çok düşüktür, çünkü bu işlem, multiplisitede bir değişmeyi gerektirir; bu tip düşük olasılıkla bir geçiş “yasaklanmış” denir.

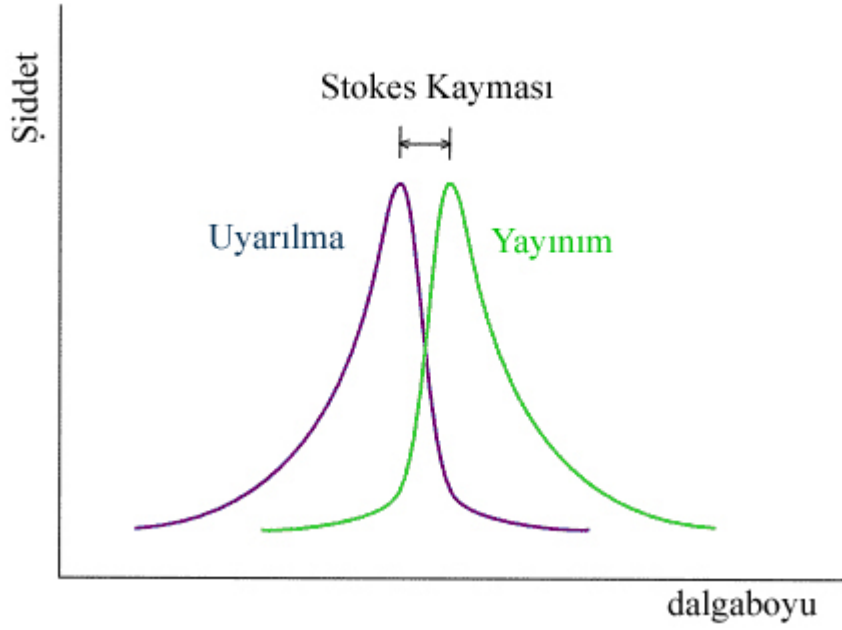
Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa “*floresans*” denir. Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa ise “*fosforesans*” denir.

Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdirler. Floresans, floresanstan sorumlu elektronik enerji aktarımının elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bunun neticesinde; uyarılma (eksitasyon) ortadan kalkınca floresans olayı, 10^{-10} - 10^{-6} s sürerken, fosforesans 10^{-6} – 10^2 s sürer. Buna karşılık fosforesans emisyonları ile ilişkili elektron spinindeki bir değişme, ışınlamanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir, genellikle birkaç saniye veya daha uzun ışımanın sürmesine sebep olur. Bir çok durumda, floresans veya fosforesans olarak fotoluminesans emisyonu, onu uyarmak için kullanılan ışımanınkinden daha uzun dalga boyundadır. Uyarılmış bir molekül temel haline birkaç mekanik basamağın bir birleşimi yoluyla dönebilir. Şekil 2.6’ de düz düşey okların gösterdiği gibi, bu basamakların ikisi, bir ışın fotonunun yayımını içeren floresans ve fosforesanstır. Dalgalı oklarla gösterilen diğer sönüm basamakları ışımasız olaylardır. Temel hale geçişte en tercih edilen yol, uyarılmış halin ömrünü en az yapan yoldur. Bu yüzden, ışımasız geçişlere göre floresans ile sönüm hızlı ise, bir emisyon gözlenir. Diğer taraftan, eğer bir ışımasız yol daha büyük hız sabitine sahipse, floresans ya yoktur ya da çok düşük şiddettedir.

Bir maddenin luminesans yapıp yapmayacağına, hem moleküler yapı hem de kimyasal çevre etki eder; luminesans olurken bu faktörler, emisyon şiddetini de belirler.

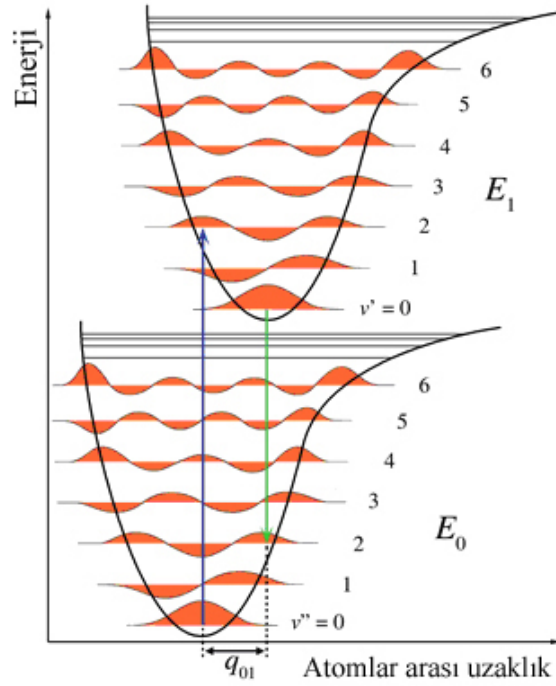
2.8 Ayna Görüntüsü Kuralı ve Franck Condon Prensibi

Floresans emisyon spektrumu, absorpsiyon spektrumunun özellikle S_0 ve S_1 geçişlerini temsil eden absorpsiyonun aynadaki aksi görünümündedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorbans spektrumu.

Bu spektrumların genelde simetrik olan yapıları, aynı geçişlerin hem yayınım (emisyon) hem absorpsiyonda görülmesinden ve S_0 ile S_1 vibrasyonal enerji seviyelerinin arasındaki benzerliklerden kaynaklanır. Çoğu molekülde bu enerji seviyeleri S_0 ve S_1 ' in değişik elektron dağılımlarından fazlaca etkilenmez. Franck-Condon prensibine göre, bütün elektron geçişleri dikeydir; yani, çekirdeklerin konumunda değişiklik olmadan ya da minimum seviyede meydana gelirler. Bunun sonucunda, eğer 0. ve 2. titreşim seviyeleri arasındaki bir geçiş ihtimali absorpsiyonda en büyükse, emisyonda da ona karşılık gelen geçiş en muhtemel geçiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Franck – Condon geçişi.

2.9 Fotobaşlatıcıların Sönümlenmesi

2.9.1 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 radikalin 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.

2.9.2 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 sönümlenmesi 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 sönümleyici olmadığına sebepidir.

Diğer yandan, sonraki proton transfer basamağı hakkındaki bilgiler reaktivitelerin sınıflandırılmasından öte daha da yetersizdir.

Esas çalışmalar yapılmış olsa da radyasyonla sertleştirme için elverişli olan sistemler

(benzofenon, tiyokzanton, benzil ve antrakınon) hakkında çok az şey bilinmektedir. UV-sertleştirme alanında tersiyer alifatik veya aromatik aminlerin diğerlerinden daha iyi olduğunu bilmek gibi bazı kalitatif tanımlar ve trendlerle yetinmeyi bilmemiz gerekmektedir. Bazen, fotopolimerizasyon aktivitesi (verilen bir zamandaki % dönüşüm olarak tanımlanan) ve iyonizasyon potansiyeli arasında, 2-hidroksietil metakrilatın suda çözünebilen bir benzofenon varlığındaki polimerizasyonunda gösterildiği gibi, doğru bağıntılar bulunmaktadır: N-metildietanolamin (7.20 eV; % 2.3); tribütil amin (7.40 eV; % 2); trietilamin (7.85 eV; % 0.1); dietilamin (8.40 eV; % 0.03); ve disikloheksilamin (9.20 eV; % 0.01).

Ketonlar ve aminler arasındaki etkileşimin mekanizmasının hala kompleks olduğunu gösteren pek çok başka çalışma gerçekleştirilmiştir.

2.9.3 Sönümlenmenin Floresans ile İncelenmesi

Bir seri işlem floresans şiddetinde azalmaya yol açabilir. Bu işlemler uyarılmış hal sürecinde oluşur; örneğin, çarpışmayla sönümlenme, enerji transferi, yük transfer reaksiyonları veya fotokimya ya da temel halde kompleks oluşumundan da kaynaklanabilir.

Sönümlenme olayının iki önemli sebebi, dinamik (çarpışma) ve statik (kompleks oluşumu) sönümlenmedir.

2.9.3.1 Dinamik Sönümlenme (Çarpışma)

Çarpışma ile sönümlenme uyarılmış floroforun bir atom veya molekülle teması sonucunda oluşur ve temel hale ışımasız geçişi sağlar.

Çarpışmayla sönümlenmenin en basit hali, *Stern-Volmer* eşitliği ile verilir.

$$F_0 / F = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.12)$$

K_{SV} = Stern-Volmer sönümlenme katsayısı ise aşağıdaki eşitlikten elde edilir:

$$K_{SV} = K_q \tau_0 \quad (2.13)$$

K_q = Bimoleküler sönümlenme hız sabiti

τ_0 : Sönümleyicinin yokluğunda uyarılmış hal ömrü

saf çarpışmayla sönümlenme halinde, dinamik sönümlenme de;

$$F_0 / F = \tau_0 / \tau \quad (2.14)$$

eşitliği ile verilir.

Bu durumda,

$$\tau_0 / \tau = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.15)$$

olur.

2.9.3.2 Statik Sönümlenme (Kompleks oluşumu)

Bazı durumlarda, florofoz diğzer bir molekülle kararlı kompleks oluşturur. Eğer bu termal hal floresans değilde, florofozun statik olarak sönümlendiğini söyleyebiliriz. Böyle bir durumda, sönümleyicinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak floresansa bağıllık aşağıdaki aşağıdaki eşitlikle verilir:

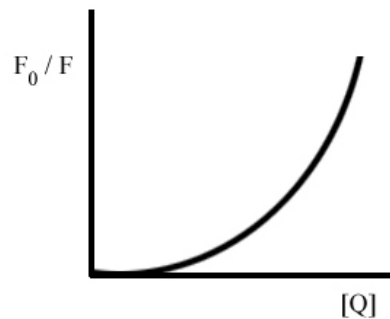
$$F_0 / F = 1 + K_a [Q] \quad (2.16)$$

K_a : Kompleksin assosiasyon sabiti

Statik sönümlenmede örneğin ömrü azalmayacaktır, çünkü florofozlar kompleks oluşturmayacağından – böylece uyarılmadan sonra yayımlarlar – normal uyarılmış hal özelliğine sahip olacaktır. Eğer statik ve dinamik sönümlenmenin her ikisinde oluşuyorsa eşitlik aşağıdaki şekilde olur.

$$F_0 / F = (1 + K_q \tau [Q]) (1 + K_a [Q]) \quad (2.17)$$

Bu durumda eğri,



Şekil 2.9 Statik ve dinamik sönümlenmenin her ikisinde gerçekleştiği Stern-Volmer eğrisi.

şeklinde olur.

2.10 Oksijenin Geciktirici Etkisi

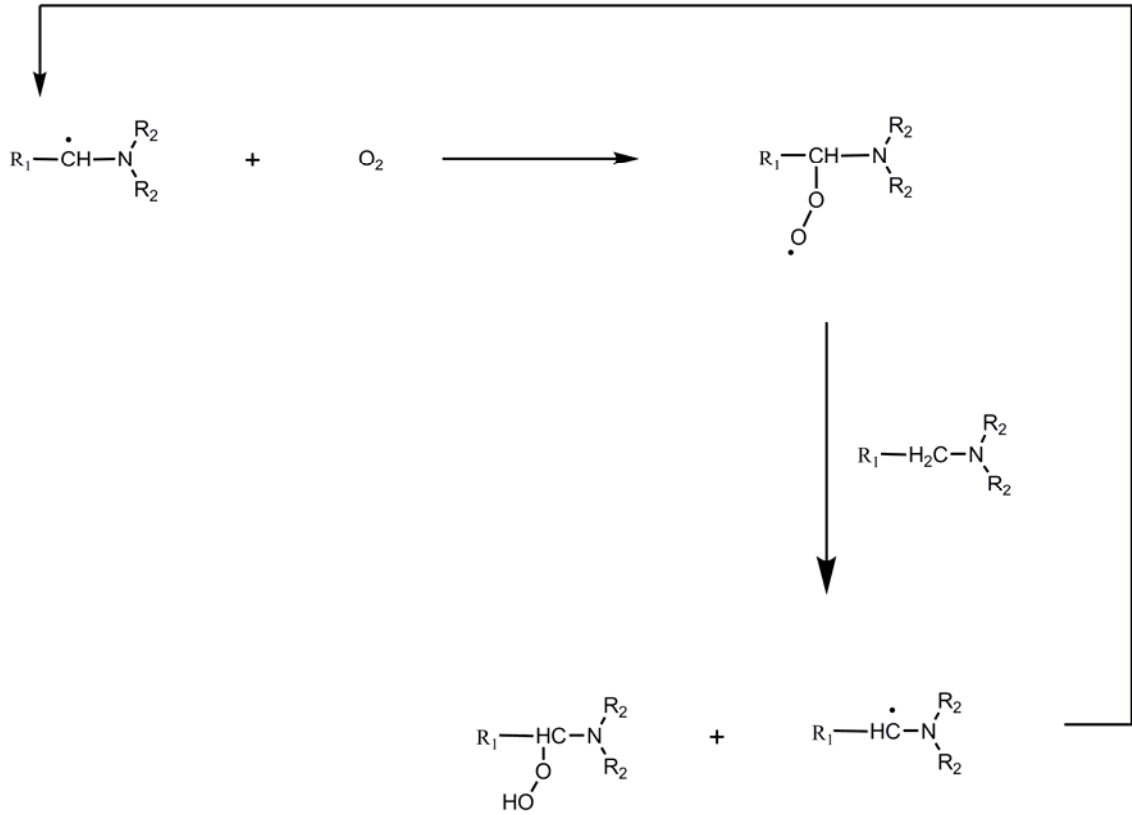
Işıklıla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğı genellikle hava ortamında yürütölmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi ve bununla bağlantılı olarak kısmen sertleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır (Lee vd., 2004). Oksijenin etkisi özellikle ince filmlerde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Havada veya formölasyonda çözönmüş 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 değerdendir. Ancak birçok I. tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($>10^9 \text{ s}^{-1}$). Böylece triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürölmesi oksijen konsantrasyonunun $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ den küçük olduğı 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.

Işıklıla 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 formölasyona 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 formölasyona tiyol ve amin bileşikleri 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 2.10' da gösterildiğı gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki amininden 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 2.10 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi (Davidson, 1999).

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

2.11 Fotobaşlama ve Fotopolimerizasyon Verimliliğini Saptama Metodları

Yeni malzemeler geliştirmeye önem veren fotopolimerizasyon endüstrisinde, sertleşmiş kaplamaların karakterizasyonuna ek olarak polimerizasyon işleminin ne kadar etkin olarak oluştuğunu bilmek de çok önemlidir. Ayrıca yeni fotobaşlatıcıların geliştirildiği durumlarda, ilerleyen reaksiyonların kontrolünün de izlenmesi gerekir (Davidson, 1999).

2.12 UV ile Sertleştirme Reaksiyonları

Kaplamadaki UV sertleştirme için iki esas mekanizma vardır. Bunlar; serbest radikal polimerizasyonu ve katyonik polimerizasyondur. En yaygın kullanılan üç aşamadan oluşan, zincir reaksiyonu mekanizmasını içeren serbest radikal polimerizasyonudur:

1- Başlama

2- Çoğalma

3- Sonlanma

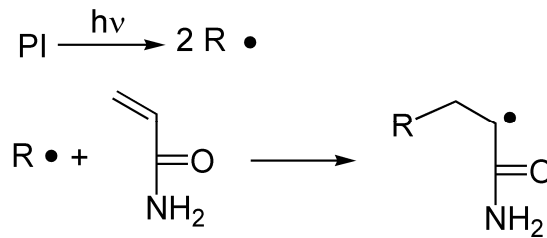
Reaksiyon, bir fotobaşlatıcı (I) ve reaktif monomerler kullanılarak gerçekleştirilir. UV kaplama ile serbest radikal üretmek için fotobaşlatıcıların kullanılması gerekmektedir. Bu fotobaşlatıcılar zincir reaksiyonunu başlatırlar. Aktive edilmiş başlatıcının oksijen tarafından söndürümü ya da deaktivasyonu mümkündür. Ayrıca büyüyen polimer radikalleri oksijenle reaksiyon oluşturabilirler. Bu oksijen inhibasyonu kısa polimer zincirlerinin oluşumuna neden olur. Bu da kalitesiz yüzeylerin oluşmasına veya kaplamanın zayıf fiziksel özelliklerinin ortaya çıkmasına neden olur. Birçok başlatıcı sisteminde çoğalma hızı yüksektir ve oksijen söndürümü ile yarışmalı reaksiyonlar çok azdır.

2.13 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu; serbest radikal parçacıkları tarafından başlatılan bir zincir reaksiyonudur. Başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşur.

2.13.1 Başlama

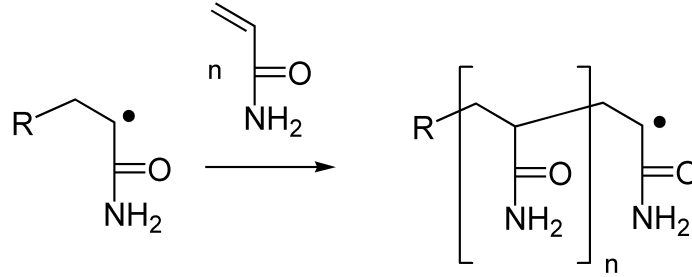
Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır. İyi bir başlatıcı demek aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir. Radikallerin monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 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 2.12).

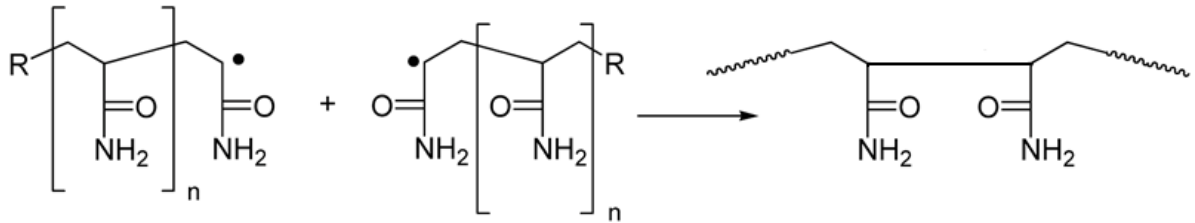


Şekil 2.12 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.

2.13.3 Sonlanma

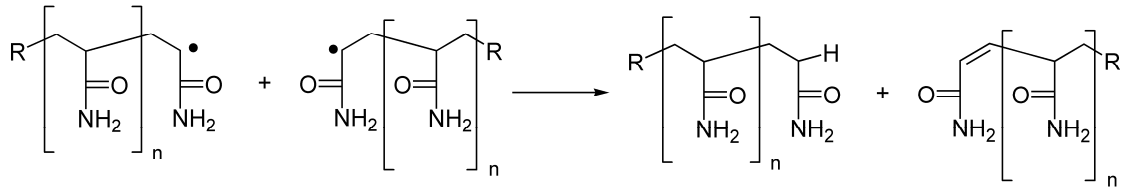
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. Sonlanma adımı birleşme ile sonlanma (Şekil 2.13) ve orantısız sonlanma (Şekil 2.14) olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. 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 2.13 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 2.14 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması.

2.14 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorblayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. 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 birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.

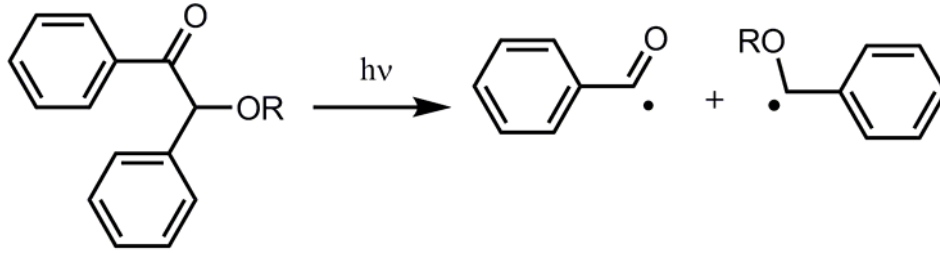
Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I.tip bölünme reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (sinerjist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır.

2.14.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar

Aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrarlar. Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Yağcı, 1998).

Bu başlatıcıların çoğunluğu uygun substitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. 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 *Birinci Tip Norrish Reaksiyonu* olarak adlandırılır.

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



Şekil 2.15 Benzoinin fotobaşlatma mekanizması.

Benzil ketaller, α -amino asetofenon türevleri, α -hidroksi ketonlar, açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitler en yaygın olarak kullanılan I. tip fotobaşlatıcılardır.

2.14.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

Benzofenon gibi diaril ketonların fotoindirgenmesinin pinakol tipi ürünler verdiği uzun zamandır bilinmektedir. Zayıf C-C bağlarının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların fotoindirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerler ve karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere ‘*uyarıcı (sensitizer)*’ denir. Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki değişik reaksiyon yolu mümkündür:

1. Hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı.
2. Uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

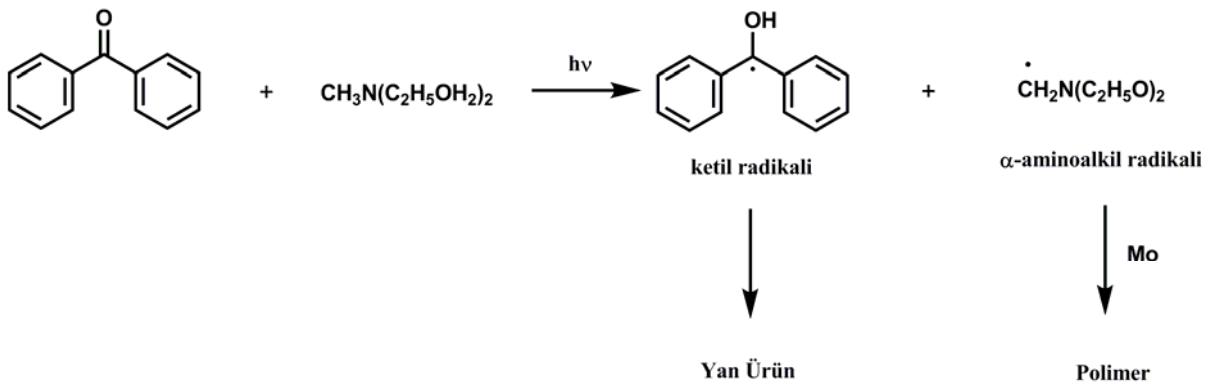
Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Fotoindirgenmede birçok bileşik (alkol, eter, tiyol ve aminler) uyarılmış ketonlar ile reaksiyona girerler.

2.14.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri

Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α -hidrojen atomuna sahip sekonder ve tersiyer aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış keton ve amin arasında bir yük transfer eksipleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi bir radikal iyon çifti oluşturur, daha sonra azotun α -karbonundan ketil radikal anyonun oksijenine proton transferi gerçekleşir.

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşiğin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca β' daki gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler dimetilanilinden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolanin de trimetilaminden daha etkindir (β -gruplar).

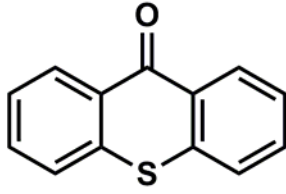
Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir (Şekil 2.16) (Fouassier, 1995; Davidson, 1999).



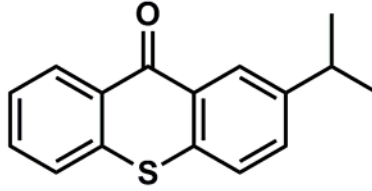
Şekil 2.16 Benzofenonun *N*- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması.

2.14.2.2 Tiyokzantonlar

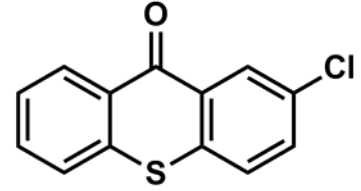
Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve laser flash fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzofenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler (Yağcı, 1998). Çözünürlüğünün artırılması için aromatik halkalara çeşitli gruplar bağlanmış tiyokzanton türevleri ticari olarak bulunmaktadır (Şekil 2.17).



Tiyokzanton



Izopropil Tiyokzanton



Kloro Tiyokzanton

Şekil 2.17 Ticari tiyokzanton türevleri.

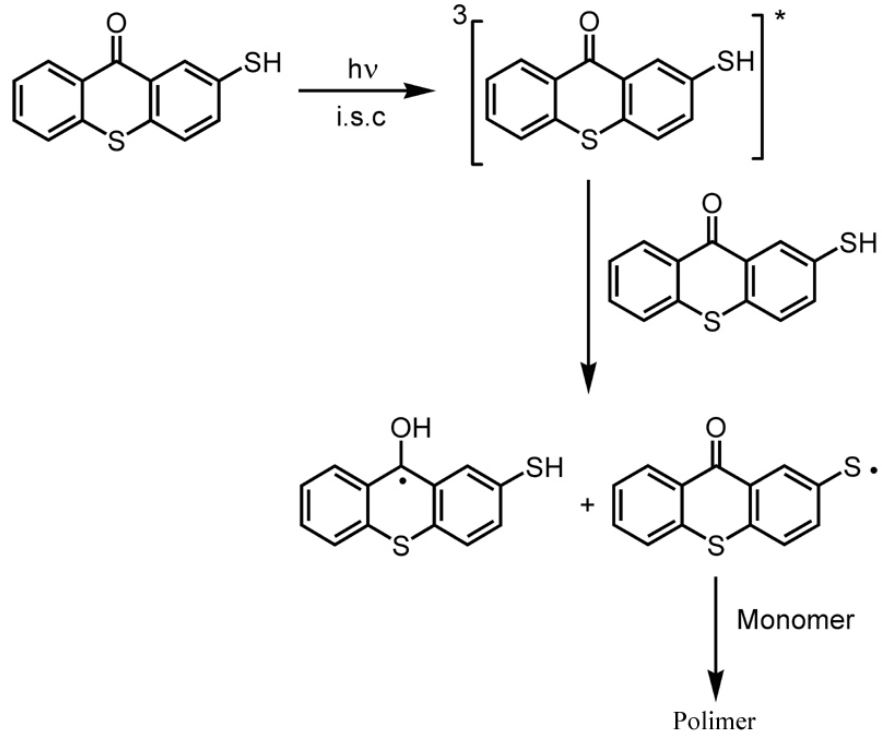
Bunun yanı sıra sulu sistemlerin polimerizasyonu için iyonik yapıda tuz haline getirilmiş tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Tiyokzanların UV görünür bölgeye yakın olan absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip karakterine sahip oldukları için mutlaka bir yardımcı başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu yüzden tek bileşenli başlatıcılar UV ile sertleştirme yöntemlerinde daha da önem kazanmaktadırlar.

2.14.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Tek bileşenli sistemlerde fotobaşlatıcı adı verilen sinerjist grup ve yardımcı başlatıcı denilen hidrojen verici molekül aynı yapı üzerindedir. Fotobaşlatıcının üzerinde hidrojen verici olduğu için hidrojen abstraksiyonu bu molekülün üzerinden molekül-içi ya da moleküler-arası olmaktadır. Molekül-içi veya moleküler-arası hidrojen abstraksiyonu kromofor gruba ve hidrojen vericinin yapısına göre değişiklik göstermektedir.

2.14.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

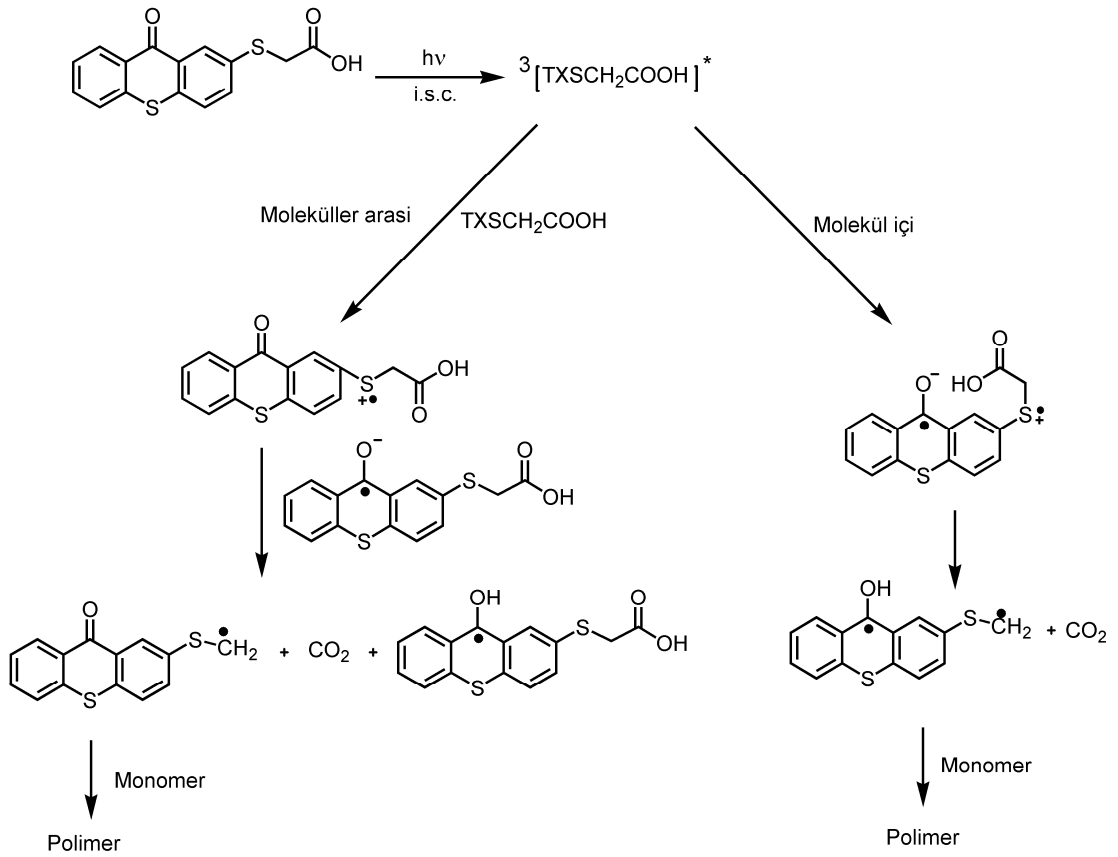
TX-SH tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerinin yanı sıra stirenik monomerlere karşı başlatma kapasitesi olan etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Molekülün yapısında bulunan hidrojen verici molekül sayesinde başka herhangi bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymaksızın polimerizasyonu başlatabilmektedir. Yapılan fotofiziksel ölçümler sonucunda TX-SH molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun moleküllerarası olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.18). Bununla birlikte yapıda bulunan tiyol grubu transfer ajanı görevi görmektedir. Fotobaşlatıcının bu özelliğinden dolayı TX-SH ile fotobaşlatılmış polimerizasyondan elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının diğer sistemlerden elde edilen polimerlerinkine göre daha düşük olduğu saptanmıştır (Çokbağlan vd., 2003).



Şekil 2.18 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

2.14.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

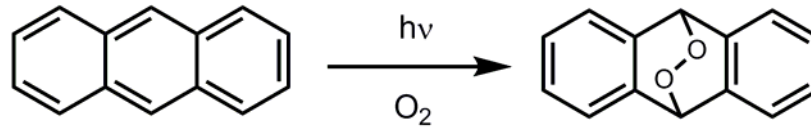
2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit ($TXSCH_2COOH$) ve 2-(karboksimetoksi)-tiyokzanton ($TXOCH_2COOH$) tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerini başlatma kapasitesi olan etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Molekülün yapısında bulunan karboksilli asit grubu triplet uyarılmış hale geçtikten sonra karbondioksit salınımı yaparak polimerizasyon için aktif radikaller oluşturmaktadır. Yapılan fotofiziksel çalışmalar sonucunda $TXSCH_2COOH$ molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun baskın olarak molekül içi olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.19) (Aydın vd., 2003 ve Aydın vd., 2005).



Şekil 2.19 Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

2.14.3.3 Tiyokzanton Antrasen (TX-A)

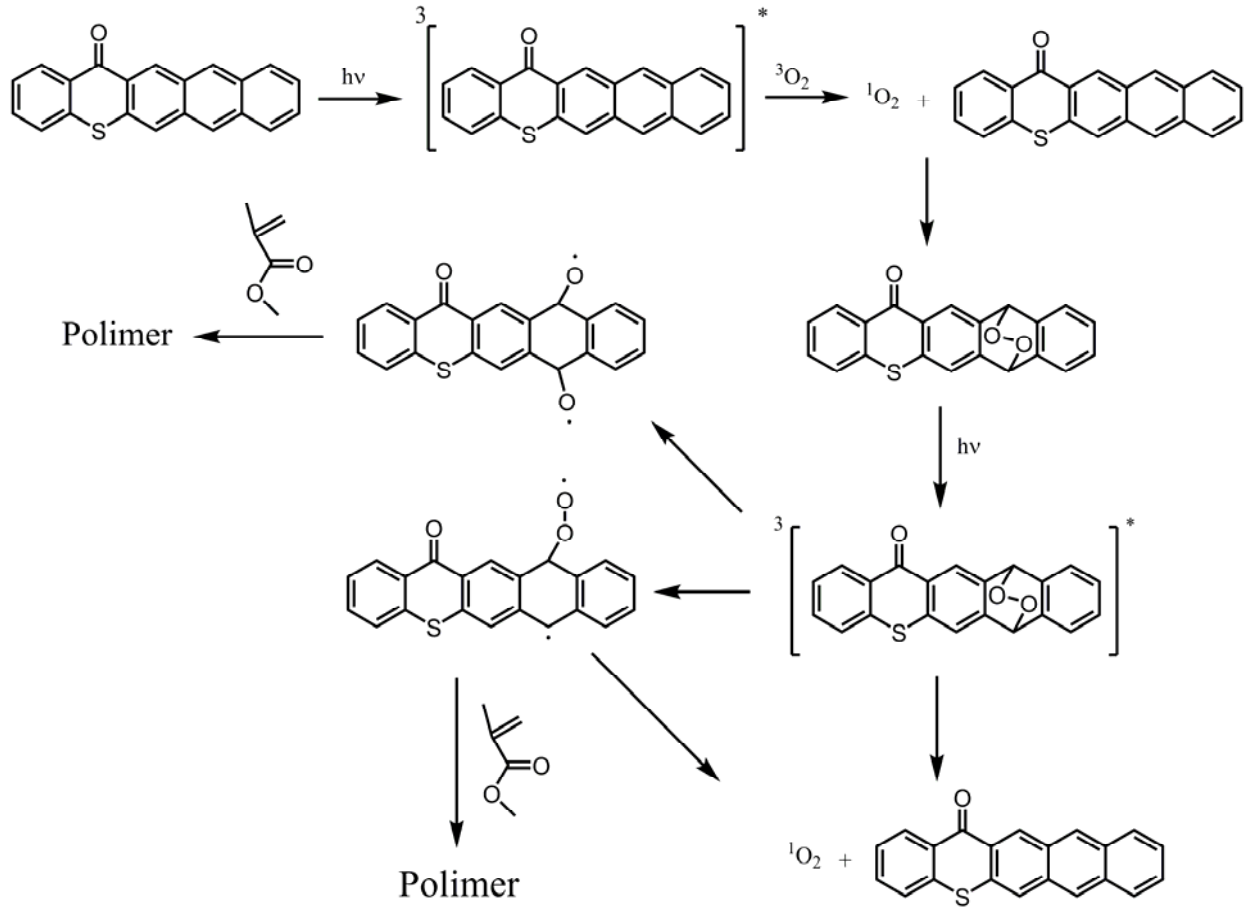
Antrasenin triplet halinin singlet haline göre daha uzun ömürlü olduğu bilinmektedir (Cowan, Drisko; 1976). Hava ortamında veya oksijen ile doyurulmuş antrasen çözeltisinde endoperoksit oluşumu saptanmıştır (Şekil 2.20). Elde edilen endoperoksit miktarı çözücü ve antrasen konsantrasyonuna bağlıdır.



Şekil 2.20 Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksit oluşturması.

Tiyokzanton antrasen serbest radikal polimerizasyonu için etkili bir fotobaşlatıcıdır. Radikal oluşturmak için fazladan hidrojen vericiye gereksinim duymaz ve hava ortamında hem akrilat hem de stiren monomerlerinin polimerizasyonlarını başarıyla gerçekleştirir. TX-A fotobaşlatıcısı da, antrasene benzer şekilde oksijen ortamında aydınlatıldığında aşağıdaki mekanizmaya uygun olarak bir diradikal ara ürün verir ve bu ara ürün monomer varlığında

polimer oluşturur (Şekil 2.21) (Balta vd., 2007).



Şekil 2.21 TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

2.14.4 Polimerik Fotobaşlatıcılar

Makromoleküler fotobaşlatıcılar düşük uçuculuk, düşük göç (migrasyon) oranı, organik çözücülerde kolay çözünürlük, monomer formülasyonlarıyla iyi uyum ve moleküler yapıdaki benzerlerine göre daha yüksek reaktivite gibi sağladığı avantajlar sayesinde son yıllarda moleküler yapıdaki başlatıcılara göre daha çok önem kazanmıştır. Polimerik fotobaşlatıcılar özellikle UV ile sertleşen kaplamalarda giderek artan öneme sahiptirler (Yağcı, 1998). Düşük molekül ağırlıklı benzerlerine göre daha yüksek fiyata sahip olmalarını performanslarındaki artış karşılamaktadır. Düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcıların ana sorunu fotoliz ürünlerinin kaplamaya göç etmesi ve güneş ışığına maruz kalan kaplamanın sarılaşmasına yol açarak kaplamanın bozulmasına neden olmasıdır. Fotobaşlatıcıları polimer omurgasına bağlamak reaksiyona girmeden kalan fotobaşlatıcı ve fotoliz ürünlerinin her ikisinde de yüzeye göçünü önler. Polimerik fotobaşlatıcıların diğer önemli özelliği çözünürlüğü ve formülasyonlara uyumu pratik olarak önem taşımaktadır. Polimerik başlatıcıların düşük molekül ağırlıklı

benzerlerine göre “polimer etkisinden” dolayı daha etkin oldukları bulunmuştur. Polimer yan zincirine farklı fotobaşlatıcılar bağlanarak etkinlikleri incelenmiştir (Corrales, 2002).

