

**ALLİL ONYUM TUZLARININ KATYONİK POLİMERİZASYONDAKİ
ETKİNLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
GÖKÇEN KALAYCI
Ens. No: 509960018011**

**İC. YÜKSEK LİSANS ENSTİTÜSÜ
DOKÜMANLARI
100631**

100631

100631

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 2 Haziran 1999
Tezin Savunulduğu Tarih: 21 Haziran 1999**

**Tez Danışmanı: Doç.Dr. Ayşen Önen
Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Yusuf Yağcı (İ.T.Ü)
Prof.Dr. Tuncer Erciyes (İ.T.Ü)**

Ayşen Önen
Yusuf Yağcı
Tuncer Erciyes

HAZİRAN, 1999

ÖNSÖZ

Bu çalışma boyunca benden yardımını ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Ayşen Önen' e teşekkür ederim.

Prof.Dr.Yusuf Yağcı' ya gösterdiği yakın ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca yanımda olan arkadaşlarım Y.Kimyager Yeşim Hepuzer' e , Kimya Y. Mühendisi Ayşegül Başkan Düz' e ve Y. Kimyager Levent Atmaca' ya teşekkür ederim.

Aileme ve arkadaşlarıma bana verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

Haziran , 1999

Gökçen Kalaycı



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	2
2.1. Katyonik Polimerizasyon	2
2.2. Katyonik Polimerizasyonda Kullanılan Klasik Başlatıcılar	7
2.3. Dışarıdan Etkilendirilmiş Başlatıcılar	8
2.3.1. Fotopolimerizasyonda Dışarıdan Etkilendirilmiş Başlatıcılar	8
2.3.1.1. Doğrudan Başlatılan Fotopolimerizasyon	9
2.3.1.2. Dolaylı Olarak Başlatılan Fotopolimerizasyon	16
2.3.2. Isısal Sistemler	23
2.3.2.1. Doğrudan Başlatılan Isısal Polimerizasyon	23
2.3.2.2. Dolaylı Olarak Başlatılan Isısal Polimerizasyon	27
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
3.2. Kullanılan Aletler	31
3.3. Kullanılan Teknikler Ve Polimerizasyon Yöntemleri	31
3.3.1. Katyonik Başlatıcı Tuzların Sentezi	31
3.4. Polimerizasyon Teknikleri	32
3.4.1. Isısal Polimerizasyon	32
3.4.2. Fotopolimerizasyon	32
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
4.1. Allil Onyum Tuzlarının Katyonik Polimerizasyonu	33
4.2. Allil Onyum Tuzlarının Katyonik Polimerizasyonda Kullanımı	34
4.2.1. Siklohekzenoksitin Doğrudan Polimerizasyonu	34
4.2.2. Siklohekzenoksitin Radikal Etkili Katyonik Polimerizasyonu	35
4.3. Allil Onyum Tuzlarının Fotokimyasal Polimerizasyonda Kullanımı	42
4.3.1. Siklohekzenoksitin Doğrudan Fotokimyasal Polimerizasyonu	42
4.3.2. Allil Onyum Tuzlarının Radikal Oluşturan Fotobaşlatıcılarla Birlikte	44
Kullanımı	
SONUÇ VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	52

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1. Allil onyum tuzlarının yapısı	33
Tablo 4.2. Allil onyum tuzları radikal kaynağı varlığında CHO polimerleşmesinde kullanıldığında katılma-parçalanma aşamaları sonunda oluşan parçalanma ürünleri ve başlatıcı tanecikler	36
Tablo 4.3. PAT ve AIBN radikal başlatıcılarının bozunma hız sabitleri	39
Tablo 4.4. N-O, C-S ve C-N bağlarının bağ yarıma enerjileri	41



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 4.1: Siklohekzenoksitin allil onyum tuzları varlığında ısısal kütle polimerizasyonu	35
Şekil 4.2 : Siklohekzenoksitin allil onyum tuzları ve AIBN varlığında ısısal polimerizasyonu	38
Şekil 4.3: Siklohekzenoksitin allil onyum tuzları ve PAT varlığında ısısal polimerizasyonu	39
Şekil 4.4 : Alliloksi piridinyum tuzu ve PAT sistemine monomer katılmaksızın ısıtılmadan önce (1) ve 70°C' de 3 saat ısıtıldıktan sonraki (2) UV spektrumları	40
Şekil 4.5 : ETM tuzu ve PAT sistemine monomer katılmaksızın diklorometan içinde ısıtılmadan(a) ve 60°C'de 50 dakika ısıtıldıktan sonraki (b) UV spektrumları	40
Şekil 4.6 : EAP ve EAPNO tuzlarının UV spektrumları	42
Şekil 4.7 : Siklohekzenoksitin EAP ve EAPNO tuzları varlığında fotopolimerizasyonu	43
Şekil 4.8 : Allil onyum tuzu/benzoin başlatıcı sistemiyle CHO' in fotopolimerizasyonu	47
Şekil 4.9 : Allil onyum tuzu/TMDPO başlatıcı sistemiyle CHO' in fotopolimerizasyonu	48

ALLİL ONYUM TUZLARININ KATYONİK POLİMERİZASYONDAKİ ETKİNLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

ÖZET

Bu çalışmada allil onyum tuzları olan 2-etoksikarbonil-2-propenil piridinyum hekzafloroantimonat (EAP), 2-etoksikarbonil-2-propenil pikolinyum hekzafloroantimonat(EAPNO) ve 2-etoksikarbonil-2-propenil tetrahidrotiyofenyum hekzafloroantimonat (ETM)' nin ısısal ve fotokimyasal katyonik polimerizasyondaki etkinlikleri kıyaslanmıştır.

Isısal katyonik polimerizasyonda, radikal başlatıcı olarak fenilazotriphenilmetan(PAT) ve 2,2'-azobisisobutironitril(AIBN) kullanılırken, fotokimyasal polimerizasyonda benzoin ve 2,4,6-trimetilbenzoil difenilfosfinoksit(TMDPO) fotobaşlatıcıları kullanılmıştır. Tuzların tek başlarına ısısal ve fotokimyasal polimerizasyonu başlatma etkinlikleri de araştırılmıştır.

70°C'de gerçekleştirilen ısısal polimerizasyonda radikal başlatıcıların parçalanmasıyla oluşan radikaller, allil onyum tuzlarının allil grubuna katılmakta ve daha sonra parçalanma aşamasıyla radikal katyonlar oluşmaktadır. Ancak, PAT durumunda bu radikal katyonların yanında elektron transferi yoluyla oluşan katyonlar da polimerizasyonu başlatmaktadır. PAT'ın ısı etkisiyle bozunmasıyla oluşan triphenilmetil radikalleri allil onyum tuzları sayesinde yükseltgenerek katyona dönüşmekte ve polimerizasyonu bu şekilde başlatmaktadır.

CHO' in allil onyum tuzları ile gerçekleştirilen polimerizasyonunda ise yüksek sıcaklıklarda (>80°C) iyi dönüşüm elde edilmiştir.

Benzoin ve TMDPO ile gerçekleştirilen fotopolimerizasyonda, allil onyum tuzlarının absorpsiyonu olmadığı yüksek dalga boylarında (>300nm) çok kısa zamanda yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Her iki fotobaşlatıcının polimerizasyonu başlatmasında katılma-parçalanma mekanizması geçerliyken, benzoin varlığında gerçekleştirilen polimerizasyonda, oluşan hidroksibenzil radikallerinin allil onyum tuzları tarafından yükseltgenmesiyle oluşan katyonlarda etkindir.

EAP ve EAPNO tuzlarının maksimum absorpsiyona ulaştığı bölgede(260-280nm), radikal kaynağı olmaksızın aydınlatma yapıldığında EAPNO tuzunun, EAP tuzuna göre daha etkin olduğu gözlenmiştir.

CHO' in ısısal ve fotokimyasal katyonik polimerizasyonunda tuz etkinliği ETM>EAPNO>EAP şeklindedir.

COMPARISON OF THE EFFECTIVENESS OF THE ALLYL ONIUM SALTS IN CATIONIC POLYMERIZATION

SUMMARY

In our study, allyl onium salts, namely, 2-ethoxycarbonyl-2-propenyl pyridinium hexafluoroantimonate(EAP), 2-ethoxycarbonyl-2-propenyl picolinium hexafluoroantimonate(EAPNO) and 2-ethoxycarbonyl-2-propenyl tetrahydrothiophenium hexafluoroantimonate (ETM) are used in cationic polymerization and their effectiveness is investigated.

In thermal cationic polymerization, phenylazotriphenylmethane(PAT) and 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN) are used as radical initiators, whereas in photochemical polymerization benzoin and 2,4,6 trimethylbenzoyldiphenyl phosphineoxide(TMDPO) are used. Allyl onium salts are also used directly without any addition of radical initiator to start cationic polymerization.

In thermal polymerization at 70°C, radicals that are formed by the decomposition of the radical initiators add to the allyl group of the salts and then by fragmentation radical cations form which can start cationic polymerization. In the case of PAT electron transfer reactions also start polymerization in addition to that addition-fragmentation mechanism. Triphenylmethyl radicals that are formed by the decomposition of PAT are oxidized to cations and thus able to start polymerization.

In direct thermal polymerization of CHO, high conversions are obtained at high temperatures(>80°C).

In photochemical polymerization with benzoin and TMDPO as radical initiators at a wavelength where allyl onium salts don't have absorption ($\lambda > 300\text{nm}$), high conversions are obtained in very short time periods. Both radical photoinitiators start polymerization by addition-fragmentation mechanism. In the case of benzoin, cations that are formed by the oxidation of hydroxybenzyl radicals by allyl onium salts also start polymerization. At the wavelength (260-280nm) where EAP and EAPNO salts reach the maximum absorption, EAPNO is observed to be more effective than EAP salt.

In thermal and photochemical polymerization of CHO, salt effectiveness follows $\text{ETM} > \text{EAPNO} > \text{EAP}$ order.

GİRİŞ

Katyonik polimerizasyon, endüstriyel alanda geniş uygulama alanlarına sahiptir. Bu sebepten dolayı, klasik katyonik başlatıcıların sahip olduğu dezavantajlardan uzak , yeni başlatıcı sistemleri araştırılmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda iyodonyum , sülfonyum ve piridinyum tuzları gibi onyum tuzlarının katyonik polimerizasyondaki etkileri incelenmiştir.

Isısal ve fotokimyasal yolla aktif hale gelen bu tuzlar, polimerizasyonun başlama kademesinin kontrolünü sağlamada etkili olmuşlardır. Aynı zamanda , klasik katyonik başlatıcılarda olduğu gibi polimerizasyon ekzotermik olmayıp, düşük sıcaklık gibi koşullar gerektirmemektedir. Üstelik, uygun radikal başlatıcının seçilmesiyle istenilen ısı ve ya dalga boyunda polimerizasyon gerçekleştirilebilir.

Bu çalışmada allil grubuna bağlı değişik substituentlere sahip, allil onyum tuzlarının yalnız başlarına ve değişik radikal kaynakları ile birlikte ısısal ve fotokimyasal katyonik polimerizasyonu başlatmadaki etkinlikleri incelenmiştir.



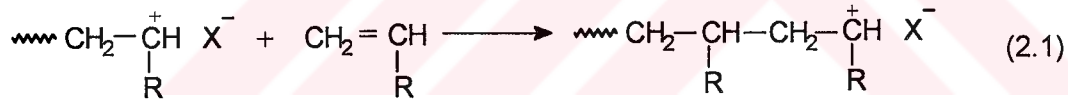
TEORİK KISIM

2.1. KATYONİK POLİMERİZASYON

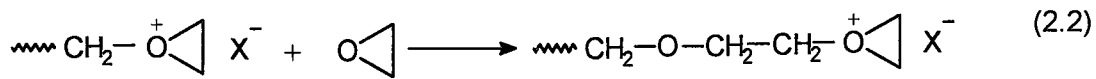
Katyonik polimerizasyon, bir katyon ve onun karşı iyonundan oluşan başlatıcının adım adım büyümeyi sağlayan bir mekanizma ile monomerleri polimerlere dönüştürmesidir. Polimerleşme başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarını içerir. Polimerizasyonun çoğalma hız sabitinin büyüklüğü ve çoğalma reaksiyonunun mekanizması başlıca dört etkenle belirlenir [1].

- a) monomerin yapısı (rezonans, sterik ve polar etkiler)
- b) karşı iyonun türü
- c) solvent (polarlık ve hidrojen bağı verebilme yeteneği)
- d) sıcaklık

Katyonik polimerizasyon ile polimerleşen monomerler iki ana gruba ayrılabilirler. Bunlardan birincisi vinil monomerleridir. Vinil monomerlerinin polimerleşmesinde çoğalma basamağı aşağıdaki gibidir.



İkinci grup ise en az bir heteroatom içeren heterosiklik monomerlerdir.

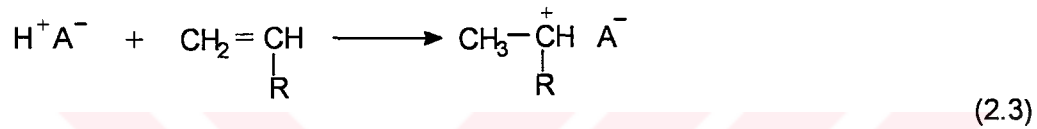


Katyonik polimerizasyonda kullanılan solventler asitlere karşı dayanıklı olmalı ve elektrofillerle reaksiyona girmemelidir. Metilenklorür, metilklorür, etilenklorür, karbontetraklorür, nitrometan ve nitrobenzen gibi bileşikler tercih edilen solventlerdir. Katyonik polimerizasyonu gerçekleştiren aktif merkezler , uygun karşı iyonlarıyla birlikte karbenyum, oksonyum ve bazı durumlarda amonyum iyonlarıdır. Karbenyum iyonları çok reaktiftir ve pek çok yan reaksiyon verebilirler. Bu sebeple seçilen anyonun büyüyen zincirden proton çekmeyecek ve karbenyum iyonu ile yeniden birleşmeyecek kadar düşük bir nükleofilliğe sahip olması gerekmektedir [2].

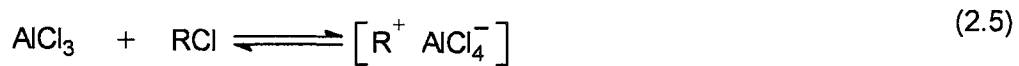
Başlatıcıyı $C+A^-$ ile gösterirsek A^- anyonu göstermektedir. Bu anyonun genellikle SbF_6^+ gibi kompleks bir yapısı vardır. Bu yapının anyonun kararlılığını sağlamak için çok simetrik olması gerekmektedir. Bu sebeple başlatıcılar, ya asitler ya da SbF_6^+ , BF_4^+ gibi iyonlar verebilecek SbF_5 , BF_3 , $TiCl_4$, $SnCl_4$ gibi maddelerdir [3].

Vinil monomerlerinin katyonik polimerleşmesini başlatabilecek başlatıcılar üç grupta toplanabilirler.

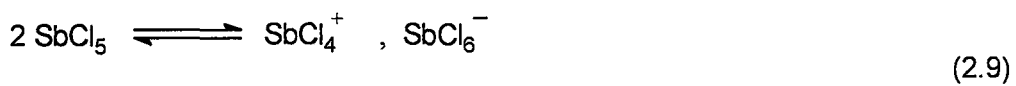
a) Protonik asitler: Bu asitlerin anyonları hacimli (yeterli yük dağılımı sağlamak için) ve simetrik (anyon splitini engellemek için) olmalıdır. Sülfürik asit (H_2SO_4), perklorik asit ($HClO_4$), florosülfonik asit (FSO_3H), triflorometilsülfonik asit(CF_3SO_3H) ve hatta bazı durumlarda trifloroasidik asit (CF_3COOH) kullanılır. Başlama aşaması protonlama ile başlar.



b) Lewis asitleri: $SnCl_4$, $AlCl_3$, BF_3 gibi asitler nükleofilik bir bileşikle reaksiyona girdiklerinde, vinil monomerlerinin polimerleşmesini başlatabilirler. Bu başlatıcı-kobaşlatıcı sistemleri , aşağıda örnekleri verilen katyonik polimerizasyon başlatıcılarını oluştururlar.

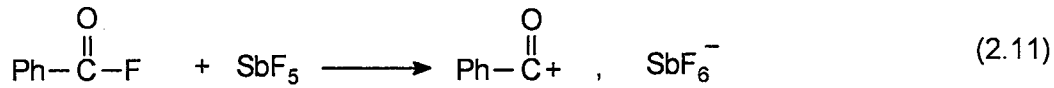
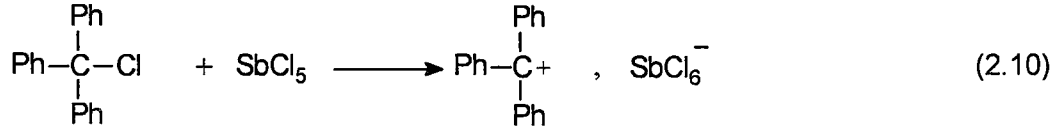


Bazı durumlarda kendiliğinden iyonlaşma bile gözlenmektedir.



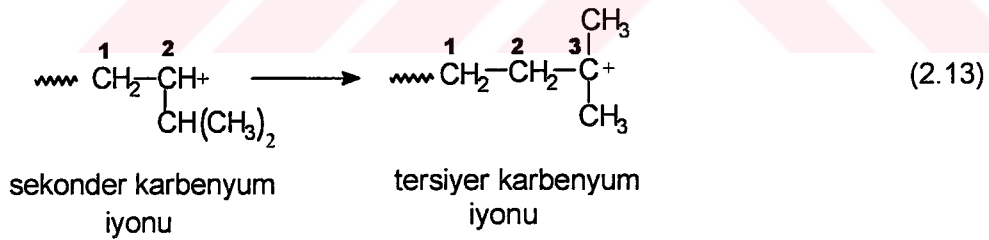
Bu da bazı durumlarda herhangi bir kobaşlatıcı yokken meydana gelen başlangıç olayını açıklamaktadır.

c) Katyonik polimerizasyon karbenyum tuzları ile de bařlatılabilir. Bunların elektrofiliđi trifenilmetil tuzlarında olduđu gibi yük dađılımından dolayı ya da oksokarbenyum tuzlarındaki gibi rezonans kararlılıđından dolayı daha dűřűktűr.

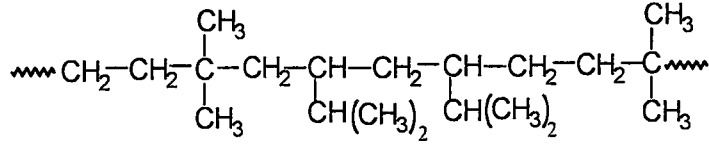


Çođalma aktif zincir taşıyıcı merkezin monomere elektrofilik atağıyla gerçekleşir. Büyűyen zincir pozitif yük taşır ve başlatıcı türlerin karşı iyonları ile dengelenir[4]. Ancak karbenyum iyonunun aşırı reaktivitesinden dolayı yan reaksiyonlar mümkündür ve anyonik polimerizasyonun tersine oluşan polimerlerin molekül ağırlığı ile monomer/ başlatıcı mol oranı arasında bir bağlantı yoktur.

Daha kararlı bir karbenyum iyonu oluřacaksa hidrit řiftleri meydana gelebilir. Böyle intramolekűler hidrit řiftleri 3-metil bűtenin polimerizasyonu ile açıklanabilir.



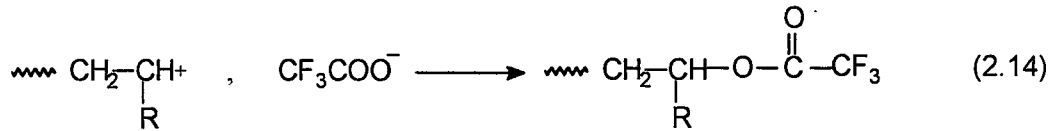
Eđer her çođalma basamađında bu izomerleřme gerçekleřirse oluřan polimer her monomer űnitesinde űç (iki yerine) karbon atomu taşır. Bu hidrit řiftinin sebebi, tersiyer karbenyum iyonunun sekonder olana göre artan kararlılıđıdır. Ancak bu yinede yavař bir reaksiyondur ve sadece polimerleřme dűřűk sıcaklıkta olduđuunda büyük miktarda gerçekleřir. Çünkü bu durumda çođalma hızı çok azalacak ve hidrit řifti ihtimali önemli olacaktır. Eđer durum bu deđilse, oluřan polimer hidrit řifti olan ve olmayan gruplardan oluřan bir kopolimer olacaktır.



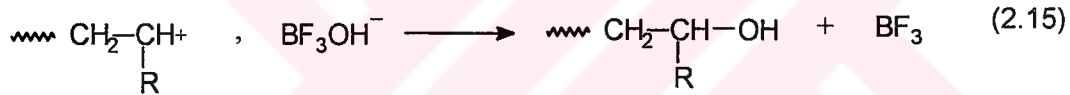
Zincir büyümesinin durması transfer ya da terminasyon gibi reaksiyonlar ile olacaktır. Bunları üç kısma ayırabiliriz.

a) Ani sonlanma: Büyüyen katyon ve karşı iyonunun reaksiyonu ile pek çok durumda gerçekleşebilir. En tipik olanları şunlardır.

