

154186

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ZİNCİR TRANSFER AJANI OLARAK 2-MERKAPTO  
TİYOZANTON'UN SERBEST RADİKAL  
POLİMERİZASYONUNDAKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**Kimyager Feyza KARASU**

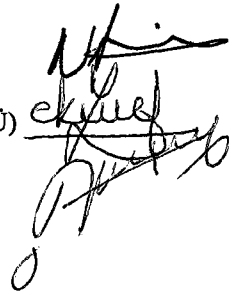
**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)**

**Prof. Dr. Zekiye ÇINAR (YTÜ)**

**Prof. Dr. Yusuf YAĞCI (İTÜ)**



**İSTANBUL, 2004**

154186

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BÖLÜM.....	2
2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	2
2.1.1 Başlama.....	5
2.1.1.1 Başlama Prosesi.....	6
2.1.1.2 Monomerle Reaksiyon.....	7
2.1.1.3 Fragmentasyon.....	9
2.1.1.4 Çözücü, Katkı Maddesi ve Safsızlık Reaksiyonları.....	10
2.1.1.5 Oksijen ile Reaksiyon.....	10
2.1.1.6 Başlatıcı Verimi.....	11
2.1.1.7 Başlatıcılar.....	11
2.1.1.8 Başlatıcıların Termal Bozunmaları.....	13
2.1.1.9 Azo Bileşikleri.....	15
2.1.1.9.1 Dialkilazenler.....	15
2.1.1.9.2 Dialkilazenlerin Termal Bozunması.....	17
2.1.1.9.3 Dialkilazenlerin Fotokimyasal Bozunması.....	18
2.1.2 Çoğalma.....	19
2.1.3 Sonlanma.....	20
2.2 Zincir Transferi.....	22
2.2.1 Mekanizmalar.....	26
2.2.1.1 Atom ya da Grup Transferi.....	26
2.2.1.2 Katılma-Ayrılma.....	27
2.2.1.3 Transfer Sabitinin Ölçülmesi.....	27
2.2.2 Transfer Ajanları.....	29
2.2.2.1 Tiyoller.....	29
2.2.2.2 Disülfidler.....	30
2.2.2.3 Monosülfidler.....	31
2.2.2.4 Halokarbonlar.....	32
2.2.2.5 Çözücüler ve Diğer Reaktifler.....	32

2.2.2.6	Doymamış Bileşikler.....	33
2.2.2.7	Kobalt Kompleksleri.....	34
2.2.3	Monomere Transfer.....	35
2.2.4	Başlatıcıya Transfer.....	35
2.2.5	Polimere Transfer.....	36
2.3	2-Merkapto Tiyoanton Çalışmaları.....	37
2.3.1	2-Merkapto Tiyoanton.....	37
2.4	Molekül Ağırlığı.....	39
2.4.1	Kinetik Zincir Uzunluğu.....	39
2.4.2	Sonlanma Biçimi.....	40
3.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	42
3.1	Kimyasal Maddeler.....	42
3.2	Cihazlar.....	42
3.3	Termal Polimerizasyon.....	42
3.4	2-Merkapto Tiyoanton Sentezi.....	43
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	44
5.	SONUÇ ve ÖNERİ.....	57
KAYNAKLAR.....		58
ÖZGEÇMİŞ.....		59

## SİMGE LİSTESİ

$C_I$	Başlatıcıya transfer sabiti
$C_m$	Monomere transfer sabiti
$C_p$	Polimere transfer sabiti
$C_S$	Transfer ajanına transfer sabiti
$\varepsilon$	Molar absorbtivite katsayısı
$f$	Başlatıcı verimi
$X_n$	Polimerizasyon derecesi
$\phi$	Kuantum verimi
$\gamma$	Frekans
$\lambda$	Dalga boyu
$\nu$	Kinetik zincir uzunluğu



## KISALTMA LİSTESİ

AIBN	2,2' - azobisizobütironitril
AN	Akrilonitril
BPO	Dibenzoil peroksit
DBPOX	Di-t-bütıl peroksalat
DMF	N,N'-Dimetilformamid
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
MA	Maleik anhidrit
MMA	Metilmetakrilat
NMDEA	N-Metildietanolamin
PMMA	Polimetilmetakrilat
PSt	Polistiren
St	Stiren
THF	Tetrahidrofuran
TX-SH	2-Merkapto tiyozanton
UV	Ultraviyole
VAc	Vinil asetat
VC	Vinil klorür



## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Serbest radikal polimerizasyonunun ana mekanizması.....	3
Şekil 2.2 Zincir transferi reaksiyonu.....	4
Şekil 2.3 Radikalik reaksiyonlarda baş ve kuyruk katılması.....	5
Şekil 2.4 Benzoiloksi radikalleri reaksiyon mekanizması.....	8
Şekil 2.5 t-Bütoksi radikalleri reaksiyonları.....	9
Şekil 2.6 Siyanoizopropil radikalinin oksijen ile reaksiyonu.....	11
Şekil 2.7 Dialkilazelerin fotokimyasal bozunması.....	18
Şekil 2.8 Birleşme ve disproporsiyonlaşma ile sonlanma.....	20
Şekil 2.9 Primer radikal sonlanması.....	20
Şekil 2.10 Zincir transferi ile sonlanma.....	21
Şekil 2.11 Gecikme reaksiyonları .....	21
Şekil 2.12 Zincir transferinin genel mekanizması.....	22
Şekil 2.13 t-Bütanüstüfid için H atomu transferi reaksiyonu.....	31
Şekil 2.14 2-Merkapto tiyozanton'un fotobaşlatıcı olarak kullanımı.....	37
Şekil 4.1 TX-SH'nin zincir transfer ajanı olarak kullanıldığı termal stiren polimerizasyonu.....	48
Şekil 4.2 TX-SH'nin zincir transfer ajanı olarak kullanıldığı termal metilmetakrilat polimerizasyonu.....	49
Şekil 4.3 TX-SH'nin absorpsiyon spektrumu ve termal stiren polimerizasyonunda elde edilen polimerin absorpsiyon spektrumu.....	51
Şekil 4.4 TX-SH'nin absorpsiyon spektrumu ve termal MMA polimerizasyonunda elde edilen polimerin absorpsiyon spektrumu.....	52
Şekil 4.5 TX-SH'nin floresans spektrumu ve termal MMA polimerizasyonunda elde edilen polimerin absorpsiyon spektrumu.....	53
Şekil 4.6 TX grubu içeren PST' in aydınlatılmadan önceki GPC kromatogramı.....	55
Şekil 4.7 TX grubu içeren PST' in, St ve NMDEA beraberinde aydınlatıldıktan sonraki GPC kromatogramı.....	56
Şekil 4.8 TX grubu içeren PMMA' nın aydınlatılmadan önceki GPC kromatogramı.....	56
Şekil 4.9 TX grubu içeren PMMA' nın, MMA ve NMDEA beraberinde aydınlatıldıktan sonraki GPC kromatogramı.....	56

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Azo bileşiklerinin dekompozisyonu için bazı kinetik veriler.....	12
Çizelge 2.2 Transfer sabitinin zincir uzunluğuna bağlılığı.....	25
Çizelge 2.3 Çeşitli monomerler beraberinde tiyollerin (RSH) transfer sabitleri.....	29
Çizelge 2.4 Çeşitli monomerler varlığında bazı çözücü ve katkı maddeleri için transfer sabitleri.....	32
Çizelge 2.5 Monomere transfer sabitleri.....	35
Çizelge 2.6 Başlatıcıya zincir transfer sabitleri.....	36
Çizelge 2.7 Polimere transfer sabitleri.....	37
Çizelge 4.1 Stirenin DMF içinde, AIBN varlığında, TX-SH'ın değişen konsantrasyonlarında ve azot atmosferinde 70°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen termal polimerizasyonu.....	45
Çizelge 4.2 MMA'nın DMF içinde, AIBN varlığında, TX-SH'ın değişen konsantrasyonlarında ve azot atmosferinde 70°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen termal polimerizasyonu.....	46
Çizelge 4.3 Diklorometan içinde MMA'ın PMMA ve NMDEA; St' in PSt ve NMDEA beraberindeki fotopolimerizasyonu.....	54

## ÖNSÖZ

İki senelik yoğun bir çalışma temposunun ardından akademik kariyerimin ilk basamağını tamamladığım için mutluyum.

Bu olanağı bana sağlayan, derin bilgi birikimi ile çalışmamın her safhasında bana yol gösteren ve çalışmalarımız için gerekli tüm donanımı sağlayabilmek için sonsuz emek veren, bunların dışında çalışma azmine ve bitmez tükenmez enerjisine hayran olduğum sevgili hocam sayın Doç.Dr. Nergis Arsu'ya sonsuz teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Bilgisi ve tüm olanaklarıyla her zaman yanımda olan, manevi desteğine her zaman ihtiyaç duyduğum sevgili hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Meral Aydın'a çok teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında derin bilgileriyle çalışmalarına ışık tutan sayın Prof. Dr. Yusuf Yağcı'ya çok teşekkür ederim.

Sadece hazırladığım bu çalışmada değil, hayatımın her anında ve her konuda beni tamamlayan ve destek olan dostum, kader arkadaşım ve olmazsa olmazım araştırma görevlisi sevgili Demet Karaca Balta ve sevgili eşi Mehmet Balta' ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını ve zamanını benden esirgemeyen sayın Prof. Dr. Abdürrezzak Bozdoğan'a çok teşekkür ederim.

Bana ayırdıkları zaman ve verdikleri emek için araştırma görevlileri Melda Altıkatoğlu ve Neşe Atacı'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana her konuda destek olan tüm çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Sevgili ailem; ileriye doğru attığım her adımda ve yapmayı başarabildiğim her işin arkasında sonsuz sevginiz ve desteğiniz var, sizleri çok seviyorum...

HAZİRAN 2004

Arş. Gör. Feyza Karasu

## ÖZET

Bu çalışmada; bir tiyol bileşigi olan 2-Merkapto tiyozanton (TX-SH), metilmetakrilat ve stirenin termal polimerizasyonunda zincir transfer ajanı olarak kullanılmıştır. Zincir transfer ajanı olan 2-Merkapto tiyozanton her iki monomerin polimerizasyonunda çeşitli konsantrasyonlarda kullanılmıştır ve polimerlerin molekül ağırlıklarındaki azalma, jel geçirgenlik kromatografisi kullanılarak saptanmıştır. Stiren ve metilmetakrilat polimerizasyonları için polimerizasyon derecesinin  $[S] / [M]$ ' e karşı grafiği çizilmiştir ve bu grafik yardımıyla zincir transfer sabitleri hesaplanmıştır. Transfer sabitleri stiren ve metilmetakrilat için sırasıyla 1,41 ve 0,54 olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** 2- Merkapto tiyozanton, termal polimerizasyon, zincir transfer ajanı, tiyoller.



## ABSTRACT

In this study; 2-Mercaptothioxanthone (TX-SH), as an thiol compound was used as chain transfer agent for the thermal polymerization of methylmethacrylate and styrene. Various concentrations of 2-Mercaptothioxanthone as a chain transfer agent was employed for the polymerization of both monomers and decreasing of molecular weight of polymers were determined by using of gel permeation chromatography. Chain transfer constants were calculated from the plots of reciprocal degree of polymerization vs  $[S] / [M]$  for styrene and methylmethacrylate polymerization. Transfer constants were found to be 1,41 and 0,54 for styrene and methylmethacrylate, respectively.

**Key words:** 2-Mercaptothioxanthone, thermal polymerization, chain transfer agent, thiols.



## 1. GİRİŞ

Polimerizasyon sistemlerinin bir çoğunda, elde edilen polimer zincirlerinin uzunluklarının, sonlanma reaksiyonlarının sadece birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma olarak dikkate alınması ile hesaplanan değerlerden daha küçük olduğu görülmüştür (Ođian, 1981). Bunun nedeni, büyümekte olan bir zincir radikalinin aktifliğinin sistemde bulunan bir başka moleküle aktarılmasıdır. Radikalin aktarıldığı molekül monomer, başlatıcı, çözücü, polimer veya sistemde bulunan başka maddelerin molekülleri olabilir. Radikallerin bu yerdeğiştirme reaksiyonları “zincir transferi” olarak ifade edilir (Ođian, 1981; Baysal, 1994). Zincir transferi bir “zincir kırma” reaksiyonudur; büyüyen polimer zincirinin büyüklüğündeki azalma ile sonuçlanır (Ođian, 1981).

Zincir transfer reaksiyonlarında en önemli yeri “zincir transfer ajanına transfer” reaksiyonları almaktadır. Bazı reaksiyonlarda zincir transfer ajanı çözücü, bazılarında ise formülasyona eklenmiş bir bileşiktir (Ođian, 1981). En uygun polimerizasyon şartlarının seçilmesiyle, çeşitli zincir transfer ajanları için zincir transfer sabiti,  $C_s$ , değeri belirlenebilir (Ođian, 1981).

Bu çalışmada, bir tiyol bileşiğı olan 2-Merkapto tiyozanton (TX-SH), metilmetakrilat (MMA) ve stirenin (St) termal olarak başlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda zincir transfer ajanı olarak kullanılmış ve her iki polimerizasyon için TX-SH’ in değışen konsantrasyonlarında termal olarak hazırlanan polimerlerin molekül ağırlıklarındaki azalma GPC yöntemi ile saptanmış ve polimerlerin zincir transfer sabitleri (  $C_s$  ) hesaplanmıştır.

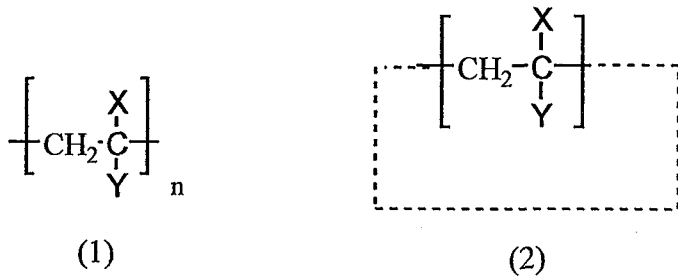
## 2. TEORİK BÖLÜM

### 2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

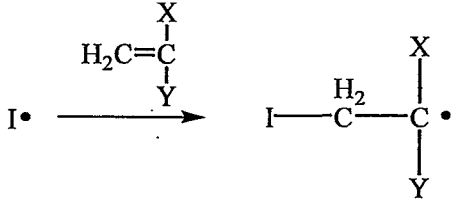
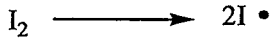
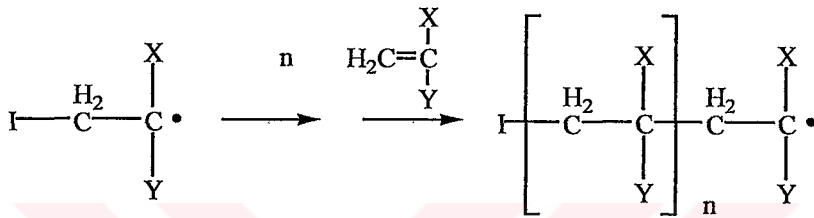
Endüstriyel açıdan, radikal polimerizasyonlarının üstünlüğü, farklı koşullarda yürütülebilmesidir. İyonik ya da koordinasyon polimerizasyonlarıyla kıyaslandığında en önemli özelliği eser miktardaki safsızlığa olan dayanıklılığıdır. Bunun sonucu olarak, ticari monomerlerdeki stabilizörlerin uzaklaştırılmasına gerek duyulmadan, eser miktardaki oksijen varlığında ya da dikkatlice kurutulmamış çözücüler içerisinde de yüksek molekül ağırlıklı polimerler üretilebilir. Radikal polimerizasyonları, zincir polimerizasyonları içerisinde önemli bir yere sahiptir ve sulu ortamlarda bile yürütülebilirler (Solomon, 1995).

Hem endüstriyel sentezlerde, hem de laboratuvarında gerçekleştirilen polimer sentezlerinde radikal polimerizasyonu yaygın olarak kullanılmaktadır. Bugün, ticari polimer üretiminde radikal polimerizasyonu kullanılır. Tüm bu faktörler, radikal polimerizasyonlarının mekanizmasını tam olarak belirleyebilmek için daha kapsamlı araştırmalara yönelmeyi sağlamıştır. Bu çalışmaların amacı, yeni polimerlerin sentezi ve üretilen polimerlerin özelliklerini daha iyi anlayabilmek için gereken parametreleri belirlemektir (Solomon, 1995).

İlk olarak Staudinger, zincir polimerizasyonlarının genel düşünce tarzını ve bu mekanizmayla üretilen polimer moleküllerinin basit yapılarını tanımlamıştır. Monomer kalıntılarının (1) büyük siklik yapılar oluşturacak şekilde (2) baş-kuyruk şeklinde kovalent bağlarda birleştiğini öne sürmüştür (Solomon, 1995).

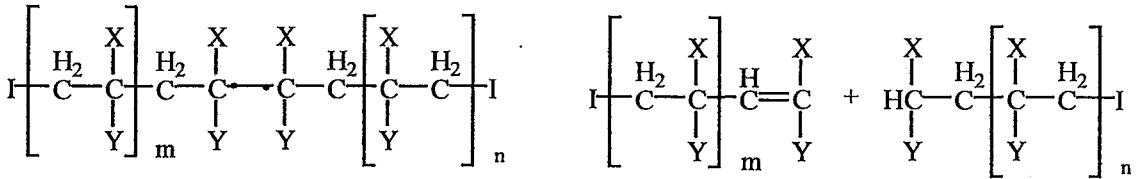


Serbest radikal polimerizasyonuna yönelik bilinen ana mekanizma (Şekil 2.1) 1940' lı yıllardan başlayarak, 1950 yılında çıkarılmıştır. Bu mekanizmanın göze çarpan başlıca özellikleri; oluşan radikallerin, monomerin çifte bağının daha az süstitüe grup içeren tarafına katılmasını ("kuyruk katılması") içeren başlama ve çoğalma adımları ve iki büyüyen radikal arasında orantısız yada birleşmeyle gerçekleşen sonlanma adımıdır (Solomon, 1995).

**Başlama:****Çoğalma:****Sonlanma:**

Birleşme

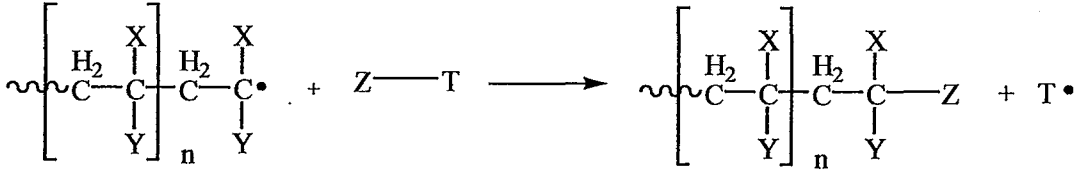
Orantısız sonlanma



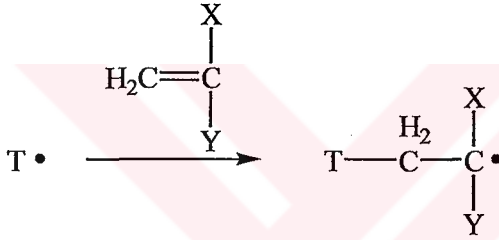
Şekil 2.1 Serbest radikal polimerizasyonunun ana mekanizması

Hatalı yapılar, zincir başlaması ve sonlanması ile oluşan gruplardır. Başlatıcı parçacıklar sadece direkt olarak başlatıcı bozunmasıyla oluşmazlar (Şekil 2.1), dolaylı olarak monomere, çözücüye, transfer ajanına ya da safsızlığa transfer ile de oluşabilirler(Şekil 2.2) (Solomon, 1995).

### Zincir Transferi:



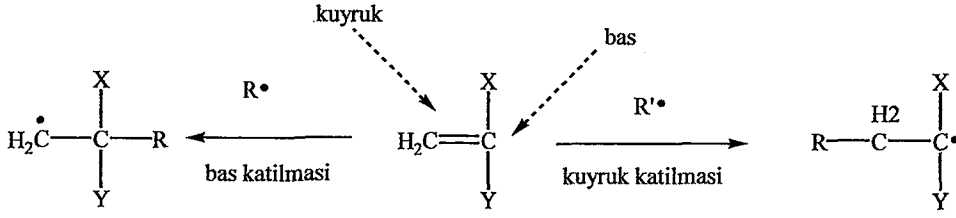
### Tekrar Başlama:



Şekil 2.2 Zincir transferi reaksiyonu

Sonlanmada, çoğalan parçacıklar orantısız sonlanmaya uğradıkları zaman, birleştiklerinde baş-baş bağları oluşturdukları zaman, doymamış ve doymuş sonlar oluşur ve inhibitörler ya da tranfer ajanları ile reaksiyonlar sonucu başka fonksiyonel gruplar da oluşabilir (Şekil 2.2) (Solomon, 1995).

Geleneksel yaklaşım; radikal polimerizasyonunda büyüme adımını baş-kuyruk bağlanması oluşturacak şekilde düzenlemeyi önerir, bu reaksiyon termodinamik kontrol altındadır. Bu açıklama; basit radikallerin mono- ya da 1,1-disüstitüe olefinlere katılmasının tipik olarak kuyruk katılmasıyla ilerlediğini, böylece daha az kararlı olan birincil radikal oluşumundan ziyade sırasıyla ikincil ve üçüncül radikallerin oluştuğunu gösteren gözlemlere dayandırılmıştır (Şekil 2.3) (Solomon, 1995).