Polimerik fotobaşlatıcılar iki kategoriye ayrılabilir:

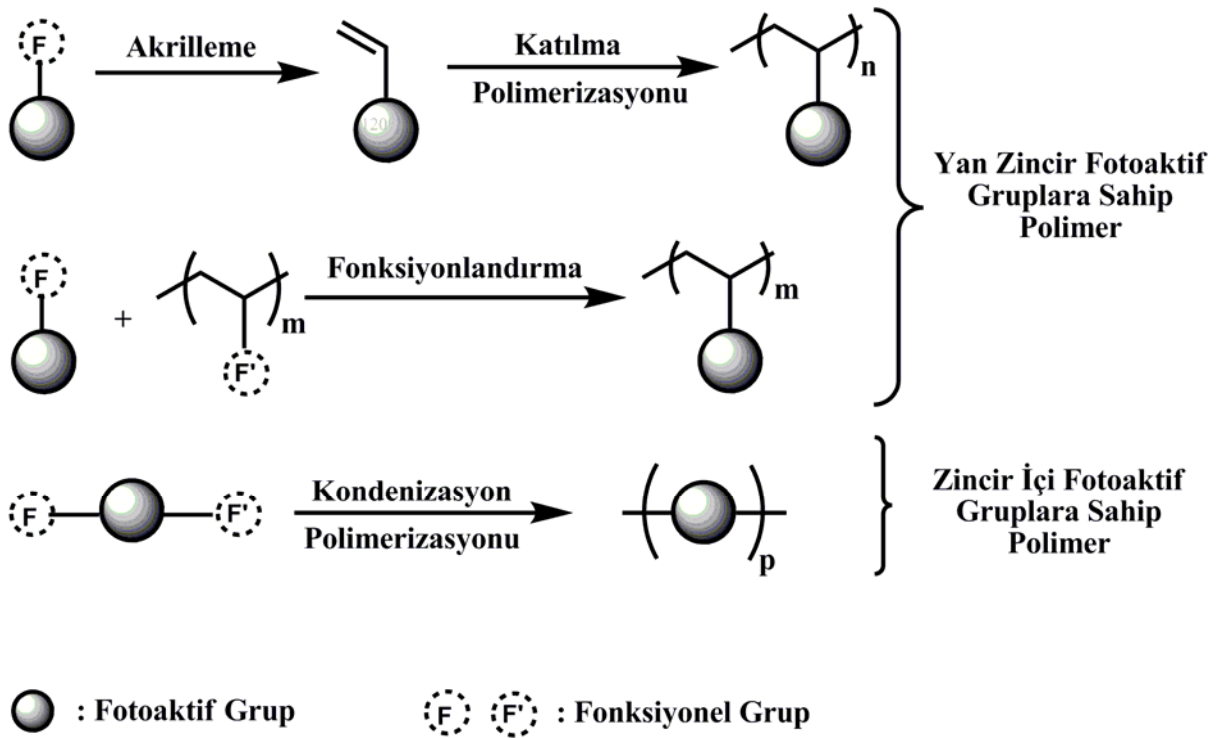
1. Oligomerik bileşikler; her bir molekülde az sayıda tekrarlanan üniteye sahiptirler.
2. Polimerik yapılar; çok sayıda tekrarlanan birime sahiptirler. Bunun sonucunda yüksek molekül ağırlıklı molekülü verirler.

Oligomerik fotobaşlatıcılar, düşük molekül ağırlıklı başlatıcılardan farklı özelliklere sahiptirler (çözünürlük, difüzyon hızı gibi), fakat küreleşme davranışlarında çok büyük farklılıklar görülmemektedir.

Bir polimerik fotobaşlatıcı üç farklı oluşum içerir:

1. **Fotoreaktif grup:** Başlatıcı parçacıkları oluşturur.
2. **Ayırıcı:** Fotoreaktif grup ile polimer omurgasını birbirine bağlayan moleküllerdir.
3. **Polimer omurgası:** Polimer ana zinciridir.

Şekil 2.22’ de gösterildiği gibi makromoleküler fotobaşlatıcılar üç farklı sentez yaklaşımı ile hazırlanmaktadır.

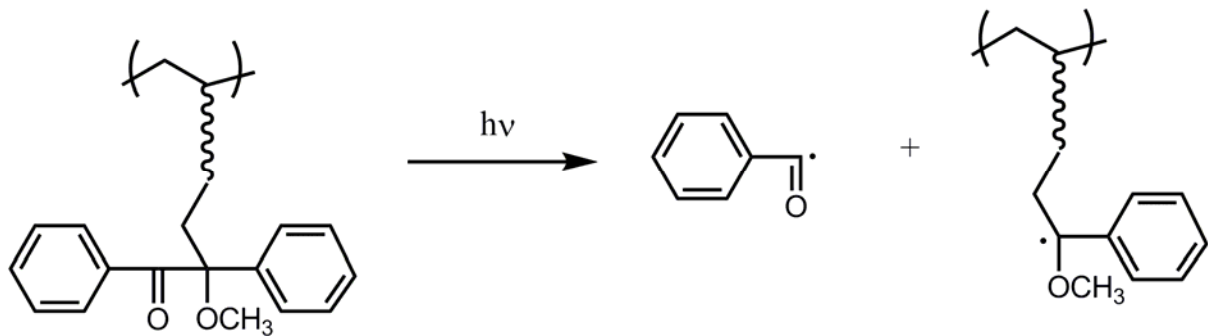


Yan zincirlerinde fotoaktif gruplar içeren polimerlerin sentezi için fonksiyonel gruplara sahip fotobaşlatıcılar organik reaksiyonlarla (akrilleme, metakrilleme vb gibi) monomerlere dönüştürülüp çeşitli polimerizasyon teknikleriyle polimerleştirilebilirler. Fonksiyonel gruplar içeren polimerler aşılama metoduyla yine yan zincirlerinde fotoaktif grup barındıran polimerlere dönüştürülebilirler. Birbirleriyle reaksiyona girebilen en az iki farklı fonksiyonel gruba sahip bir fotobaşlatıcı çeşitli kondenzasyon reaksiyonlarıyla (esterifikasyon, eterifikasyon, amidleşme vb gibi) zincir içi fotoaktif gruplara sahip polimerler sentezlenebilir (Şekil 2.22) (Temel vd., 2006, Wang vd., 2006 ve Corrales vd., 2003).

2.14.4.1 Yan Zincirde Benzoin Eter Takılı Polimerik Fotobaşlatıcılar

Benzoin ve benzoin eterler 320-350 nm de aydınlatıldıklarında, alfa pozisyonunda homolitik parçalanmaya uğrarlar ve benzoil radikallerinin vinil monomerlerinin polimerizasyonunda başlatıcı görevi gördükleri bilinmektedir.

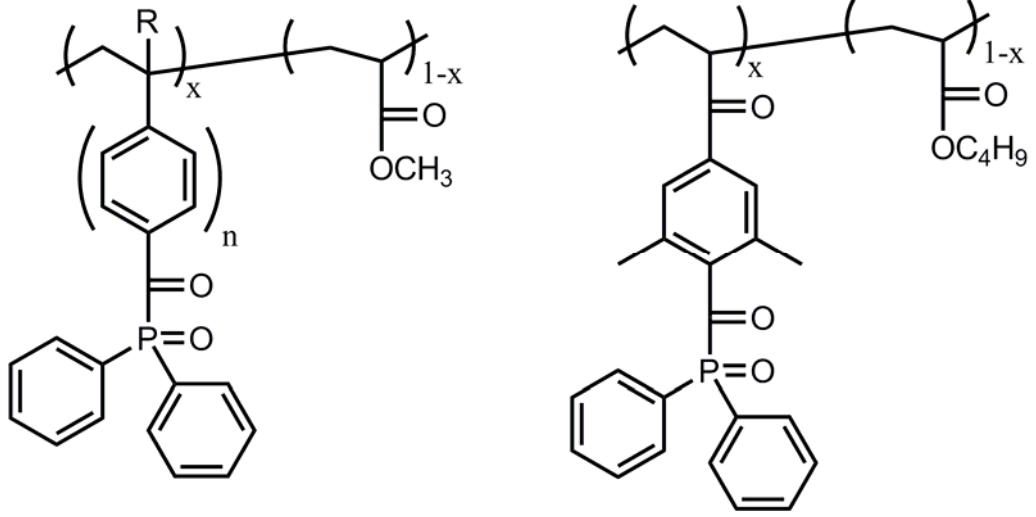
Bu kapsamda benzoin metil eter başlatıcıları polimer omurgasından veya birbirinden farklı uzaklıklarda hazırlanmış ve fotobaşlatma aktiviteleri düşük molekül ağırlıklı benzerleriyle kıyaslanmıştır (Carlini vd., 1995).



Şekil 2.23 Yan zincirde benzoin eter takılı polimerik fotobaşlatıcının mekanizması.

2.14.4.2 Yan Zincirde Açılfosfin Oksit İçeren Polimerik Başlatıcılar

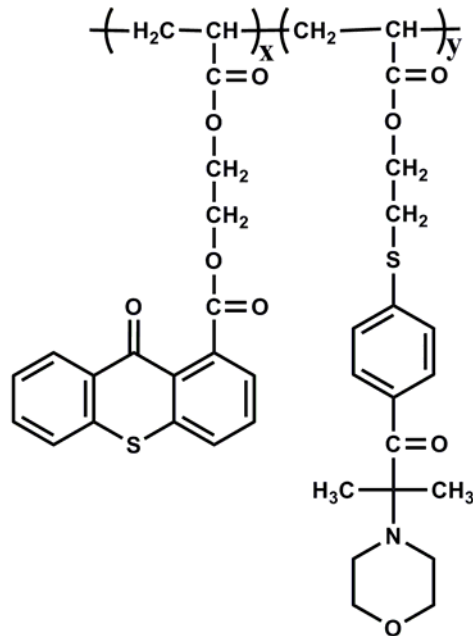
Polimere takılı açılfosfin oksit içeren başlatıcılar sentezlenmiş ve fotobaşlatma etkinlikleri düşük molekül ağırlıklı açılfosfin oksit başlatıcılarla kıyaslandığında daha yavaş oldukları bulunmuştur.



Şekil 2.24 Yan zincirde açilfosfın oksit içeren polimerik başlatıcılar.

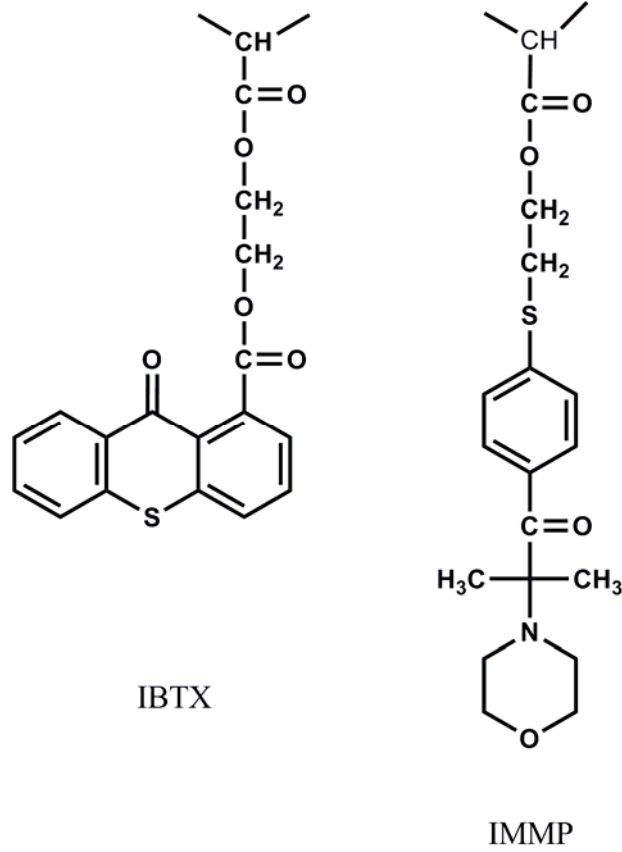
2.14.4.3 Yan Zincirde Tiyokzanton ve α -Morfolino Asetofenon İçeren Polimerik Başlatıcılar

Alkoksikarboniktiyokzanton (fotosensitizer) ve 1-[4-(metiltiyo) fenil]-2-metil-2-morfolino propanon (fotobaşlatıcı) içeren polimerik fotobaşlatıcılar sentezlenmiş ve UV ile sertleştirilmiş kaplamalara başarı ile uygulanmıştır (Şekil 2.25) (Carlini vd., 1995).



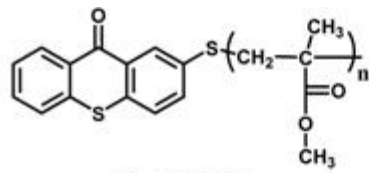
Şekil 2.25 Yan zincirde tiyokzanton ve α -morfolino asetofenon içeren polimerik başlatıcı.

Poli(ATX-co-AMMP), 2-(isobutiriloksi)etil 9-oxo-9H-tiyoksanten-1-karboksilat (IBTX) ve 2-(4-(2-metill-2-morfolinopropanoil)feniltiyo)etil isobütirat (IMMP) ile hazırlanmıştır (Şekil 2.26). Poli(ATX-co-AMMP)'nin sarılaşmaya yol açmadığı, az koku verdiği ve sertleşme etkinliğinin arttığı bulunmuştur.

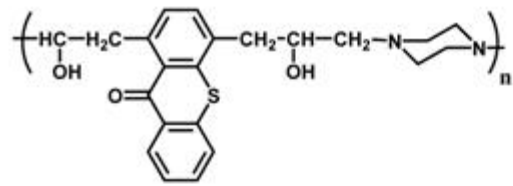


Şekil 2.26 Tiyokzanton ve α -morfolino asetofenon bazlı fotobaşlatıcı.

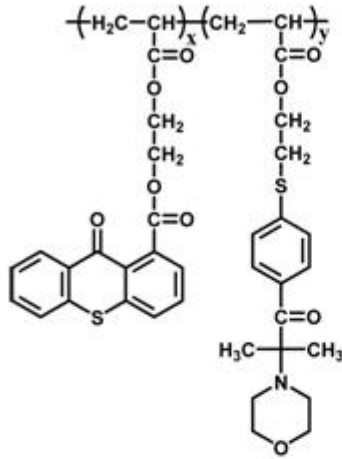
Kopolimerdeki tiyokzanton miktarı azaldıkça fotobaşlatma aktivitesinin arttığı bulunmuştur. Birbirine yakın olarak sentezlenen polimer yan zincirinde tiyokzanton ve alfa-morfolino asetofenon içeren polimerik başlatıcılar uyarılma enerji transferinin kolaylaşması nedeniyle pratik uygulamalarda TiO_2 pigmenti içeren akrilik kaplamaların sertleştirilmesinde kullanılacağı beklenmektedir. Bu çalışmalara ek olarak, son yıllarda çeşitli sentez yöntemleri kullanılarak elde edilen yeni polimerik fotobaşlatıcı sistemlerine literatürde sıkça rastlanmaktadır (Şekil 2.27).



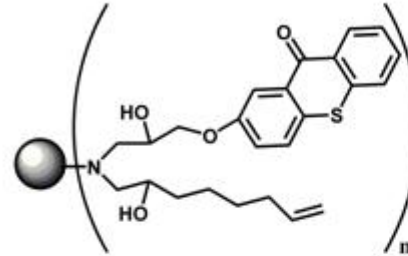
TX-S-PMMA



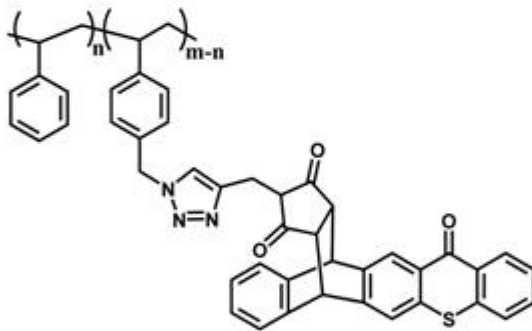
PTXP



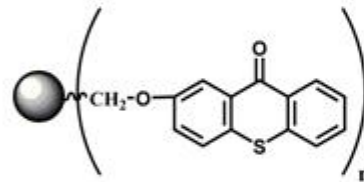
ATX-co-AMMP



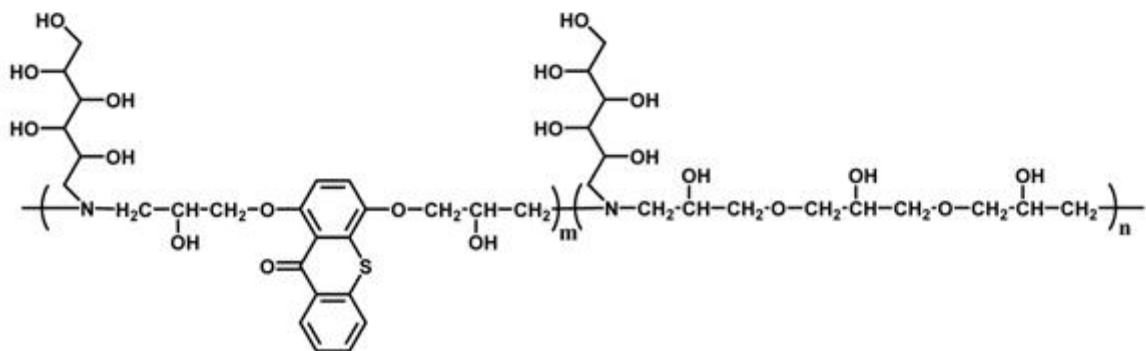
DAB-n-TXOC
n=4, 16, 64



PS-TX



DAB-n-TX
n=4, 64



PTX-GA

Şekil 2.27 Çeşitli yöntemlerle sentezlenen polimerik fotobaşlatıcılar.

Şekil 2.27’ de görüldüğü gibi ana zincirde ve yan zincirlerde fotoaktif gruplara sahip polimerler görülmektedir. Bunlar transfer reaksiyonları (Karasu vd., 2007), diels alder (Gacal vd., 2008), kondenzasyon polimerizasyonu (Wang vd., 2006), katılma polimerizasyonu (Corrales vd., 2003), yan zincir fonksiyonlandırma (Temel vd., 2009) ve dendirmer fonksiyonlandırma (Jiang vd., 2004) gibi yöntemlerle sentezlenmiş ve literatürde yer almışlardır.

2.15 Kontrollü / Yaşayan Radikal Polimerleşme

Son zamanlarda makromoleküler yapıların kontrolü, hem akademik hem de endüstriyel açıdan polimer bilimi için en önemli konulardan biri haline gelmiştir, çünkü makromoleküler yapıların kontrolü daha iyi mekanik ve fiziksel özellikli yeni polimerik malzemelerin gelişiminde önemli rol oynamaktadır (Malmstrom vd. 1998). Anyonik ve katyonik polimerleşmeler gibi makromoleküler yapı üzerinde, tepkime koşulları ve monomere bağlı olarak önceden tahmin edilebilen kontrolü sağlayan klasik teknikler, geniş bir uygulama alanı bulamamaktadır. Diğer yandan yüksek molekül ağırlıklı polimerler hazırlamak için serbest radikal polimerleşmenin önemli bir yöntem olduğu iyi bilinmektedir. Bu yöntemle basit tepkime koşulları altında birçok monomer polimerleştirilebilir veya kopolimerleştirilebilir. Bu nedenle, klasik serbest radikal sistemlerinin istenilen özellikleri ile yaşayan polimerleşmelerin istenilen özelliklerini birleştiren bir yaşayan serbest radikal polimerleşme prosedürünün gelişimi, genel olarak polimer biliminde önemli bir gelişme olmuştur.

Karbon merkezli radikaller, birbirlerine yakın yapıdaki ve reaktivitedeki düşük moleküllü bileşiklerden ($R-Y$) ve uzun zincirli moleküllerden (R_n-Y) türetilir. Bundan dolayı, dormant polimer R_n-Y ve radikaller arasındaki dengeden karakterize edilen polimerleşmenin sonlanma içermediği düşünülebilir. Monomer miktarı azalana kadar polimerin büyümesinden dolayı, dormant ürünler yaşayandır.

Polimerleşme derecesi, monomerin başlangıç derişiminden ve R_0-Y' den hesaplanabilir ve blok kopolimer oluşturmak mümkün olabilir. Pratik olarak eğer zincirler büyümeye aynı zamanda başlarsa polimerin büyümesi de kontrollü olur (Matyjaszewski, 1996).

Kontrollü radikal polimerleşme, üç ana prensibe bağlıdır:

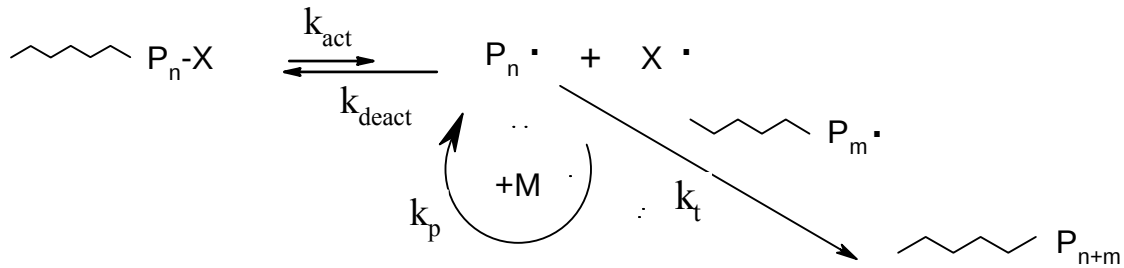
1. Radikal sistemde radikallere bağlı büyüme tepkimesinin, radikal derişimine bağlı olan

sonlanma tepkimesine göre ön planda olmasıdır. Bundan dolayı yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezlemek için düşük radikal derişimlerinde polimerleşmenin ilerleme ve sonlanma tepkimeleri hızlarının oranı (R_p/R_t) yüksek olmalıdır.

2. Kontrollü polimerleşmede polimerleşmenin başlangıcında geçici (transient) radikallerin kendi aralarında sonlanması ile ortamdaki kalıcı (persistent) radikallerin derişiminin artması ve bunun sonucu olarak çapraz radikal birleşme tepkimelerinin baskın hale gelmesi, bir başka deyişle kalıcı (persistent) radikal etkisi olmalıdır.

3. Başlama tepkimesinin büyüyen zinciri (dormant ve aktif ürünlerin toplamı) sabit derişimde tutmak için çok hızlı olması gerekliliğidir. Genellikle başaltıcılar, makromoleküller dormant ürünlere benzer yapıda kullanılırlar. Büyüyen ürünlerle, başlatıcı arasından yapıdan dolayı kaynaklanan atakların zayıf olması, başlama tepkimesinin yavaş olmasına ve yüksek molekül ağırlık dağılımına sahip polimerler elde edilmesine yol açar (Matyjaszewski, 1996).

Vinil ve akrilat monomerlerin yaşayan serbest radikal polimerleşmesi, aktif büyüyen zincirin şekil 2.28’ da görüldüğü gibi tersinir olarak aktif olmayan dormant türlerle değış tokuş edilmesine ve büyüyen zincirin tersinir olarak korunmasına dayanmaktadır (Matyjaszewski, 1996).

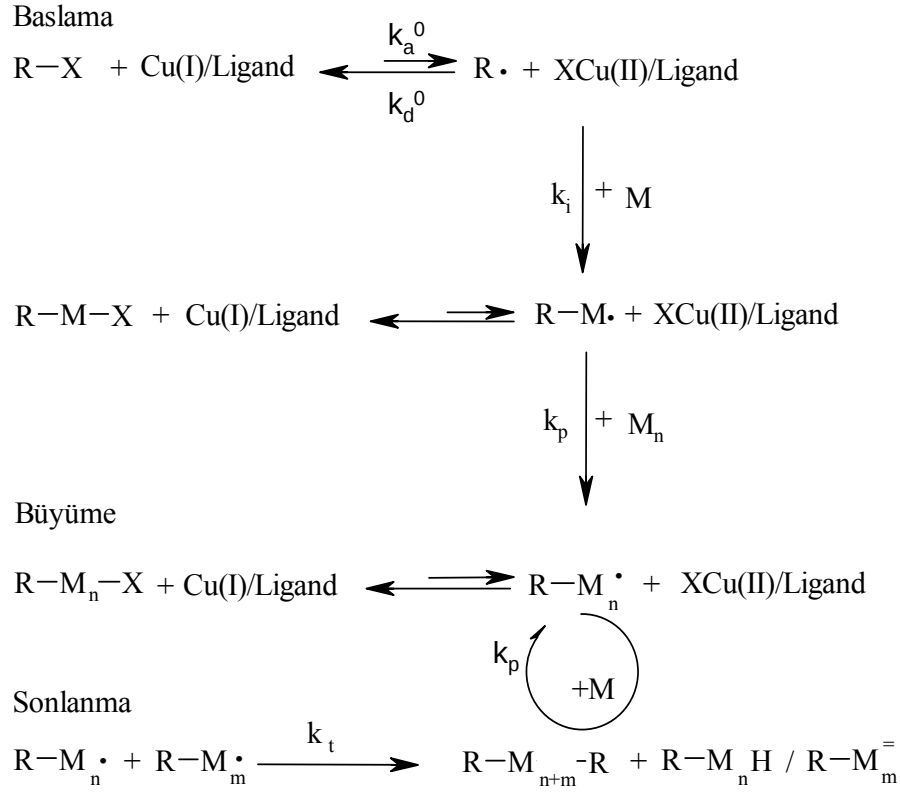


Şekil 2.28 Kontrollü radikal polimerleşme mekanizması.

2.15.1 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

2.15.1.1 Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Mekanizması

Bir ATRP sistemi; başlatıcı, Cu^I halojenürün ligandlı kompleksi ve monomerden oluşur. ATRP, stiren, akrilatlar, metakrilatlar akrilonitril ve diğ er monomerlerin kontrollü/yaşayan polimerleşmesine başarıyla adapte edilebilmektedir. ATRP’nin genel mekanizması Şekil 2.29’ de verilmiştir.



Şekil 2.29 ATRP genel mekanizması.

Substrattan çıkarılan bir halojen atomu Cu^I kompleksinin yüksek oksidasyon mertebesine çıkmasına neden olur. Bu tepkime bir organik radikal ve Cu^{II} kompleksinin oluşmasını sağlar. Sonuç radikal bir başka doymamış bileşiğe eklenebilir ya da Cu^{II} kompleksinden halojen atomu kopartarak Cu^I oluşmasına neden olup uyuyan organik halojenür haline yeniden dönebilir. Radikal ayrıca bir başka radikalle de tepkime verebilir. Fakat radikal derişimi çok düşük olduğundan; sonlanma tepkimelerinin ürüne katkısı ihmal edilebilir düzeydedir.

2.15.1.2 ATRP'nin Genel Özellikleri

ATRP' de hızlı başlama aşaması polimer zincirlerinin eş zamanlı büyümesini sağlar. Bununla beraber alkilhalojenür ve geçiş metal kompleksi arasındaki denge büyük oranda uyuyan tür yönüne kayar. Bu denge durumu ise büyüyen polimer zincirlerinin uyuyan tür olmasına ve dolayısıyla düşük radikal derişimine neden olur. Sonuç olarak polimerleşmenin tümüne radikal sonlanma tepkimelerinin katkısı en aza indirgenir.

Halojen transferiyle aktif radikallerin deaktivasyonu polimer zincirlerinin yaklaşık olarak aynı hızda büyümesine ve dar molekül ağırlığına neden olurken, uyuyan polimer zincirlerinin göreceli hızlı aktivasyonu makul polimerleşme hızı sağlar. Aynı zamanda ATRP sistemi

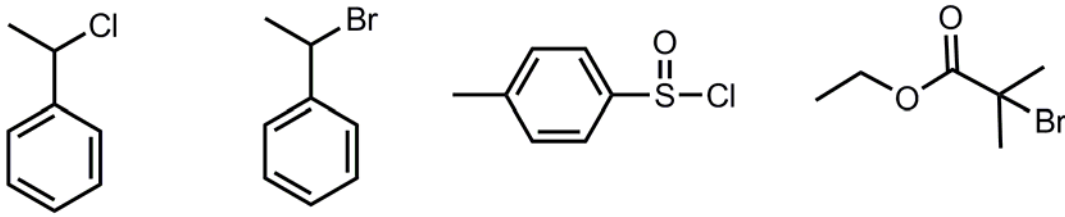
süresince, β -hidrojen koparılması, radikallerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi gibi yan tepkimeler olmamalıdır [Percec vd., 1995].

2.15.1.3 ATRP'nin Bileşenleri

ATRP; alkil halojenür (başlatıcı), düşük oksidasyon basamağındaki redoks aktif geçiş metali, ligand, deaktivatör, monomer ve eklenen diğer reaktanlardan oluşan çok bileşenli bir sistemdir.

Başlatıcı (R-X)

Alkil halojenür başlatılmış zincirlerin sayısını belirler. Dolayısıyla alkil halojenür derişiminin artmasıyla polimerin molekül ağırlığı azalır. ATRP'nin hızı başlatıcıya göre 1. mertebededir. Alkilhalojenürdeki R grubunun yapısı büyüyen zincirin yapısına benzer olmalıdır. Örneğin; stiren için; 1-kloro-1-feniletan ya da 1-bromo-1-feniletan; metilmetakrilat için ise; 2-bromoetilizobütirat ya da p-toluensülfoniklorür uygun başlatıcılardır. Şekil 2.30' da ATRP' de kullanılan bazı başlatıcılar gösterilmiştir.



Şekil 2.30 ATRP sisteminde sık kullanılan başlatıcılar.

Başarılı bir ATRP başlatıcı sistemi için iki önemli parametre vardır. Bunlar;

1. Başlamanın büyümeden hızlı olması,
2. Yan tepkimelerin minimum düzeyde olmasıdır.

Başlatıcıyı seçerken aşağıdaki noktalar göz önünde bulundurulmalıdır:

1. Alkil halojenürdeki fonksiyonel gruplar alkil halojenürün reaktivitesini artırabilir. Tersiyer alkil halojenürler, sekonder olanlardan bunlar da primer alkil halojenürlerden daha iyi başlatıcılardır. Bu veri aktivasyon hız sabitlerinin ölçümüyle doğrulanmıştır.
2. Alkil halojenürdeki bağ kuvveti sıralaması; $R-Cl > R-Br > R-I$ şeklindedir. Bu veriye göre alkil iyodür en etkili başlatıcı olmalıdır. Bunun yanında alkil iyodür kullanımı özel önlemler

alınmasını gerektirmektedir. Işığa duyarlıdır, düşük kararlılıkta metal-iyodür kompleksleri oluşabilir, R-I bağı heterolitik olarak kopabilir (Tatemotovd., 1984). Bu nedenlerle brom ve klor en sık kullanılan halojenlerdir. Genelde başlatıcıda ve metal tuzunda aynı halojen kullanılır. Bunun yanında farklı halojenler kullanılarak iyi bir polimerleşme kontrolü elde edilebilir. R-X/ M_t-Y (X,Y= Br ya da Cl) şeklindeki farklı halojenli başlatıcı sisteminde alkil-Cl bağının kuvvetli olmasından dolayı polimer zincirlerinin çoğu klor sonludur. Bu nedenle başlama hızı büyüme hızına göre artar ve 2-bromoisobütirat/CuCl sisteminde 2-bromoisobütirat/CuBr sistemine göre daha iyi kontrollü polimerleşme sağlanır (Matyjaszewski vd., 1998). Halojen değişim metodu yüksek denge sabitlerine sahip monomerlerin polimerleşmesinde daha düşük reaktivitede alkil halojenürlerin kullanımına olanak sağlar. Bu, özellikle blok kopolimerlerin hazırlanmasında önemlidir.

3. ATRP’ de başarılı bir başlama aşaması büyük oranda katalize bağlıdır. Örneğin; metilmetakrilatın 2-bromoisobütirofenon başlatıcılı kontrollü polimerleşmesi Ru ve Ni kompleksleri kullanıldığında gerçekleşirken, Cu kompleksleri kullanıldığında başarılı bir ATRP elde edilememektedir. Bu sonuç; Cu katalizin düşük redoks potansiyelinden dolayı sonuç elektrofilik radikalın Cu^I türleri tarafından indirgenmesine atfedilmektedir.

4. Reaktan eklenmesinin sırası ve metodu da önemli olabilir. Örneğin; metilmetakrilatın CuCl(dNbpy)₂- katalizli ATRP’ sine benzihidril başlatıcısının yavaş yavaş ilave edilmesi daha düşük ani derişimde benzihidril radikallerini yaratır ve böylece radikaller arasındaki sonlanma azalır. Dietil-2-bromomalonat/CuBr sistemi stirenin ATRP’ sini başlatır. Kataliz, başlatıcı-monomer çözeltisine yavaşça ilave edildiğinde iyi kontrol elde edilir. Böylece malonil radikallerinin Cu(I) türleri tarafından indirgenmesinden kaçınılır. Çok reaktif alkilhalojenür başlatıcıları kullanıldığında heterojen kataliz sistemleri homojen kataliz sistemlerinden daha etkin bir başlama sağlar. Bunun nedeni; katalizin yavaş çözünmesi ve dolayısıyla düşük derişimidir. Örneğin; CuBr(bpy)₃ katalizinde CCl₄ stiren ve metilmetakrilat için iyi bir başlatıcıdır. Fakat homojen CuBr(dNbpy)₂ kataliz sistemi kullanıldığında aynı başarı söz konusu değildir. Bunun yanında kataliz çözeltisi başlatıcı çözeltisine yavaşça ilave edildiğinde başlatıcı etkinliği artar.

Geçiş Metali

Etkili bir ATRP katalizinin sahip olması gereken birkaç özellik vardır.

1. Metal kompleksinin tek elektronlu redoks çifti olmalıdır.
2. Yeni bir ligandın yerleşmesini sağlamak için metal merkezinin koordinasyon sayısı bir

artabilmelidir.

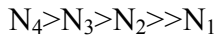
3. Kataliz atom transferinde seçici olmalıdır. β -H eliminasyonu ve organometalik türevlerin oluşumu gibi transfer tepkimelerinin önlenmesi için alkil radikallerine ve alkil gruplarındaki hidrojen atomlarına düşük ilgili olmalıdır.

4. Metal merkezi kuvvetli lewis asiti olmamalıdır. Aksi takdirde; başlatıcıdaki karbon halojen bağı heterolitik bölünebilir. Bu ise yan tepkimelere ve katyonik polimerleşmeye neden olabilir.

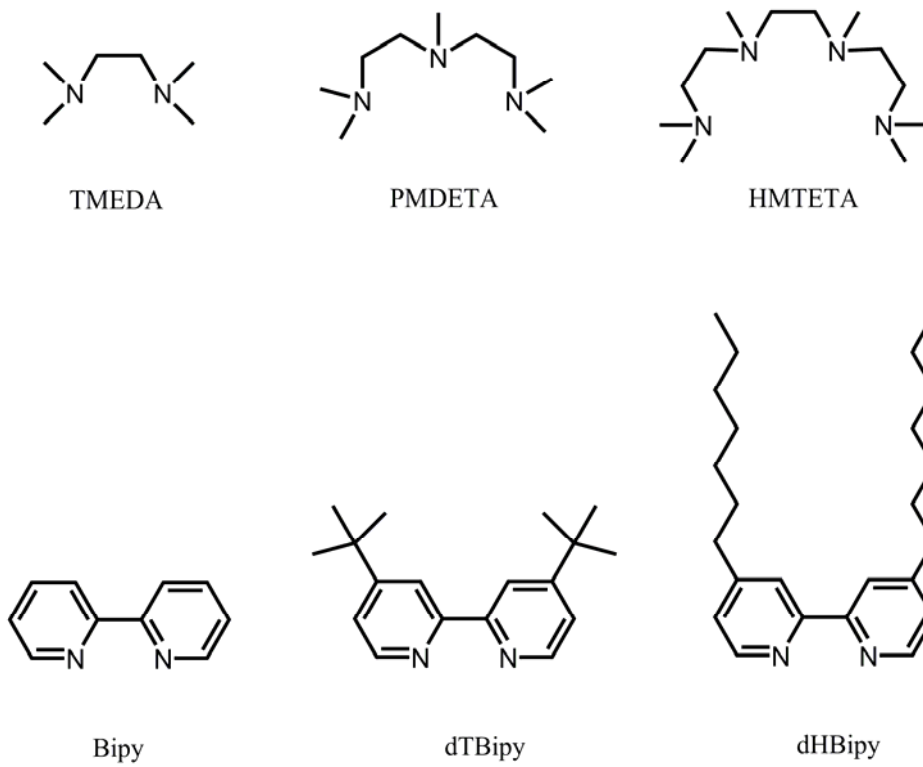
Ligand

Ligandın ATRP' deki ana rolü organik ortamda geçiş metal tuzlarını çözünür hale getirmek ve metal merkeze atom transferi için redoks potansiyelini ayarlamaktır.

Geçiş metali olarak bakırın kullanıldığı ATRP' de azotlu ligandlar iyi çalışır. Bunun aksine kükürt, oksijen ve fosforlu ligandlar uygun olmayan elektronik etkilerden dolayı daha az etkindirler. Bakır katalizli ATRP' de geçiş metal kompleksinin koordinasyon kimyası kataliz aktivitesini büyük ölçüde etkiler. Ligand seçiminde elektronik ve sterik etkiler göz önünde bulundurulmalıdır. Metal merkezi çevresi aşırı derecede sterik engelliyse ya da ligand güçlü elektron çekici süstitüent taşıyorsa kataliz aktivitesi düşer. Azot bazlı ligandlarda aktivite koordinasyon noktaları arttıkça artar.



Şekil 2.31' de ATRP sisteminde sıklıkla kullanılan azot bazlı ligandlar verilmiştir.



Şekil 2.31 ATRP sisteminde sık kullanılan aromatik ve alifatik ligandlar.

Monomer

Stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, akrilonitril ve dienler gibi birçok vinilik monomere ATRP uygulanabilir. Etilen, α -olefinler, vinilklorür ve vinilasetat gibi az reaktif monomerler; stabilize edilmemiş, çok reaktif radikal üretecekleri için polimerleştirilemezler. Polimerleştirilemeyecek bir başka monomer sınıfı ise; karboksilikasit grubu içeren monomerler. Çünkü bu monomerler hızlı bir şekilde Cu(II) ile tepkime vererek aktif olmayan Cu(II) karboksilat deaktivatörünü üretirler. Bu deaktivatör ise aktif Cu(I) kompleksine indirgenemez (Matyjaszewski, 1996)

Demir, rutenyum, renyum, bakır kataliz sistemleri kullanılarak stirenin ATRP' si gerçekleştirilmiştir. Ancak çalışmaların çoğu bakır kataliz sistemi üzerine yoğunlaşmıştır. 1-feniletihalojenürler ve benzilik halojenürlere ek olarak polihaloalkanlar gibi farklı bileşikler stirenin ATRP' sinde başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Tepkime çözücü kullanılarak ya da kütle polimerleşmesi şeklinde gerçekleştirilebilir. Fakat halojen son grubun kararlılığı çözücüye bağlı olduğundan stirenin ATRP' sinde polar olmayan çözücüler önerilir.

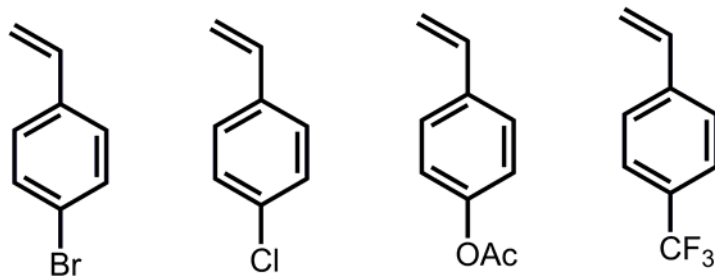
Molekül ağırlığı 1000' den 100000' e kadar değişen aralıkta düşük polidispersiteli polistiren

örnekleri hazırlanmıştır. Düşük sıcaklıklarda, ısısal polimerleşmenin katkısı daha az olduğundan molekül ağırlığı kontrolü daha iyidir. Buna ek olarak, aromatik halkada farklı sübstitüentler taşıyan stirenlerin kontrollü polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. Aromatik halkada elektron çeken grup taşıyan stirenlerin daha hızlı polimerleştiği görülmüştür. Yani elektron çeken sübstitüent taşıyan stiren monomerlerinin atom transfer dengesi daha fazla sağa kaymaktadır. Bu sonuç elektron çeken grup taşıyan sekonderbenzilhalojenürlerin yüksek ATRP reaktivitesiyle açıklanabilir. Şekil 2.32’ de ATRP ile polimerleştirilebilen çeşitli stiren türevleri verilmiştir.