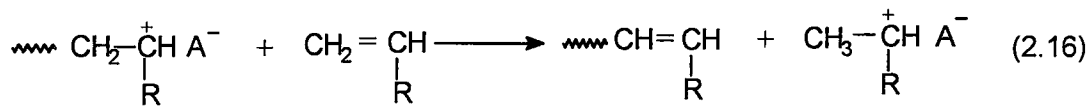
Anyon katyon birleşmesi: Ester oluşmasıyla aktif merkezlerin geri dönüşsüz bir şekilde yokolmasıdır.



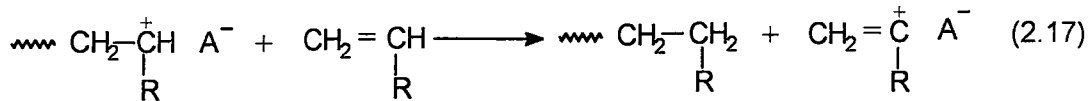
Anyon transferi: Karbenyum iyonunun karşı iyonunun en zayıf kısmına atağıyla gerçekleşir. Bu yüzden yük dağılımı iyi simetrik anyonlar tercih edilir.



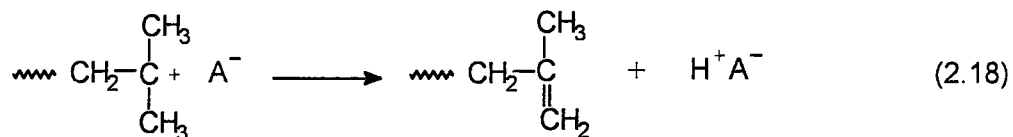
b) Kinetik zincir sonlanmadan transfer: Bu reaksiyon monomere aşağıdaki mekanizmaya göre proton transferini içerir.



Ya da monomerden aktif zincir taşıyıcı merkeze hidrit iyonu transferi olabilir.

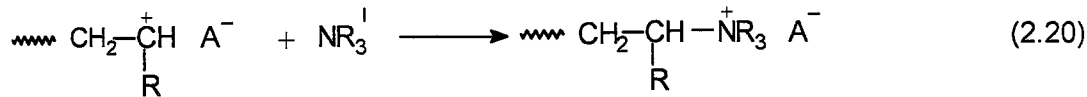
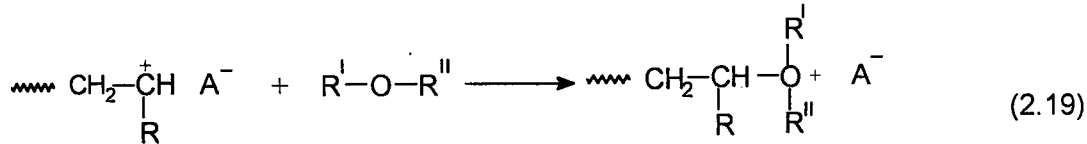


Başka bir ihtimal de büyüyen zincirin aktif ucundan proton çıkmasıdır.

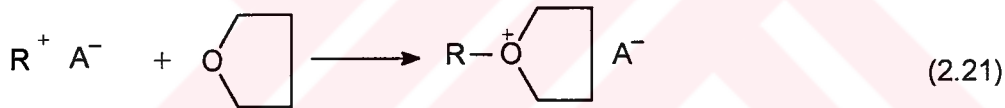


Bu üç örnekte aktif merkezler yok olmamıştır ve her merkez birden fazla polimer molekülü oluşturabilir. Ancak son durumda (en sık rastlanandır) yenilenen başlatma polimerizasyonun sürmesi için gereklidir.

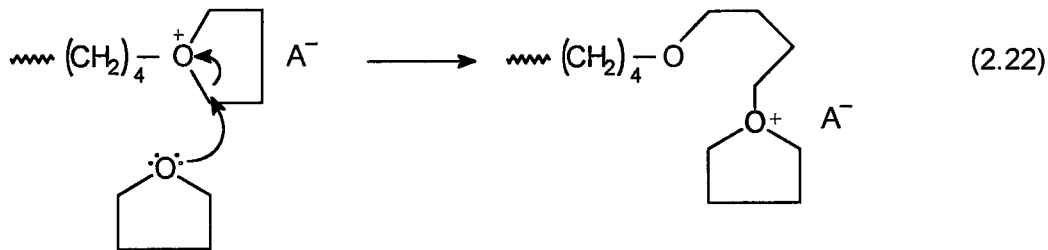
c) Kinetik zincirin sonlanmasıyla birlikte transfer: Su, eterler, tersiyer aminler ve esterler gibi maddeler zincir sonundaki karbenyum iyonları ile reaksiyona girerek daha düşük reaktivitede katyonik türler oluştururlar ve böylece zincir büyümesi ihtimali kalmamış olur.



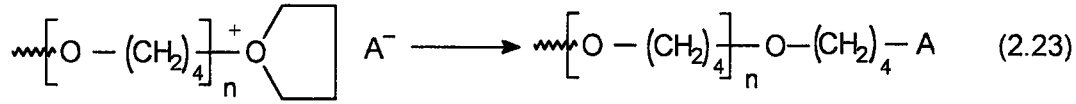
Heterosiklik bileşiklerin katyonik polimerleşmesi de vinil monomerleri için kullanılan başlatıcılar ile gerçekleştirilir. Bazı heterosiklik bileşiklerin katyonik polimerizasyonu monomerin alkillenmesiyle oluşmuş oksonyum iyonu yolu ile olur.



Reaksiyon mekanizması bir monomer molekülünün oksijen atomunun, oksonyum iyonuna göre α pozisyonundaki karbon atomuna nükleofilik atağını içerir. Bu sırada halka açılır ve aktif merkez, atak eden monomerde oluşur.



Büyüyen zincir ucundaki oksonyum iyonu ortamdaki nükleofilik taneciklerle halka açılması reaksiyonu sonucunda kovalent bağ yaparak kararlı bir yapı oluşturur ve polimerizasyon sonlanır.



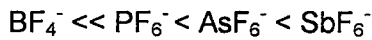
Bütün 5, 6 ve 7 üyeli halkalar çok karardır ve halka açılmasında açığa çıkan enerji küçüktür ve hatta negatiftir. Bu özellik polimerizasyonun tersinirliğı gibi sonuçlara yol açabilir.

2.2. Katyonik Polimerizasyonda Klasik Başlatıcılar

Katyonik polimerizasyon ,uygun bir katyonun monomer ile reaksiyona girmesi ile başlamaktadır. Bu aşama tüm katyonik başlatıcılar için aynıdır. Bir katyon ve karşı iyonundan oluşan klasik başlatıcıların kullanımıyla reaksiyon ortamında katyon oluşumu sağlanmaktadır.

Katyonik polimerizasyonda çoğunlukla elektrofilik gruplar içeren Lewis ya da Brønsted asitleri, karbokasyonlar ve trialkiloksonyum tuzları başlatıcı olarak kullanılırlar.

Karşı iyonunda polimerizasyonda etkisi vardır. Anyon-katyon birleşmesiyle büyüyen zincirin sonlanmaması için bu anyon nükleofilik olmamalıdır. Genel olarak onyum [5-7] ve metal tuzlarıyla [8] gerçekleştirilen fotokimyasal katyonik polimerizasyonda molekül ağırlığı ve monomer dönüşüm yüzdeleri karşı iyonla bağlı olarak şu şekilde artmaktadır.



Klasik başlatıcılar , başlatıcı ilavesi ile bütün polimer zincirlerinin aynı anda büyümeye başlamasına neden olur. Böylece sonlanma anında tüm polimer zincirleri hemen hemen aynı uzunluğa sahip olur. Molekül ağırlığı dağılımı yaklaşık 1 olur.

Klasik katyonik başlatıcılarının kullanılması bazı dezavantajları vardır:

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

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

2.3. Dışarıdan Etkilendirilmiş Başlatıcılar

Klasik başlatıcılar kullanıldığında , başlatıcı eklendiği anda katyon oluşmaktayken dışardan etkilendirilmiş başlatıcılar ancak uygun ısı ya da ışık varlığında katyonları oluşturmaktadırlar. Böylece başlatıcının eklenmesi ile başlama aşaması arasındaki zaman saniyelerle haftalar arasında seçilebilir. Bu özellik kaplamacılık teknolojisinde , polimerleşmenin zaman ve hız kontrolünün kolay olması sebebiyle önemli rol oynamaktadır.

Başlatıcı katyon konsantrasyonu ile gerekli olan ışık yoğunluğu yada ısı ayarlanarak büyüyen polimer zincirleri yaklaşık olarak kontrol edilebilir. Ancak elde edilen polimerin molekül ağırlık dağılımında farklılıklar gözlenir. Dışardan etkilendirilmiş başlatıcılar polimerizasyon süresince başlatıcı katyon oluşumuna neden olur. Bu durumda çok fazla uzunlukta büyüyen zincir ortaya çıkar ve geniş bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilir.

Dışardan etkilendirilmiş başlatıcılar , kimyasal yapılarına bağlı olarak ısı ya da ışık etkisi ile uyarılabilirler. Benzilsülfonyum ya da fosfonyum tuzları hem ısı hem ışık etkisiyle başlatıcı katyonları verirler.

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

2.3.1. Fotopolimerizasyon Sisteminde Dışarıdan Etkilendirilmiş Başlatıcılar

Katyonik fotobaşlatıcılar arasında en çok kullanılanı onyum tuzlarıdır. Bu tuzlar heteroatomları üzerinde katyonik bir merkez içerirler. Karşı iyonları çoğunlukla inorganik metal kompleksleridir.

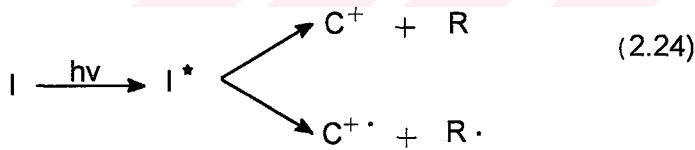
Onyum tuzlarının polimerizasyonu genellikle ısı ya da aydınlatma gibi etkilerle gerçekleşir. Fakat birkaç durumda oda sıcaklığında, karanlıkta polimerizasyon gözlenmiştir [9].

Fotopolimerizasyonda başlatıcı olarak kullanılan onyum tuzlarının bir kısmı ısısal polimerizasyonda da kullanılabilir. Örneğin, N-alkoksi piridinyum tuzları fotobaşlatıcı olarak kullanılmasının yanısıra ısısal başlatıcı olarak da kullanılmaktadır. Isısal polimerizasyon başlatıcının doğrudan ya da dolaylı olarak uyarılması şeklinde gerçekleşebilir. Isısal olarak üretilen radikaller oksidasyon reaksiyonlarında ya da katılma – parçalanma reaksiyonlarında başlatıcı katyonları oluşturmada kullanılabilirler.

Enerji absorpsiyonu göz önüne alındığında ısısal ve fotolitik yolla gerçekleşen başlama reaksiyonlarında farklılıklar gözlenir. Isısal başlatıcı sistemlerinde bütün kimyasal bağlar enerji absorplarken fotobaşlatıcılarda sadece kromofor gruplar enerji absorplar. Katyonik fotopolimerizasyonda uygun kromofor grupların moleküle bağlanması ya da kromofor grupları içeren katkı maddelerinin ilavesiyle absorpsiyon daha yüksek dalga boylarına kaydırılabilir. Fakat ısısal katyonik polimerizasyonda bağ bölünmesinin oldukça düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi arzu edilir. Bununla beraber başlatıcı bileşiklerin oda sıcaklıklarında kararlılıklarını korumaları gerekir . Aksi takdirde ısısal özelliği kaybolur.

2.3.1.1. Doğrudan Başlatılan Fotopolimerizasyon

Başlatıcı onyum tuzları I ışığı absorpladıklarında , uyarılmış hale (I^*) geçerler. Oluşan bu ara yapı homolitik ya da heterolitik olarak parçalanarak C^+ katyonu ya da $C^{+\cdot}$ radikal katyonu oluşturur.



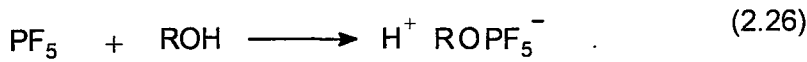
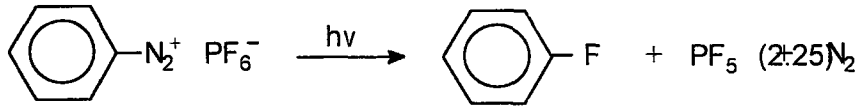
Bazı durumlarda oluşan bu yapılar polimerizasyonu başlatabilmektedir. Ancak genellikle C^+ ve ya $C^{+\cdot}$ katyonik polimerleşecek monomeri polimerleştirecek yapıda olmamaktadır. Bu da çoğunlukla oluşan katyon ya da radikal katyonun etrafındaki hacimli gruplardan dolayı sterik olarak uygun olmamasından kaynaklanmaktadır.

Ancak hem katyon hem de radikal katyon ortamdaki monomer ve ya solvent molekülleriyle reaksiyona girip Brønsted asiti H^+ meydana getirebilirler. Katyonik mekanizmayla polimerleşen tüm monomere karşı oldukça aktif olan protonlar başlatıcı parçacık olarak davranacaklardır.

i) Arildiazonyum Tuzları

Arildiazonyum tuzları anilin türevlerinin, sodyum nitrit ve karşı iyonu oluşturan Brønsted asitleriyle reaksiyonu sonucu oluşur.

Kompleks anyonlarıyla birlikte bu tuzlar aydınlatıldıklarında , ya katyonik polimerizasyonu direkt olarak başlatacak Lewis asitleri oluştururlar ya da bir hidrojen donörüyle reaksiyona girip proton oluştururlar.



Benzil diazonyum tuzları sadece 300 nm' nin altındaki ışığı absorplarlar. Benzen halkası dallandıkça absorbans yakın UV ve hatta görünür bölgeye bile kayabilir. Arildiazonyum tuzlarının bozunma kuantum verimi oldukça yüksek olup 0.3 ile 0.6 arasındadır [10]. Ancak ısısal kararsızlıklarından dolayı pratik uygulamalarda kullanılmazlar. Tuzun kararsızlığı uzun süre saklanmasını engeller. Bu da tuz hazırlandıktan hemen sonra polimerizasyona başlama gerekliliğini doğurur. Azotun ayrılması da diğer bir dezavantajdır. Oluşan gaz baloncukları kaplamaları sertleştirmede kullanılan materyalin gözenekli olmasına sebep olur.

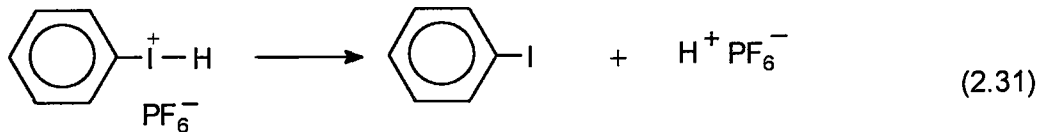
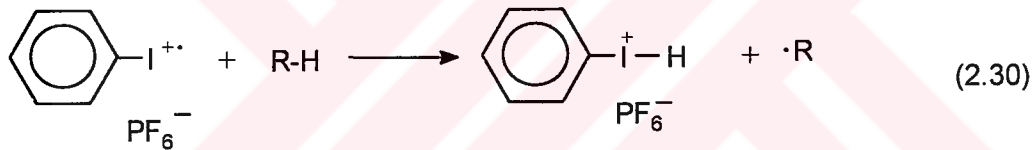
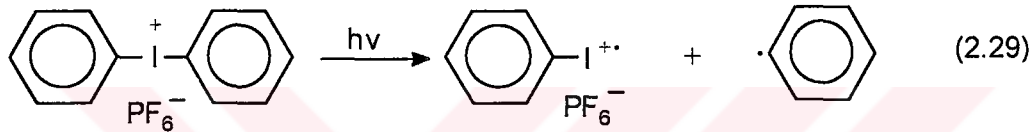
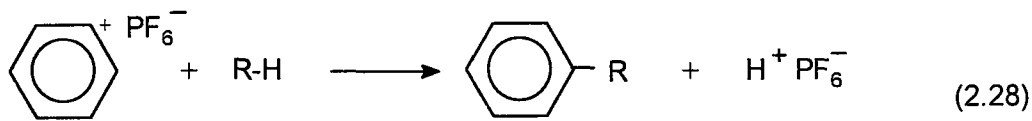
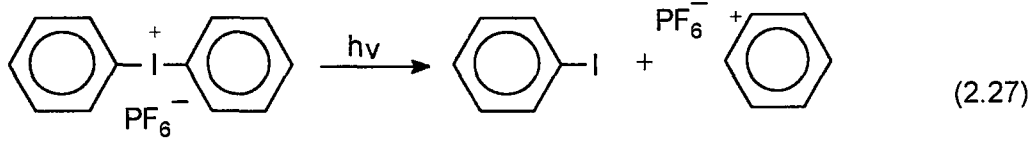
ii) Diariliyodonyum Tuzları

Diariliyodonyum tuzları, halonyum tuzları içinde en kolay hazırlanan ve en reaktif olanıdır. Simetrik diarilsülfonyum tuzları aromatik bileşiklerin sülfürik asit ve asetik anhidrit varlığında potasyum iyodat ile reaksiyonu sonucu elde edilir [11,12]. Oluşan ürün nükleofilik karşı iyonlara sahip olduğu için daha az nükleofilik bir anyonla değiştirilmelidir.

Diariliyodonyum tuzlarının spektral duyarlılıkları nispeten zayıftır. Örneğin , en basiti olan difenil iyodonyum tuzu 227 nm' de maksimum absorpsiyon gösterir. Elektron veren grupların bağlı olduğu difenil iyodonyum tuzları, daha düşük enerjilerde maksimum göstermektedir.

Difenil iyodonyum tuzları UV bölgesinde aydınlatıldığında, Ar-I bağı hem homolitik hem de heterolitik olarak parçalanır. Heterolitik parçalanmayla fenil katyonu ve iyodobenzen molekülü oluşurken (2.27) , homolitik parçalanmayla fenil radikali ve iyodobenzen radikal katyonu (2.29) oluşur. Her iki mekanizma da ya

hidrojen donörü bir solventle ya da Bronsted asiti oluşturan bir monomerle etkileşimi içerir. Alternatif bir yol da reaksiyona girmemiş olan fenil katyonu ya da radikallerinin komşu iyodobenzenler ile reaksiyona girerek protonlar ve çeşitli fenil iyodobenzen türevleri oluşturmalarıdır.



Fenil iyodonyum radikal katyonunun fotolitik yolla oluşumu, geçiş absorpsiyonu spektrumunda 660 ve 310 nm' de verdiği maksimum ile kanıtlanmıştır [13,14] . Bu radikal katyonların CHO ve ya tetrahidrofuran gibi nükleofilik bir monomerle olan reaksiyonu için bimoleküler hız sabiti $10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'dir [14] . Diariliyodonyum tuzlarının aydınlatılmasındaki en baskın mekanizma, detaylı ürün analizi çalışmalarına dayanarak heterolitik bağ bölünmesi olarak bulunmuştur [15,16]. Onyum tuzlarının bozunmasında solventin büyük önemi vardır [17]. Sulu solüsyonlarda tuz, solvent tarafından ayrılmış iyon çiftleri halinde bulunur. Heterolitik

bağ bölünmesi, sıkı iyon bağlarının olduğu apolar solventlerdekine göre , sulu çözeltilerde daha çok tercih edilir.

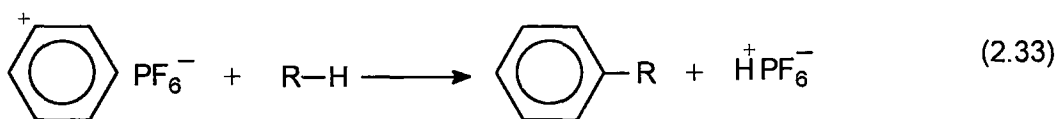
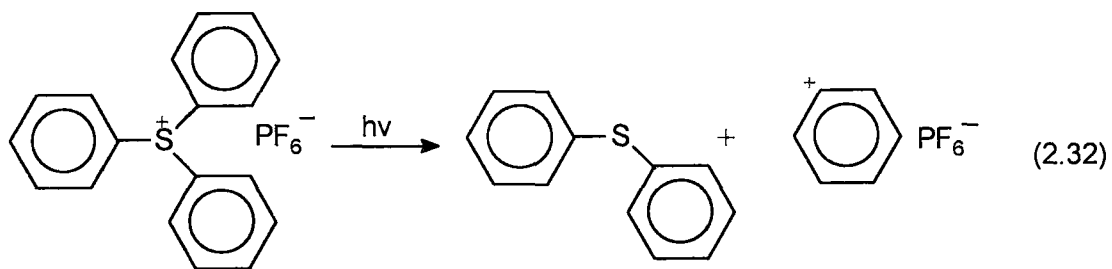
Diariliyodonyum tuzuna bağlı çeşitli gruplar sadece UV spektrumunu değiştirmeyip, aynı zamanda polimerizasyonu başlatma verimini de etkiler [18]. Mesela, elektron verici metil grupları bağlı olduğunda katyonik polimerleşen monomerlerde daha yüksek dönüşümler elde edilir.