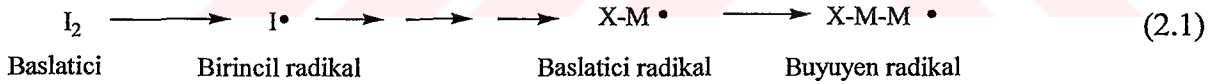
Şekil 2.3 Radikalik reaksiyonlarda baş ve kuyruk katılması

1970'lerden sonra yapılan araştırmaların sonucunda radikalik reaksiyonların termodinamiksel kontrolden ziyade kinetik olarak kontrol altında olduğu ve polimerlerdeki baş-kuyruk bağlanmasının üstünlüğünün sterik ve polar etkilerle incelenebileceği bulunmuştur (Solomon, 1995).

“Baş” katılmasının oranı birçok polimerizasyonda başlama ve çoğalma basamakları boyunca meydana gelir. Poli(vinilflorür) zincirleri %10 baş-baş bağlanmasının fazlasını içerir ve benzoiloksi radikalleri stirenle %5 baş katılması verir (Solomon, 1995).

### 2.1.1 Başlama

Başlama aşaması; başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir *başlatıcı* radikal oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır (2.1) (Solomon, 1995).



Radikal polimerizasyonunda başlama aşaması ilk adımdır. Başlamanın etkinliğinin ve hızının, polimerizasyonun kinetik özelliklerinin belirlenmesinde önemli olduğu bilinmekle birlikte, polimerin özelliklerini yorumlarken işlemin mekanizmasının önemi 1970' lere kadar dikkate alınmamaktaydı. Başlama işleminin karmaşıklığı ve polimerin yapısına ve özelliklerine olan etkisinin anlaşılması son yıllarda önem kazanmıştır.

Geleneksel düşüncenin gözden geçirilmesine yol açan üç faktör sırasıyla;

(a) Tekrarlanan birimlerin yapısı temel olarak alındığında, çoğunlukla tahmin edilemeyen polimer özelliklerinin (iklime dayanıklılık, termal ya da fotokimyasal bozunma) “hatalı gruplar” ın varlığı dikkate alındığında belirlenebilir olması,

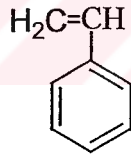
(b) Başlama aşamasının ve polimerizasyonun diğer aşamalarının detaylarının derinlemesine araştırılmasını sağlayan yeni tekniklerin geliştirilmesi,

(c) Serbest radikal reaksiyonlarının tipik olarak termodinamik kontrolden ziyade kinetiksel kontrole gerçekleştiğinin bulunması (Solomon, 1995).

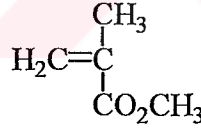
### 2.1.1.1 Başlama Prosesi

Başlatıcının termolizi yada fotolizi sonucunda oluşan birincil radikalın verimi genellikle %100 değildir. Primer radikalın başlatıcı radikale dönüşmesi bir çok faktöre bağlıdır ve kantitatif değildir. Birincil radikaller, yeniden düzenlenme ya da fragmentasyona uğrayarak yeni radikal parçacıkları oluşumuna (ikincil radikaller) yol açarlar ya da bunlar monomerin yanı sıra, daha çok çözücüyle ya da başka bir parçacıkla etkileşirler (Solomon, 1995).

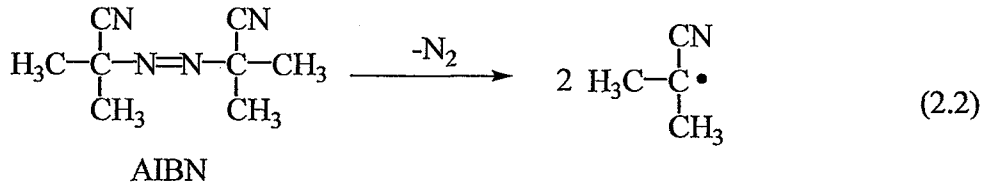
Radikallerin (primer, sekonder, çözücünden türeyenler...) monomerle olan reaksiyonları bütünüyle regio- ya da chemo- seçici olmayabilir. Baş katılması, abstraksiyon ya da aromatik sübstitüsyon gibi reaksiyonlar çoğunlukla kuyruk katılmasıyla yarış halindedir. Çoğunlukla kullanılan üç başlatıcı azobisisobütironitril (AIBN), dibenzoil peroksit (BPO), ve di-*t*-bütil peroksalattır (DBPOX). Bu üç başlatıcıdan türeyen primer radikaller sırasıyla siyanoizopropil (eşitlik 2.2), benzoiloksi (Eşitlik 2.3) ve *t*-bütoksi (Eşitlik 2.4) radikalleridir. BPO ve DBPOX, ikincil radikal olarak sırasıyla fenil ve metil radikallerini de verebilir (Solomon, 1995).

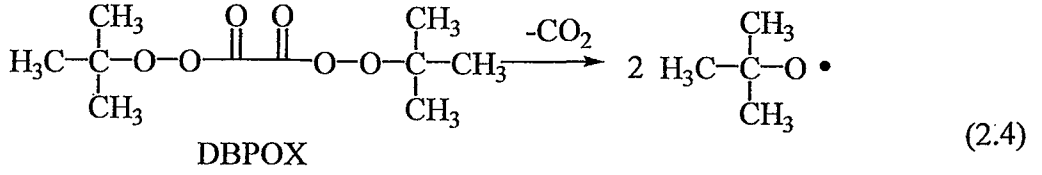
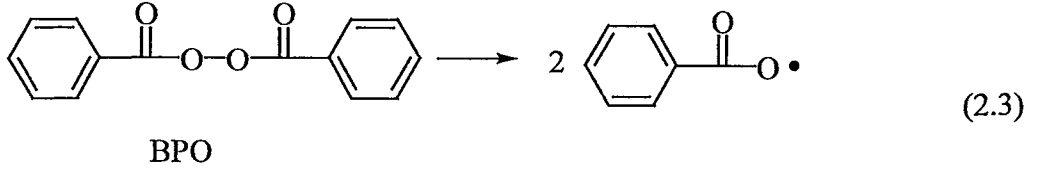


Stiren  
(St)



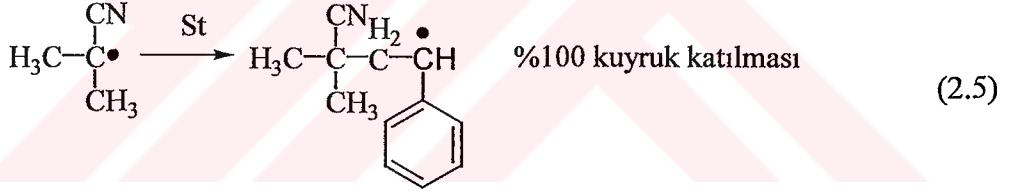
MMA





### 2.1.1.2 Monomerle Reaksiyon

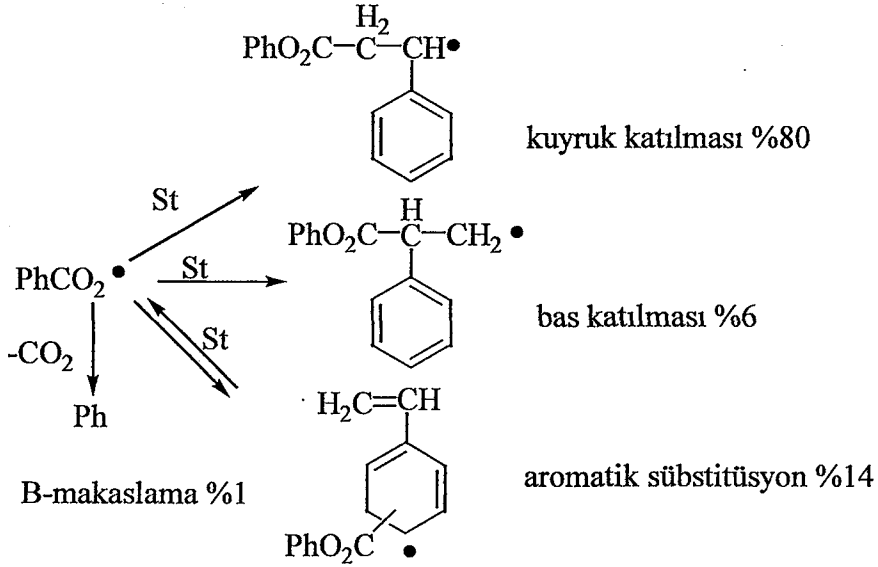
Bazı radikaller eşitlik 2.5' te gösterildiği gibi monomerle sadece kuyruk katılması verirler.



Bununla birlikte; çifte bağa kuyruk katılması radikalın monomerle reaksiyona girme yollarından sadece biridir. Bu reaksiyonun sonucu hem monomerin hem de radikalın yapısına bağlıdır.

Stiren ile reaksiyonlar için, etkinlik;

siyanoizopropil ~ metil ~ *t*-bütoksi > fenil > benzoiloksi şeklinde sıralanabilir. Siyanoizopropil (eşitlik 2.5), *t*-bütoksi ve metil radikalleri yalnızca kuyruk katılması verirler. Fenil radikalleri kuyruk katılması ve ~ %1 aromatik sübstitüsyon verirler. Benzoiloksi radikalleri kuyruk katılması, baş katılması ve aromatik sübstitüsyon verir (Şekil 2.4).



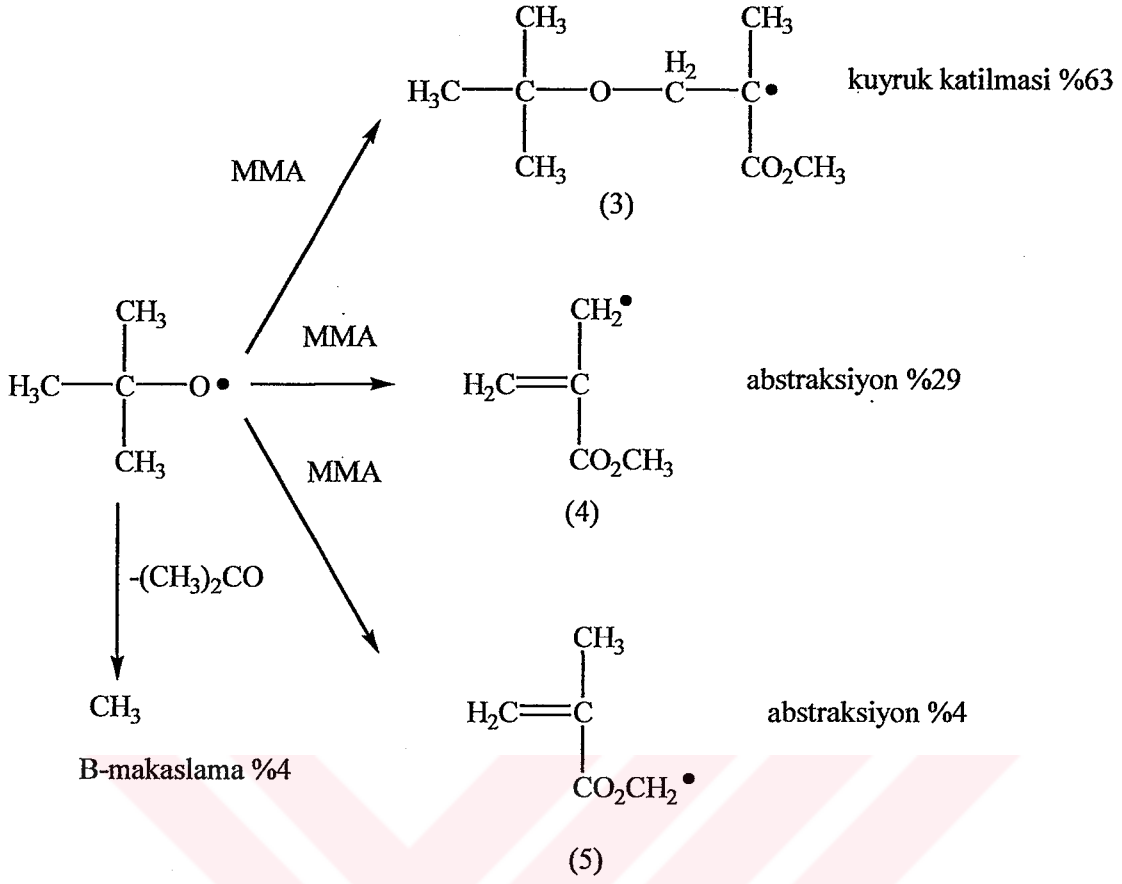
Şekil 2.4 Benzoiloksi radikalleri reaksiyon mekanizması

Bu radikallerin MMA ile verdiği reaksiyonlardaki etkinliği sırasıyla; siyanoizopropil~metil> fenil> benzoiloksi> *t*-bütoksi şeklindedir.

Siyanoizopropil ve metil radikalleri yalnızca kuyruk katılması verirler. Benzoiloksi ve fenil radikalleri ise neredeyse yalnızca çifte bağla reaksiyon (benzoiloksi radikalleri baş ve kuyruk katılmasının karışımını vermesine rağmen) verirler ve bulunabilir olsa da çok küçük miktarda (<%1) abstraksiyon yoluna giderler. Diğer bir deyişle; *t*-bütoksi radikallerinin sadece %63'ü (3)'ü vermek üzere MMA ile kuyruk katılması yaparlar (Şekil 2.5), geri kalan,  $\alpha$ -metilden (baskın olarak) (4)'ü vermek üzere ve ester metilden (5)'i vermek üzere hidrojen abstrakte eder. Radikaller (3-5) ve metil ( $\beta$ -makaslamayla oluşturulan) polimerizasyonu başlatabilir.

Başlama işleminin radikal ve monomerin yapısına bağlı olduğu söylenebilir (Solomon, 1995).

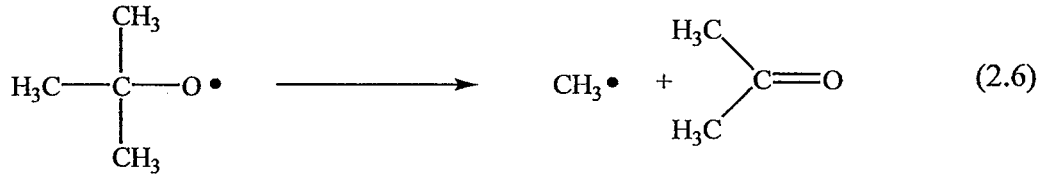
Radikaller; aromatik süstitüsyon, abstraksiyon, çifte bağa katılma ya da  $\beta$ -makaslama verme eğilimlerine göre ve bu reaksiyonların özelliklerine göre sınıflandırılabilirler. Bu bilgilerle, istenmeyen son grupların oluşumundan kaçınacak şekilde ya da seçimli olarak arzu edilen fonksiyonlitenyi elde edecek şekilde, verilen monomer ve ya monomer sistemleriyle uyumlu bir başlatıcıyı seçmek mümkün olabilmektedir (Solomon, 1995).



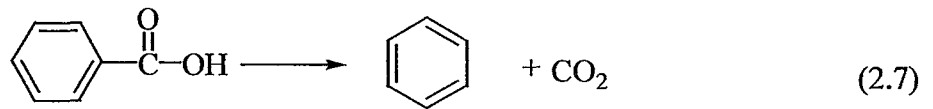
Şekil 2.5 *t*-Bütoksi radikalleri reaksiyonları

### 2.1.1.3 Fragmentasyon

Birçok radikal fragmentasyona uğrar. Örnek olarak, *t*-bütoksi radikalleri metil radikali ve aseton oluşturmak üzere β-makaslamaya uğrarlar (Eşitlik 2.6).



Benzoiloksi radikalleri fenil radikali ve karbon dioksit verecek şekilde bozunurlar (Eşitlik 2.7).



Fragmentasyon reaksiyonları genellikle düşük monomer konsantrasyonunda, yüksek sıcaklık ve düşük basınçta yürür (Solomon, 1995).

#### 2.1.1.4 Çözücü, Katkı Maddesi ve Safsızlık Reaksiyonları

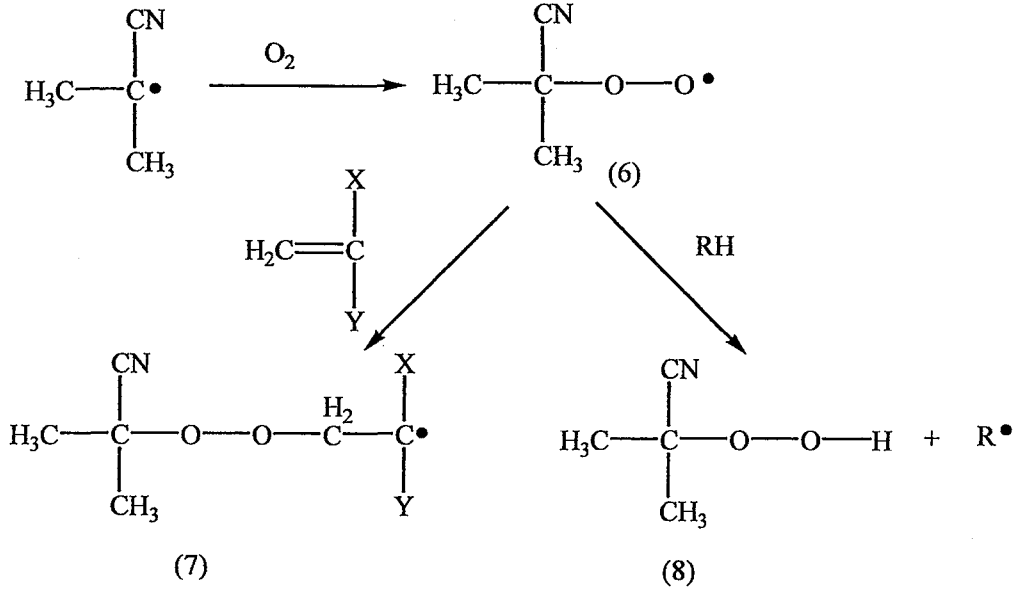
Tipik bir polimerizasyon sistemi başlatıcıların ve monomerlerin yanısıra diğer bileşenleri de içerir. Bunlar çözücüler, katkı maddeleri (transfer ajanı, inhibitörler) ve başlatıcıdan türeyen radikallere karşı reaktif olabilecek dışarıdan gelen çeşitli safsızlıklar olabilir.

Çözücü olarak toluen kullanılan ve kaynağı DBPOX başlatıcısı olan *t*-bütoksi radikalleri içeren MMA'nın polimerizasyonunda, birçok başlama olayı çözücüden türemiş radikallerden gerçekleşebilir. Böylece, zincirlerin büyük bir oranı (>%70, 60°C 'de %10 w/v monomer için) *t*-bütoksi radikallerinden çok benzil radikaliyle başlatılacaktır. Abstrakte edilebilen hidrojen içeren diğer yapılar da polimer son grubu olarak takılabilirler. Bu işlemlerin önemi dönüşüm derecesiyle ve çözücü (ya da safsızlık) / monomer oranı ile artar (Solomon, 1995).

#### 2.1.1.5 Oksijen ile Reaksiyon

Radikaller, özellikle karbon merkezli radikaller, difüzyon-kontrol hızları yakınında oksijen ile reaksiyon verirler. Bundan dolayı hava ortamında ya da tam olarak degaz edilmemiş ortamda, reaksiyon muhtemelen oksijen içerir ve fazlası başlama aşamasını güçleştirir.

Karbon merkezli radikallerin oksijen ile reaksiyonu (siyanoizopropil, Şekil 2.6) alkilperoksi radikali verir. Bu parçacıklar oldukça kararsız peroksidik son gruplar oluşturarak polimerizasyonu başlatabilirler. Bir çok karbon merkezli radikalle uyuşan hidroperoksi radikalleri, hidrojen abstraksiyonu için artan bir eğilim gösterirler. Hidroperoksi radikalleri polimerden, monomerden ya da sistemde bulunan herhangi bir bileşenden, reaktif hidroperoksit (8) ve polimerizasyonu başlatabilecek yeni radikal parçacıkları (R•) oluşturacak şekilde hidrojen abstrakte edebilirler. Eğer (7) ve (8) polimerizasyon şartları altında homolize uğrarsa proses daha da fazla karmaşıklaşır. (7)'den türeyen peroksitler ve (8) zincir transfer ajanı olarak da aktiftir (Solomon, 1995).



Şekil 2.6 Siyanoizopropil radikalinin oksijen ile reaksiyonu

### 2.1.1.6 Başlatıcı Verimi

Başlatıcı radikalleri oluşturmak için çözücü kafesine kaçan radikallerin oranı başlatıcı verimi olarak adlandırılır ( $f$ ) ve aşağıdaki gibi gösterilir (2.8) (Solomon, 1995).

$$f = \frac{[\text{Büyüyen zincirlerin başlama hızı}]}{n [\text{Başlatıcı yok olma hızı}]} \quad (2.8)$$

$n$ : her bir mol başlatıcıdan oluşan radikallerin mol sayısıdır.

### 2.1.1.7 Başlatıcılar

Bazı polimerizasyon reaksiyonları ısı uygulamasıyla başlatılabilir; başlatıcı radikaller sadece monomer içeren reaksiyonlardan türetilirler. Çoğunlukla azo bileşikleri ve peroksitler, ısı, ışık ya da redoks işlemlerinin uygulanmasıyla bozularak radikaller verirler.

Başlatıcılar termal olarak bozduklarında, başlatıcı yok olma hızı ( $k_d$ ) belirgin bir şekilde sıcaklığa bağımlılık gösterir. Birçok polimerizasyon işlemine göre  $k_d$ 'nin  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  aralığında, başlatıcının yarı ömrünün  $\sim 10$  saat bulunması gerektiğinden, özel başlatıcıların tipik olarak uygun  $k_d$  değerlerine göre dar bir sıcaklık aralığında ( $\sim 20$ - $30^\circ\text{C}$ ) mevcuttur. Bu nedenle başlatıcılar çoğunlukla sırf verilen sıcaklıktaki ya da tam tersi olacak şekilde yarı-ömrlerine göre kategorize edilirler (Solomon, 1995).