Çözücü ve Diğer Reaktanlar

ATRP genellikle kütle polimerleşmesi şeklinde gerçekleştirilir. Aynı miktarda reaktan kullanılsa bile çözelti polimerleşmeleri kütle polimerleşmelerine göre daha yavaştır. Benzen, p-metoksibenzen ve difenileter gibi polar olmayan çözücüler kullanıldığı gibi etilenkarbonat ve propilenkarbonat gibi polar çözücüler de kullanılabilir. Çözücü seçiminde bazı hususlara dikkat edilmelidir. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir:

1. Bazı çözücüler zincir transfer tepkimelerine neden olur.
2. Kataliz sistemi ile çözücü etkileşebilir. Kataliz sistemi çözücü ile çevrelenebilir ya da ligand yer değiştirebilir.
3. Polistirilhalojenür gibi birçok halojen son gruplar yüksek sıcaklıklarda; iyonlaşmaya ya da HX eliminasyonuna uğrayabilir.



Şekil 2.32 ATRP’ de sık kullanılan stiren türevi monomerler.

Sıcaklık ve Tepkime Süresi

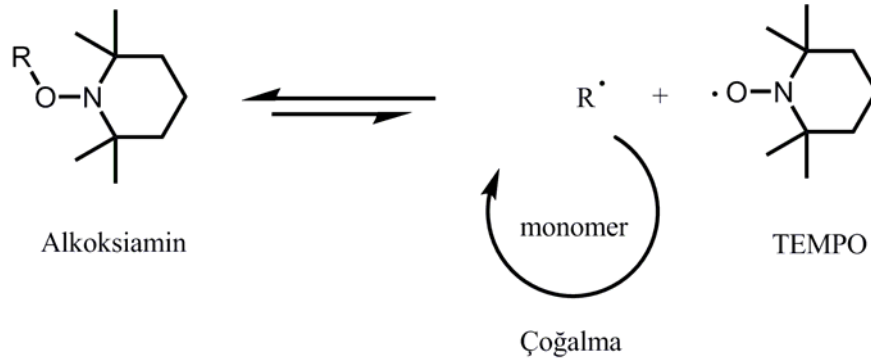
ATRP’ de çoğalma ve atom transfer denge sabitlerinin her ikisi de sıcaklığın artmasıyla büyüdüğünden gözlenen polimerleşme hızı yüksektir. Çoğalma aşamasındaki aktivasyon enerjisi birleşme ve bölüşme ile sonlanma aşamasındakinden oldukça yüksektir. Dolayısıyla

k_p/k_t oranı daha yüksektir ve bu yüzden yüksek sıcaklıkta daha iyi polimerleşme kontrolü sağlanır. Fakat yüksek sıcaklıkta zincir transferi ve yan tepkimelerin oluşumu da daha hızlı olur. Genellikle yüksek sıcaklıklarda katalizin çözünürlüğü artarken, dekompoze olma ihtimali de artar. Bu yüzden her ATRP sistemi için monomer, kataliz sistemi ve istenen molekül ağırlığı gibi etkenlere bağlı olarak optimum sıcaklık bulunmaktadır.

Yüksek monomer dönüşümlerinde; çoğalma hızı önemli derecede azalır. Bunun yanında monomer derişiminden bağımsız yan tepkimelerin hızı değişmez. Uzayan polimerleşme süresi polidispersiteyi artırmayabilir ancak uç grup kaybına neden olur. Bu nedenle; blok kopolimer oluşturmak üzere son grup fonksiyonelliğine sahip polimer elde edilirken % 95 dönüşümün üzerine çıkılmamalıdır.

2.15.2 Nitroksit Radikal Katkılama Polimerleşmesi

Radikal polimerleşme tekniklerindeki birçok gelişmeye rağmen, daha fazla kontrol ve esneklik için yeni metotlar aranmaktadır. Nitroksit radikal katkılama polimerleşmesi (NMP), polimerizasyon sırasında iyi bir kontrol sağlar. Şekil 2.33' de görüldüğü gibi NMP tepkimelerinde dormant alkoksiamin ve nitroksit ile karbon merkezli radikal arasında bir denge vardır. Bu dengeyle karbon merkezli radikal oluşur ve monomerlerle polimerleşir. Bu dengenin büyük oranda alkoksiamin yönüne kaymasıyla radikaller düşük derişimli olur ve böylece polimerleşmenin sonlanma hızı minimize edilir (Griffiths, 2002).



Şekil 2.33 Nitroksit Radikal Katkılama Polimerleşmesi' nin genel mekanizması.

NMP alanındaki araştırmalar radikal polimerleşmede arabuluculuk etmesi için nitroksit, 2, 2, 6, 6-tetrametil-1-piperdiniloksi (TEMPO) üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak temponun kullanım alanları stiren ve türevleriyle sınırlıdır, bununla beraber polimerleşme yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Son yıllarda α -hidrido alkoksiaminler NMP için daha esnek bir alternatif olarak ortaya çıkmışlardır. Bu moleküller TEMPO gibi tepkime vermekte ancak yapılarındaki farklılıklar yüzünden denge yönünü sağa doğru değiştirmektedirler. Böylece akrilat türevi

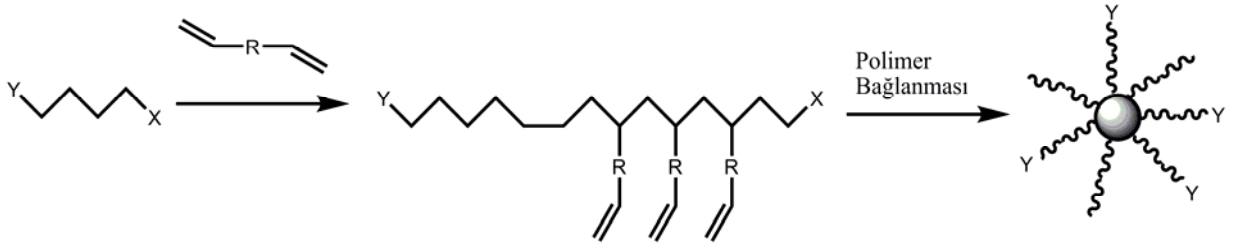
monomerlerin kullanılmasına ve tepkimenin daha hızlı gerçekleşmesine izin vermektedirler.

2.16 Yıldız Polimerler ve Yıldız Blok Kopolimerler

Yıldız polimerler dallanmış yapılı makromoleküllerin en temel halidir. Bir yıldız polimerdeki bütün zincirler (polimerik kollar) çekirdek adı verilen tek bir merkeze bağlıdır. Yıldız polimerlerin özel bir sınıfı olan farklı kollu yıldız polimerlerde ise kimyasal yapısı ve/veya kompozisyonu farklı olan kollar merkez çekirdeğe bağlıdır. Lineer polimerlerle karşılaştırıldıklarında, farklı kollu yıldız polimerler oldukça ilginç özellikler göstermektedir. Bunun nedeni, katı halde ya da çözücü içinde sahip oldukları farklı kollardan dolayı gösterdikleri eşsiz faz ayrımı davranışlarıdır. Her ne kadar yıldız polimerler en basit dallanmış yapıyı oluştursa da, kontrollü yaklaşımla sentezleri çoğu zaman güçtür. Dallanmış yıldız tipli polimerlerin sentezindeki iki yöntem “Çekirdek-Öncelikli” (core first) ve “Kol-Öncelikli” (arm first) olarak ayrılabilir. İki yaklaşımında kendi arasında kullanımının daha çok tercih edildiği, daha faydalı bulunduğu durumların yanı sıra kullanımının uygun bulunmadığı durumlar da vardır. Tüm dallı yapılar arasında yıldız polimerler; dallanmış yapı içerisinde makro moleküllerin mümkün olan en basit şekilde düzenlenmiş halidir.

2.16.1 Bir Noktada Birleşen Yıldız Polimerler

1950’ li yıllardan beri bilinmesine ve anyonik polimerleşme adı altında geliştirilmiş olmasına rağmen, yıldız polimerlerin oluşumunda divinilik bileşiğin yer aldığı bu yaklaşım son yıllarda kontrollü / yaşayan radikal polimerizasyonu’ na uygulanmıştır. Esasen divinilik bileşik, birleştirme ajanı olarak rol oynar ve yaşayan polimer içeren çözelti içerisine eklenerek polimerleşme başlatılabilir ve asılı çift bağ içeren kısa blok oluşur. Yıldız tipli polimerlerin şekil alması ikinci basamakta, kalan “yaşayan” karakterli öncül ile asılı çift bağlar arasında intermoleküler tepkimelerle gerçekleşir. Yıldız yapı aynı zamanda divinilik blokların kendi kendilerine divinilik tepkimeler vermesiyle gerçekleşir. Bu şartlar altında çekirdeğe bağlanan zincirlerin sayısı, divinilik bileşik ile öncülün mol oranı, sonuç ürünün molar ağırlığı ve sıcaklık gibi birçok parametreye bağlıdır. Uzun zaman önce anyonik yolla elde edilen yıldız polimerler için kabul edilen bu özellikler aynı zamanda kontrollü / yaşayan radikal polimerizasyonu ile türetilen yıldız polimerler için de geçerlidir. Son zamanlarda çalışılan bir noktada birleşen tipte yıldız polimerlerin sentezi şekil 2.34’ te gösterilmiştir.



Şekil 2.34 Tek noktada birleşen yıldız polimer sentezi.

Bu yapıların polistiren (PS) yıldızlarının türevlerinin hazırlanmasında Matyjaszewski ve çalışma arkadaşları, ATRP ile elde edilen PS makro başlatıcılar kullandılar. Bunlar 110 °C de anisol içinde CuBr / dipiridil varlığında çeşitli divinilik monomerler ile tepkime verirler. Yıldız şekli için divinil benzen ve PS makro başlatıcılar arasındaki en uygun oran 5:15 olarak bulunmuştur. Etkili bir yıldız formu için diğer deneysel koşullarda kritiktir; bunlar arasında çözücü seçimi, Cu^{II} eklenmesi ve tepkime zamanı sayılabilir.

Bir noktada birleşme yoluyla, kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) metodunu kullanarak yıldız polimerlerin sentezi, belirtilen iki çalışmada açıklanmıştır. PS yıldızlar elde etmek için Long ve çalışma arkadaşları (Long vd., 2001), divinil benzen ve bunların PS-TEMPO öncülleri arasındaki oranın 67 olması gerektiğini öne sürmüştür. Fakat bu Hadjichristadis'in çalışmalarıyla (Tsoukatos vd., 2001) tezatlık göstermektedir. PS yıldızların elde edilmesi için çok daha küçük oranlarda (3-13 arası) çalışılmıştır. Çekirdeğinde TEMPO'ya dayalı alkoksiamin içeren yıldızlar, kararlı serbest radikal polimerizasyonu yoluyla yürüyen ve sayısı 600'e kadar ulaşan kollar sentezlenebilir. Fakat polidispersite aralığı 1,55 - 1,56 aralığındadır. Lineer öncül ve divinil monomer arasındaki oranın kritik değeri üzerinde jel oluşumu gözlenir.

Kol öncelikli yaklaşıma dayalı orijinal bir çalışmada Fraser ve ekip arkadaşları tarafından yayımlanmıştır (Wu vd., 2000), metalik bir merkez içeren yıldız tipli polimerler elde etmek için ATRP metoduyla sentezlenmiş PS ve PMMA zincirleri taşıyan 2,2-dipiridil sentezlenmiş ve altı dişli Fe^{II} ye dayalı bir kompleks ile şelat oluşturulmuştur. Buna rağmen aşağıda da anlatıldığı gibi, çekirdek öncelikli metot kesin fonksiyonelliğinden dolayı iyi tanımlanmış yıldız tipli polimerlerin sentezi için daha uygundur.

2.16.2 Bir Noktadan Uzaklaşan Yaklaşımla Sentezlenen Yıldız Polimerler: Multifonksiyonlu Başlatıcıların Kullanılması

Multi-iyonik başlatıcılardan elde edilen kesin fonksiyonelliğe sahip yıldız tipli polimerler 1990' larda çalışılmaya başlandıktan sonra "Çekirdek Öncelikli" yaklaşım çok kullanılır bir hal almıştır. Buna rağmen "Çekirdek Öncelikli" metot uygun multifonksiyonlu başlatıcıların geliştirilmesiyle sınırlıdır.

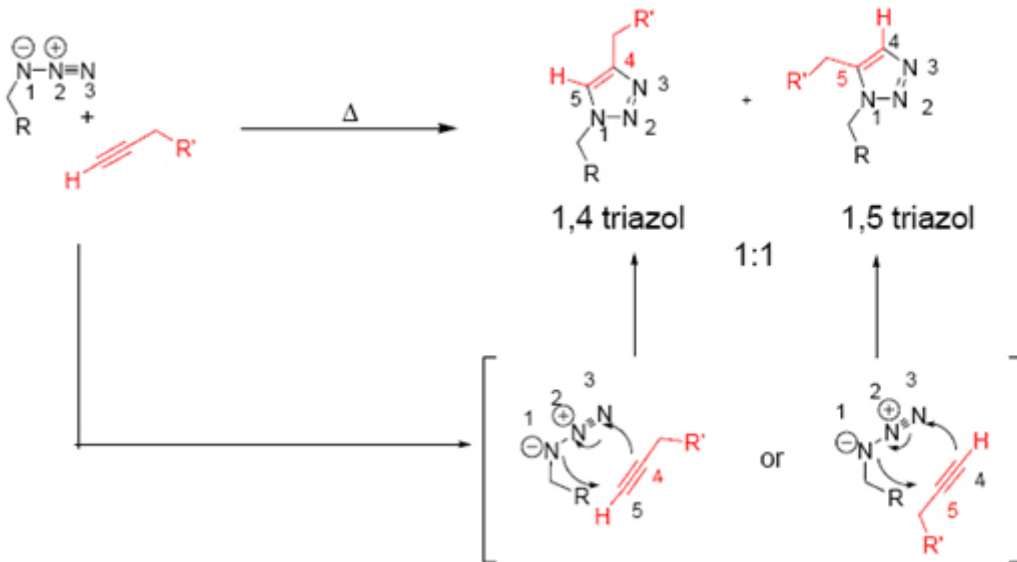
"Çekirdek Öncelikli" metodu kullanarak iyi tanımlanmış Polistiren (PS) yıldızların elde edilebileceğini ilk gösteren Hawker' dır (Hawker, 1995). TEMPO' ya dayalı trialkoksiamin kullanarak, stirenin kontrollü serbest radikal polimerizasyon metoduyla sentezi yolunu kullanmıştır. Böylelikle üç kollu PS yıldızlar elde etmiştir ($M_n = 20000$ g/mol; PDI= 1,2). Ele geçen ürünün karakterizasyonu, molar ağırlığı ile merkez çekirdeğin kırılmasından sonra izole edilen hidrolizlenmiş kolların karşılaştırılmasıyla yapılır. Gnanou ve arkadaşları (Robin, S vd., 2002) daha büyük molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için üç kollu PS ve Pn-BuA yıldızların sentezini kontrollü serbest radikal polimerizasyon metodunu kullanarak gerçekleştirmiştir.

Diğer birçok grupta çeşitli multi fonksiyonlu başlatıcılar kullanarak "Çekirdek Öncelikli" metotla ATRP yöntemi kullanarak yıldız polimerlerin birçok türevlerini hazırlamışlardır (Hizal vd., 1999). Sonuç polimer; siklotetrasiloksan veya siklofosfonaz gibi inorganik heterosiklikler, aktive edilmiş fenol türevleri, glikoz veya 4' den 8' e kadar ATRP başlatıcı kısımları içeren kalikseren türevleri, tetrakis (bromometil benzen), dentritik merkeze dayalı altılı ve oniki fonksiyonlu karboksilanlar ve birçok multifonksiyonlu aromatik sülfonil klorürler içerir. Bunlar, çeşitli ligandlar beraberinde nikel, bakır veya rutenyum dayalı birçok aktivatörler ile birlikte kullanılır. Üçten yirmi bire kadar değişen sayıda polistiren, polimetil metakrilat veya polisrilat kolları taşıyan yıldız polimerler bu rota ile sentezlenmiştir. Dipiridil / CuBr kataliz sistemi ile sınırlanmış faaliyet alanı içerisinde en genel kullanım alanı ATRP' dir. Yıldız polimerlerin sentezi çalışmaları içerisinde Gnanou ve grubu bu tarz araştırmalar yapmıştır. Kalikseren türevi başlatıcılar kullanarak, 4, 6, ve 8 kollu istenilen polidispersitede ve tahmin edilebilir molar ağırlıkta PS yıldızlar meydana getirilmiştir. Örnek olarak, stirenin kütle içerisindeki polimerleşmesinde molekül ağırlığı 600000 g/mol' e kadar çıkan 8 fonksiyonlu PS yıldızlar elde edilebilir. Oluşan yıldızların karşılıklı birleşmesinden dolayı polimerleşme tipik olarak %15-20' nin altında sonlandırılır. Sekiz fonksiyonlu sistemlerle karşılaştırıldığında yedi ve dört kollu türevlerin birleşmesinin düşük ihtimalinden dolayı altı ve dört fonksiyonlu PS yıldızların iyi tanımlanmış örnekleri daha geniş dönüşüm aralığında

elde edilir. Bununda ötesinde yıldız-yıldız birleşmelerin gözlenebildiği % 20' nin üzerindeki dönüşümlerde, düşük fonksiyonlu yıldız polimerler hazırlanabilir.

2.17 Klık Kimyası ve Klık Tepkimeleri

Klık kimyası, çok çeşitli tepkimeler yapılmasına rağmen Cu^I katalizli asit-alkin siklokatılma reaksiyonları en çok ilgiyi toplayan olmuştur. Polimerlerin fonksiyonlandırılması ve madde sentezi üzerine çalışmalar gitgide artmaktadır. Özellikle ATRP gibi kontrollü radikal polimerleşme metodu bu fonksiyonlandırmada önemli paya sahiptir. Cu^I katalizli klık tepkimeleri, çeşitli mekanistik araştırmaya konu olmakla beraber polimer ve metalürjide çok geniş kullanım alanına yer açmıştır. Klık tepkimeleri, virüslere biyolojik polimerlerin birleştirilmesinde, sentetik polimer ve katı yüzeyleri siklodekstrin ve siklopeptid benzerlerini sentezinde, ayrıca makromonomer sentezinde, blok kopolimerler, yıldız polimerler, dendrimeler, organometalik polimerlerin eldesinden kullanılmaktadır. Klık kimyası aslında bir Cu^I katalizli azid-alkin siklokatılma tepkimesidir ve reaksiyon terminal alkinlerle sınırlıdır, ancak çeşitli katalizlerin seçiminden sonra iç alkinlere de uygulanmaya başlanmıştır. Bunlara ek olarak Ru^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} gibi Cu^I dışında diğer metallerde azid alkin siklo katılmayı katalizlemek için kullanılmaktadır (Golas vd., 2007).



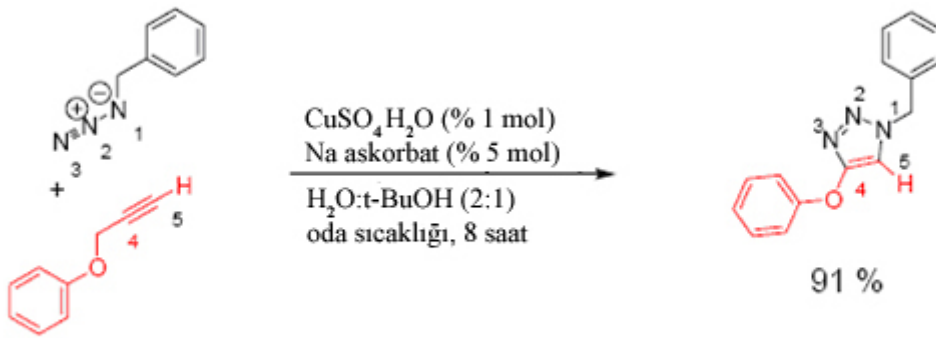
Şekil 2.35 Huisgen azid alkin siklo katılma tepkimesi.

Azid-alkin siklokatılma ve ATRP aynı Cu bazlı kompleksler tarafından katalizlenmesine rağmen, iki teknik birbirinden mekaniksel olarak oldukça farklıdır. ATRP, düşük oksidasyon kademeli geçiş metal kompleks ve alkil halid arasındaki tersinir tepkime tarafından ara bulucu

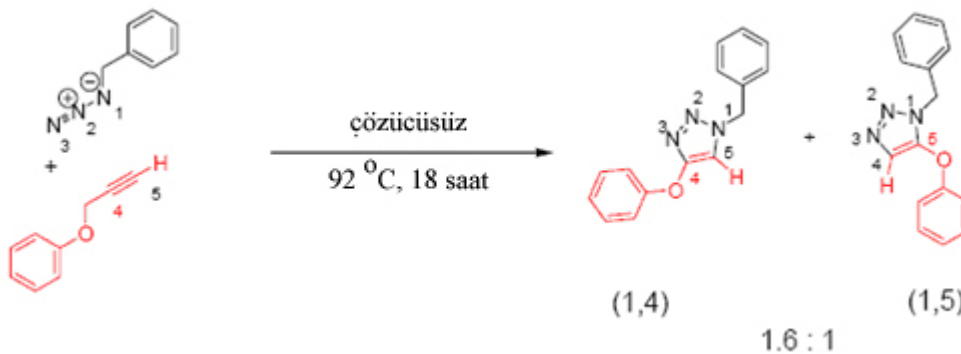
bir redoks prosesidir. Bu, çoğalan radikalleri ve daha yüksek oksidasyon kademeli metal kompleksleri yaratır.

Cu^{I} katalizli azid-alkin siklokatılma mekanizması, Cu^{I} -asetilid π -kompleks oluşumuyla başlar; azid kompleksleşmesi ve siklikleşme ile devam eder. Piridinler, aminler, triazoller, fosfinler gibi ligandlar ile su, DMF, DMSO ve asetonitril gibi çözücülerini içeren çok çeşitli bileşik bu proseste kullanılabilir. Farklı koşullar altındaki deneyler sırasında, katalitik aktivite üzerinde gözlemlenen ligand etkisini karşılaştırmak oldukça zordur. Çünkü katalizör ve alkine göre tepkime sırası, derişim ve tepkime koşullarına bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Polimer sentezinde ATRP ve Cu bazlı klik kimyası birlikte kullanıldığı zaman her iki teknik için aynı katalitik kompleksle çalışmak uygun olmasına rağmen, bu verimli bir yaklaşım değildir.

Cu katalizörü varlığında ve yokluğunda yapılan tepkimeler Şekil 2.36 ve Şekil 2.37' de gösterilmiştir (Molengraft, 2005)



Şekil 2.36 Bakır varlığında azid alkin siklo katılma tepkimesi (Klik reaksiyonu).



Şekil 2.37 Bakır yokluğunda gerçekleştirilen azid alkin siklo katılma tepkimesi.

DENEYSEL BÖLÜM

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Stiren (% 99, Aldrich) % 5 NaOH' in sudaki çözeltisi ile yıkandı ve CaCl₂ ile kurutuldu. Kullanılmadan önce vakum altında CaH₂ üzerinden distillendi. 4-vinilbenzil klorür (Klorometilstiren, CMS, % 90, Acros) kullanılmadan önce vakum distilasyonu uygulandı. 2,2'-Azobisisobutironitril (AIBN, % 98, Aldrich) etanolden kristallendirildi. Tetrahydrofuran (THF, % 99,8, J.T. Baker) benzofenon-Na üzerinden distilasyon üzerinden kurutuldu., *N, N, N', N'', N'''*-Pentametildietilentriamin (PMDETA, Aldrich) kullanılmadan önce NaOH üzerinden vakum altında distillendi. CuBr (% 98, Aldrich), Tripropanglikoldiakrilat (TPGDA), Epoksiakrilat (P-3016), Trimetilol propantriakrilat (TMPTA), Tiyosalisilik asit (% 98, Aldrich), *N*-metildietiletanolamin (MDEA; % 99, Aldrich), Tiyokzanton (TX, % 99, Aldrich) 2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO, % 99, Aldrich) ve 2,2'-bipiridin (Bpy, % 99+, Acros), dimethylformamid (DMF, % 99+, Aldrich), *N, N*-dimetilanilin (DMA, ≥% 99,5 Fluka), 4-hidroksibenzofenon (% 98, Merck), 4-(dimetillamino)benzoil klorür (%97, Fluka), propargil bromür çözeltisi (~ % 80 toluen içersinde, Fluka) ve propargil alkol (% 99, Aldrich) herhangi bir saflaştırma prosedürü uygulanmadan kullanıldı.

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 250 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 polistiren standartları kullanılmıştır. Floresans ve fosforesans spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazı, Foto-DSC ölçümleri ise orta basınçlı civa lambası (PCA ünitesi) içeren TA-DSCQ100 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. PCA ünitesi 220-400 nm aralığında radyasyon yayar ve UV radiometer ile ölçülebilen 0-80 mW/cm² arası ışık şiddeti sağlar. Macam Flexicure cihazı, iki ucu kuvartz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır. Lazer flaş fotoliz ölçümleri, Applied Photophysics firmasından sağlanan, 355 nm' de 5 ns laser uyarma pulsuna

sahip LKS.60 nanosaniye lazer flaş fotoliz spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

3.3 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Prosedürü

Uygun konsantrasyonlarda hazırlanan başlatıcı, yardımcı başlatıcı, çözücü ve monomer karışımları homojen halde Payreks tüplerde hazırlandıktan sonra 300 W'lık su soğutuculu orta basınçlı civa lambası veya 350 nm dalgaboyunda ışık yayan 12 adet UV lamba bulunan hava soğutmalı fotoreaktörlerde ışığa maruz bırakılmışlardır. MMA ve AAm polimerizasyonlarında reaksiyon bitiminde polimerler, aşırı miktarda metanolde çöktürülmüştür.

3.4 Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Prosedürü

Stiren veya MMA, PMDETA, CuBr ve başlatıcılar özel vakum tüpüne (Schlenk tube) sırasıyla konarak üç kez vakum uygulandı. Tüp önceden hazırlanmış uygun sıcaklıktaki yağ banyosuna yerleştirildi. Belirtilen sürenin sonunda tüp soğutularak karışım THF ile seyreltildi ve metal tuzlarını uzaklaştırmak amacıyla nötral alimuna kolondan geçirildi. THF'in fazlası döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Polimer çözeltisi aşırı miktardaki metanolde çöktürüldükten sonra süzüldü. Katı polimer vakum etüvünde kurutularak tartıldı.

3.5 Gerçek Zamanlı Infra Red Kullanılarak Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak Monomer Dönüşümünün İncelenmesi

Formülasyonların fotopolimerizasyon kinetiği RT-FT-IR (Eş zamanlı Infrared Spektroskopisi) yöntemiyle de incelenmiştir. Formülasyonların fotosertleşme esnasında monomer çifte bağlarındaki azalma IR spektroskopisi ile eş zamanlı olarak izlenerek akrilat çifte bağlarının bükülme titreşim frekansı olan 810 cm^{-1} deki azalma kayıtları edilerek monomerin polimere dönüşüm yüzdesi hesaplanmıştır.

3.6 Foto-DSC ile Fotopolimerizasyonun Zamana Bağlı Olarak İncelenmesi.

Formülasyonlar alüminyum penler içine uygun miktarlarda tartılarak $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de izotermal olarak fotokalorimetre ünitesine ait olan UV spot lamba ile farklı ışık yoğunluklarında ışığa maruz bırakılmıştır. Foto-DSC cihazı ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşme süreleri ve zamana bağlı ısı akışı eğrileri kaydedilmiş ve elde edilen veriler ile fotopolimerizasyon reaksiyonlarının ısı akışları ve dönüşüm yüzdeleri hesaplanmıştır.

Elde edilen deney sonuçlarına göre fotobaşlatıcıların etkinlikleri kıyaslanmıştır.

3.7 Lazer Flaş Fotoliz Deeneyleri ile Başlatıcıların Triplet Absorpsiyonlarının ve Triplet Ömürlerinin Bulunması

Flaş fotoliz tekniği 1949 yılında Norrish ve Porter tarafından (Thrush, 2003), (Burns, 1967) sunulmuş ve ilerleyen yıllarda lazerlerin ortaya çıkışıyla lazer flaş fotoliz yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde örnek kısa ışık pulslarıyla fotolize uğrarken (birkaç nanosaniye aralıklarla), oluşan uyarılmış haller (triplet haller), radikal iyonlar ve radikaller UV spektroskopisi ile saptanır. Mikrosaniye flaş fotolizi, aminlerin ketil radikali vermek üzere triplet aromatik ketonları indirgemesini gözlemek için kullanılır. Nano- ve femtosaniye lazer flaş fotoliz kullanılarak da aminden triplet ketona elektron transferinin birincil fotokimyasal reaksiyon olduğu bulunabilir. Bu örnekler flaş fotoliz yönteminin fotobaşlatıcı radikallerinin oluştuğu sistemleri açıklayabildiğini gösterir (Davidson, 1999).

Lazer flaş fotoliz deneyi uygulanan örnekler, uygun çözücülerde çözüldükten sonra UV spektrumundaki absorpsiyonları 0,3 olacak şekilde ayarlanmış ve ağzı musluklu lazer kuvvetlerine aktarılmışlardır. Çözeltilerden 30 dakika azot geçirilmiş ve çözeltilerdeki oksijen uzaklaştırılmıştır. Triplet absorpsiyon spektrumları 280-800 nm dalgaboyu aralığında taratılarak elde edilmiştir. Elde edilen bu spektrumların maksimum noktalarındaki triplet ömürleri hesaplanmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 II. Tip Polimerik Bir Fotobaşlatıcı Olarak Yan Zincirleri Tiyokzantona Dönüştürülmüş Polistirenin (PSt-TX) Sentezi Karakterizasyonu ve Fotokimyasal Özellikleri

Bu çalışmada, ilk olarak ATRP metodu kullanılarak düşük molekül ağırlıklı ve düşük heterojenlik indisine sahip olan polistiren sentezi gerçekleştirildi ve yan zincirlerdeki fenil grupları tiyokzantonlama işlemi ile tiyokzanton gruplarına dönüştürülmüş, polistiren esaslı hidrofotobaşlatıcı sentezi gerçekleştirildi.

4.1.1 Düşük Molekül Ağırlığına Sahip Monodispers Polistiren Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-Br)

3 mL (26,2 mmol) stiren, 0,045 g (0,26 mmol) PMDETA, 0,037 g (0,26 mmol) CuBr ve 0,051 g (0,26 mmol) etil-2-bromo- isobutirat özel vakum tüpüne (Schlenk tüp) sırasıyla konarak üç kez vakum uygulandı. Tüp önceden hazırlanmış 110 °C deki yağ banyosuna yerleştirildi ve 18 dakika sonunda tüp soğutularak karışım THF ile seyreltilti. Metal tuzlarını uzaklaştırmak amacıyla nötral alimuna kolondan geçirildi. THF'in fazlası döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Polimer çözeltisi metanolde çöktürüldükten sonra süzüldü ve vakum etüvünde kurutularak tartıldı.

Verim: % 20, $M_n(\text{GPC})=2050 \text{ g mol}^{-1}$.

Çizelge 4.1. Stiren monomerinin etil-2-bromo-izobütirat başlatıcısı varlığında 110°C' de Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu.

Örnek	Süre	Dönüşüm	M_n	M_w/M_n
	(dk)	(%)	(g mol ⁻¹)	
PSt-Br	19	20	2050	1,08

$$^a[\text{M}]_0:[\text{I}]_0[\text{CuBr}]:[\text{PMDETA}] = 100:1:1:1$$

Elde edilen polistirenin istenilen molekül ağırlığında sentezlenmesi için polimerizasyon 19 dakika boyunca 110 °C sıcaklıkta 700 rpm' de karıştırıldı. GPC sonuçlarına göre molekül ağırlığı ve dağılım değerlerinin literatür sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğu görülmüştür

[Matyjaszewski, 1996].

4.1.2 II. Tip Polimerik Fotobaşlatıcının Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-TX)

Modifiye edilmiş sentez metodu (Temel vd., 2006): Tiyosalisilik asit 0,122 g (0,79 mmol) 100 mL'lik balona konulduktan sonra içersine 0,5 mL konsantre sülfürik asit yavaş yavaş eklenerek karıştırıldı. PSt-Br 0,2 g (0,1 mmol), 10 mL dikloroetan içersinde çözüldükten sonra balondaki asit karışımına eklendi. Reaksiyon 70 °C sabit sıcaklıkta 3 saat sabit tutulduktan sonra karışım oda sıcaklığına getirildi ve soğuk metanol içersinde çöktürüldükten sonra süzöldü. Elde edilen polimer vakum etüvünde kurutularak tartıldı (Şekil 4.1).

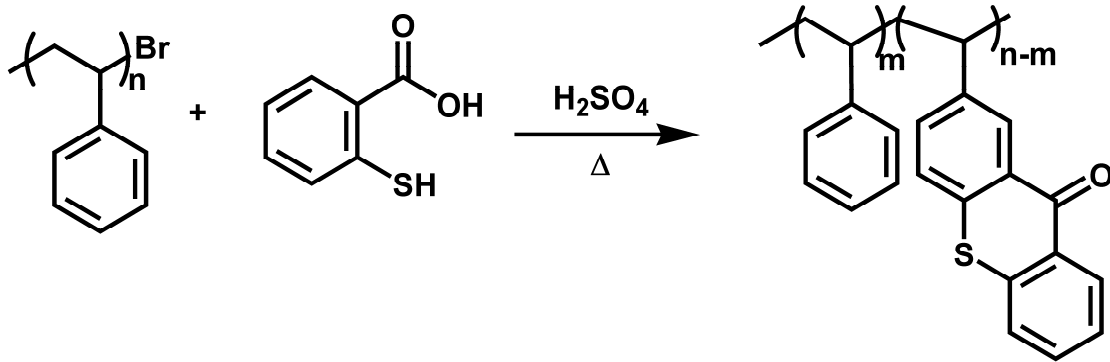
$M_n(\text{Elemental Analiz})=3420 \text{ g mol}^{-1}$.

Elemental Analiz: Teorik: C, % 80,64; H, % 5,40; S, % 9,32. Bulunan: C, % 80,41; H, % 5,50; S, % 9,30.

FT-IR: ν 3020 (C-H: aromatik), 2982 (C-H: alifatik), 1683 (C=O: keton), 1594 (C=C: aromatik) cm^{-1} .

UV (DMF): $\epsilon_{393}=3600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

TX bağlanma miktarı (Elemental Analiz): 20 / 10 (Stiren / TX).



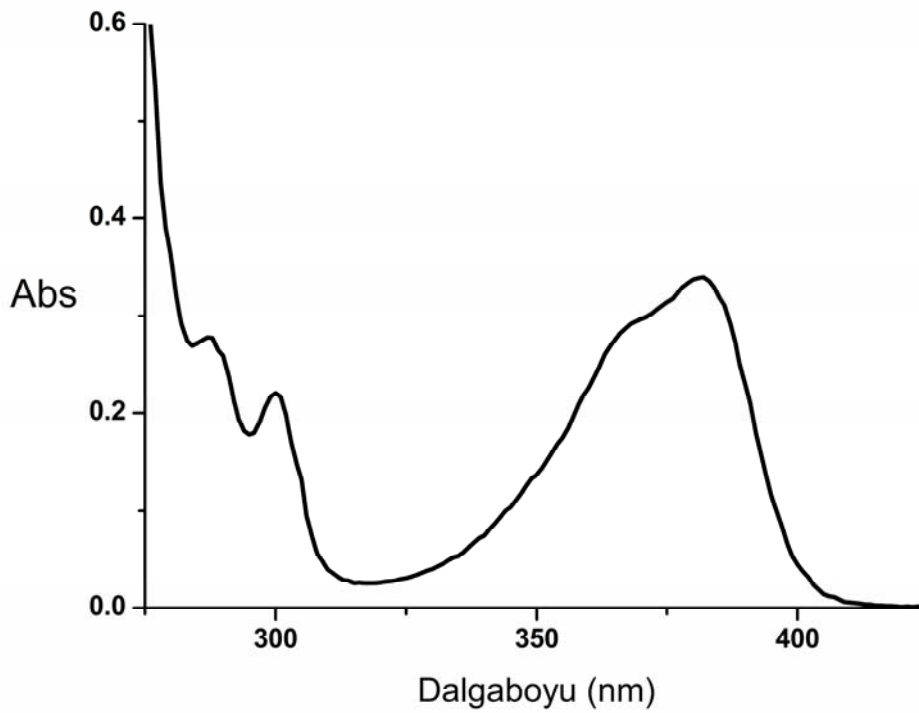
Şekil 4.1 II. tip polimerik fotobaşlatıcı olarak PSt-TX'in sentezi.

Polistiren makrofotobaşlatıcısının (PSt-TX) elementel analiz sonuçları, polistirende bulunan 20 adet fenil halkasının 10 tanesinin tiyokzantonlama sonucunda tiyokzantona (TX) dönüştüğünü gösterdi ve bu sonuçlara göre PSt-TX polimerik fotobaşlatıcısının molekül ağırlığı 3420 g mol^{-1} olarak hesaplandı.

4.1.3 PSt-TX Polimerik Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.1.3.1 PSt-TX' in Absorpsiyon Özellikleri

Sentezlenen yeni polimerik fotobaşlatıcının (PSt-TX) absorpsiyon spektrumu, 1×10^{-4} M konsantrasyonda DMF içinde alındı ve Şekil 4.2' de gösterildi. Tiyokzanton molekülüne benzer bir spektruma sahip olan PSt-TX' in maksimum dalga boyu 393 nm' de ve molar absorptivite katsayısı $\epsilon_{393} = 3600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplandı.



Şekil 4.2 PSt-TX' in DMF içindeki $[1 \times 10^{-4} \text{ M}]$ ' lık çözeltisinin absorpsiyon spektrumu ($\epsilon_{393} = 3600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

4.1.3.2 PSt-TX' in Floresans Özelliğinin İncelenmesi

PSt-TX' in 1×10^{-4} M DMF içindeki floresans ölçümleri, uyarma dalga boyu 380 nm seçilerek gerçekleştirildi. Floresans yayılım spektrumunun absorpsiyon spektrumuna benzer olduğu görüldü. Uyarılmış singlet hal enerjisi, ayna görüntüsüne sahip uyarma ve yayılım spektrumlarının kesişim noktalarına karşı gelen dalga boyu dikkate alınarak hesaplandı. PSt-

TX için 400 nm' de $E_{\text{singlet}} = 299 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplandı. 9,10-Difenil antrasen ($\phi_f = 0.95$)

standart olarak seçildi ve PSt-TX makrofotobaşlatıcısının floresans kuvantum verimi eşitlik 4.1' e göre hesaplandı.

$$\Phi_{f(\text{örnek})} = \Phi_{f(\text{standart})} \times \frac{\text{Alan}_{\text{örnek}}}{\text{Alan}_{\text{standart}}} \quad (4.1)$$

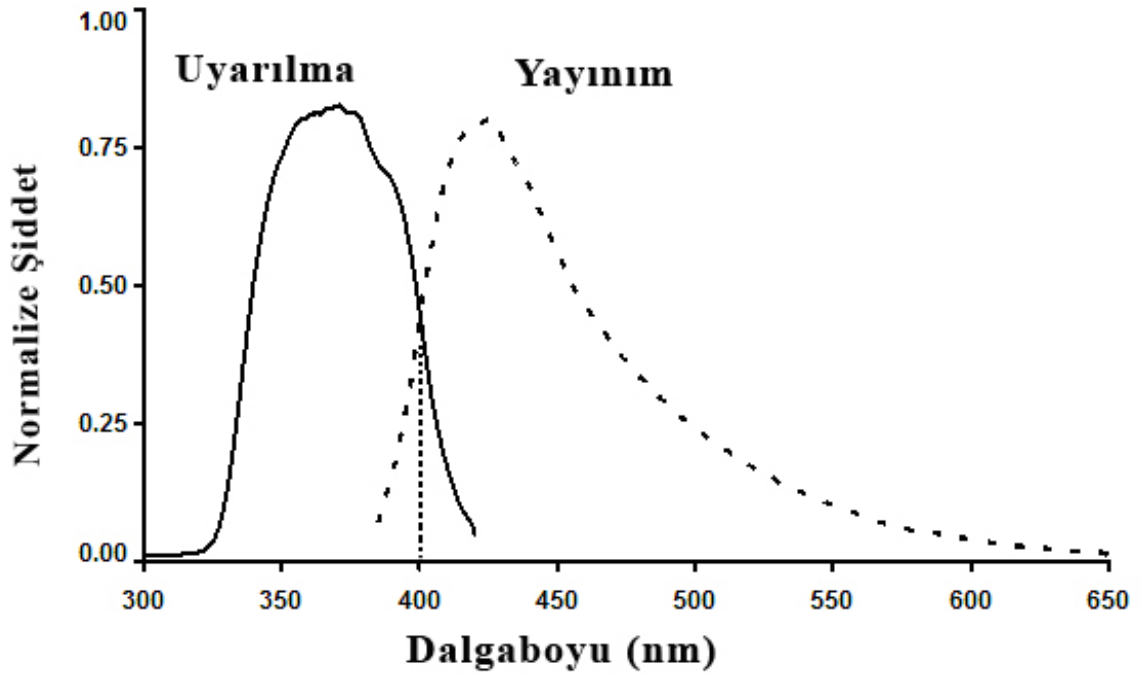
$\Phi_{f(\text{örnek})}$ = Örneğin floresans kuantum verimi.