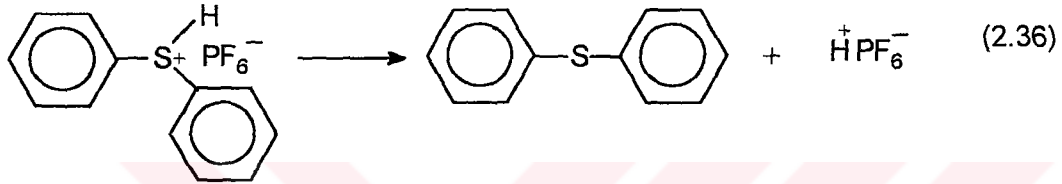
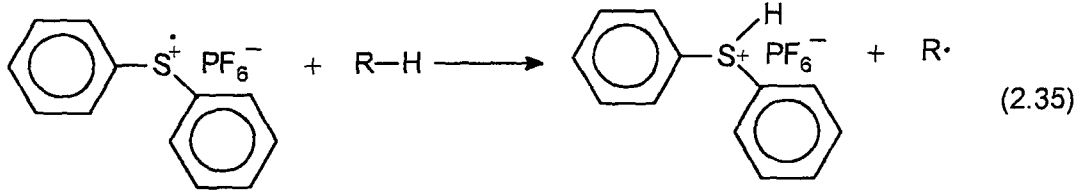
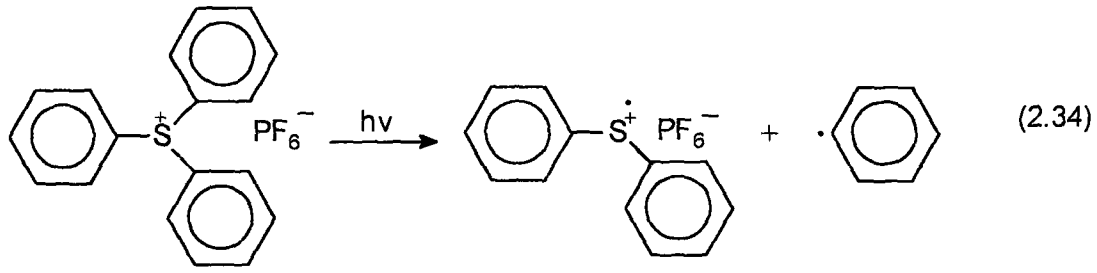
İyodonyum tuzları yanında , diarilkloronyum ve bromonyum tuzları da oldukça yüksek verime sahip katyonik foto başlatıcılardır [19,20]. Ancak bu tuzların sentezindeki düşük verim ve ısısal duyarlılıkları (karanlıkta polimerleşmeye yol açmakta olan) pratik uygulamalarda kullanılmamalarına sebep olur.

iii) Sülfonyum Tuzları

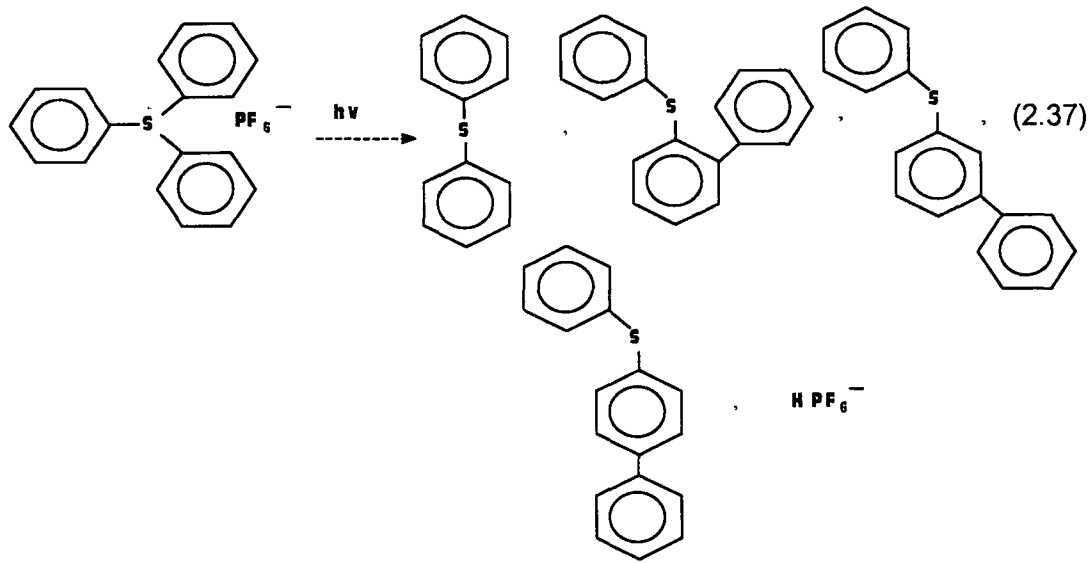
Katyonik polimerizasyon dikkate alındığında , sülfonyum tuzları içinde en baskın olanları triaril ve alkilaril sülfonyum tuzlarıdır [21]. Trialkil sülfonyum tuzları ısısal olarak daha az dayanıklıdır ve reaktif monomerlerin polimerizasyonunu anında başlatır [22].

Trialkil sülfonyum tuzlarının fotoliz mekanizması dikkate alındığında , C-S bağının hem heterolitik (2.32-2.33) hem de homolitik (2.34-2.36) bölündüğü görülmüştür. Trifenil sülfonyum tuzları direkt aydınlatıldığında , uyarılmış singlet halle başlayan heterolitik bağ yarılmaları tercih edilen reaksiyon mekanizmasıdır [23]. Diariliyodonyum tuzlarındaki gibi reaksiyonun ikinci aşamasında güçlü elektrofilik Brønsted asiti oluşur ve katyonik polimerizasyon başlar.





Geçiş absorpsiyonu ölçümleriyle difenil sülfonyum radikal katyonlarının oluşumu (homolitik bağ bölünmesi) gözlenmiştir [14]. Ürün analizlerine dayandırılarak yapılan mekanizma çalışmaları [24,25] homoliz ve ya heteroliz yoluyla oluşan fenil katyonları ve fenil radikallerinin sülfür bağlı aromatik halkalara katılıp çeşitli bifeniltiyofenil izomerleri oluşturabildiklerini (2.37) göstermektedir. Çözücü ile çevrili ürünlerin orto > meta > para seçiciliği göstermesi fenil radikal katyonları ya da radikallerinin en yakınındaki kısımla reaksiyona girdiğini göstermektedir. Bu katılma reaksiyonunda protonlar oluşur.

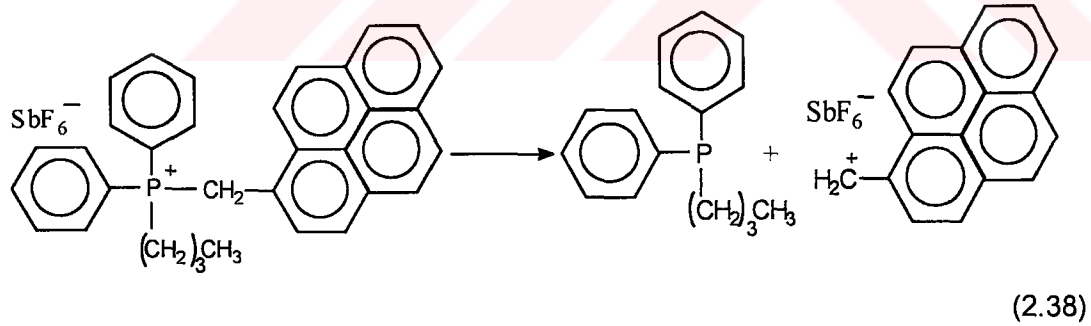


Elde edilen bu protonlar sülfonyum tuzunun başlatıcı etkinliğini artırır.

iv) Fosfonyum Tuzları

Fosfonyum tuzları klorometillenmiş ya da bromometillenmiş aril bileşiklerinin uygun fosfinlerle reaksiyonu sonucu elde edilir [26-28]. Doğrudan fotolize uygun absorbansa sahip fosfonyum tuzları sentezlenmiştir.

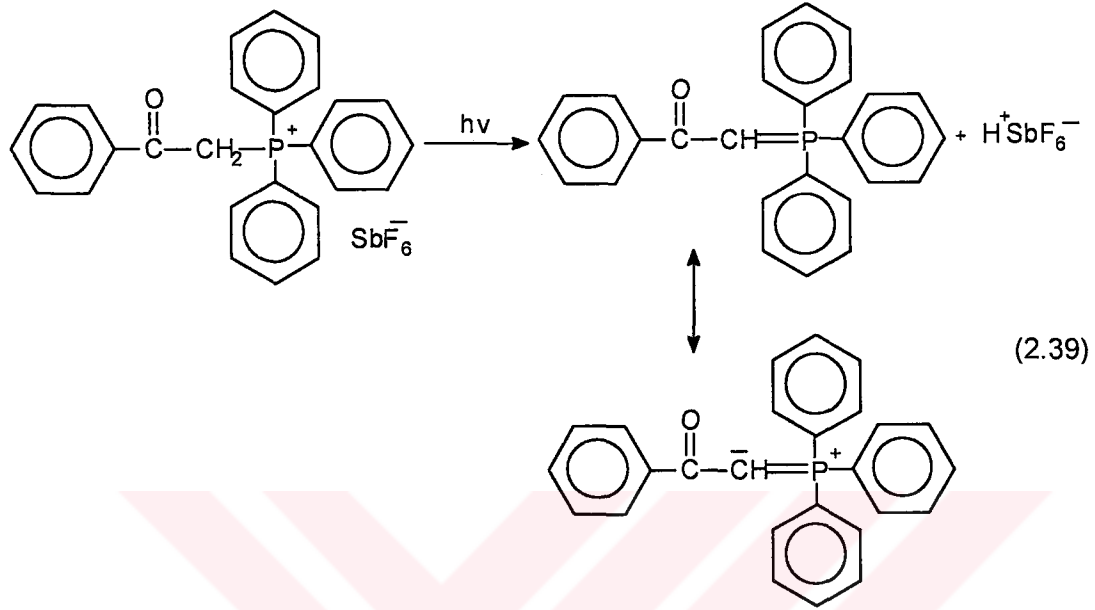
Benzil ya da prenilmetil grupları içeren fosfonyum tuzları heterolitik bağ yarılması ile C merkezli katyonları oluştururlar (2.38), [29-31].



Bu katyonların katyonik polimerizasyonu başlattığı düşünülmektedir.

Prenilmetil grupları içeren fosfonyum tuzlarının epoksit ve vinil monomerlerinin polimerizasyonunu başlatma kabiliyetleri bilinmektedir [32,33]. Butilvinil eterin polimerizasyonunda %100 dönüşüm elde edilmiştir. UV-vis ve ¹H-NMR spektrumları aromatik grupların varlığını göstermekte ve böylece gerçekten aromatik grupların bağlı olduğu karbokasyonların zincir reaksiyonunu başlattığı kanıtlanmaktadır.

Fenilaçiltrifenil fosfonyum tuzlarında ise katyonik polimerizasyonun Brønsted asiti ile başladığı düşünülmektedir. Bu tuzların fotoliziyle rezonans kararlılığına sahip ylid ve protonlar oluşmaktadır. Fenilaçiltrifenil fosfonyum tuzları sikloheksenoksinin [28,34], stirenin [34] ve p-metil stirenin katyonik polimerizasyonunda kullanılmıştır.

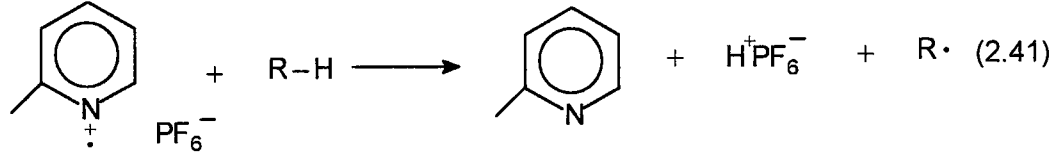
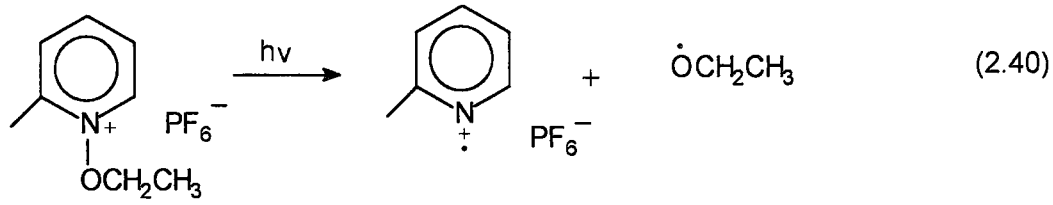


v) N-alkoksi piridinyum Tuzları

N-alkoksi piridinyum tuzları , piridin N-oksitlerin trietiloksonyum tuzu ile metilenklorür ya da kloroform içindeki reaksiyonu ile yüksek verimle elde edilirler [35]. Trietiloksonyum tuzu nükleofilik olmayan bir karşı iyonuna sahip olduğu için her iki durumda da anyon değişimine neden yoktur.

Piridinyum içeren fotobaşlatıcıların absorpsiyonu uzak UV bölgesindedir. Fenil grupları absorpsiyon maksimumunu (~ 40nm) daha yüksek dalga boylarına taşır.

Katyonik polimerleşebilen bir monomerin fotopolimerizasyonunda UV ışığı absorpladığında piridinyum tuzları polimerizasyonu başlatır[35,36]. N-etoksi -2-metil piridinyum hekzaflorofosfat ($\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$) için iki başlatma mekanizması aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanmıştır.



Fotolizle , başlatıcının azot-oksijen bağı kopar ve piridinyum radikal katyonu ile bir alkoksi radikali oluşur. Piridinyum radikal katyonunun çeşitli nükleofillere karşı oldukça reaktif olduğu bulunmuştur. Hidrojen donörleri varlığında (monomer, solvent) oluşan Brønsted asitleri de polimerizasyonu başlatabilir (2.41).

2.3.1.2 Dolaylı Olarak Başlatılan Fotopolimerizasyon

Foton enerjisi absorpsiyonu olmadan fotokimyasal olaylar gerçekleşemez. Yaygın olarak kullanılan orta ve yüksek basınçlı civa lambaları 313 ve 366 nm' de ışık yayarlar. Eğer gün ışığı kullanılacaksa 400 nm' nin üstünde ışığın absorplanması gerekir.

Basit onyum tuzlarının absorpsiyon dalga boyları pratik uygulamalarda kullanılmalarına nadiren yeterli olur. Eklenen kromofor gruplar ile onyum tuzlarının daha yüksek dalga boylarında absorpsiyon göstermesi sağlanabilir.

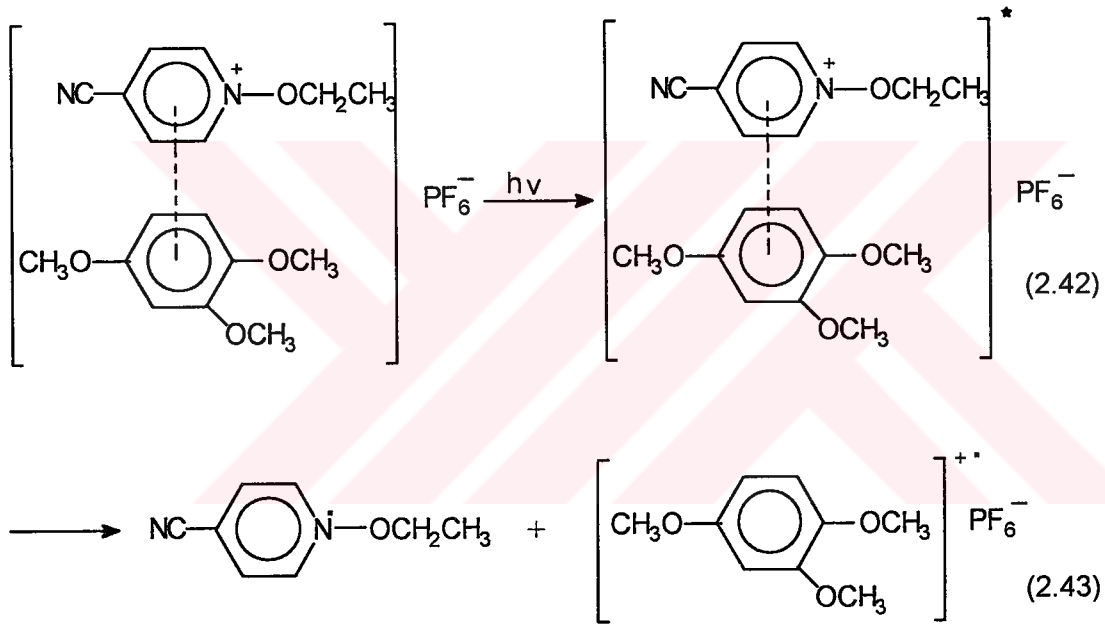
1,2,4-trimetoksibenzen ya da heksametilbenzen gibi aromatik bileşikler piridinyum tuzu ile yük-transfer kompleksleri oluşturabilirler. Oluşan kompleksler piridinyum tuzundan daha yüksek absorpsiyon gösterirler. Bu durumda ışık yük-transfer kompleksi tarafından absorplanır.

Çok güçlü bir şekilde ışık absorplayan bileşikler de polimerizasyon karışımına eklenebilir. Polimerizasyon için seçilen dalga boyunda onyum tuzu etkisizdir. Işık bütünüyle eklenen bileşik tarafından absorplanır. Oluşan bu sistem katyonik polimerizasyonu başlatır. Başlama aşağıdaki mekanizmalardan biriyle açıklanabilir.

- i. Temel haldeki yük-transfer kompleksleri
- ii. Klasik enerji transferi
- iii. Serbest radikallerin oksidasyonu
- iv. Eksipleks oluşumu
- v. Katılma-parçalanma reaksiyonları

i. Temel Haldeki Yük Transfer Kompleksleri

Piridinyum tuzları, metil ve metoksi grupları bağlı benzen gibi elektronca zengin donörlerle temel halde yük transfer kompleksleri oluştururlar [37]. Bu kompleksler oldukça yüksek dalga boylarında ışık absorplarlar. Örneğin, N-etoksi-4-siyanopiridinyum hekzaflorofosfat ve 1,2,4-trimetoksibenzen arasında oluşan kompleks 420nm' de absorpsiyon gösterir. Piridinyum ve trimetoksibenzen için sırasıyla maksimum absorpsiyon 270 ve 265nm' dir. Piridinyum tuzları ile metil ve metoksi substitue benzenin oluşturduğu kompleksler siklohekzenoksit ve 4-vinil siklohekzenoksitin katyonik polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılırlar. Katyonik polimerizasyonun başlama aşaması için aşağıdaki mekanizma önerilmektedir.



ii. Klasik Enerji Transferi

Bu mekanizma, uygun absorpsiyon bandına sahip bir molekülün elektronik olarak uyarılmasını içerir. Uyarıcı moleküldeki (S^*) enerji, onyum tuzuna (I) rezonans uyarılması ya da enerji transferi ile aktarılır. Bu iki bileşiğe bağlı olarak, enerji transferi ya uyarılmış singlet ya da triplet halde gerçekleşir.



Transfer sonrası uyarıcı molekül temel hale , onyum tuzu uyarılmış hale (I*) geçer.

Daha sonraki reaksiyonlar ise, onyum tuzu ışığı kendi absorpladığında gerçekleşen reaksiyonlardan farklı olabilir. Bu sonuca yapılan ürün analizlerine dayanarak varılmıştır [14,15,38]

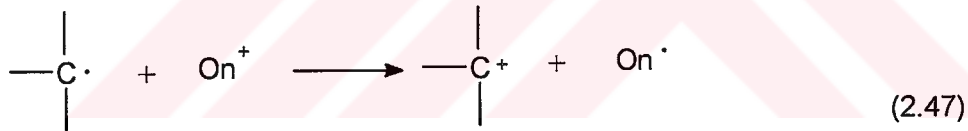
Enerji transferinin gerçekleşmesi için uyarıcı molekülün uyarılma enerjisinin $E^*(S)$, en azından fotobaşlatıcının uyarılma enerjisine $E^*(I)$ eşit olması gerekir.

$$E^*(S) \geq E^*(I) \quad (2.46)$$

Onyum tuzlarının fotopolimerizasyonu çoğunlukla kullanılan asetofenon ya da naftalin gibi fotouyarıcılarla başlatılabilir. Ancak, pek çok durumda bu reaksiyon enerji transferiyle gerçekleşmez. Çünkü pek çok onyum tuzu, fotouyarıcıyı , uyarıcı ve onyum tuzu arasında oluşan eksipleks yapıya yükseltgeyebilir.

iii. Serbest Radikallerin Oksidasyonu

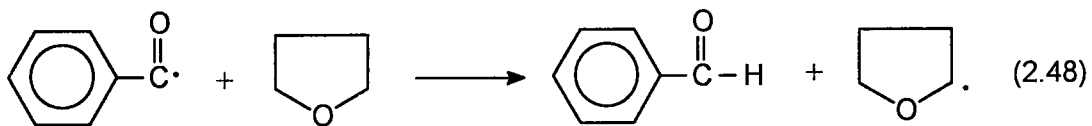
Onyum tuzları, katyon olmalarına rağmen, nadiren katyonik bir polimerizasyonu yek başlarına başlatabilirler. Ancak serbest radikalleri katyona yükseltgeyebilirler.

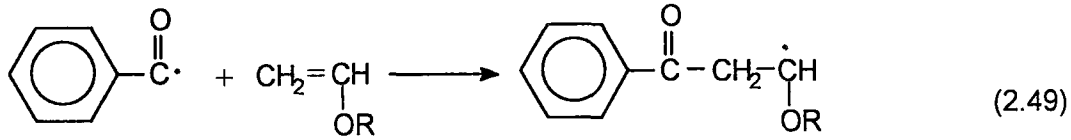


Serbest radikaller yoluyla başlatılan katyonik polimerizasyon, tercih edilen bir dışarıdan etkilendirilmiş katyonik polimerizasyon tipidir[39,40]

Serbest radikaller, fotokimyasal ve ya ısısal yolla , ya da yüksek enerjili ışınlarla sistem aydınlatılarak elde edilebilir. Bu yolların her biri için uygun radikal kaynakları vardır.

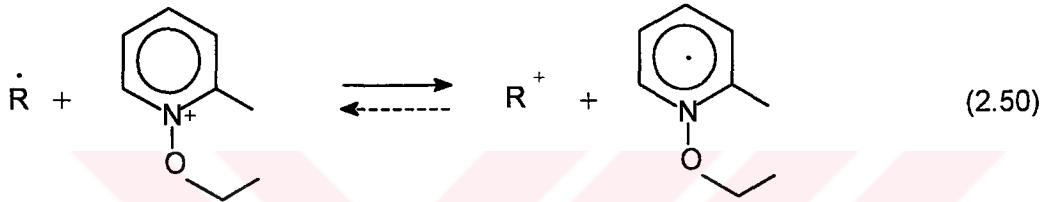
Benzoin türevleri , yüksek kuantum verimleri (0.41) ile en etkili fotobaşlatıcılardır [41]. Benzoin tuzlarının fotolizi sonucu güçlü elektron donörü radikaller oluşur.



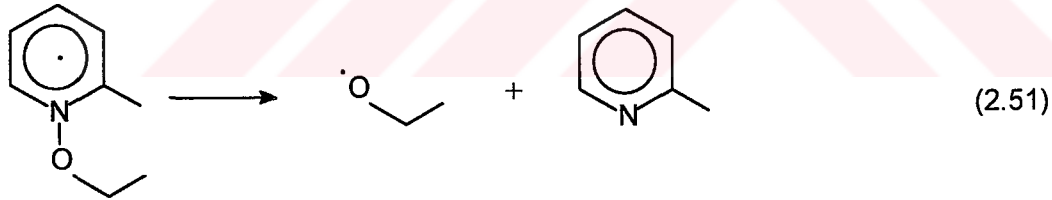


Oluşan radikaller onyum tuzları tarafından kolayca yükseltgenerek başlatıcı parçacıkları oluştururlar. Onyum tuzlarının yükseltgen olarak etkinliği, elektron alma eğilimlerine bağlıdır.

Piridinyum tuzları karbon merkezli serbest radikalleri yükseltgemedi kullanılabilir. N-etoksi-2-metil piridinyum (EMP^+) tuzunun yükseltgemesiyle oluşan karbokasyonlar butilvinilelerin ve siklohekzenoksinin polimerizasyonunu başlatmada kullanılmıştır[42].

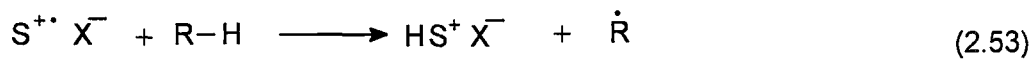
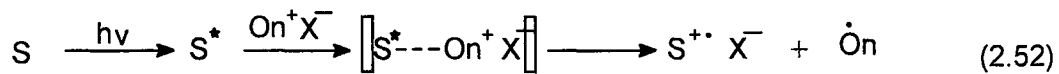


Oluşan piridinil radikali çok kısa ömürlü olup, çabuk bir şekilde 2.51' deki reaksiyonu vermektedir. Piridin bu kadar çabuk bozunduğu için 2.50' deki geri reaksiyon ihmal edilebilir.



iv. Eksipleks Oluşumu

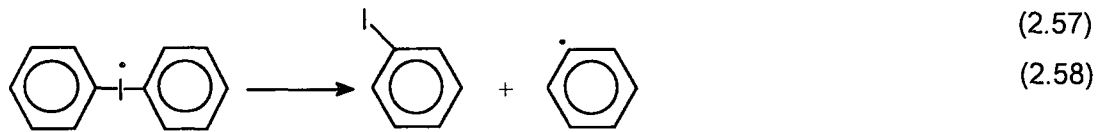
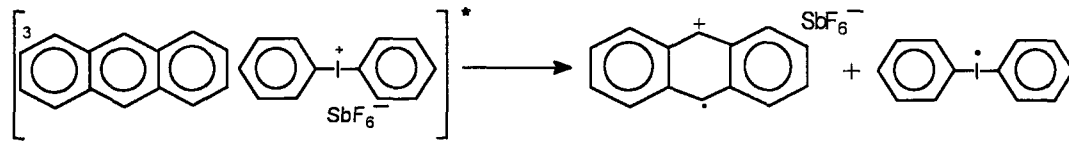
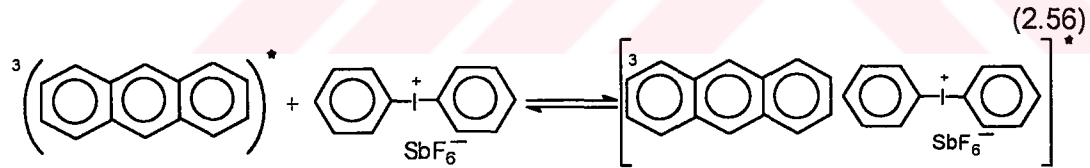
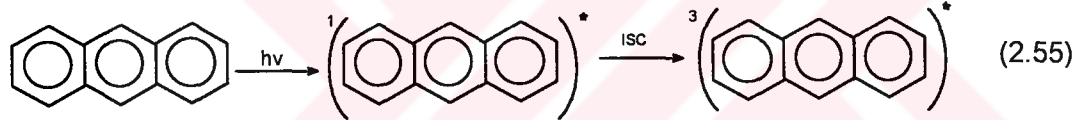
Birçok aromatik hidrokarbon, onyum tuzunun elektron transferiyle eksipleks adı verilen bir uyarılmış komplekse bozunmasını sağlayabilmektedir. Bu tarzda bir katyonik başlatma için aşağıdaki mekanizma yazılabilir.



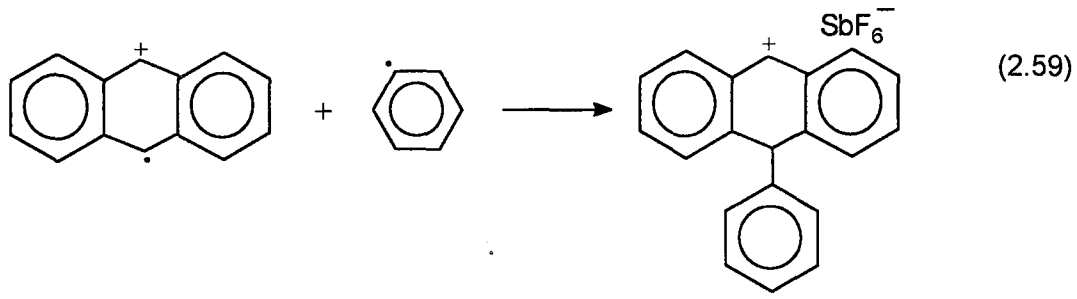


Uyarıcının ışık yoluyla uyarılmasından sonra, temel haldeki onyum tuzu ile uyarılmış haldeki uyarıcı molekül arasında bir kompleks oluşur. Bu kompleks içinde, uyarılmış molekülden bir elektronun onyum tuzuna transferi ile uyarıcı molekülün radikal katyonu oluşur. Bunlar , kendi başlarına uygun monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilir ya da polimerizasyon karışımında hidrojen içeren monomer ya da solvent gibi bileşiklerle etkileşime girerek Brønsted asiti oluşturabilirler. Alkoksipiridinyum tuzlarının bozunmasıyla oluşan alkoksiradikalleri, uyarıcı radikal katyonlarıyla reaksiyona girip sülfür merkezli başlatıcı katyonları oluştururlar[43].

Onyum tuzlarının (özellikle difeniliyodonyum ve trifenilsülfonyum tuzları) antrasen ile uyarılması pek çok araştırmaya konu olmuştur [44-46]. Bazıları antrasenin uyarılmış singlet halinin uyarılmayı başlattığını savunurken [44], bazıları da uyarılmış triplet hali enerji transfer olaylarının başlangıcı kabul etmektedir[47]. Eksipleks oluşumu, antrasenin aromatik sisteminin kısmen azalmasıyla devam eder. Bu reaksiyonlar difeniliyodonyum tuzu ile örneklenmiştir.



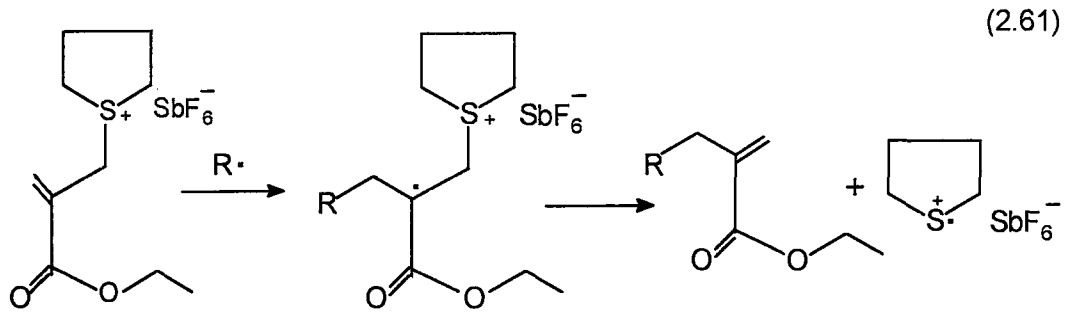
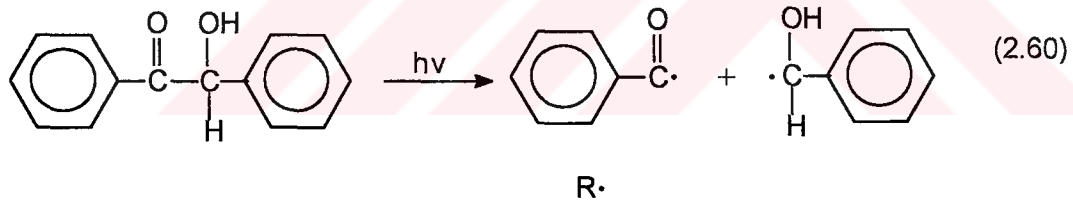
(2.58)



v. Katılma-Parçalanma Reaksiyonları

Fotokimyasal yolla gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonda katılma-parçalanma tipi reaksiyonlar bazı çalışmalara konu olmuştur[48-50]. Kolaylıkla oksitlenebilen katyonlara ya da onyum tuzu ile eksipleks oluşturan moleküllere dayanmayan bu reaksiyonlar, polimerizasyon karışımının spektral davranışının ayarlanmasında çok başarılı olmaktadır. Katılma-parçalanma reaksiyonlarında kullanılan bileşikler, etil- α -(bromometil)akrilatın heteroatoma sahip bir bileşikle reaksiyonu sonucu elde edilir.

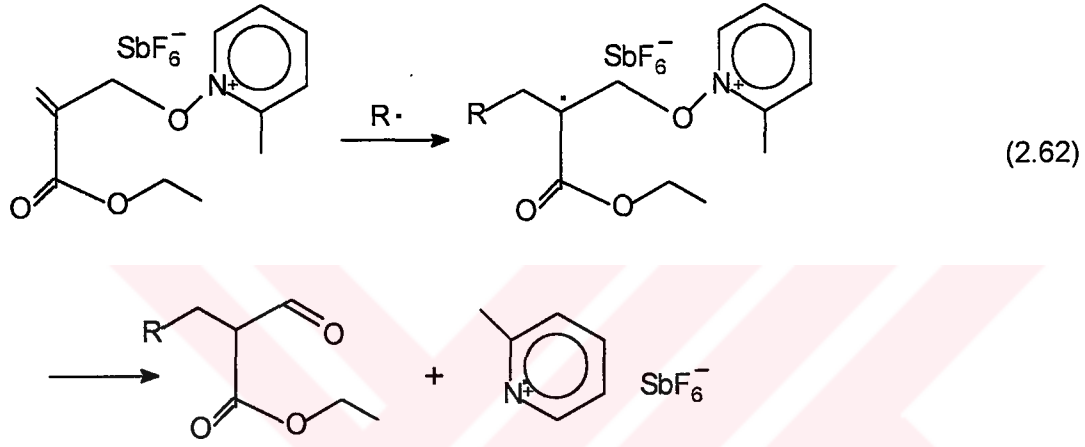
Etil- α -(tetrahidrotiyofenyummetil) hekzafloroantimonat ($\text{ETM}^+\text{SbF}_6^-$)' in benzoin ile olan katılma-parçalanma tipi başlama reaksiyonu mekanizması aşağıdadır.



Birinci aşamada, serbest radikaller fotokimyasal yolla elde edilir. Homolitik bağ bölünmesine uğrayan herhangi bir fotoaktif bileşik radikal kaynağı olarak kullanılabilir. Oluşan radikaller alil onyum tuzunun çifte bağına katılır ve onyum tuzu katyonunun heteroatomuna göre β pozisyonunda bir radikal oluşturur. Bu molekül

bölüşmeyle başlatıcı kationları verir. Mekanizma fotoliz ürünlerinin analiziyle kanıtlanmıştır. Başlatma etkinliği, sikloheksenoksit, butilvinileter, N-vinil karbazol gibi kationik polimerleşen monomerlerle incelenmiştir.

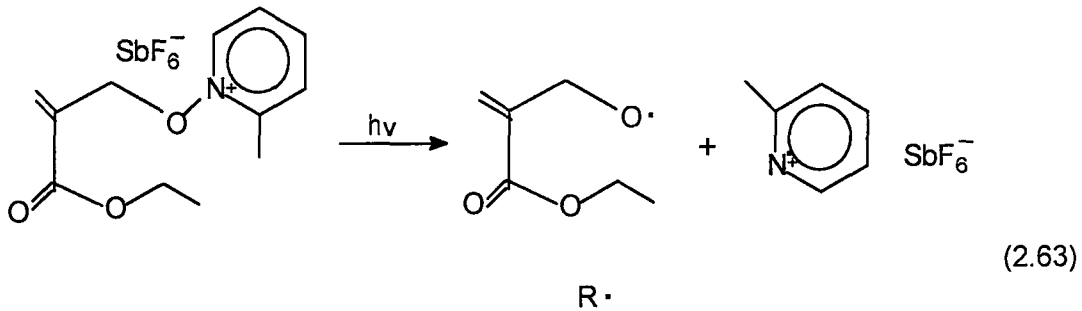
2-etoksikarbonil-2-propenilpiridinyum hekzafloroantimonat ($\text{EAP}^+\text{SbF}_6^-$) durumundaysa, fotokimyasal yolla üretilen radikalın katılmasıyla, azot atomuna göre γ pozisyonunda bir radikal oluşur. Nispeten zayıf olan N-O bağı, başlatıcı piridinyum radikal kationunu oluşturacak şekilde parçalanır. Bu radikal kationların polimerizasyonu başlatması yanında, polimerizasyon karışımındaki hidrojen donörleriyle etkileşim sonucu Brønsted asitleri de oluşmaktadır.



Monomer ve $\text{EAP}^+\text{SbF}_6^-$ tuzu 270nm' de herhangi bir ek radikal kaynağı kullanılmadan aydınlatıldığında kationik polimerizasyon gerçekleşmektedir[49].

Alkoksipiridinyum tuzlarından bilindiği gibi, N-O bağı aydınlatmayla kolayca kopmaktadır. Bu yolla oluşan radikaller allilik çifte bağa katılıp katılma-parçalanma mekanizmasını başlatabilir.

$\text{EAP}^+\text{SbF}_6^-$ tuzunun direkt fotoliziyle oluşan pikolinyum tipi radikal kationları polimerizasyonu aşağıdaki gibi başlatır.



Katılma-parçalanma reaksiyonlarına dayalı sistemlerin avantajı her tip radikal kaynağının başlama aşamasında kullanılabilmesidir. Böylece uygun radikal kaynağı seçilerek polimerizasyon, ışık kaynağının dalga boyunda gerçekleştirilebilir.

2.3.2. Isısal Sistemler

Radikal polimerizasyonda , azo ya da peroksi grupları içeren ve ısısal olarak aktif olan pek çok başlatıcı bilinmektedir. İstenilen sıcaklıkta uygun başlatıcı kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilebilir.

Katyonik polimerizasyonda ise , daha önceki bölümde bahsedilen onyum tuzlarının bazıları ısısal olarak da aktif hale getirilebilir. Ancak ,onyum tuzları bağlı gruplarda değişiklik yapılarak kullanılabilirler. Mesela, N-alkoksipidinyum tuzları fotokimyasal polimerizasyonda kullanılırken , N-benzilpiridinyum tuzları ısısal polimerizasyonda kullanılmaktadır.

Başlatıcı direkt olarak ısıyla uyarılabildiği gibi, farklı metotlar da kullanılabilir. Isısal olarak oluşan radikaller radikal oksidasyonunda ve katılma-parçalanma mekanizmasında uygun başlatıcı katyonları oluştururlar.

Isısal ve fotokimyasal başlatıcıların enerji absorpsiyonu farklıdır. Isısal başlatıcı kullanılan sistemlerde , tüm kimyasal bağlar enerji absorplarken , fotobaşlatıcılar kullanıldığında enerji sadece uygun kromoforik gruplar tarafından absorplanır. Katyonik fotopolimerizasyonda yüksek dalga boyunda ışık absorplayan kromoforik grupların moleküle bağlanması ya da uygun kromoforik gruplar içeren katkı maddelerinin eklenmesi üzerinde çalışılmıştır. Isısal katyonik polimerizasyondaysa düşük sıcaklıkta yeterli ölçüde bağ parçalanmasına uğrayan kimyasal gruplara dikkat çekilmiştir. Ancak başlatıcı bileşikler oda sıcaklığında kararlı olmalıdır. Aksi takdirde ısısal özellikleri kaybolur.

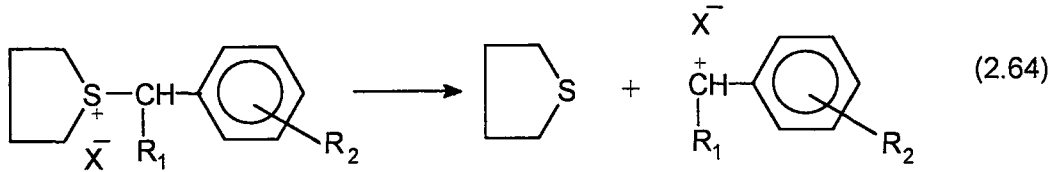
2.3.2.1. Doğrudan Başlatılan Isısal Polimerizasyon

i. Sülfonyum Tuzları

Sülfonyum tuzları katyonik polimerizasyonda fotobaşlatıcı olarak oldukça fazla kullanılmalarına rağmen , bu sadece triarilsülfonyum tuzları için geçerlidir. Alkil bağlı sülfonyum tuzları ise ısısal olarak kararsızdır ve bazen oda sıcaklığında bile bozunabilir. Alkilsülfonyum tuzlarının ısısal olarak daha reaktif olmasının sebebi sadece hiperkonjugasyon ile kararlılık kazanmasıdır. Oysa arilsülfonyum tuzları rezonans ile kararlılık kazanmaktadır.

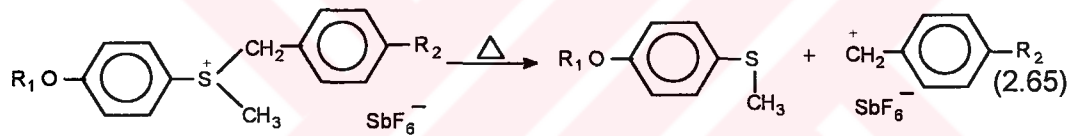
Ayrılan benzil katyonunun rezonans ile kazandığı kararlılıktan dolayı , alkilbenzilsülfonyum ve alkilarilbenzilsülfonyum tuzları yüksek ısısal duyarlılık gösterirler.

Benziltiyofenyum tuzlarının eldesi, benzilhalojenürlerin tetrahidrotiyofen ile reaksiyonu ardından bir anyon değişimi ile gerçekleşir. Oluşan polimerin NMR analizlerinin kanıtladığı gibi [51], başlatıcı tanecikler ısısal olarak üretilen benzil katyonlarıdır.

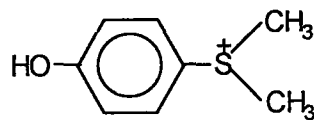


Aromatik halkaya elektron veren R_2 grupları oluşan benzil katyonunu kararlı kılarak başlatıcı etkinliğini artırmaktadır.

Benzilfenilalkilsülfonyum tuzları da oldukça ısıya duyarlı benzilsülfonyum tuzlarıdır [7,52,53]. Bu durumda , benzil katyonları polimerizasyonu başlatmaktadır.



Reaktivite şu şekilde sıralanmaktadır: $\text{CH}_3 > \text{H} \approx \text{Cl} > \text{NO}_2$ [53]. Fenil grubuna bağlı R_1 dikkate alınırsa, elektron çekici gruplar sülfür merkezli katyonda kararsızlık yaratarak ısısal duyarlılığı artırmaktadır. Mesela, $p\text{-CH}_3\text{OC(O)O}$ (güçlü I etki) kullanıldığında polimerizasyon oda sıcaklığında bile olmaktadır. OH ve OCH_3 grupları incelendiğinde , aktivitede hiçbir fark bulunmaması O-H bağının parçalanmasıyla proton oluşumunun başlama aşamasında önemi olmadığını gösterir. Bu durumda başlama benzil radikalleri yoluyla olur.



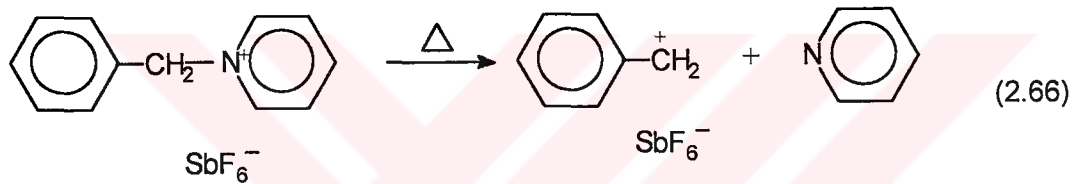
Benzil grubunun ısısal duyarlılığa katkısı fenildimetilsülfonyum tuzu ile yapılan kıyaslamayla açıkça görülmektedir. Benzil grubu içermeyen sülfonyum tuzunun

polimerizasyonu ancak 150 °C' nin üstünde gerçekleşirken , bu tuzun benzil grubu içeren türevi 90 °C' de etkin olmaktadır.

ii.N-bağlı Onyum Tuzları

N-Benzil piridinyum tuzları , benzil klorürler ile uygun piridinlerin reaksiyonu sonucu elde edilirler [54] ve ısısal katyonik polimerizasyonda sıkça kullanılırlar[55]. Ancak oluşan piridinyum tuzunun içerdiği klorür anyonları nükleofilik olduğundan daha az nükleofilik karaktere sahip bir anyonla değiştirilmesi gerekir.

N-Benzil piridinyum tuzları siklik ve vinil monomerlerinin polimerizasyonunda etkin bir şekilde kullanılmaktadırlar. Alifatik amonyum tuzlarına kıyasla ısısal başlatma kabiliyetlerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu da, orta sıcaklıklarda benzilik C-N bağının kopmasına yol açan düşük bağ enerjisinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen polimerin [56] kimyasal analiziyle kanıtlanan reaksiyon mekanizması (2.66) ' de gösterilmektedir.



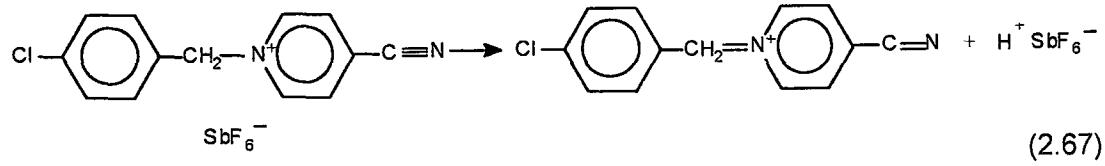
Piridin halkasına bağlı grupların, bu tuzların aktivitesine etkisi büyüktür. *p*-CN bağlı benzil piridinyum tuzu , katyonik polimerizasyonda kullanılmakta olup basit N-Benzil piridinyum tuzundan daha aktiftir. Ancak yüksek sıcaklık gerektirmektedir (>100°C). *p* konumuna bağlı diğer gruplar katyonik polimerizasyonda daha kötü bir performans göstermektedirler. Piridinyum halkasına *p* pozisyonunda bağlı grupların aktivitesi *p*-CN >H>*p*-CH₃>*p*-N(CH₃)₂ şeklinde sıralanmaktadır. Bu sıralamaya göre elektron çeken grupların piridinyum halkasındaki azot atomu katyonuna kararlılık kazandırdığı görülmektedir.

Eğer *p*- CN yerine *o*- CN grubu bağlı olursa , ısısal duyarlılık artmaktadır. *o*- CN grubunun bu etkisi sterik ve elektronik faktörlere bağlanmaktadır.

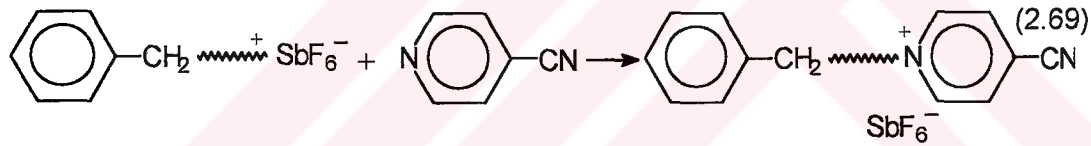
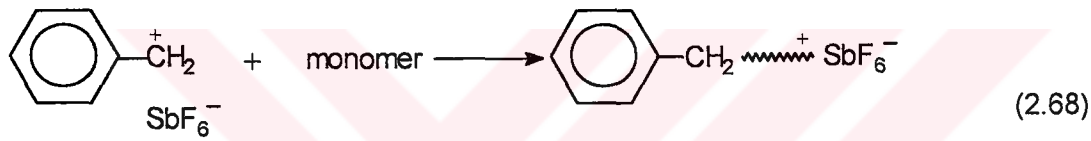
Benzen halkasına elektron veren grupların bağlanması ısısal olarak oluşan benzil katyonunu kararlı kılmakta ve ısısal aktiviteyi arttırmaktadır.

Piridinyum tuzlarının benzen halkasındaki çeşitli substituentler ile aktivitesi CH₃O > Cl > t-C₄H₉ >CH₃ >H şeklinde sıralanmaktadır [57]. Görüldüğü gibi OCH₃ grubu bağlı olduğunda ısısal kararlılık yok olmakta ve *p*-metoksibenzil *o*- siyanopiridinyum ile oda sıcaklığında bile polimerizasyon gözlenmektedir [58].

Elektron çekici Cl grubu varlığındaki nispeten yüksek aktivite, ylid ve Brønsted asiti oluşumu gibi yan reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. p-Cl bağlı N-Benzil piridinyum tuzlarının IR ve $^1\text{H-NMR}$ ölçümlerinde benzil gruplarına rastlanmıştır. Bu da başlatıcı parçacıkların benzil katyonu değil protonlar olduğunu göstermektedir.

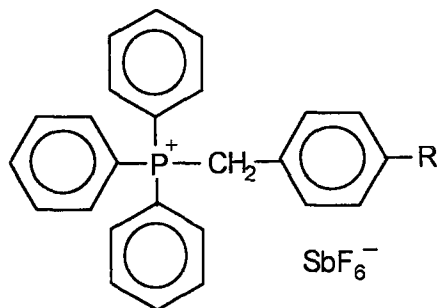


N-Benzil piridinyum tuzlarının bozunmasıyla açığa çıkan basit ya da substitue piridin çoğalma basamağında önemli rol oynamaktadır. Piridin güçlü bir baz olup katyonik zincir uçlarıyla reaksiyona girebilmektedir. Piridin halkasındaki N atomunun bazikliği CN gibi elektron çekici gruplar ile artırılabilir. CN grubu para pozisyonunda orto pozisyonuna göre daha etkilidir.



iii. Fosfonyum Tuzları

Substitue benzilfosfonyum tuzlarının genel yapısı aşağıdaki gibidir:



$\text{R}=\text{NO}_2, \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$

Fosfonyum tuzları uygun bir substitue benzilklorür ile trifenilfosfinlerin reaksiyonu sonucu elde edilir. İkinci aşamada , karşı iyon düşük nükleofilliğe sahip SbF_6^- ile değiştirilir. Bu tuzlar 100 ve 170°C arasında glisidilfenileter ve sikloheksenoksitin ısısal polimerizasyonunda kullanılır [59,60]. Fosfonyum tuzlarının aktivitesi elektron çekici grupların eklenmesiyle $\text{OCH}_3 < \text{CH}_3 < \text{H} < \text{Cl} < \text{NO}_2$ şeklinde artmaktadır. Bu durum elektron çekici gruplarla reaktivitesi azalan benzilsülfonyum ve benzilpiridinyum tuzlarının durumunun tam tersi olmaktadır. Bu zıtlığın sebebi fosfonyum tuzu durumunda, benzil gruplarının polimerizasyonu başlatan gruplar olmamalarıdır . Polimerlerin ve düşük molekül ağırlıklı termoliz ürünlerinin UV ve ^1H -NMR ölçümleri bunu kanıtlamaktadır. Benzilik metilenden çıkan protonların başlatıcı görevini yaptığı düşünülmektedir. Oluşan fosforylidler, elektron çekici grupların varlığı ile aktivitesi artan tuzlar sayesinde daha kararlı olur.

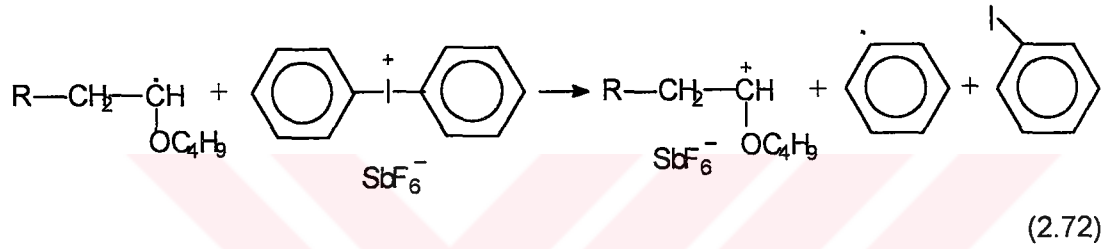
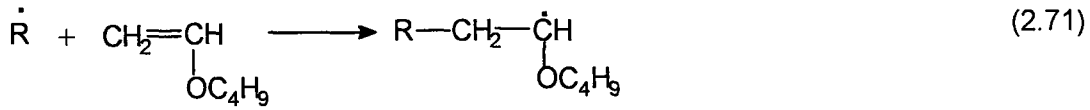
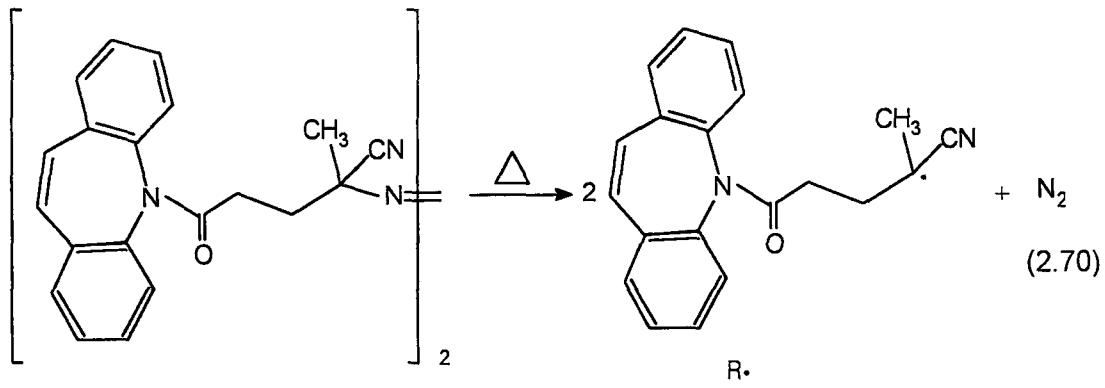
2.3.2.2. Dolaylı Olarak Başlatılan Isısal Polimerizasyon

i. Isısal Olarak Üretilmiş Radikallerin İlerlettiği Polimerizasyon

Daha önce de bahsedildiği gibi, dışarıdan uyarılmayla oluşmuş serbest radikaller onyum tuzları tarafından yükseltgenebilir. Radikalin ısısal ya da fotokimyasal yolla oluşmasının yükseltgenmesine ve ya başlatma işlemine hiçbir etkisi yoktur.

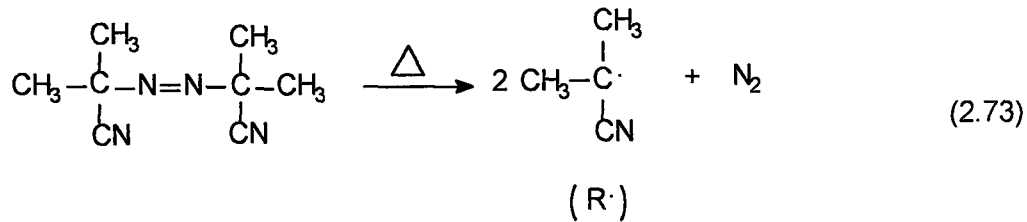
Yüksek indirgenme potansiyellerinden dolayı , diariliyodonyum tuzları serbest radikalleri yükseltgemeye çok uygundur. Çeşitli radikal kaynaklarını yükseltgemek için kullanılmışlardır. Tetrahidrofuranın polimerizasyonunda , molekül ağırlığının kullanılan ısısal başlatıcıya göre büyük ölçüde değiştiği gözlenmiştir[61]. Örneğin, AIBN ile $M_n \approx 9 \times 10^5$ iken, PAT ile $M_n \approx 5 \times 10^4$ olarak bulunmuştur. Bu durum farklı başlatıcı grupların varlığı ile açıklanabilir. PAT (fenilazotrifenilmetan) durumunda polimerizasyonu trifenilmetil karbokatyonu yürütürken, AIBN (2,2' azobisisobutironitril) kullanıldığında tetrahidrofuranil radikalleri başlatıcı parçacık olarak davranmaktadır. Tetrahidrofuranil radikallerinin daha uzun polimer zincirleri oluşturduğu düşünülmektedir.

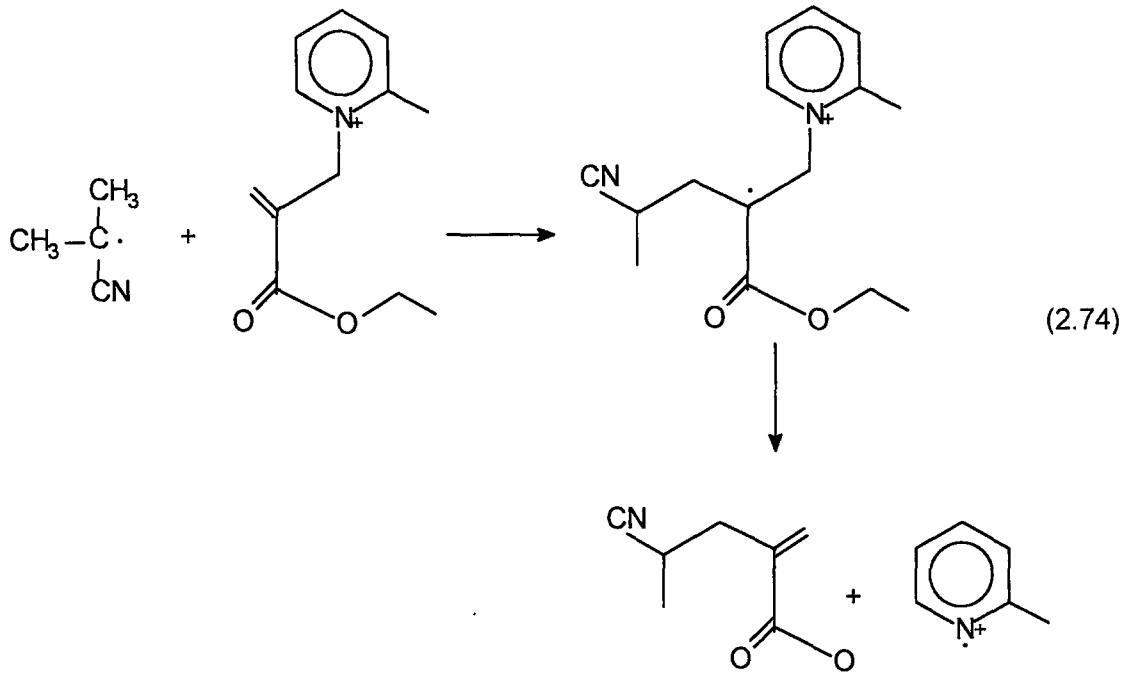
N-açıl dibenz(b,f)azepin sonlu poli(n-butilvinileter) elde etmek için bu fonksiyonel gruplara sahip bir azobaşlatıcı, n-butilvinileter ve diariliyodonyum tuzu varlığında ısıtılmıştır [62]. Elde edilen polimer pek çok dibenzazepin grupları içermektedir. Bu polimer UV ışığında aydınlatıldığında , dibenzazepin grupları taşıyan bileşiklerin karakteristik özelliği olan dimerizasyonla zincir uzaması gerçekleşmiştir.



ii. Isısal Olarak Etkilendirilmiş Katılma-Parçalanma Reaksiyonları

Serbest radikaller ile katılma-parçalanma reaksiyonu verebilecek çeşitli allil grupları bulunmaktadır. Isısal katılma-parçalanma reaksiyonlarında AIBN, benzoil peroksit ve PAT başlatıcı olarak kullanılmışlardır. Isısal olarak oluşturulmuş radikalin C=C bağına katılmasından sonra komşu bağda meydana gelen parçalanma ile başlatıcı parçacıklar oluşur. Katılma-parçalanma mekanizmasıyla çeşitli oksiranlar ve vinileter monomerleri polimerleştirilmiştir. Aşağıda katılma-parçalanma mekanizması AIBN ve 2-etoksikarbonil-2-propenilpiridinyum hekzafloroantimonat örneği üzerinde açıklanmıştır. Piridin türevi yanında, alliloksi piridin ve allil tetrahidrotiyofenyum türevi de ısısal duyarlılığa sahip radikal donörleriyle bu reaksiyonu vermiştir.





Eğer fenilazotrifenilmetan (PAT) alliloksi piridinyum ve ya allil tetrahidrotiyofenyum ile birlikte kullanılırsa , trifenilmetil radikallerinin trifenilmetil katyonlarına dönüştüğü karakteristik trifenilmetil katyonu absorpsiyonu ile anlaşılır. Bu katyonlar allil bileşiğinin polimerleştirme etkisini attırmaktadır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

a) Monomerler

1. Siklohekzenoksit (CHO)

CaH₂ üzerinden damıtıldı.

b) Çözücüler

1. Diklorometan (CH₂Cl₂)

Merck firmasından temin edildi. Asit faz renksiz olana dek seyreltik sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisi ile ekstrakte edildi. Sırasıyla, distile su, %5'lik sodyumhidroksit (NaOH) çözeltisi ve tekrar distile su ile yıkandı. Kalsiyum klorür ile kurutulduktan sonra vakumda damıtılarak , orta fraksiyon (k.n=40°C) alındı.

2. Metanol

Damıtılarak kullanıldı.

3. Dietileter

Carlo-Erba firmasından sağlandı.

4. Asetonitril

Carlo-Erba firmasından sağlandı.

c) Başlatıcılar

1. 2,2' azobisizobutironitril (AIBN)

Fluka firmasından sağlandı. Etanolden tekrar kristallendirildi.

2. Fenil azotrifenilmetan (PAT)

Fluka firmasından sağlandı. Direkt kullanıldı.

3. 2,4,6-Trimetil benzoil difenilfosfinoksit (TMDPO)

BASF firmasından sağlandı. İki kere etanol / dietileterden kristallendirildi.

4. Benzoin

Fluka firmasından sağlandı. Etanolden tekrar kristallendirildi.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Fotoreaktör

300nm'nin altındaki aydınlatmalarda düşük basınçlı civa lambalara sahip annular tip fotoreaktör kullanıldı. Benzoin ile olan aydınlatmalarda 367nm'de ışık yayan , 16 Philips lambalara sahip Merry-go-round tipi bir fotoreaktör kullanıldı.

3.2.2. Ultraviolet-visible spektrofotometre (UV)

Perkin-Elmer Lambda 2 Spektrofotometresi kullanıldı.

3.2.3. Elemental analiz

CHNS-932(LECO) kullanıldı.

3.2.4. Proton-Nükleer Magnetik Rezonans (^1H -NMR)

Bruker 250MHz NMR kullanıldı.

3.3. Kullanılan teknikler ve polimerizasyon yöntemleri

3.3.1. Katyonik başlatıcı tuzların sentezi

a) Etil- α -(tetrahidrotiyofenyum metil)akrilat hekzafloroantimonat ($\text{ETM}^+\text{SbF}_6^-$)

Oda sıcaklığında 0.5g etil- α -(bromometil) akrilat , damla damla eklenen 0.23g tetrahidrotiyofen($d=1\text{g/ml}$) ile karıştırıldı. Oluşan tuz filtre edilip, eterle yıkandı ve kurutuldu. Sulu çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiye sulu sodyumhekzafloroantimonat (0.674g) çözeltisi eklendi ve oluşan $\text{ETM}^+\text{SbF}_6^-$ tuzu filtre edilerek ayrıldı. (verim=%29,e.n=75°C)

Elemental analiz: hesaplanan C: 27.47 , H: 3.89

Bulunan C:27.35 , H:4.00

b)2-etoksikarbonil-2-propenilpikolinyum hekzafloroantimonat(EAPNO)

0.5g etil- α -(bromometil)akrilat, 0.28g 2-pikolin N-oksit (Aldrich,%96) ile reaksiyona sokuldu ve 3 ml asetonitril (CH_3CN) (Merck-Schuchardt) içeren bu çözelti 4 gün boyunca karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek filtre edildikten sonra distile suda çözüldü. Sulu çözeltiye 0.42g AgNO_3 eklenerek 2 saat bekletildi. AgBr çökeleği

filtre edilerek uzaklaştırıldı. 0.9g NaSbF₆ eklendi ve oluşan beyaz kristaller filtre edilerek alındı. (verim=%11.9, e.n=82°C)

Elemental analiz sonuçları: hesaplanan C, 31.4 H,3.47 N,3.06

Bulunan C, 30.1 H,3.31 N,2.79

¹H NMR(δ -ppm): 7.6-6.2, H_{arom}; 5.2, CH₂= :4,3 , CH₂-O-N⁺; 2.8 , O-CH₂ -R; 1.2,R-CH₃.

c)2-etoksikarbonil-2-propenilpiridinyum hekzafloroantimonat(EAP)

Etil-α-(bromometil)akrilat (5.2x10⁻³mol) ve piridin (5.2x10⁻³mol) asetonitril içinde 3 gün karıştırıldı. Asetonitril uçuruldu ve kalan eter/su (50ml/15ml) ile ekstrakte edildi. Eşit molde AgNO₃(aq) sulu faza eklendi ve AgBr çökeleği filtre edilerek ayrıldı. Yine aynı molde NaSbF₆ eklendi ve oluşan beyaz çökelek filtre edilerek ayrıldı. (verim=%35, e.n=50°C)

Elemental analiz: hesaplanan C,30.84% ; H,3.27%

Bulunan C,30.42% ; H,3.03%

3.4. Polimerizasyon teknikleri

3.4.1. Isısal Polimerizasyon

Monomer, tuz ve radikal başlatıcı pyrex tüp içinde karıştırılıp azot geçirildikten sonra teflon kapak ile kapatıldı. Polimerizasyon sıcaklığına göre su veya yağ banyosunda belirli zaman aralıklarında gerçekleştirildi. Polimerler metanol içinde çöktürülüp süzildükten sonra vakumda kurutuldu.

3.4.2. Fotopolimerizasyon

Monomerin direkt polimerizasyonunda monomer ve tuz kuartz tüp içinde karıştırılıp azot geçirildikten sonra 260nm. 'de ışık yayan düşük basınçlı civa lambası ile aydınlatıldı.

Benzoin ve TMDPO ile gerçekleştirilen fotopolimerizasyon için pyrex tüpler kullanıldı. Monomer ,tuz ve başlatıcı karışımı Merry-go -round tipi fotoreaktörde 16 Philips 8W/06 lambalar ile 367nm'de aydınlatıldı.

Polimerler metanolde çöktürülüp, süzildükten sonra vakumda kurutuldu.

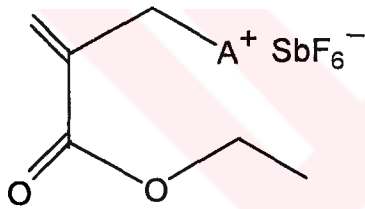
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. ALLİL ONYUM TUZLARININ KATYONİK POLİMERİZASYONU

Katyonik polimerizasyonda pratik olarak kullanılabilen allil onyum tuzları son yıllarda sentezlenmiş ve polimerizasyonu başlatması yönünde çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmada allil piridinyum , allil sülfonyum ve allil oksi piridinyum tuzları gibi allil grubuna komşu farklı heteroatomlar içeren allil onyum tuzlarının katyonik polimerizasyondaki etkinlikleri kıyaslamalı olarak incelenmiştir.

Kullanılan allil onyum tuzları aşağıdaki genel formüle uymaktadır.



Tablo 4.1 Allil onyum tuzlarının yapısı

Tuz	A grubu
2-etoksikarbonil-2- propenil pikolinyum hekzafloroantimonat (EAPNO)	
2-etoksikarbonil-2-propenil piridinyum hekzafloroantimonat (EAP)	
2-etoksikarbonil-2-propenil tetrahidro- tiyofenyum hekzafloroantimonat(ETM)	

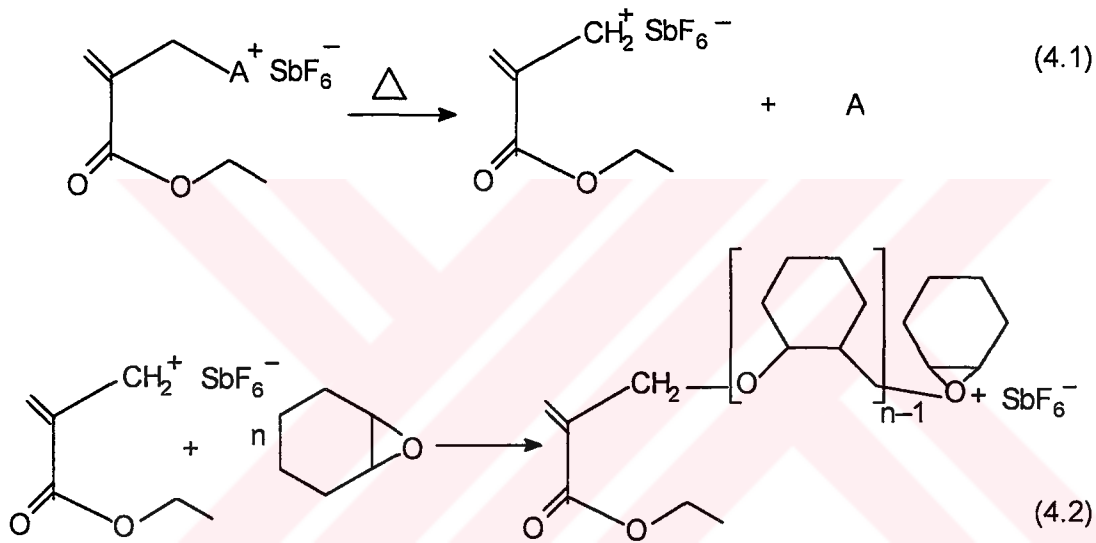
4.2. Alil Onyum Tuzlarının Isısal Katyonik Polimerizasyonda Kullanımı

4.2.1. Siklohekzenoksitin Doğrudan Polimerizasyonu

Siklohekzenoksit, benzil piridinyum ve benzil sülfonyum tuzlarıyla ısısal olarak yüksek sıcaklıklarda katyonik mekanizmayla polimerleşmektedir. Bu polimerleşme reaksiyonunu ısı etkisiyle oluşan benzil katyonlarının başlattığı bilinmektedir.

Benzer şekilde çalışmamızda kullanılan alil onyum tuzlarının da CHO 'in polimerizasyonunu başlattığı gözlenmiştir.

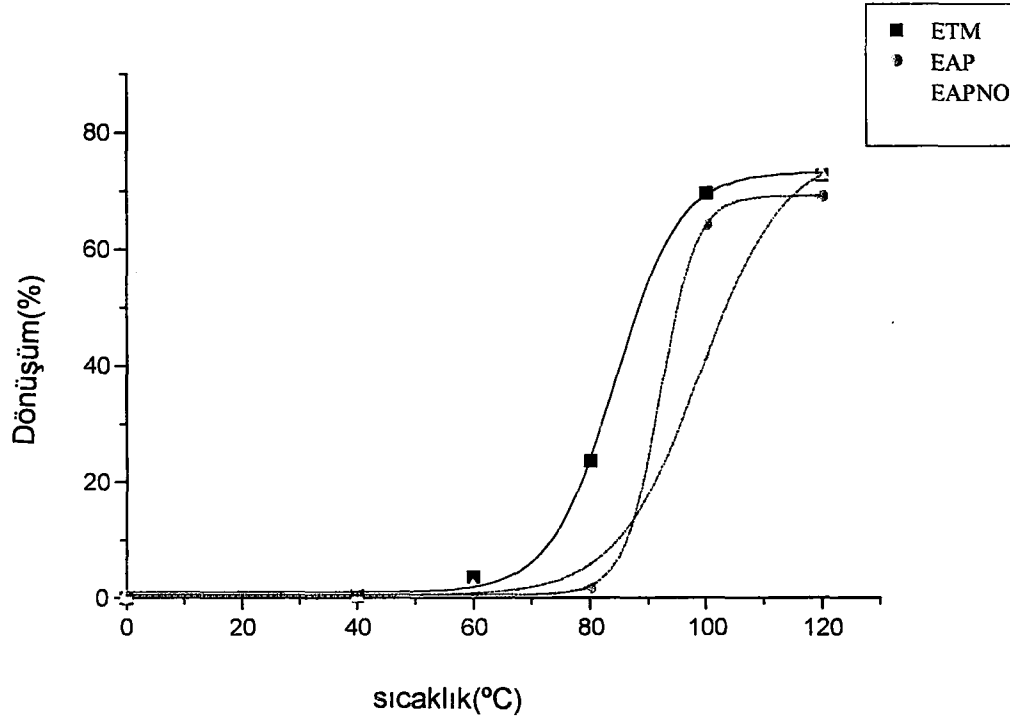
Allil onyum tuzu ısısal olarak alil katyonu oluşturacak şekilde parçalanır ve CHO 'in polimerizasyonunu başlatır.



Aynı zamanda (4.2.2' de açıklanacak olan) ısı yardımıyla çift bağdan radikal oluşumu ile başlayabilecek katılma – parçalanma reaksiyonları da başlama aşamasında rol alabilir.

Şekil 4.1' de görüldüğü üzere polimerizasyonun başlaması için 60° C' nin üzerindeki sıcaklıklar gerekmektedir. 120°C gibi yüksek sıcaklıklardaysa CHO dönüşümünde büyük artışlar gözlenmektedir.

CHO'in ısısal olarak doğrudan polimerizasyonunda , alil onyum tuzlarının reaktivitesi ETM>EAPNO>EAP şeklinde sıralanabilir.

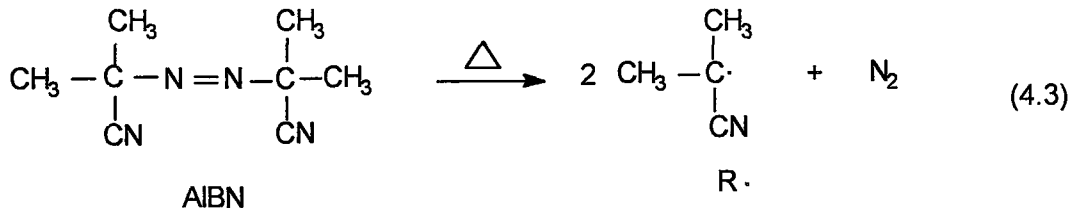


Şekil 4.1. CHO'in allil onyum tuzları varlığında ısısal kütle polimerizasyonu
 $t=1$ saat , $[tuz] = 5 \times 10^{-3}$ M , $[CHO]=9.88$ mol/ lt

4.2.2. Siklohekzenoksitin Radikal Etkili Katyonik Polimerizasyonu

Siklohekzenoksitin katyonik halka açılması polimerizasyonu , allil onyum tuzları ile birlikte radikal başlatıcı olarak 2,2' azobisizobutironitril (AIBN) ve ya fenilazotriphenil metan (PAT) varlığında , radikal başlatıcıların bozunma sıcaklıkları da gözönüne alınarak 70°C' de gerçekleştirilmiştir. Bu durumda başlatıcı parçacıklar katılma-parçalanma mekanizması ile üretilmiştir.

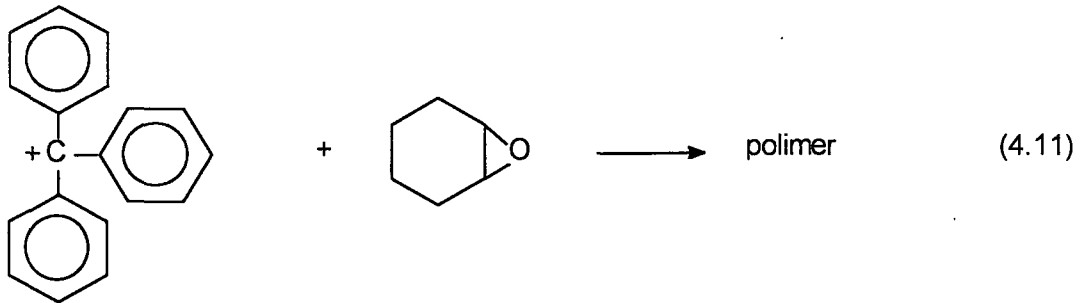
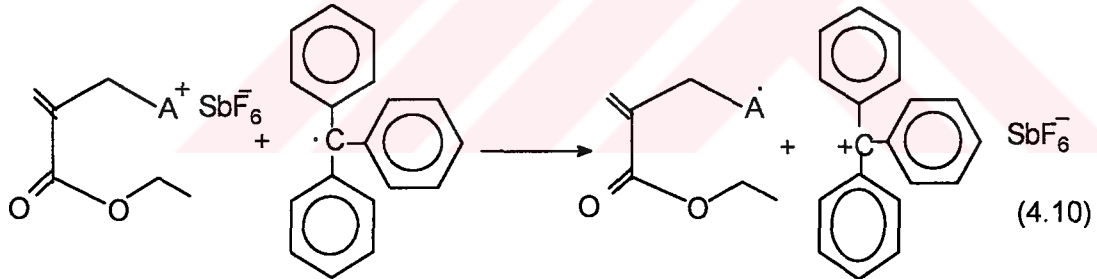
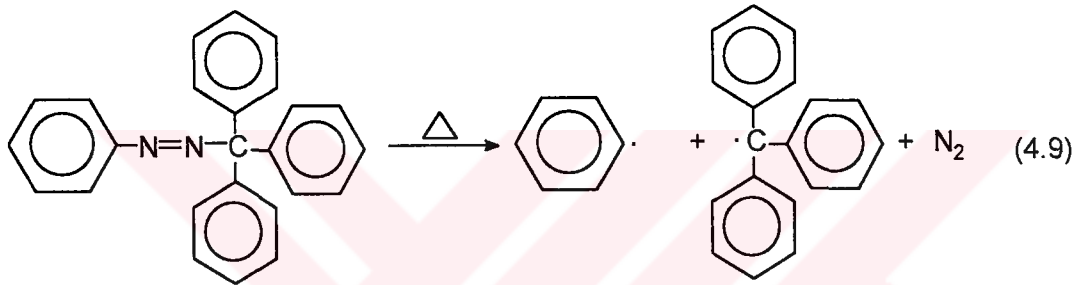
AIBN' in ısı etkisiyle parçalanmasıyla N_2 molekülü ve isobutironitril radikali oluşmaktadır.

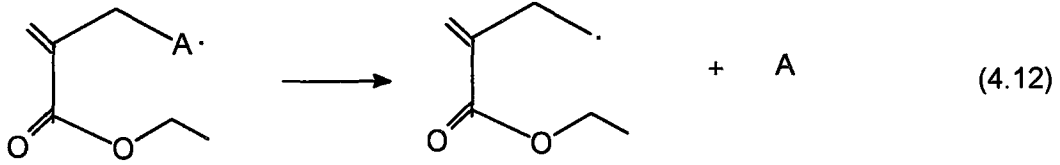


Oluşan bu radikal allil onyum tuzuyla katılma-parçalanma reaksiyonu vererek polimerleşmeyi yürütecek tanecikleri oluşturur.



Bu sistemde kullanılan radikal kaynaklar içinde en etkin olan PAT' dır. PAT' ın polimerizasyonda bu derece etkinliğine sebep olarak katılma – parçalanma reaksiyonuna ek olarak elektron transferi reaksiyonları da gösterilebilir. PAT ısı etkisiyle fenil ve trifenilmetil radikallerini vermektedir. Fenil radikalleri katılma – parçalanma mekanizmasında yer alırken, trifenilmetil radikalleri alil onyum tuzları tarafından katyona yükseltgenerek polimerizasyonu başlatır.



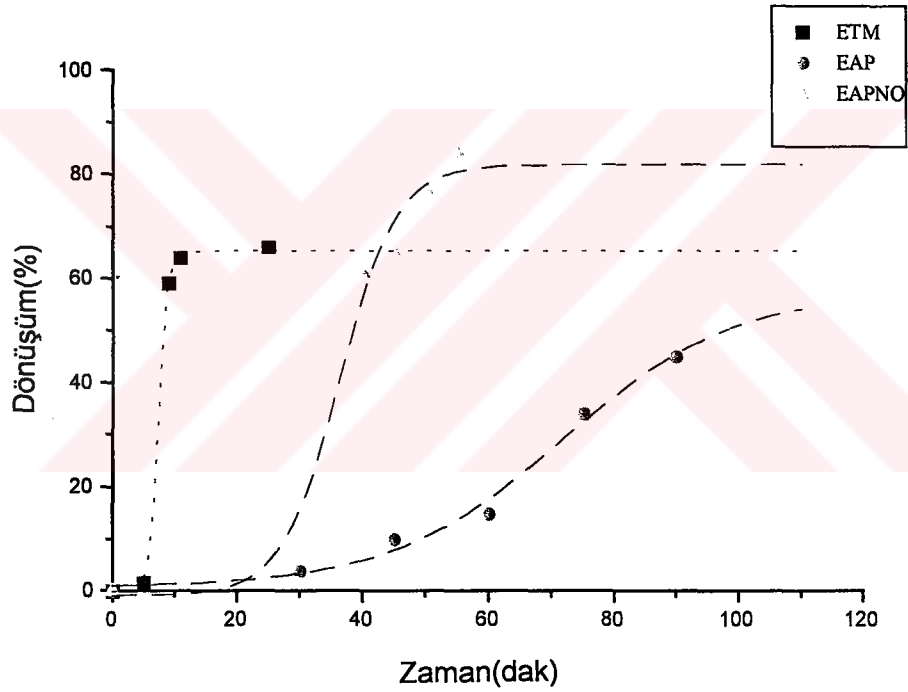


(EAPNO için bölünme N-O bağındadır.)

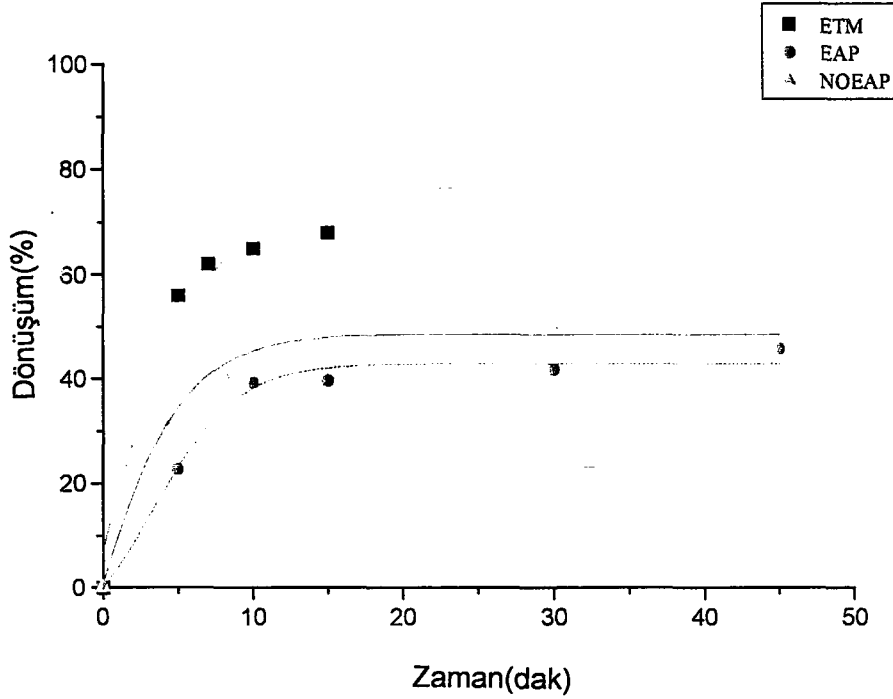
Trifenilmetil radikalleri daha önce çeşitli onyum tuzlarıyla yükseltgenerek polimerizasyonu başlatmakta kullanılmıştır.

Trifenilmetil katyonu ile beraber oluşan diğer radikallerde çifte bağa katılarak katılma – parçalanma mekanizmasıyla polimer oluşumuna neden olabilirler.

70°C 'de AIBN ve PAT varlığında allil onyum tuzları kullanılarak yapılan CHO polimerleşmesine ait zamana- dönüşüm oranları şekil 4.2 ve 4.3' de verilmiştir.



Şekil 4.2. CHO'in allil onyum tuzları ve AIBN varlığında ısısal polimerizasyonu
[tuz]=[AIBN]= 5×10^{-3} , [CHO]=9.88 M, sıcaklık=70°C



Şekil 4.3 CHO'nun allil onyum tuzları ve PAT varlığında ısısal polimerizasyonu
 $[tuz]=[PAT]=5 \times 10^{-3} M$, $[CHO]=9.88 M$, sıcaklık= $70^{\circ}C$

Görüldüğü gibi diğer radikal kaynağına kıyasla PAT polimerizasyonu hızlandırmada çok daha etkili olmaktadır. Ancak çok kısa zamanda polimerizasyon sağlamasına rağmen zaman daha uzun tutulduğunda da dönüşüm fazla değişmemektedir. Bu da PAT'ın bozunma hızının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

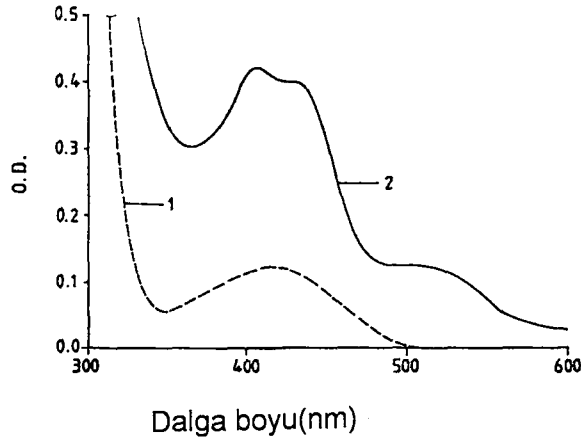
PAT ve AIBN radikal başlatıcılarının bozunma hız sabitleri tablo 4.3' de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. PAT ve AIBN radikal başlatıcılarının bozunma hız sabitleri

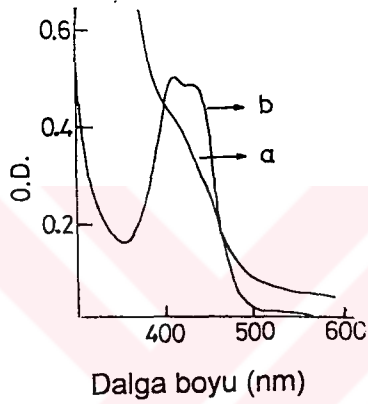
Radikal kaynağı	Sıcaklık (°C)	$k_d \times 10^{-4} s^{-1}$	Referans
PAT	55.5	3.51	64
AIBN	60	0.091	63

Şekil 4.2 ve şekil 4.3' de gözlendiği gibi allil onyum tuzlarının PAT varlığındaki reaktiviteleri kıyaslandığında sıralama $ETM > EAPNO > EAP$ şeklindedir.

Yapılan çalışmalarda EAPNO/PAT ve ETM/PAT sistemleri monomer katılmaksızın diklorometan içinde ısıtılmış ve UV spektrumunda $\lambda_{max}=400$ ve 430 nm'de trifenilmetil karbokasyonuna ait bir absorpsiyon görülmüştür (şekil 4.4).



Şekil 4.4 Allil oksipiridinyum tuzu ve PAT sisteminin monomer katılmaksızın, ısıtılmadan önce (1) ve 70 °C ' de 3 saat ısıtıldıktan sonraki (2) UVspektrumları



Şekil 4.5 ETM tuzu ve pat sisteminin monomer katılmaksızın, diklorometan içinde ısıtılmadan önce (a) ve 60°C ' de 50 dakika ısıtıldıktan sonraki (2) UV spektrumları

Ancak EAP/PAT sistemi aynı şekilde incelendiğinde trifenilmetil katyonu oluşumu gözlenmemiştir. Bunun sebebi EAP ' nin redoks potansiyelinin yeterince yüksek olmaması nedeniyle oluşan radikalleri katyona yükseltgeyememesi olabilir.

AIBN ve PAT kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyonlarda allil onyum tuzlarının etkinliklerinin ETM>EAPNO>EAP sırasını izlemesi N-O ,C-S ve N-C bağlarının bağ yarıma enerjileri göz önüne alınarak açıklanabilir.

Tablo 4.4. N-O , C-S ve C-N bağlarının bağ yarıma enerjileri

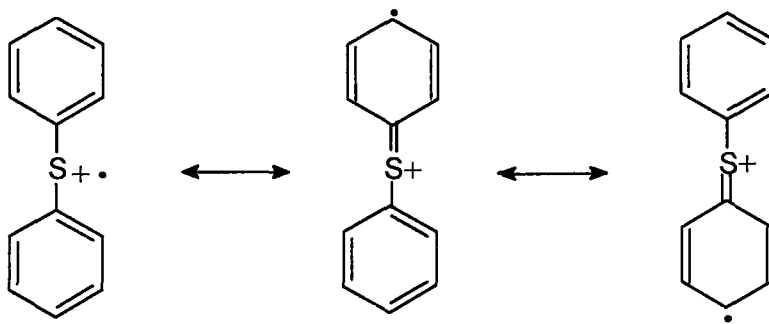
Bağ	Enerji (kJ/mol)
N-O	200
C-S	260
C-N	290

Diğerlerine kıyasla EAP' deki N-C bağının parçalanması için gerekli enerji daha yüksektir. Bu durum EAP' nin etkinliğinin az olmasını açıklamaktadır.

Ancak ETM' deki C-S bağının parçalanması EAPNO'daki N-O bağının parçalanmasından daha yüksek enerji gerektirmesine rağmen şekil 4.3 ve 4.4' de görüldüğü gibi ETM siklohekzenoksit polimerleşmesinde en etkin tuz olarak davranmaktadır.

Bu da başlatıcı olarak etkiyen radikal katyonların CHO polimerleşmesinde bimoleküler hız sabitlerinin incelenmesiyle açıklanabilir. Daha önce yapılan çalışmalarda çeşitli nükleofillere karşı radikal katyonlarının reaktiviteleri incelenmiş ve CHO polimerleşmesinde piridinyum radikal katyonu için $k=10^6-10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve Ph_2S^+ için $k=1.3 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Bu iki radikal katyon içinde piridinyum radikal katyonlarının daha reaktif olduğu görülmektedir. Bizim sistemimizde oluşan tetrahidrotiyofenyum radikal katyonlarının CHO polimerizasyonunda bimoleküler hız sabitleri bilinmemektedir. Ancak Ph_2S^+ radikal katyonunda S atomuna bağlı fenil grupları nedeniyle rezonans yapıları yazılabilir.

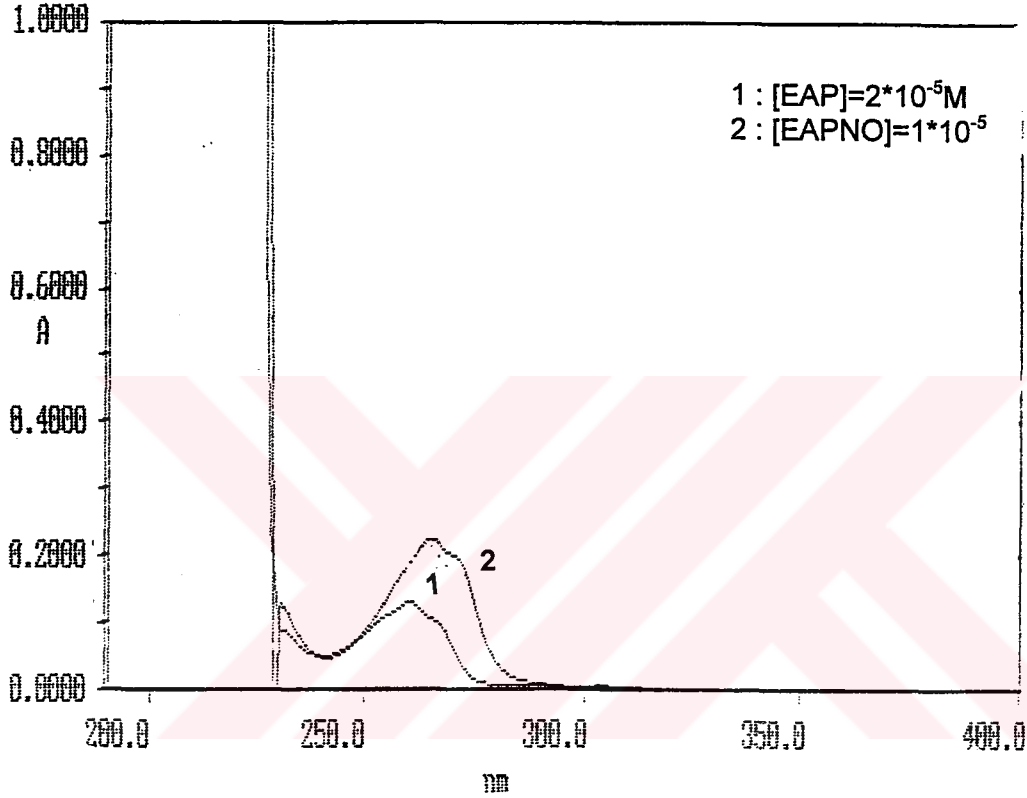


Fenil gruplarının sterik etkisi ve oluşan bu rezonans yapıları bu radikal katyonun kararlılığını artırmakta ve reaktivitesini düşürmektedir. Bu nedenle bizim sistemimizde başlatıcı parçacık olarak etkiyen tetrahidrotiyofenyum radikal katyonunun CHO polimerleşmesinde piridinyum ve Ph_2S^+ radikal katyonlarından daha reaktif olduğu düşünülmektedir.

4.3. Alil Onyum Tuzlarının Fotokimyasal Polimerizasyonda Kullanımı

4.3.1. Siklohekzenoksitin Doğrudan Fotokimyasal Polimerizasyonu

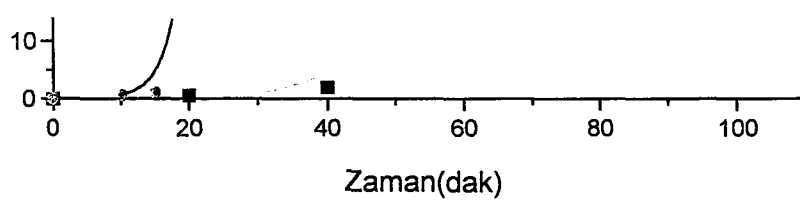
Piridinyum tuzlarına karakteristik $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonun yaklaşık 260 nm' de maksimum verdiği EAP ve EAPNO tuzlarının UV spektrumlarında görülmüştür. (şekil 4.6)



Şekil 4.6 EAP ve EAPNO tuzlarının UV spektrumu

ETM tuzu ise uygun kromofor gruplar içermediğinden 200-300 nm arasında absorpsiyon göstermemiştir. Bu sebeple CHO' in doğrudan fotokimyasal polimerizasyonunda kullanılmamıştır.

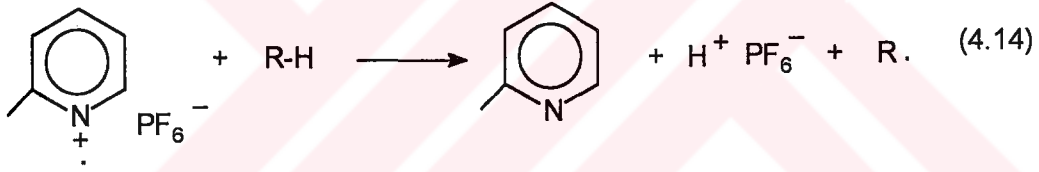
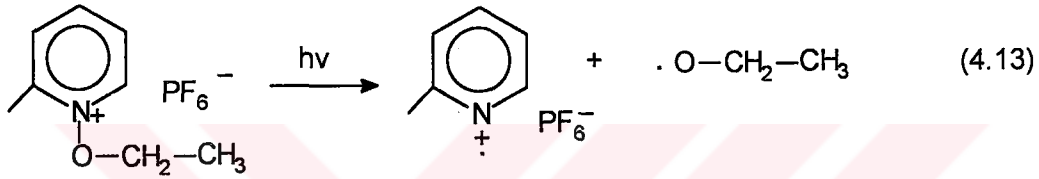
Aydınlatma dalga boyu piridin grubunu direkt uyaracak şekilde ~260-280 nm seçilmiş, EAP ve EAPNO tuzları konsantrasyonları $O.D_{260nm}=0.95$ olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 4.7 CHO'in EAP ve EAPNO tuzları varlığında fotopolimerizasyonu
 $[CHO]=9.88 \text{ M}$, $\lambda_{inc}=260\text{nm}$, $O.D_{260\text{nm}}=0.95$, $[EAP]=1.44 \times 10^{-4} \text{ M}$,
 $[EAPNO]=5.1 \times 10^{-5} \text{ M}$

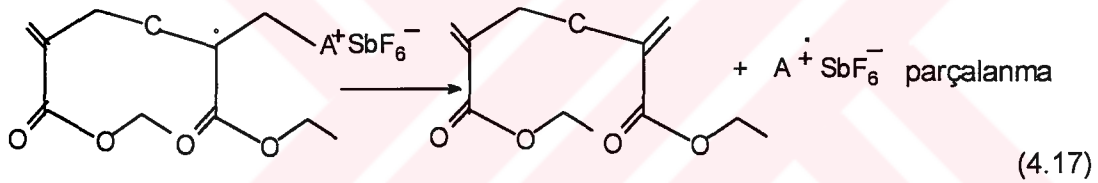
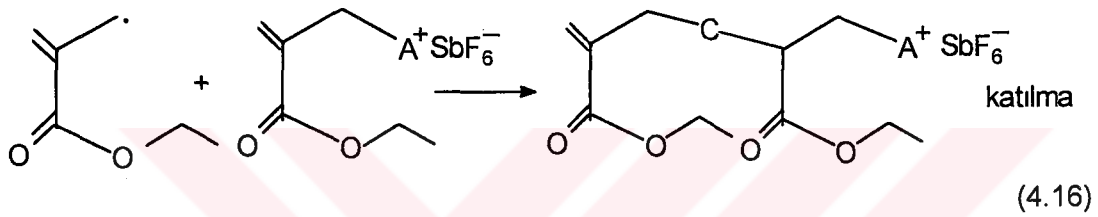
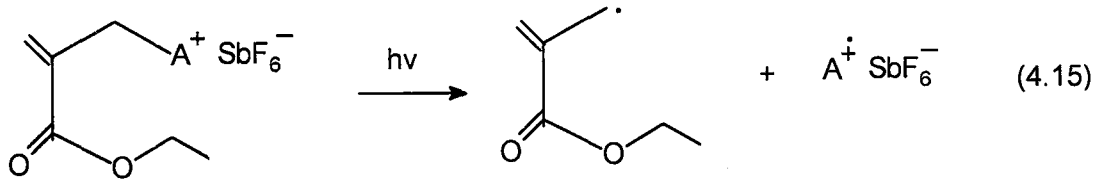
EAP ve EAPNO tuzlarının direkt aydınlatmayla CHO'in foto polimerizasyonundaki davranışları şekil 4.7' de görülmektedir. EAP NO tuzu EAP tuzuna kıyasla CHO polimerizasyonunda daha etkin davranmaktadır. Bu da daha önceki bölümde açıklandığı gibi N-O bağının bağ yarımla enerjisinin N-C bağına kıyasla daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Daha önce yapılan çalışmalarda kullanılan, allil grubu içermeyen N- etoksi pikolinyum hekzafloroantimonat (EMP) tuzunun katyonik polimerleşmeyi başlatma mekanizması bilinmektedir.



Allil onyum tuzlarının CHO polimerizasyonunda EMP' ye kıyasla daha etkin olduğu görülmüştür. Bu durum allil onyum tuzlarının katyonik polimerizasyondaki katılma – parçalanma mekanizmasını ortaya koymaktadır.

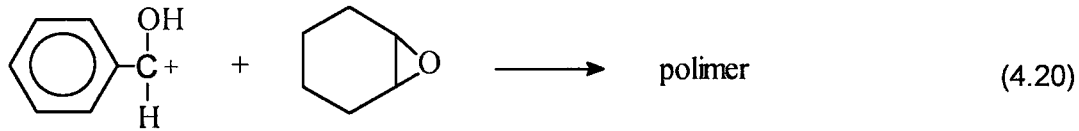
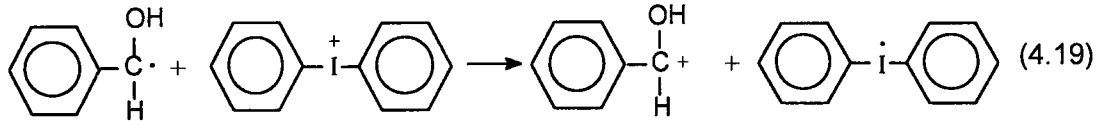
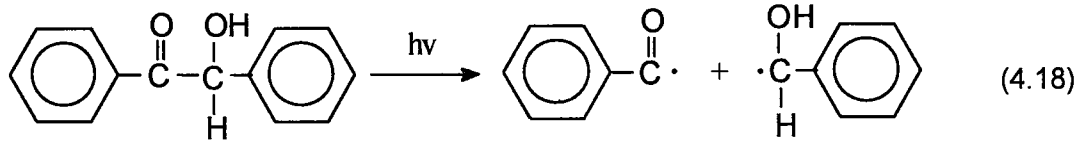
Alliloksi piridinyum tuzunun doğrudan aydınlatılması sonucu piridinyum radikal katyonu yanısıra oluşan radikal daha sonra allil onyum tuzu üzerindeki çifte bağa katılır. Bu durumda absorplanan bir foton iki tane başlatıcı radikal katyonunun oluşumuna yol açar.



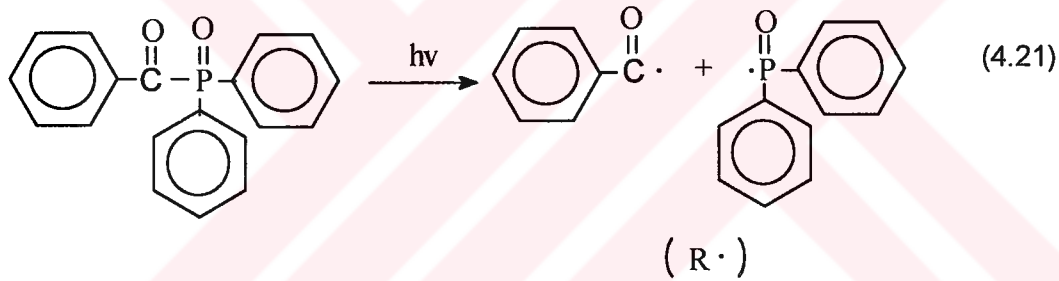
EMP' de ise bir foton ancak bir radikal katyon oluşumuna neden olduğundan allil onyum tuzları EMP' ye kıyasla CHO polimerizasyonunda daha etkin davranmaktadır.

4.3.2.Allil Onyum Tuzlarının Radikal Oluşturan Fotobaşlatıcılarla Birlikte Kullanımı

Radikal yolla başlatılmış katyonik polimerizasyonda fotokimyasal radikal kaynağı olarak benzoin (B) ve türevleri , aşılfosfinoksitler , vinil halojenürler , polisilanlar kullanılabilir. Bunların içinde radikal oluşturma kuantum veriminin yüksekliği ve kolay oksitlenebilen radikaller vermesi nedeniyle benzoin ve türevleri en önemli grubu oluştururlar. Aşağıda benzoin- difenil iyodonyum tuzu sistemi örnek olarak gösterilmiştir.