Radikal polimerizasyonunda kullanılan başlatıcı radikal kaynağıdır. Başlatıcı seçimi yaparken (termal, fotokimyasal, redoks...) başlatıcıdan oluşan radikallerin tipi, kullanılacak monomere, çözücüye ve polimerizasyon içinde bulunan diğer ajanlara olan uygunluğu ve üretilen polimere kazandıracığı özellikler dikkate alınmalıdır.

Termal başlama için kullanılan başlatıcıların bazı karakteristik özellikleri çizelge 2.1'de özetlenmiştir. Bu çizelge başlatıcı seçimi için gereken önemli noktaları göstermektedir. Genelde karbon merkezli radikal veren başlatıcılar ( dialkil diazenler, alifatik diaçil peroksitler), oksijen merkezli radikal veren başlatıcılara göre daha düşük başlatma verimine sahiptirler. Belirli bir başlatıcı için verim monomere ve reaksiyon şartlarına bağlıdır (Solomon, 1995).

Çizelge 2.1 Azo bileşiklerinin dekompozisyonu için bazı kinetik veriler

Başlatıcı sınıfı	Örnek	Üretilen radikal	Verim	Transfer
Dialkil azenler	$\begin{array}{c} \text{CN} \quad \text{CN} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1° alkil	düşük	düşük
Dialkil hiponitritler	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1° alkoksi 2° alkil	yüksek	düşük
Diaçil peroksitler	$\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{10}\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	(1° açiloksi) 2° alkil	düşük	yüksek
Diaroil peroksitler	$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{Ph}$	1° aroiloksi 2° aril	yüksek	yüksek
Dialkil peroksidikarbonatlar	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1° alkoksikarboniloksi (2° alkoksi)	yüksek	yüksek
Peresterler	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\   \quad \parallel \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1° alkoksi, açiloksi 2° alkil	orta	orta
Dialkil peroksalatlar	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \\   \quad \parallel \quad \parallel \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1° alkoksi 2° alkil	yüksek	orta
Dialkil peroksitler	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1° alkoksi	yüksek	düşük
Dialkil keton peroksitler	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{10} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \quad \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	1° alkoksi 2° alkil	orta	düşük

Çizelge 2.1 devamı Azo bileşiklerinin dekompozisyonu için bazı kinetik veriler

Alkil peroksitler	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1° hidroksi, alkoksi 2° alkil	yüksek	yüksek
Persülfat	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ -\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\text{O}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	1° sülfat radikal anyon	düşük	düşük
Distülfidler	$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\    \quad    \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	1° tiyil	yüksek	yüksek

### 2.1.1.8 Başlatıcıların Termal Bozunmaları

Başlatıcının termal, homolitik ayrılması, polimerizasyonu başlatmak için radikal üretilmesinde çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu şekilde başlatılan polimerizasyonlar “termal başlatılmış” polimerizasyon olarak adlandırılır. Genellikle termal başlatıcı olarak kullanılan bileşiklerin bağ disosiasyon enerjileri 100-170 kJ / mol aralığındadır. Daha yüksek ya da daha düşük disosiasyon enerjisine sahip bileşikler çok yavaş ya da çok hızlı disosiyasyon olurlar. Yalnızca birkaç bileşik sınıfı, O-O, S-S, N-O bağı içerenler istenen disosiasyon enerji aralığına sahiptir (Ođian, 1981).

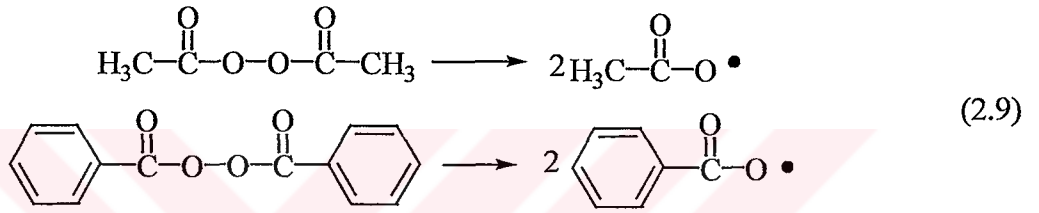
Termal olarak parçalanacak bileşiklerin radikalik polimerizasyonda başlatıcı olarak yararlı olabilmeleri, polimerizasyon tepkimelerinin yürütülebildiği sıcaklık aralığında yeterli sayıda radikal üretilip üretmediklerine bağlıdır. Bu nedenle, bir başlatıcının “ uygun kullanım sıcaklık aralığı” bilinmelidir (Saçak, 2002).

Bir başlatıcının hangi sıcaklıklarda kullanılabileceğini başlatıcının bozunma hızının sıcaklığa bağlılığı belirler. Radikalik katılma polimerizasyon hızı ( $R_p$ ) başlatıcı derişiminin karekökü ile orantılıdır. Hız ve başlatıcı derişimi arasındaki ilişkiden, başlatıcı derişimindeki artışın polimerizasyonu hızlandıracağı görülmektedir. Sıcaklığın yükseltilmesi de başlatıcının bozunma hızını arttırarak polimerizasyonu hızlandırır. Ancak sıcaklığın yükseltilmesi ve başlatıcı derişimindeki artış polimerizasyonu hızlandırırken, elde edilecek polimerin mol kütlelerini düşürürler. Bu nedenle, başlatıcı türü ve polimerizasyonun yürütüleceği sıcaklığın seçimi polimerin mol kütleleri ve polimerizasyon hızı kriterleri ile birlikte değerlendirilerek yapılmalıdır (Saçak, 2002).

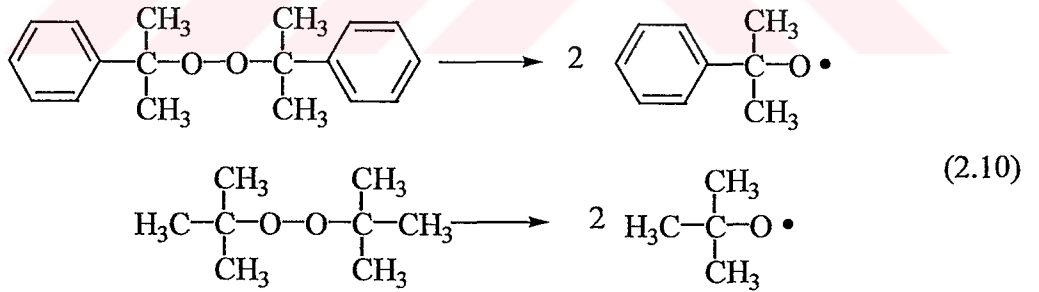
Isıl bozunmayla radikal üreten bazı başlatıcıların uygun kullanım sıcaklık aralıkları:

<u>Başlatıcı</u>	<u>Sıcaklık aralığı</u>
Benzoil Peroksit	60-80
Di-t-bütil peroksit	80-100
Asetil peroksit	70-90
Dikümil peroksit	120-140
2,2'-azobisizobütironitril	50-70 (Saçak, 2002).

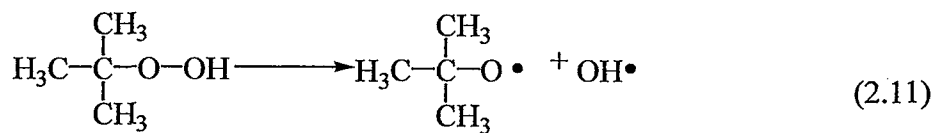
Çeşitli peroksit bileşikleri, en çok kullanılan başlatıcılardır. Bunlar asetil ve benzoil peroksitler gibi açıl peroksitler (Eşitlik 2.9) ;



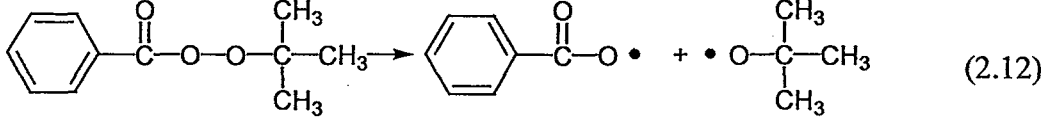
Kümil ve t-bütil peroksit gibi alkil peroksitler (Eşitlik 2.10);



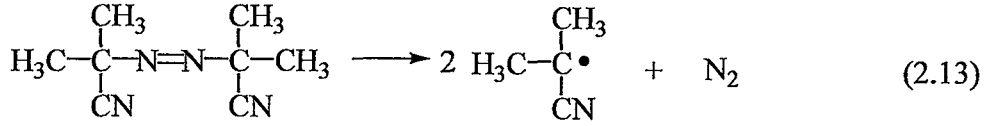
t-bütil hidroperoksit gibi hidroperoksitler (Eşitlik 2.11);



t-bütül perbenzoat gibi peresterlerdir (Eşitlik 2.12).



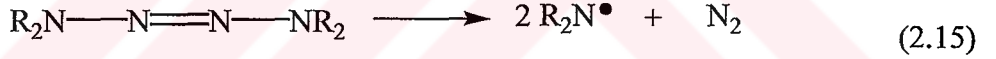
Peroksitlerden başka, katalist olarak kullanılan diğer bir ana bileşik sınıfı azo bileşikleridir. 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN); bu sınıfa ait en önemli başlatıcıdır (Eşitlik 2.13).



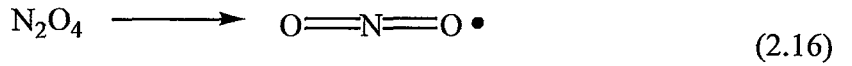
Bunların dışında diğer çalışılmış başlatıcılar disülfidler (Eşitlik 2.14);



Tetrazenler (Eşitlik 2.15) ;

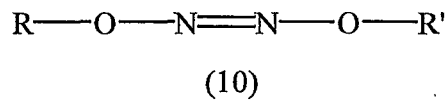
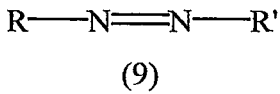


ve  $\text{N}_2\text{O}_4$ ' tür (Eşitlik 2.16) (Ođian, 1981).



### 2.1.1.9 Azo Bileşikleri

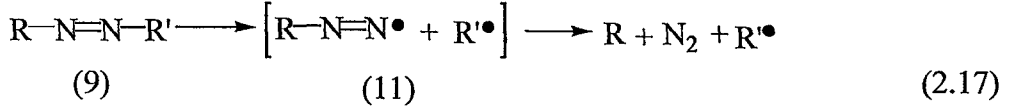
Dialkilazenler (9) ve hiponitritler (10) olmak üzere iki türdür (Solomon, 1995) .



### 2.1.1.9.1 Dialkilazenler

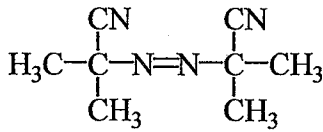
Bu bileşiklerin ilk kez başlatıcı olarak kullanılması Moad ve Solomon ve Shepperd tarafından gerçekleştirilmiştir (Solomon, 1995).

Dialkilazenler (9, R=alkil) alkil radikallerinin kaynağıdır. Simetrik olmayan diazenler ve *cis*-diazenler için, bozunma boyunca oluşan diazenil radikallerinin ( 11, eşitlik 2.17 ) geçici varlığının kanıtlanmış olmasından dolayı, dialkilazenlerin fotolizi yada termolizi sonucunda oluşan izole edilebilir ürünler alkil radikallerinin gerçekleştirdiği reaksiyonlara bağlanabilir.

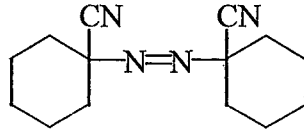


Simetrik azo bileşiklerinin dekompozisyonunda diazenil radikallerinin ara hali uyuşmazlık konusu olarak kalır. Bununla beraber diazenil radikalleri, eğer ara ürünse, polimerizasyonu başlatmak için yeterli ömre sahip değildir.

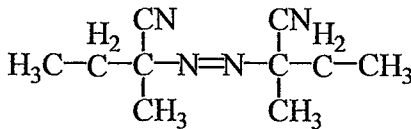
Dialkilazenlerin bir çoğu simetriktir ve R grupları genelde ilk oluşan radikalın kararlı olması için tersiyer fonksiyonaltelidir ( siyano AIBN, (12-14), ester (AIBMe) ya da fenil (15) ). En çok karşılaşılanlar; 2,2'- azobis(2-metilpropanitritil) ( azobis(izobütironitritil) (AIBN) ), 1,1'-azobis(1-sikloheksanitritil)(12), 2,2'-azobis(2-metilbütanitritil)(13) bileşiklerini içeren azonitritiller ve suda çözünebilir bir başlatıcı olan 4,4'-azobis(4-siyanovalerikasit)(14)' dir (Solomon, 1995).



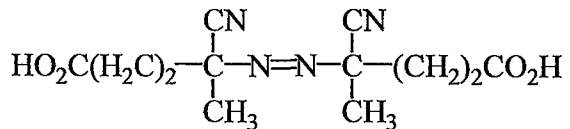
AIBN



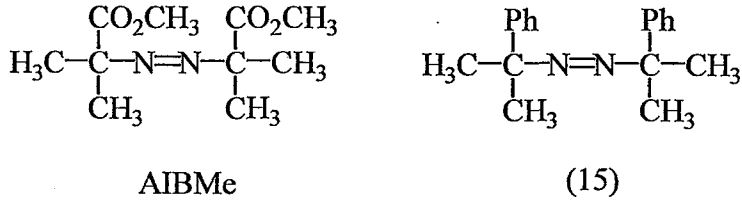
(12)



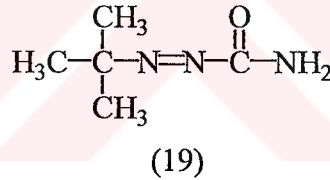
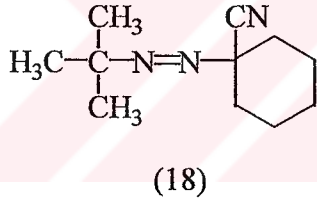
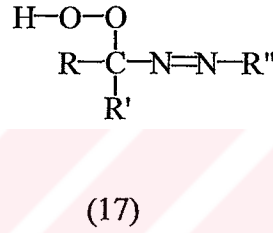
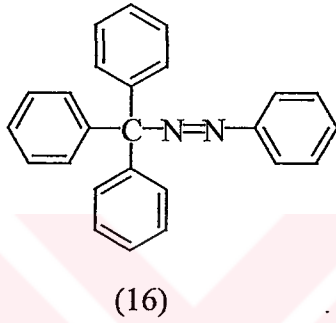
(13)



(14)



Simetrik olmayan azo bileşikleri, özel koşullar gerektiren polimerizasyonlarda başlatıcı olarak uygulama alanı bulurlar, örneğin, quasi-living polimerizasyonlarında başlatıcı olarak trifenilmetilazobenzen (16), hidroksi radikalleri kaynağı olarak  $\alpha$ -hidroperoksidazenler (17), organik çözücülerde çözünürlüğü arttırmak için t-bütillazosikloheksanarbonitril (18) ya da yüksek sıcaklık başlatıcıları olarak t-bütillazoformamid (19).



### 2.1.1.9.2 Dialkilazenlerin Termal Bozunması

Dialkilazenlerin bozunma mekanizmaları ve polimerizasyon başlatıcıları olarak davranışları uzun zamandır bilinmektedir (Solomon, 1995).

Dialkilazenlerin (9) termoliz hızları ( $k_d$ ) R ve R' 'nün yapılarına bağlıdır.  $k_d$  değerleri R(=R'): aril, primer, sekonder, tersiyer, allil sırasına göre artış göstermektedir. Genelde  $k_d$ , ilk oluşan radikalın serbest spininin delokalizasyona yeteneği olan  $\alpha$ -süstitüentlerle hızlandırılır.

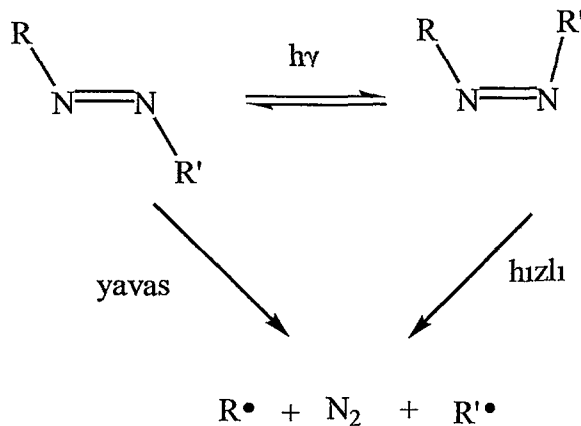
Bununla birlikte, sterik faktörler de önemlidir. Rüchardt ve arkadaşları, bir seri asilik alkil türevleri için  $k_d$  ve temel hal gerilmesi arasında önemli bir ilişki olduğunu göstermişlerdir. Wolf, radikal kararlılığı (HOMO pi-delokalizasyon enerjileri) ve temel hal gerilmesini (sterik parametreler) baz alarak  $k_d$  hesaplaması yapmıştır (Solomon, 1995).

AIBN ve diğer dialkilazenlerin bozunmalarının kinetiği hakkında sayısız çalışma vardır. Çözücünün  $k_d$  üzerindeki etkisi çok büyük olmamakla birlikte dikkate alınması gereklidir. AIBN için bir seri aromatik çözücüdeki  $k_d$  değerlerinin, hidrokarbon çözücülerindekinden biraz daha yüksek olduğu ve ortamın dielektrik sabiti ile arttığı rapor edilmiştir. AIBN'nin bozunma hızının çözücü viskozitesiyle direkt bir ilişki içinde olmadığı bilinmektedir (Solomon, 1995).

Termoliz hızları, Lewis asitlerinin (bor ve alüminyum halojenürler) ve metal tuzlarının (ör:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ) ilavesiyle artırılabilir. Ayrıca azo bileşikleri ve Lewis asitleri (ör: etil alüminyum seskiklorür) tarafından oluşturulan kompleksler, kompleks olmayan radikallerden farklı özellik içeren kompleks radikaller vermek üzere termoliz ya da fotolize uğrarlar (Solomon, 1995).

### 2.1.1.9.3 Dialkilazenlerin Fotokimyasal Bozunması

Trans-dialkilazenlerin maksimum dalga boyu  $\lambda_{\text{max}}$  : 350-370 nm ve molar absorbtivite katsayıları  $\epsilon$  : 2-50  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  arasındadır ve fotolabildirler. Bu nedenden dolayı potansiyel fotobaşlatıcı olarak sayılabilirler. Etkinlikleri ve radikal oluşturma hızları yapılarına bağlıdır. Dialkilazenler, azot-azot çifte bağının stereokimyasına dikkat edilmeksizin çizilirler. Genellikle trans konfigürasyonuna sahip oldukları varsayılır. Alisiklik cis-dialkilazenler, trans-izomerleriyle kıyaslandıklarında daha termolabildirler. Dialkilazenlerin ışıkla başlatılmış ana reaksiyonlarının trans-cis izomerasyonu olduğu ortaya konulmuştur. Radikal ve azota dissosiasyonunu cis- izomerlerin termal reaksiyonu izler (Şekil 2.7).



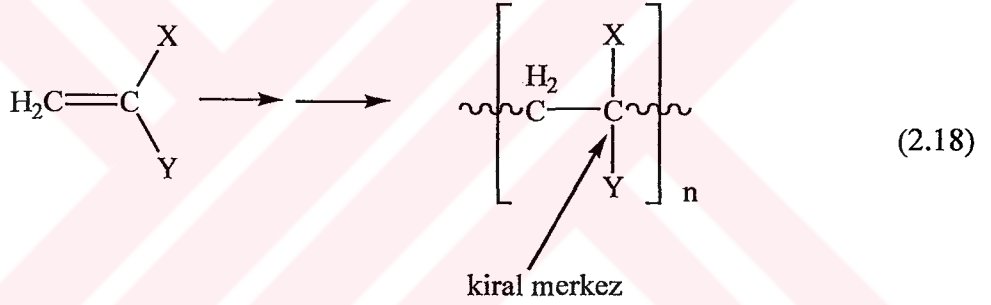
Şekil 2.7 Dialkilazenlerin fotokimyasal bozunması

Bundan dolayı, fotoizomerizasyonun kuantum verimi ve hızı azot oluşumundakine yakındır ve 0,5 civarındadır. Cis- izomerin termal olarak kararlı olduğu yerde, başlatıcının yok olma kuantum verimi düşüktür ( $\Phi < 0,1$ ) (Solomon, 1995).

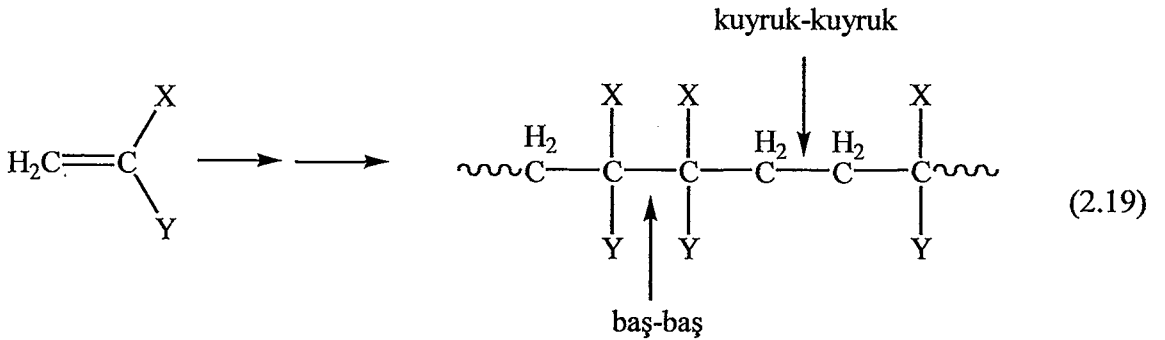
### 2.1.2 Çoğalma

Radikal polimerizasyonunun çoğalma adımı karbon-karbon çifte bağına zincirleme olarak radikal katılmasından oluşur. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için büyüyen radikal, reaksiyon içinde doymamış sistemler ile yüksek derecede özgüllük göstermelidir ve polimer zincirinin büyümesini durduran yan reaksiyonları hariç tutarak katılma yapmalıdır. Bu sınırlamaya rağmen, homopolimerlerde yapısal değişikliklerle ilgili oldukça fazla olasılık mevcuttur (Solomon, 1995).