$\Phi_{f(\text{standart})}$ = 9,10-difenil antrasenin floresans kuantum verimi.

$\text{Alan}_{(\text{örnek})}$ = Örneğin floresans grafiğinin altında kalan alan.

$\text{Alan}_{(\text{standart})}$ = 9,10-difenil antrasenin floresans grafiğinin altında kalan alan.

PSt-TX' in DMF içindeki kuvantum verimi $\phi_f = 0,016$ olarak hesaplandı. Tiyokzantonun polar çözücülerdeki (etanol) floresans kuvantum verimi literatürden 0,12 olarak bulundu (Murov, 1993).



Şekil 4.3 PSt-TX' in DMF içersindeki floresans spekturumu ($\lambda_{\text{uyarılma}} = 380 \text{ nm}$).

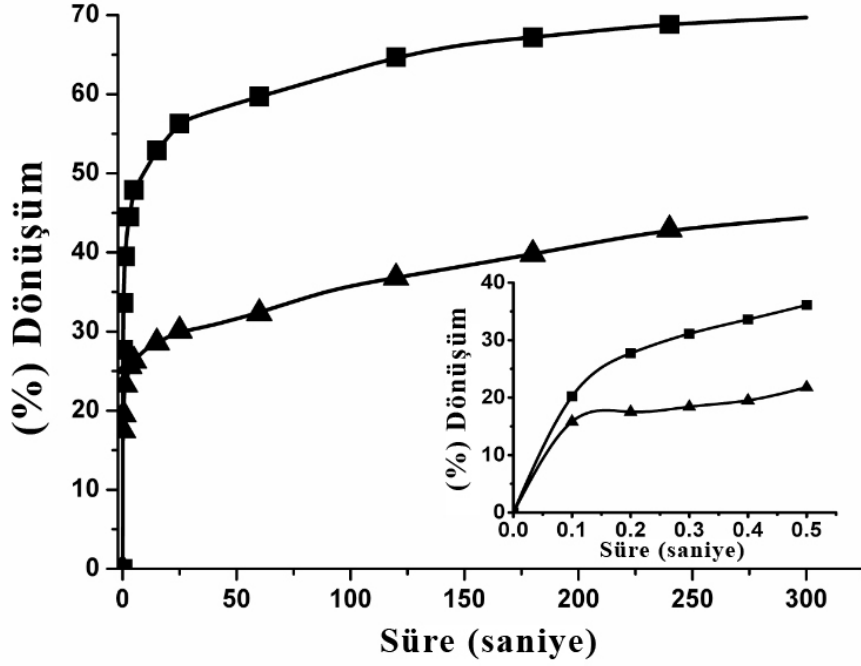
4.1.4 PSt-TX Polimerik Fotobaşlatıcısının Fotobaşlatma Etkinliğinin Zamana Bağlı FT-IR Spektroskopisi Yöntemiyle İncelenmesi

RT-FT-IR, çok kısa sürede gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonlarının kinetiğinin incelenmesi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Sentezlenen makrofotobaşlatıcının (PSt-TX) farklı iki konsantrasyonu, üç fonksiyonlu bir akrilat olan trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve MDEA beraberinde hazırlandı. Formülasyonlar KBr tabletleri üzerine damlatılarak aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra FT-IR spektrometresinde 810 cm^{-1} bandındaki akrilat çifte bağının değişimi izlendi. Akrilat çifte bağındaki değişim eşitlik 4.2'ye göre hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100 \quad (4.2)$$

$(A_{810})_0$ = Aydınlatmadan önce 810 cm^{-1} ' deki absorbands değeri

$(A_{810})_t$ = t aydınlatma zamanından sonra 810 cm^{-1} ' deki absorbands değeri



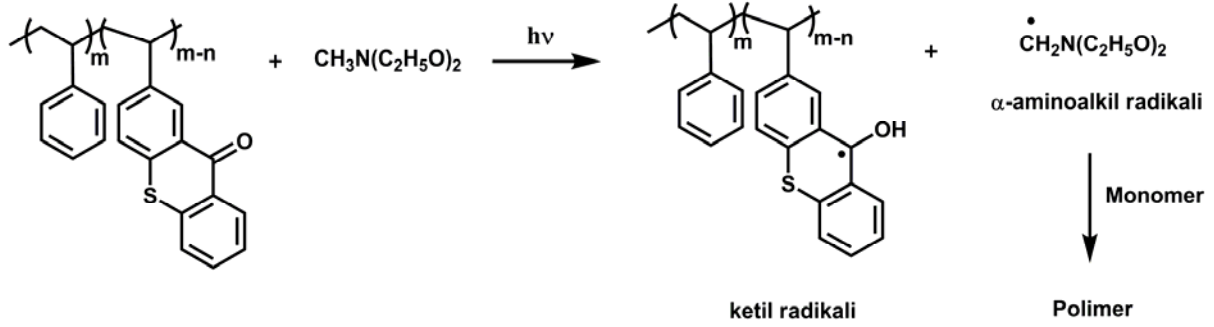
Şekil 4.4 (■): (PSt-TX) (% 0,1): *N*-metildietanolamin (MDEA) (% 1): trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) (% 98,9). (▲): (PSt-TX) (% 1): *N*-metildietanolamin (MDEA) (% 10): trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) (% 89).

Zamana bağlı FT-IR grafikleri incelendiğinde polimerizasyonda 2 farklı hız karakteri görülmektedir. Polimerizasyonun ilk birkaç saniyesinde çok hızlı dönüşüm değerlerinin gözlemlendiği “Hızlı Evre” de, TMPTA monomeri % 0,1’ lik PSt-TX varlığında % 1’ lik PSt-TX sistemine göre daha yüksek dönüşüm verdiği gözlemlendi. Hızlı Evre’nin bitip polimerizasyonun yavaşladığı ikinci evrede % 0,1’ lik PSt-TX içeren formülasyonun dönüşümü 300 saniye sonunda % 68’ e ulaşırken, % 1’ lik PSt-TX formülasyonun polimerizasyon dönüşümü % 40’ ları geçmemektedir. Bunun sebebi; yüksek konsantrasyondaki fotobaşlatıcının ışık absorpsiyonu sonrasında oluşan radikal konsantrasyonunun artması sonucunda polimerizasyon hızının artması ve filtre etkisidir.

4.1.5 PSt-TX’ in Fotobaşlatma Mekanizması ve Sonuçların Değerlendirilmesi

Önceden elde edilmiş deney sonuçlarıyla birlikte (Temel vd., 2006) elde edilen yeni verilere göre sentezlenen PSt-TX polimerik fotobaşlatıcısı II. tip bir başlatıcı olup, MDEA gibi bir yardımcı başlatıcı olmaksızın akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonunda başlatıcı görevi görmemektedir. II. Tip bir fotobaşlatıcı olan tiyokzantonun yardımcı başlatıcı olmaksızın fotopolimerizasyonda başlatıcı görevi görmediği bilinmektedir. Tiyokzanton içeren polistiren polimerik fotobaşlatıcısı da benzer davranış sergilemektedir. Tersiyer bir

alkil amin olan *N*-metildietanolamin ilavesi olmadan PSt-TX başlatma etkinliği göstermemiştir. Formülasyonlara ilave edilen MDEA, oksijenin olumsuz etkisini gidererek ve sinerjist davranışı göstererek polimerizasyonda başlatıcı radikal olan α -amino alkol radikalinin oluşumuna yol açarak, monomerin polimere dönüşüm verimini arttırdığı görüldü. Mekanizma şekil 4.5’ te verildi.



Şekil 4.5 PSt-TX’ in MDEA varlığındaki fotobaşlatma mekanizması.

4.2 II. Tip Suda Çözünen Polimerik Fotobaşlatıcı Sentezi; Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Suda çözünen fotobaşlatıcıların sentezi ve uygulamalardaki kullanımına yönelik talepler her geçen gün artmaktadır. Bu çalışmada polimerik bir fotobaşlatıcı olan PSt-TX' in sülfolanması sonucunda elde edilen PST-TX-WS polimerik fotobaşlatıcısının, suda çözünebilme yeteneğinden yararlanılarak, akrilamidin sulu çözeltisinin fotopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Suda çözünen PSt-TX-WS' nin absorpsiyon, floresans ve fosforesans özellikleri incelendi.

4.2.1 Düşük Molekül Ağırlığına Sahip Monodispers Polistiren Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-Br)

Bölüm 4.1.1' de sentezi verilen PSt-Br ile benzer şekilde sentezlendi ve karakterize edildi.

Verim: % 20. $M_n(\text{GPC})=2050 \text{ g mol}^{-1}$, PDI=1,08.

4.2.2 Suda Çözünebilen II. Tip Polimerik Fotobaşlatıcının Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-TX-WS)

Tiyosalisilik asit 0,15 g (1 mmol) 100 mL' lik balona konduktan sonra içersine 5 mL konsantre sülfürik asit yavaş yavaş eklenerek karıştırıldı. Homojen çözelti gözlemlendikten sonra PSt-Br 0,2 g (0,1 mmol), asit karışımına eklendi. Reaksiyon 80 °C' de 3 saat sabit tutulduktan sonra, karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar beklenildi ve dietileter içerisinde çöktürüldükten sonra süzüldü. Elde edilen polimer vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 4.6).

$M_n(\text{GPC})=4500 \text{ g mol}^{-1}$.

FT-IR (KBr): 3430 (OH), 2928 (C-H: alifatik), 1636 (C=O: keton), 1180 (SO₃) cm⁻¹.

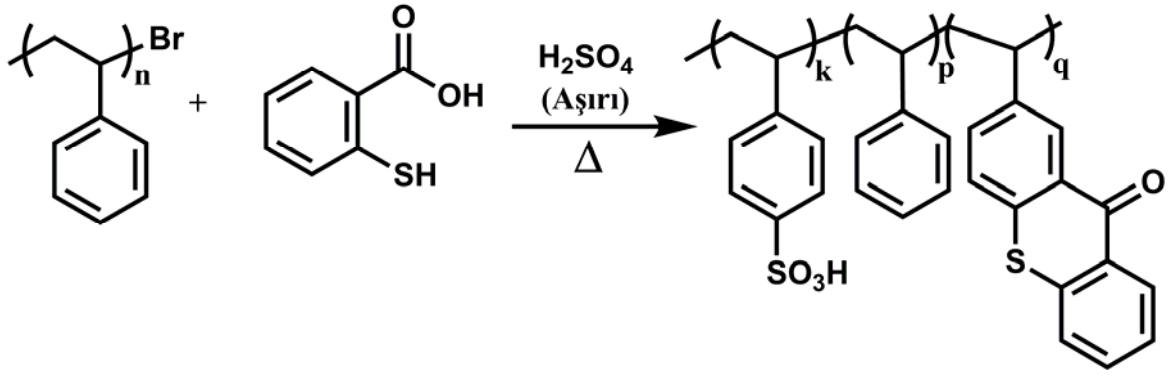
UV (H₂O): $\epsilon_{396}=9600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

0,01 N NaOH' in sulu çözeltisi 10 mg PSt-TX-WS polimerik fotobaşlatıcının 30 mL sulu çözeltisi ile titre edilerek sülfonasyon derecesi % mol olarak hesaplandı.

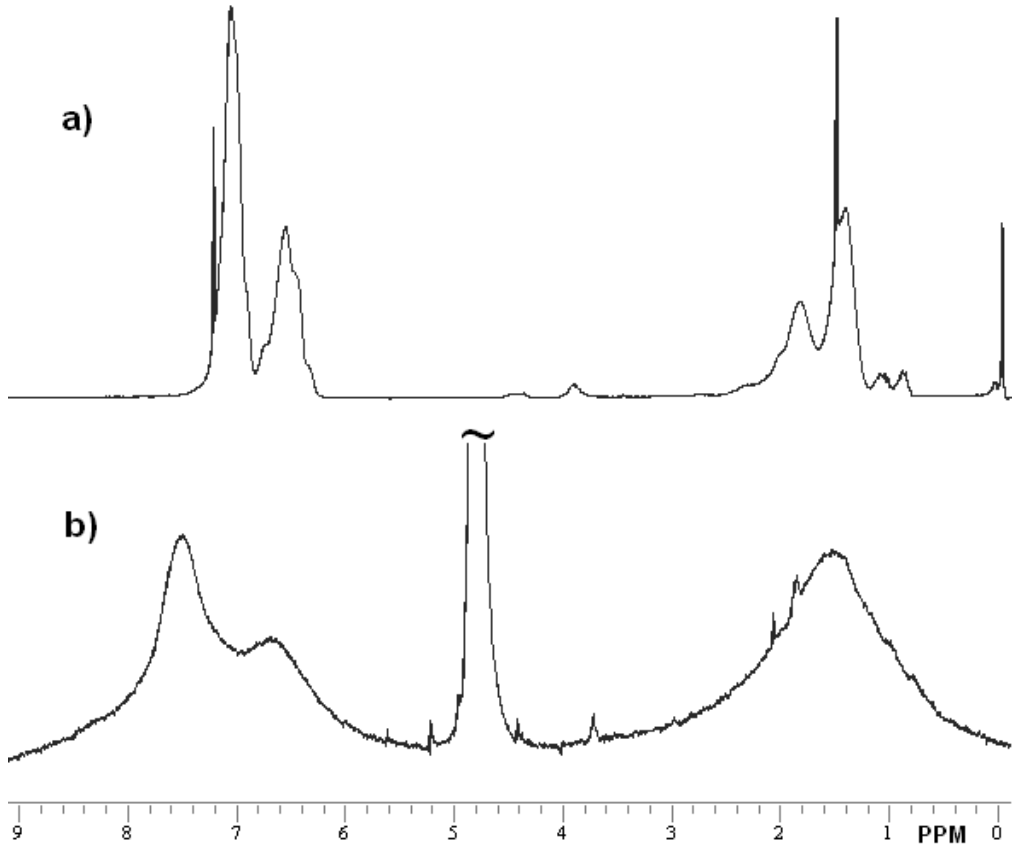
Sülfonasyon Derecesi (Titrasyon): % 38 mol

Izopropil Tiyokzanton' un etanol içersindeki molar absorptivite katsayısı hesaplanarak, aynı çözücüdeki belli miktardaki PSt-TX-WS başlatıcısının UV absorpsiyon değerinden polimerdeki TX miktarları hesaplandı.

TX bağlanma miktarı (UV): 20 / 10 (Stiren / TX).



Şekil 4.6 II. tip suda çözünen polimerik fotobaşlatıcı olarak PSt-TX-WS' nin sentezi.

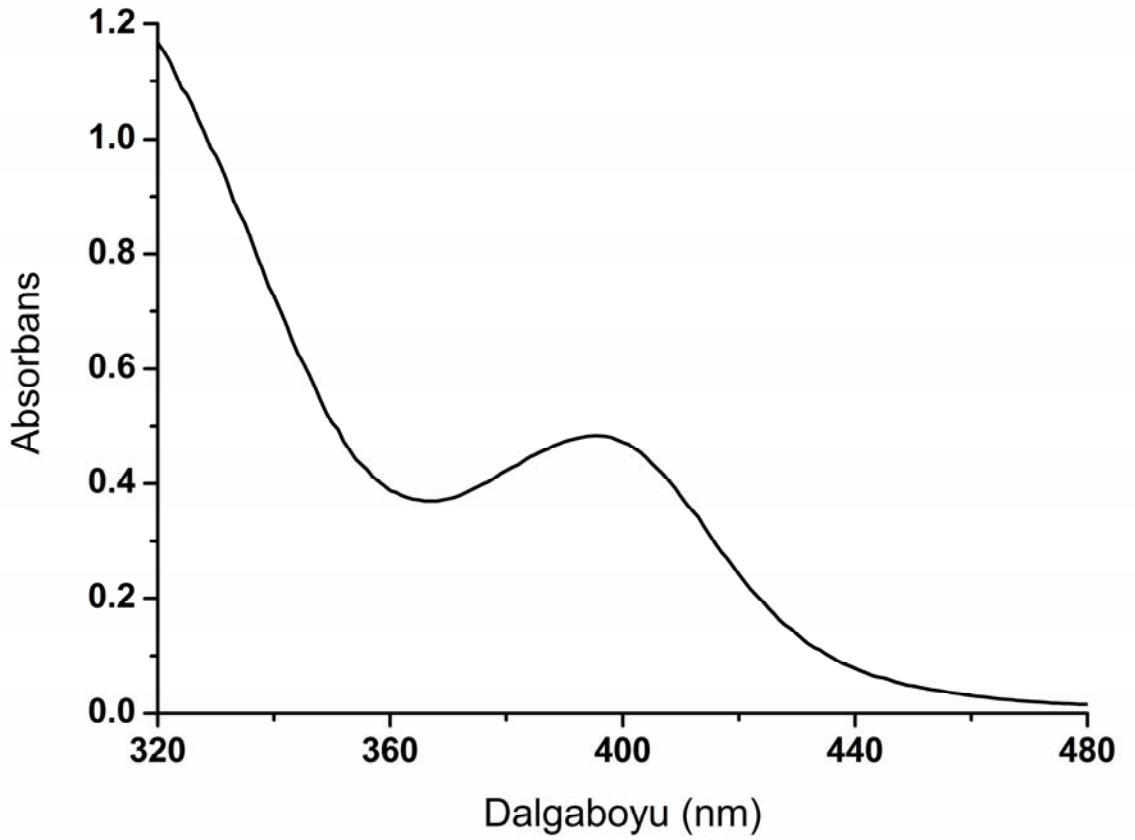


Şekil 4.7 PSt-Br' nin CDCl_3 ' da kaydedilmiş ^1H NMR spekturumu a), PSt-TX-WS' nin D_2O ' da kaydedilmiş ^1H NMR spekturumu b).

4.2.3 PSt-TX-WS Polimerik Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.2.3.1 PSt-TX-WS' nin Absorpsiyon Özellikleri

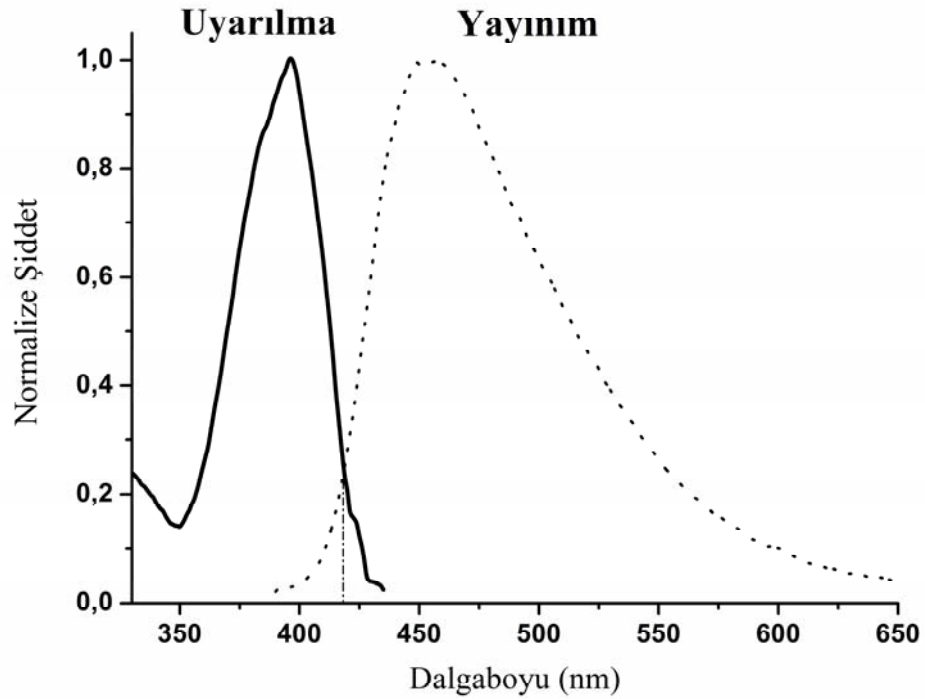
PSt-TX-WS' nin sudaki 5×10^{-5} M konsantrasyondaki absorpsiyon spektrumu alındı (Şekil 4.8). PSt-TX-WS' nin, çözücüde çözünen tiyokzanton türevlerine benzer bir absorpsiyon spektrumuna sahip olduğu görüldü. 396 nm' de maksimum pike sahip olan PSt-TX-WS' nin molar absorptivite katsayısı $\epsilon_{396} = 9600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak hesaplandı.



Şekil 4.8 PSt-TX-WS [5×10^{-5} M]' nin su içindeki absorpsiyon spekturumu.

4.2.3.2 PSt-TX-WS' nin Floresans Özelliğinin İncelenmesi

PSt-TX-WS' in 5×10^{-5} M su içindeki floresans ölçümleri, uyarma dalga boyu 380 nm seçilerek gerçekleştirildi. Floresans yayılım spektrumunun absorpsiyon spektrumuna benzer olduğu görüldü. Uyarılmış singlet hal enerjisi, ayna görüntüsüne sahip uyarma ve yayılım spektrumlarının kesişim noktalarına karşı gelen dalga boyu dikkate alınarak hesaplandı. PSt-TX-WS için 400 nm' de $E_{\text{singlet}} = 286 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplandı. 9,10-Difenil antrasen ($\phi_f = 0,95$) standart olarak seçildi ve PSt-TX makrofotobaşlatıcısının floresans kuvantum verimi eşitlik 4.1' e göre hesaplandı. PSt-TX-WS' in su içindeki kuvantum verimi $\phi_f = 0,021$ olarak hesaplandı.

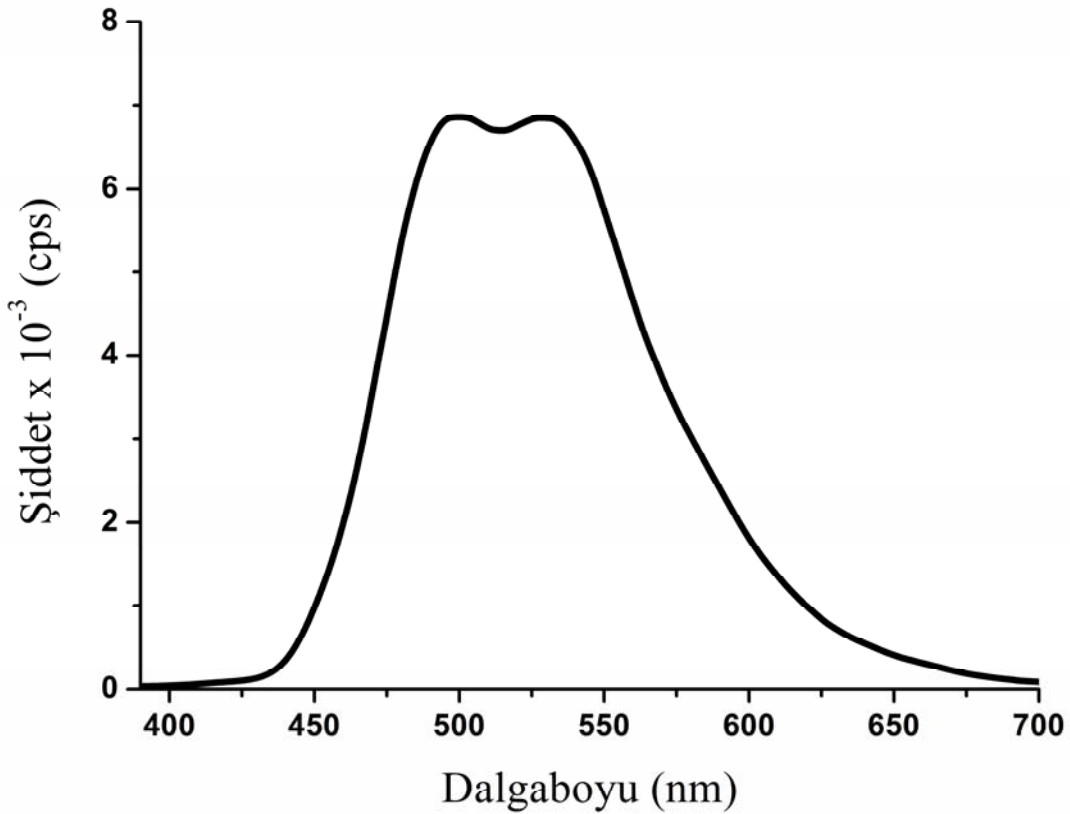


Şekil 4.9 PSt-TX-WS [$3,8 \times 10^{-5}$ M]' nin sudaki floresans spekturumu ($\lambda_{\text{uyarılma}} = 380 \text{ nm}$).

4.2.3.3 PSt-TX-WS' nin Fosforesans Özelliğinin İncelenmesi

PST-TX-WS' nin triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi. PSt-TX-WS ($1,25 \times 10^{-4}$)' in etanoldeki çözeltisinin fosforesans ölçümleri 77 K' de gerçekleştirildi (Şekil 4.10). Fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikinin ($\lambda_{\text{maks}} = 500 \text{ nm}$) triplet enerjisi $E_T = 239,25 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplandı. PSt-TX-WS' in fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 95 ms olarak hesaplandı. En düşük triplet

hali $n \rightarrow \pi^*$ yapısında olan ketonların fosforesans spektrumları $C=O$ titreşiminin titreşimsel devamlılığından dolayı düzenlidir ve $\pi \rightarrow \pi^*$ tripletinde çoğunlukla düzensizdirler. İlave olarak $n \rightarrow \pi^*$ tripletlerinin fosforesans ömürleri, $\pi \rightarrow \pi^*$ triplet ömürleriyle kıyaslandığında oldukça kısadır. PSt-TX-WS' nin geniş ve düzensiz fosforesans spektrumu ve 77 K' de elde edilen uzun (95 ms) fosforesans ömrü, bu başlatıcının en düşük triplet halinin $\pi \rightarrow \pi^*$ yapısında olduğunu göstermektedir. Tiyokzantonun da en düşük triplet halinin $\pi \rightarrow \pi^*$ yapısında olduğu literatürden bilinmektedir (Dalton vd., 1974).



Şekil 4.10 PSt-TX-WS [$1,25 \times 10^{-4}$ M]' nin etanolde 77 K' deki fosforesans spektrumu.

4.2.4 PSt-TX-WS' nin MDEA ile Söndürülmesinin Floresans Spektrometrisinde İncelenmesi

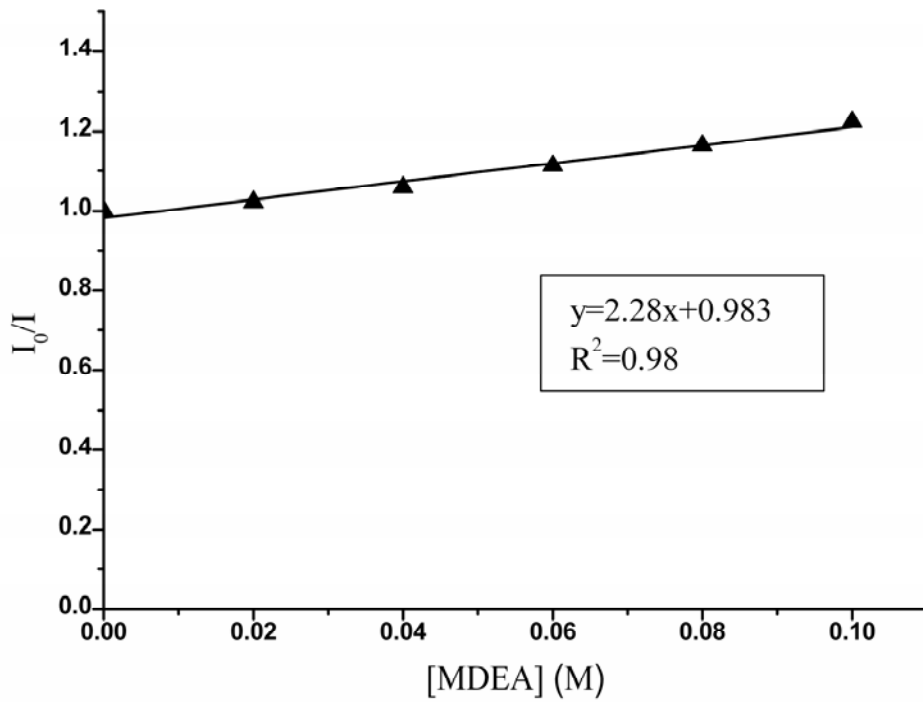
Uyarılmış hal süresince oluşan bir seri işlem floresans şiddetinde azalmaya yol açabilir. Bunlar, çarpışmayla sönmelenme, enerji transferi ve yük transfer reaksiyonlarıdır. Bu azalma temel halde kompleks oluşumundan da kaynaklanabilir.

Floresans sönmelenmesi genellikle iki önemli mekanizma ile oluşur. Bunlar çarpışmayla

(dinamik) ve kompleks oluşumuyla (statik) meydana gelir. Çarpışmayla sönümlenme (dinamik) uyarılmış floroforun bir atom veya molekülle teması sonucunda oluşur, temel hale ışımasız geçişi sağlar ve çarpışmayla sönümlenmenin en basit hali Stern-Volmer eşitliği ile verilir.

$$F_0 / F = 1 + K_{SV} [Q] \quad (4.3)$$

Suda çözünen polimerik başlatıcı PSt-TX-WS' nin $[1,95 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}]$ sudaki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda MDEA ilave edilerek, polimerik başlatıcının floresans yayılım şiddetindeki değişim sönümleyicinin değişen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi ve Şekil 4.11' de verildi. Sönümleyici olarak kullanılan MDEA konsantrasyonunun artmasıyla polimerik başlatıcının floresans şiddetinde azalma görüldü ve en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi. Lineer regresyon sabiti 0,98 olarak bulundu ve sönümlendirici konsantrasyonu ve I_0/I arasındaki yüksek lineer korelasyon, Stern-Volmer eşitliği ile uyum göstermektedir ($K_{sv} = 2,28$).



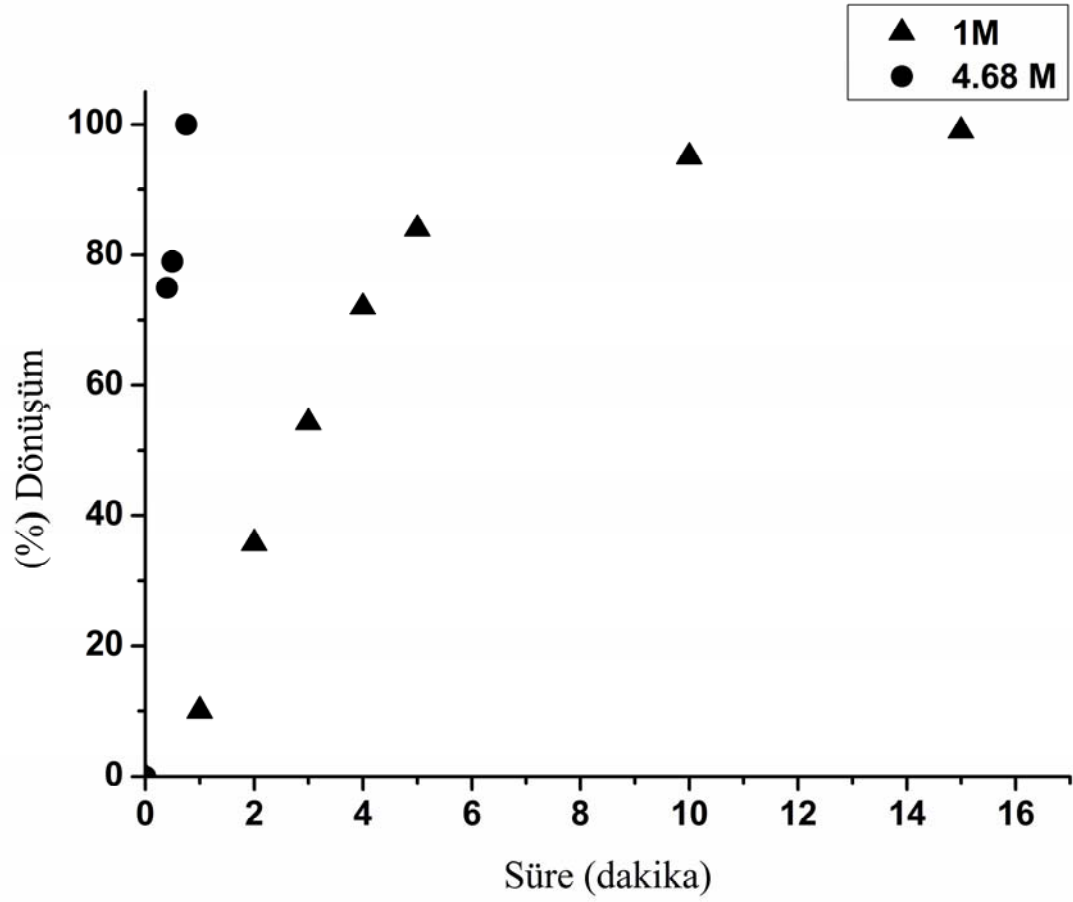
Şekil 4.11 PSt-TX-WS $[1,95 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}]$ ' nin değişik konsantrasyonlarda MDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi.

4.2.5 PSt-TX-WS' nin Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyon Sonuçları

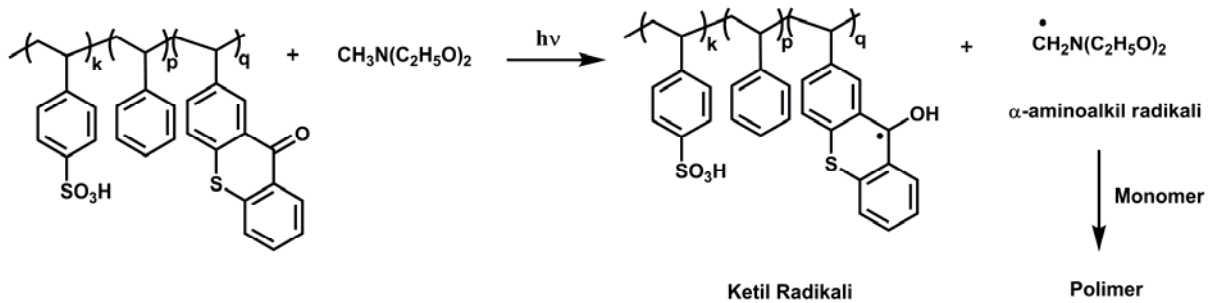
Suda çözünen PSt-TX-WS polimerik başlatıcısının akrilamidin fotopolimerizasyonundaki etkinliği iki farklı monomer konsantrasyonu için incelendi. Akrilamidin 1 ve 4,68 M' lık sulu

çözeltilerinde sabit konsantrasyondaki PSt-TX-WS [$2,2 \times 10^{-4}$ M] ve MDEA [5×10^{-2} M] ilavesiyle orta basınçlı civa lambası içeren fotoreaktörde hava ortamında aydınlatıldı. Akrilamid monomerinin polimere dönüşüm yüzdesi zamana bağlı olarak grafiğe geçirildi. Monomerin polimere dönüşüm yüzdesi gravimetrik olarak hesaplandı (Şekil 4.12).

Akrilamid konsantrasyonunun 1 M'dan 4,68 M' a artırılmasıyla polimerizasyonun 1 dakika gibi kısa bir sürede tamamlandığı ve monomerin % 100 polimere dönüştüğü görülmektedir. Monomer konsantrasyonu 1 M' a düşürüldüğünde, ilk 5 dakikada % 80' lik dönüşüm yüzdesi elde edilirken % 100 dönüşüm yüzdesine 16 dakikalık aydınlatma süresi sonunda ulaşılmaktadır. Başlatıcının MDEA ilavesi olmaksızın akrilamidin polimerizasyonunu başlatmadığı saptanmıştır. Bu da bize PSt-TX-WS' nin II. tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizmasına benzer bir davranış gösterdiğini ispatlamaktadır. Akrilamidin PSt-TX-WS beraberindeki sulu çözeltisinin fotobaşlatılmış polimerizasyonunda suda çözünen polimerik PSt-TX-WS fotobaşlatıcısına yardımcı olarak formülasyona ilave edilen MDEA'dan proton abstraksiyonu sonucunda oluşan α -aminoalkil radikalinin başlatan parçacık olarak davrandığı gösterilmektedir (Şekil 4.13). Oluşan ketil radikallerinin polimerizasyonda başlatma etkinliğine sahip olmadığı bilinmektedir (Temel vd., 2009).



Şekil 4.12 Akrilamid monomerinin 1 M ve 4,68 M'lık sulu çözeltilerinin PSt-TX-WS [$2,2 \times 10^{-7}$ M] ve MDEA [5×10^{-2} M] varlığındaki fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun zamana bağlı dönüşüm grafiği.



Şekil 4.13 PSt-TX-WS' nin sulu ortamda MDEA varlığındaki fotobaşlatma mekanizması.

4.3 Tiyokzanton İçeren Polistiren Polimerik Fotobaşlatıcısının β -Siklodekstrin (β -CD) ile Kompleks Oluşumu ve Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Suda çözünen fotobaşlatıcıların sentezi ve uygulamalardaki kullanımına yönelik talepler her geçen gün artmaktadır. Bu çalışmada polimerik bir fotobaşlatıcı olan PSt-TX' in siklodekstrin kompleks kimyası kullanılarak suda çözünebilme yeteneğinden yararlanılmış ve akrilamidin sulu çözeltisinin fotopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Suda çözünen PSt-TX / β -CD kompleksinin floresans özellikleri incelendi.

4.3.1 Düşük Molekül Ağırlığına Sahip Monodispers Polistiren Sentezi (PSt-Br):

Bölüm 4.1.1' de sentezi verilen PSt-Br ile benzer şekilde sentezlendi, reaksiyon süresi 21 dakika olarak ayarlandı.

Verim: % 22. $M_n(\text{GPC}) = 2500 \text{ g mol}^{-1}$, PDI= 1,10.

4.3.2 II. Tip Polimerik Fotobaşlatıcının Sentezi ve Karakterizasyonu (PSt-TX)

Tiyosalisilik asit 0,122 g (0,79 mmol) 100 mL' lik balona konduktan sonra içersine 0,5 mL konsantre sülfürik asit yavaş yavaş eklenerek karıştırıldı. PSt-Br 0,2 g (0,08 mmol), 10 mL dikloroetan içersinde çözüldükten sonra balondaki asit karışımına eklendi. Reaksiyon 70 °C' de 3 saat sabit tutulduktan sonra karışım oda sıcaklığına getirildi. Karışım soğuk metanol içersinde çöktürüldükten sonra süzüldü. Elde edilen polimer vakum etüvünde kurutuldu.