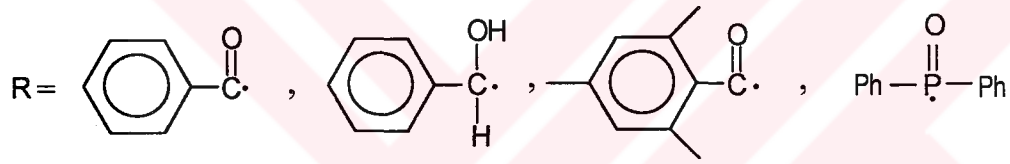
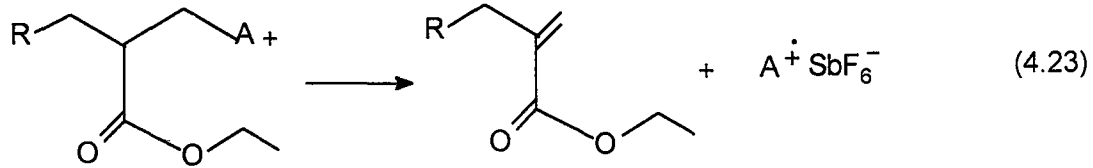
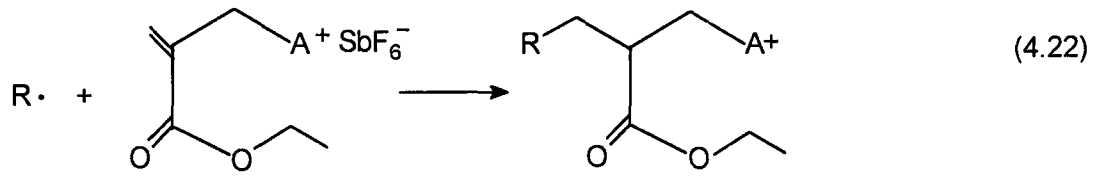
Açıl fosfin oksitlerin de ışık etkisi ile parçalanarak benzoil ve fosfonil radikalleri oluşturduğu bilinmektedir.



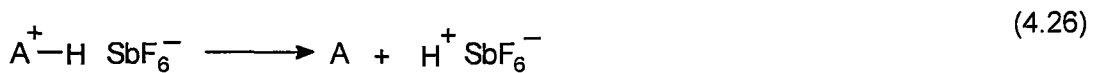
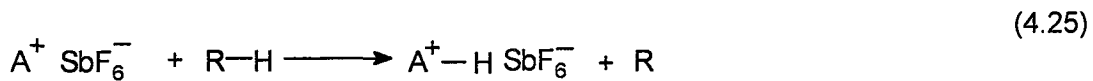
Ancak oluşan benzoil ve fosfonil radikalleri onyum tuzu ile direkt olarak oksitlenemezler.

Bu çalışmada benzoin ve 2,4,6 trimetilbenzoil difenilfosfoniloksit (TMDPO), direkt olarak oksitlenebilen ve oksitlenemeyen radikaller oluşturabildikleri için fotokimyasal radikal kaynağı olarak seçildiler.

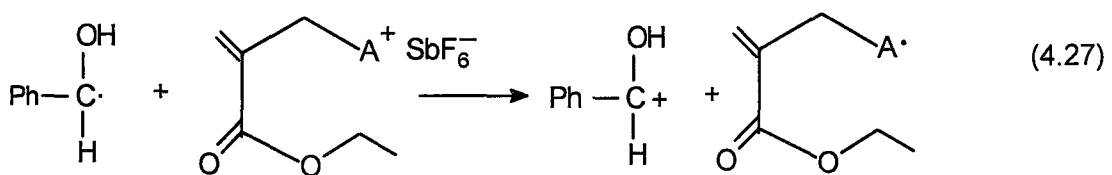
Allil onyum tuzları 300 nm' nin üstündeki dalga boylarında absorpsiyon göstermemektedir. Bu nedenle bütün aydınlatmalar $\lambda_{\text{inc}} > 340$ nm olacak şekilde seçilmiştir. Allil onyum tuzlarının CHO 'deki çözeltileri radikal kaynağı içermeksizin $\lambda_{\text{inc}} > 340$ nm' de aydınlatıldığında polimer oluşumu gözlenmedi. Allil onyum tuzları ile beraber benzoin ve ya TMDPO radikal kaynağı olarak kullanıldığında CHO'in etkin olarak polimerleştiği görülmektedir.

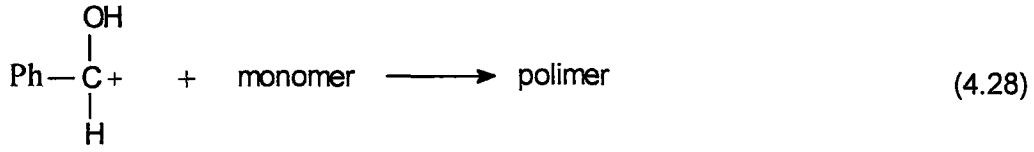


Aynı zamanda oluşan radikal katyonların çözücü ve ya monomerden hidrojen koparmasıyla oluşan H⁺ 'da katyonik polimerizasyonu başlatabilir.

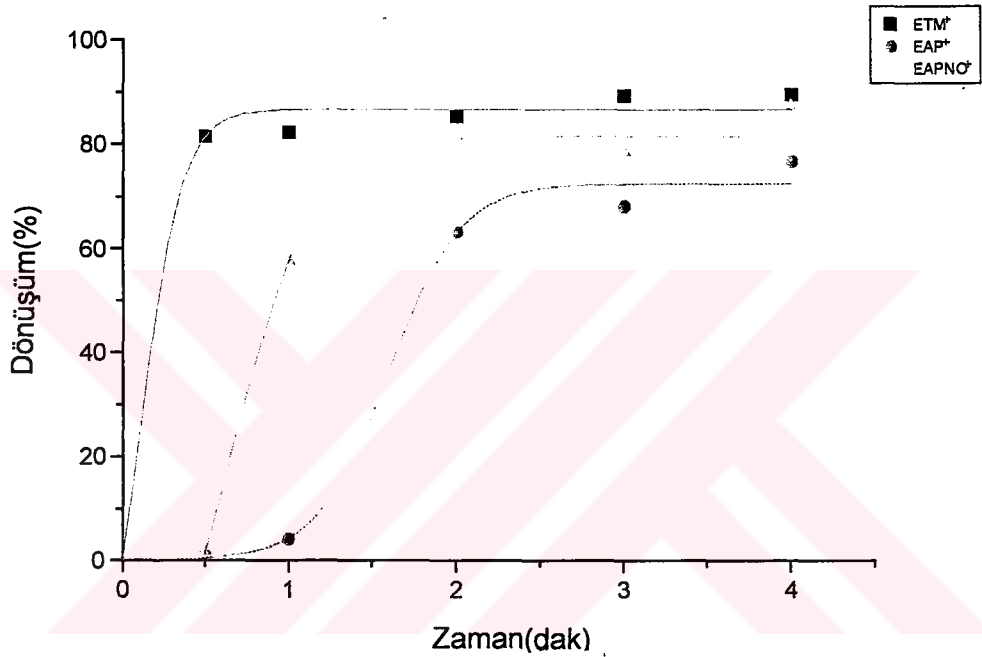


Fotokimyasal polimerizasyonda da katılma – parçalanma mekanizmasının geçerli olduğu yapılan GC-MS çalışmalarıyla gösterilmiştir. Katılma- parçalanma mekanizması yanısıra benzoinin parçalanmasıyla oluşan hidroksibenzil radikalleri de allil onyum tuzları tarafından katyona yükseltgenerek CHO'in katyonik polimerizasyonunu başlatabilir.





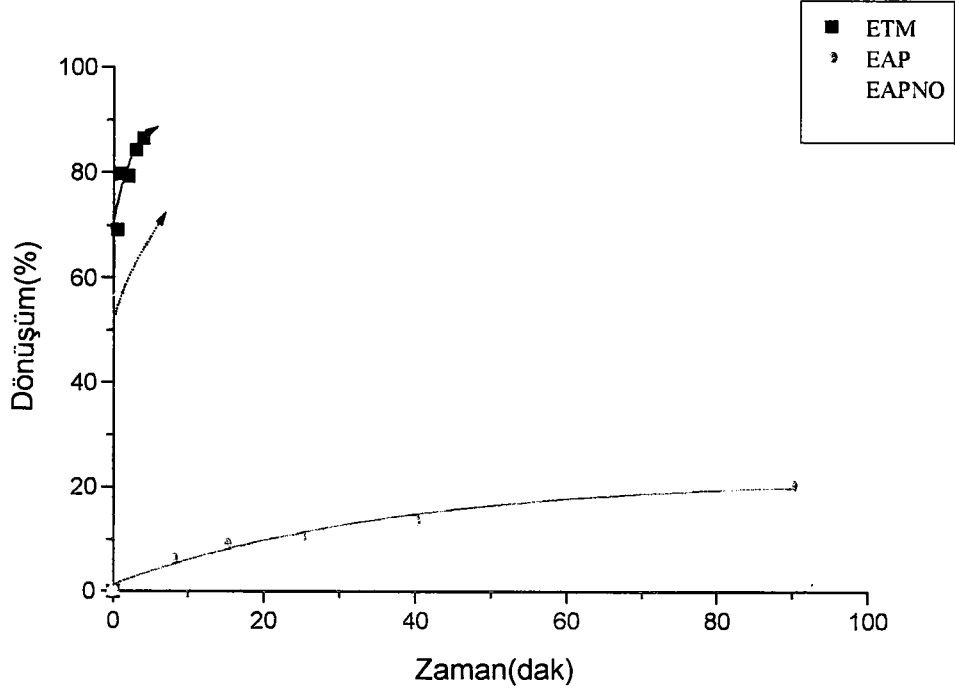
TMDPO varlığında ise, daha önceden de belirtildiği gibi fotokimyasal olarak oluşan radikallerin allil onyum tuzları tarafından oksitlenemez ve polimerizasyon, katılma – parçalanma mekanizması üzerinden devam eder.



Şekil 4.8 Allil onyum tuzu/ benzoin başlatıcı sistemi ile CHO'nin fotopolimerizasyonu, $\lambda_{inc}=370\text{nm}$, $O.D_{370\text{nm}}=0.1$ (benzoin), $O.D_{370\text{nm}}=0$ (allil tuzu)
Benzoin= $2.4 \times 10^{-3}\text{M}$, allil tuzu= $6 \times 10^{-3}\text{M}$

Şekil 4.8' de görüldüğü gibi allil onyum tuzları benzoin ile birlikte CHO polimerleşmesinde kullanıldığında allil onyum tuzu etkinliğinin $\text{ETM} > \text{EAPNO} > \text{EAP}$ şeklinde azaldığı görülmektedir.

ETM ve EAPNO tuzlarının indirgenme potansiyelleri benzoinin parçalanma ürünü olan hidroksibenzil radikallerini katyona yükseltgemeye EAP' ninkinden daha uygundur.



şekil 4.9 Allil onyum tuzu / TMDPO başlatıcı sistemi ile CHO'in fotokimyasal polimerizasyonu, $\lambda_{inc}=380nm$, $O.D_{380nm}=0.95$ (TMDPO), $O.D_{380nm}=0$ (allil tuzu)
TMDPO= $1.7 \times 10^{-3}M$, allil tuzu= $5 \times 10^{-3}M$, CHO= $9.88M$

Şekil 4.9' da allil onyum tuzları ile birlikte TMDPO kullanıldığında ETM ve EAPNO tuzuna ait zaman- dönüşüm grafikleri görülmektedir. EAP bu koşullarda 80 dakika içinde %20' yi geçmeyen dönüşümlerde polimerleşmeyi başlatmaktadır. ETM ve EAPNO tuzları redoks potansiyellerinin uygunluğundan dolayı CHO polimerizasyonunda daha etkin olduğu görülmektedir.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada allil sülfonyum, allil piridinyum ve allil oksi piridinyum tuzlarının katyonik polimerizasyondaki etkinlikleri kıyaslanmıştır. Bu amaçla CHO' in ısısal polimerizasyonu , allil onyum tuzları yanında AIBN veya PAT radikal kaynağı varlığında gerçekleştirilmiştir. Isı etkisiyle oluşan serbest radikallerin yapılarına bağlı olarak iki mekanizma önerilmiştir. Oksidasyona uğramayan radikaller söz konusu olduğunda başlatıcı parçacıklar katılma-parçalanma mekanizmasıyla üretilmektedir.

Allil onyum tuzları CHO' in fotokimyasal polimerizasyonunda da kullanılmıştır. CHO' in allil onyum tuzlarıyla doğrudan foto polimerizasyonunun yanı sıra bu tuzlar CHO' in fotopolimerizasyonunda benzoin veya TMDPO radikal kaynağı varlığında yüksek dalga boylarında ($\lambda > 300$ nm) aydınlatılarak CHO polimerleştirilmiştir .Bütün sistemlerde allil onyum tuzlarının etkinliğinin ETM >EAPNO>EAP şeklinde değiştiği görülmüştür .Bunun nedeni C—S, C—N ve N—O bağlarının parçalanma enerjileri ve polimerizasyonda başlatıcı tanecik olarak etkiyen radikal katyonların CHO polimerizasyonunda ki bimoleküler hız sabitleri incelenerek açıklanmıştır.

Allil onyum tuzları arasında en etkin olan allil sülfonyum tuzlarının değişik türevleri sentezlenerek ısısal veya fotokimyasal polimerizasyonda kullanımı incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Eastham, A.M.**,1965. Cationic Polym. In Encyc. Of Polym. Sci. and Tech., Interscience Publisher Inc
- [2] **Rempp ,P. and Merrill,E.**,1986.Polymer Synthesis
- [3] **J.Des Cloizeaux,and Jannink, G.**,1989.Polymers in Solution
- [4] **Pepper, D.C.**,1954.Lonic Polimerization, Quart Rewievs,**8**, p 88-121
- [5] **Crivello,J.V.**,1984.Adv. Polym.Sci.,**62**
- [6] **Bal,T.S., Coc,A., Kemp,T.J.and Pinot de Moire,P.**,1980. Polymer,**21**, 423
- [7] **Hamazu,F., Akashi,S., Koizumi,T., Takata,T.and Endo,T.**, 1991. J.Polym.Sci., Part A:Polym.Chem.,**29**,1675
- [8] **Lohse,F.and Zweifel,H.**, 1986.Adv.Polym.Sci., **78**,61
- [9] **Zhu,Q.Qand Schnabel,W.**,in press
- [10] **Smets,G.and Aerts,A.**,1980.J van Erum,Polym.J.,**12**, 539
- [11] **Crivello,J.V.and Lam,J.H.W.**,1976.J.Polym.Sci., Symp.No.**56**,383
- [12] **Crivello,J.V.and Lam,J.H.W.**,1977.Macromolecules,**10**,1307
- [13] **Pappas S.P., Pappas B.C., Gatechair,L.R.and Schnabel,W.**, 1984. J. Polym. Sci. ,Polym. Chem. Ed.,**22**,69
- [14] **Tilley, M. Pappas, B., Pappas,S.P., Yağci,Y., Schnabel,W. and Thomas,J.K.**, 1989. J.Imag. Sci., **33**, 62
- [15] **Dektar, J.L. and Hacker, N.P.**, 1990. J.Org. Chem.,**55**, 639
- [16] **Dektar, J.L. and Hacker, N. P.**, 1991.J Org.Chem., **56**, 1838
- [17] **Hacker, N.P.,Leff,D.V. and Dectar,J.L.** , 1991. J. Org.Chem., **56**,2280
- [18] **Fouassier, J.P.,Burr,D. And Crivello,J.V.**,1994. J.Macromol. Chem.Pure Appl. Chem., **A31**,677
- [19] **Crivello, J.V. and Lam,J.H.W.**, 1978. J.Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **16**,563
- [20] **Hacker,N.P. and Dectar, J.L.**,1989. Polym. Mater. Sci. Eng., **60**, 22
- [21] **Crivello, J.V.**,1983. Org. Coat.,**5**,35

- [22] **Hoghsed, W.J.**, U.S. Pat., **3,418,289** (Prior 24.12.69) to DuPont de Nemours Co.
- [23] **Dectar, J.L. and Hacker, N.P.** 1990. J. Am. Chem. Soc., **112**, 6004
- [24] **Hacker, N.P. and Dectar, J.L.** 1987. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1591
- [25] **Hacker, N.P. and Dectar, J.L.** 1989. Polym. Mater. Sci. Eng., **61**, 76
- [26] **Uno, H., Takata, T. and Endo, T.**, 1991. M. Macromol. Chem., **192**, 655
- [27] **Gupta, S., Thijs, L. And Neckers, D.C.**, 1980. Macromolecules, **13**, 1037
- [28] **Abu-Abdoun, I.I. and Aale-Ali**, 1992. Eur. Polym. J., **28**, 73
- [29] **Neckers, D.C. and Abu- Abdoun, I.I.**, 1984. Macromolecules., **17**, 2468
- [30] **Takuma, K., Takata, T. and Endo, T.**, 1993. Macromolecules, **26**, 862
- [31] **Takuma, K., Takata, T. and Endo, T.**, 1993. J. Photopol. Sci. Techno., **6**, 67
- [32] **Takata, T., Takuma, K. and Endo, T.**, 1993. Macromol. Chem., Rapid Commun., **14**, 203
- [33] **Takuma, K., Takata, T. and Endo, T.**, 1993. J. Photopol. Sci. Techno., **6**, 67
- [34] **Abu-Abdoun, I.I. and Aale-Ali**, 1993. Eur. Polym. J., **29**, 1445
- [35] **Yağcı, Y., Kornowski, A. And Schnabel, W.**, 1992. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **30**, 1987
- [36] **Yağcı, Y., Kornowski, A. Masonne, K., Schnabel, W.**, 1991. Pending Path. Application DE-P, 4103906.8, Feb.
- [37] **Hızal, G. , Yağcı, Y. and Schnabel, W.**, 1994. Polym., **35**, 2428
- [38] **Dectar, J.L. and Hacker, N.P.**, 1988. J. Org. Chem., **53**, 1833
- [39] **Yağcı, Y.**, 1989. J. Rad . Curing, **16**, 9
- [40] **] Yağcı, Y., and Schnabel, W.**, 1992. Macromol. Chem. , Macromol. Symp. , **60**, 133
- [41] **Baumann, H. and Timpe, H.J.**, 1984. Z. Chem., **24**, 18
- [42] **Böttcher, A., Hasebe, K., Hızal, G. And Yağcı, Y., P. Stellberg, W. Schnabel**, 1991. Polymer, **32**, 2289
- [43] **Dossow, D., Yağcı, Y., and Schnabel, W.**, in press: Polymer
- [44] **De Voe, R.J., Sahyun, M.R.V., Schmidt, E., Serpone, N. and Sharma, D.K.** 1988. Can. J. Chem., **66**, 319
- [45] **Nelson, E.W. and Carter, T.P.**, 1994. A.B. Scranton, Macromolecules, **27**, 1013

- [46] **Nelson,E.W. and Carter,T.P.**,1993. A.B. Scharton,J.Polym.,
Prepr.(Am.Chem.Soc.,Div.Polym.Chem.),**34**,779
- [47] **Nelson,E.W. and Carter,T.P.**,A.B.Scranton,J.Polym.sci.PartA:Polym
- [48] **Denizliđil,S. and Yağcı, Y.**,1995. J.McArdle,Polymer,**36**,3093
- [49] **Önen,A., Denizliđil,S. and Yağcı, Y.**,Submitted:J.Polym. Sci.,Part A:Polym.
Chem
- [50] **Reetz,I., Bacak,V. And Yağcı,Y.**,1997. Polymer International ,**43**,2732
- [51] **Tikkawa,A.,Takata,T.,Endo,T.**,1991. Macromol.Chem.,**192**,655
- [52] **Hamazu,F.,Akhashi,S.,Koizumi,T.,Takata,T. and Endo,T.**,1991.
J.Polym.Sci.,Part A:Polym.Chem.,**29**,1845
- [53] **Hamazu,F.,Akhashi,S.,Koizumi,T.,Takata,T. and Endo,T.**,1993.
J.Polym.Sci.,Part A:Polym.Chem.,**31**,1023
- [54] **Takuma,K.and Endo,T.**,1994. J.japan.Soc. Colormat.,**67**,574
- [55] **Uno,H., Takata,T.,Endo,T**,1988. Chem.Lett.,935
- [56] **Uno,H.and Endo,T.**,1988. J.Polym.sci.,Part C: Polym.Lett.,**26**,453
- [57] **Nakano,S. and Endo,T.**,1995. J. Polym.Sci.,Part A:Polym.Chem.,**33**,505
- [58] **Lee,S.-B., Takata,T. and Endo,T**,1989. Chem.Lett.,1861
- [59] **Takuma,K.,Takata,T. and Endo,T.**,1993. Macromolecules,**26**,862
- [60] **Takuma,K.,Takata,T. and Endo,T.**,1993. J.Photopol.Sci.Technol.,**6**,67
- [61] **Yağcı,Y.,Aydođan,A.J. ve Tunca,Ü.**,1982. Chem.Act.Turc.,**10**,127
- [62] **Yağcı,Y.,Schnabel,W. and Ledwith,A.**,1987. Eur.Polym.J.,**23**,737
- [63] **Bengough,W.J. and Melville,H.V.**,1955. Proc. Roy.Soc.London,**A230**,429
- [64] **Colebourne,N., Collinson,E., Currie,P.J. and Dainton,F.S.**,1963. Trans
Faraday Soc.,**59**,1357

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Malatya' da doğdu. 1996 yılında Marmara Üniversitesi, Kimya Öğretmenliği (İng.) bölümünden mezun oldu. 1996 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya bölümüne yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi.