Birçok monomerde görülen asimetrik sübstütüsyon, katılmanın bir kiral merkez vereceğinin (Eşitlik 2.18) ve polimerlerinin taktisiteye sahip olacağıın anlamını taşımaktadır.



Çifte bağa katılma tam olarak regio spesifik olmayabilir. Daha ağır basan baş-kuyruk yapısının, baş-baş ve kuyruk-kuyruk bağlanmaları ile yapısı bozulabilir (Eşitlik 2.19).

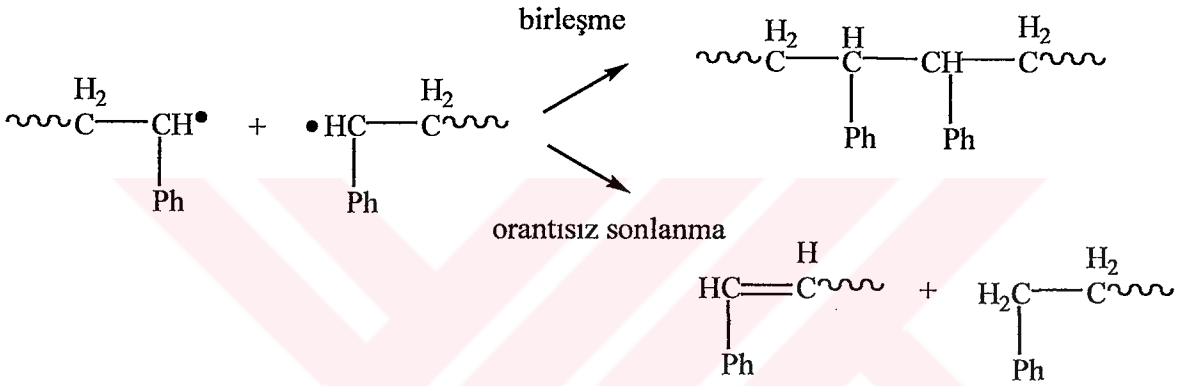


Başlama ile oluşan radikalin molekül içi yeniden düzenlenmesi bazen meydana gelebilir (backbiting) veya siklopolymerizasyon ya da halka açılma polimerizasyonu oluşabilir (Solomon, 1995).

### 2.1.3 Sonlanma

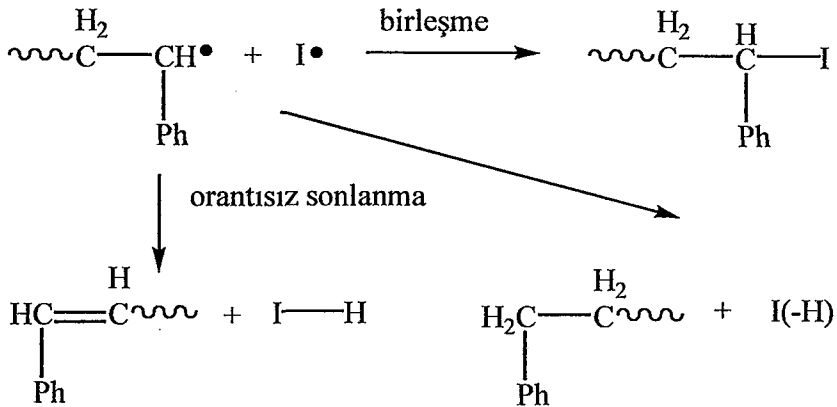
Bir ya da daha fazla büyüyen polimer zincirinin büyümesini durduran dört ana işlem mevcuttur (Solomon, 1995).

(a) Büyüyen radikallerin birleşme ve/veya disproporsiyonlaşma ile kendi kendilerine sonlanması (Şekil 2.8).



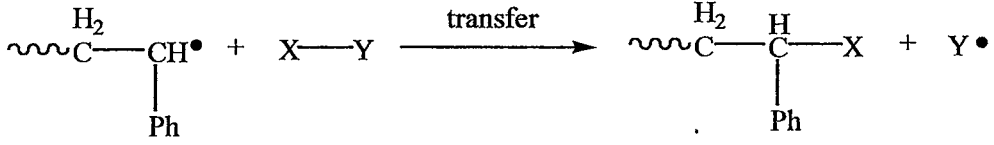
Şekil 2.8 Birleşme ve disproporsiyonlaşma ile sonlanma

(b) Primer radikal sonlanması; büyüyen radikalin başlatıcı yada transfer ajanından türetilmiş bir radikal ile ( $\text{I}^\bullet$ ) reaksiyonudur (şekil 2.9). Bu işlem önemli ölçüde başlatıcıdan türetilmiş radikalin yapısına bağlıdır.



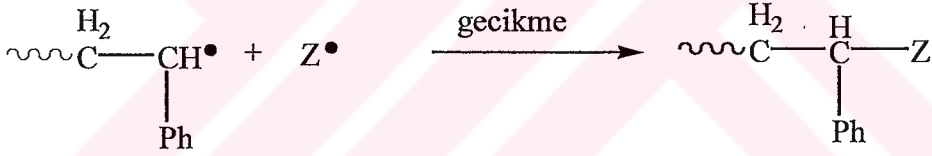
Şekil 2.9 Primer radikal sonlanması

(c) Zincir transferi; büyüyen radikalın, ölü bir polimer zinciri ve yeni bir polimer zincirini başlatacak bir yeteneğe sahip bir radikal oluşturmak üzere, radikal olmayan bir substrat ile gerçekleştirdiği reaksiyondur (X-Y, şekil 2.10). Transfer ajanı; kasıtlı olarak konulmuş bir katkı maddesi (tiyol) ya da başlatıcı, monomer, polimer, çözücü veya safsızlık olabilir.



Şekil 2.10 Zincir transferi ile sonlanma

(d) Gecikme; büyüyen radikalın ölü bir polimer zinciri vermek üzere başka bir parçacıkla olan reaksiyonudur (Z•) (şekil 2.11). Bu inhibitör, ya 'kararlı' bir radikal ( nitroksit, oksijen gibi), ya 'kararlı' bir radikal vermek üzere reaksiyona girecek radikal olmayan bir parçacık ya da geçiş metali tuzları olabilir.



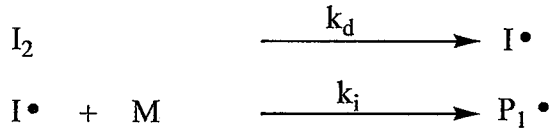
Şekil 2.11 Gecikme reaksiyonları

Ayrıca; (c) ve (d) işlemleri arasında kalan ve bir ölü polimer zinciri ve büyüyen radikalden daha az reaktif, fakat polimerizasyonu tekrar başlatabilecek özelliğe sahip başka bir radikal oluşumunu sağlayan ara reaksiyonlar da mevcuttur. İşlem daha sonra gecikme ya da azaltılmış zincir transferi ile sonlanır (Solomon, 1995).

## 2.2 Zincir Transferi

İlk olarak Flory tarafından ileri sürülen zincir transferinin genel mekanizması şematik olarak aşağıdaki gibi yazılabilir (Şekil 2.12). Tüm işlem, bir polimer zincirini sonlandırmak ve yeni bir zincir ( $P_1 \bullet$ ) başlatan radikal ( $T \bullet$ ) üretmek için büyüyen zincirin ( $P_i \bullet$ ) bir transfer ajanı ( $T$ ) ile reaksiyonunu içerir (Solomon, 1995).

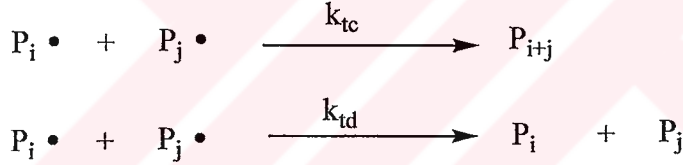
### Başlama:



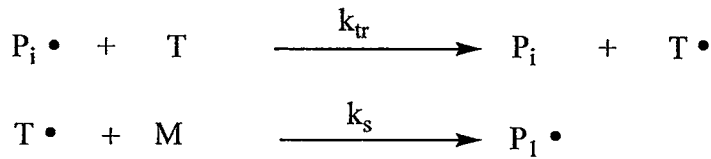
### Çoğalma:



### Sonlanma:



### Zincir Transferi:



Şekil 2.12 Zincir transferinin genel mekanizması

Tranfer ajanları hem endüstriyel hem de laboratuvardaki polimer sentezlerinde geniş bir kullanım alanı bulurlar. Bunlar; (a) polimerlerin molekül ağırlığını (b) polimerizasyon hızını (jel ya da Trommsdorff etkisinin kontrolüyle) ve/veya (c) polimer son gruplarının niteliğini kontrol edebilmek için kullanılırlar. Zincir transferinin genel davranışı Barson, Farina,

Eastmond ve Polit ve arkadaşları tarafından incelenmiştir; teleçelik ve diğer fonksiyonel polimerlerin oluşturulmasındaki kullanımları Bauthevin, Heitz, Corner ve Starks tarafından incelenmiştir (Solomon, 1995).

Transfer ajanlarının olmaması halinde bile, tüm polimerizasyonların başlatıcıya, çözücüye, monomere, polimere vs. transferi ile karmaşık hale gelmesi olasıdır. Transfer reaksiyonlarının önemi, içerdiği türlerin doğasına ve polimerizasyon koşullarına bağlıdır.

Etkili bir zincir transferi için, tekrar başlama hız sabitinin ( $k_s$ ), çoğalma hız sabitinden ( $k_p$ ) daha büyük olması gerekir. Bu koşullar altında, transfer ajanının varlığı direkt olarak polimerizasyon hızına etki etmeden polimerin molekül ağırlığını düşürür. Bununla birlikte, eğer  $k_s < k_p$  ise, polimerizasyon gecikecektir ve transfer ajanından türetilen radikalın yan reaksiyonlara maruz kalma olasılığı artacaktır. Bu nedenle, polimerizasyondaki gecikme ihtimali yüksek  $k_p$ ' li monomerlerin ( MA, VAc gibi ) varlığında, düşük  $k_p$ ' li monomerlerden daha yüksektir.

Transfer işleminin molekül ağırlığına etkisini anlamak için polimerizasyon boyunca herhangi bir anda oluşturulan polimerin sayı ortalama polimerizasyon derecesi ( $\bar{X}_n$ ); çoğalmadaki monomer kullanım hızının polimer moleküllerinin oluşum hızına bölümü olarak yazılır. Bundan dolayı eğer sonlanma, zincir transferinin radikal-radikal reaksiyonu ise;

$$\bar{X}_n = -\frac{\frac{d[M]}{d[T]}}{\frac{d[P]}{d[T]}} = \frac{R_p}{R_t + R_{tr}} \quad (2.20)$$

$$= \frac{k_p[M][P\bullet]}{2k_t[P\bullet]^2 + k_{tr}[T][P\bullet]} \text{ 'dir.} \quad (2.21)$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t[P\bullet]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr}[T]}{k_p[M]} \quad (2.22)$$

ve

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\bar{X}_{n_0}} + \frac{k_{tr}[T]}{k_p[M]} \quad (2.23)$$

olarak yazılır.

$\bar{X}_{n_0}$ : Transfer ajanı yokluğunda oluşturulan polimerin sayı ortalama polimerizasyon derecesidir.

$k_{tr}/k_p$ , transfer sabiti ( $C_s$ ) olarak adlandırılır.

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\bar{X}_{n_0}} + c_s \frac{[T]}{[M]} \quad (2.24)$$

$\bar{X}_{n_0}$  : Transfer ajanı yokluğunda oluşturulan polimerin sayı ortalama polimerizasyon derecesidir.

$\bar{X}_n$  : Transfer ajanı varlığında oluşturulan polimerin sayı ortalama polimerizasyon derecesidir.

$C_s$  : Zincir transfer sabiti

Bu eşitlik "Mayo eşitliği" olarak bilinir.

Ayrıca , eğer monomere, başlatıcıya ve polimere transfer gerçekleşiyorsa eşitlik;

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t[P\bullet]}{k_p[M]} + C_m + C_i \frac{[I]}{[M]} + C_p \frac{[P]}{[M]} + C_s \frac{[T]}{[M]} \quad (2.25)$$

halini alır.

$C_m$  : Monomere transfer sabiti

$C_i$  : Başlatıcıya transfer sabiti

$C_p$  : Polimere transfer sabiti

Transfer sabitinin büyüklüğü, reaktif radikalın ve transfer ajanının yapısal özelliklerine bağlıdır.  $C_s$  değerinin 1'e eşit olması ideal haldir. Bu şartlar altında [transfer ajanı] / [monomer] oranı polimerizasyon boyunca sabit kalacaktır. Bunun anlamı;  $\bar{X}_n$ ' in dönüşüm ile sabit kalması gerektiğidir ve ürünün polidispersitesi azaltılacaktır (~2). Eğer  $C_s$  yüksek ise

( $\gg 1$ ), transfer ajanı polimerizasyonun başlangıcında hızla tüketilecektir ve polimerizasyon daha yüksek dönüşümlerde düzensiz hale gelecektir. Diğer taraftan, eğer  $C_s$  düşükse ( $\ll 1$ ) transfer ajanının göreceli konsantrasyonu ( $[S] / [M]$ ) polimerizasyon ilerlerken artacaktır ve  $\bar{X}_n$  değerinde benzer bir düşüş olacaktır. Her iki koşulda da sonuç geniş bir molekül ağırlığı dağılımıdır. Bu problemlerle başa çıkmak için monomer ilavesiyle polimerizasyon esnasında  $[S]: [M]$  oranı sabit kalır.

Zincir transferi ve çoğalma hız sabitleri farklı sıcaklıklara bağlı olabilir (iki reaksiyonun aktivasyon parametreleri farklı olabilir) ve sonuç olarak transfer sabitleri sıcaklığa bağlıdır.  $C_s$ ' in sıcaklığa bağlılığı transfer ajanlarının bir çoğu için belirlenmemiştir. Eğer reaksiyon koşulları  $C_s$ ' in literatür değerlerinin ölçüldüğü esnadaki koşullardan farklı ise, gereken önlemler alınmalıdır. Transfer sabitinin 1'e çok yakın olduğu durumlar için, transfer sabitinin 1 olduğu reaksiyon sıcaklığı seçilebilir ve böylece en ideal davranış elde edilir.

Homopolimerizasyonda  $C_s$  değeri zincir uzunluğunun  $\leq 5$  olduğu durumlarda (Çizelge 2.2) zincir uzunluğuna bağımlılık gösterebilir. Uzak birim etkisinin büyüklüğü belirli transfer ajanlarına bağlıdır. Zincir uzunluğuyla değişen  $C_s$ ' in değişim miktarı  $k_p$ ' de ya da  $k_{tr}$ ' de, daha çok her ikisinde de gerçekleşen değişimlere yansiyabilir. Bununla birlikte, deneysel prosedürler tipik olarak belirlenmiş olan bireysel hız sabitlerinin zincir uzunluğuna bağlı olmasına izin vermez.

Etkilerin büyüklüğü transfer ajanlarına göre değişir. Bu durum  $k_{tr}$ ' nin zincir uzunluğuna duyarlı olduğunu gösterir ( $k_p$  üzerine herhangi bir uzak birim etkisinin büyüklüğü transfer ajanından bağımsız olmalıdır).  $K_p$ , en az ilk birkaç çoğalma adımı için zincir uzunluğuna bağlıdır.

Çizelge 2.2 Transfer sabitinin zincir uzunluğuna bağlılığı

Transfer ajanı	Monomer	T( $^{\circ}$ C)	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
$C_2H_5SH$	MA	50	0,94+-,07	1,65+-,12	1,57+-,09	1,52+-,06	1,57+-,18
i- $C_3H_7SH$	MA	50	0,54+-,08	0,67+-,07	0,70+-,08	0,66+-,08	-
$C_2H_5SH$	Stiren	50	7,1+-,03	30+-10	-	-	17+-1
$CCl_3Br$	Stiren	30	0,52+-,14	9,4+-4,6	37+-3	96+-12	460+-61
$CCl_4$	Stiren	76	0,0006	0,0025	0,0069	0,0115	-
$CCl_4$	VAc	60	-	0,13	0,47	0,67	0,80
$CCl_4$	VC	60	0,00284	0,0184	0,0280	-	-
$CHCl_3$	VC	60	0,006	0,0141	0,0292	-	-

Bamford, kopolimerizasyonda sondan bir önceki birim etkisinin çoğalan radikallerin transfer ajanlarına doğru reaktivitesini saptamada önemli olduğunu kanıtlamıştır. Bu etkinin büyüklüğü varolan monomer ve transfer ajanlarına da bağlıdır. En güçlü uzak birim etkisi, en hacimli transfer ajanları için gözlenmiştir, bulgular uzak birim etkisinin büyüklüğünün sterik faktörlerle saptanabileceğini gösterir (Solomon, 1995).

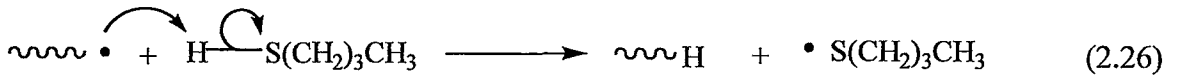
### 2.2.1 Mekanizmalar

Herhangi bir zincir transferini tartışırken, zincir transferi için hesaba katılması gereken en az iki temel mekanizma vardır: (a) atom ya da grup transferi, (b) katılma-ayrılma (Solomon, 1995).

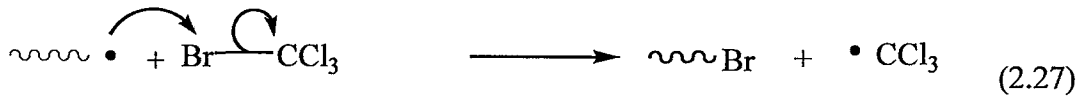
#### 2.2.1.1 Atom ya da Grup Transferi

Zincir transferi çoğunlukla homolitik süstitüsyon yoluyla büyüyen radikale transfer ajanından bir atom ya da grubun transferini içerir. Hız sabitleri; bağ kuvveti, sterik ve polar faktörlerin birleştirilmesi sonucunda belirlenmiştir. "Patterns of reaktivite" şeması zincir transferinde reaktiviteyi ve kopolimerizasyonda reaktivite oranlarını önceden bildirmek için kullanılan bir metoddur (Solomon, 1995).

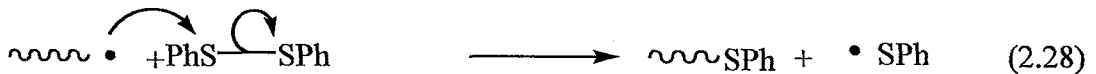
Küçük parçacık transferi genellikle hidrojen atomu olacaktır, örneğin, transfer ajanı bir tiyol (Eşitlik 2.26), bir hidroperoksit, bir çözücü vs...



Bir heteroatom transferi de olasıdır ( bromotriklorometan' dan bir halojen atomu- Eşitlik 2.27).



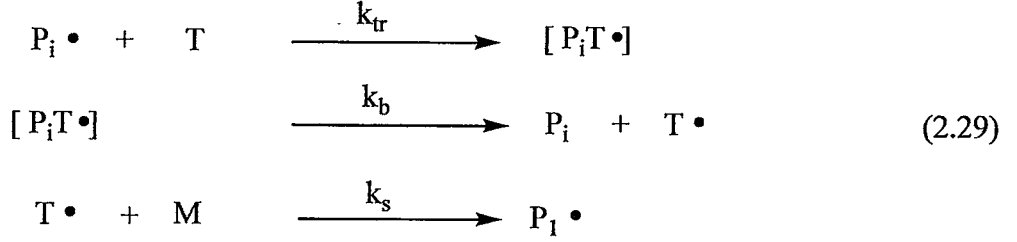
Ya da bir grup atom transfer edilebilir ( difenil disülfid' den- Eşitlik 2.28).



Grup transfer işlemleri, teleçelik polimerlerin üretilmesinde özel bir öneme sahiptir (Solomon, 1995).

### 2.2.1.2 Katılma- Ayrılma

Bazı transfer ajanları radikaller ile katılma-ayrılma mekanizmasına göre reaksiyon verir. Bu, kısa ömürlü ara radikalın ( $P_iT\bullet$ ) oluşumunu içerir ( Eşitlik 2.29).



Çoğalan kısma doğru transfer ajanının(T) reaktivitesi ve katılımının ( $P_iT\bullet$ ) özellikleri transfer ajanının etkinliğini belirlemede önemlidir. Eğer ara ürün ( $P_iT\bullet$ )'nin ömrü belirgin ( $k_b$  düşük) ise,  $\beta$ -makaslamadan daha farklı reaksiyon yolları gerçekleşebilir, eğer ( $P_iT\bullet$ ) diğer radikal türleri ile birleşme ya da orantısız sonlanmaya uğrarsa, bu durum polimerizasyonu engelleyebilir ya da geciktirebilir, eğer monomere katılırsa (T kopolimerleşir) etkisiz bir transfer ajanı olacaktır (Solomon, 1995).