$M_n(\text{Elemental Analiz}) = 3855 \text{ g mol}^{-1}$.

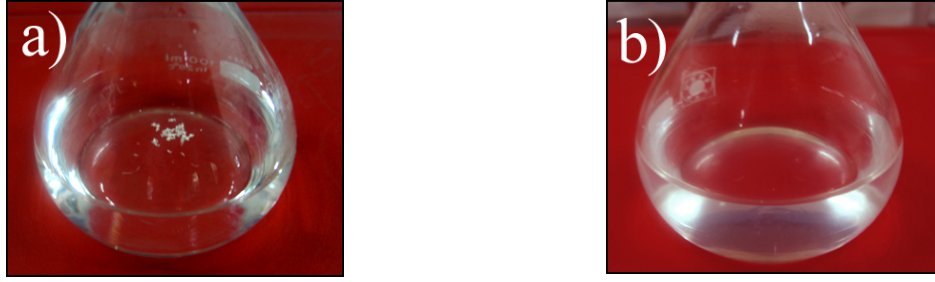
Elemental Analiz: Teorik: C, 82,87; H, 5,91; S, 7,49. Hesaplanan: C, 82,07; H, 5,90; S, 7,31.

FT-IR: ν Aromatik (C-H: 3020), alifatik (C-H: 2982), (C=O: 1683), (C=C: 1594) cm^{-1} .

TX bağlanma miktarı (Elemental Analiz): 25 / 10 (Stiren / TX)

4.3.3 PSt-TX / β -CD Kompleks Oluşumu

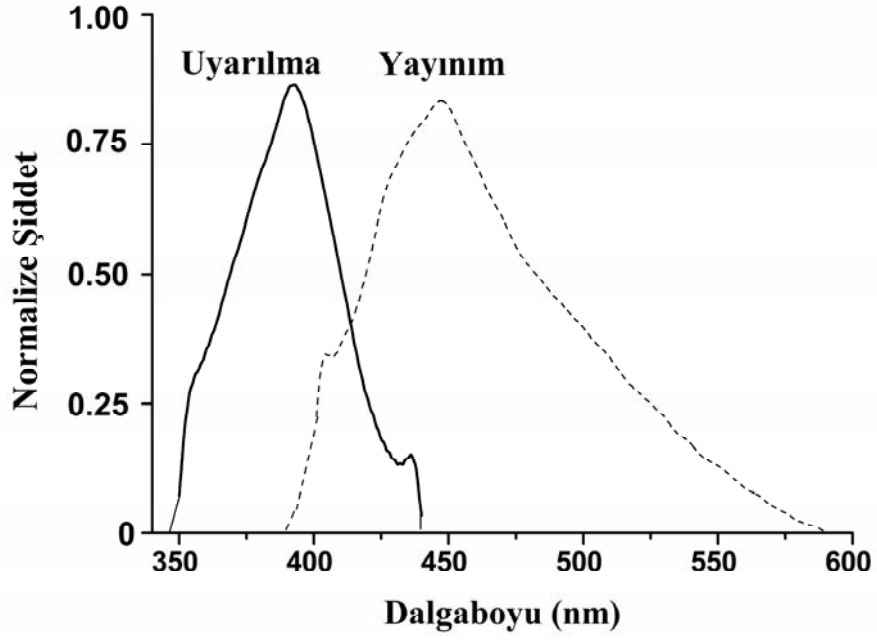
0,5 g (5,0 mmol) β -CD, 100 mL saf suyun içersinde hazırlanmış olan 1 M AAm çözeltisinde oda sıcaklığında çözüldü ve 0,5 mg (0,13 mmol) PSt-TX bu çözeltiye eklenerek toplam çözelti 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutuldu. Şeffaf çözelti oluşumuyla birlikte kompleks oluşumunun tamamlandığı düşünüldükten sonra kompleksin karakterizasyonu gerçekleştirildi (Şekil 4.14).



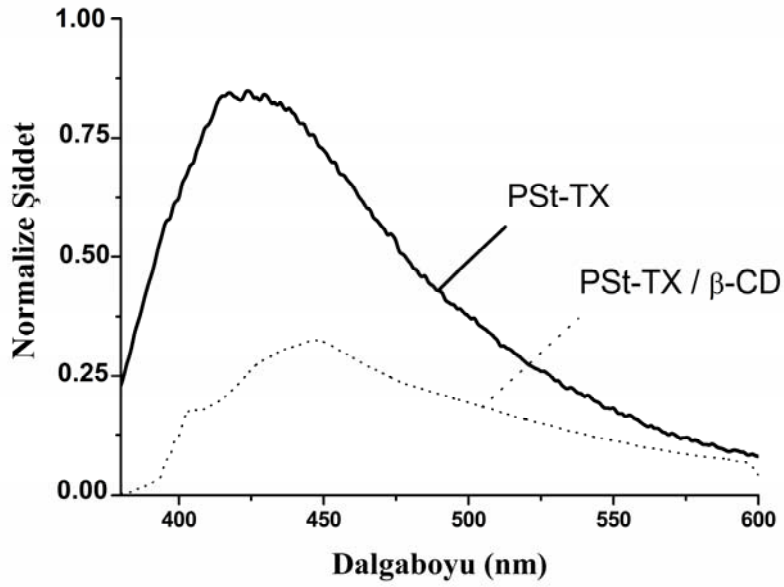
Şekil 4.14 Su içerisindeki PSt-TX polimerik fotobaşlatıcısı a), Su içerisindeki PSt-TX / β -CD kompleksi

4.3.4 PSt-TX / β -CD Kompleksinin Floresans Özellikleri

Floresans spektroskopisi ile elde edilen ölçümler bize kompleksin fotofiziksel özellikleri hakkında bilgi vermenin yanı sıra kompleksin oluşumunu da ispatlamaktadır. Çözücüde çözünen bir polimerik fotobaşlatıcı olan PSt-TX'in 365 nm' de uyarılmasıyla elde edilen floresans yayılım piki ile β -CD ile kompleks oluşturması sonucunda suda çözünür hale gelen PSt-TX / β -CD kompleksinin suda 365 nm' de uyarılması ile elde edilen floresans yayılım piki şekil 4.15' te verildi. Kromofor gruba sahip olmayan β -CD' nin, PSt-TX ile oluşturduğu kompleksin PSt-TX' e benzer floresans yayılım pikine sahip olması PSt-TX / β -CD kompleksinin oluşumunu doğrulamaktadır. PSt-TX / β -CD kompleksinin sudaki çözeltisinin 365 nm' de uyarılmasıyla alınan floresans uyarılma-emisyon piklerinin ayna görüntüsüne sahip olduğu görüldü ve standart olarak 9,10-difenilantrasen kullanılarak hesaplanan kuvantum verimi, tiyokzantona benzer olarak $\phi = 0,021$ olarak bulundu.



Şekil 4.15 PSt-TX / β -CD' nin su içersindeki floresans spekturumu ($\lambda_{\text{uyarılma}} = 365 \text{ nm}$).



Şekil 4.16 PSt-TX (CH_2Cl_2 içinde) PSt-TX / β -CD (su içinde) floresans yayınım spektrumları ($\lambda_{\text{uyarılma}} = 365 \text{ nm}$)

4.3.5 PSt-TX / β -CD Kompleksinin Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

Çizelge 4.2’ de akrilamid monomerinin 1 M’ lık sulu çözeltisinin PSt-TX / β -CD kompleksinin farklı konsantrasyonlarında ve MDEA varlığındaki fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun monomer dönüşümleri görülmektedir. $7,8 \times 10^{-7}$ M’ dan daha düşük konsantrasyonlardaki PSt-TX / β -CD kompleksinin akrilamid monomerinin polimerizasyonunu başlatmadığı görülmektedir (Çizelge 4.2). PSt-TX / β -CD kompleksinin $1,3 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonda akrilamid monomerinin polimere dönüşüm yüzdesi 85 olarak bulundu.

Çizelge 4.2 Akrilamid monomerinin 1 M ’ lık sulu çözeltisinin PSt-TX / β -CD’ in çeşitli konsantrasyonlarda ve MDEA varlığındaki ortabasınçlı civa lambası kullanılarak gerçekleştirilmiş fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu.

Formülasyon	[PSt-TX / β -CD] (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)
1	$2,6 \times 10^{-7}$	-
2	$5,2 \times 10^{-7}$	-
3	$7,8 \times 10^{-7}$	51
4	$1,0 \times 10^{-6}$	64
5	$1,3 \times 10^{-6}$	85

[MDEA]= 5×10^{-3} M

[β -CD]= 5×10^{-3} M

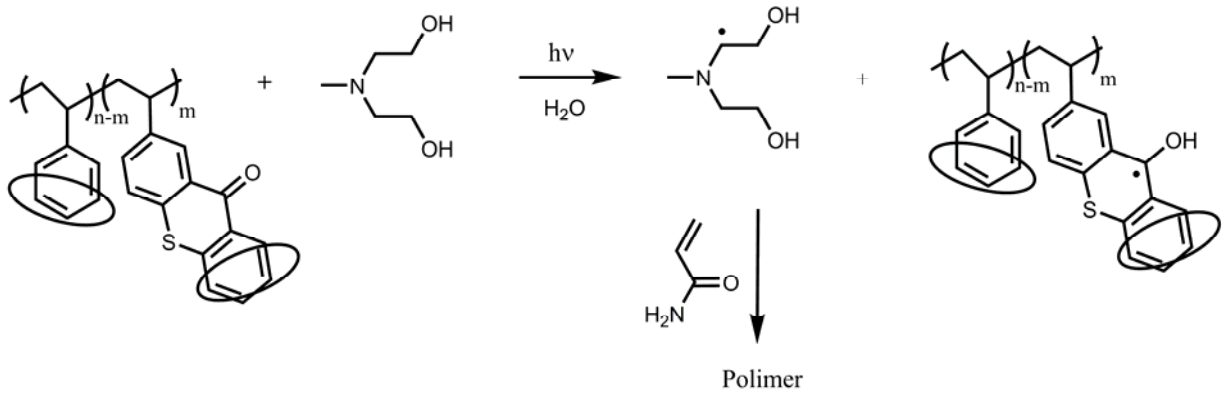
[AAm]= 1 M

Süre= 15 dakika

4.3.6 PSt-TX / β -CD Kompleksinin Fotobaşlatma Mekanizması

Bölüm 4.1.5’ de PSt-TX’in fotobaşlatma mekanizmasının II. tip fotobaşlatıcıların başlatma mekanizmasına benzer olduğu ve polimerizasyonu MDEA’ dan oluşan α -aminoalkil radikalinin başlattığı gösterilmişti. Bu çalışmada da PSt-TX / β -CD kompleksinin akrilamidin sulu çözeltisinin polimerizasyonunu MDEA ilavesi olmaksızın başlatmadığı görüldü ve başlatıcı radikalinin tersiyer alkilaminden oluşan α -aminoalkil radikali olduğu saptandı (Şekil

4.17).



Şekil 4.17 PSt-TX / β -CD' nin sulu ortamda MDEA varlığındaki fotobaşlatma mekanizması.

4.4 Benzofenon / Me- β -Siklodekstrin Kompleksinin Sentezi ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.4.1 BP / Me- β -CD Kompleksinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Benzofenon, (0,20 g, 1,1 mmol) 20 ml aseton içerisinde çözüldü. Diğer bir balonda Me- β -CD (2,82 g, 2,2 mmol) 20 mL su içerisinde çözülerek, benzofenon çözeltisine yavaş yavaş eklendi. Oluşan bulanık çözelti berrak görünümü alıncaya kadar geri soğutucu altında 50 °C’ de ısıtıldı ve karıştırıldı. Berrak olan çözelti döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve katı BP / Me- β -CD kompleksi elde edildi. BP / Me- β -CD kompleksi vakum etüvünde kurutularak karakterize edildi.

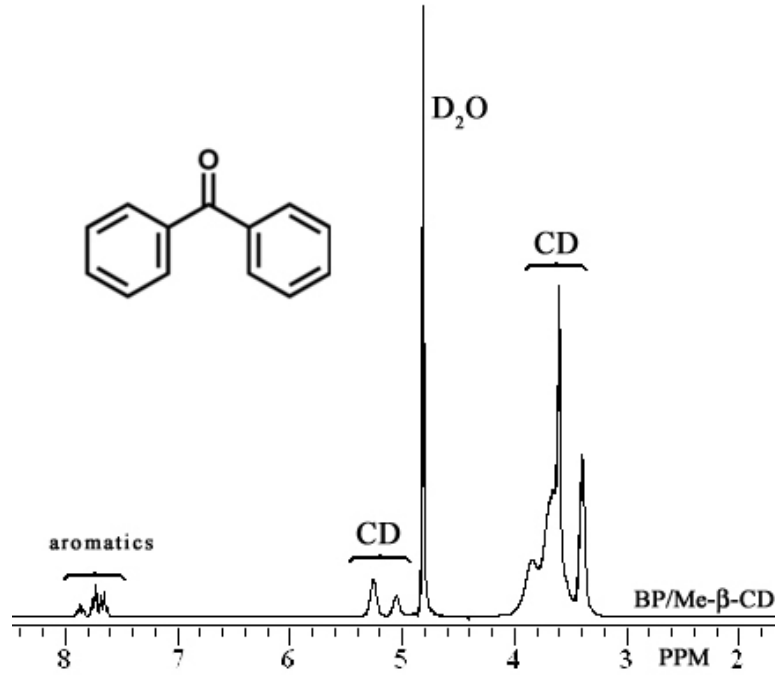
FT-IR: ν 3398 (O-H), 2924 (C-H: alifatik), 1649 (C=O: keton) cm^{-1} .

UV (su): $\epsilon_{329}=153 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.



Şekil 4.18 BP / Me- β -CD’ nin sentezi

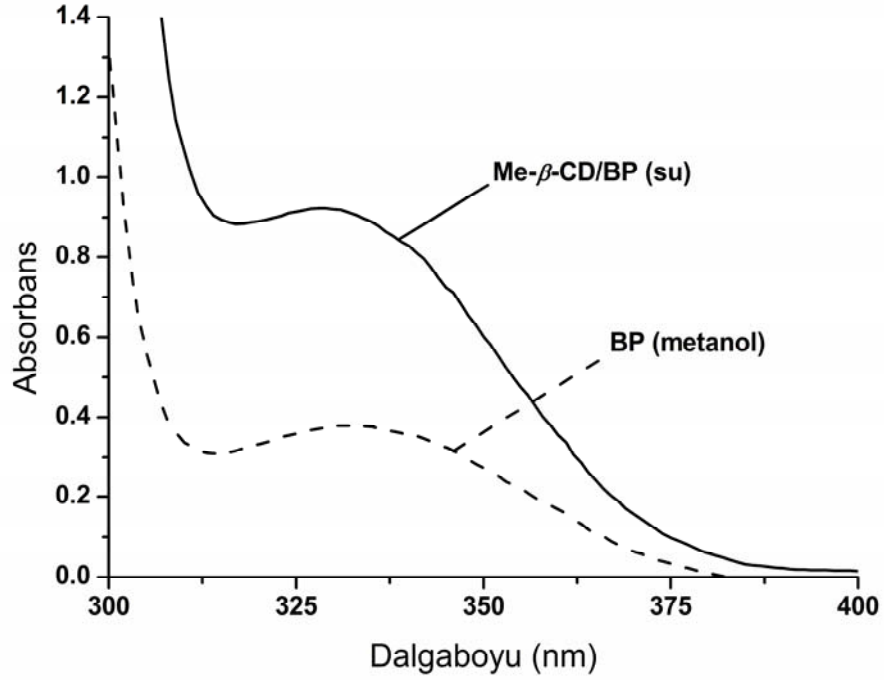
BP / Me- β -CD kompleksinin karakterizasyonu için kompleksin IR spektrumu alındı. IR spektrumunda BP’ a ait olan 1630 cm^{-1} ’ de görülen karbonil pikinin, BP / Me- β -CD kompleksinde daha yüksek frekansa, 1649 cm^{-1} ’ e kaydığı gözlemlendi. Kompleksin oluşumunu kanıtlamak amacıyla, BP / Me- β -CD kompleksinin ^1H NMR spektrumu alındı ve Şekil 4.19’ da görüldüğü gibi benzofenona ait olan iki aromatik halkanın siklodekstrin ile konuk-evsahibi şeklinde kompleks oluşturduğu görüldü. BP / Me- β -CD kompleksine ait olan karakteristik piklerin integral değerlerinin hesaplanması ile kompleksin 1:2 (BP/ Me- β -CD) oranında olduğu saptandı.



Şekil 4.19 BP/Me- β -CD kompleksinin D_2O içindeki ^1H NMR spektrumu.

4.4.2 BP / Me- β -CD Kompleksinin Absorpsiyon Özelliğinin İncelenmesi

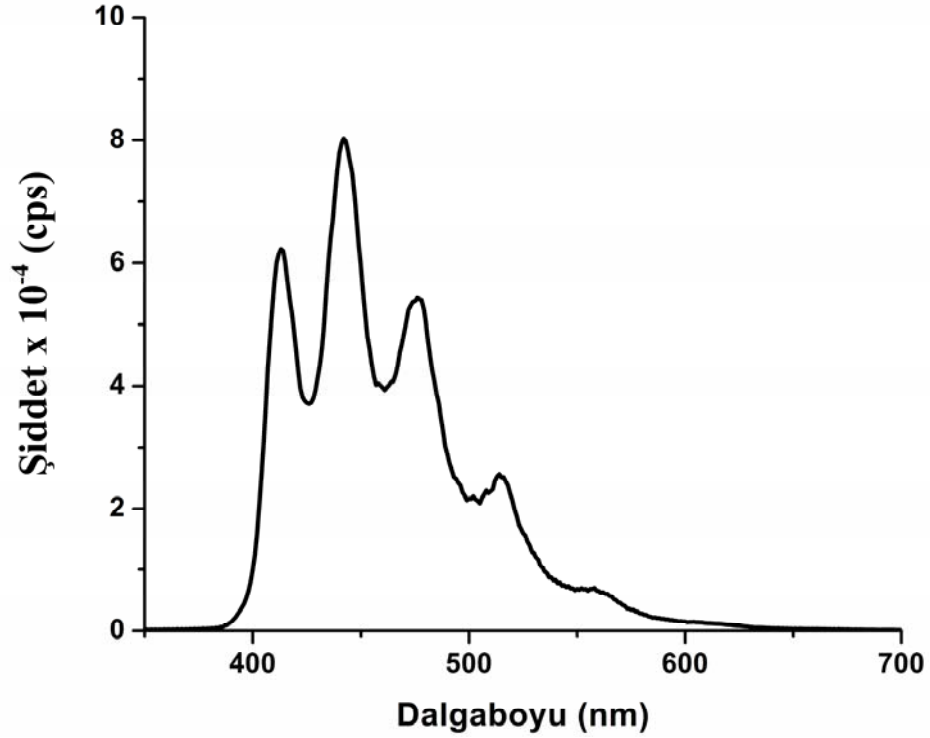
BP / Me- β -CD konuk-evsahibi kompleksinin sudaki absorpsiyon spektrumu ve suda çözünmeyen BP'un metanoldeki absorpsiyon spektrumu kıyaslandı ve Şekil 4.20' de verildi. Suda çözünmeyen BP, siklodekstrin ile yaptığı konuk-evsahibi kompleksinden dolayı suda çözünür hale gelmiştir. BP / Me- β -CD kompleksinin absorpsiyon spektrumunun BP' nin absorpsiyon spektrumuna benzer olması kompleksin oluşumunu doğrulamaktadır. BP / Me- β -CD kompleksinin 329 nm' de maksimum absorbansa sahip olduğu ve molar absorptivite katsayısının $\epsilon = 153 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olduğu bulundu.



Şekil 4.20 BP/Me-β-CD [6×10^{-3} M] su içerisindeki ve BP [5×10^{-3} M] metanol içindeki absorpsiyon spektrumu.

4.4.3 BP/Me-β-CD Kompleksinin Fosforesans Özelliğinin İncelenmesi

BP / Me-β-CD konuk-evsahibi kompleksinin triplet konfigürasyonu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla BP / Me-β-CD kompleksinin etanoldeki çözeltisinin 77 K' de fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi. Fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikinin (413 nm) triplet enerjisi 289,6 kJ/mol olarak hesaplandı (Şekil 4.21).

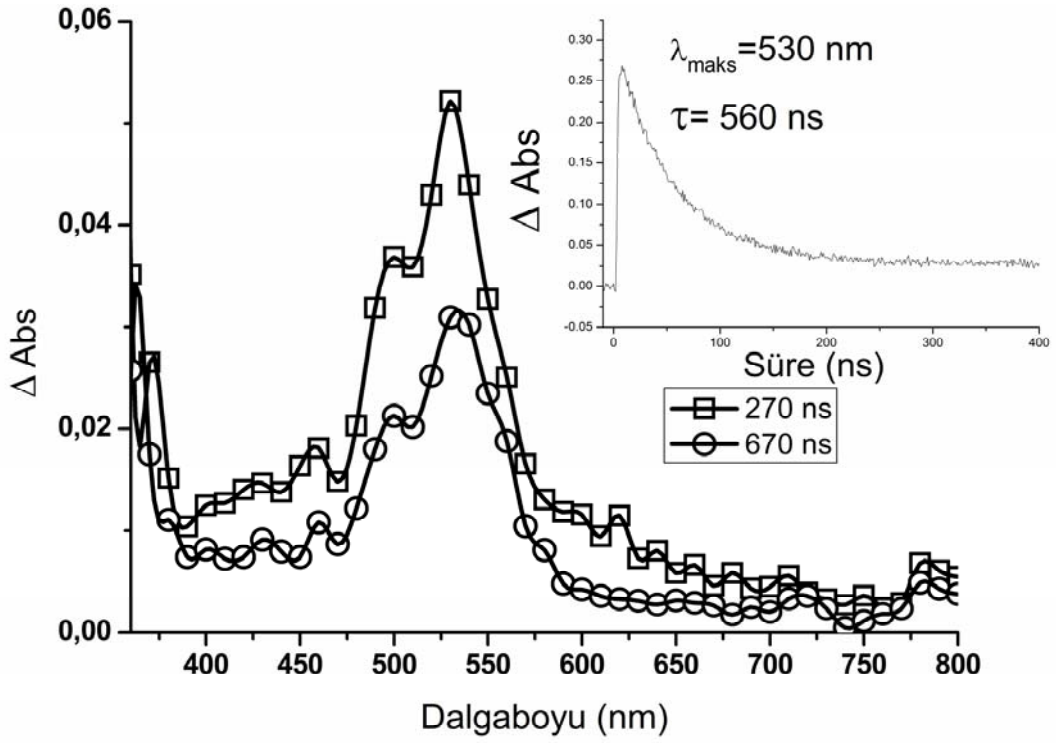


Şekil 4.21 BP/Me- β -CD' in etanol içindeki fosforesans spekturumu (77 K).

4.4.4 BP/Me- β -CD Kompleksinin Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri

Flaş fotoliz, fotokimyasal reaksiyonlarda kullanılan hızlı reaksiyon tekniğidir. Lazer flaş fotoliz uyarılmış hallerin ve kısa ömürlü ara ürünlerin mutlak reaksiyon hızlarını saptamada kullanılan önemli bir metodur.

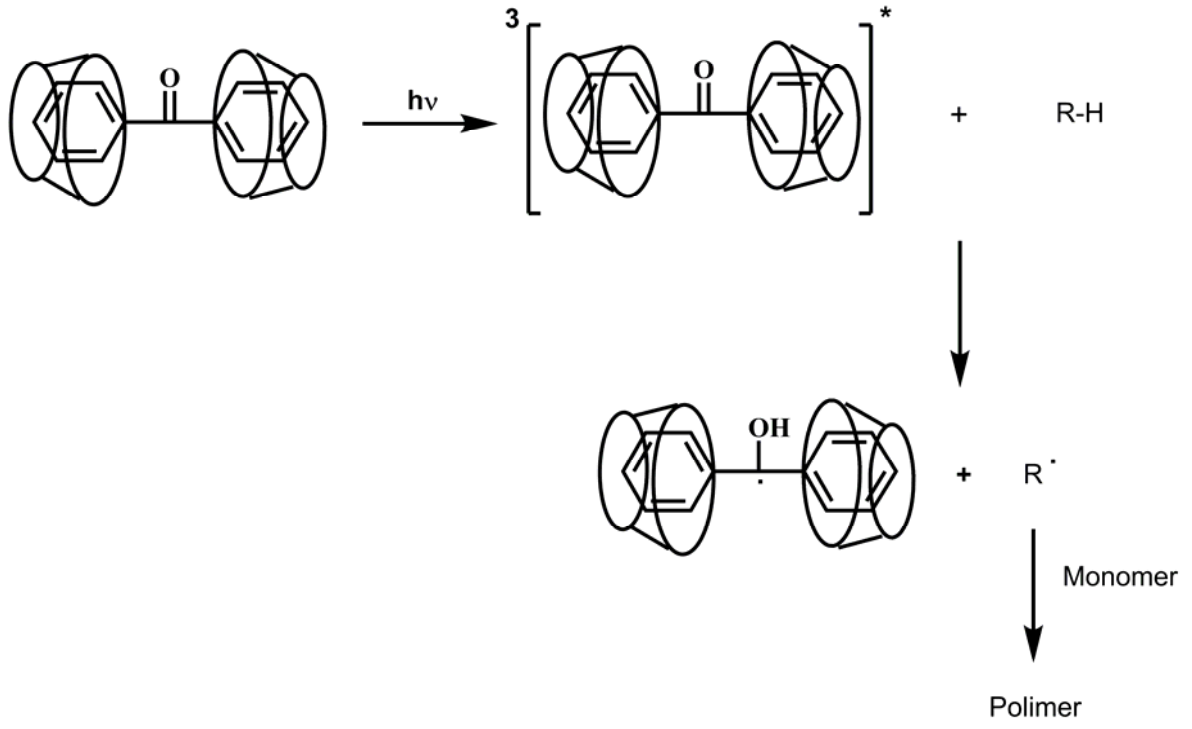
BP/Me- β -CD kompleksinin triplet özelliğinin belirlenmesi için lazer flaş fotoliz deneyleri gerçekleştirildi. Yüksek oranda seyreltilmiş BP/Me- β -CD kompleksinin sulu çözeltisinin triplet triplet spektrumu, benzofenon türevlerinin tipik özelliğini göstermektedir (Şekil 4.22). 530 nm' de benzofenonun triplet-triplet absorpsiyonu saptandı ve 530 nm' deki geçişin triplet ömrü nanosaniye mertebesinde, 560 ns olarak hesaplandı. 340 nm' de gözlenen triplet absorpsiyonunun benzofenonun ketil radikallerine ait olduğu düşünülmektedir. Her iki geçişin de oksijen tarafından sönmelenmesi bu geçişlerin bir radikal veya triplet yapısında olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.22 BP/Me- β -CD' in su içersindeki lazer flaş fotoliz spekturumu ve 530 nm' deki triplet ömrünün grafiği.

4.4.5 BP/Me- β -CD Kompleksinin Fotobaşlatma Mekanizması

BP/Me- β -CD kompleksi yardımcı başlatıcı varlığında serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilebilen monomerleri etkin şekilde başlattığı ve Şekil 4.23' deki mekanizmaya uygun olarak aktif radikaller ürettiği belirlenmiştir.



Şekil 4.23 BP/Me- β -CD' in bir yardımcı başlatıcı varlığındaki fotobaşlatma mekanizması.

4.5 İkili Kikleme Kimyası ile Tek Bileşenli Polimerik Fotobaşlatıcı (PS-BP-DMA)

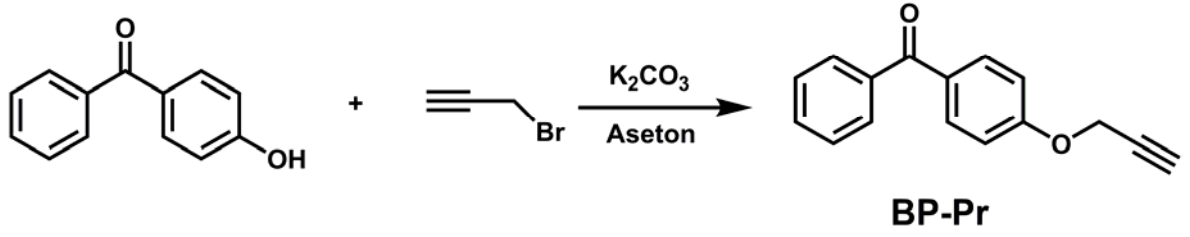
Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Klik kimyası 2001 yılında Sharpless tarafından bulundu. Hızlı ve güvenilir olarak küçük birimlerin biraraya getirilmesiyle özel olarak tasarlanan maddelerin sentezine olanak tanır (Molengraft, 2005). Esas olarak Huisgen 1,3-dipolar azid-alkin, [3+2], veya Diels-Alder siklokatılmaları, [4+2], ile örneklendirilen klik tipindeki reaksiyonlar yüksek verim, fonksiyonel grup toleransı ve seçicilik gibi önemli özelliklerinden dolayı tercih edilmektedirler. Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu, bir alkil ve bir organik azid arasında gerçekleşir ve 1,2,3-triazol halkası meydana gelir. Reaksiyon, Cu^I ile katalizlenirse ılımlı koşullarda gerçekleştirilebilir. Klik reaksiyonları farklı kompozisyon ve topolojiye sahip polimerlerin sentezinde yoğun olarak kullanılır. Lineer polimerlerden (telekelik, makromonomer ve blok kopolimerler) lineer olmayan polimerlere kadar (aşı, yıldız, çok kollu yıldız, H-tipi dendrimer, makrosiklik polimer, kendi kendine kurlaşan polimerler ve ağ sistemleri) uygulamaları görülmektedir.

Bu çalışmada, benzofenon bazlı PS-BP-DMA polimerik fotobaşlatıcısı ikili kikleme kimyası kullanılarak tek bileşenli polimerik başlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi. PS-BP-DMA polimerik başlatıcısının beyazlaşması ve lazer flaş fotoliz ölçümleri gerçekleştirildi. Tek ve çok fonksiyonlu akrilatlarda fotobaşlatma etkinliği incelendi.

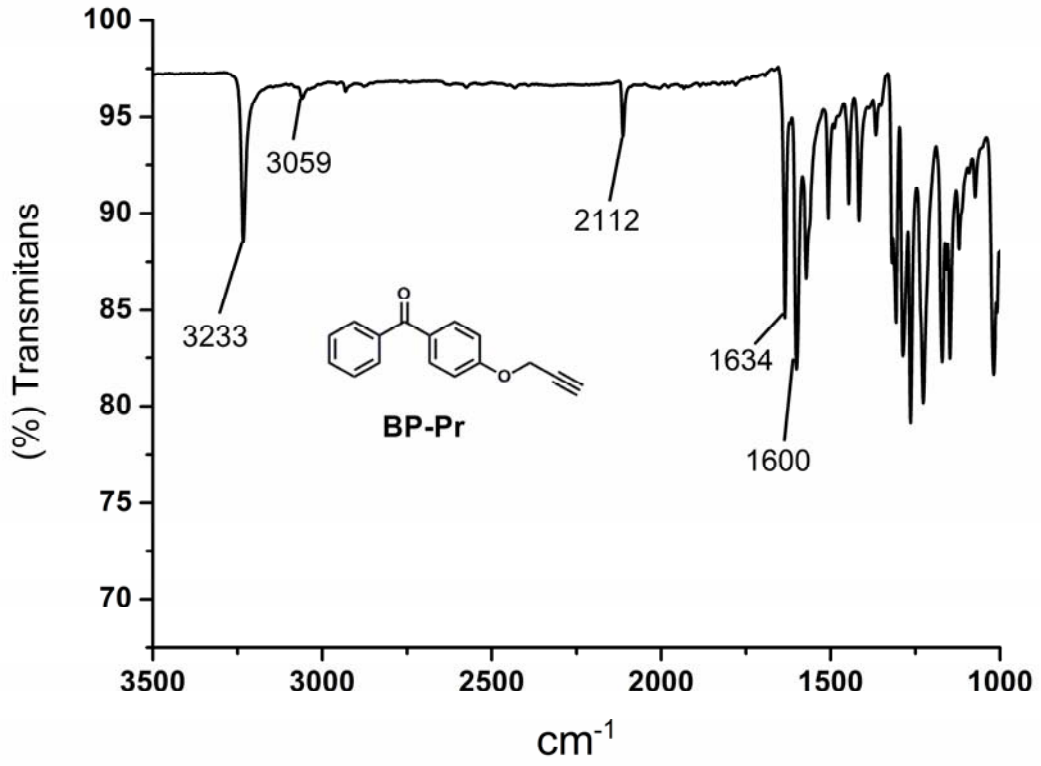
4.5.1 Propargil Benzofenon' un (BP-Pr) Sentezi ve Karakterizasyonu

4-hidroksibenzofenon (1 g, 5 mmol) ve susuz potasyum karbonat (1,38 g, 10 mmol) 30 mL aseton içersinde 2 boyunlu balon içinde 6 saat boyunca karıştırıldı ve daha sonra propargil bromür (0,9 g, 75 mmol) bu karışıma eklenerek 24 saat boyunca geri soğutucu altında reflüks edildi. 24 saat sonunda çözünmemiş potasyum karbonat süzülerek ayrıldı ve aseton döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Kalan katı madde diklorometanda çözündükten sonra suyla 3 kez ekstraksiyon yapıldı. Na₂SO₄ ile kurutulan organik faz, döner buharlaştırıcıdan uçuruldu. Elde edilen katı madde hekzandan kristallendirildi. Verim: % 85.

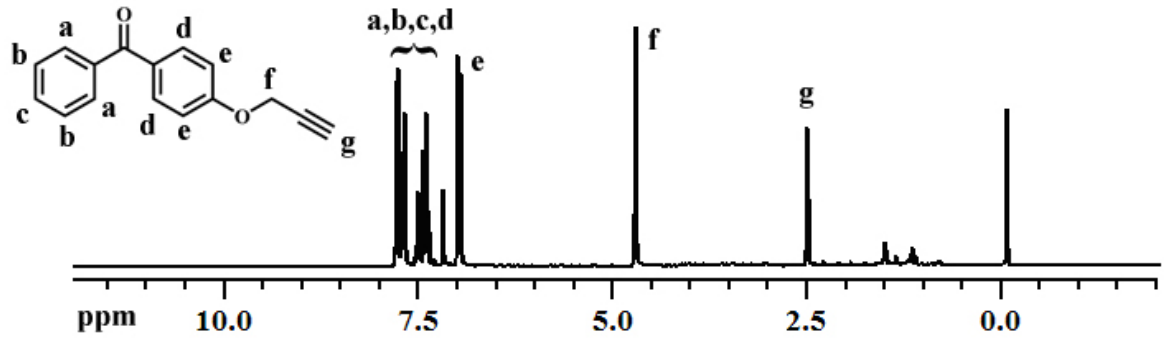


Şekil 4.24 BP-Pr' nin sentezi.

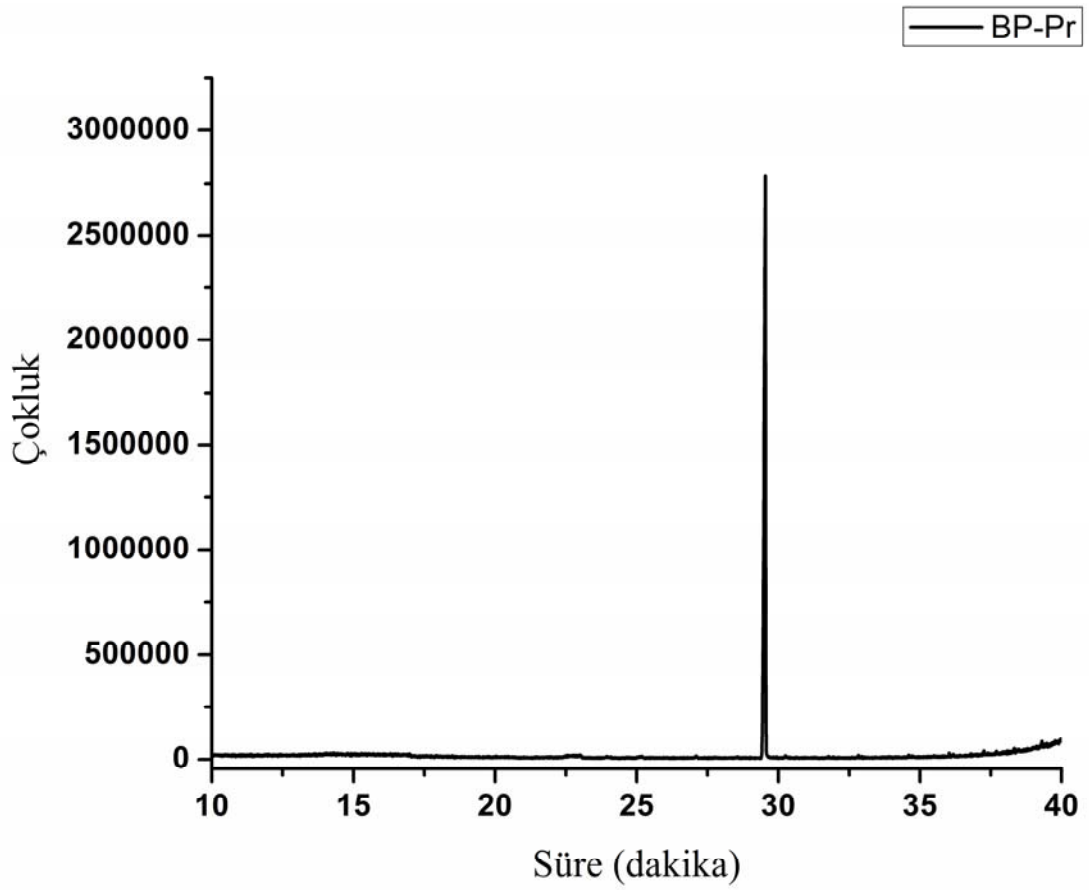
BP-Pr'in karakterizasyonuna ait IR, ^1H NMR, GC ve GC-MS spektrumları Şekil 4.25 - 4.28' de verildi.