### 2.2.1.3 Transfer Sabitinin Ölçülmesi

Transfer sabitlerinin hesaplanmasında en çok kullanılan yöntem, Mayo eşitliğinin uygulanmasıdır ( Eşitlik 2.24). T transfer ajanı varlığında gerçekleşen düşük dönüşümlü polimerizasyonlar için ( Eşitlik 2.24) ile,  $1/\bar{X}_n$ ' in  $[T] / [M]$ ' e karşı çizilen grafiği eğimi  $C_s$  olan bir doğru verir. Böylece tipik bir deney prosedürü, çeşitli konsantrasyonlarda (en az üç) ilave edilen transfer ajanlarının varlığında gerçekleşen düşük dönüşümlü polimerizasyonlar için polimerizasyon derecesinin hesaplanmasını içermektedir.  $\bar{X}_n$  değerini elde etmede kullanılan en bilinen yol, molekül ağırlığı dağılımını GPC analizleri ile bulmaktır.

Eşdeğer bilgi sayı molekül ağırlığı dağılımı eğrisinin limit eğiminin analizi ile elde edilebilir.

$$\lim_{i \rightarrow \infty, [T] \rightarrow 0} [P_i] = \exp\left\{-\frac{k_{trT}[T]}{k_p[M]}i\right\} \quad (2.30)$$

$$-\frac{k_{tr}[T]}{k_p[M]} = -C_T \frac{[T]}{[M]} \quad (2.31)$$

Diğer metod eşitlik 2.32' den çıkarılır ve transfer ajanı (transfer ajanı parçacıklarının polimere katılması) ve monomerin kullanımını içerir. Bu metod molekül ağırlığı ölçümlerine bağlı değildir.

$$\frac{d[T]}{d[M]} = \frac{k_{tr}[T]}{k_p[M]} = C_s \frac{[T]}{[M]} \quad (2.32)$$

Eşitlik 2.32, dönüşümün düşük olduğu ve  $[T] / [M]$  oranının başlangıç değerine çok yakın olduğu sistemler için kullanılabilir. Bir takım yazarlar; monomerin polimere dönüşümünün sıfır olmadığı durumlarda Mayo eşitliğinin integre edilmiş formunu çıkarmışlardır. Cardenas, O'Driscoll ve Stickler tarafından verilmiştir (Solomon, 1995).

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = C_M - 2(fk_d)^{1/2} \frac{k_t^{1/2} [I]_0^{1/2}}{k_p [M]_0} \frac{\ln(1-x)}{x} - C_s \frac{[T]_0}{[M]_0} \frac{\ln(1-x)}{x} \quad (2.33)$$

X: polimer içinde monomerin fraksiyonel dönüşümüdür.

Radikal-radikal sonlanmasıyla zincir oluşumundan dolayı;

$$\frac{1}{\bar{X}_n} \text{ , in } \frac{-[T]_0 \ln(1-x)}{[M]_0 x} \text{ , e karşı}$$

çizilen grafiğinden elde edilen doğrunun eğiminden  $C_s$  bulunur.

Eşitlik 2.32'nin integrasyonu aşağıdaki eşitliği verir.

$$\frac{[T]}{[T]_0} = \left( \frac{[M]}{[M]_0} \right)^{C_s} \quad (2.34)$$

İntegre edilmiş Mayo eşitliğine yerleştirildiğinde;

$$\ln \left( 1 - \frac{[M]_0 x}{[T]_0} \left( \frac{1}{\bar{X}_n} - \frac{1}{\bar{X}_{n_0}} \right) \right) = C_S \ln(1-x) \quad (2.35)$$

bulunur.

Böylece;

$$C_S \ln(1-x) \text{ 'in } \ln \left( 1 - \frac{[M]_0 x}{[T]_0} \left( \frac{1}{\bar{X}_n} - \frac{1}{\bar{X}_{n_0}} \right) \right) \text{ ' e karşı}$$

çizilen grafiğinde eğimi  $C_S$  olan, orijinden geçen doğrusal bir eğri elde edilir (Solomon, 1995).

## 2.2.2 Transfer Ajanları

Transfer ajanları; tiyoller, disülfidler, monosülfidler, halokarbonlar, çözücü ya da diğer reaktifler, doymamış bileşikler ve kobalt kompleksleridir (Solomon).

### 2.2.2.1 Tiyoller

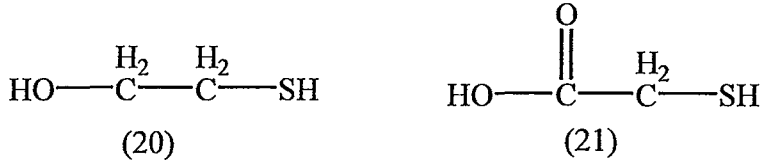
Tiyoller radikal polimerizasyonunda en çok kullanılan transfer ajanlarından (Eşitlik 2.26). Bazı tipik transfer ajanları için transfer sabitleri çizelge 2.3' de verilmiştir. Transfer sabitlerinin değerleri polimerizasyon sistemlerine ve reaksiyon koşullarına bağlıdır (Solomon, 1995).

Çizelge 2.3 Çeşitli monomerler beraberinde tiyollerin (RSH) transfer sabitleri (60°C, bulk)

Transfer ajanı	$C_S$					
	R	MMA	MA	AN	S	VAc
H	-	-	-	0,30	5	-
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	0,67	-	1,7	-	22	48
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	-	-	-	0,73	19	-
HO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0,45	-	-	-	-	-
HO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> -	0,38	-	-	-	-	-
H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0,11	-	-	-	11	-
Ph-	2,7	-	-	-	-	-

Tiyoller nükleofilik radikallerle, elektrofilik radikallerle olan reaksiyonundan daha hızlı reaksiyona girebilirler. St ve VAc ile yüksek  $C_S$  değerine sahiplerdir, akrilik monomerlerle ideale yakın transfer sabitleri verirler. Aromatik tiyoller alifatik tiyollere göre daha yüksek  $C_S$  değerlerine sahiptirler ancak gecikmeye yol açarlar. Tiyil radikalleri elektrofilik bir karakter gösterir ve kopolimerizasyonda tercihen elektronca zengin monomerlerle reaksiyon verirler.

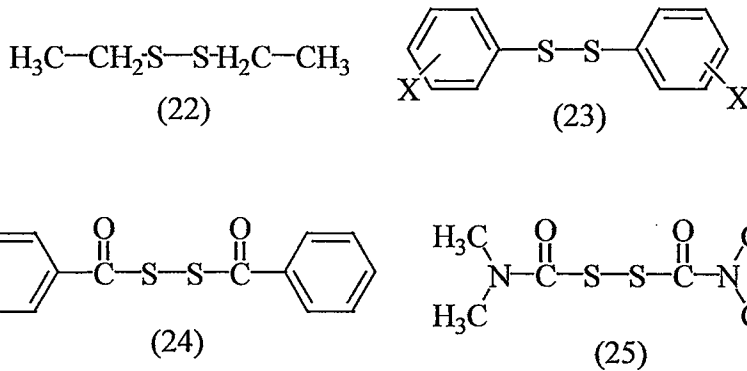
Fonksiyonel tiyol sınıfı merkaptoetanol (20), tiyoglikolikasit (21) tek fonksiyonlu polimerler üretmek için kullanılmıştır (Solomon, 1995).



#### 2.2.2.2 Disülfidler

Dialkil ve diarildisülfid, diaroil disülfid ve zantojenler transfer ajanı olarak kullanılmıştır. İdeal olarak polimer zincirinin her iki ucunda fonksiyonel grup takılmasını gerektirir, bundan dolayı da teleçeliklerin sentezinde uygulama alanı bulurlar.

Sülfid son gruplarının C-S bağı göreceli olarak zayıftır ve termal, foto ya da radikal indüklenmiş homolize dayanıksızdır. Bu durum bazı disülfidlerin (22-25) yaşayan radikal polimerizasyonunda iniferter olarak davranabilecekleri ve blok kopolimerlerde başlangıç maddesi olarak kullanılacakları anlamına gelir (Solomon, 1995).



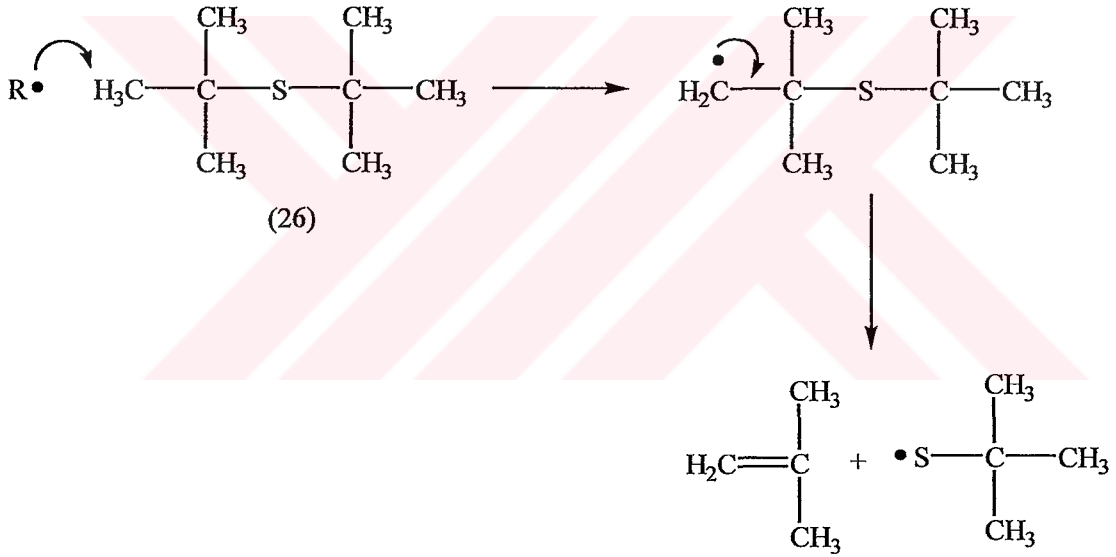
Alifatik disülfidler (22), özellikle MMA ve St'e karşı zincir transferinde reaktif değildir. Bununla birlikte VAc polimerizasyonları için ideal transfer ajanı olarak ( $C_S \sim 1$ ) davranırlar.

Difenil (23) ve dibenzoil (24) disülfid türevlerinin reaktivitesi alifatik türevlerden daha yüksektir.  $C_S$  değerleri belirgin bir biçimde süstitüentlere,  $X'$  e ve süstitüsyonun şekline bağlıdır. Elektron çekici süstitüentler (  $X=p-CN$  yada  $p-NO_2$  ) büyüklük sırasıyla  $C_S$ 'i arttırabilir. Bununla birlikte bu bileşiklerde göze çarpan bir geciktirme söz konusudur (Solomon, 1995).

### 2.2.2.3 Monosülfidler

Sterik faktörler ve C-S bağının dayanıklılığından dolayı monosülfidler, disüfidlere göre daha düşük transfer sahiplerine sahiptirler. Bu kuralın istisnası allil sülfidlerdir.

t-Bütansülfid (26), diğer monosüfidlere göre daha yüksek transfer sabitine sahiptir. Prior ve Pickering bu bileşiğin hidrojen atomu transferiyle reaksiyon verdiklerini ileri sürmüşlerdir (Şekil 2.13) (Solomon, 1995).



Şekil 2.13 t- Bütansülfid için H atomu tranferi reaksiyonu

### 2.2.2.4 Halokarbonlar

Karbontetraklorür, kloroform, bromotriklorometan ( Eşitlik 2.27) ve karbontetrabromürü içeren halokarbonlar telomer üretilmesinde yaygın olarak kullanılmıştır.

Perhalokarbonlar, halojen atomu transferiyle perhaloalkil radikali oluşturmak üzere karbon merkezli radikallerle reaksiyon verirler. Halojen atomunun ayrılabilirliği; iyot > brom > klor serisi şeklinde azalır.

Halohidrokarbonlar ya hidrojen atomu, ya halojen atomu ya da her ikisinin de transferi reaksiyonlarını verirler. İzlenen yol göreceli C-X bağ kuvvetinin hesaba katılmasıyla genellikle önceden bilinmektedir.  $\text{CHCl}_3$  için hidrojen atomu transferi önceliklidir.

Halokarbonlar; nükleofilik radikallerle, elektrofilik radikallerle vereceğinden daha hızlı reaksiyon verirler. Bundan dolayı St ve VAc ile verdiği  $C_S$  değerleri akrilik monomerlerle verdiği  $C_S$ ' den daha yüksektir. Haloalkil radikalleri elektrofilik karaktere sahiptir (Solomon, 1995).

### 2.2.2.5 Çözücüler ve Diğer Reaktifler

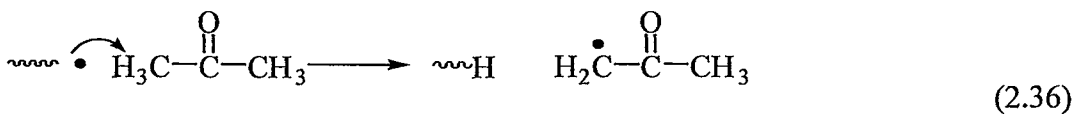
Birçok çözücü ve katkı maddesinin ölçülebilir transfer sabitleri mevcuttur (Çizelge 2.4).

Transfer reaksiyonlarındaki çözücülerin reaktivitesi çoğalan parçacıkların doğasına bağlıdır. MMA' dan türeyen çoğalan parçacıklar VAc'dan türeyenlere göre solventlere ve diğer transfer ajanlarına karşı daha az reaktiflerdir (Solomon, 1995).

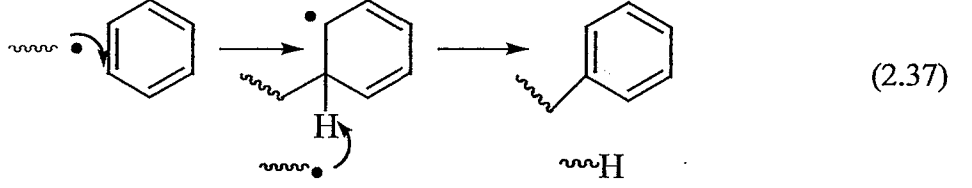
Çizelge 2.4 Çeşitli monomerler varlığında, bazı çözücü ve katkı maddeleri için transfer sabitleri (60°C, bulk).

Çözücü	$C_S \times 10^4$ monomer				
	MMA	MA	AN	S	VAc
Benzen	0,04	0,3	2,5	0,023	3,0
Toluen	0,20	2,7	5,8	0,12	21
Aseton	0,20	0,23	1,1	0,32	12
Bütan-2-on	0,45	3,2	6,4	5,0	74
Etil asetat	0,15	-	2,5	5,7	3,0
Trietilamin	8,3	400	790	7,1	370

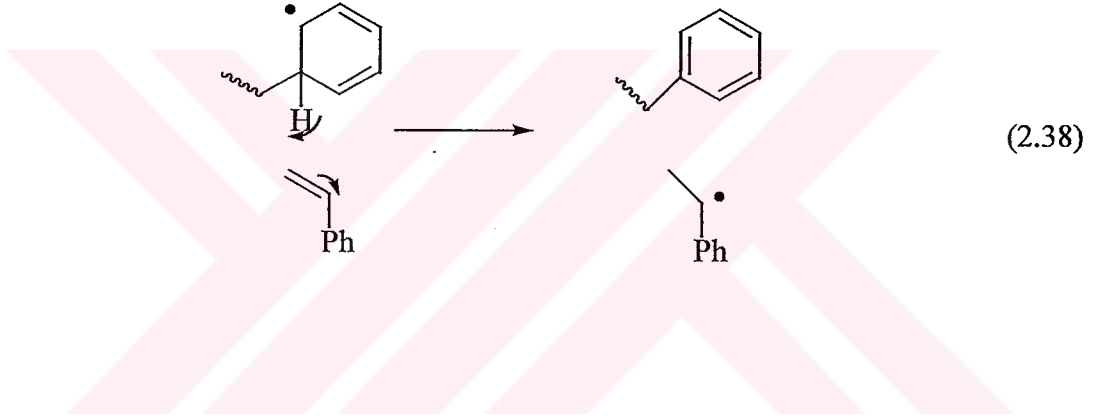
Zincir transferi mekanizmaları çözücüye bağlıdır. Birçok solventin abstrakte edilebilecek hidrojenleri vardır (aseton, bütanon, tolue) (Eşitlik 2.36), (Solomon, 1995).



Benzen, ( Eşitlik 2.37)' de gösterilen katılma mekanizması ile reaksiyon verebilir. Sikloheksadienil radikali hidrojen atomu transferi sonucunda iki zincirle sonlanır (Solomon, 1995).

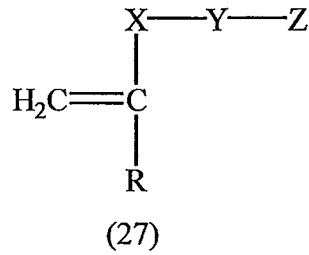


St için, başlamanın monomere hidrojen atomu transferi sonucu olduğu iddia edilir ( Eşitlik 2.38) (Solomon, 1995).

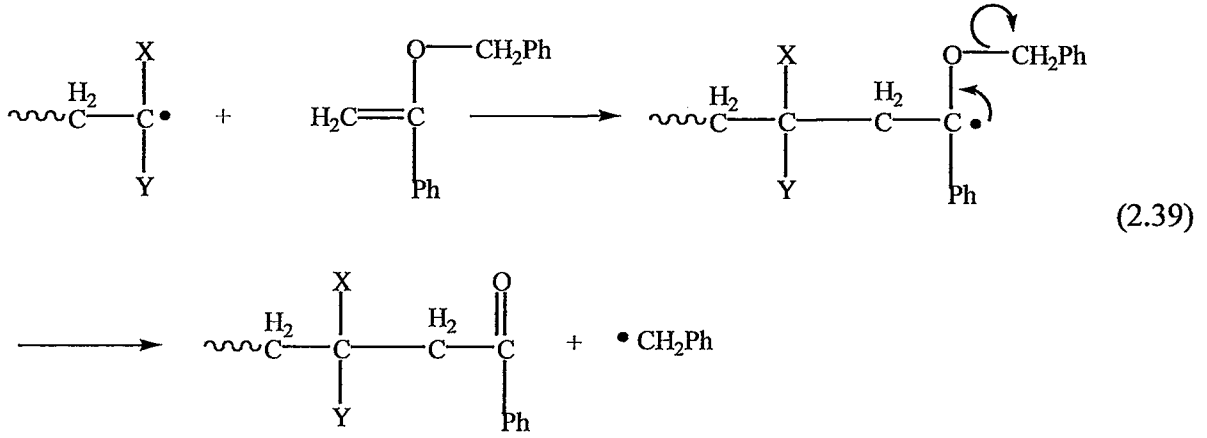


### 2.2.2.6 Doymamış Bileşikler

Bazı doymamış bileşikler katılma-ayrılma mekanizmasıyla transfer ajanı gibi davranabilirler .

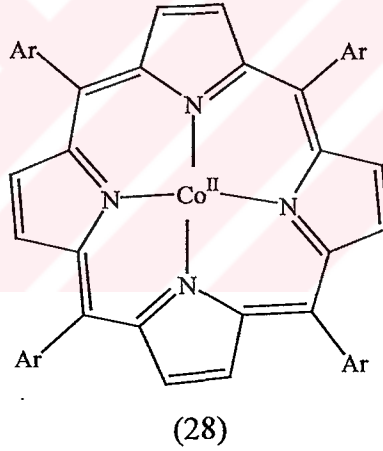


Vinil eterler örnek olarak verilebilir ( Eşitlik 2.39) (Solomon, 1995).



### 2.2.2.7 Kobalt kompleksleri

Enikolopyan ve arkadaşları,  $\text{Co}^{\text{II}}$  porfirin komplekslerinin (28) katalitik zincir transfer ajanı işlevi gördüklerini kanıtlamışlardır (Solomon, 1995).



Bu bileşiklerin en önemli uygulamaları, moleküler ağırlık kontrolünde ve metakrilat esterleri üzerine kurulmuş makromonomerlerin sentezinde görülmektedir.

Bilinen transfer ajanlarına kıyasla katalitik transfer ajanlarının en büyük avantajı polimerizasyon boyunca tüketilmemeleridir. Bunun ötesinde oldukça yüksek transfer sabitlerine sahiptirler. Tipik olarak  $C_s$  değerleri  $10^3$ - $10^4$  aralığındadır, bundan dolayı molekül ağırlığındaki önemli azalmaları sağlamak için çok küçük miktarlarda kullanmak yeterli olacaktır.  $C_s$ 'in değerleri reaksiyon koşullarına ve zincir uzunluğu  $\leq 6$  için çoğalan parçacıkların molekül ağırlığına bağlıdır.

Bu transfer ajanlarının uygulamaları yaygın değildir. Bunlar; metilmetakrilat esterlerinin, MMAM' in, MAN' ın, St' in polimerizasyon ve kopolimerizasyonlarında etkilidir (Solomon, 1995).

### 2.2.3 Monomere transfer

Birçok monomer için literatürde sıfır olmayan transfer sabitleri ( $C_m$ ) bulunabilir. Bazı genel monomerler için  $C_m$  değerleri çizelge 2.5' de verilmiştir. Monomere transfer genellikle hidrojen atomu transferini içeren bir işlemle tamamlanır. Bu mekanizma alifatik hidrojene sahip olan monomerler için (MMA, VAc, allil monomerler) uygunken sadece vinilik ya da aromatik hidrojene sahip monomerler için daha az kabul edilebilirdir (VC, St). Transferin oluşumunu gösteren mekanizmaların ayrıntıları birçok durum için kanıtlanmış değildir (Solomon, 1995).