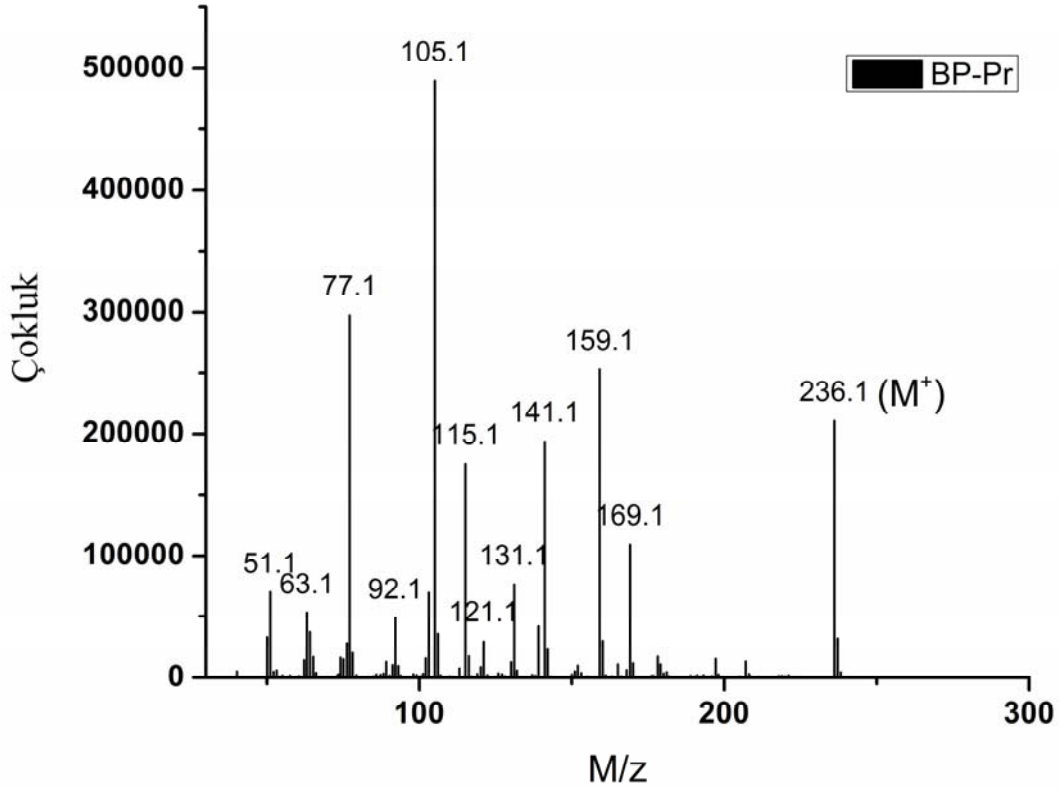
Şekil 4.25 BP-Pr' nin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.26. BP-Pr' nin ¹H NMR spektrumu.



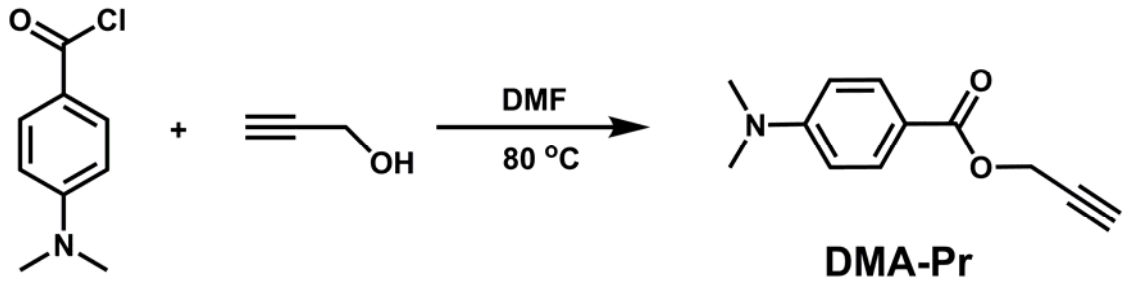
Şekil 4.27 BP-Pr' nin GC kromatogramı.



Şekil 4.28 BP-Pr' nin GC-MS spektrumu.

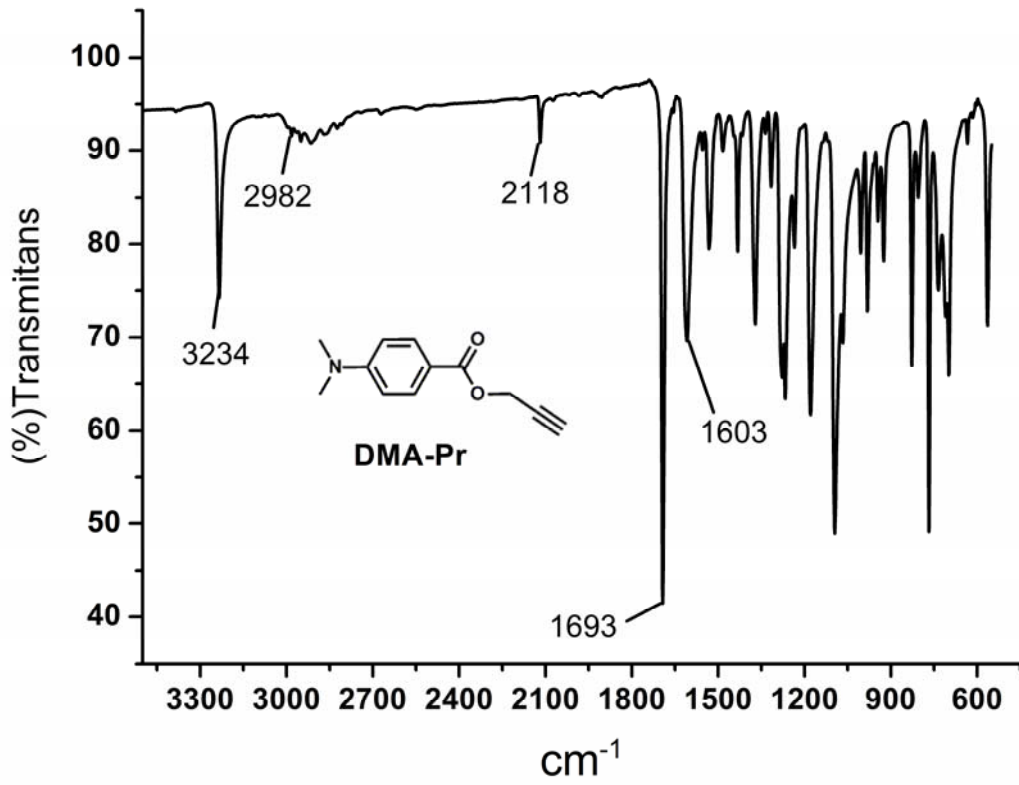
4.5.2 Propargil 4-(Dimetilamino)benzoat (DMAB- Pr)' ın Sentezi ve Karakterizasyonu

4-(dimetilamino) benzoil klorür (2,5 g, 13,4 mmol) ve propargil alkol (0,5 g, 8,9 mmol) 20 mL DMF içersinde 80 °C' de, 24 saat karıştırıldı. Çözelti soğutulduktan sonra suya dökülerek çöken katı madde filtre edildi. Elde edilen katı madde diklorometanda çözülerek önce doymuş NaHCO₃ çözeltisi ile ardından saf suyla ekstraksiyon yapıldı. Organik faz susuz Na₂SO₄ ile kurutulduktan sonra süzüldü ve diklorometan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Verim: 70 %.

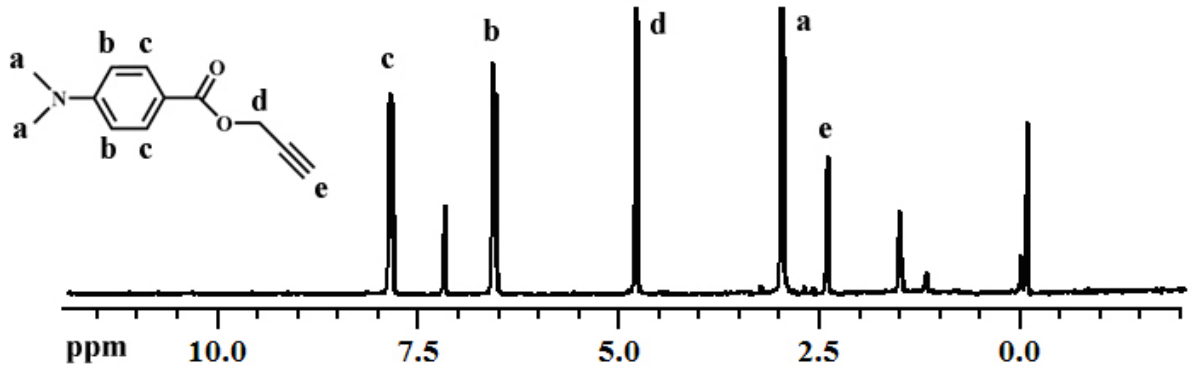


Şekil 4.29 DMAB-Pr' nin sentezi.

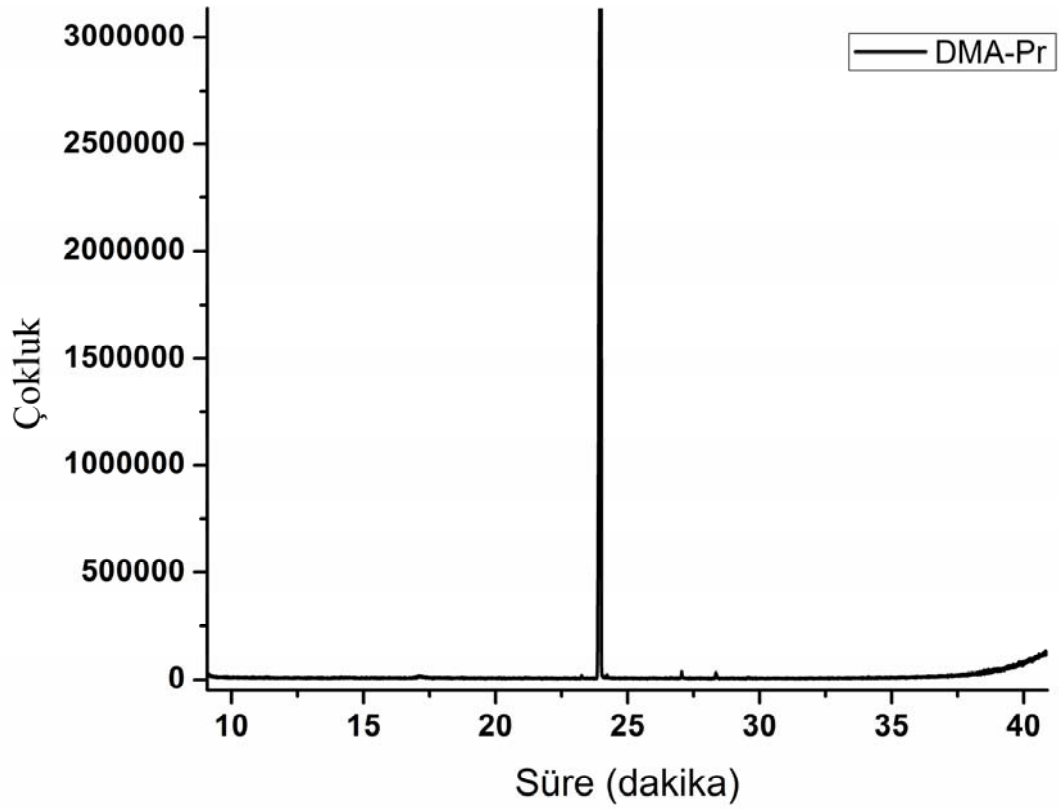
DMA-Pr' nin karakterizasyonuna ait IR, ^1H NMR, GC ve GC-MS spektrumları Şekil 4.30-4.33' de verildi.



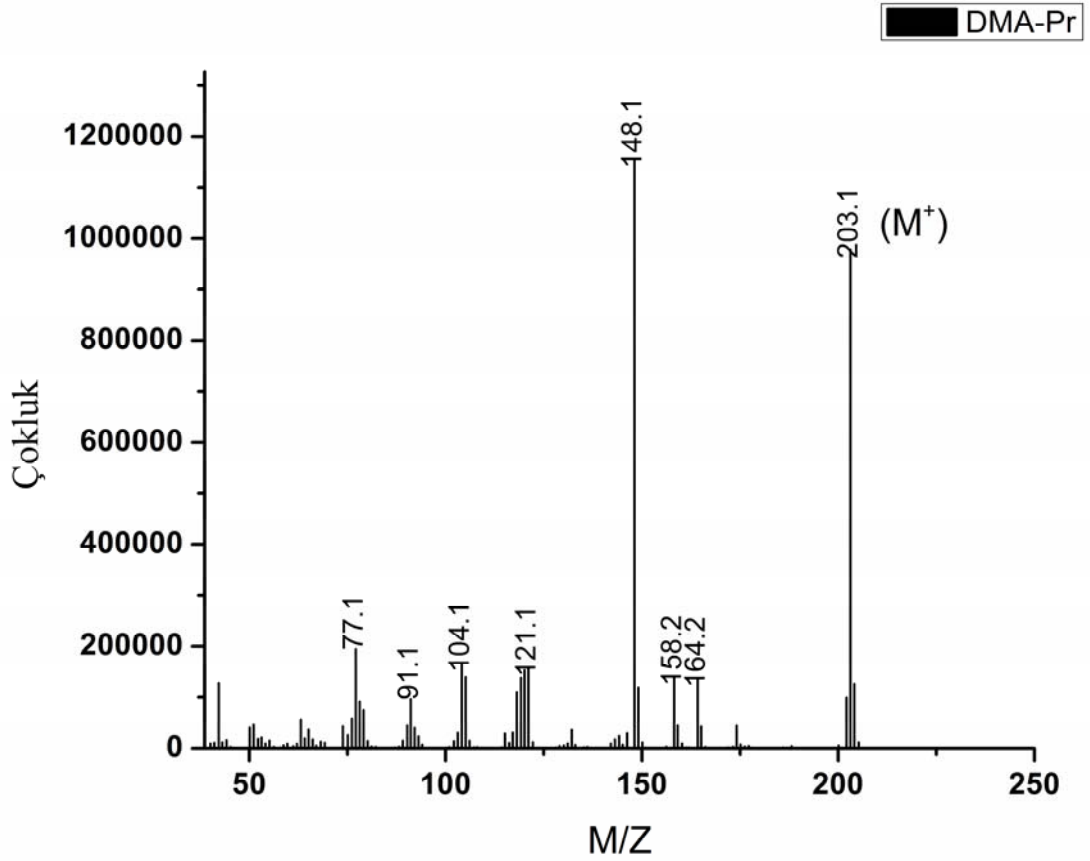
Şekil 4.30 DMAB-Pr' nin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.31 DMAB-Pr' nin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 4.32 DMAB-Pr' nin GC kromatogramı.

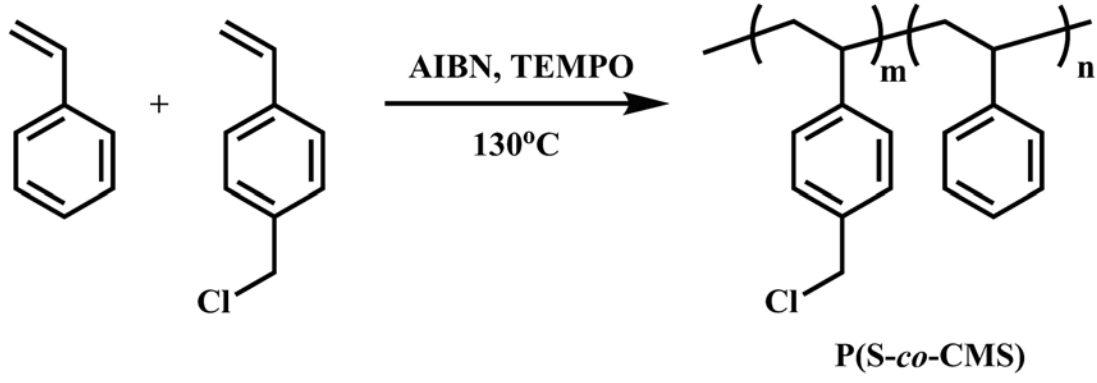


Şekil 4.33. DMAB-Pr' nin GC-MS spektrumu.

4.5.3 Poli(stiren-*blok*-klorometilstiren) P(S-*co*-CMS)' in Sentezi ve Karakterizasyonu

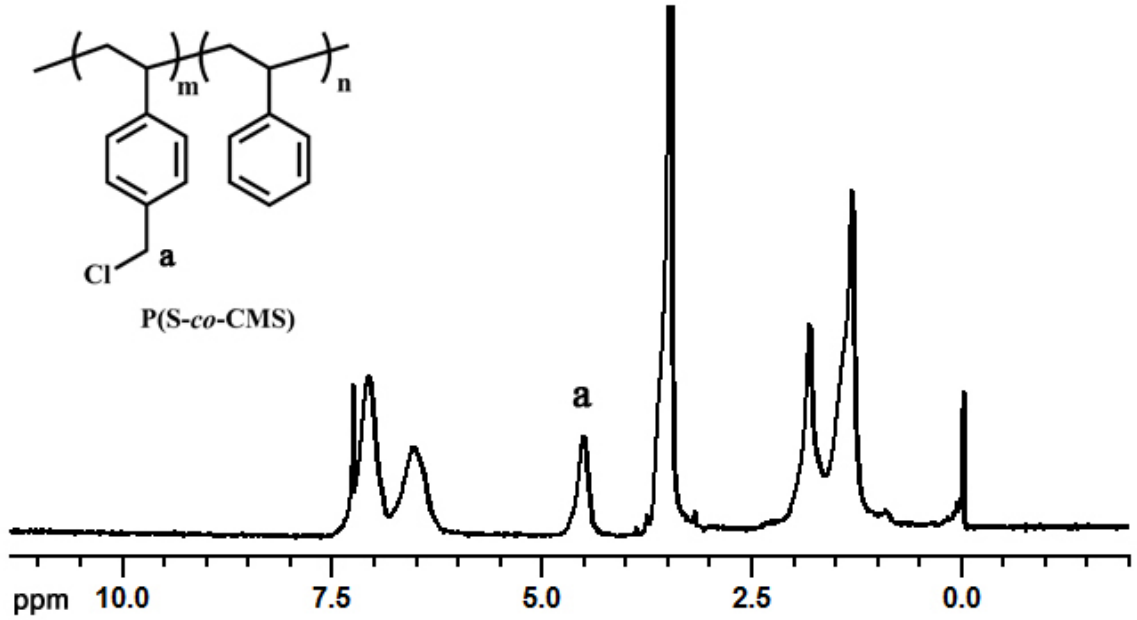
P(S-*co*-CMS), stiren, klorometilstiren monomerlerinin AIBN ve TEMPO varlığında polimerleştirilmesiyle sentezlendi. Schlenk tüpe sırasıyla stiren (1,89 mL, 16,5 mmol), CMS (2,32 mL, 16,5 mmol), TEMPO (0,129 g, 0,825 mmol) ve AIBN (0,054 g, 0,33 mmol) eklendikten sonra, tüpe 3 kez vakum uygulanıp havası alındı. Vakum işlemi tamamlandıktan sonra önceden 125°C sıcaklığa ayarlanmış olan yağ banyosuna yerleştirildi ve 16 saat süresince karıştırıldı. Daha sonra çözelti soğutuldu ve THF ile seyreltildikten sonra polimer metanolde çöktürüldü. Süzülen polimer 24 saat vakum etüvünde bekletilerek kurutuldu.

$$M_{n(\text{GPC})} = 7080, M_w/M_n = 1,16.$$



Şekil 4.34 P(S-co-CMS)' in sentezi

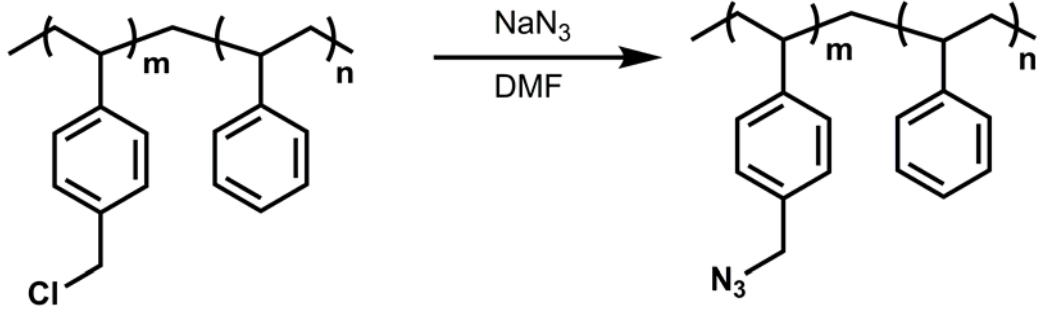
Karakterizasyona ait ^1H NMR spektrumu Şekil 4.35' de verildi.



Şekil 4.35 P(S-co-CMS)' in ^1H NMR spektrumu.

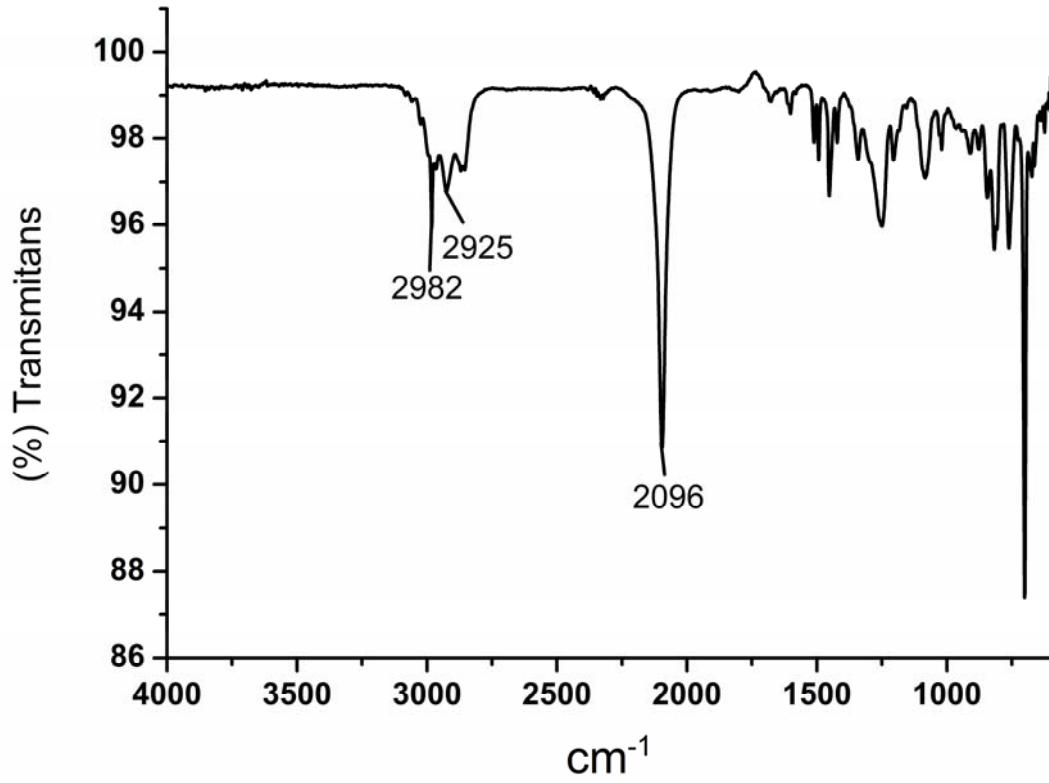
4.5.4 Polistiren Azid (PSt-N₃)' in Sentezi ve Karakterizasyonu

P(S-co-CMS) (2 g, 0,28 mmol) 4 mL DMF içinde çözüldükten sonra, NaN₃ (3,5 g, 54 mmol) bu karışıma eklendi ve çözelti oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı ve sonra polimer çözeltisi metanol içinde çöktürülerek filtre edildi. Katı polimer oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu ($M_{n, \text{GPC}} = 7180$, $M_w/M_n = 1,14$).

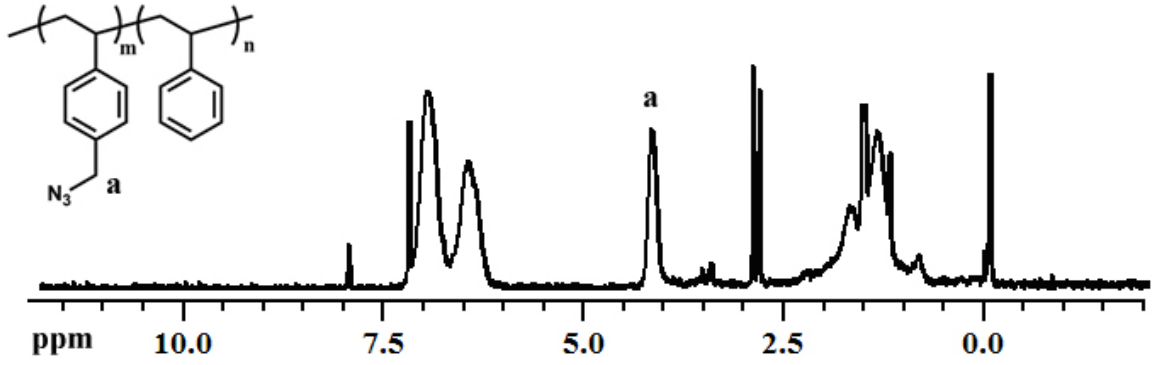


Şekil 4.36 PSt-N₃' in sentezi.

PSt-N₃'ün karakterizasyonuna ait IR ve ¹H NMR spektrumları Şekil 4.37 ve 4.38' de verildi.



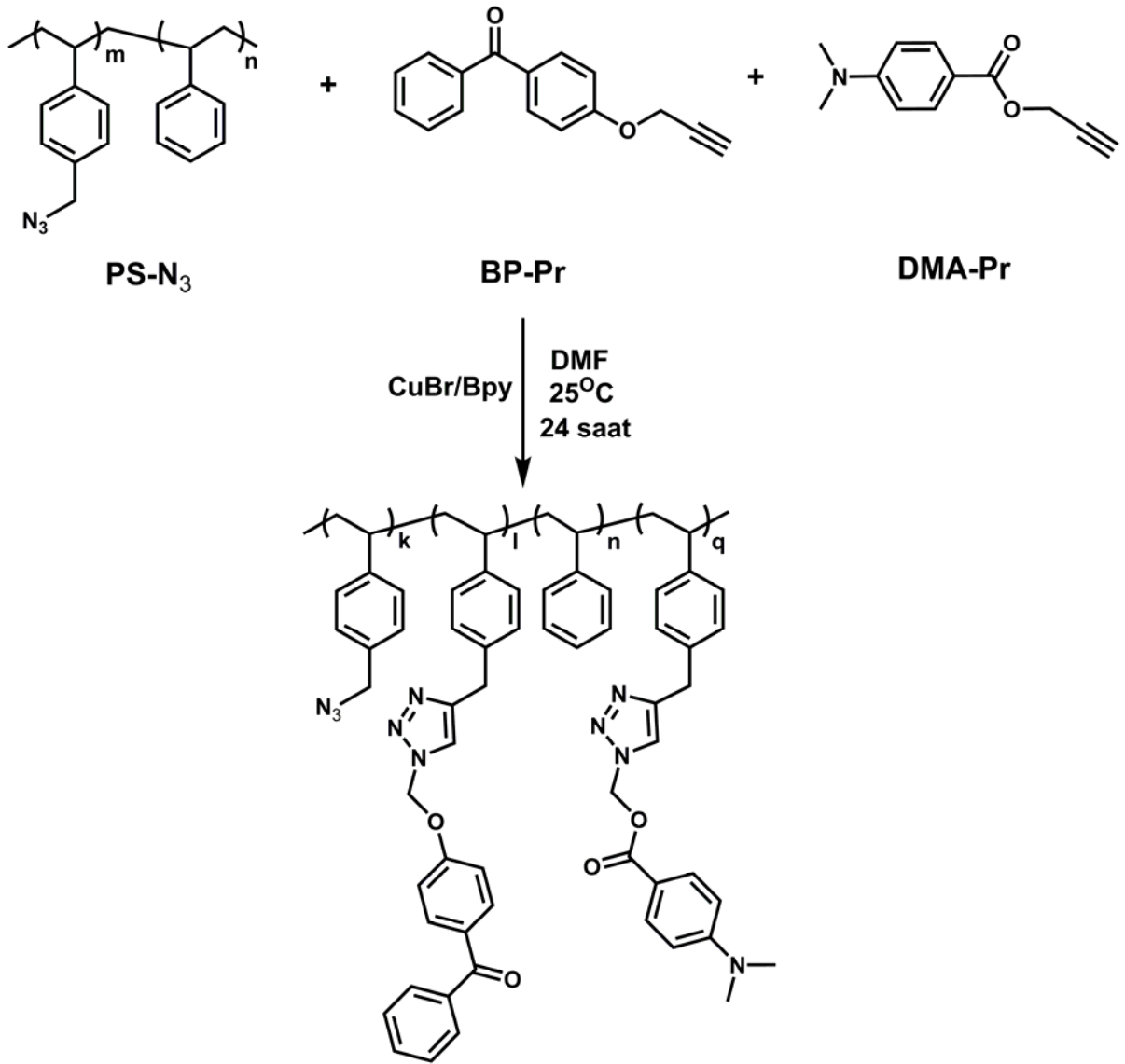
Şekil 4.37 PSt-N₃' in FT-IR spektrumu.



Şekil 4.38 P(S-co-CMS)' in ^1H NMR spektrumu.

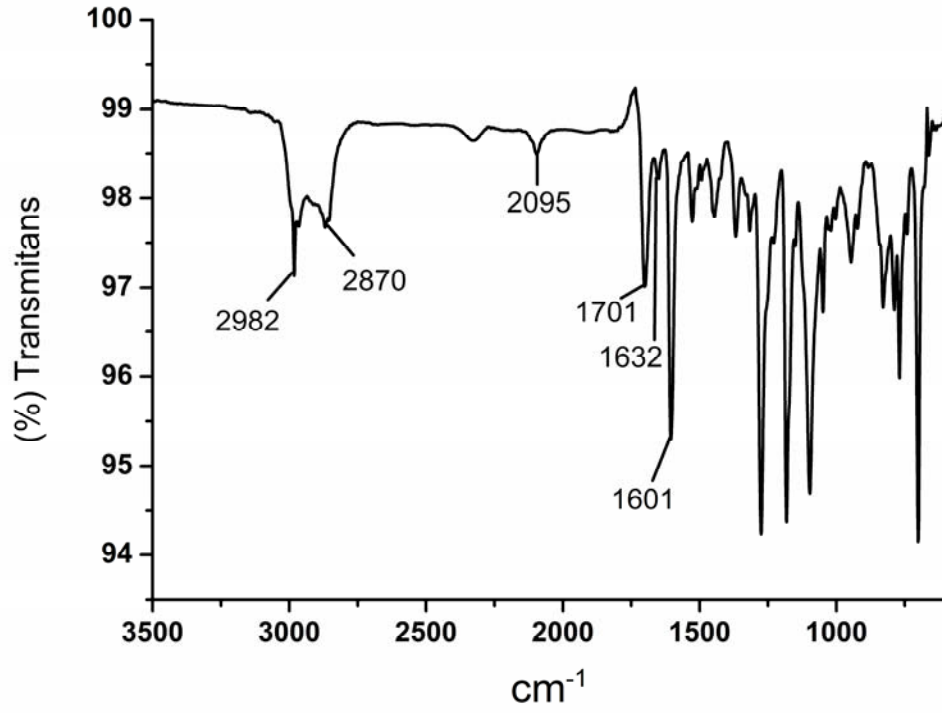
4.5.5 İkili Kikleme Kimyası ile Tek Bileşenli Polimerik Fotobaşlatıcı (PS-BP-DMA) Sentezi ve Karakterizasyonu

PS-N₃ (0,5 g, 0,070 mmol), BP-Pr (0,1 g, 0,43 mmol), ve DMA-Pr (0,26 g, 1,29 mmol) sırayla 4 mL DMF içinde çözüldükten sonra Schlenk tüpe aktararak çözeltiden 20 dakika azot gazı geçirildi. Süre sonunda tüpteki karışıma, CuBr (0,25 g, 1,7 mmol) ve 2,2'-bipiridin (0,54 g, 3,4 mmol) eklendi ve tüpe 3 kez vakum uygulandı. Son aşamada tüpün içersine azot gazı verilerek ortam inert hale getirildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılan çözelti süre sonunda metanolde çöktürüldü. Süzülen katı polimer THF'de çözüldü ve nötral alumina kolondan geçirilerek bakır tuzları uzaklaştırıldı. THF, döner buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra kalan katı polimer vakum etüvünde kurutuldu. $M_{n, \text{GPC}} = 10100$, $M_w/M_n = 1,22$).

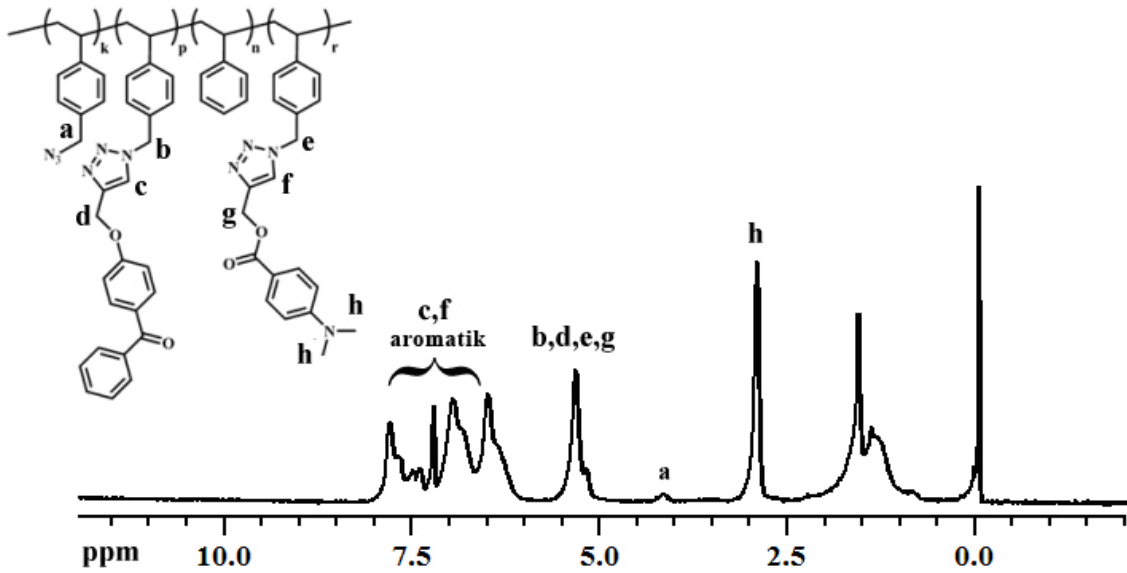


Şekil 4.39 PS-BP-DMA' nın sentezi.

PS-BP-DMA' nın karakterizasyonuna ait IR ve ¹H NMR spektrumları Şekil 4.40 - 4.41' de verildi.



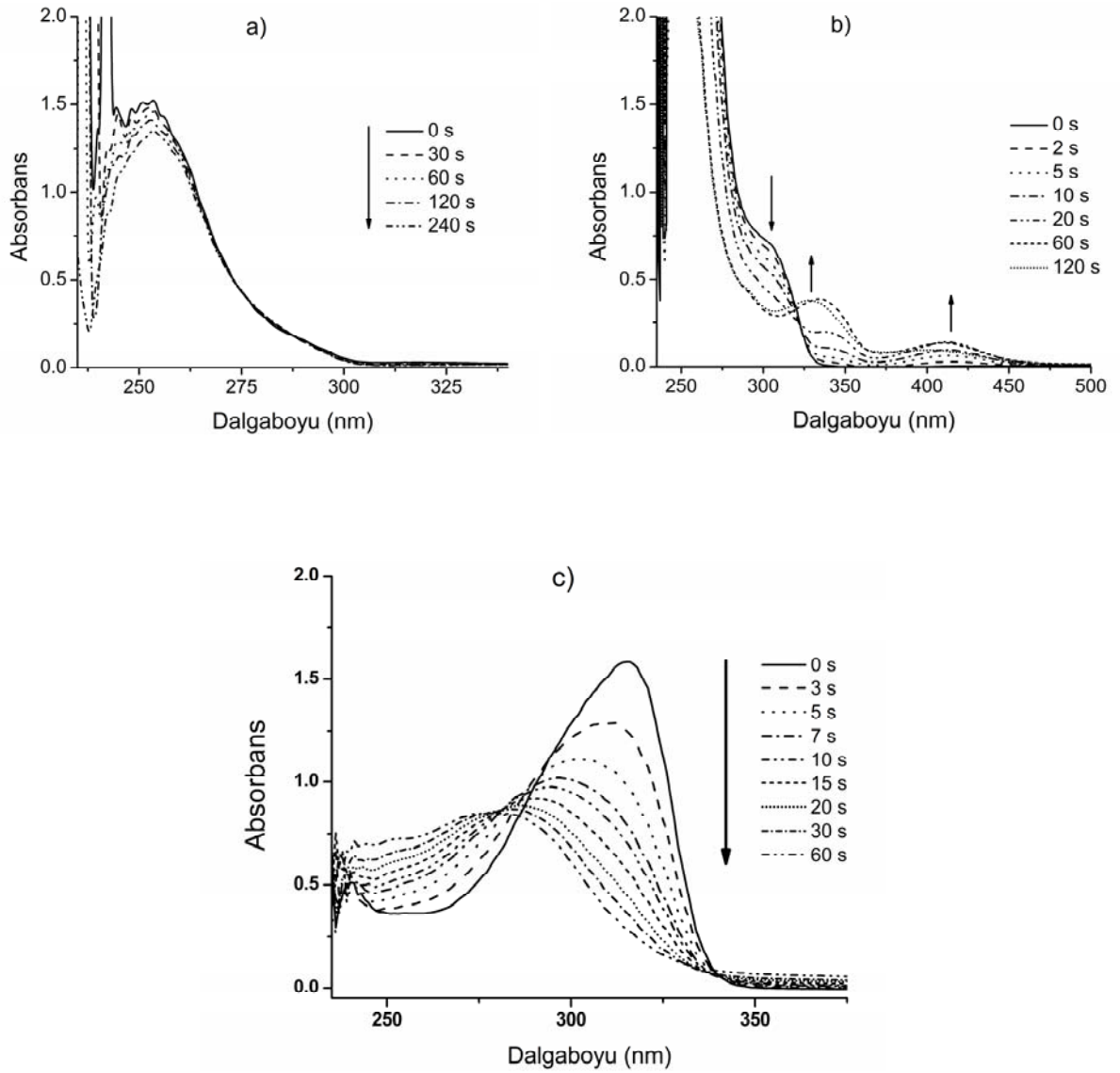
Şekil 4.40 PS-BP-DMA' nın FT-IR spektrumu.



Şekil 4.41 PS-BP-DMA' nın ¹H NMR spektrumu.

4.5.6 Tek Bileşenli PS-BP-DMA' nın, BP' nin ve BP/DMA Sistemlerinin Fotoğarma Deneyleri

Tek bileşenli polimerik fotobaşlatıcı PS-BP-DMA' nın aydınlatma zamanına bağlı olarak absorpsiyon spektrumundaki değişimler kayıt edildi (Şekil 4.42). BP ve BP/DMA' nın fotolizi sonucunda elde edilen absorpsiyon spektrumundaki değişimler ile polimerik başlatıcı PS-BP-DMA' nın fotolizi kıyaslandığında, tek bileşenli polimerik başlatıcının 60 s aydınlatma süresi sonunda dekompoze olduğu gözlemlendi (Şekil 4.42 c). Yardımcı başlatıcının ilave edilmediği BP' un kloroform içindeki çözeltisinin 240 s' lik aydınlatma süresinde absorpsiyonunun hemen hemen değişmediği gözlenirken, aynı konsantrasyonda BP' un kloroform çözeltisine DMA yardımcı başlatıcı olarak ilave edildiğinde dekompozisyonun 120 s' de gerçekleştiği görüldü (Şekil 4.42 a ve b).

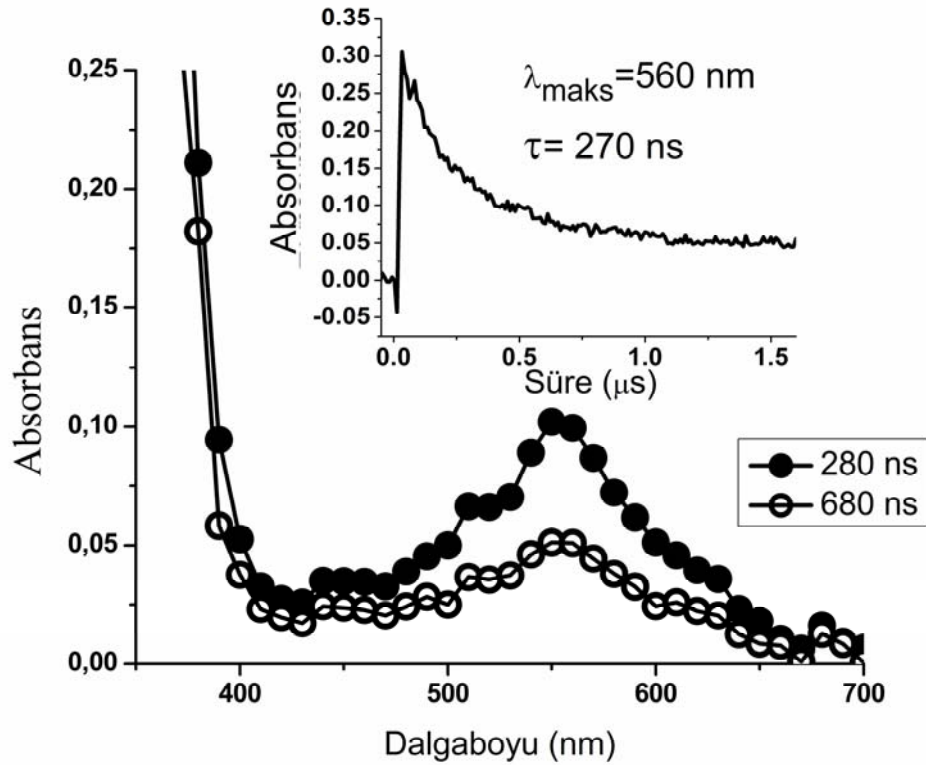


Şekil 4.42 a) BP [2,5x10⁻⁵ M], b) BP [2,5x10⁻⁵ M] / DMA [7,5x10⁻⁵ M], c) PS-BP-DMA [1,3x10⁻⁵ M] fotobaşlatıcı sistemlerinin kloroform içinde aydınlatma sürelerine göre absorpsiyon spektrumlarındaki değişimlerin incelenmesi.

4.5.7 Tek Bileşenli Polimerik Fotobaşlatıcı PS-BP-DMA'nın Lazer Flaş Fotoliz Ölçümleri

Tek bileşenli polimerik bir fotobaşlatıcı olan PS-BP-DMA'nın triplet hal özelliklerinin belirlenmesi için lazer flaş fotoliz deneyleri gerçekleştirildi. PS-BP-DMA'nın kloroformda hazırlanan seyreltik çözeltisinin triplet geçiş absorpsiyon spektrumu Şekil 4.43'te verildi. Spektrumlar 355 nm'de lazer ile aydınlatılarak, 280-680 ns gecikme ile kayıt edildi. Şekil

4.43' te verilen spektrumda 560 nm' deki absorpsiyon polimerik fotobaşlatıcı PS-BP-DMA' nın triplet-triplet absorpsiyonu olarak tanımlandı ve benzofenonun tipik özelliğine sahip olduğu görüldü (Murov vd., 1993). 560 nm' de triplet-triplet absorpsiyonu 1. Derece kinetiğe göre 270 ns ömründe azalmaktadır. Polimerik fotobaşlatıcı PS-BP-DMA' nın 270 ns' lik triplet ömrünün yan zincirlere bağlı benzofenon moleküllerinin triplet hallerinin amin grupları tarafından etkin bir şekilde söndürüldüğü anlamına gelmektedir. Polimerik başlatıcının kloroform çözeltisinde oksijenli ortamda 560 nm' deki geçişin sönmüldüğü görülmektedir. Bu da bu geçişin bir triplet hal ya da radikale ait olduğunu doğrulamaktadır. Lazer flaş fotoliz ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre, benzofenon grupları polimer zincirlerine bağlı amin gruplarından hem molekül içi hem de moleküller arası hidrojen abstraksiyonu yaptığını doğrulamaktadır (Şekil 4.47).



Şekil 4.43 PS-BP-DMA' nın kloroform içersindeki lazer flaş fotoliz spektrumu ve 530 nm' deki triplet yaşam ömrü grafiği.

4.5.8 MMA' nın PS-BP-DMA Varlığında Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

MMA monomerinin (4,68 M) fotobaşlatılmış polimerizasyonu farklı çözücülerde polimerik başlatıcı PS-BP-DMA' nın farklı konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Polimerik başlatıcının etkinliği BP ve BP/DMA'in fotobaşlatma etkinliği ile kıyaslandı. Sonuçlar çizelge 4.3' te verildi. 1 no' lu formülasyonun aydınlatılması sonucunda polimer oluşmadığı BP' nin tek başına MMA' ın polimerizasyonunu başlatmadığı görülmektedir. 2 no' lu formülasyon DMA ilave edildiğinde polimerizasyon hızının $13.63 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olduğu, benzer konsantrasyonda hava atmosferinde polimerik fotobaşlatıcının ilave edildiği formülasyon 3' ün polimerizasyon hızı $4,99 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Her iki formülasyondan elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımları kıyaslandığında, aminlerin zincir transfer ajanı olarak davrandıkları 2 no' lu polimerin molekül ağırlığının 17000 civarında kalmasından anlaşılmaktadır. 3 no' lu formülasyon hava yerine azot atmosferinde aydınlatıldığında R_p değerinin 4,99' dan 7,14' e çıktığı görülmektedir. Bu da oksijenin olumsuz etkisini göstermektedir. Polimerik başlatıcı konsantrasyonu $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ a düşürülerek THF ve DMF içinde hazırlanan formülasyonların polimerizasyon hızları, DMF' in kullanıldığı 6 no' lu formülasyonda 7.14' e çıkarken THF' in çözücü olarak kullanıldığı formülasyonun polimerizasyon hızının değişmediği görüldü (Çizelge 4.3).

Polimerik başlatıcı PS-BP-DMA' nın polimerizasyon sonuçları BP / DMA ile karşılaştırıldığında, BP / DMA' yı içeren formülasyonun hızının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin polistiren ana zincirine bağlanmış olan BP ve DMA yan gruplarının polimerin hareketliliğini kısıtlamasından ve BP' nin DMA' dan hidrojen abstraksiyonunu zayıf gerçekleştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.3. MMA monomerinin fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu^a.

Formülasyon	Fotobaşlatıcı ^b (mol L ⁻¹)	Çözücü	$R_p \times 10^5$ (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	M_n^c (g mol ⁻¹)
1	BP (1x10 ⁻²)	CHCl ₃	-	-
2 ^d	BP (1x10 ⁻²)	CHCl ₃	13,63	17350
3	PS-BP-DMA (1x10 ⁻²)	CHCl ₃	4,99	50900
4	PS-BP-DMA (1x10 ⁻²)	CHCl ₃ ^e	7,14	111300
5	PS-BP-DMA (2x10 ⁻³)	THF	5,52	45790
6	PS-BP-DMA (2x10 ⁻³)	DMF	7,14	90500

^a [MMA] = 4,68 mol L⁻¹, Süre = 2 saat. λ = 350 nm

^b Fotobaşlatıcı konsantrasyonu BP miktarına göre hesaplanmıştır.

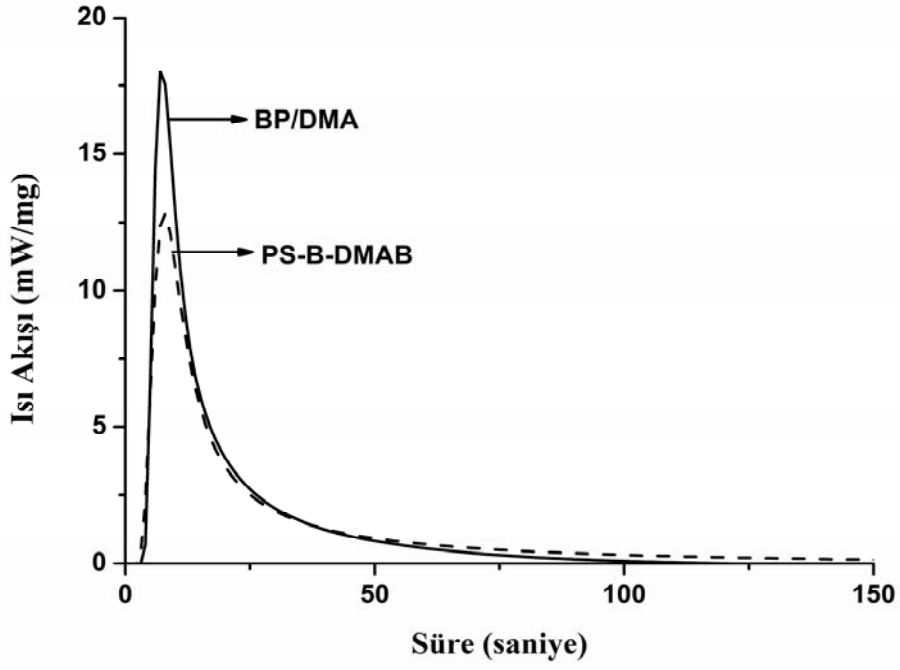
^c Lineer PSt standartlarına göre kalibre edilmiş GPC’de hesaplanmıştır.

^d BP / N, N-dimetilanilin: 1/ 3 stokiyometrik oranı kullanılmıştır.

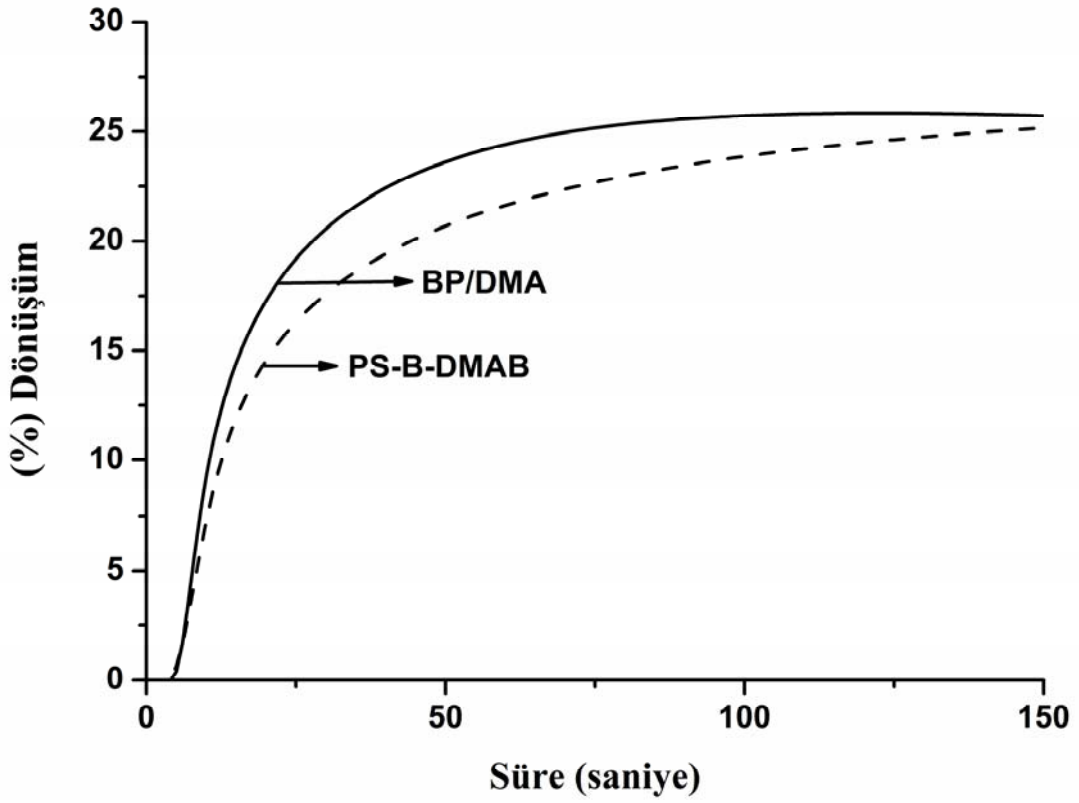
^e Azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

4.5.9 PS-BP-DMA ve BP/DMA Varlığında TMPTA’ in Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonunun Foto-DSC ile İncelenmesi

Foto-DSC, fotobaşlatıcının etkinliğini kıyaslamak için kullanılan oldukça etkin bir metottur. Üç fonksiyonlu bir akrilat olan trimetilolpropantriakrilatın (TMPTA), PS-BP-DMA ve BP / DMA varlığındaki polimerizasyon kinetiği Foto-DSC ile incelendi. PS-BP-DMA / TMPTA ve BP / DMA / TMPTA’ ın polimerizasyonu esnasında oluşan ısı akışı kayıt edildi (Şekil 4.44) ve polimere dönüşüm yüzdeleri hesaplandı (Şekil 4.45). Formülasyonlar 150 s süre aydınlatıldığında her iki formülasyonunda dönüşüm yüzdesinin birbirine yakın olduğu, % 25, ancak polimerizasyonun ilk 50 saniyesinde BP / DMA’ yı içeren formülasyonun dönüşüm yüzdesinin PS-BP-DMA’ ı içeren formülasyondan bir miktar (~% 5) daha fazla olduğu görüldü (Şekil 4.45).



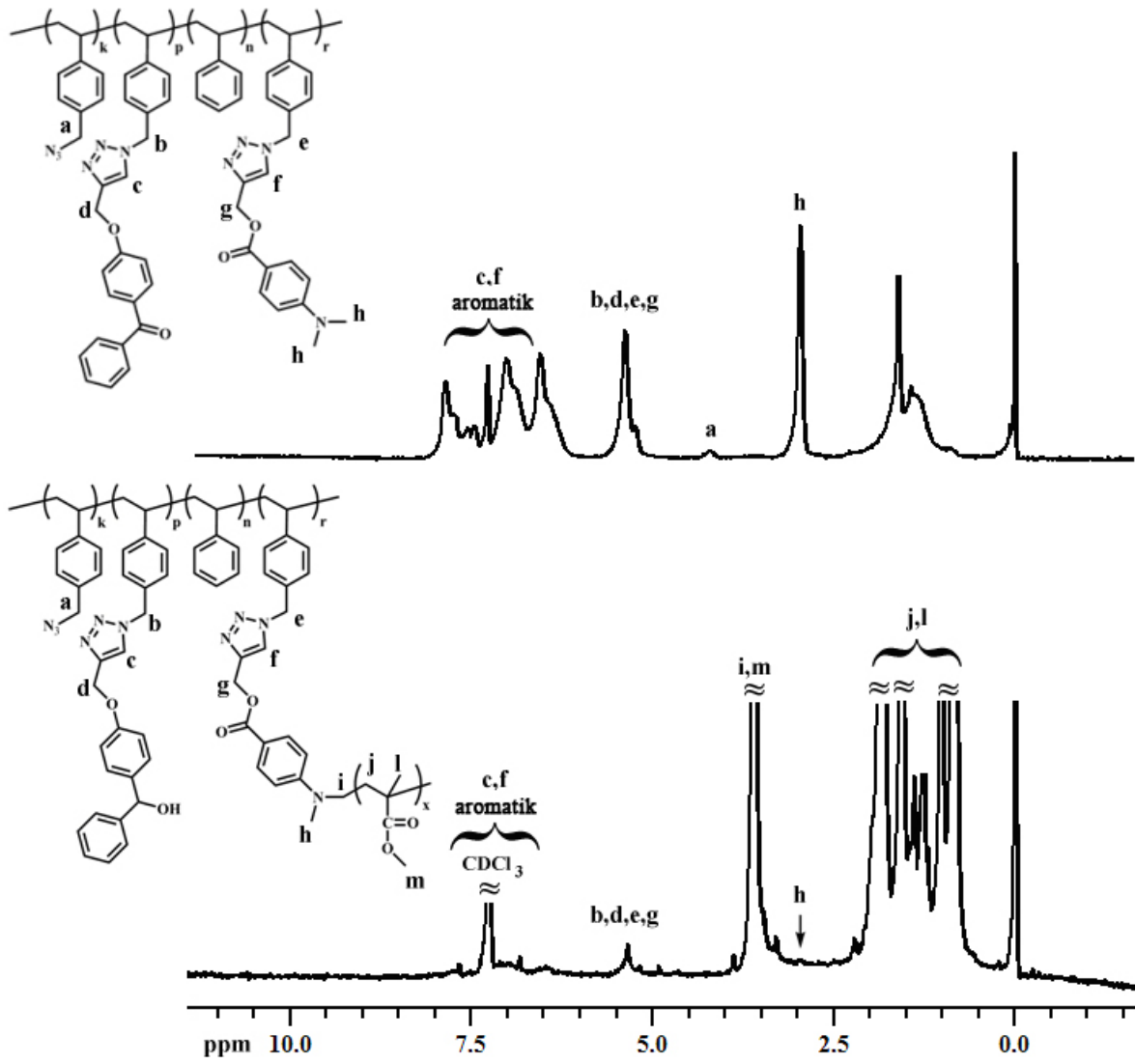
Şekil 4.44 TMPTA' in PS-BP-DMA [0,0015 M] ve BP/DMA [0,0015 M / 0,0045 M] varlığında Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu=53 mW cm⁻²).



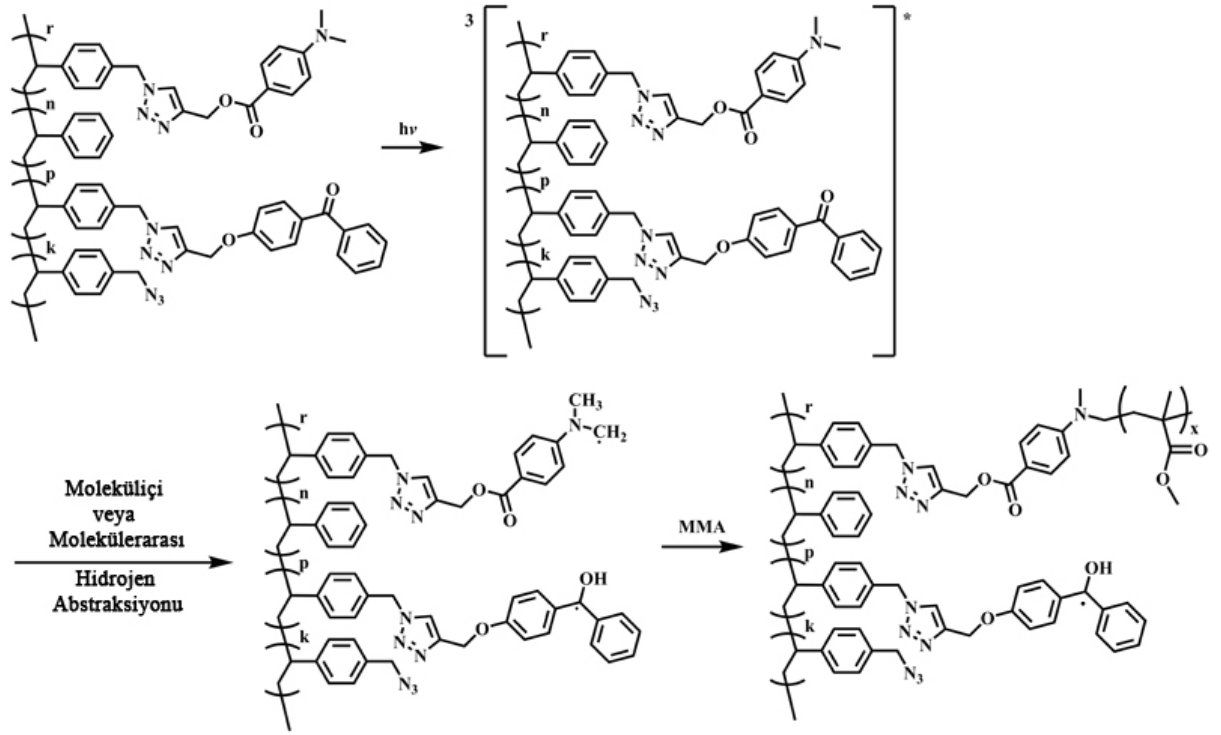
Şekil 4.45 TMPTA' in PS-BP-DMA [0,0015 M] ve BP/DMA [0,0015 M / 0,0045 M] varlığında Foto-DSC ile elde edilen dönüşüm yüzdeleri (Işık yoğunluğu=53 mW cm⁻²).

4.5.10 PS-BP-DMA' nın Fotobaşlatma Mekanizması

Tek ve çok fonksiyonlu akrilatların fotobaşlatılmış polimerizasyonunda polimerik fotobaşlatıcı PS-BP-DMA'nın yardımcı başlatıcıya gereksinim duymadan polimerizasyonda etkin başlatıcı görevi gördüğü bulundu. ¹H NMR sonuçları, polimerik fotobaşlatıcının MMA'ın fotopolimerizasyonunu kendi üzerinden başlattığını gösterdi (Şekil 4.46). Buna ek olarak, lazer flaş fotoliz sonuçları PS-BP-DMA' nın hem molekül içi hem de moleküller arası hidrojen abstraksiyonu ile polimerizasyonu başlattığını doğrulamaktadır (Temel vd., baskıda).



Şekil 4.46 PS-BP-DMA' nın ve PS-BP-DMA varlığında sentezlenen PMMA polimerinin ^1H NMR spektrumları.



Şekil 4.47 PS-BP-DMA' nın fotobaşlatma mekanizması.

4.6 Fotobaşlatılmış Ketil-Ketil Kenetlenme Reaksiyonu ile AB Blok, A₂B ve AB₂ Yıldız Tipi Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Blok ve yıldız kopolimerlerin fiziksel, mekanik ve viskoelastik özellikleri nedeniyle önemleri her geçen gün artmaktadır. Yapısal olarak, bu polimerler bağlanma noktalarında iki veya daha fazla kola sahiptirler. Geçmiş yıllarda, blok ve yıldız kopolimerlerin hazırlanması yaşayan anyonik polimerizasyon yöntemiyle sınırlıydı. Son yıllarda ise sentez metodlarındaki gelişmeler, istenilen molekül ağırlığı ve mikro yapıda blok ve yıldız kopolimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerizasyon sistemlerinin kullanılmasına olanak tanıdı. Ayrıca bu sistemler modüler klik kimyası yaklaşımıyla da birleştirilerek farklı kompozisyon ve topolojide polimerler elde edildi. Yüksek sıcaklık ve metal katalizörün varlığı ve uzaklaştırılması klik metodunun tek olumsuz özelliğidir. Diğer yandan, fotobaşlatılmış işlemler düşük sıcaklıklarda özellikle oda sıcaklığındaki uygulamaları nedeniyle avantaj sağlamaktadır.

Radikal-radikal kenetlenme reaksiyonları, kontrollü radikal polimerizasyon metodları (ATRP ve NMP gibi) ile birleştirilerek telekelik polimerlerin ve blok kopolimerlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bu durumda, Atom Transfer veya Silan Radikal Atom Transfer (SRAA) reaksiyonları kullanılarak fonksiyonel veya polimerik radikaller alkil halojenürlerden yüksek konsantrasyonlarda üretilmektedir. Radikaller, uygun fotouyarıcı bileşikler kullanılarak fotokimyasal yolla da üretilebilmektedir.

Bu çalışmada, blok ve yıldız kopolimerlerin radikal-radikal kenetlenme reaksiyonları ile sentezlenmesi için fotokimyasal bir strateji uygulandı. ATRP metodu ile fonksiyonel başlatıcılar kullanılarak, zincir ortasında ve sonunda benzofenon fonksiyonel grubu içeren polimerler hazırlandı. Elde edilen bu fotoaktif polimerler daha sonra bir hidrojen verici varlığında aydınlatılarak polimerik ketil radikallerine dönüştürüldü. Polimerik ketil radikallerinin kenetlenme reaksiyonları sonucunda, benzofenon yapısının bulunduğu yere ve polimerin tipine bağlı olarak AB blok, A₂B ve AB₂ tipi yıldız kopolimerleri elde edildi.

4.6.1 2-Bromo propiyonik asit benzoil fenil ester Sentezi (BBP)

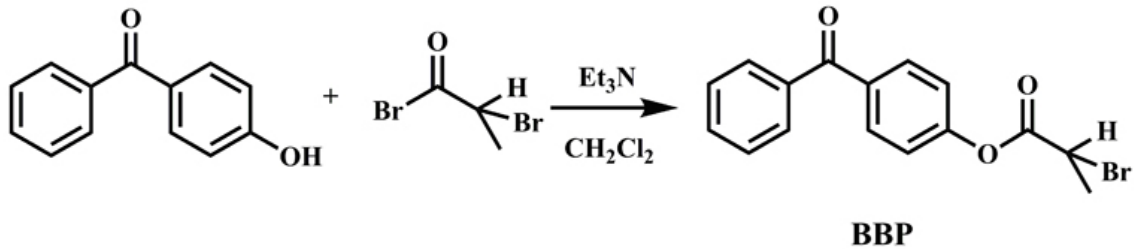
4-hidroksibenzofenon (3 g, 15 mmol) ve trietilamin (2,09 mL, 15 mmol) 40 mL CH₂Cl₂ içersinde çözüldükten sonra azot atmosferi altında ve 0 °C' de 5 mL CH₂Cl₂ içersinde hazırlanan 2-bromopropiyonil bromür (4,70 mL, 45 mmol) bu çözeltiye 30 dakika süresince

damla damla eklendi. Damlatma işlemi sonunda karışım oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı ve sonra karışım 3 kez 100 mL' lik 0,3 N NaOH çözeltisi ile yıkandı. Yıkama işlemi sonunda organik faz nötralleşene kadar saf su ile yıkandı ve organik faz susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Süzülen çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve ham ürün hekzan' dan kristallendirildi. Verim: % 70.

Elemental Analiz: C₁₆H₁₃BrO₃ (333,18 g mol⁻¹): Hesaplanan: C, % 57,68; H, % 3,93; Bulunan: C: % 56,65; H, % 3,86.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3020 (C-H, aromatik), 1754 (C=O, ester), 1645 (C=O keton), 1596 (C=C, aromatik) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃ 250 MHz): δ = 7,88-7,23 (m, 9H, aromatik), 4,65-4,56 (q, 1H, CH), 1,97-1,94 (d, 3H, CH₃).



Şekil 4.48 BBP' nin sentezi.

4.6.2 2-Bromo propiyonik asit 4-[4-(2-bromo-propioniloksi)-benzoil]-fenil ester (Bis-BBP)

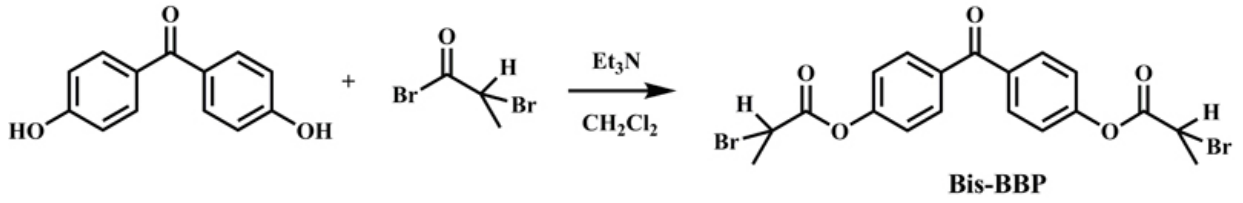
4,4'-hidroksibenzofenon (2 g, 9,3 mmol) ve trietilamin (1,3 mL, 9,3 mmol) 15 mL CH₂Cl₂ içersinde çözüldükten sonra azot atmosferi altında ve 0 °C' de 5 mL CH₂Cl₂ içersinde hazırlanan 2-bromopropiyonil bromür (1,95 mL, 18,6 mmol) bu çözeltiye 30 dakika süresince damla damla eklendi. Damlatma işlemi sonunda karışım oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Daha sonra karışım 3 kez 100 mL' lik 0,3 N NaOH çözeltisi ile yıkandı. Yıkama işlemi sonunda organik faz nötralleşene kadar saf su ile yıkandı ve organik faz susuz Na₂SO₄ ile kurutuldu. Süzülen çözeltinin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve ham ürün kloroform/hekzan' dan kristallendirildi. Verim: % 85.

Elemental Analiz C₁₉H₁₆Br₂O₅ (484,14 g mol⁻¹): Hesaplanan: C, % 47,14; H, % 3,33; Bulunan: C, % 46,77; H, % 3,42.

IR (ATR): ν (cm⁻¹) 3018 (C-H, aromatik), 1754 (C=O, ester), 1648 (C=O keton), 1594 (C=C,

aromatik) cm^{-1} .

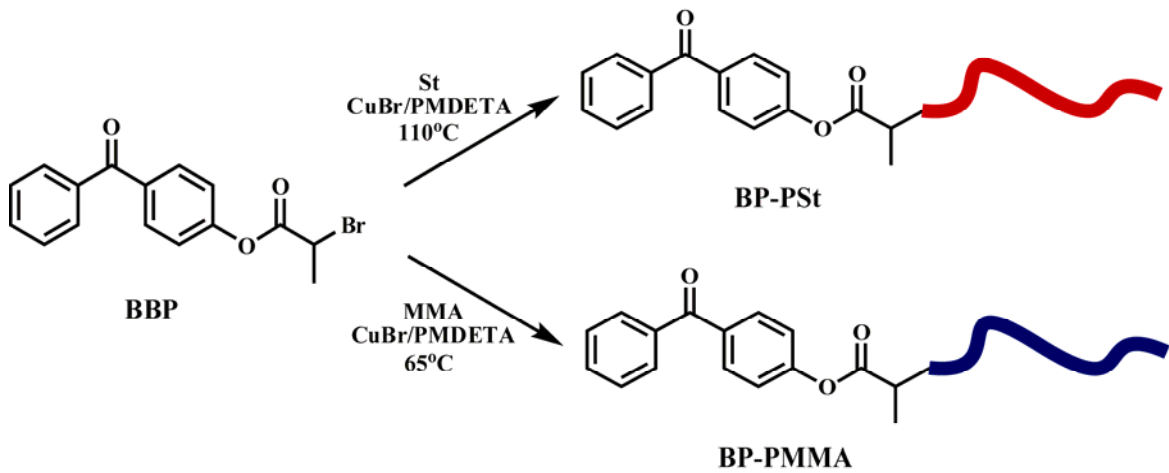
^1H NMR (CDCl_3 250 MHz): $\delta = 7,88\text{-}7,25$ (m, 8H, aromatik), 4,65-4,57 (q, 1H, CH), 1,98-1,95 (d, 3H, CH_3).



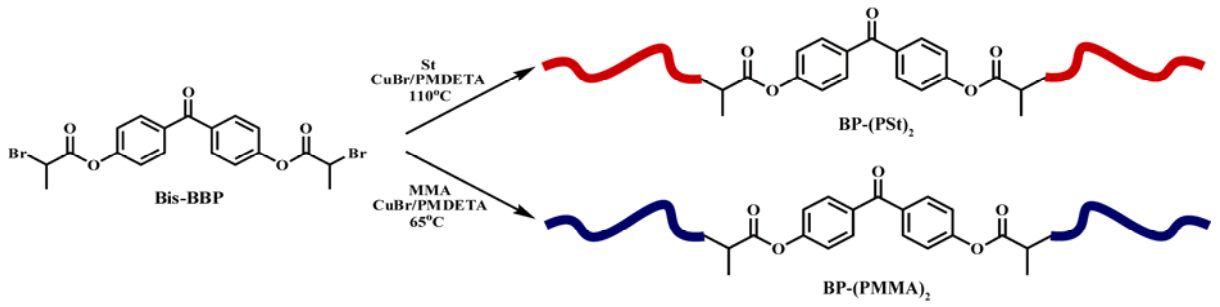
Şekil 4.49 Bis-BBP' nin sentezi.

4.6.3 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile BP fonksiyonlu PMMA ve PSt Sentezi

Benzofenon uç grup ve orta grubuna sahip PMMA ve PSt polimerleri Çizelge 4.4' deki oranlar kullanılarak ATRP yönetmiyle sentezlendi.



Şekil 4.50 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile BP fonksiyonlu PMMA ve PSt Sentezi.



Şekil 4.51 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile BP fonksiyonlu PMMA ve PSt Sentezi.

Elde edilen polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kullanılarak bulundu. Ayrıca polimerlerin ^1H NMR spektrumları kullanılarak hesaplandı. GPC'den elde edilen heterojenlik indisi değerleri Çizelge 4.4' de verildi.

Çizelge 4.4. Benzofenon uç ve orta grubuna sahip PMMA ve PS polimerlerinin ATRP ile sentezi

Monomer	$[\text{M}]_0$ (mol L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	$M_{n,\text{th}}$ (g mol ⁻¹)	$M_{n,\text{NMR}}$ (g mol ⁻¹)	$M_{n,\text{GPC}}$ (g mol ⁻¹)	M_w/M_n	Polimer
St ^b	8,5	31	3420	3320	3480	1,05	BP-PSt
MMA ^c	4,6	34	3660	8750	9540	1,24	BP-PMMA
St ^d	8,5	21	4700	5910	6120	1,11	BP-(PSt) ₂
MMA ^e	4,6	25	5330	13400	15770	1,30	BP-(PMMA) ₂

^a Polymerizasyon süresi= 20 dakika.

^b $[\text{M}]_0:[\text{I}]_0:[\text{CuBr}]_0:[\text{PMDETA}]_0 = 100:1:1:1$, polimerizasyon 110°C' de çözücüsüz olarak gerçekleştirildi.

^c $[\text{M}]_0:[\text{I}]_0:[\text{CuBr}]_0:[\text{PMDETA}]_0 = 100:1:1:1$ (MMA/Toluen = 1(v/v)), polimerizasyon 65°C' de gerçekleştirildi.

^d $[\text{M}]_0:[\text{I}]_0:[\text{CuBr}]_0:[\text{PMDETA}]_0 = 200:1:2:2$, polimerizasyon 110°C' de çözücüsüz olarak gerçekleştirildi.

^e $[\text{M}]_0:[\text{I}]_0:[\text{CuBr}]_0:[\text{PMDETA}]_0 = 200:1:2:2$ (MMA/Toluen = 1(v/v)), polimerizasyon 65°C' de gerçekleştirildi.

Çizelge 4.4' den görüldüğü gibi, stiren monomerinin kullanıldığı polimerizasyon reaksiyonları için ölçülen ve hesaplanan M_n değerleri birbiriyle uyum içindedir. Bu da başlatıcı fonksiyonlitesine bağlı olarak çözeltiye ilave edilen her başlatıcının bir veya iki büyüyen uç oluşturduğunu göstermektedir. Teorik molekül ağırlığı ($M_{n,\text{teo}}$) eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplandı.

$$\overline{M}_{n,th} = \frac{[M_o]}{[I_o]} (\overline{M}_w) (\text{dönüşüm}) + M_I \quad (4.4)$$

$[M_o]$: Monomer konsantrasyonu

$[I_o]$: Başlatıcı konsantrasyonu

M_w : Monomerin molekül ağırlığı

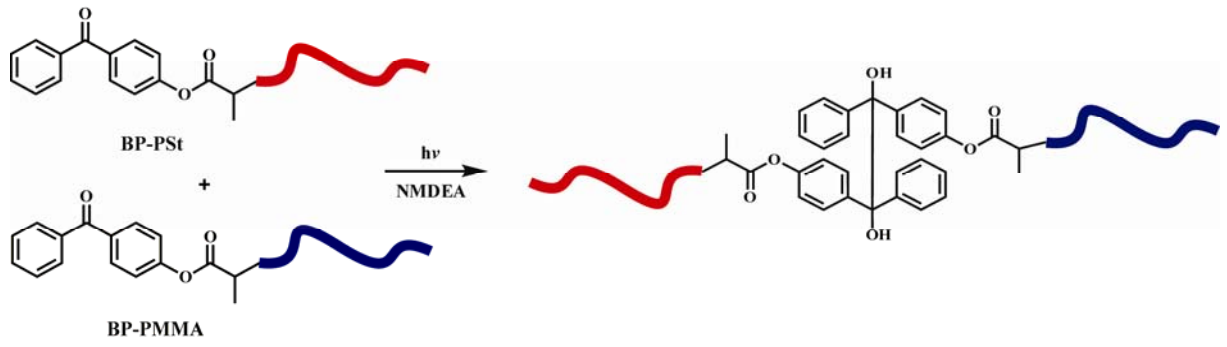
M_I : Başlatıcının molekül ağırlığı

GPC' den elde edilen kromatogramlar yan reaksiyonların oluşmadığını göstermektedir. Örneklerin ^1H NMR spektrumlarında da sadece polistirene ait spesifik sinyaller değil aynı zamanda başlatıcıya ait sinyaller de görülmektedir (Şekil 4.54).

Elde edilen polimerlerin kenetlenme reaksiyonları için kullanılması düşünüldüğünden, molekül ağırlıkları başarılı bir reaksiyon için gereken serbestliği sağlaması amacıyla düşük tutuldu. Bu nedenle, MMA monomeri ile düşük molekül ağırlıklı polimer eldesi için ATRP kullanıldı. Çözücü olarak toluen kullanıldı ve reaksiyon 65°C sıcaklıkta yürütüldü. Ancak tüm bunlara rağmen, düşük başlatma etkinliğinden dolayı ölçülen molekül ağırlıkları teorik molekül ağırlıklarından daha düşük bulundu. MMA polimerizasyonlarında her iki başlatıcı için de BBP ve BisBBP, başlatıcı etkinliği 0,4' ün üzerine çıkarılamadı. Elde edilen BP fonksiyonallitesine sahip polimerler blok ve yıldız kopolimer sentezinde kullanıldı.

4.6.4 Fotobaşlatılmış Ketil-Ketil Kenetlenme Reaksiyonuyla AB Blok, AB_2 ve A_2B Yıldız Kopolimerlerin Sentezi

Yapısında benzofenon içeren polimerlerin MDEA gibi hidrojen vericiler varlığında aydınlatılması sonucunda, benzofenon fotokimyasal davranışına benzer olarak kararlı radikalleri üreteceği düşünüldü. Bu nedenle BP-PSt ($M_{n, \text{GPC}} = 3480$) ve BP-PMMA ($M_{n, \text{GPC}} = 9540$) 1:1 M oranında THF içinde karıştırıldı ve 60 dakika süre ile 350 nm' de MDEA varlığında aydınlatıldı (Çizelge 4.5). Aydınlatma sonucunda, uçtaki ketil radikallerinin kenetlenme reaksiyonları sonucunda merkezinde benzpinakol yapısı bulunan dimerlerin oluşumu Şekil 4.52' de verildi.



Şekil 4.52 Fotobaşlatılmış ketil-ketil kenetlenme reaksiyonuyla AB blok kopolimer sentezi

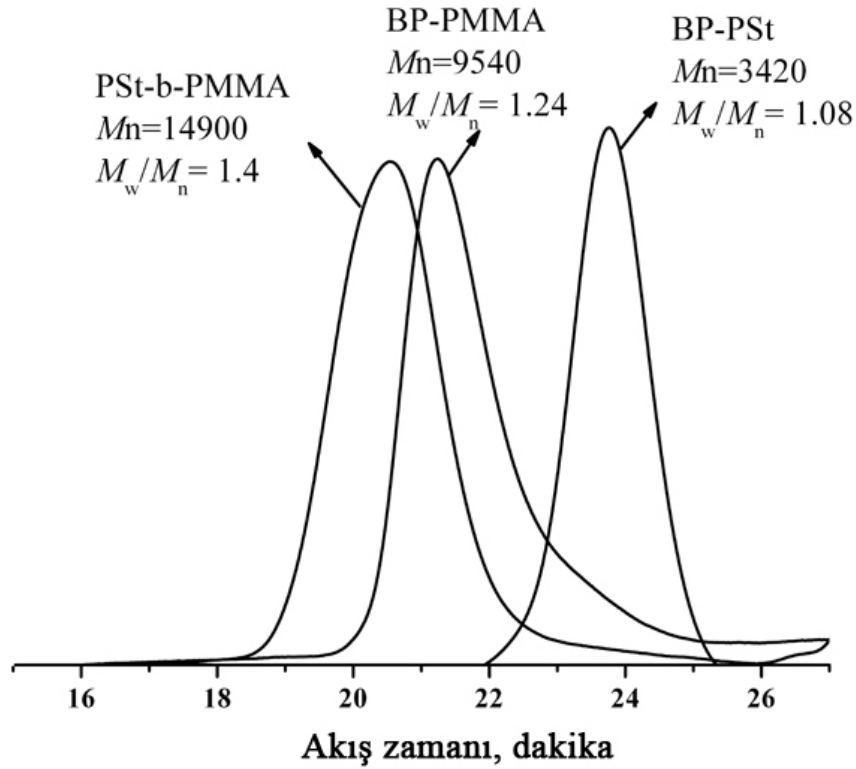
Çizelge 4.5. Benzofenonun fonksiyonlu PMMA ve PSt polimerlerinin fotobaşlatılmış kenetlenme reaksiyonları^a.