Çizelge 2.5 Monomere transfer sabitleri

Monomer	Sıcaklık( $^{\circ}$ C)	$C_M \times 10^4$
S	60	0,6
MMA	60	0,1
MA	60	0,4
AN	60	0,3
VAc	60	1,8
VC	100	50
Allil asetat	80	1600
Allil klorür	80	700

### 2.2.4 Başlatıcıya transfer

Polimerizasyon sırasında ortamdaki aktif polimer zincirleri aktifliklerini polimerizasyondaki başlatıcı molekülleri ile girdikleri reaksiyon sonucu başlatıcıya aktarabilirler. Çizelge 2.6'da başlatıcıya zincir transfer sabitlerine örnekler verilmiştir (Saçak, 2002).

Çizelge 2.6 Başlatıcıya zincir transfer sabitleri

Başlatıcı	Polimerizasyon ortamı	Sıcaklık (°C)	$C_{tr,1} \times 10^2$
Azobisisobütironitril	Stiren	60	0
	Metil metakrilat	60	0
	Akrilonitril	60	0
Benzoil peroksit	Stiren	60	4,8-5,5
	Metilmetakrilat	60	0-2
	Metil akrilat	60	2,46
	Maleik anhidrit	75	263
t-Bütil hidroperoksit	Stiren	60	3,5
	Metil metakrilat	60	1,27
	Metil akrilat	60	1

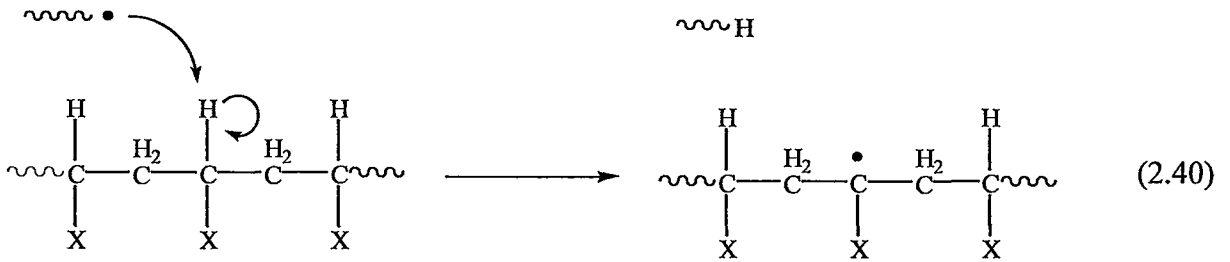
### 2.2.5 Polimere transfer

İki çeşit polimere transferden söz edilebilir.

- 1) İnamoleküler reaksiyon veya backbiting (geriden alma)
- 2) İntermoleküler reaksiyon

1.tip reaksiyon sonucunda kısa zincir dallarında artış olasılığı varken, 2. tip reaksiyon uzun zincir dallarının oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Molekül içi proses yeni polimer zincirinin oluşumuna izin vermez.

Yapılan araştırmaların sonuçlarına göre, vinil polimerlere ( PMA, PVAc, PVC, PVF) transfer genellikle metin hidrojeni abstraksiyonunu içerir ( Eşitlik 2.40). Bununla beraber, mekanizma sadece birkaç polimer için kanıtlanmıştır (PVAc, PVF).



Çizelge 2.7 Polimere transfer sabitleri

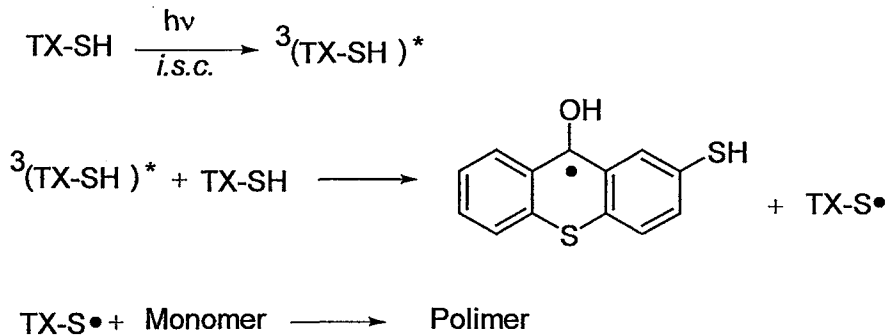
Monomer	Sıcaklık( <sup>0</sup> C)	C <sub>p</sub> x10 <sup>4</sup>
St	60	1,9-15,8
MMA	60	0,1-360
MA	60	0,5-1,0
AN	60	3,5
VAc	60	1,4-4,7
VC	50	5

Polimere transfer sabitleri (C<sub>p</sub>) diğer transfer sabitleri gibi kolayca belirlenmez. Çünkü işlemin, molekül ağırlığının toplam düşüşüne yol açması gerekmez. Eğer transfer; polimer omurgasından bir hidrojen atomu abstraksiyonu, sonra da her polimer zincirinin transfer ile sonlanmasıyla meydana geliyorsa, bir diğer dallanmış zincir oluşur. Bu şartlar altında moleküler ağırlıklar sabit kalır. Zincir transferinin ölçüsü, uzun zincir dallarının sayısının ölçülmesiyle yada molekül ağırlığı dağılımının bulunmasıyla tahmin edilebilir (Solomon, 1995).

## 2.3 2 Merkapto Tiyozanton Çalışmaları

### 2.3.1 2-Merkapto Tiyozanton

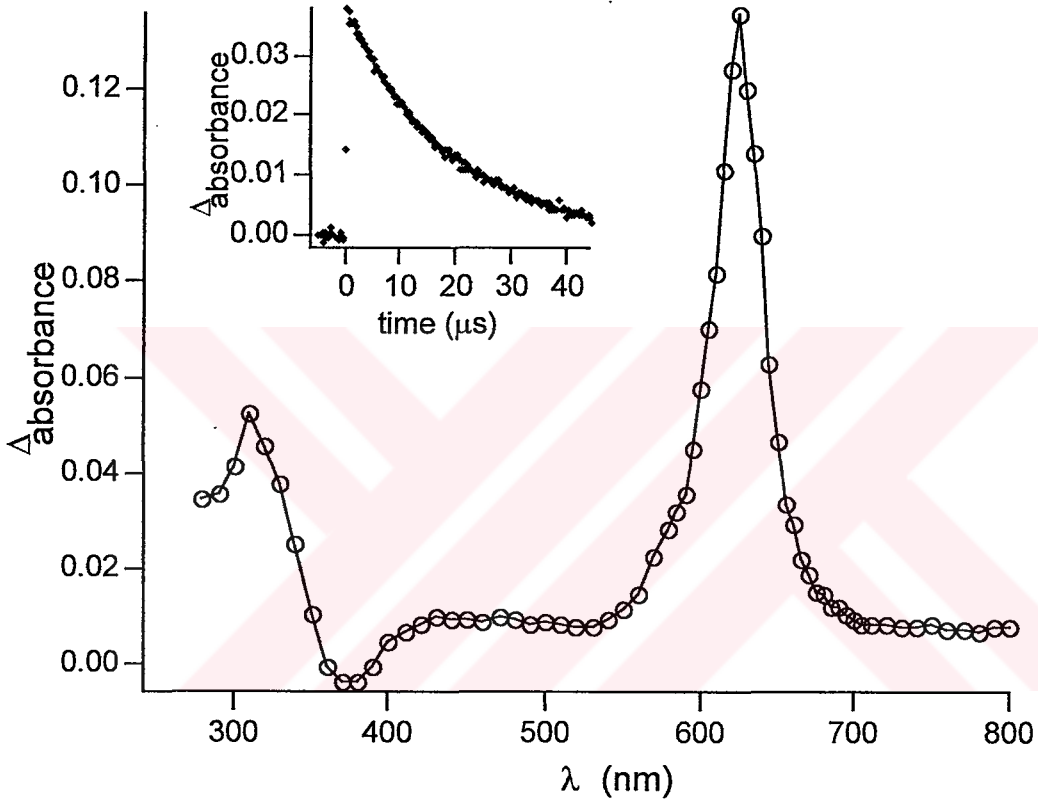
Serbest radikal polimerizasyonunda tiyozantonun tiyol türevinin fotobaşlatıcı olarak kullanımı incelenmiştir (Şekil 2.14). Bu fotobaşlatıcının en büyük avantajı herhangi bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duymamasıdır. Bu nedenle tek bileşenli II. Tip fotobaşlatma sistemi olarak ele alınabilir. MMA, St ve çok fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak davranma etkinliği incelenmiştir (Yağcı, 1998).



Şekil 2.14 2-Merkapto tiyozanton' un fotobaşlatıcı olarak kullanımı

Fotobaşlatıcının başlatma mekanizması, temel haldeki TX-SH'ın tiyol kısmı ile  $^3\text{TX-SH}^*$  'in triplet halinin intermoleküler reaksiyonuna dayanmaktadır. TX-SH, bir monomer varlığında aydınlatıldığında, triplet fotosensitizer ve hidrojen verici olarak davranır ve tiyil radikalleri polimerizasyonu başlatır (Şekil 2.14).

Intramoleküler hidrojen abstraksiyonu, laser flash fotoliz deneylerinin sonucunda elimine edilmiştir. Seyreltik TX-SH'ın flash fotolizi sonucunda 1.dereceden kinetik doğru ve ömrü 20  $\mu\text{s}$  olarak bulunmuştur (Yağcı, 1998).



TX ve TX-SH'ın fosforesans spektrumları başlatma mekanizmasını açıklamak için gereken ilave bilgiyi sağlamıştır. 2-metiltetrahidrofuran' daki TX-SH ve polimerin fosforesans spektrumlarının birbirine çok benzer olduğu görülmüştür. 77 K' de ölçülen fosforesans ömürleri de benzer olarak 147 ms ve 145 ms olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar polimere TX grubunun takıldığını göstermektedir.

$n-\pi^*$  tripletlerinin fosforesans ömürleri,  $\pi-\pi^*$  ömrü ile kıyaslandığında çok daha kısa olduğu bilinmektedir (100 ms'den fazla). TX-SH için en düşük triplet hal  $\pi-\pi^*$  olarak bulunmuştur. Bu sonuç tiyozantonun kendisi içinde en düşük triplet halinin  $\pi-\pi^*$  ile uyum içinde olduğunu göstermektedir (Yağcı, 1998).

## 2.4 Molekül Ağırlığı

### 2.4.1 Kinetik Zincir Uzunluğu

Serbest radikal polimerizasyonu için kinetik zincir uzunluğu  $\nu$ , polimer zincirini başlatan her bir radikalle tüketilen (polimerize olan) ortalama monomer moleküllerinin sayısı olarak tanımlanır. Bu miktar, başlama ve sonlanma hızları birbirine eşit olduğunda, polimerizasyon hızının başlama hızına ya da sonlanma hızına olan oranıdır (O'dian, 1981).

$$\nu = R_p / R_i = R_p / R_t \quad (2.41)$$

$$\nu = \frac{k_p [M]}{2k_t [M\bullet]} \quad (2.42)$$

ve

$$\nu = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t R_p} \quad \text{dir.} \quad (2.43)$$

Başlatıcının termal homolizi ile başlatılan polimerizasyonlar için;

$$\nu = \frac{k_p [M]}{2(fk_d k_t [I])^{1/2}} \quad \text{dir.} \quad (2.44)$$

Eşitlik 2.43 ve 2.44 radikal polimerizasyonu için önemli bir karakteristiği gösterir. Kinetik zincir uzunluğu ters olarak radikal konsantrasyonuna ya da polimerizasyon hızına bağlıdır. Bu pratikte önemlidir, radikal konsantrasyonunu artırarak polimerizasyon hızını arttırmak için yapılan herhangi bir girişim daha küçük boyutta polimer moleküllerinin oluşumuna neden olur. Radikal polimerizasyonunda polimerizasyon hızını ya da radikal konsantrasyonunu arttırmak, daha küçük boyutlu polimer moleküllerinin oluşumu ile sonuçlanır. Sabit polimerizasyon hızında kinetik zincir uzunluğu belirli bir monomer için karakteristiktir ve başlama metodundan bağımsızdır. Böylece herhangi bir monomer için kinetik zincir uzunluğu, polimerizasyonun termal, foto ya da redoks ile başlamış olmasından bağımsız olacaktır, bunun kimyasal açıdan anlamı şudur; eğer  $[M\bullet]$  ya da  $R_p$  aynı ise, herhangi bir başlatıcı yada özel bir başlatıcı kullanılır (O'dian, 1981).

### 2.4.2 Sonlanma Biçimi

Polimer molekülünün içerdiği monomer moleküllerinin ortalama sayısı olarak tanımlanan sayı ortalama polimerizasyon derecesi,  $\bar{X}_n$ , kinetik zincir uzunluğuyla ilişkilidir. Eğer büyüyen radikaller birleşme ile sonlanırlarsa, polimer molekülü iki kinetik zincir uzunluğu oluşturur ve

$$\bar{X}_n = 2v \text{ 'dır.} \quad (2.45)$$

Disproporsiyonlaşma ile sonlanma için kinetik zincir uzunluğu sayı ortalama polimerizasyon derecesi ile eş anlamlıdır.

$$\bar{X}_n = v \quad (2.46)$$

Polimerin sayı ortalama molekül ağırlığı şu şekilde verilir;

$$M_n = M_0 \cdot \bar{X}_n \quad (2.47)$$

$M_0$ : Monomerin molekül ağırlığı

Sonlanma biçimi deneysel olarak her bir polimer molekülündeki başlatıcı parçacıklarının sayısının gözlemlenmesiyle belirlenebilir. Bu durum, hem o örneğin içerdiği başlatıcı parçalarının toplam sayısının, hem de polimer örneğinin molekül ağırlığının analizini gerektirir. Disproporsiyonlaşma ile sonlanma bir molekül başına bir başlatıcı parçacığı düşecek şekilde sonuçlanır, birleşme ile sonlanma her bir polimer molekülü başına iki başlatıcı parçacık düşecek şekilde sonuçlanır. Birleşme ve disproporsiyonlaşma ile sonlanmaya uğrayan büyüyen zincirin fraksiyonları, sırasıyla  $a$  ve  $(1-a)$ , her bir polimer molekülündeki ortalama başlatıcı parçacıkları sayısı,  $b$  ile ilişkilendirilir.  $n$  tane büyüyen zincirden oluşan polimerizasyon sistemi için disproporsiyonlaşma  $(1-a)n$  tane başlatıcı parçacığı ve  $(1-a)n$  tane polimer molekülü verirken, birleşme  $an$  tane başlatıcı parçacığı ve  $an/2$  tane polimer molekülü verir. Her bir polimer molekülü başına düşen başlatıcı parçacığının ortalama sayısı, aşağıdaki gibi verilen, toplam başlatıcı parçacığı sayısının toplam polimer molekülü sayısına bölümü olarak tanımlanır (O'dian).

$$b = \frac{an + (1-a)n}{an/2 + (1-a)n} = \frac{2}{2-a} \quad (2.48)$$

Birleşme ve disproporsiyonlaşma fraksiyonları şu şekilde elde edilir;

$$a = \frac{2b-2}{b} \quad (2.49a)$$

$$1 - a = \frac{2 - b}{b} \quad (2.49b)$$

Tüm monomerler için deneysel veriler uygun olmasa da, birçok polimer radikallerinin baskın olarak ya da tamamen birleşme ile sonlandığı görülmektedir. Küçük, alifatik radikallerle yapılan çalışmalar, bu eğilimi açık olarak önceden göstermektedir. Bununla birlikte reaksiyon sistemine bağlı olarak disproporsiyonlaşmanın miktarının değiştiği gözlenir. Büyüyen radikal sterik olarak engellendiğinde ya da daha çok  $\beta$ -hidrojen transferi için uygunsuz disproporsiyonlaşma artar. Halbuki; stiren, metilakrilat ve akrilonitril sırf birleşme ile sonlanmaya uğrarken, metil metakrilat hem birleşme ile hem de disproporsiyonlaşma ile sonlanmaya uğrar. Sterik olarak engellenen radikaller için en önemli etki olan artan sıcaklık ile disproporsiyonlaşma miktarı da artar. Metil metakrilat polimerizasyonunda sıcaklık  $25^{\circ}\text{C}$ ' den  $80^{\circ}\text{C}$  'ye değiştiğinde disproporsiyonlaşma miktarı %67' den %80' e çıkar (O'dian,1981).



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 3.1 Kimyasal Maddeler

Başlatıcı olarak kullanılan 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) metanolden kristallendirilerek kullanılmıştır. Reaksiyonlar sırasında kullanılan metanol, diklorometan, kloroform ve N,N-dimetilformamid (DMF) Aldrich firmasının ürünüdür ve distillenerek saflaştırılmıştır. Metilmetakrilat (MMA) ve Stiren (St) , %5'lik NaOH ile yıkandıktan sonra Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulmuş ve vakum distilasyonunda saflaştırıldıktan sonra monomer olarak kullanılmışlardır. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizlerinde elüent ve çözücü olarak kullanılan tetrahidrofur (THF) Merck firmasından sağlanmış ve doğrudan kullanılmıştır. Zincir transfer ajanı olarak kullanılan 2-Merkapto tiyozanton (TX-SH) literatürde verilen şekilde sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır (Yağcı, 2003).

#### 3.2 Cihazlar

Termal polimerizasyon işlemi sabit sıcaklıkta su banyosunda yürütülmüştür. UV-Vis spektrumları Agilent 8453 ve Unicam UV-Vis spektrofotometrelerinde alınmıştır. Floresans spektrumları, PTI Time Master C71 zaman ayarlı spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. GPC analizleri, G1310A iso pump, G 1362A RID ve Zorbax Psm 1000-S, 300-S, 60-S olmak üzere üç adet kolon donanımlı Agilent 1100s cihazıyla 0,3 ml/dak. akış hızında elüent olarak THF kullanılarak yapılmıştır. Fotopolimerizasyon işleminde orta basınçlı civa lambası kullanılmıştır.

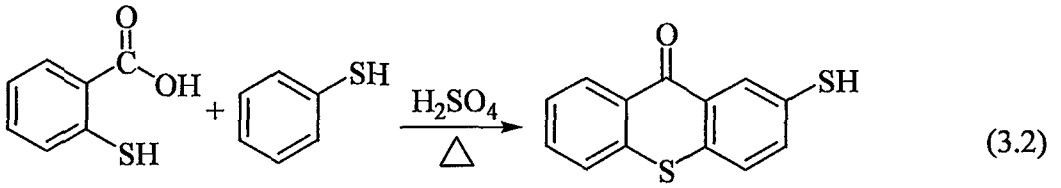
#### 3.3 Termal Polimerizasyon

Zincir transfer ajanının (TX-SH) yokluğunda ve farklı konsantrasyonlarındaki varlığında, monomer olarak MMA ve St kullanılarak formülasyonlar hazırlanmış ve azot atmosferinde, 70<sup>0</sup>C sabit sıcaklıktaki su banyosunda bir saat süre ile tutulmuştur. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra elde edilen örnekler metanol içinde çöktürülerek krozelerden süzülüp vakum etüvünde kurutulduktan sonra dönüşüm yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Elde edilen polimer ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (3.1)$$

### 3.4 2-Merkapto Tiyozanton Sentezi

2-Merkapto tiyozanton literatürde verildiği gibi sentezlenmiştir (Yağcı, 2003). Tiyosalisilik asit (1.6 g , 0.0103 mol) 20 mL benzen içerisinde çözülür. Üzerine konsantre sülfirik asit (15 mL) ayırma hunisinden azar azar ilave edilir ve 5 dakika karıştırılır. 30 dakika içerisinde, tiyofenol (6 g, 0.054 mol ) karışıma dikkatlice eklenir. Daha sonra oda sıcaklığında 1 saat, 80°C' de 2 saat geri soğutucu altında ısıtılır. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletilir. Reaksiyon karışımı 10 katı hacimdeki kaynayan suya yavaşça dökülür ve 5 dakika daha karıştırılır. Solüsyon soğutulur ve filtre edilir. Kalıntı, su ve dioksanda (20:80) kristallendirilir. Sonuçlar, daha önce elde edilen verilerle uyum içindedir.



Elementel analiz sonuçları: %C: 62.24 , %H: 3.77 , %S: 25.31

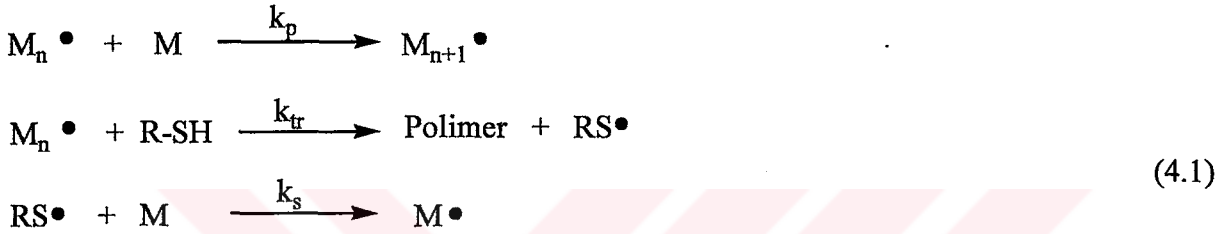
UV  $\lambda_{\text{max}}$ : 381 nm

#### 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının kontrolü, son yıllarda zincir transfer ajanlarının kullanımıyla gerçekleştirilmektedir.

Bunun en önemli nedeni, düşük molekül ağırlıklı polimerlerin kullanımına yönelik artan eğilimdir.

Tiyol bileşikler, serbest radikal polimerizasyonunda transfer ajanı olarak kullanılan bileşikler içinde çok önemli bir yer tutmaktadır. Tiyol bileşiklerinin zincir transfer ajanı olarak davranma mekanizması eşitlik 4.1’ de gösterilmektedir (Encinas 2003).



Bu çalışmada, serbest radikal polimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak (Yağcı, 2003) kullanılan ve tiyol grubu içeren 2-Merkapto tiyozanton, MMA’ ın ve St’ in AIBN ile başlatılmış polimerizasyonunda zincir transfer ajanı olarak kullanılmıştır.

Zincir transfer ajanı olarak kullanılan 2-Merkapto tiyozanton’ un farklı konsantrasyonları kullanılarak, zincir transfer ajanının konsantrasyona bağlı olarak etkinliği saptanmıştır.

Deneyle, zincir transfer ajanı yokluğunda ve varlığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen polimerler vakum etüvünde kurutulduktan sonra molekül ağırlığı dağılımındaki ( $\bar{M}_n$ ) değişim jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) yardımıyla saptanmıştır. Monomer olarak metilmetakrilat ve stiren kullanılmıştır (Çizelge 4.1 ve 4.2 ).

Çizelge 4.1 Stirenin DMF içinde, AIBN varlığında, TX-SH'nin değişen konsantrasyonlarında ve azot atmosferinde 70°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen termal polimerizasyonu

[TX-SH] (mol/L)	Dönüşüm (%)	$\bar{M}_n$	$\bar{X}_n$	$1/\bar{X}_n \times 10^3$	[S]/[M] x 10 <sup>4</sup>	Polidispersite
0	4,3	18500	176,93	5,65	0	5,16
0,5 x 10 <sup>-3</sup>	4,6	18400	176,82	5,66	1,15	4,63
1 x 10 <sup>-3</sup>	4,5	17500	168,90	5,92	2,29	3,98
2 x 10 <sup>-3</sup>	4,3	16200	156,16	6,40	4,59	4,12
6 x 10 <sup>-3</sup>	4,1	13500	130,26	7,68	13,76	3,38
8 x 10 <sup>-3</sup>	4,1	12200	117,43	8,52	18,35	3,06
10 x 10 <sup>-3</sup>	4,2	12100	116,56	8,58	22,93	2,89

[Stiren] = 4,36 M

[AIBN] = 1x10<sup>-3</sup> M

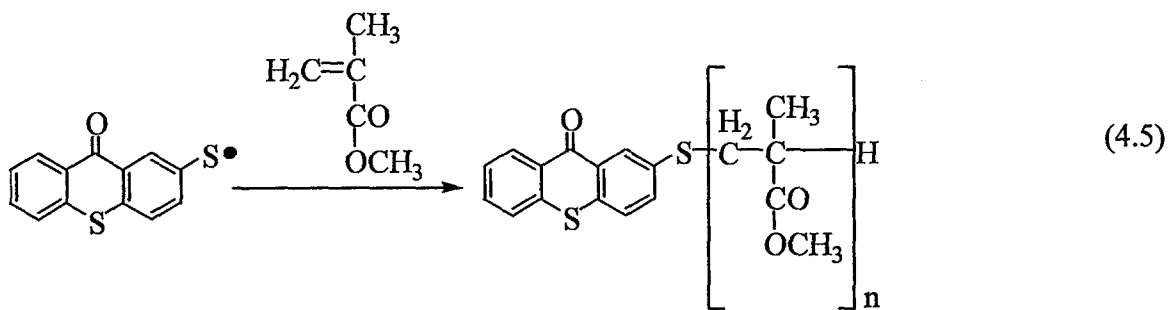
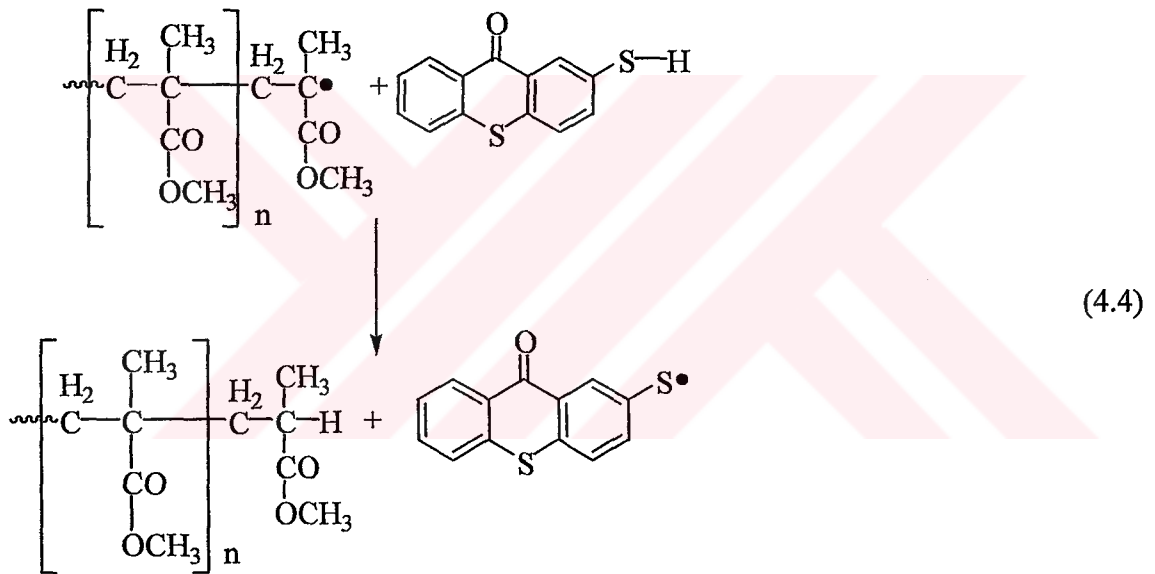
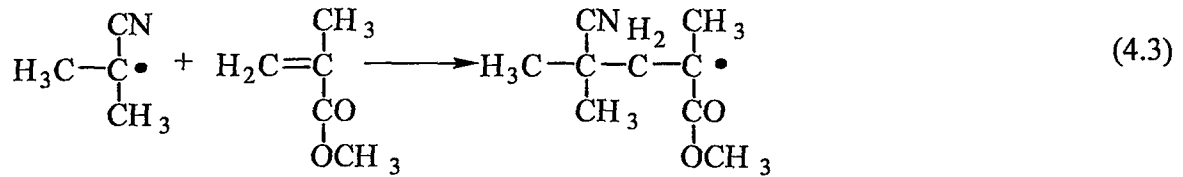
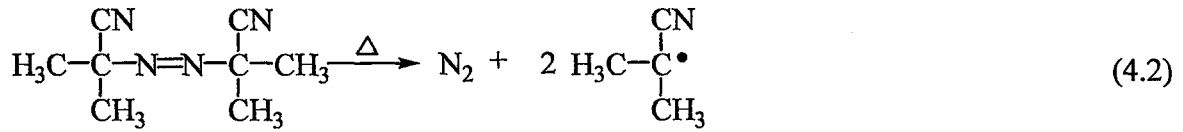
Çizelge 4.2 MMA' nın DMF içinde, AIBN varlığında, TX-SH'ın değişen konsantrasyonlarında ve azot atmosferinde 70°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen termal polimerizasyonu

[TX-SH] (mol/L)	Dönüşüm (%)	$\bar{M}_n$	$\bar{X}_n$	$1/\bar{X}_n \times 10^4$	[S]/[M] x 10 <sup>4</sup>	Polidispersite
0	10,5	273400	2734,00	3,65	0	1,68
0,5 x 10 <sup>-3</sup>	12,1	239600	2396,00	4,17	1,07	1,67
1 x 10 <sup>-3</sup>	11,7	177500	1775,00	5,63	2,14	1,96
2 x 10 <sup>-3</sup>	10,8	171200	1712,00	5,84	4,27	1,82
6 x 10 <sup>-3</sup>	15,8	163600	1636,00	6,11	12,82	1,84
8 x 10 <sup>-3</sup>	18,8	153200	1532,00	6,53	17,09	1,84
10 x 10 <sup>-3</sup>	18,7	147900	1489,00	6,72	21,37	1,99

[MMA] = 4,68 M

[AIBN] = 1x10<sup>-3</sup> M

MMA ve St'in termal polimerizasyonu AIBN varlığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen polimerin molekül ağırlığı sırasıyla 273500 ve 18500 olarak bulunmuştur. MMA' nın ve St' in polimerizasyonuna, milimolar konsantrasyonlarda 2-Merkapto tiyozanton' un ilavesi ile polimerin molekül ağırlığının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.1 ve 4.2). TX-SH' ın zincir transfer ajanı olarak MMA polimerizasyonundaki mekanizması eşitlik 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5'de gösterilmektedir.

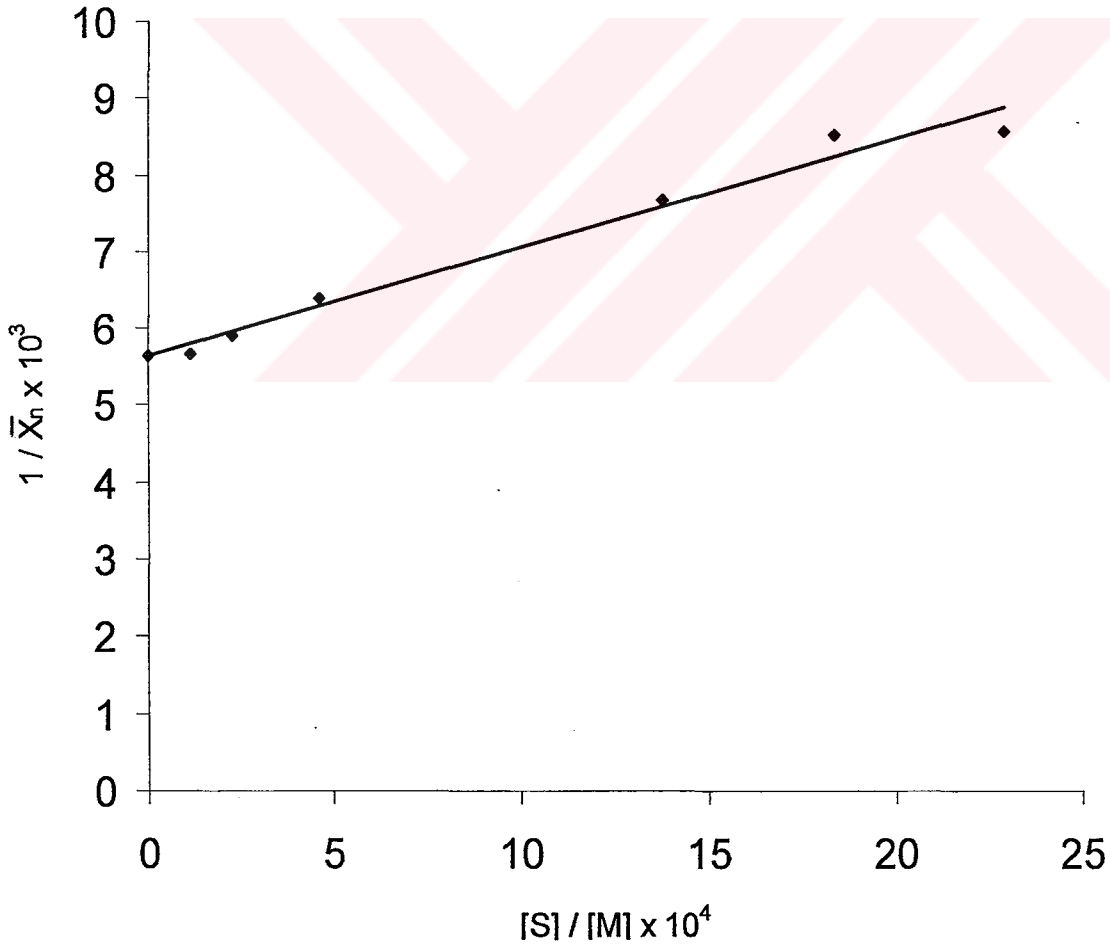


Etkili bir zincir transferi için tekrar başlama hız sabitinin ( $k_s$ ), çoğalma hız sabitinden ( $k_p$ ) daha büyük olması gerekir (Eşitlik 4.1). Bu koşullar altında, transfer ajanının varlığı direkt olarak polimerizasyon hızına etki etmeden polimerin molekül ağırlığını düşürür.

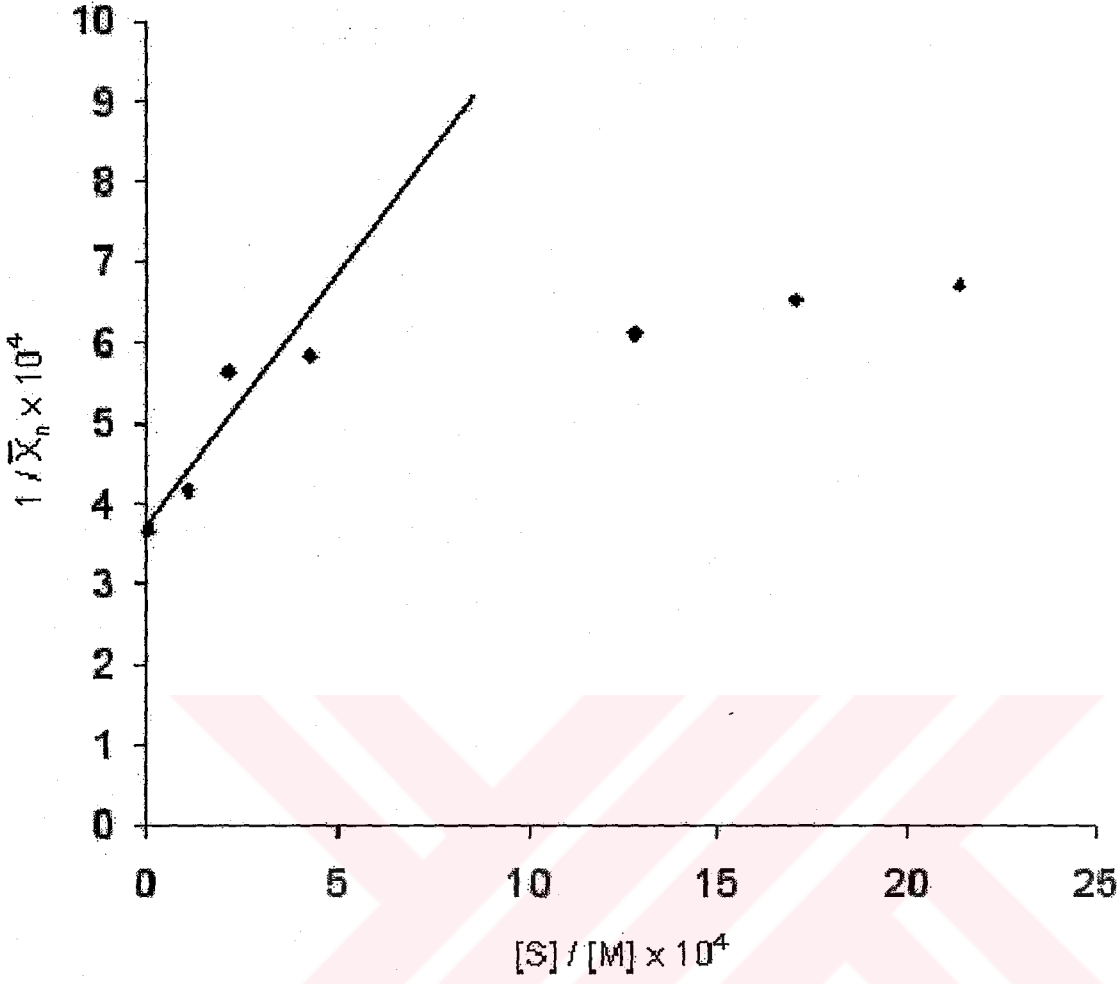
Her iki monomerin polimerizasyonundan elde edilen verilerin kullanılmasıyla polimerizasyon dereceleri ( $\bar{X}_n$ ),  $1/\bar{X}_n$  ve  $[S]/[M]$  ([Zincir transfer ajanı] / [Monomer]) oranları hesaplanmış ve  $1/\bar{X}_n - [S]/[M]$  grafiği çizilerek zincir transfer sabiti ( $C_s$ ) belirlenmiştir.

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Polimerin molekül ağırlığı}}{\text{Monomerin molekül ağırlığı}} \quad (4.6)$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{\bar{X}_{n_0}} + c_s \frac{[S]}{[M]} \quad (4.7)$$



Şekil 4.1 TX-SH'nin zincir transfer ajanı olarak kullanıldığı termal stiren polimerizasyonu



Şekil 4.2 TX-SH' ın zincir transfer ajanı olarak kullanıldığı termal MMA polimerizasyonu

Şekil 4.1 ve 4.2'deki veriler kullanılarak gerçekleştirilen regresyon analizi sonucunda, şekil 4.1'den elde edilen stiren monomeri varlığındaki zincir transfer sabiti değeri  $C_S = 1,41$ 'dir.

Şekil 4.2'deki doğrunun analizi sonucunda MMA monomeri varlığındaki zincir transfer sabiti  $C_S = 0,54$  olarak hesaplanmıştır. MMA polimerizasyonu için zincir transfer ajanının etkisinin, ilk dört konsantrasyon değerinde konsantrasyona bağlı olarak değişim gösterdiği ve diğer farklı üç konsantrasyon değerinde zincir transfer ajanının etkisinin azaldığı görülmektedir.

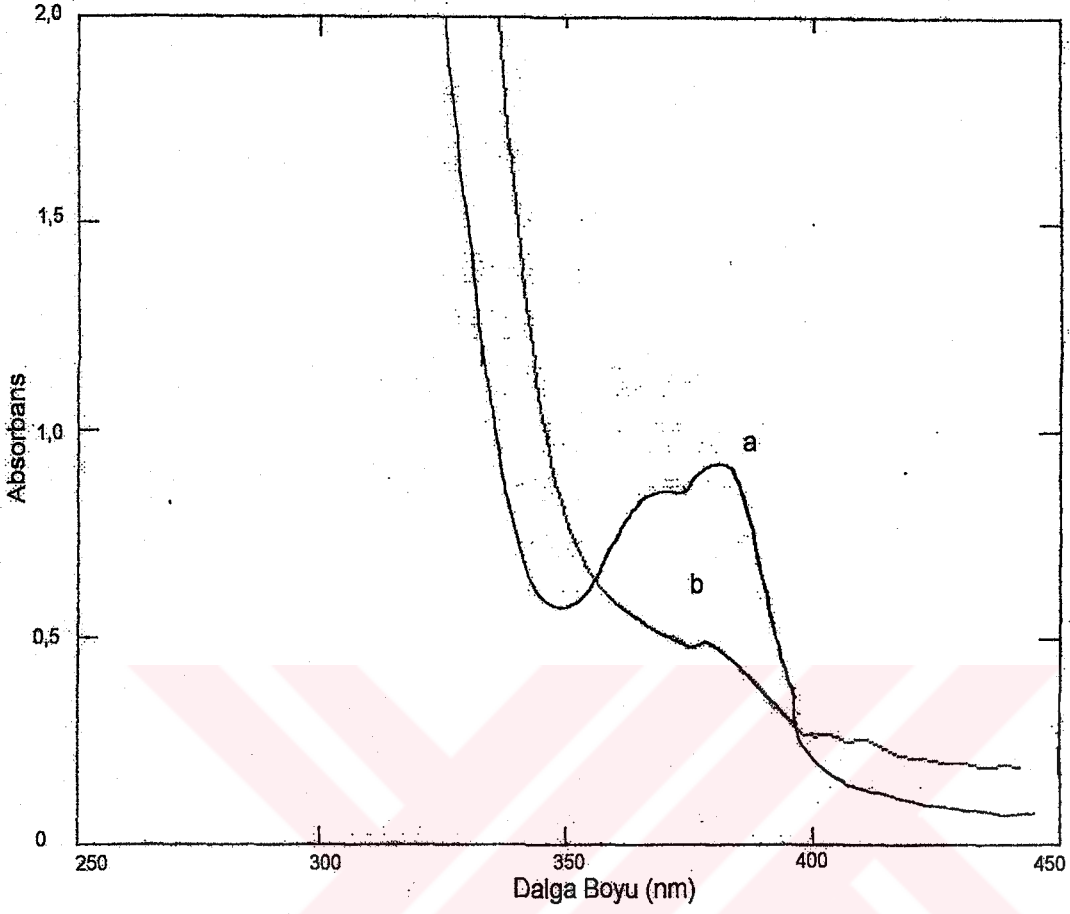
Transfer sabitinin büyüklüğü reaktif radikalın ve transfer ajanının yapısal özelliklerine bağlıdır.  $C_S$  değerinin 1'e eşit olması ideal hali gösterir. Bu koşullar altında  $[transfer\ ajanı] / [monomer\ oranı]$  polimerizasyon boyunca sabit kalacaktır, yani  $\bar{X}_n$ 'in dönüşüm ile sabit kalacağı anlamına gelmektedir. Ürünün polidispersitesi azalacaktır. Stiren polimerizasyonunda buna benzer bir eğilimin olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). Stirenin

birleşme ile sonlandığı bilinmektedir. Radikal-radikal birleşmesinde zincir transferi sınırlandırıldığından polidispersitede azalma saptanmıştır. MMA polimerizasyonunda ise hem birleşme ile sonlanma hem de orantısız sonlanma gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışı ile orantısız sonlanma yüzdesi ~ %80' lere çıkmaktadır (O'dian, 1981). Orantısız sonlanma reaksiyonu sonucunda, zincir transfer reaksiyonunun da etkisi ile düzensizliğin artmasıyla polidispersitesindeki artış açıklanabilir.

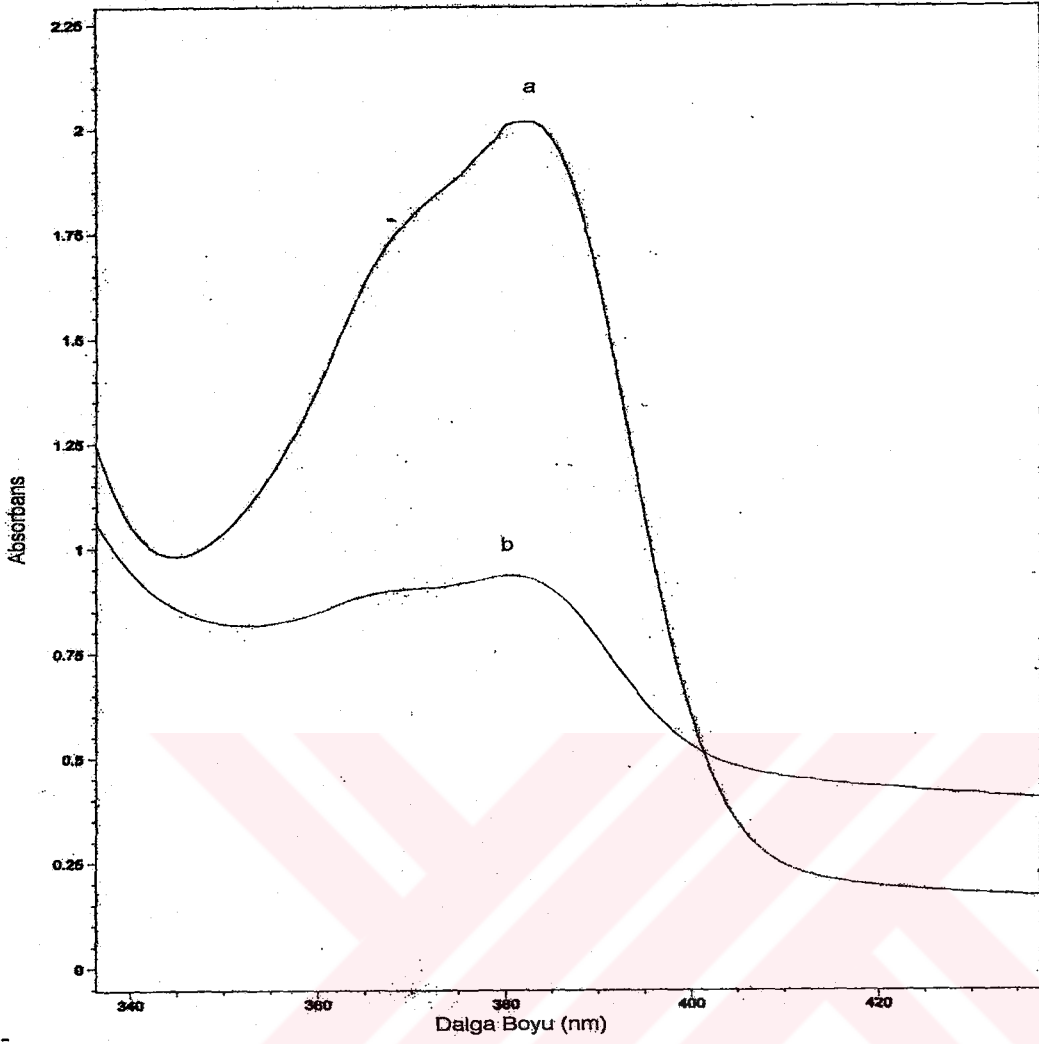
Tiyol bileşiklerinin iyi bir zincir transfer ajanı olma özelliklerinin, S-H bağının zayıflığından ve tiyil radikallerinin reaktivitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. S-H bağının zayıflığı tiyol bileşiklerinin makroradikallerden oluşan zincirlere karşı reaktivitesini açıklamaktadır. Sonuçta zincir transfer sabitinin değeri monomere bağlı kalmaksızın yüksek değere sahip olmaktadır (Encinas, 2003).

Tiyil radikallerinin reaktivitesi de polimer molekül ağırlığındaki belirgin azalmaya karşılık, polimerizasyon hızındaki herhangi bir değişikliğin oluşmamasıyla tiyollerin ideal zincir transferini açıklamaktadır.

MMA ve St polimerizasyonunda 2-Merkapto tiyozanton' un zincir transfer ajanı olarak kullanılmasıyla elde edilen polimer zincirine takılan TX kromofor grubu UV-Vis spektrofotometre ve floresans spektrofotometre yardımıyla saptanmıştır (şekil 4.3, şekil 4.4 ve şekil 4.5). Ele geçen PSt ve PMMA' ın UV spektrumları ( şekil 4.3 ve şekil 4.4) TX-SH'ın spektrumuna benzer ve 380 nm' de bir maksimum vermektedir.

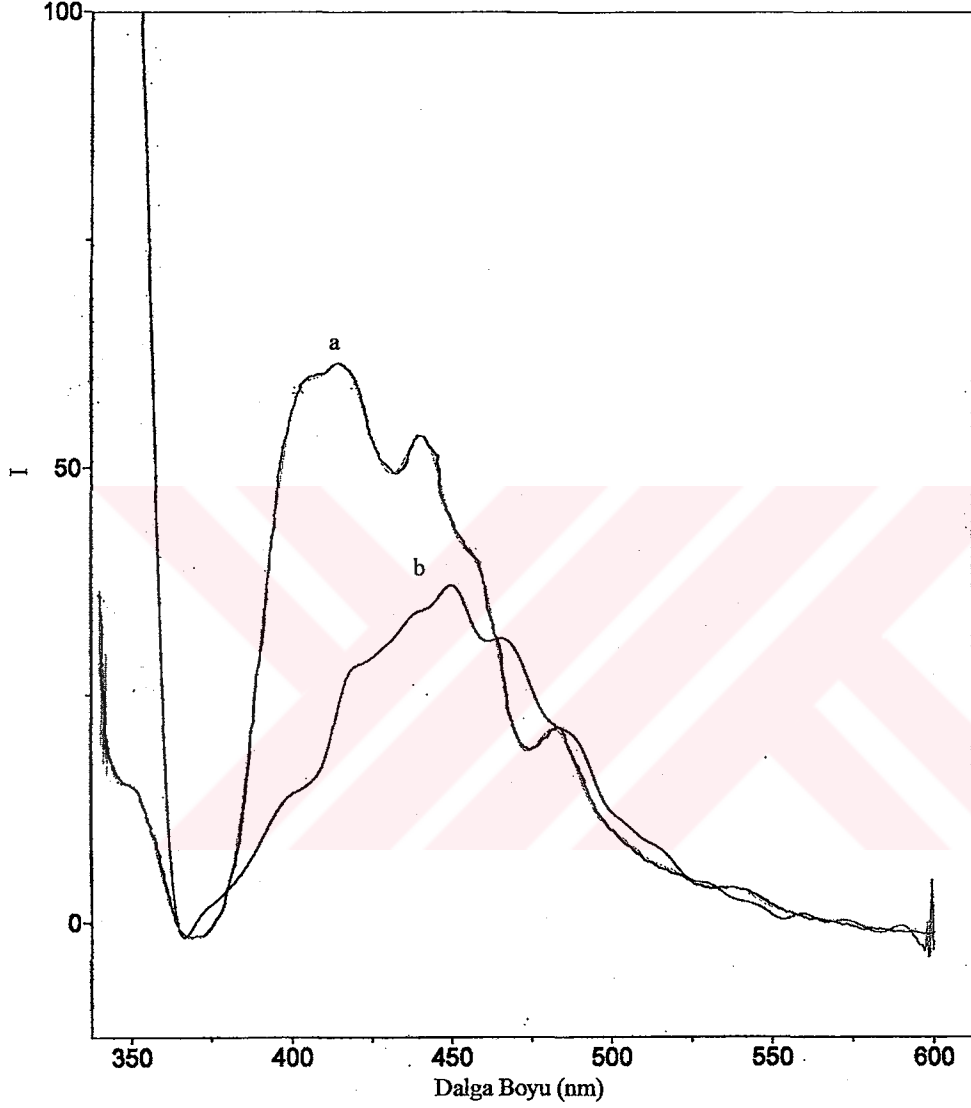


Şekil 4.3 (a) TX-SH / CHCl<sub>3</sub> 'ın absorpsiyon spektrumu ( [TX-SH]=1 x 10<sup>-3</sup> M ) ve (b) termal St polimerizasyonda elde edilen polimerin absorpsiyon spektrumu



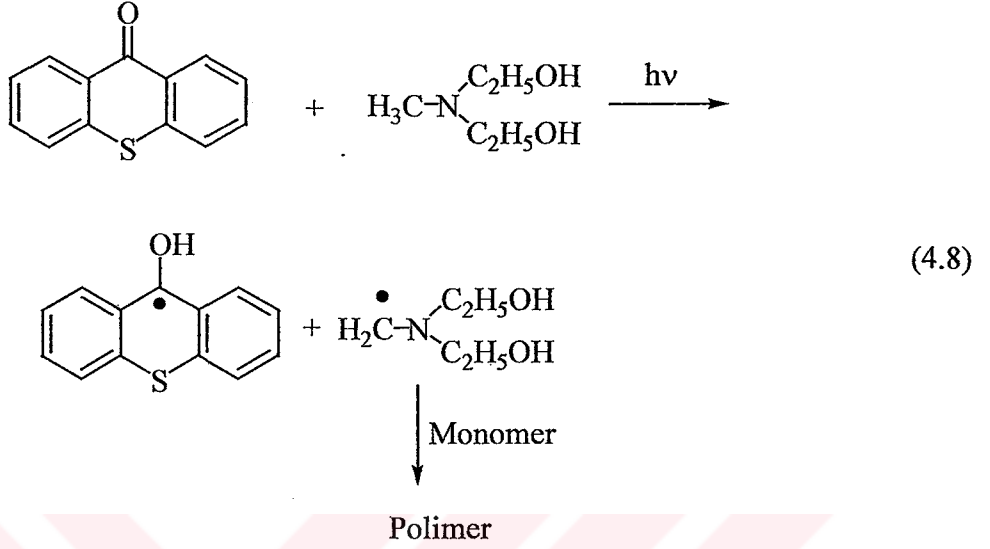
Şekil 4.4 (a) TX-SH /  $\text{CHCl}_3$  'in absorpsiyon spektrumu ( $[\text{TX-SH}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) ve (b) termal MMA polimerizasyonda elde edilen polimerin absorpsiyon spektrumu

Polimere kovalent olarak takılan TX' in floresans spektrumu TX-SH' ın zincir transferini gerçekleştirdiğini kanıtlamaktadır. TX-SH ve PMMA' ın floresans spektrumları hemen hemen aynı olup , polimerin floresans şiddeti daha zayıftır (şekil 4.5).



Şekil 4.5 (a) TX-SH'ın floresans spektrumu. (  $[TX-SH] = 1 \times 10^{-3} M$  ) ve (b) termal MMA polimerizasyonda elde edilen polimerin floresans spektrumu,  $\lambda_{exc.} = 337$  nm

Tiyozanton II. tip fotobaşlatıcı sınıfındandır. Oksijenin olumsuz etkisinden dolayı fotobaşlatma esnasında bir yardımcı başlatıcıya (amin, asit gibi) ihtiyaç duyar (Eşitlik 4.8).



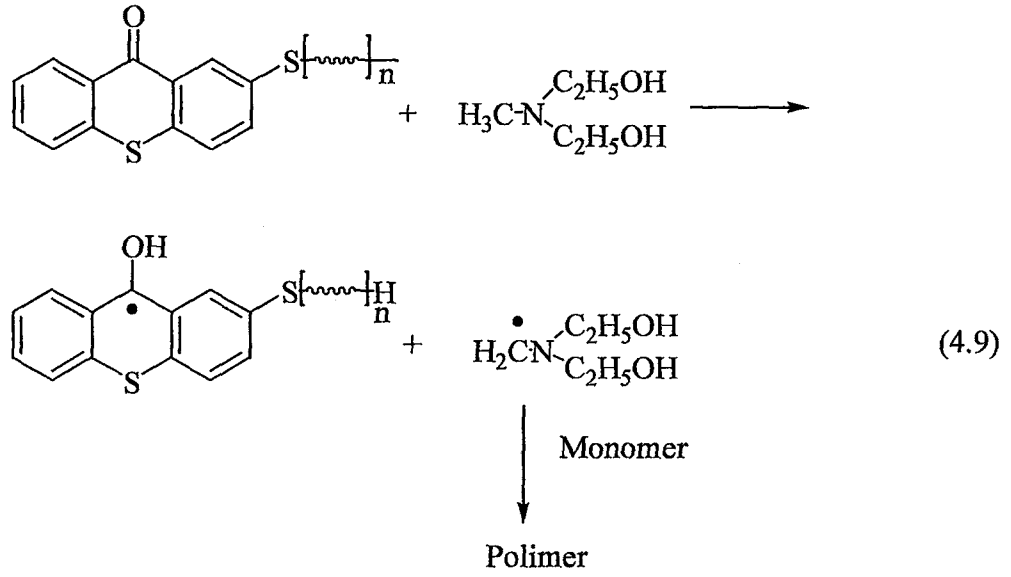
PMMA'nın UV ve floresans spektrumları TX grubunun polimere kovalent olarak takıldığını ispatlamaktadır. Formülasyonunda zincir transfer ajanı konsantrasyonunun ( TX-SH )  $1 \times 10^{-2}$  M olduğu TX sonlu polimer örneği ( $M_n=163550$ , MMA için;  $M_n=12435$ , St için)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içerisinde çözülmüş, %7,5 (w/w) N-Metildietanolamin ve monomer olarak MMA ve St içeren yeni bir formülasyon hazırlanarak orta basınçlı cıva lambasında 15 dakika süre ile aydınlatılmış ve elde edilen örnek metanolde çöktürülerek vakum etüvünde kurutulmuştur. Sonuçlar çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Diklorometan içinde MMA'nın PMMA ve NMDEA; St'in PSt ve NMDEA beraberindeki fotopolimerizasyonu

Monomer	Aydınlatma öncesi $M_n$	Aydınlatma sonrası $M_n$
Stiren	12435	10162
MMA	163550	112860

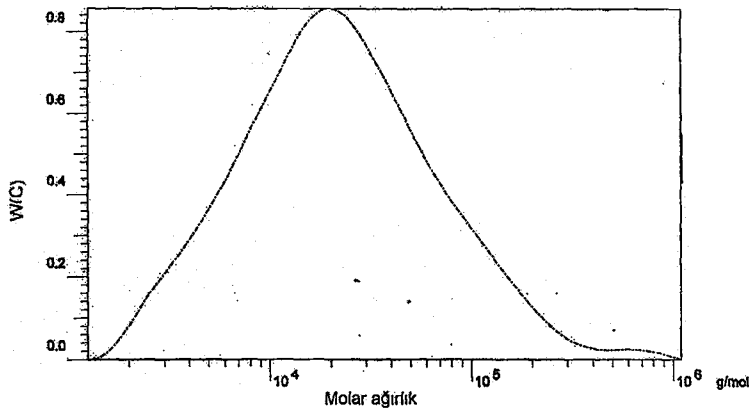
[MMA] = 4,68 M

[Stiren] = 4,36 M

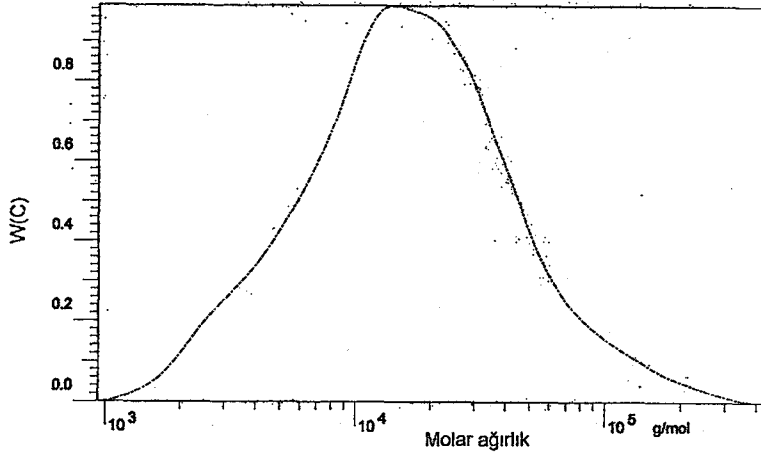


TX' in takılı olduğu PMMA ve PSt aydınlatıldığında, bir hidrojen verici olan N-Metildietanolamin'den proton abstrakte ederek polimerin ucunda ketil radikali oluşturacağı ve aminden  $\alpha$ -aminoalkil radikali oluşacağı beklenmektedir.

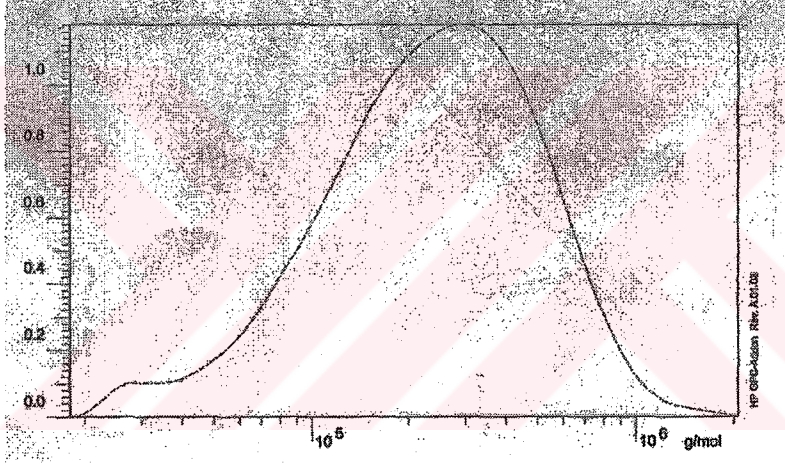
Beklendiği gibi oluşan  $\alpha$ -aminoalkil radikalının ortamdaki monomerle (MMA ve St) polimerizasyonu başlatarak yeni bir polimer oluşumuna yol açtığı GPC ile saptanmıştır (Şekil 4.6, 4.7, 4.8, ve 4.9). Yeni oluşan polimerlerin molekül ağırlıkları çizelge 4.3' te verilmektedir.



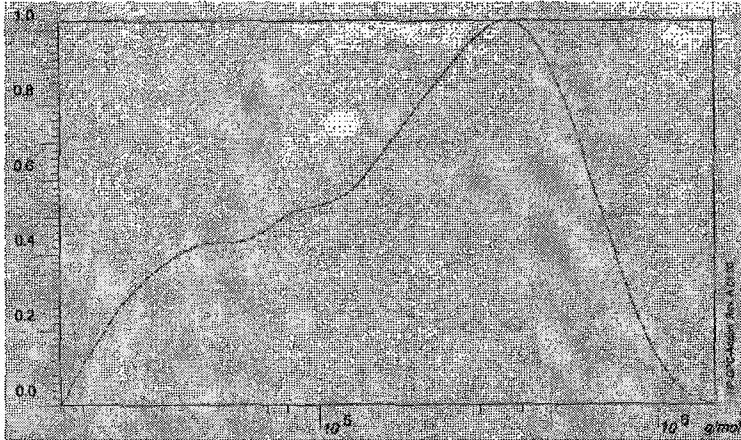
Şekil 4.6 TX grubu içeren PSt' in aydınlatılmadan önceki GPC kromatogramı



Şekil 4.7 TX grubu içeren PSt'in, St ve NMDEA beraberinde aydınlatıldıktan sonraki GPC kromatogramı



Şekil 4.8 TX grubu içeren PMMA'ın aydınlatılmadan önceki GPC kromatogramı



Şekil 4.9 TX grubu içeren PMMA'nın, MMA ve NMDEA beraberinde aydınlatıldıktan sonraki GPC kromatogramı

## 5. SONUÇ ve ÖNERİ

Serbest radikal polimerizasyonunda hidrojen abstraksiyonu gerçekleştiren bir fotobaşlatıcı olan 2-Merkapto tiyozanton' un zincir transfer ajanı olarak ne tür bir davranış içinde bulunacağı bu çalışmada incelenmiştir. 2-Merkapto tiyozanton bir tiyol bileşiğidir ve serbest radikal polimerizasyonunda tiyollerin zincir transfer ajanı olarak kullanımı çok yaygındır. Elde edilen sonuçlar ışığında 2-Merkapto tiyozanton' un MMA ve St' in polimerizasyonunda zincir transfer ajanı olarak davrandığı bulunmuştur ve transfer sabitleri hesaplanmıştır.

2-Merkapto tiyozanton kullanılarak hazırlanacak olan disülfid bileşiğinin zincir transfer ajanı olarak davranışı daha sonraki çalışmalarda incelenecektir.



**KAYNAKLAR**

Baysal, B., (1994), Polimer Kimyası, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Çokbağlan, L., Arsu, N., Yağcı, Y., Jockusch, S., Turro, N., (2003), “ 2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for free Radical Polymerization” , Macromolecules, Regular Article.

Demircioğlu, P., Acar, M., Yağcı, Y., (1992), “Synthesis of Block Copolymers by the Combination of Chain Transfer Polymerization and İnter Process” , Journal of Applied Polymer Science, 46:1639-1643.

Henriquez, C., Bueno, C., Lissi, E.A., Encinas, M.V., (2003), “Thiols as Chain Transfer Agents in Free Radical Polymerization in Aqueous Solution”, Elsevier, 44:5559-5561.

Mischra, M., Yağcı Y., (1998), Handbook of Radical Vinyl Polymerization, Marcel Decker.

Odian, G., (1981), Principles of Polymerization, Wiley-İnterscience Press, New York.

Saçak, M., (2002), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.

Solomon, D., Moad, G., (1995), The Chemistry of Free Radical Polymerization, Elsevier Science

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi 16.10.1980

Doğum Yeri İzmit

Lise 1994-1998 Hasan Polatkan Lisesi

Lisans 1998-2002 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak.  
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2002-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı

**Çalıştığı Kurumlar**

2002-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