Polimer A [mol L ⁻¹]	Polimer B [mol L ⁻¹]	MDEA [mol L ⁻¹]	Kenetlenme Ürünü	Dönüşüm ^b (%)	$M_{n, GPC}$ (g mol ⁻¹)	M_w/M_n
BP-PSt [10,65x10 ⁻³]	BP-PMMA [10,65x10 ⁻³]	[10,65x10 ⁻²]	AB	76	14900	1,43
PSt-BP-PSt [5,55x10 ⁻³]	BP-PMMA [5,55x10 ⁻³]	[5,55x10 ⁻²]	A ₂ B	82	23850	1,38
BP-PSt [10,65x10 ⁻³]	PMMA-BP-PMMA [10,65x10 ⁻³]	[10,65x10 ⁻²]	AB ₂	80	25250	1,20

^a THF/DMF (1/1) çözücü karışımında gerçekleştirildi.

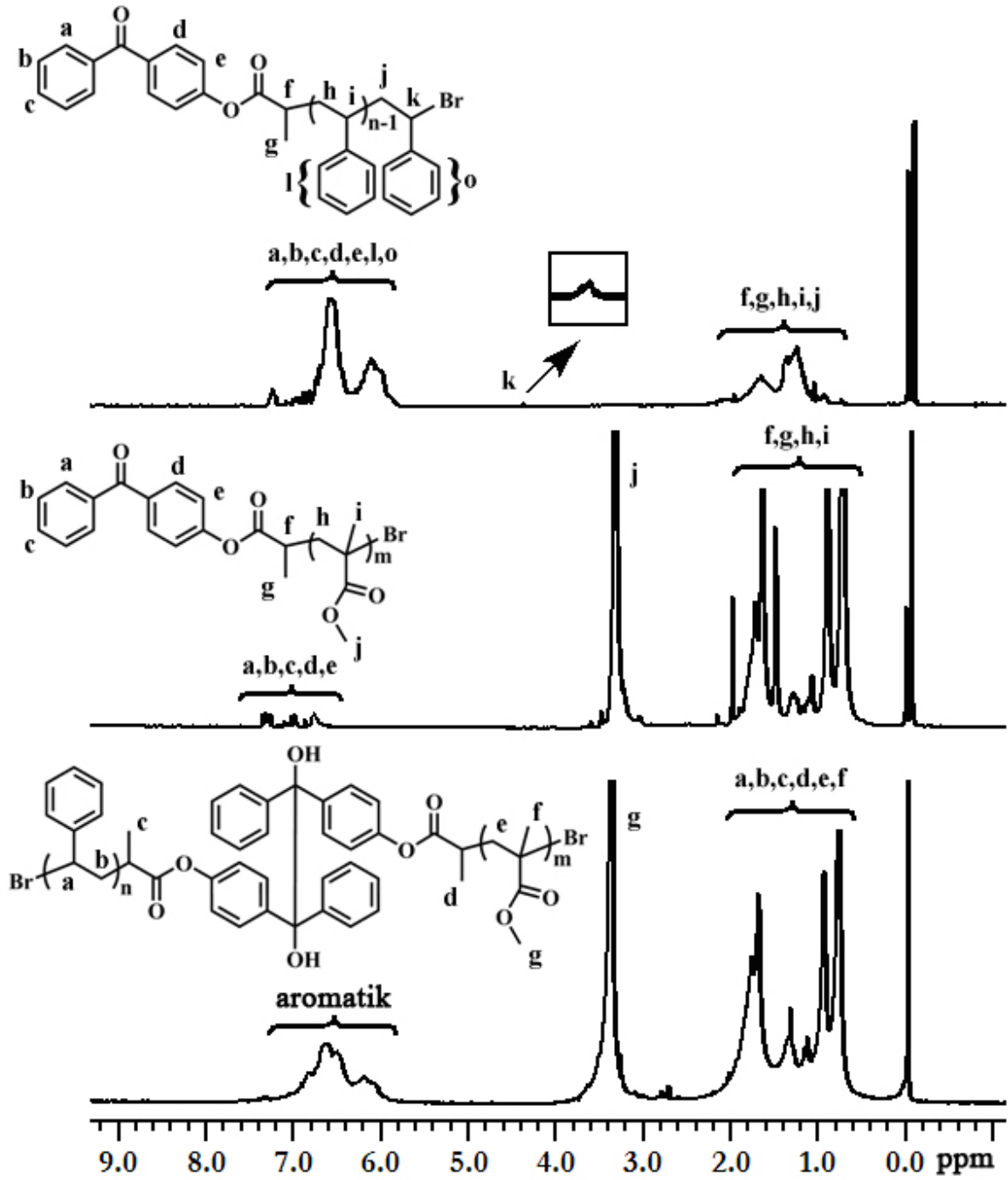
^b Gravimetrik olarak hesaplandı.

Fotobaşlatılmış antrasenin dimerizasyon reaksiyonu ile kıyaslandığında bu işlemin daha hızlı ve daha etkin olduğu görüldü (Golbach vd., 2004). Şekil 4.53' ten de görüleceği gibi başlangıç polimerlerine ait olan piklerin, kenetlenme ve hetero-kenetlenme ürünlerinin oluşumuyla daha düşük alıkonma hacmine kaydıkları saptandı ve PSt-*b*-PMMA kopolimerinin M_n değeri 14900 g mol⁻¹ olarak bulundu.



Şekil 4.53 PMMA-*b*-PSt, BP-PMMA ve BP-PSt' nin çakıştırılmış GPC kromotogramları.

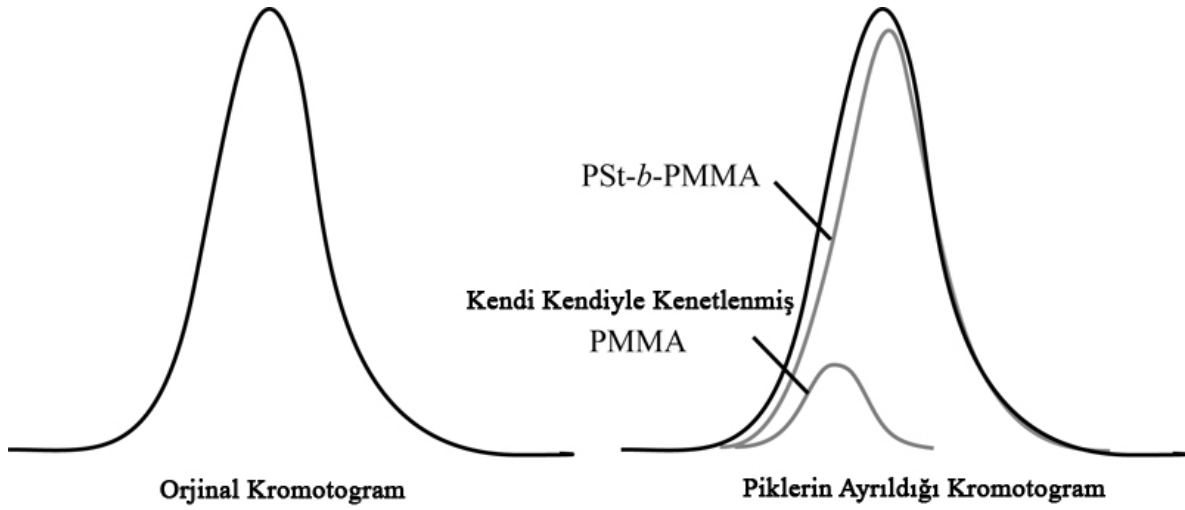
Reaksiyona girmeden kalan ve homopolimerlerin kenetlenmesiyle oluşan ürünler sikloheksanda çöktürülerek uzaklaştırıldı. Elde edilen PSt-*b*-PMMA blok kopolimerinin oluşumu ^1H NMR spektroskopisiyle de doğrulandı. Şekil 4.54' te görüleceği gibi blok kopolimerin spektrumu her iki segmente ait karakteristik sinyalleri içermektedir. PSt' in ArH (δ 6,5-7,0) ve PMMA' in OCH_3 (δ 3,6) gruplarının integralleri blok kopolimerin $M_{n,\text{NMR}}$ değerini hesaplamamıza yardımcı oldu. Başlangıçtaki PSt' in ^1H NMR' dan hesaplanan $\text{DP}_n = 29$ değeri kullanılarak blok kopolimerin molekül ağırlığı $M_{n,\text{NMR}} = (29 (\text{DP}_n \text{ of PS}) \times 104,1) + (72 (\text{DP}_n \text{ of PMMA}) \times 100,1) + 666,4 (2 \times \text{MW of BBP}) = 10900$ olarak hesaplandı. Blok kopolimerin teorik M_n değeri ise 12000 olarak hesaplandı. Kenetlenme reaksiyonunun etkinliği $M_{n,\text{NMR}}$ ' ın $M_{n,\text{teo}}$ ' e oranından % 90 olarak bulundu. Polimerik segmentlerin yapısal farklılığından dolayı çapraz kenetlenme, homo-kenetlenmeden daha fazladır. PSt segmentindeki ketil radikali, PMMA segmentindeki ketil radikali ile daha çok birleşmeyi tercih etmektedir. Bu bağlamda yapısal olarak benzer antrasen sonlu polimerlerin fotobaşlatılmış kenetlenmesinde, polimer konsantrasyonunun ve molekül ağırlığının kenetlenme ürünlerinin molar oranlarını etkilemediğini söyleyebiliriz (Goldbach vd., 2004).



Şekil 4.54 BP-PSt, BP-PMMA ve PSt-*b*-PMMA kopolimerin ^1H NMR spektrumu.

Blok kopolimerlerin GPC sonuçları monomodal, dar molekül ağırlığı dağılımı ve daha yüksek molekül ağırlığına kayma gösterdi. Ancak, GPC'den elde edilen blok kopolimerlerin molekül ağırlığı daha yüksek bulundu ve bunun sebebinin kendi içinde kenetlenen BP-PMMA polimerleri olabileceği düşünüldü. Gauss pikleri ayırma yöntemiyle orjinal kromatogram incelendiğinde, PMMA-*b*-PMMA polimerinin kopolimerde karışım olarak bulunduğu

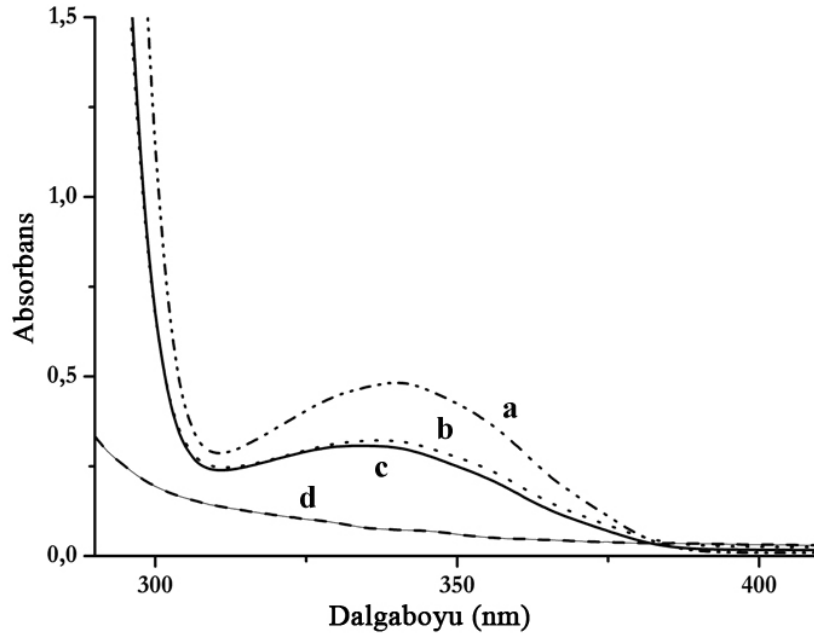
gözlendi (Şekil 4.55). Yapılan hesaplamalar, PMMA-*b*-PSt blok kopolimerine ait olan alanın % 92 olduğunu ve geride kalan % 8' lik alanın ise kendi içinde kenetlenmiş olan BP-PMMA polimerlerine ait olabileceğini gösterdi.



Şekil 4.55 PMMA-*b*-PSt (sol) ve PMMA-*b*-PSt' in Gauss yöntemiyle ayrılmış halinin (sağ) GPC kromotogramları

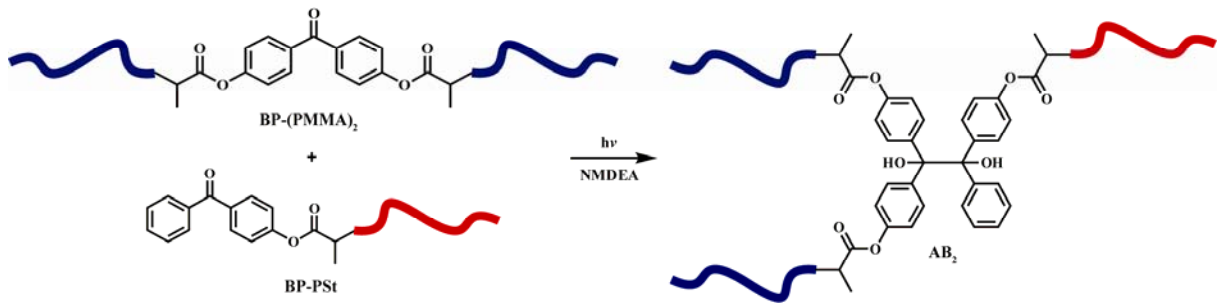
Blok kopolimerin kenetlenme etkinliğinin incelenmesinde kullanılan bir diğer yöntem de UV spektroskopisi oldu. UV ölçümleri sonucunda, benzofenonun karakteristik $n \rightarrow \pi^*$ absorbansı BP-PSt ve BP-PMMA polimerlerinin her ikisi için de 350 nm' de gözlemlendi. Şekil 4.56' da görüleceği gibi PMMA-*b*-PSt blok kopolimerinin bu bölgede bir absorbansı bulunmamaktadır.

^1H NMR, UV ve GPC ölçümlerinin hepsinden elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, ketil radikalleri arasında oldukça etkili fotobaşlatılmış uç kenetlenme reaksiyonlarının oluştuğu görülmektedir.



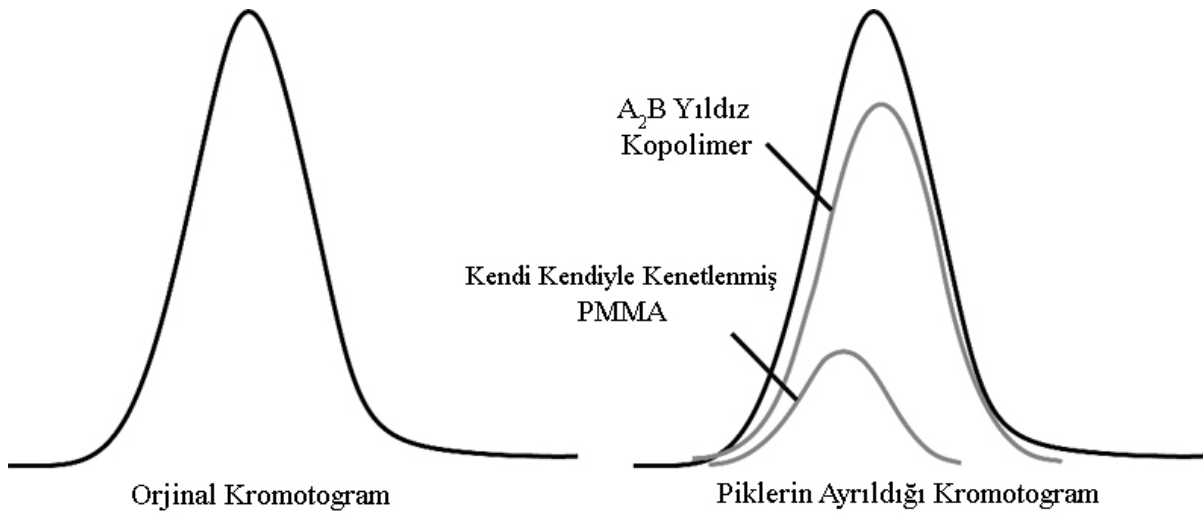
Şekil 4.56 (a) Benzofenon, (b) BP-PMMA, (c) BP-PSt ve (d) PSt-*b*-PMMA'nin CH₂Cl₂ içinde çekilmiş UV spektrumları.

Zincir ortasında benzofenon içeren polimerlerin kullanılmasıyla benzer fotobaşlatılmış kenetlenme reaksiyonları da gerçekleştirildi. Şekil 4.57' de gösterildiği gibi zincir ortasında ve sonunda benzofenon fonksiyonel grubu içeren polimerler arasında gerçekleştirilen kenetlenme reaksiyonları sonucunda A₂B ve AB₂ tipi hetero kollu yıldız kopolimerler oluşturuldu. Bu durumda molekül ağırlığındaki artışın başlangıç polimerlerine göre çok daha belirgin olduğu görüldü (Çizelge 4.5).

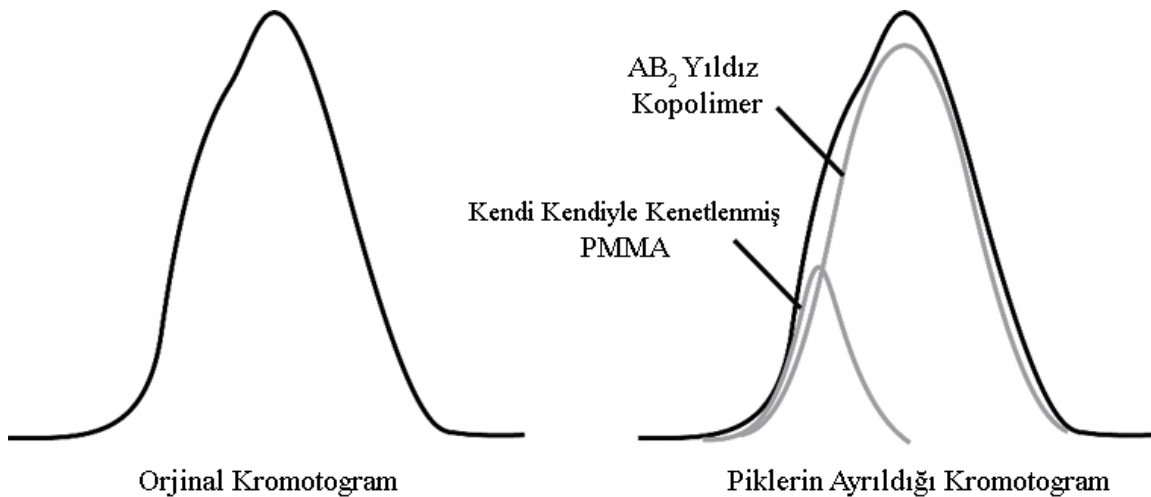


Şekil 4.57 Fotobaşlatılmış ketil-ketil kenetlenme reaksiyonuyla AB₂ yıldız kopolimerin sentezi

A_2B ve AB_2 yıldız kopolimerlerinin $M_{n,NMR}$ değerleri 13840 ve 14000 olarak hesaplandı. Kenetlenme etkinlikleri $M_{n,NMR}$ ' in $M_{n,teo}$ değerine oranından sırasıyla % 94 ve % 84 olarak bulundu. Yıldız polimerlerin yüksek molekül ağırlığına kaydığı GPC'den görülmektedir. Ancak, her iki polimerin GPC kromatogramlarında düşük alıkonma hacimlerinde bir omuz görülmektedir. Bu omuzun PMMA polimerlerinin kendi içinde kenetlenmesinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Gauss pikleri ayırma yöntemi kullanılarak A_2B yıldız polimerine ait alan % 90 ve AB_2 yıldız polimerine ait olan alan % 81 olarak hesaplanadı. Geriye kalan % 10' luk ve % 19' luk alanların ise kendi içinde kenetlenmiş olan PMMA polimerlerine ait olabileceği saptandı (Şekil 4.58 ve 4.59) (Temel vd., 2009).



Şekil 4.58 A_2B (sol) ve A_2B ' nin Gauss yöntemiyle ayrılmış halinin (sağ) GPC kromatogramları



Şekil 4.59 AB_2 (sol) ve AB_2 ' nin Gauss yöntemiyle ayrılmış halinin (sağ) GPC kromatogramları

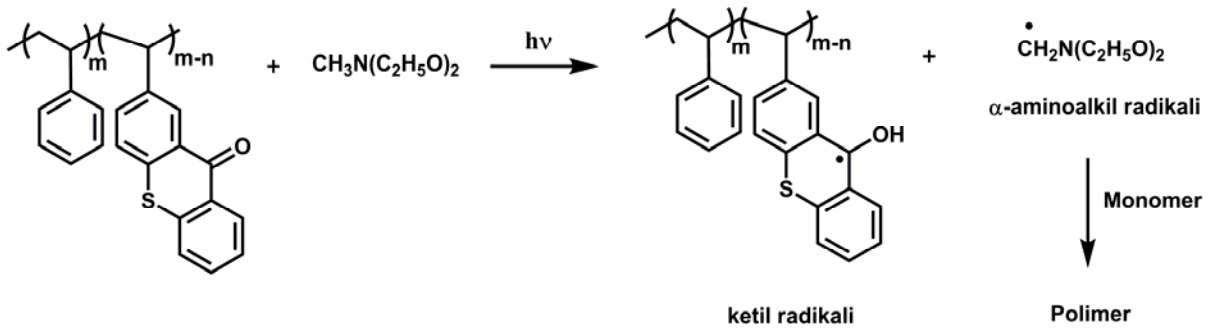
4.7 AB Blok, AB₂ ve A₂B Yıldız Kopolimer Eldesi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Zincir ucu ve ortasında benzofenon fonksiyonlitesine sahip PSt ve PMMA, dar heterojenlik indisine sahip olarak tek ve çift fonksiyonlu başlatıcılar kullanılarak ATRP metoduyla sentezlendi.

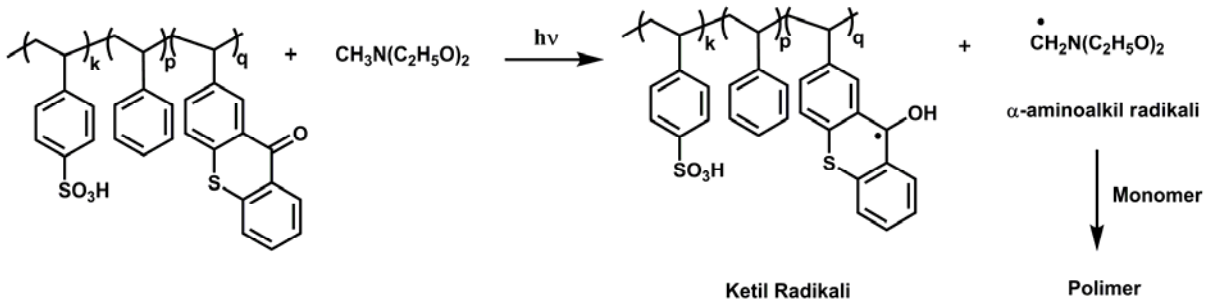
Bu polimerler çözeltide bloklar arasındaki kesişme noktasında diblok ve yıldız kopolimer benzpinakolleri oluşturmak üzere foto-kenetlendi. Hidrojen verici varlığında oluşan polimerik ketil radikallerinin, kenetlenme reaksiyonlarına uğradığı bulundu (Temel vd., 2009).

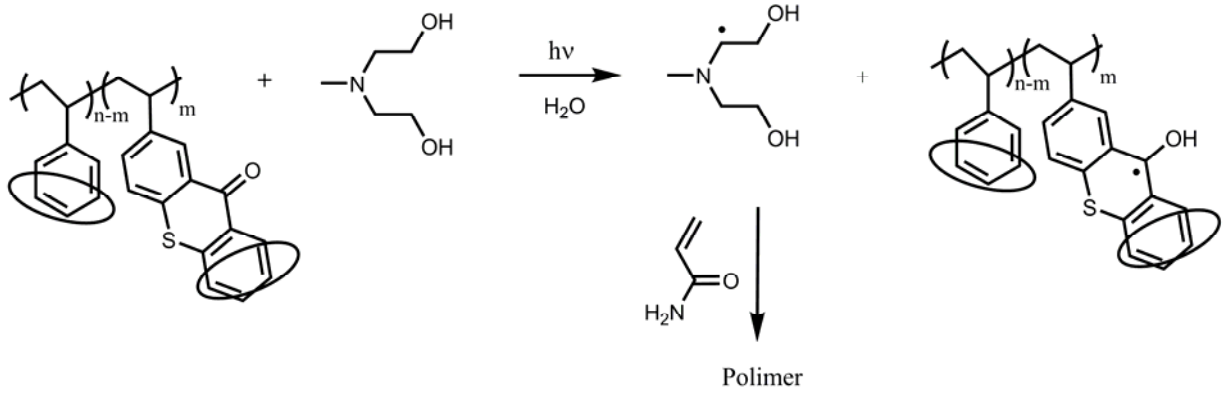
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

PSt-TX organik çözücünde çözünebilen polimerik fotobaşlatıcı olarak başarıyla sentezlendi, FT-IR ,UV-Vis spektrometre ve elemental analiz ile karakterize edildi. Floresans, deneyleri yapılarak, sentezlenen fotobaşlatıcının fotofiziksel özellikleri aydınlatıldı. Bu fotobaşlatıcının, çeşitli mono ve çoklu akrilat sistemlerinin polimerizasyonunu başlatma kapasiteleri incelendi. Fotobaşlatma mekanizması incelenerek II. tip fotobaşlatıcılara benzer olduğu bulundu (Şekil 4.5)

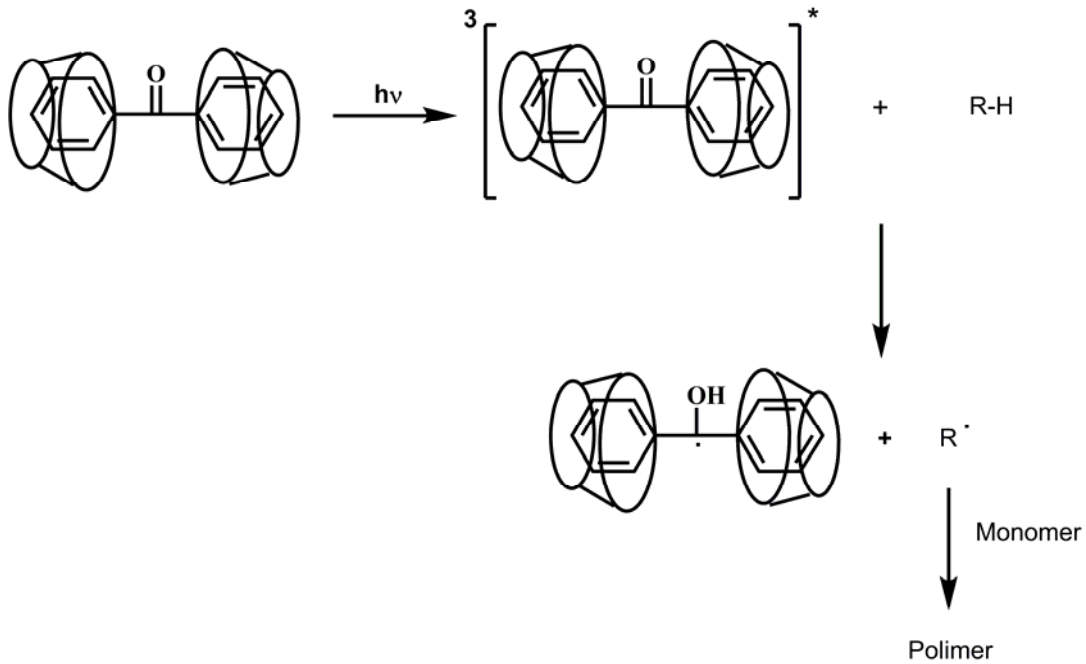


Sulu sistemlerin polimerizasyonu için PSt-TX-WS polimerik fotobaşlatıcısı sentezlendi ve β -CD ile çözücünde çözünen PSt-TX kompleks (PSt-TX/ β -CD) oluşturularak suda çözünme özelliği kazandırıldı. PSt-TX-WS Polimerik fotobaşlatıcı ve PSt-TX / β -CD kompleks ^1H NMR, FT-IR ve UV-Vis spektrometreleriyle yapıları karakterize edilerek floresans ve fosforesans ölçümleriyle de fotofiziksel davranışları incelendi. Suda çözünebilen bu yeni polimerik fotobaşlatıcıların, akrilamid monomerinin polimerizasyonunda etkin fotobaşlatıcı davranışı gösterdiği bulundu. Her iki suda çözünen başlatıcı ve siklodekstrin ile kompleks oluşturan başlatıcının II. tip fotobaşlatma mekanizmasına sahip olduğu saptandı (Şekil 4.13 ve 4.17)



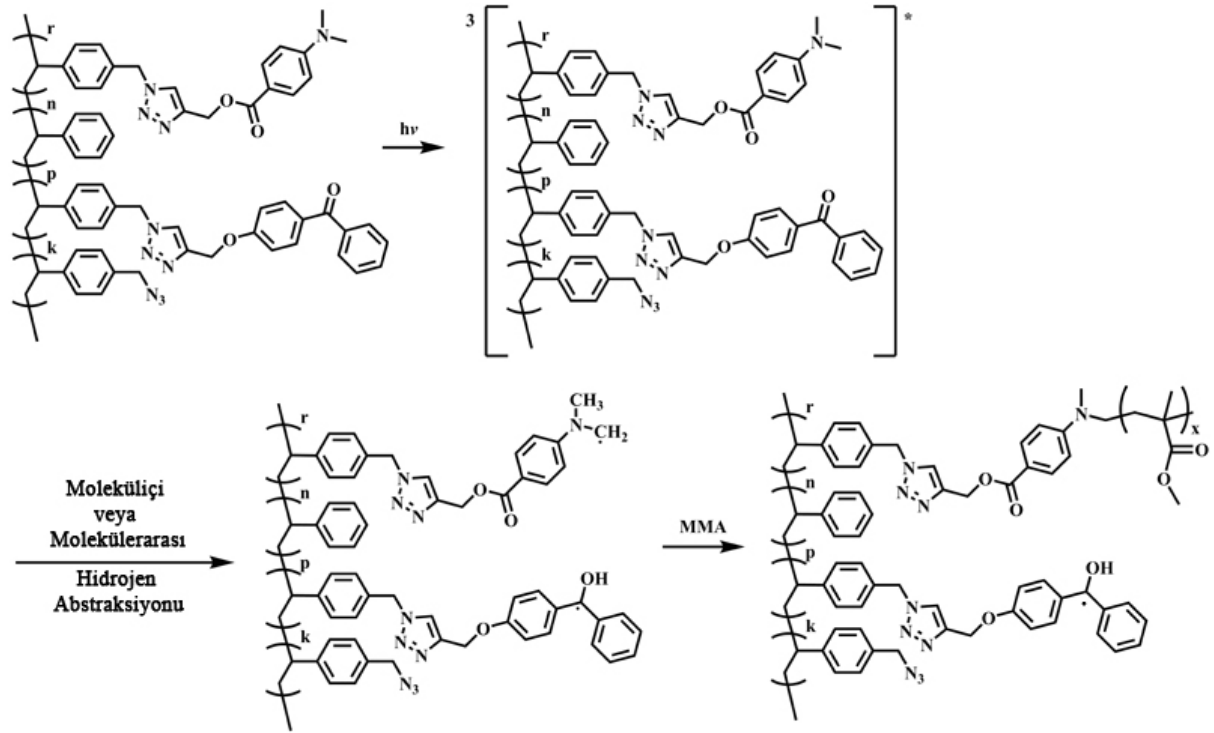


Ayrıca siklodekstrin kompleks kimyası kullanılarak, ticari olarak elde edilebilen II. tip fotobaşlatıcılardan benzofenonun, metillenmiş β -siklodekstrin molekülü ile kompleksi oluşturularak (BP / Me- β -CD), benzofenon başlatıcısı suda çözünür hale getirildi. Suda çözünebilen bu kompleksin yapısı UV-Vis, FT-IR ve ^1H NMR ile karakterize edilerek fosforesans ölçümüyle fotofiziksel özellikleri ve lazer flaş fotoliz ile triplet ömrü ve fotobaşlatma mekanizması belirlendi (Şekil 4.23).

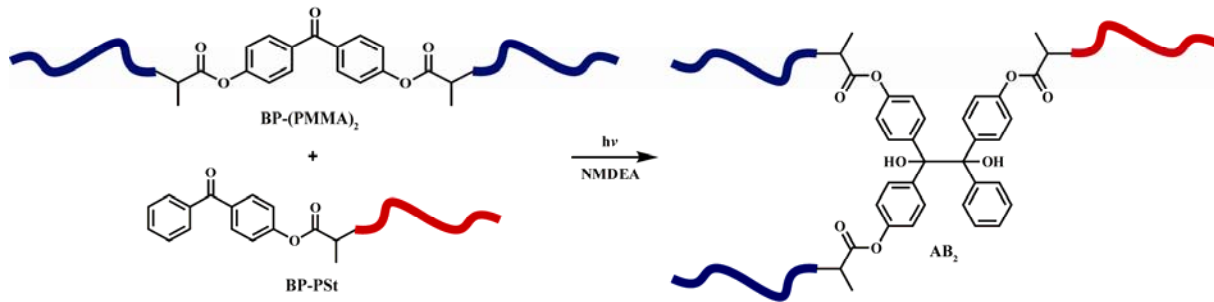


Benzofenon bazlı PS-BP-DMA polimerik fotobaşlatıcısı ikili klikleme kimyası kullanılarak tek bileşenli polimerik başlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi. PS-BP-DMA polimerik başlatıcısının beyazlaşması ve lazer flaş fotoliz ölçümleri gerçekleştirildi. Tek ve çok fonksiyonlu akrilatlarla fotobaşlatma etkinliği incelendi ve fotobaşlatma mekanizmasının molekül içi ve moleküllerarası hidrojen abstraksiyonun her ikisi ile yardımcı başlatıcı ilave

edilmeksizin gerçekleştiği bulundu (Şekil 4.47).



Son olarak benzofenon fonksiyonuna sahip polimerler ATRP metoduyla sentezlendi ve yapıları ^1H NMR ve GPC ile aydınlatıldı. Bu polimerik başlatıcıların II. tip fotobaşlatıcı özelliklerinden faydalanılarak, AB blok, A_2B ve AB_2 yıldız kopolimerleri sentezlendi (Şekil 4.57).



Sentezlenen ve karakterize edilen tüm başlatıcıların, UV ile sertleştirilmiş kaplamaların hazırlanmasında polimerik fotobaşlatıcı olarak, sulu ve organik bazlı sistemlerde kullanım olanağı bulacağı beklenmektedir.

KAYNAKLAR

Davidson R.S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing", SITA Technology Ltd., London.

Wayne R.P., (1970), "Photochemistry", University Lectures, 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 Polymerization", Ed.P.T.Oldring, SITA.

Cowan D.O., Drisko R.L., (1976), "Elements of Organic Photochemistry" Plenum Press, New York and London.

Guillet, J., (1985), Polymer Photophysics and Photochemistry, Cambridge University Press, Cambridge.

Turro N.J., (1991), "Modern Molecular Photochemistry", University Science Books, N.Y.

Rabek J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and 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.

Kemp, W., (1987), Organic Spectroscopy, Second Edition, Mac Millan.

Mishra M.K., Yagci Y., (1998), "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", New York, Chapter 7.

Fouassier, J.P., (1995), Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Munich: Hanser Publishers.

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.

Aydin M., Arsu N., ve Yagci Y., (2003), "Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", Macromol.Rapid Commun., 24:718-723.

Aydin 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.

- Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N.S., Rufs, A.M., Buenoc, C., Encinas M.V., (2002), *Polymer*, 43, 4591–4597.
- Temel G., Arsu N., ve Yagci Y., (2006), “Polymeric Side Chain Thioxanthone Photoinitiator for Free Radical Polymerization”, *Polymer Bulletin*, 57:51-56.
- 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.
- 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.
- Carlini, C., Angiolini, L., Careiti D., Corelli, E., (1995), “Recent Advances on Photosensitive Polymers: Polymeric Photoinitiators”, 7, 379-384.
- 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.
- Gacal, B., Akat, H., Balta, DK., Arsu, N., Yagci, Y., (2008), “Synthesis and characterization of polymeric thioxanthone photoinitiators via double click reactions”, *Macromolecules* 41, 2401-2405.
- 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.
- Jiang, X., Yin, J., (2004), “Dendritic macrophotoinitiator containing thioxanthone and coinitiator amine”, *Macromolecules* 37, 7850-7853.
- 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.
- Percec, V., Bardoiu, B., (1995), “Living radical polymerization of styrene initiated by arenesulfonyl chlorides and Cu-I(BPY)(N)Cl *Macromolecules*, 28, 7970-7972.
- Tatemoto, M., Oka, M., (1984), “Contemporary Topics *in Polymer. Science*”; Vol. 4, Plenum: New York, p 763.

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.

Griffiths, K., (2002), "Living Radical Polymerization by Photoinitiated α -Hydrido Alkoxyamines".

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.

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.

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.

Hawker, CJ., (1995), "Architectural control in living free-radical polymerizations- preparation of star and graft polymers", *Angew. Chem. Int. Ed.* 34, 1456-1459.

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.

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.

Golas, PL., Matyjaszewski, K., (2007), "Click Chemistry and ATRP: A Beneficial Union for the Preparation of Functional Materials", *QSAR Comb. Sci.*, 26, 1116.

Molengraft, A., (2005). "Click Chemistry a New Approach to Familiar Reactions".

Dalton J.C., Montgomery F.C., (1974), "Solvent Effects on Thioxanthone Fluorescence", *J.Am.Chem.Soc.*, 96: 6230-6232.

Temel, G., Aydogan, B., Arsu, N., Yagci, Y., "Synthesis and Characterization of One-Component Polymeric Photoinitiator by Simultaneous Double Click Reactions and Its Use in Photoinduced Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, Baskıda

Goldbach, JT., Lavery, KA., Penelle, J., Russell, TP., (2004), "Nano- to macro-sized heterogeneities using cleavable diblock copolymers", *Macromolecules*, 37, 9639-9645.

Temel, G., Aydogan, B., Arsu, N., Yagci, Y., (2009), J. Polym. Sci.; Part A : Polym. Chem. 47, 2938-2947.

Murov, S.L., Gordon, L.H., Carmichael, I., (1993), Handbook of Photochemistry, 2nd edition, Marcel Decker, New York.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	28.11.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1993-1996	Şişli Endüstri Meslek Lisesi
Lisans	1998-2003	İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı
Doktora	2005-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı