İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTOAKTİF REÇİNE SENTEZİ VE KOPOLİMERLEŞMEDE KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Selin ERGUN

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMAYGERLİK

ŞUBAT 2005

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOTOAKTİF REÇİNE SENTEZİ VE KOPOLİMERLEŞMEDE KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Selin ERGUN
(509021217)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Aralık 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Ocak 2005

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ayşen ÖNEN
Doç. Dr. Nilgün KIZILCAN

Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Ahmet AKAR (İTÜ)
Prof. Dr. İ. Ersin SERHATLİ (İTÜ)
Doç. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)

ŞUBAT 2005

ÖNSÖZ

Öncellikle bana kimyayı öğreten ve sevdiren Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Ana Bilim Dalına ve desteklerini herzaman hissettiğim bana emeği geçen hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasındaki rehberliklerinden ve desteklerinden dolayı danışman hocalarım Prof. Dr. Ayşen Önen ve Doç. Dr. Nilgün Kızılcan'a teşekkür ederim.

Sıksık sorularımla ve problemlerimle gittiğim ve herseferinde beni destekleyen POLMAG laboratuvarı öğrencilerine teşekkür ederim.

Son olarak bana maddi ve manevi olarak destek olan aileme ve her sorunumda yanımda olan arkadaşlarıma müteşekkirim.

Aralık 2004 Selin Ergun

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vı**
ŞEKİL LİSTESİ **vıı**
ÖZET **vıı**
SUMMARY **xı**

1. GİRİŞ **1**

2. TEORİK BÖLÜM **3**
2.1. Ketonik Reçineler 3
2.1.1. Karbonil grubu 3
2.1.1.1. Karbonil Bileşiklerinin Nükleofilik Katılma Reaksiyonları 4
2.1.2. Aldehit ve Ketonlarda α -Hidrojenin Asitliği 6
2.1.3. Aldol Kondenzasyonları 8
2.1.3.1. Bazik Ortamda Aldol Kondenzasyonu 9
2.1.3.2. Çapraz Aldol Kondenzasyonu 11
2.1.4. Formaldehit Benzoin Reaksiyonları 12
2.1.5. Formaldehit Keton Reaksiyonları 13
2.1.5.1. Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi 14
2.1.5.2. Asetofenon - Formaldehit Reçinesi 15
2.2. Ketonik Reçinelerin Modifikasyonları 16
2.3. Ketonik Reçinelerin İn Situ Modifikasyonları 17
2.4. Fotopolimerizasyon 17
2.4.1.Serbest Radikal Fotopolimerizasyonu 18
2.4.1.1.Serbest Radikal Polimerizasyonu 18
2.4.1.2. Monomerler 20
2.4.1.3. Fotobaşlatıcılar 21
2.4.2. Katyonik Fotopolimerizasyon 23
2.4.2.1. Katyonik Polimerizasyon 24
2.4.2.2. Katyonik Polimerizasyonun Fotobaşlatıcıları 24
2.4.3. Serbest Radikal Oksitlenmesi 29
2.4.4. Makrofotobaşlatıcılar 30
2.5. Blok Kopolimerler 32
2.5.1. Blok Kopolimerleri Hazırlama Metotları 33
2.5.1.1. Dönüşüm Reaksiyonları 33
2.5.1.2.Yükseltgenmiş Katyonik Polimerizasyon 35

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **37**
3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler 37
3.1.1. Başlatıcılar 37
3.1.2. Monomerler 37
3.1.3. Solventler 37
3.2. Kullanılan Aletler ve Teknikler 38
3.2.1. Fotoreaktör 38
3.2.2. FTIR Spektrofotometresi 38
3.2.3. NMR Spektroskopisi 38
3.2.4. Differential Scanning Calorimetry 38
3.2.5. Jel Geçirgenlik Kromotografisi 37
3.2.6. İnce Tabaka Kromotografisi 37
3.3. İn Situ Modifiye Reçinelerin Üretimi 39
3.3.1. Benzoin Modifiye Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi 39
3.3.2. Benzoin Modifiye Asetofenon-Formaldehit Reçinesi 39
3.3.3. Benzoinizobütileter Modifiye Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi 39
3.4. Blok Kopolimerlerin Üretimi 40
3.4.1. Benzoin Modifiye Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesinin Blok Kopolimeri 40
3.4.2. Benzoin Modifiye Asetofenon-Formaldehit Reçinesinin Blok Kopolimeri 40
3.4.3. Benzoinizobütileter Modifiye Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesinin Blok Kopolimeri 40

4. SONUÇLAR VE YORUMLAR **41**
4.1. Keton-Formaldehit Reçineleri 41
4.2.Benzoin ile İn Situ Modifiye Reçineler 41
4.2.1.Benzoin Modifiye CF Reçinesi 41
4.2.2. Benzoin Modifiye AF Reçinesi 44
4.3. Benzoinizobütileter İn Situ Modifiye Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi 48
4.4. Modifiye Ketonik Reçinelerin Siklohekzen Oksit Blok Kopolimerizasyonu 51
4.4.1. Benzoin Modifiye CF Reçinesinin Blok Kopolimerizasyonu 52
4.4.2. Benzoin Modifiye AF Reçinesinin Blok Kopolimerizasyonu 56
4.4.3. Benzoinizobütileter Modifiye CF Reçinesinin Blok Kopolimerizasyonu 60

SONUÇLAR **67**

KAYNAKLAR **68**

ÖZGEÇMİŞ **71**

KISALTMALAR

CF : Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi
AF : Asetofenon-Formaldehit Reçinesi
CHO : Siklohekzen Oksit
B-CF-B : Benzoin Modifiye Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi
B-AF-B : Benzoin Modifiye Asetofenon-Formaldehit Reçinesi
CF-BİBE : Benzoinizobütileter Modifiye Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi
BCFB-b-CHO : Benzoin Modifiye Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesinin Siklohekzen Oksit Blok Kopolimeri
BAFB-b-CHO : Benzoin Modifiye Asetofenon-Formaldehit Reçinesinin Siklohekzen Oksit Blok Kopolimeri
CFBİBE-b-CHO: Benzoinizobütületer Modifiye Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesinin Siklohekzen Oksit Blok Kopolimeri
HPCHO : Homopolisiklohekzen Oksit
$EMP^+PF_6^-$: N-etoksi-2-metil Pridinyum Hekzaflorofosfat
CH_2Cl_2 : Diklormetan
DMF : Dimetil Formamid

TABLO LİSTESİ

		SayfaNo
Tablo 2.1.	Keton-Formaldehit Reçineleri ve Özellikleri.....	14
Tablo 2.2.	Katyonik Fotopolimerizasyon için Kullanılan Onyum Tuzları	25
Tablo 2.3.	Onyum Tuzlarının UV Absorpsiyon Karakteristikleri.....	25
Tablo 2.4.	Yükseltgenmiş Katyonik Polimerizasyon için Başlatıcı Sistemler.....	29
Tablo 2.5.	UV Uygulamaları için Kullanılan Polimerik Fotobaşlatıcılar...	30
Tablo 2.6.	Kullanılan Onyum Tuzlarının İndirgenme Potansiyelleri Ve Uyarılma Enerjileri.....	36
Tablo 4.1.	Sentezlenen Reçinelerin Fiziksel Özellikleri.....	45
Tablo 4.2.	B-CF-B Reçinesinin ve Kopolimerinin Özellikleri.....	56
Tablo 4.3.	B-AF-B Reçinesinin ve Kopolimerinin Özellikleri.....	60
Tablo 4.4.	CFBİBE Reçinesinin ve Kopolimerinin Özellikleri.....	63
Tablo 4.5.	Polimerlerin Fiziksel Özellikleri.....	64

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	Karbonil Grubunun Polarizasyonu.....	4
Şekil 2.2	Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesinin Oluşumu.....	13
Şekil 2.3	Direk Dönüşüm Mekanizması.....	33
Şekil 4.1	B-CF-B Reçinesinin FTIR Spektrumu.....	43
Şekil 4.2	B-CF-B Reçinesinin ^{1}HNMR Spektrumu.....	43
Şekil 4.3	B-AF-B Reçinesinin FTIR Spektrumu.....	47
Şekil 4.4	B-AF-B Reçinesinin ^{1}HNMR Spektrumu.....	47
Şekil 4.5	CFBİBE Reçinesinin FTIR Spektrumu.....	50
Şekil 4.6	CFBİBE Reçinesinin ^{1}HNMR Spektrumu.....	51
Şekil 4.7	BCFB-b-CHO Kopolimerinin FTIR Spektrumu.....	55
Şekil 4.8	BCFB-b-CHO Kopolimerinin ^{1}HNMR Spektrumu.....	55
Şekil 4.9	BCFB-b-CHO Kopolimerinin UV Spektrumu.....	56
Şekil 4.10	BAFB-b-CHO Kopolimerinin FTIR Spektrumu.....	59
Şekil 4.11	BAFB-b-CHO Kopolimerinin ^{1}HNMR Spektrumu.....	59
Şekil 4.12	CFBİBE-b-CHO Kopolimerinin FTIR Spektrumu.....	62
Şekil 4.13	CFBİBE-b-CHO Kopolimerinin ^{1}HNMR Spektrumu.....	62

ÖZET

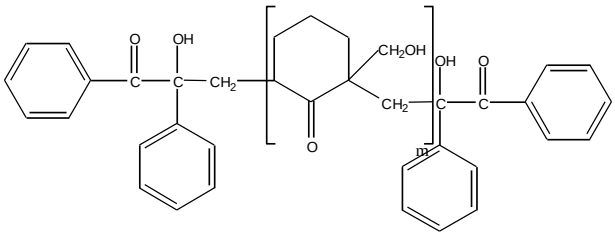
Blok kopolimerler nadir ve alışılmadık özelliklerinden dolayı cezbedicidir. Bu polimerleri sentezlemek için birçok metot uzun süreden beri bilinmektedir. Ancak, bu metotlar bazı kesin monomerlerle sınırlıydı ve başka mekanizmalarla polimerize edilen monomerleri içermiyordu. Bu nedenle monomerlerin çeşitli kombinasyonlarını izin veren genel bir metot teklif edilmiştir.

Eğer özetlersek:

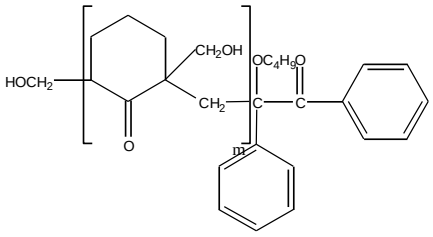
- bir mekanizma ile hazırlanmış sondan fonksiyonel A polimeri ayrılır
- ardından farklı bir mekanizma ile blok kopolimerleri oluşturmak üzere ikinci monomerin polimerizasyonunu başlatmak üzere hazırlanmış olan bu sondan fonksiyonel A polimeri kullanılır.

Son zamanlarda; fonksiyonel azobaşlatıcıların polimerizasyonun dönüşüm ajanı olarak blok kopolimerin hazırlanması için kullanıldığı ve benzoin ve türevlerinin serbest radikal polimerizasyonunu başlatma yeteneğinden dolayı yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir.

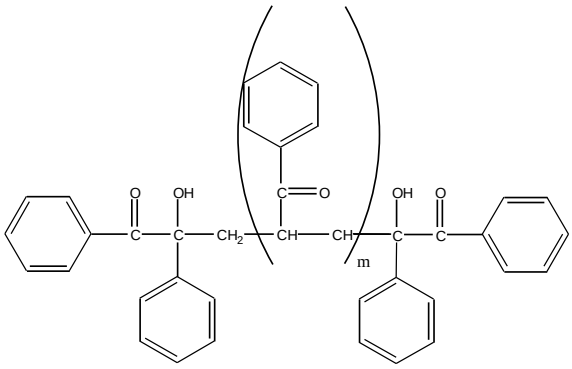
Bu çalışmada fotoaktif siklohekzanon-benzoin-formaldehit ve asetofenon-benzoin-formaldehit ve siklohekzanon-benzoinizobütileter-formaldehit reçineleri ketonik reçinelerin in situ modifikasyonu yöntemi ile hazırlanmışlardır. Benzoin modifiye reçinelerin başlatıcı etkinliği benzoinden daha fazladır. Çünkü polimerik bir fotobaşlatıcıdır. Polimerik fotobaşlatıcı sistemlerin kullanılmasının nedeni monomerik benzerlerinden daha fazla avantaja, daha büyük reaktivite gibi, özelliklere sahip olmasıdır.



Benzoin modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesi

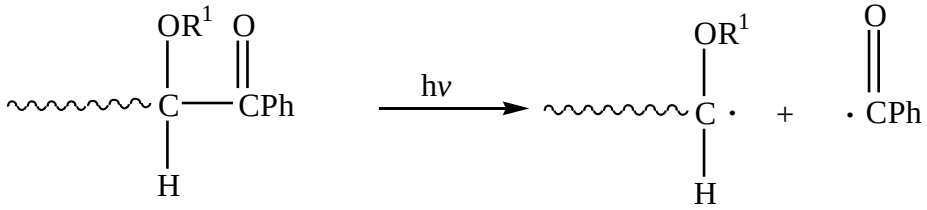


Benzoinizobutileter modifiye siklohekzanon- formaldehit reçinesi



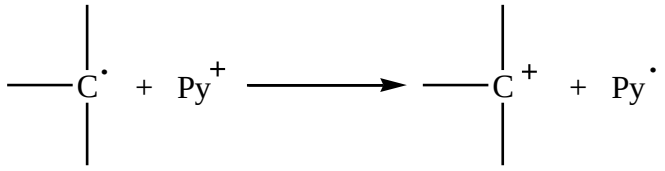
Benzoin modifiye asetofenon-formaldehit reçinesi

UV ışıması ile elde edilen makromoleküler radikaller blok kopolimerin oluşumunu sağlar.

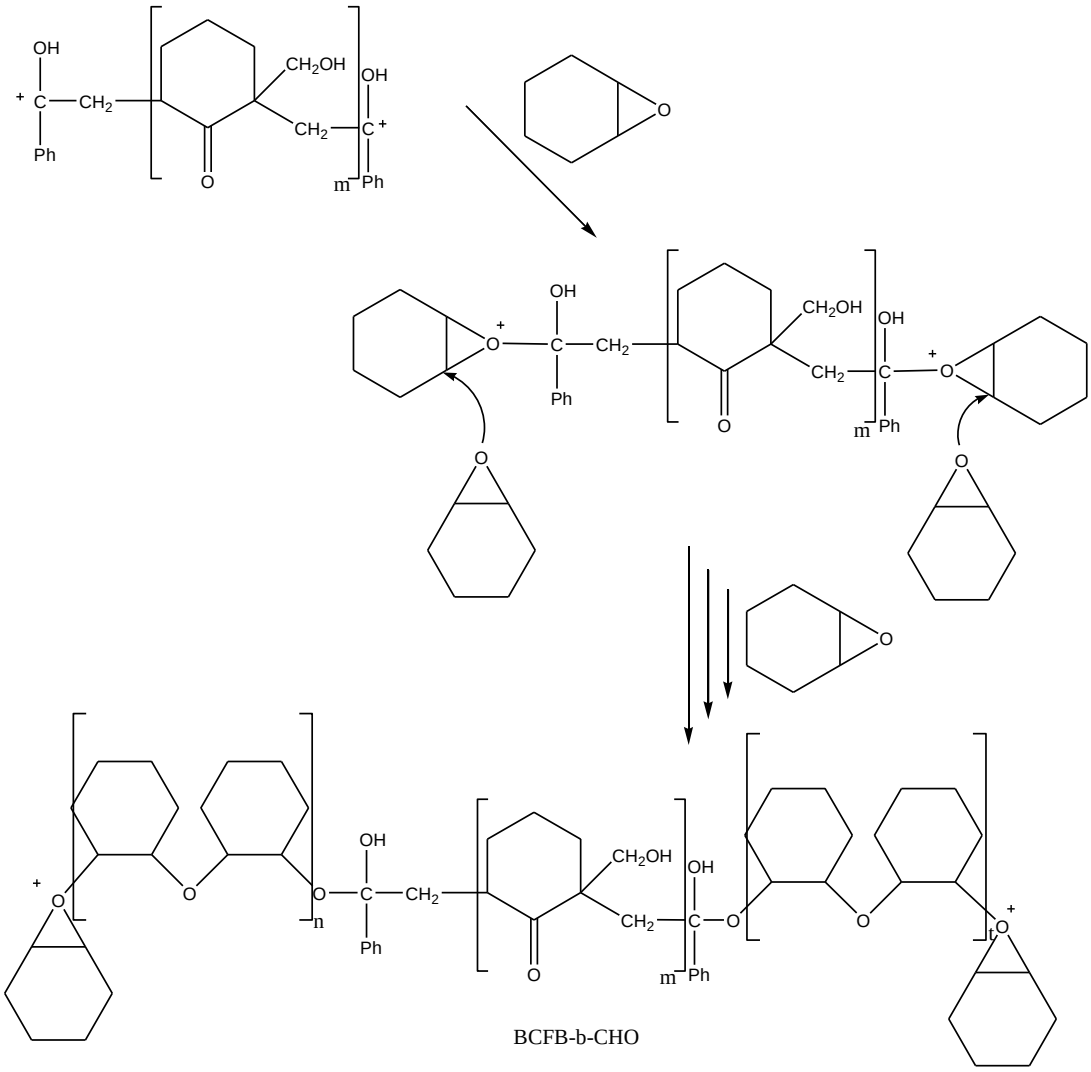


R^1=H,alkil,sübstitue alkil

İkinci adımda, reaksiyon polimerik radikalleri piridinyum ve onium tuzları gibi oksidasyon ajanlarının yardımı ile katyonik başlatıcılara döndürmek üzere ilerler. Piridinyum tuzlarının uygun monomerlerin katyonik ve radikal polimerizasyonlarında dolaylı ve doğrudan fotobaşlatıcılar olarak kullanıldığı bilinmektedir. Dönüşüm reaksiyonları için; benzoin ve zincir üniteli makrofotobaşlatıcılar piridnyum tuzu varlığında katyonik başlatıcılara dönüşerek siklohekzen oksitin (CHO) yükseltgenmiş katyonik polimerizasyonunu başlatır.



Sonuçta; benzoin bağlı ketonik reçineler makrofotobaşlatıcı olaral kullanılmış ve piridinyum tuzlarının yardımı ile siklohekzen oksidin blok kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Benzoin sonlu polimerler serbest radikal kaynağı olarak kullanılmıştır. Katyonik olarak polimerleştirilen siklohekzenoksitin ketonik reçine ile blok kopolimeri sentezlenmiştir.



Elde edilen polimerlerin FTIR, ^{1}HNMR, GPC sonuçları ile yapıları aydınlatılmıştır.

SUMMARY

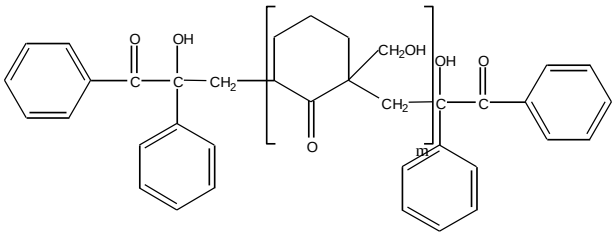
Block copolymers have attracted an interest because of their unique and novel properties. Various methods to synthesize these polymers have been known for along time. However, these methods are limited to certain types of monomers and exclude other monomers that polymerize by other mechanisms. So that a general method which allows multiple combinations of monomers is proposed.

If we summarize this method:

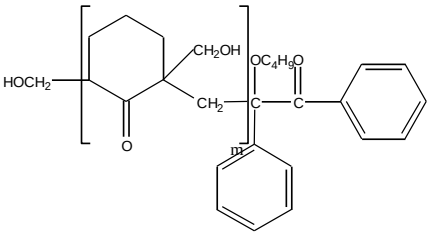
- polymer A, prepared by one mechanism, is terminally functionalized, isolated
- subsequently used to initiate the polymerization of a second monomer, by a different mechanism, to form block copolymers.

Recently, it is described that the preparation of block copolymers using functional azo initiators as polymerization transformation agents and benzoin and its derivatives are extensively used because of their ability to initiate free radical polymerization.

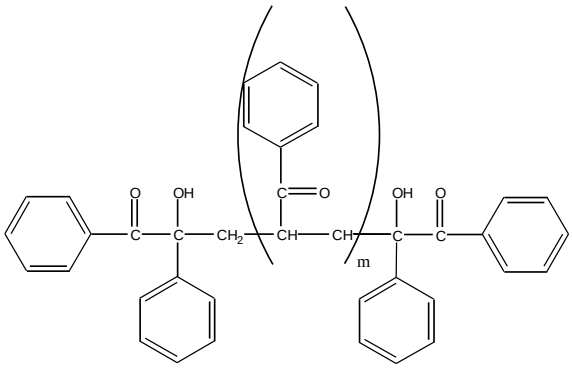
In this work, photo reactive cyclohexanone-formaldehyde, acetophenone-formaldehyde resin-bound benzoin, cyclohexanone-formaldehyde resin-bound benzoinisobuthylether resins were prepared by in situ modification of ketonic resins. Initiating efficiencies of ketonic resin-bound benzoin was much higher than benzoin. The general method, as said before, lets us to use these ketonic resins as polymer A. Polymer A is terminally functionalized polymeric photoinitiators. A reason for applying polymeric photoinitiator systems is that they offer advantages over the monomeric counterparts, such as greater reactivity.



Benzoin modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesi

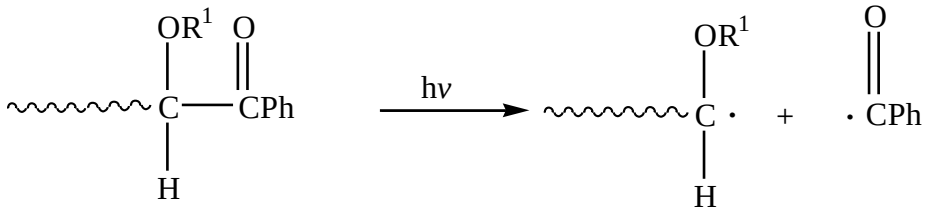


Benzoinizobutileter modifiye siklohekzanon- formaldehit reçinesi



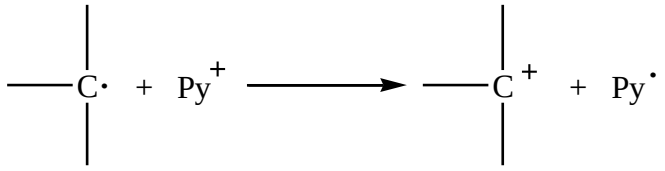
Benzoin modifiye asetofenon-formaldehit reçinesi

The terminal macromolecular radicals which are generated by UV radiation may lead to the formation of a block copolymer.

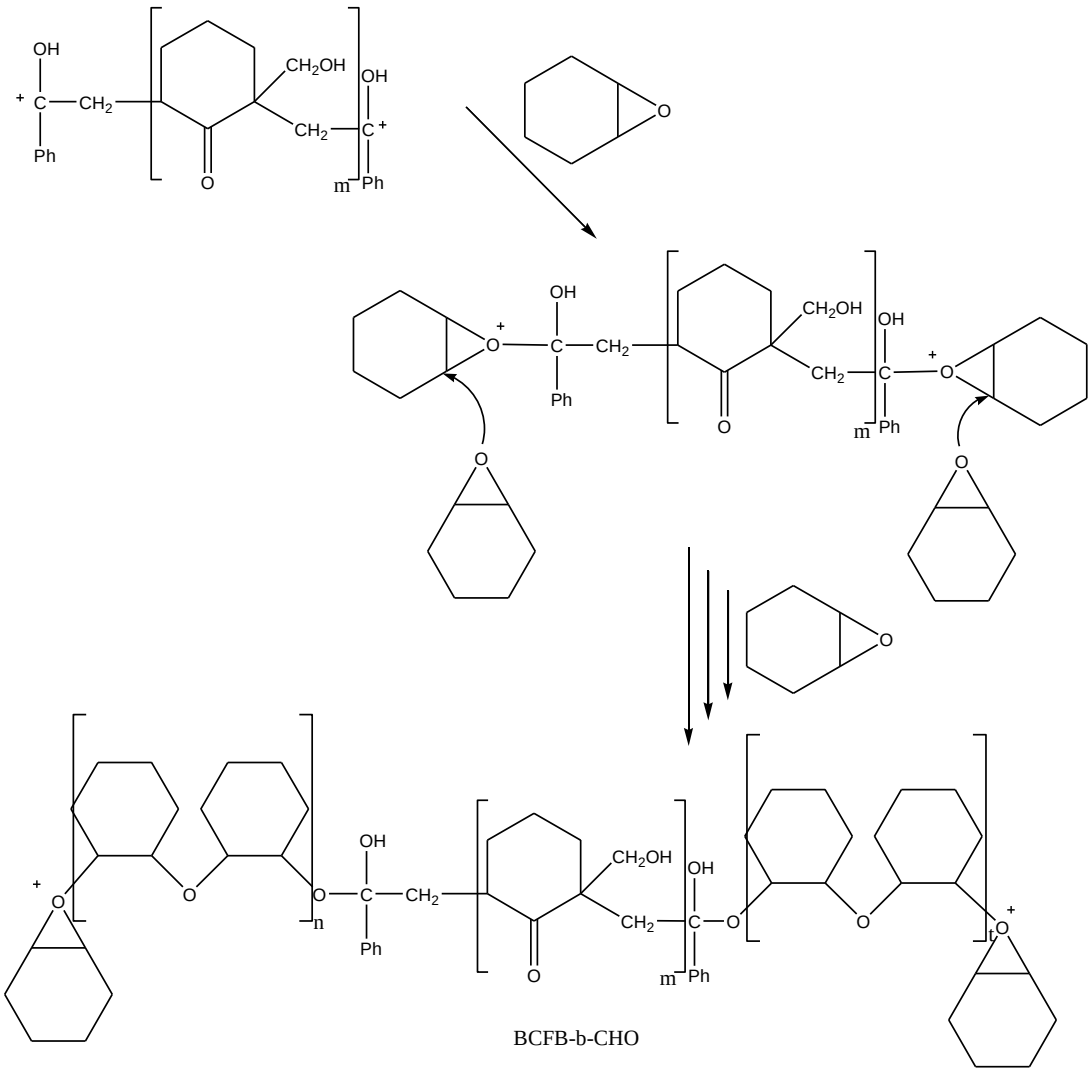


R^1=H,alkyl,substituted alkyl

In second step, the reaction was carried out in order to convert the polymeric radicals into initiating cations with the aid of oxidizing agents such as iodonium and pyridinium salts. These way block copolymers of monomers which do not polymerize with the same mechanism were prepared. For transformation reactions, macrophotoinitiators with benzoin and chain units were used to induce free radical promoted cationic polymerization of cyclohexene oxide (CHO) in the presence of an onium salt. During the past few years it has been shown that certain pyridinium salts can act directly or indirectly as photoinitiators effective for the cationic and radical polymerization of appropriate monomers.



Shortly; ketonic resin-bound benzoin resins were prepared as common procedure and subsequently resins were used block copolymerization of cyclohexene oxide with the aid of pyridinium salts. Benzoin terminated resins were used as a free radical source. Irradiation of these polymers with pyridinium salts in the presence of cyclohexene oxide as a cationically polymerizable monomer makes it possible to synthesize block copolymers of monomers of different chemical nature.



BCFB-b-CHO

FTIR, ^{1}HNMR and GPC analyses of obtained copolymers indicated; that in the presence of pyridinium salts, benzoin terminated ketonic resins can form the block copolymer of CHO which can be polymerized cationically.

1. GİRİŞ

Modern dünya düzeninde önemli bir role sahip olan polimerler son yıllarda gelişmekte olan bilim teknoloji ile daha büyük önem kazanmaktadır. İstenilen fiziksel özelliklere, görevlere ve yapıya sahip polimerlerin sentezi ise polimer kimyacılarını en çok meşgul eden konulardır. Ancak, giyimden nanoteknolojiye kadar hemen hemen her alanda kullanılıyor olmasına rağmen polimerlerin endüstriyel alandaki sentez yöntemleri sınırlıdır.

Polimerizasyon prosesi temel olarak monomerin tekrarlayan reaksiyonlarla polimer zincirlerine dönüşümüdür. Ve bu tekrar eden reaksiyonun seçimi kullanılan monomerin cinsine ve istenilen polimerin yapısına bağlıdır. Kullanılan reaksiyon kendi güçlüklerini de yanında getirir. Çünkü polimerizasyon işlemi yüksek saflıkta monomerler ve çözücüler, özel koşullar, etkin başlatıcılar gerektirmektedir. Bu gereklilikler polimer sentez reaksiyonlarını büyük ölçüde sınırlamaktadır.

Son yıllarda dönüşüm reaksiyonları özellikle blok kopolimerlerin sentezinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle farklı mekanizmalara göre polimerleşen monomerlerin aynı polimer yapısı içerisinde yer alması sağlanmaktadır.

Homopolimerler birbiri içinde çok iyi karışmadığından direnci düşük malzemelerin elde edilmesine neden olabilirler. Blok ve graft kopolimerler de ise bloklar birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmış olduklarından faz ayrımı göstermezler. Bu nedenle blok kopolimerler, aynı molekül ağırlıklı homopolimerlerinin karışımlarına göre daha iyi fiziksel özellik gösterirler. Bu yüzden malzeme seçiminde homopolimer karışımları yerine blok kopolimerler daha çok tercih edilmektedir. Aynı tür segmentlerin birleştirilmesi ile elde edilen kopolimerlerde ise blok uzunluklarının değiştirilmesi ile farklı (ısı, mekanik, optik ve yüzey vs.) özellikte blok kopolimerler sentezlenebilir.

İki veya daha çok monomerin birarada polimerleşmesi ile elde edilen blok kopolimerlerin sentezi için farklı metotlar bilinmektedir. Molekül ağırlığı büyük olan iki homopolimerin yerdeğiştirme reaksiyonları, polimerik serbest radikal başlatıcı ile kopolimerleştirme tekniği, canlı polimerizasyon tekniği, zincir sonlarında fonksiyonlu grupları olan prepolimerler üzerinden yürüyen basamaklı büyüme reaksiyonları (aşamalı metot), bu amaçla yaygın olarak kullanılan tekniklerdendir. Makrobaşlatıcılar kullanılarak blok kopolimerleştirme tekniği ise birkaç aşamada

yürüyen ancak ara basamakların denetlenmesine ve ara ürün karakterizasyonuna olanak sağlayan bir yöntemdir.

Polimerizasyon sırasında makrobaşlatıcı kullanımının ayrıca polimerizasyon işlemini kolaylaştırmak gibi bir avantajı da vardır. Çünkü düşük molekül ağırlıklı başlatıcılara göre makrobaşlatıcıların iyi uyumluluk, göçme olaylarının az olması ve istenmeyen kokulara neden olan düşük ağırlıklı polimer analoglarına göre daha az uçucu olma gibi avantajları vardır.

Bu çalışmada önce ketonik reçine benzoin ve benzoinizobütileter ile in situ modifiye edilerek bir makrofotobaşlatıcı sentezlenmiş sonra serbest radikal fotopolimerizasyonunun katyonik fotopolimerizasyona dönüşüm reaksiyonu ile ketonik reçine ve siklohekzen oksitin blok kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Ketonik Reçineler

α-hidrojeni içeren metiletilketon, siklohekzanon, asetofenon gibi ketonlar, formaldehitle aldol kondenzasyonu için gerekli şartlardan daha kuvvetli koşullarda reaksiyona girerlerse, ketonik reçineleri oluştururlar [1]. Ketonik reçineler, termoplastik reçinelerdir.

Ketonik reçineler, 1920'lerin başından beri ticari olarak piyasada bulunmaktadır, fakat hiçbir zaman geniş hacimli kullanıma erişmemiştir. Ticari bakımdan ilgi gören reçineler, çoğunlukla, düşük molekül ağırlıklı, kolayca ufalanabilen katı termoplastiklerdir [2].

Termoplastik ketonik reçineler, yüzey kaplama ve matbaa mürekkebi endüstrisinde uygulama alanlarına sahiptir. Tüm bu reçineler, 500-1000 aralığında düşük molekül ağırlıktadırlar. Alifatik hidrokarbonlar dışında, aromatik hidrokarbonlar, ketonlar, esterler ve klorlanmış çözücülerde çözünürler. Hepsi olmasa da, çoğu alkol içinde çözünürler. Film oluşturucuların büyük bir bölümüne hemen uyum gösterirler, bu yüzden çeşitli kauçuklar ve alkid reçineleri gibi yüksek molekül ağırlıklı maddeler için katkı maddeleridir. Yüzey kaplamada, parlaklık ve bağlayıcılığı arttırmak için kullanılır. Ketonik reçineler asit ve baza karşı çok dayanıklıdır [2-4].

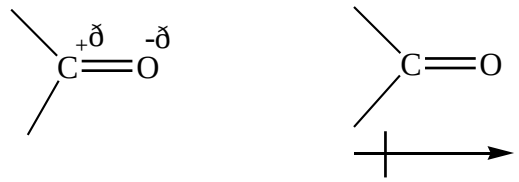
Reçine oluşumunda bütün reaksiyonlar keton-keton, keton-formaldehit ve keton-aldehit kondenzasyon reaksiyonlarıdır.

Ketonik reçinelerin oluşumundaki en önemli özellik ketonun α-hidrojeni içermesidir. Bu konuyla ilgili reaksiyonları daha geniş olarak ortaya koymak için ketonların özelliğini kısaca inceleyelim.

2.1.1. Karbonil Grubu

Karbonil grubu içeren aldehit ve ketonlar, bu gruptaki karbon ve oksijen çift bağının özelliğinden dolayı çeşitli fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar verirler. Karbonil karbonu 3 ayrı atoma σ (sigma) bağları ile bağlanmıştır. Bağlar sp^2 orbitallerini kullandığı için, bağlar birbirinden 120^o uzaklıkta, bir düzlem içinde bulunurlar. Karbonun diğer p orbitali ise oksijenin p orbitali ile girişimde bulunarak bir π bağı oluşturur.

Karbonil çift bağının elektronları karbon ve oksijen gibi oldukça farklı elektronegativiteye sahip atomları bir arada tutar. Bu yüzden bağ elektronları eşit olarak paylaşılmaz, oynak π orbitali elektronları daha çok elektronegatif olan oksijen atomu tarafından kuvvetle çekilir. Sonuçta karbonil karbonu kısmi pozitif, oksijen ise kısmi negatif yüke sahiptir. Karbonil grubu polar bir gruptur ve daimi bir dipol momente sahiptir.



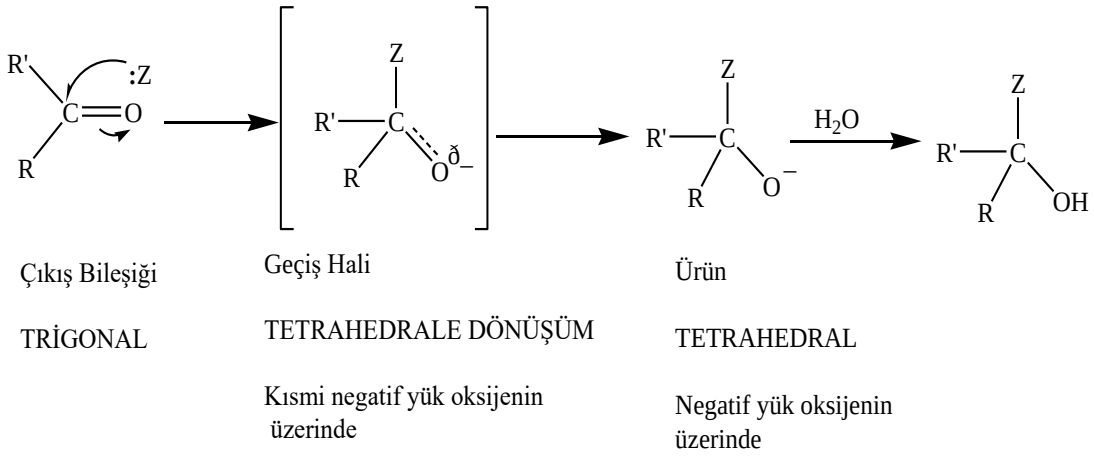
Şekil 2.1. Karbonil grubunun polarizasyonu

Bu polarizasyon nedeniyle karbonil karbonu nükleofil reaktiflerin saldırıları için uygun bir yer oluştururlar.

2.1.1.1. Karbonil Bileşiklerinin Nükleofilik Katılma Reaksiyonları

Karbonil grubu bir karbon-oksijen çift bağı içerir. Oynak π elektronları oksijene doğru kuvvetle çekilmesinden dolayı, karbonil karbonu elektronca fakir, karbonil oksijeni elektronca zengindir. Karbonil grubu düzlemsel bir yapıya sahip olduğu için, karbonil düzlemininin üstünden ve altından, düzleme dikey olacak şekilde gelebilecek nükleofilik saldırılara karşı oldukça korunmasızdır. Bu savunmasız, polarize olmuş grup oldukça reaktiftir.

NÜKLEOFİLİK KATILMA



Çıkış Bileşiği

TRİGONAL

Geçiş Hali

TETRAHEDRALE DÖNÜŞÜM

Kısmi negatif yük oksijenin üzerinde

Ürün

TETRAHEDRAL

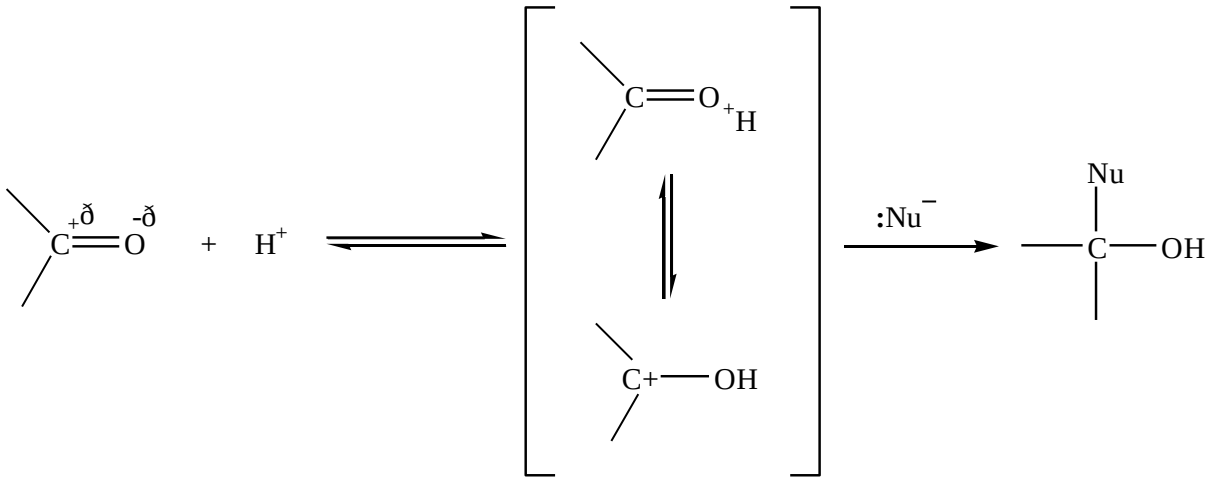
Negatif yük oksijenin üzerinde

Nükleofilik katılma reaksiyonlarında, elektronca fakir (elektrofilik) karbonil karbonunda bir bağ oluşumu en önemli basamaktır. Karbonil grubu, elektronca zengin nükleofilik bileşiklerin, yani bazların saldırılarına karşı çok duyarlıdır.

Nükleofilik katılma aldehit ve ketonların tipik reaksiyonudur.

Karbonil grubunun nükleofillere karşı reaktivitesinin gerçek nedeni oksijenin elektronları ele geçirme eğilimi ve negatif yükü taşıyabilme yeteneğidir.

Karbonil grubunda kısmi negatif bir atomda bulunduğuna göre molekülü elektrofil de etkileyebilmelidir.

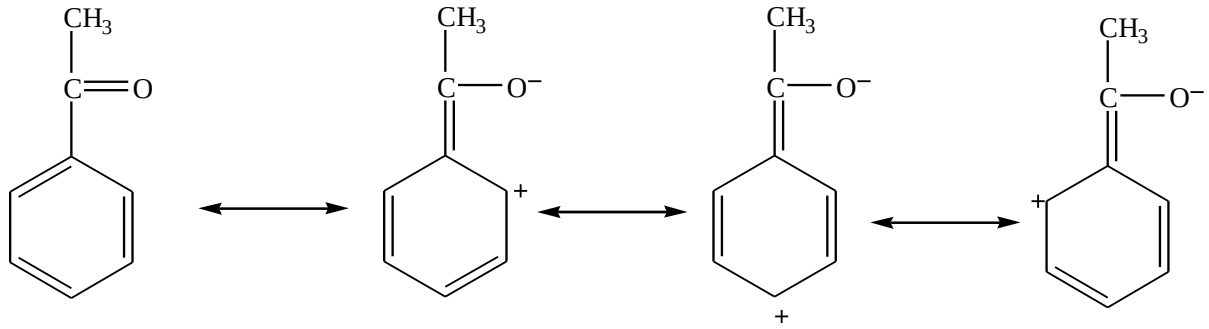


Asidik koşullarda oksijen atomunun protonlanmasıyla karbon atomu daha elektropozitif olur, böylece nükleofil saldırılar daha da hızlandırılır. Bu nedenle aldehit ve ketonlara nükleofilik katılma reaksiyonlarında asidler (Lewis asitleri), katalizör olarak kullanılır [5]. Ortamın asitliği arttıkça, asit protonu nükleofille birleşmeye ve karbonil karbonuna bağlanacak nükleofilin derişiminin azalmasına neden olur. Dolayısıyla nükleofil, protona göre daha zayıf bir elektrofil olan karbonil karbonu ile nükleofilik katılma reaksiyonu vermez.

Bu duruma göre karbonil grubuna katılma ancak belli bir pH aralığında en yüksek hıza erişmekte, düşük ya da yüksek pH'larda katılma hızı birden düşmektedir. Karbonil karbonuna katılma hızı pH = 4-5 civarında en fazladır

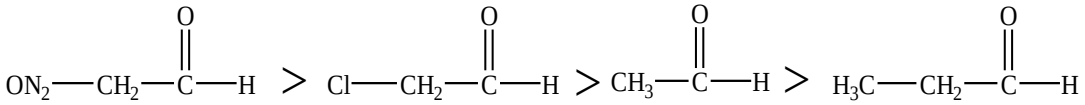
Karbonil gruplarının verdikleri katılma reaksiyonlarının hızı karbon atomunun pozitifliği ile doğru orantılıdır. Karbonil grubuna bağlı grupların elektron sağlama niteliği arttıkça katılma reaksiyonunun hızı artar. Karbonil karbonunun pozitifliği ile katılma hızı arasındaki ilişkiyi şöyle belirtebiliriz: Formaldehit > Aldehit > Keton > Ester

Karbonil grubuna aromatik halkanın bağlanması, grubun katılma reaksiyonuna karşı etkinliğini azaltır. Çünkü, her ne denli aromatik halka karbonil karbonundan induktif etki ile elektron çekerek karbon atomunun pozitifliğini arttırsada rezonansal elektron sağlayarak, bu atomun elektron gereksinimini azalttığı gibi, çift bağ özeliğini de azaltır [1,6].



Aromatik halka –OH, -NH_2, -R gibi elektron sağlayıcı gruplar taşıyorsa, karbonil grubunun katılma reaksiyonuna yatkınlığı daha da azalır. Buna karşılık, halka –NO_2 gibi elektron çekici bir grup taşıyorsa aromatik halkanın karbonil grubu üzerindeki etkisi azalır.

Alifatik grupların taşıdığı elektron verici ya da elektron çekici grupların karbonil grubunun etkinliği üzerinde belirgin bir etkisi vardır. Karbonil bileşiğinin özellikle α-karbonu üzerindeki gruplar etkisini daha çok duyurur. Eğer bu gruplar –NO_2, -X gibi elektron çekici gruplarsa karbonun pozitifliği ve dolayısıyla reaksiyon hızı artar. Elektron verici gruplar ise katılma hızının azalmasına neden olur.



Aromatik karbonil bileşiklerinin katılma reaksiyonlarına karşı daha az etkin olmalarının bir nedeni de hacimli aromatik halkanın, katılacak grubun karbonil karbonunun yaklaşmasını önlemesi, yani sterik etkisidir. Sterik etki yalnızca aromatik halkaya özgü değildir. Alifatik gruplarda sterik etkiye sahiptirler. Karbonil karbonuna bağlı gruplar ne denli hacimli ise karbonil grubunun katılma yatkınlığı o denli azdır.

Elektronik ve sterik faktörlerin birleşimi aldehitlerin genellikle ketonlardan daha hızlı nükleofilik katılma reaksiyonuna girmesinin sebebidir. Aldehitler yapılarında bir hidrojen atomu bulundururken, ketonlar ikinci alkil veya aril grubunu yapılarında içerirler. Ketonun ikinci alkil veya aril grubu, aldehitin hidrojeninden daha büyüktür ve geçiş halinde bir araya gelmeye karşı kuvvetle direnirler.

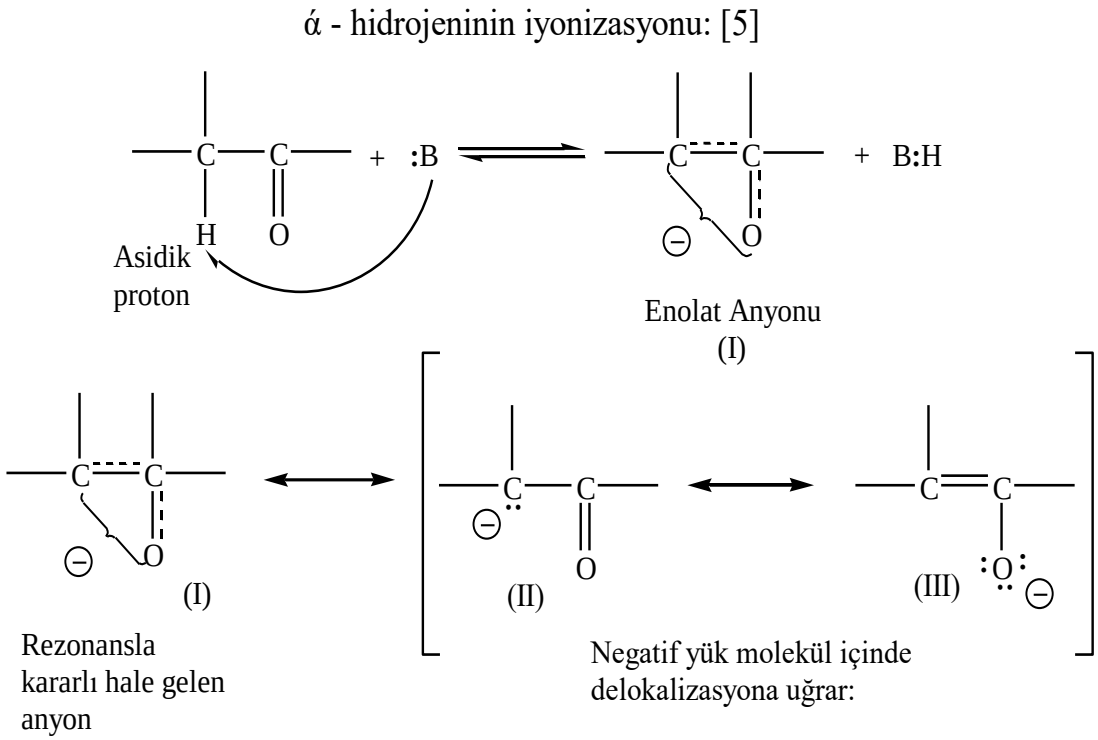
2. 1. 2. Aldehit ve Ketonlarda α-Hidrojenin Asitliği

Aldehit ve keton reaksiyonları, karbonil grubunun iki önemli özelliğine dayanır. Bunlar;

(i) Karbonil grubunun, "nükleofilik katılma reaksiyonları" için aktif bir merkez oluşturmasıdır.

(ii) Karbonil grubunun, elektron çeken bir grup olması nedeniyle, α-karbonları üzerindeki hidrojenleri asidik kılmasıdır.

Karbonil bileşiklerinin pK_a değerleri yaklaşık 20 civarındadır. Karbonil bileşikleri, alkanlardan (pK_a~50), alkenlerden (pK_a~44), alkinlerden (pK_a~25) daha asidik, fenollerden (pK_a~10), alkollerden (pK_a~15-20) daha az asidiktirler [10].



(II) ve (III) yapılarının rezonans hibriti karbanyon (I)'i verir [5].

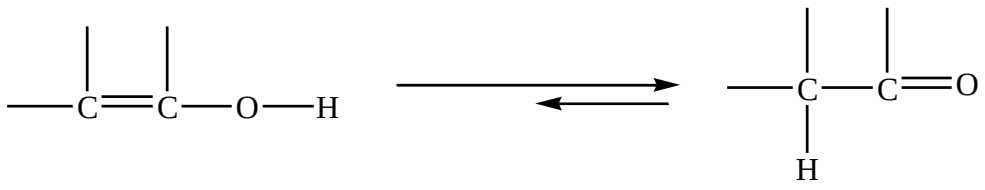
Karbonil bileşiklerinin α-hidrojeninin diğer organik bileşiklere (alkanlar, alkenler, alkinler v. s) oranla daha çok asidik olmasi iki nedendendir.

(i) Karbonil grubunun elektron çekici bir grup olmasıdır. Çünkü asitlik, elektron çekici gruplara (veya atomlara) göre artış gösterir.

(ii) Karbonil bileşiginin α-hidrojeni ayrıldıktan sonra oluşan konjuge bazın (enolat anyonunun) rezonans kararlılığı kazanmasıdır. Çünkü anyon ne kadar kararlı ise, protonun asitliği o kadar yüksektir [3, 8].

Keto-Enol Tautomerisi

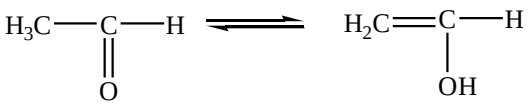
α-hidrojene sahip aldehitler ve ketonlar keto-enol tautomerisi gosterirler. Hızlı bir denge içinde, birbirinin yapı izomerine dönüşebilen bileşiklere TAUTOMER denir. Keto-enol tautomerisi, molekül içindeki hidrojen atomunun farklı yere bağlanması ile ortaya çıkar.



Enol yapısı Keto yapısı

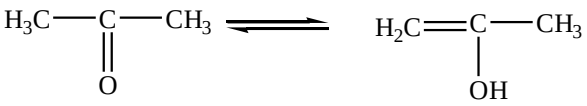
Keto-enol tautomerisinde denge, daha çok keto yapısına doğrudur. Bu, karbon-oksijen π - bağının, karbon-karbon π - bağından daha kuvvetli olması yüzündendir. çok az miktarda asit ve bazın katalitik etkisiyle, keto ile enol yapıları arasındaki denge kolayca sağlanır [8].

Asetaldehit



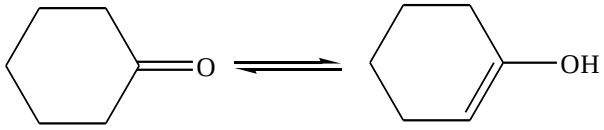
%100 çok az

Aseton



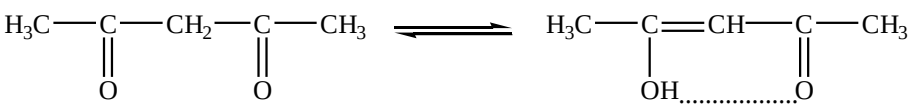
%99'dan fazla az

Siklohekzanon



%98.8 %1.2

ß-diketon

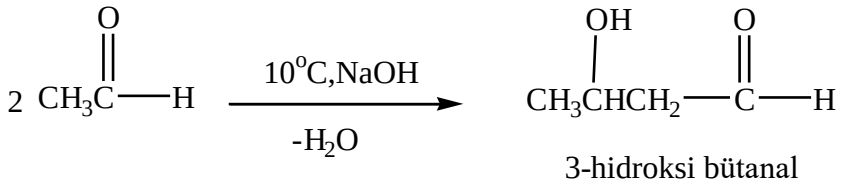


%24 %76

Molekül içinde, diğer elektronik etkilerle enol yapısı oranı artabilir (β-diketonlarda olduğu gibi) [1, 3].

2. 1. 3. Aldol Kondenzasyonları

α-hidrojeni içeren bir karbonil bileşiği (aldehit veya keton), asitli veya bazik ortamda aldol kondenzasyonuna girerek, yeni bir C-C bağı içeren aldol (keto-alkol) oluşturur. Örneğin; α-hidrojeni içeren iki asetaldehit molekülü oda sıcaklığında ve seyreltik alkali ortamda, aldol kondenzasyonu ile 3-hidroksi bütanal bileşiğini verir [1].



3-hidroksi bütanal
"ALDOL"

Meydana gelen 3-hidroksibutanal bileşiği, hem alkol, hem de aldehit yapısını içerdiği için aldol diye isimlendirilir.

Bir aldehit veya ketonun; -COOR, -CONHR, -CN, $-SO_2CH_3$, $-NO_2$ gibi aktif gruplar taşıyan maddelerle verdiği reaksiyonlara da "aldol tipi" kondenzasyonlar denir [1]. Bu tip reaksiyonlara aldol katılması veya aldol kondenzasyonu denir. Bu tür reaksiyonların sonunda da, ya bir hidroksil bileşiği ya da doymamış bir bileşik elde edilir. Bu yüzden Claisen, Knovenagel, Doebner, Perkin, Stobbe, Reformatsky reaksiyonları da aldol tipi kondenzasyon reaksiyonları olarak tanımlanabilir [1, 9].

Aldol kondenzasyonu oldukça önemli bir reaksiyondur. Hem yeni karbon karbon bağı oluşumunu sağlar, hem de reaksiyonda meydana gelen ürün, hidroksil ve karbonil gibi iki fonksiyonlu grup taşıdığından, bir dizi başka reaksiyonlar için çıkış maddesi olarak kullanılır. Aldol kondenzasyonunun mekanizması, karbonil karbonunun iki önemli özelligi ile açıklanır.

a) α-hidrojeninin asitliği,

b)Karbonil gruplarının nükleofilik katılmaya eğilimi

Reaksiyonun yürüyüş mekanizması bazik ve asit katalizatöre göre değişir.

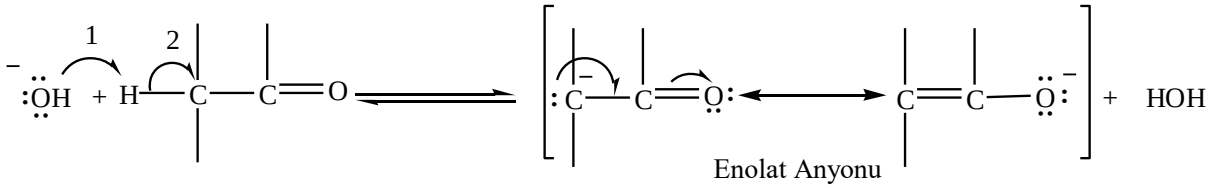
2.1.3.1. Bazik Ortamda Aldol Kondenzasyonu

Katalizatörün cinsi ve konsantrasyonu, aldol kondenzasyonunun verimi açısından çok önemlidir. Bazik katalizatör olarak NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, K_2C0_3, Na_2CO_3 KCN, toprak alkali metallerin alkoksitleri, Grignard bileşikleri ve son yıllarda da bazen iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır [1, 10].

Uygun katalizatörle, uygun katalizatör konsantrasyonu kullanılarak istenilen ürünün cins ve miktarını arttırmak mümkündür. Düşük pH değerlerinde, reaksiyon yavaş olmakta, yüksek pH değerlerinde reçineleşme ve yan ürün oluşumu artmaktadır. Bazik ortamda aldol kondenzasyonu 3 basamakta oluşur.

I. Basamak:

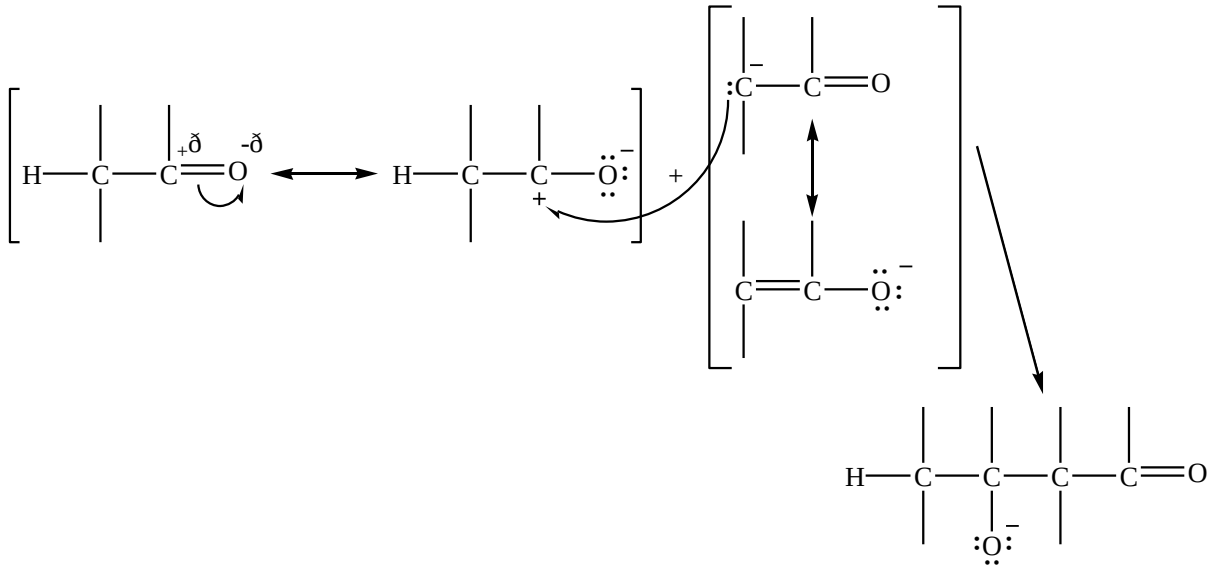
Alkali ortamda bir aldehit molekülünün α–hidrojeni, baz (OH^-) tarafından koparılır ve enolat anyonu meydana gelir .



Enolat Anyonu
Rezonans Kararlı

II. Basamak:

Enolat anyonu, nükleofil gibi (gerçekte bir karbanyon) diğer aldehit molekülünün karbonil karbonuna bağlanır, bir alkoksit anyonu oluşturur.

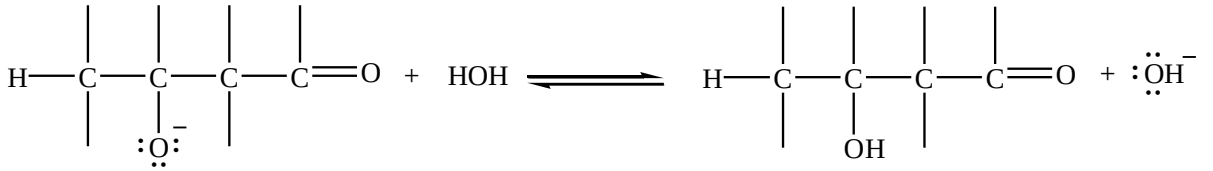


Alkoksit Anyonu

+ OH^-

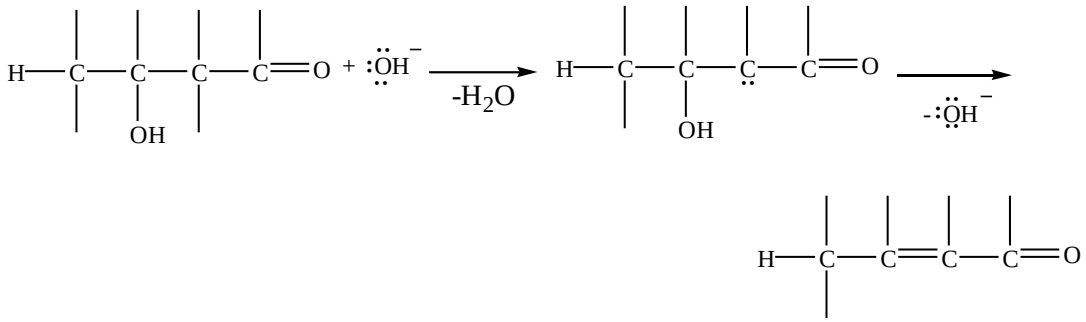
III. Basamak:

Alkoksit anyonu, sudan bir proton koparak aldol şeklini alır.



Kuvvetli Baz ALDOL Zayıf baz

Bu basamak sonuç basamaktır, çünkü alkoksit anyonu, hidroksil anyonundan daha kuvvetli baz karakteri taşır. Bazik ortamda oluşan bu aldol bileşiği kolaylıkla su kaybederek, α,β-doymamış aldehit ya da ketonlara dönüştürülebilirler [1].

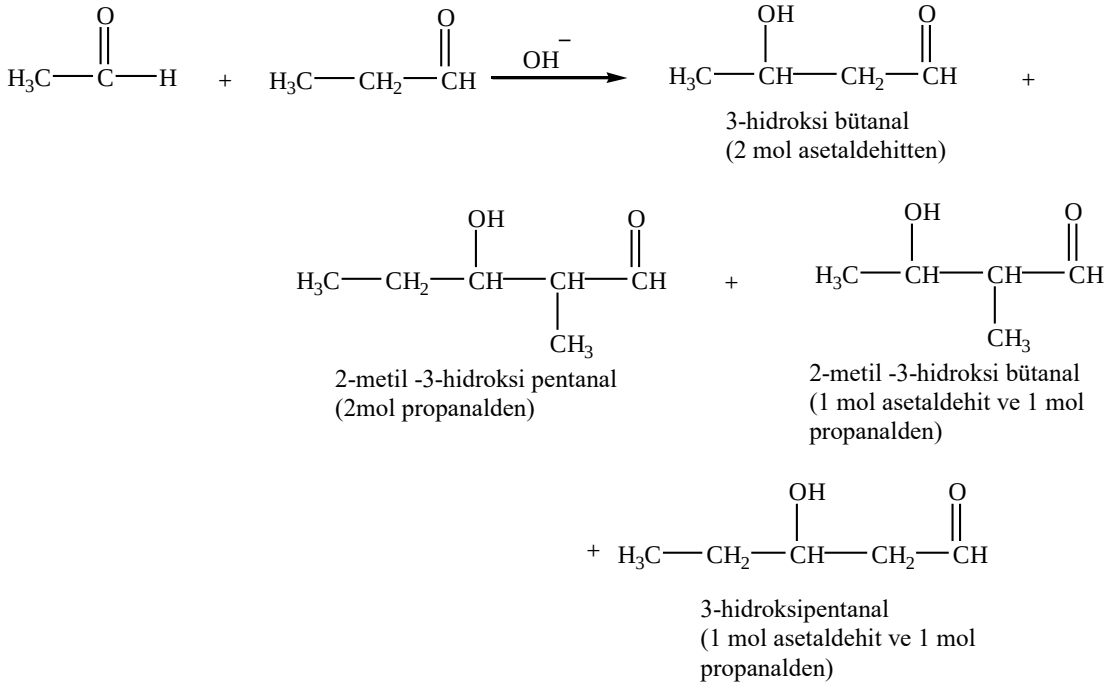


Bu aşamanın gerçekleşmesi aldol'ün yapısına bağlıdır. Bazı aldollerde, reaksiyon şartlarında, su kaybetme aşaması da yürür, ürün olarak doymamış aldehit ele geçer [9].

2.1.3.2. Çapraz Aldol Kondenzasyonu

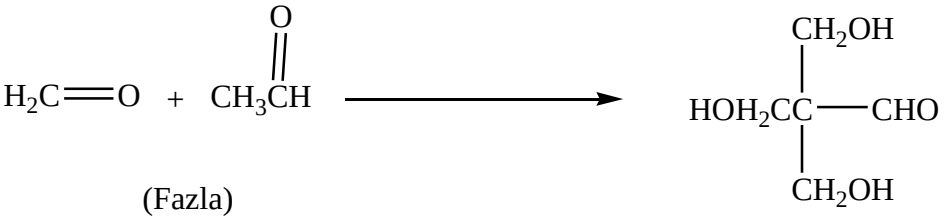
Her birinde α-hidrojeni olan iki farklı karbonil bileşigi, aldol kondenzasyonuna girerse 4 farklı ürün elde edilir.

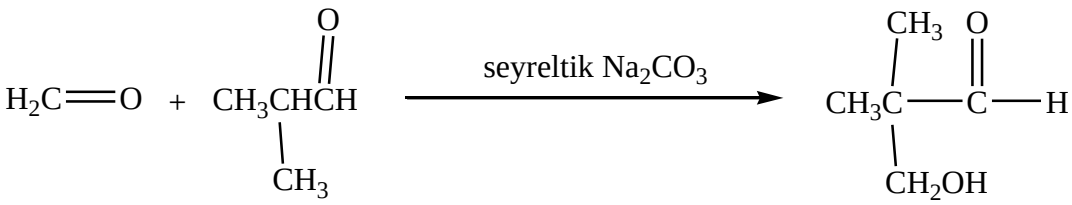
Bunlar her iki karbonilin kendi molekülleri arasında ve karşılıklı olarak yaptıkları aldol kondenzasyonlarıdır. Örneğin; Asetaldehit ile propanal bazik ortamda şu bileşiklerin karışımını verir:



Bu tür kondenzasyonlara "Çapraz Aldol Kondenzasyonu" denir. Lieben, çapraz aldol kondenzasyonu üzerinde bir seri çalışma yaparak, reaksiyonlarda elde edilen ürün karışımlarını belirli bir kurala bağlamaya çalışmıştır. Lieben'e göre, eğer, aldol kondenzasyonuna giren iki karbonil bileşiği α-hidrojeni taşıyorsa, oluşan ürün karışımındaki ana ürün, α-karbonunda en az dallanma olan aldol ürünüdür [11].

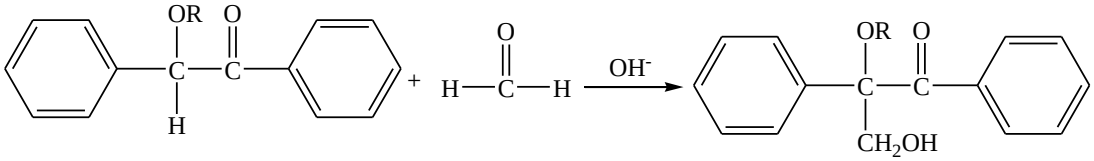
Genellikle, bu ürünlerin karışımı istenmediğinde, tek bir ürün oluşturmak için, bileşiklerden bir tanesi α-hidrojen içermeyecek şekilde seçilir. α-hidrojeni içermeyen bileşik olarak formaldehit, benzaldehit, glioksal alınabilir. Aldehitlerden birinin α-hidrojeni taşımadığı zaman gerçekleştirdiği çapraz aldol kondenzasyonu, Tollens Reaksiyonu olarak bilinir [12]. Bu reaksiyondan yararlanarak ticari önemi olan pentaeritritol üretimi yapılır [1]. İlk kez 1980'de, baz katalizatör kullanılarak aseton veya asetaldehit, furfural ile reaksiyona sokulmuştur. Bu neaksiyon Claisen Schmidt olarak da bilinmektedir [1, 13].





2.1.4. Formaldehit Benzoin Reaksiyonu

Benzoin ve türevleri formaldehit ile aldol kondenzasyonuna girerek metilollerini oluşturur [14].



Benzoinin formaldehit ile verdiği bu zincir dallanma reaksiyonları ile keton-formaldehit reçineleri benzoin ile modifiye edilebilmektedir. Bu modifikasyonla benzoin modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesi ve asetofenon-formaldehit reçinesi ile benzoinizobütileter modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesi ve asetofenon-formaldehit reçinesi sentezlenmiştir [14].

2.1.5. Formaldehit-Keton Reaksiyonları

α-hidrojen atomu içeren ketonlar, formaldehit ile aldol kondenzasyonuna girdiği zaman formaldehit miktarına bağlı olarak değişik reaksiyon şartlarında monometilol, dimetiloller gibi metiloller oluşturabilir.

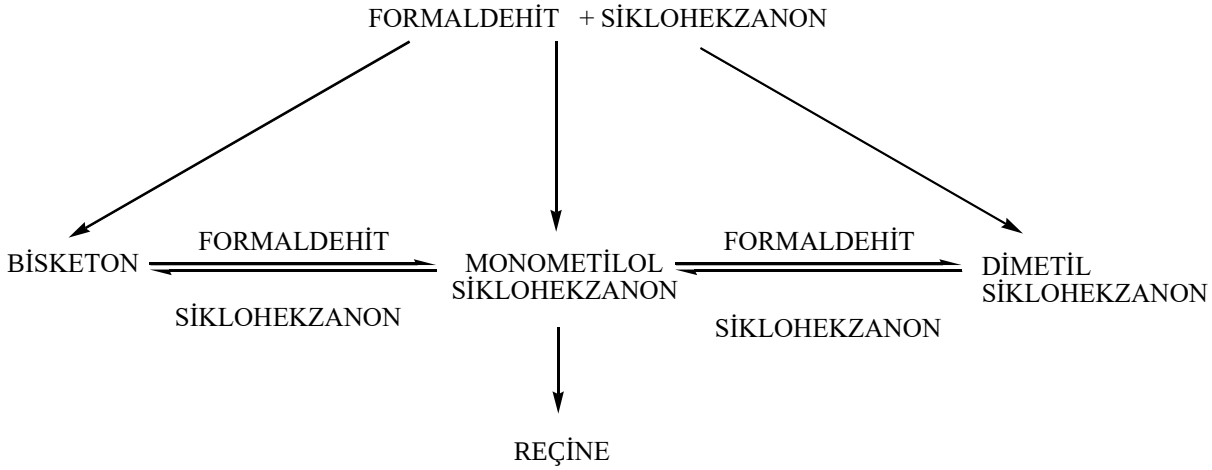
Ketonlar formaldehit ile önce monometilol bileşikleri verirler. Bu monometilol bileşikleri daha sonra, formaldehit/keton mol oranına, ortamın sıcaklığına, katalizörün cinsine ve konsantrasyonuna göre;

a)İkinci bir formaldehit ile yeni aldol kondenzasyonu sonucunda dimetilol bileşiğini;

b)İkinci bir ketonla reaksiyon sonucunda bis-keton türünde ürünler verebilirler.

Formaldehit ortama yavaş yavaş ilave edilirse, aldehitin kendisi ile reaksiyona girmesi en az düzeye inmektedir. Oluşan metiloller arasında reaksiyon devam ederek reçine oluşumuda söz konusu olabilir [1, 15].

Keton olarak siklohekzanon kullanılan bir çalışmada, siklohekzanon formaldehit ile bazik ortamda metilol ve türevlerini vermiştir. Siklohekzanon/formaldehit mol oranına, sıcaklığa, ortamın pH'ına bağlı olarak; monometilol, dimetilol, bis-keton bileşiği ve reçine elde edilmiştir [9]. Siklohekzanon/formaldehit reaksiyonunda pH>13,5 ise düşük molekül ağırlıklı reçine elde edilir [16].

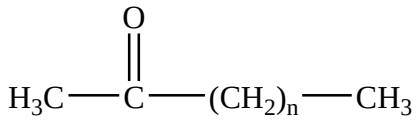


Şekil 2.2. Siklohekzanon-formaldehit reçinesinin oluşumu

Formaldehit/keton mol oranı, ortamın sıcaklığı, katalizatörün cinsi ve konsantrasyonuna göre metilol bileşikleri veya reçine elde edilir. Ayrıca aldol kondenzasyonu reaksiyonu yanında Cannizzaro reaksiyonu, halkalaşma reaksiyonları ve asetal oluşumu gibi yan reaksiyonlar ortaya çıkabilir [1, 9].

Ketonik reçinelerin oluşumu için, çoğunlukla aldehit olarak formaldehit kullanılır ve küçük molekül ağırlıklı α-hidrojeni içeren ketonlar tercih edilir. Aromatik halkaya sahip, daha yüksek aldehitler, yüksek ketonlarla güç reçineleşir. Asetaldehit,

propiyonaldehit, butiraldehit ve benzaldehit gibi mono-aldehitler daha az tercih edilirler. [17]



n: 1-6 arasında değişebilir. [18]

Küçük moleküllü ketonların, formaldehit ile kondenzasyonunda, reçineleşme iki basamakta gerçekleşir [1].

- Birinci basamakta, suda çözünen katılma ürünleri elde edilir. En iyi sonuç, pH: 9-10'da iken sağlanır. Baz olarak NaOH kullanıldığında, kolayca çözünmeyen karışık yapılı ve çoğunlukla renkli ürünler meydana gelir. Formaldehit ile yapılan tüm kondenzasyonlarda, alkali çözeltinin pH değeri sürekli kontrol edilmelidir. Çünkü yan reaksiyon olan Cannizzaro reaksiyonuyla, formaldehit sürekli alkali kaybeder.

- İkinci basamak, çoğu kez zayıf alkali ortamda, birinci basamakta elde edilen katılma ürünlerinin sıcakta kondenzasyonudur [4].

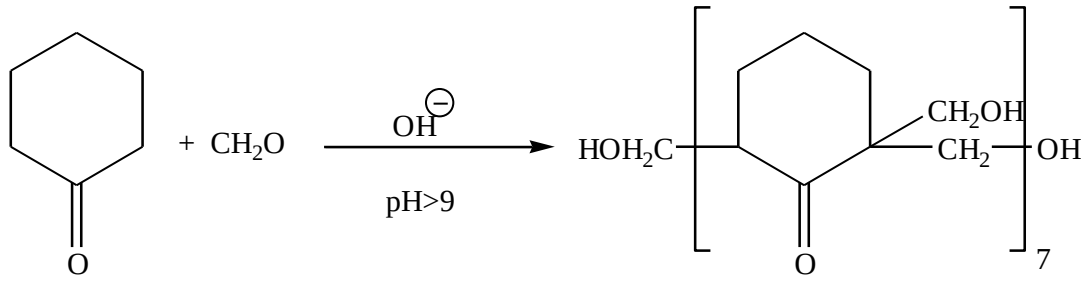
Tablo 2.1 Keton-Formaldehit reçineleri ve özellikleri

Keton	Reçine Özellikleri
Aseton	Sıvı
Etilmetil keton	Katı
Metil izobütil keton	Yumuşak katı
Dietil keton	Sıvı
Etil bütil keton	Reçine vermez
Siklohekzanon	Katı
Asetofenon	Katı

Bu tür reçinelerde, daima zincir uçlarında ve zincir üzerinde % 1-2 oranında hidroksil grupları bulunur [3].

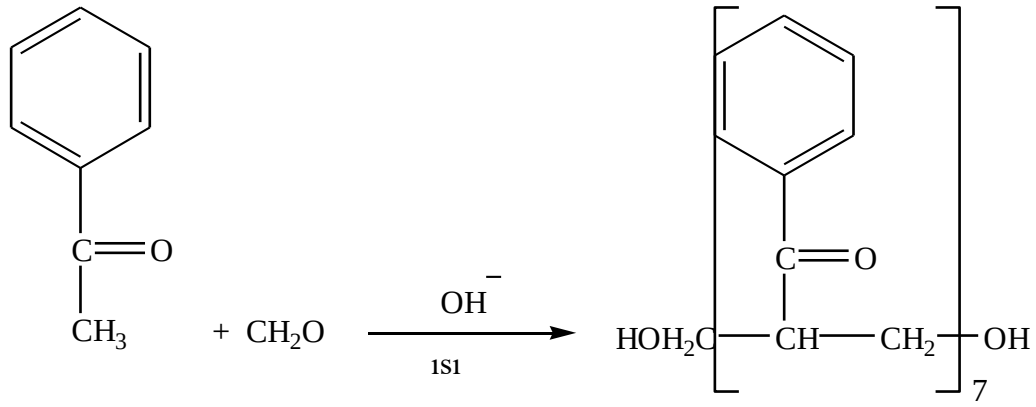
2.1.5.1. Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi

Siklohekzanon ve formaldehitin, katalizatörlü sulu çözeltideki kondenzasyonu, siklohekzanon-formaldehit reçinesini meydana getirir [2].



Siklohekzanon gibi, halka yapılı alifatik ketonlardan formaldehit ile ışık haslıklı lak reçineleri elde edilir. Siklohekzanon-formaldehit reçinesi ise yapıştırıcı olarak kullanım alanına da sahiptir. Siklohekzanon-formaldehit reçinesi, termoplastik reçinedir [4].

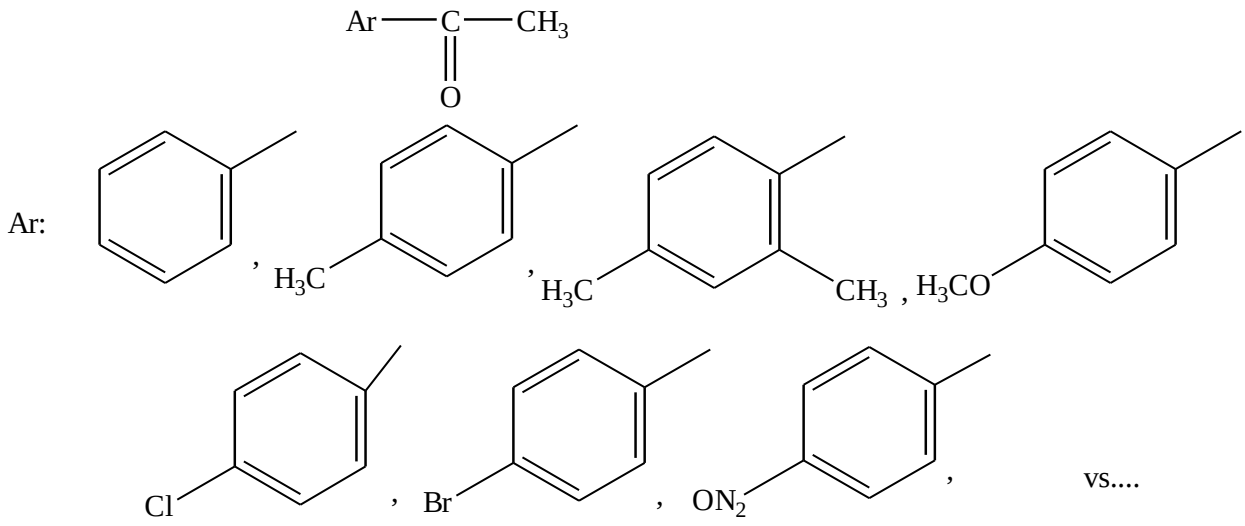
2.1.5.2. Asetofenon - Formaldehit Reçinesi



Yüksek moleküllü ketonlarla, özellikle bir metilen veya metil grubu taşıyan asetofenon gibi ketonlardan ışık haslığına sahip lak reçineleri elde edilebilir.

Asetofenon-formaldehit reçinesi, piyasada sentetik resin AP olarak bilinmektedir. Sentetik resin SK ise modifiye asetofenon-formaldehit reçinesidir. Bu tür reçinelerde, daima zincir uçlarında ve zincir üzerinde % 1-2 oranında hidroksil grupları bulunur.

Genelde molekül ağırlıkları pek yüksek değildir. Ayrıca asetofenonun türevleriyle formaldehitin 1:1,5; keton:formaldehit mol oranında 0,5 N KOH kullanılarak 60^{o}C'de düşük molekül ağırlıklı kondenzasyon reçineleri elde edilmiştir. Kullanılan bileşikler şunlardır:



Aromatik halkaya metil grupları bağlandığında yumuşama noktalarının ve molekül ağırlıklarının düştüğü belirlenmiştir [1].

2.2. Ketonik Reçinelerin Modifikasyonları

Polimerlerin reaksiyonları iki şekilde gerçekleştirilebilir:

a)<u>Polimer zincirinin verdiği reaksiyonlar</u>:

Polimer zincirinin bölünüp yeniden düzenlenmesine yol açan bazı ara değişim reaksiyonlarıyla gerçekleşen ve zincirin yapısını değiştiren reaksiyonlardır. Hidrojenleme, polimerleşme, transesterleşme, hidroliz ve çeşitli modifikasyonlar uygulanmaktadır.

b)**<u>Polimer zinciri üzerinde ve zincirin sonunda bulunan fonksiyonlu grupların verdikleri reaksiyonlar:</u>**

Bu tür reaksiyonlarda ana polimer zincirinin yapısı bozulmadan üzerinde veya zincir ucunda fonksiyonlu grupların verdiği reaksiyonlarla zincir büyümesi ve yeni fonksiyonlu grupların ana yapıya girmesini sağlayan reaksiyonlardır. Bu işlem için, esterleşme, amidleşme, üretan oluşması, aromatik sübstitüsyon reaksiyonları gibi çok değişik kimyasal reaksiyonlardan yararlanabilirler. Uç gruplar ve yan gruplar bilinen bütün organik fonksiyonel gruplar olabilir (-COOH, -COOR, -OH, -$CH{=}CH_2$, -N=C=O, -C-NH_2, -NH_2, -Cl, -C_6H_5 gibi). Uç grupların reaksiyonları, blok kopolimer yapmak, molekül ağırlığını arttırmak, polimerin fiziksel özelliğini değiştirmek gibi amaçlar için kullanılmaktadır [1].

Görüldüğü gibi, polimerler basit organik bileşiklere benzer reaksiyonlar verirler. Reaksiyon sonunda oluşan yeni fonksiyonel gruptan bir veya birden fazla aşamada istenilen fonksiyonel gruplar oluşturulabilir.

Polimerlerle, basit organik bileşiklerin verdiği reaksiyonlar arasındaki fark; basit organik bileşikler damıtma, kristallendirme, süzme gibi fiziksel yöntemlerle ayrılabilir ve yeniden işlemler uygulanarak saflaştırılabilir. Polimerlerde dönüşümün %100 gerçekleşmesi zordur. Ürün, yan ürün ve dönüşmeyen grup polimere bağlı kalabilir. Polimerin reaksiyonları çoğu kez daha yavaştır ve reaksiyonun ilerleyişi sırasında çözünürlük sorunu ortaya çıkabilir. Bazende polimer degradasyona uğrayarak, DP_n'de düşme olabilir [19].

Bu tür organik reaksiyonlardan yararlanılarak ketonik reçineler modifiye edilebilirler.

2.3. Ketonik Reçinelerin İn Situ Modifikasyonları:

Ketonik reçine üretiminde, esas bileşikler keton ve formaldehittir. Ortama formaldehit ile reaksiyon veren bileşikler katılırsa bu bileşik de formaldehit ile kondenzasyona girerek metilol türü bileşikler oluşturabilir ve reaksiyon ortamında başlangıçta keton metilolleri ile karışım halinde bulunur [1].

Reaksiyonun ileri aşamalarında bu metilollerin birbirleriyle kondenzasyona girerek kopolimer meydana getirebilir. Formaldehit ile reaksiyona giren bileşik olarak bisfenol A'yı örnek alırsak; reçineleşmenin başlangıcında oluşacak metiloller, hem siklohekzanon metilolü hem de bisfenol A'nın metilolüdür. Kondenzasyon sonunda meydana gelen reçine yapısında hem keton hem bisfenol A molekülleri bulunur. Siklohekzanon-formaldehit ve asetofenon-formaldehit reçineleri fenol [20, 21], p-cumylphenol [20, 22], p-krezol [20, 23], bisfenoller [24], aldehitlerle [24] ve benzoin [14] ile in sitü modifiye edilmiştir. İn situ modifiye asetofenon-formaldehit reçinesi ve in situ modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesi içerdikleri hidroksil, fenolik hidroksil ve karbonil grupları ile modifiye edilmişlerdir [20].

Keton dışındaki formaldehit ile reaksiyona giren bileşiklerin miktarı ketona kıyasla %10-20 civarında alındığı için oluşan kopolimer, ketonik reçineden farklı olması dolayısıyla ve reçinelerin molekül ağırlıkları 1000 gibi düşük değerlerde olması nedeniyle kopolimer olarak tarif edilmemiştir. Bunu yerine reçineleşme sırasında yapı değişikliği gerçekleştirildiği için in situ modifiye ketonik reçine olarak tanımlanmıştır.

2.4. Fotopolimerizasyon

Polimerizasyon, enerji kaynağı olarak elektromagnetik dalga kullanılarak başlatıldığında bu polimerizasyon fotopolimerizasyon olarak isimlendirilir. Bu işlemde sistem ışığı absorplamakta ve yeni kimyasal bağların oluşumu için bu enerjiyi kullanmaktadır. Bu polimerizasyonda en önemli ön şart absorpsiyondur.

Eğer fotonun enerjisi fotoduyarlı bileşik, ki bu ya başlatıcı ya da monomerin kendisidir, tarafından absorbe edilirse bu fotoduyarlı bileşik homolitik veya heterolitik bağ kırılmasına uğrayarak polimerizasyonun başlatılmasını sağlar [25].

UV işlemi genellikle çok hızlı bir prosesstir ve oda sıcaklığında uygulanabilir. Eğer polimerizasyon karışımı güneş ışığı absorplarsa ve aktif parça oluşumu hızlı ise, fotokürleşme başka bir ışın kaynağı kullanılmadan uygulanabilir. Bu özellikler fotopolimerizasyonu ekoloji dostu ve ekonomik bir teknoloji yapar. Ve daha ileri araştırmalar için yüksek bir potansiyel yaratır.

2.4.1. Serbest Radikal Fotopolimerizasyonu

Fotopolimerizasyonda başlatıcı parça ve büyüyen zincirin sonu radikal olduğu zaman bu polimerizasyon radikal fotopolimerizasyonudur. Bu polimerizasyon tipik bir serbest radikal polimerizasyonudur. Ancak başlatıcının veya monomerin homolitik bölünmesi için foton enerjisine başvurulur.

2.4.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

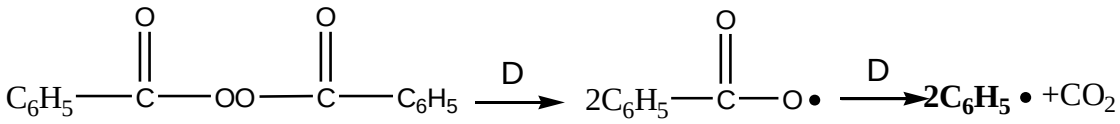
Ticari uygulamalarda serbest radikal polimerizasyonları büyük öneme sahiptir. Birçok alanda kullanılır. Diğer polimerizasyon metotlarına göre, safsızlıkları ortaya çıkarma ve birçok monomeri polimerize edebilme avantajına sahiptir. Bu polimerizasyon radikallerle başlatılır ve makroradikallerle ilerler. Tipik bir serbest radikal polimerizasyonu dört temel adımdan oluşur.

1. başlama,
2. ilerleme,
3. zincir transferi
4. sonlanma [26, 27]

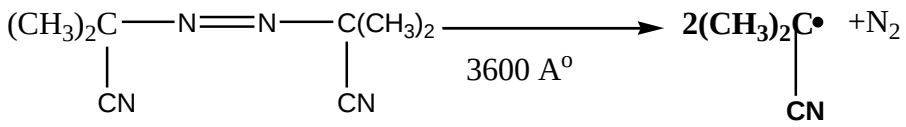
Başlama'da ilk adım başlatıcı molekülün ilk radikallere R· bölünmesidir. Bu başlatıcının homolitik bölünmesi elektrokimyasal, termal veya fotokimyasal yolla gerçekleşebilir.

Sık kullanılan 3 tip radikal veren tepkime vardır;

1. Isı ile parçalanarak radikal verenler



2. Fotoliz ile radikal verenler



3. Redoks ile radikal verenler

Gerçek başlama serbest radikal monomerle reaksiyona girdiğinde gerçekleşir. *İlerleme* ve zincir büyümesi monomer moleküllerinin radikal parçacığa (hızlı) katılması ile oluşur. Bu adımda reaksiyon birçok kez tekrarlanır.

Başlama

$IH \longrightarrow 2\ R^*$

$R^* + M \longrightarrow M_1^{\bullet}$ (büyüyen zincir)

İlerleme

$M_1^{\bullet} + M \longrightarrow M_2^{\bullet}$

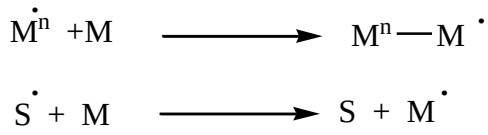
$M_n^{\bullet} + M \longrightarrow M_{n+1}^{\bullet}$

Monomer veya Solvente Zincir Transferi

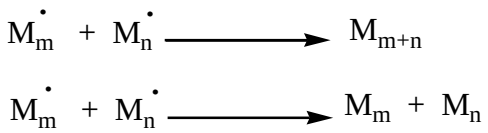
$M_n^{\bullet} + M^n \longrightarrow M_n + M^{\dot{n}}$

$M_n^{\bullet} + S \longrightarrow M_n + S^{\bullet}$

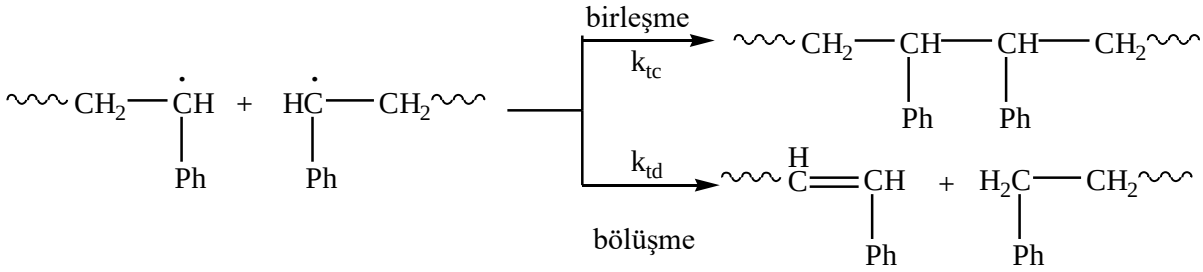
Transfer Radikalleri ile Yeniden Başlama



Sonlanma



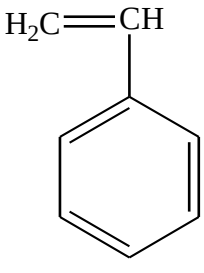
Sonlanma polimer zincirlerinin büyümesi ilerletici radikallerin yok olmasıdır. Normalde, büyüyen radikalleri yok eden geciktirici kısımların yokluğunda, zincir sonlanması radikallerin bimoleküler etkileşimi ile meydana gelir. Bu prosessler; radikal birleşmesi ve bölüşmesinden oluşan basit alkil radikallerine benzer olarak yürür.



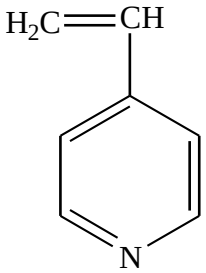
Disproportinasyon ile biri doymuş diğeri terminal çift bağı içeren olmak üzere iki polimer oluşur. Birçok monomer her iki çeşit sonlanmayı da gösterir.

2.4.1.2. Monomerler:

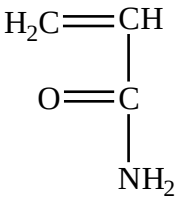
Vinil ve dien monomerlerin çoğu serbest radikal polimerizasyonuna uğrayabilir.



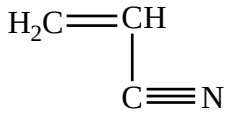
Stiren



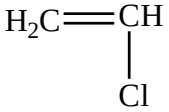
4-vinil pridin



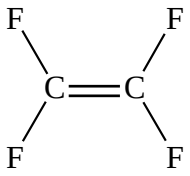
Akrilamid



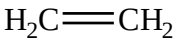
Akrilonitril



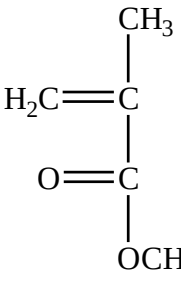
Vinilklorid



Tetrafloro etilen



Etilen



Metil metakrilat

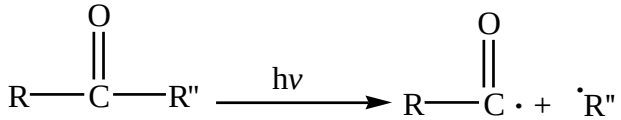
2.4.1.3. Fotobaşlatıcılar

Reaktif vinil monomerlerinin polimerizasyonu yeterli yüksek aktiviteye sahip serbest radikallerle başlatılır [28]. Fotobaşlatıcılar ya moleküllerdir ya da ışıkla etkileşiminden polimerizasyon reaksiyonunu başlatabilecek moleküllerin birleşimidir.

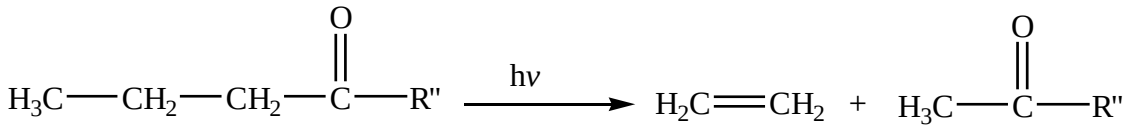
Fotobaşlatıcılar başlatıcı radikalin oluşum prosessine göre iki sınıfa ayrılırlar; bunlardan birisi ışıma ile moleküler içi bağ bölünmesine uğrayarak radikal üreten (PI_1-type) ve diğeri de fotouyarılma ile H-donörlerden Hidrojen koparark radikalleri oluşturandır (PI_2-type) [25].

- **PI_1-type fotobaşlatıcılar,** *Unimoleküler Fotobaşlatıcılar;* Bu maddeler ışık absorpsiyonu ile bağ bölünmesine uğrarlar.

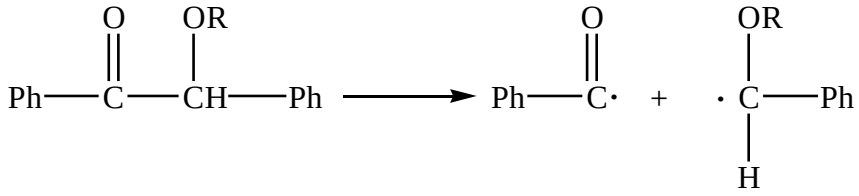
Birçok peroksi başlatıcı fotoliz ile radikal oluşturur bu nedenle benzoil peroksit sıklıkla fotobaşlatıcı olarak kullanılırlar [28, 29, 30]. Peroksi başlatıcılar azo bileşiklerinden (<300 nm) daha kısa dalga boylarına ihtiyaç duyarlar, birçok monomer bu bölgede absorpsiyon yaptığı için bu bir dezavantajdır. Norrish type 1 mekanizmasına göre fotodisossiye olan birçok basit ketona da bu sebeple başvurulur [27].



Üç veya daha fazla alkil zinciri taşıyan ketonlar aslında nonradikal Norrish type II bölünmesine uğrar .



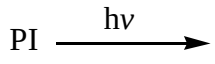
Benzoin iyi bilinen bir fotobaşlatıcıdır [14]. Fotokürleşme prosessinde en çok kullanılan benzoin eterler (a) type 1 fotodissosiasyona uğrayarak iki farklı radikal verir. Her iki radikalin de polimerizasyon başlatabileceği belirtilmiştir [28].

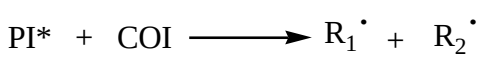


(a) (b) (c)

Burada önemli olan parametre fotobaşlatıcınıın uyarılma enerjisi kırılacak bağın dissosiasyon enerjisinden daha yüksek olmalıdır.

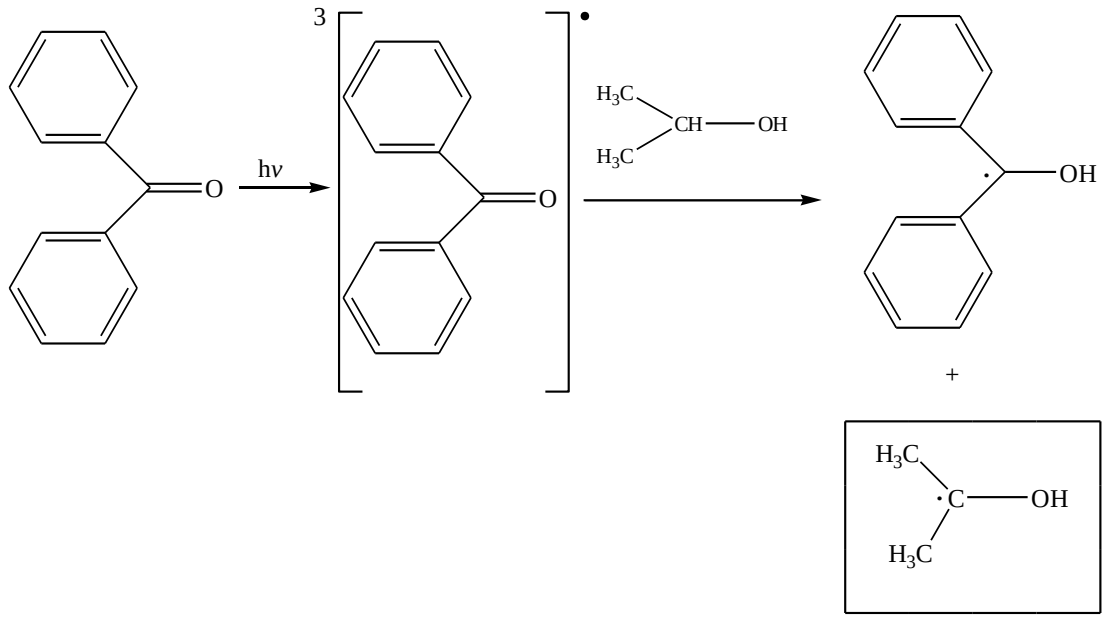
- **PI_2-type fotobaşlatıcılar,** *Bimoleküler Fotobaşlatıcılar;* Belirli bileşiklerin uyarılmış halleri Type I reaksiyonları geçirmez, çünkü onların uyarılma enerjileri parçalanma için yeteri kadar yüksek değildir yani uyarılma enerjileri bağın dissosiasyon enerjisinden daha küçüktür. Ama uyarılmış molekül başlatıcı radikalleri üretmek için koinitatör denilen (COI) polimerizasyon karışımının bir başka üyesi ile reaksiyona girebilir [25].



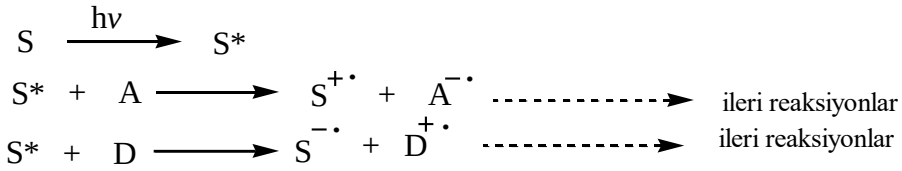


Type II başlatıcı sistemleriyle radikal üretiminde iki farklı yol vardır:

1. Uygun Hidrojen donörden *Hidrojen koparılması*. Benzofenonun izopropanol ile fotoindirgenmesi bir tipik bir örnek olarak ele alınmıştır. Bimoleküler Hidrojen koparılması diaril ketonlarla sınırlandırılmıştır [31]. Termodinamiğe göre, hidrojen koparılması, diaril ketonların uyarılmış enerjilerinin koparılacak hidrojenin bağ dissosiasyon enerjisinden daha yüksek olması durumunda meydana gelir.



2. *Fotoetkili elektron transfer reaksiyonları* ve ardından *bölünme*; Uyarıcı denilen ışıkla uyarılmış molekül, elektron transfer reaksiyonlarında, uyarıcı ve kobaşlatıcının doğasına göre elektron donör veya elektron akseptör olarak davranabilir. Bölünme sıklıkla direk kendileri başlatıcı kısımlar olarak davranmayan ama başlatıcı serbest radikallerin üretildiği daha ileri reaksiyonlar geçiren radikal anyonları ve katyonları oluşturur [25].



Elektron transferi çoğunlukla aromatik keton/amin çiftlerinde ve daima boya /kobaşlatıcı sistemlerle birlikte gözlenir.

2.4.2. Katyonik Fotopolimerizasyon

Katyonik fotopolimerizasyon birkaç avantaj göstermesine karşın UV kürleşmesindeki radikal polimerizasyonun ticari önemine sahip değildir. Bunun başlıca nedeni şimdiye kadar ticari olarak uygun olan katyonik fotobaşlatıcıların ve monomerlerin sınırlı seçenekleriydi.

Bu durum iki önemli gelişme ile değişmiştir. Birincisi; vinil eterler ve epoksitler gibi katyonik olarak polimerize edilen monomerlerin ticari hale gelişi. İkincisi ise; SbF_6^- ve AsF_6^- gibi non-nükleofilik karşı iyonlar ile katyonik fotobaşlatıcıların yeni bir sınıfının kulanılır hale gelmesi [32].

2.4.2.1. Katyonik Polimerizasyon

Bir vinil monomeri ($CH_2 = CHR$), iyonik başlatıcılar ile, R grubunun elektron ilgisine göre ya karbonyum iyonu veya karbanyon iyonu oluşturacak şekilde de reaksiyona girebilir. Polimerizasyon sırasında zincir taşıyanlar karbonyum iyonları ise bu tür polimerizasyonlara "*katyonik polimerizasyon*"denir. Polimerizasyonun yürümesi için, oluşan bu iyonların yeterince kararlı olması gerekir.

$$M + X^+ \longrightarrow XM^+$$

Hemen hemen bütün vinil monomerler radikalik polimerizasyona uğradıkları halde iyonik polimerizasyon oldukça seçimli davranırlar. Çünkü polimerizasyonun yürüyüşü olefindeki R gruplarının elektron ilgilerine bağlıdır. Ve büyümekte olan zincirin anyonik veya katyonik son gruplarının kararlılığı çok kesin koşullar gerektirir.

Katyonik polimerizasyonun kinetiği ve mekanizması deneysel güçlükler yüzünden radikal polimerizasyonun ki kadar ayrıntılı bilinmiyor. Ama bu polimerizasyonun bazı iyonik türlerin reaksiyon ortamında oluşması ve monomer katılması ile büyümesi üzerinden ilerlediği bilinmektedir.

Katyonik polimerizasyonda dikkat edilmesi gereken en önemli şeylerden birisi de kullanılacak solventtir. Polar solventlerin burada solvatizasyonda etkin olacağı düşünülsede, bazı sebeplerden bunun olmadığı gözlenmiştir. Su ve alkol gibi polar çözücüler iyonik katalizörlerin çoğu ile reaksiyon vererek katalizörü parçalarlar. Diğer polar çözücüler ise; katalizörle oldukça kararlı kompleksler vererek polimerizasyonun başlamasını önlerler.

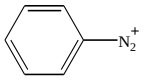
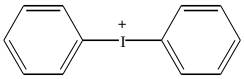
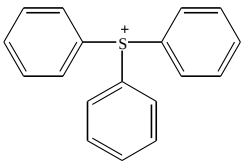
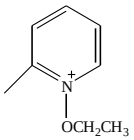
2.4.2.2. Katyonik Polimerizasyonun Fotobaşlatıcıları

Başlatıcının fotopolimerizasyonun en önemli parçası olması nedeniyle, hangi tip fotobaşlatıcının katyonlar üretmek için uygun olduğunu anlamak için birçok çalışma yapılmıştır. UV ışığı etkisiyle bölünmenin sonucu olarak katyon oluşumunu sağlayan fotobaşlatıcıların çeşitleri arasında, onyum tuzlarının UV kürleşmede ve fotorezist teknolojisinde dikkate değer uygulamalarına rastlanmıştır [25].

Onyum tuzları en yaygın olarak kullanılan katyonik fotobaşlatıcılardır. Bu tuzlar katyonik merkezli heteroatomlar taşıyan bileşiklerdir. Karşıt iyonlar olarak, çoğunlukla anorganik metal kompleks anyonları kullanılır. Bu anyonlar polimerizasyon işlemini sonlandırmayacak kadar az nükleofilik karaktere sahiptir.

Katyonik fotopolimerizasyon için kullanılan onyum tuzları Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo. 2. 2. Katyonik Fotopolimerizasyon için Kullanılan Onyum Tuzları

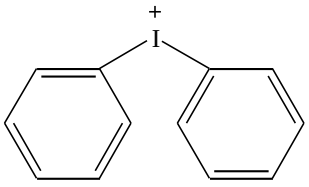
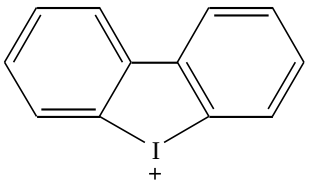
			
Arildiazonyum tuzu	Diariliyodonyum tuzu	Trifenilsülfonyum tuzu	N-etoksi 2 metil piridinyum tuzu

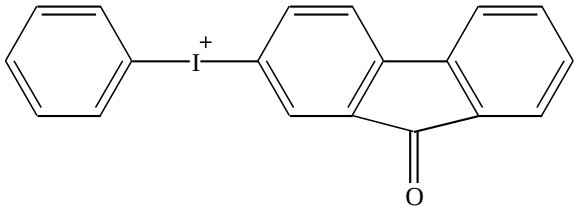
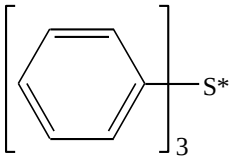
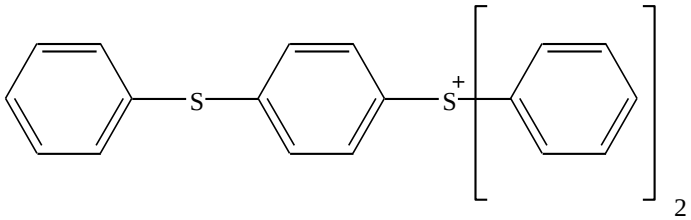
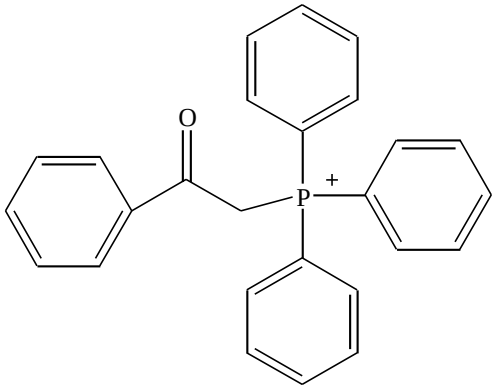
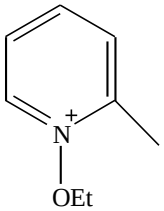
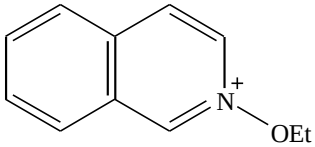
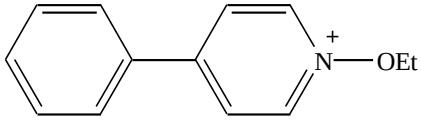
Katyonik fotobaşlatıcıların çoğu geri dönüşümsüz bir reaksiyonla asidik parçalar oluştururlar ve bu parçaların oluşumundan sonra ışıma bittikten sonra bile polimerizasyon reaksiyonunu ilerletmeye devam ederler. Bu olaya yaşayan polimerizasyon denir ve karanlıkta hızlı bir şekilde sonlanan radikal fotopolimerizasyondan farklıdır [33].

Onyum tuzlarıyla polimerizasyon genellikle ışıma veya ısıtma gibi dışsal bir uyarıdan sonra başlar. Ama, birkaç durumda oda sıcaklığında karanlık polimerizasyonlar gözlenmiştir.

Katyonik polimerizasyonda kullanılan onyum tuzları başlıca 225 ve 350 nm arasındaki dalgaboylarını absorplar. Seçilen onyum tuzlarının UV karakteristikleri Tablo 2.3'te verilmiştir. Alkoksi piridinyum tuzlarıda onyum tuzları gibi davranır, çünkü bu tuzların kimyası iyodonyum ve sülfonyum tuzları gibi klasik onyum tuzu başlatıcılarına benzemektedir.

Tablo 2.3. Onyum ve Piridinyum Tuzlarının UV Absorpsiyon Karakteristikleri

KATYON	ANYON	λ_{max} (nm)	ε_{max}($1mol^{-1}$ cm^{-1})
	BF_4^-	227	17800
	AsF_6^-	264	17300

	AsF_6^-	366	745
	AsF_6^-	227	21000
	PF_6^-	230 300	24330 19500
	SbF_6^-	257	32000
	PF_6^-	266	5925
	PF_6^-	337	4220
	PF_6^-	310	21440

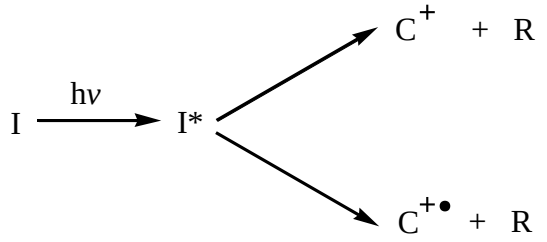
Fotopolimerizasyonun temeli fotoduyarlı bileşiğin ışık etkileşimiyle bağ kırılmasına uğrayarak polimerizasyonu başlatacak adımı oluşturmasıdır [25]. Ancak bazen, fotonun enerjisi bu bağ kırılmasına karşı zayıf olan bileşik tarfından absorplanır. Bu nedenle uyarıcı denilen yapılar kendi elektronik uyarılma enerjilerini polimer karışımındaki polimerizasyonu başlatacak radikalik veya iyonik öğelere aktarırlar.

Buna göre uygun fotobaşlatıcı seçiminin zor olduğu katyonik fotopolimerizasyonda;

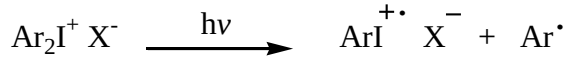
- fotobaşlatıcı (onyum tuzu) ışıma vasıtasıyla direk olarak katyon oluşturabilir
- katyon üretimi uyarıcı ve fotobaşlatıcının etkileşimine bağlı olabilir.

- **Direk Fotoliz:**

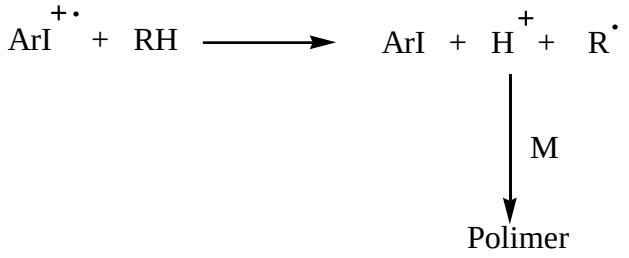
Eğer onyum tuzu başlatıcılar (I) ışığı absorplarsa, elektronik olarak uyarılmış başlatıcı (I*) parçaları üretilir. I*; sırasıyla katyonlar C^+ veya radikal katyonların $C^{+\cdot}$ oluştuğu heterolitik veya homolitik olarak bağ kırılmasına uğrarlar.



Bazı durumlarda, bu bağımsız varlıklar katyonik polimerizasyonu başlatarak monomer molekülleri ile reaksiyona girebilirler. Bu yöntemde, katyonik olarak polimerize edilen monomere karşı C^+ ve $C^{+\cdot}$ polimerizasyonu başlatmak için çoğunlukla inerttir. Genelde gözlenen bu reaktivite yoksunluğu ilk reaksiyonda üretilmiş C^+ ve $C^{+\cdot}$ parçalarının hacimliliği sebebiyle açıklanabilir. Bunu diariliyodonyum tuzu üzerinde gösterebiliriz.



Bu radikal katyon çoğunlukla monomer veya solvent molekülleriyle reaksiyona girebilir ki böylece Bronsted asidi H^+ serbest kalır [25]. Katyonik olarak polimerleştirilen bütün monomer çeşitlerine karşı bu protonlar başlatıcı parçalar olarak hareket etmektedir.



- **İndirek Fotoliz:**

Pratik uygulamalarda fotobaşlatıcıların 350 nm'nin üzerinde absopsiyon göstermesi istenir. Bazı onyum tuzlarının bu istenen dalgaboyunda absorpsiyon göstermediği ortaya çıkmıştır. [25]. Bu nedenle bu tuzların absorpsiyonunu daha uzun dalga boylarına kaydırmak için çeşitli sistemler geliştirilmiştir.

Reaksiyon zincirine eklenen moleküller katyonik polimerizasyonu başlatmak için gerekli reaktif taneciklerin oluşmasını sağlarlar. Bunlar serbest radikal kaynakları veya heterosiklik ve polinüklear aromatik bileşikler olan fotouyarıcılardır. Antrasen, perilen, tioksantan, asetofenon, naftalen ve fenontiazin kullanılan tipik fotouyarıcılardır.

İndirek fotolizde iki farklı mekanizma mevcuttur.

Birincisi, uyarılmış fotouyarıcı molekülünün (PS*) temel haldeki fotobaşlatıcıya (PI), bir enerji transferi prossesidir. Transfer reaksiyonu sonunda fotouyarıcı (PS) molekülü temel hale dönerken fotobaşlatıcı (PI)* uyarımış hale geçer.

$$PS \xrightarrow{h\nu} (PS)^*$$

$$(PS)^* + PI \xrightarrow[\text{transferi}]{\text{enerji}} PS + (PI)^*$$

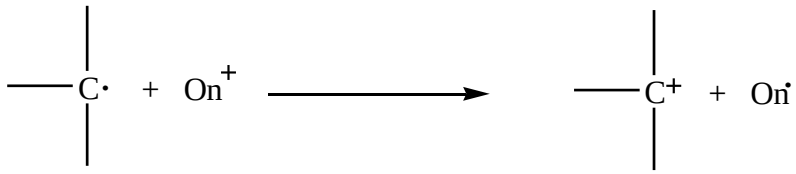
Enerji transferinin gerçekleşmesi ancak fotouyarıcının uyarılma enerjisinin, E*(PS), en az fotobaşlatıcının uyarılma enerjisine, E*(PI), eşit olması halinde münkündür. [E*(PS)≥ E*(PI)]

Bazı durumlarda, katyonik fotobaşlatıcının fotoetkili ayrışmasının elektron transferi ile olduğu gözlenmiştir, çünkü onyum tuzlarının çoğu, uyarıcı ile onyum tuzu arasında oluşan eksipleksteki bu uyarıcıları okside etme yeteneğine sahiti. Bu nedenle ikinci mekanizma elektron transferi ile gerçekleşir.

$$(PS)^* + On^+X^- \xrightarrow[\text{transferi}]{e^-} (PS^{+\cdot})X^- + On^\cdot$$

2.4.3. Serbest Radikalin Oksitlenmesi

Serbest radikaller onyum tuzunun dekompozisyonuna da neden olabilir [25]. Fotokimyasal olarak oluşmuş radikallerin çoğu onyum tuzları ile yükseltgenirler [25].



Bu yolla elde edilen katyonlar katyonik polimerizasyon için başlatıcı parçalar olarak kullanılır. Bu prosess genellikle "Yükseltgenmiş Katyonik Polimerizasyon" diye isimlendirilir.

Serbest radikaller sadece fotokimyasal olarak değil termal olarak veya yüksek enerji ışınlarıyla ışıtılma ile üretilebilir. Fotoaktif bileşiğin absorpsiyon spektrumu kullanılan lambanın emisyon spektrumu ile çakışmalıdır. Fotokimyasal olarak radikal üretimi çok düşük sıcaklıklarda bile gerçekleşebilir.

Tablo 2.4'te serbest radikal ilerletilmiş katyonik polimerizasyon da kullanılan serbest radikal fotobaşlatıcılarla onyum tuzunun kombinasyonlarını genel olarak gösteriyor.

Tablo 2.4. Yükseltgenmiş Katyonik Polimerizasyon için Başlatıcı Sistemler

Serbest Radikal Kaynağı	**Onyum Tuzu**
Benzoin türevler	iyodonyum/piridinyum tuzları
Benzofenon	iyodonyum/piridinyum tuzları
Açilfosfin oksitleri	iyodonyum/piridinyum tuzları
Dye-amin	iyodonyum tuzu
Vini halidler	sülfonyum/piridinyum tuzları
o-Ftaldehit	piridinyum tuzları
Azo bileşikleri	iyodonyum/piridinyum tuzları
Polisilanlar	iyodonyum/piridinyum tuzları

Yüksek kuantum verimine sahip olan benzoin ve türevleri şimdiye kadar bilinen en etkili fotobaşlatıcılardır. Benzoin ve türevlerinin fotolizi ile güçlü e^- donör radikaller

üretilir. Ve bu oluşan radikaller başlatıcı katyonları oluşturmak üzere onyum tuzları tarafından kolayca oksidasyona uğaratılırlar.

2.4.4. Makrofotobaşlatıcılar

Kovalent bağlı fotobaşlatıcı gruplar (makrofotobaşlatıcı) içeren moleküller büyük ilgi çekmektedir. Makrofotobaşlatıcılar, düşük molekül ağırlıklı fotobaşaltıcılarından çok daha büyük reaktivite, düşük uçuculuk ve düşük göç gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca makrofotobaşlatıcılar fotokrosslink ajanları veya blok ile graft kopolimerlerin habercileri olarak kullanılırlar. Kürleşme ajanları olarak makrofotobaşlatıcılar yeni iki yayında [34,35] incelenmiştir ve Tablo 2.5'te gösterilmiştir.

Tablo 2.5. UV Uygulamaları için Kullanılan Polimerik Fotobaşlatıcılar [25]

PPI	**Fotohassas Grup**	**Tip**
Polibenzoin	Benzil	a, c
Poli(benzilketal)	Benzilketal	a, c
Poli(trikloroasetofenon)	Asetofenon türevi	a, b, c
Poli(benzoinakrilatlar)	Benzoin veya benzoinmetileter	b, c
Poli(hidroksialkilfenonlar)	Hidroksialkilfenon	b, c
Poli(vinil veya akrolbenzofenon)	Benzofenon	c, d
Poli(akroltiyozanton)	Tiyozanton	c, d
Poli(siloksanlar)	Benzoin eter, benzilketal asetofenon türevi	b, c
Polisilanlar	Si-Si bağı	a, c, e
Polimerik iyodonyum tuzu	iyodonyum tuzu	b, e

a=Anazincir fotobaşlatıcı

b=Yanzincir fotobaşlatıcı

c=Bölünme-tipi fotobaşlatıcı

d=H-koparma fotobaşlatıcı

e= Katyonik fotobaşlatıcı

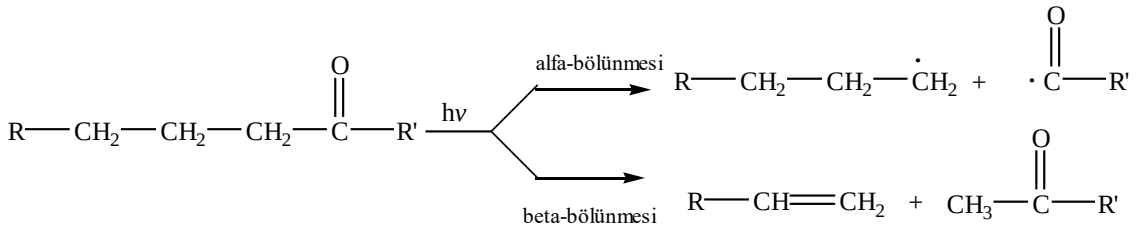
Termal etkili makrobaşlatıcılarla kıyaslandığında, radyasyona duyarlı makrobaşlatıcılar düşük sıcaklıklarda özellikle oda sıcaklığında kullanılabilme avantajına sahiptir.

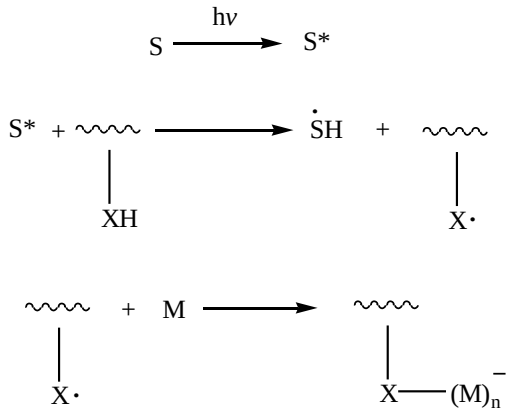
Anazincirde veya pendant grupta kromofik gruplar içeren makrofotobaşlatıcılar iki şekilde hazırlanabilir.

- fotoaktif gruplu monomerlerin sentezi ve polimerizasyonu
- fotoaktif grubun polimer tanıştırılması

İkinci olan, belirli bir polimerizasyonun başlama veya sonlanma basamağında veya fotoaktif gruplar içeren düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin fonksiyonel gruplarıyla yapılmış polimerin fonksiyonel gruplarının reaksiyonlarıyla gerçekleştirilebilir [36].

Makrofotobaşlatıcılar, düşük moleküler ağırlıklı fotobaşlatıcılara benzer olarak, radikal üretim mekanizmalarına göre iki sınıfa ayrılırlar. Bunlar bölünme-tipi (type I) ve Hidrojen koparma-tipi (type II) makrofotobaşlatıcılar diye adlandırılır.

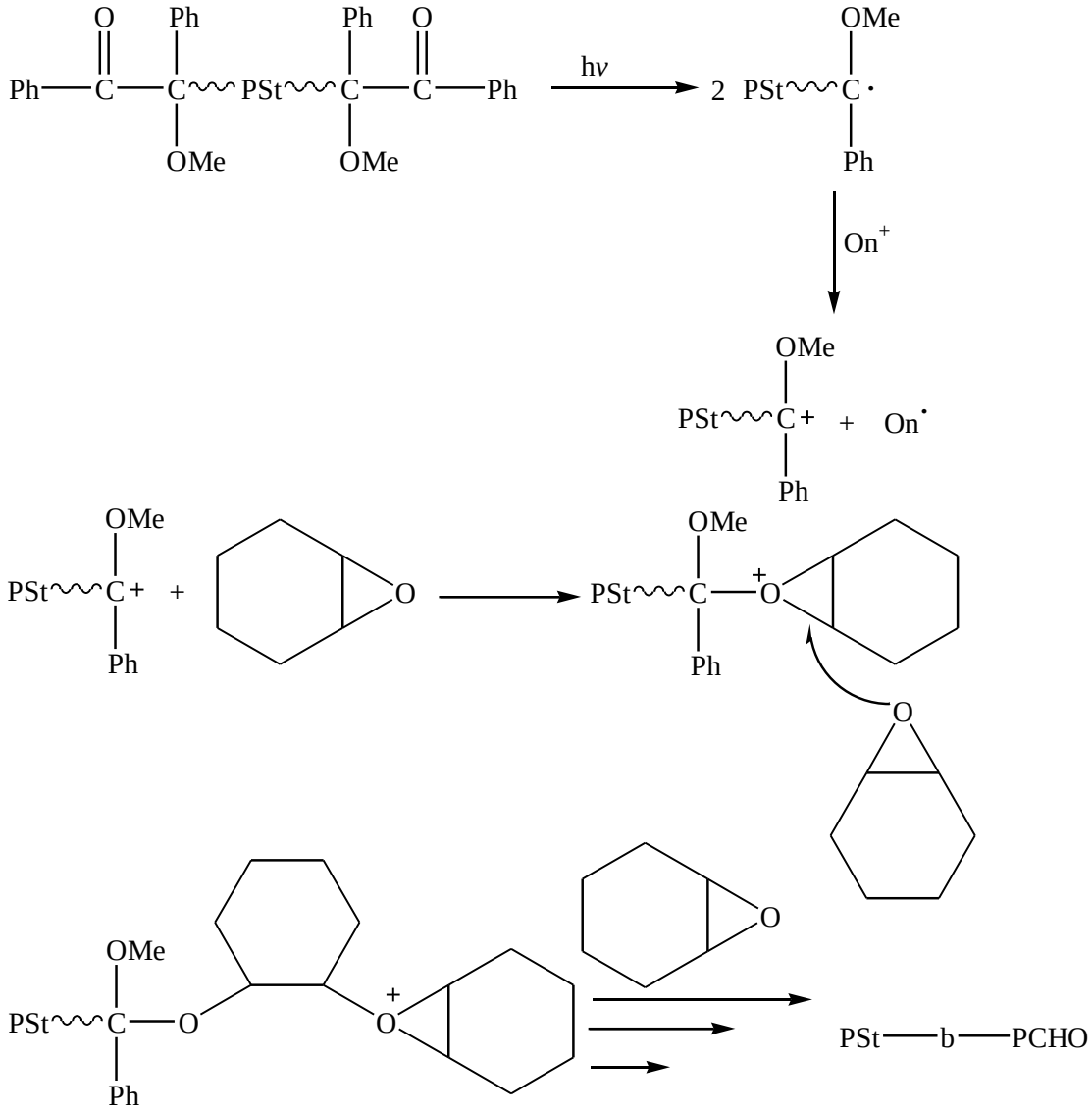




α-bölünmesi en önemli reaksiyondur ve uygun monomerlerin polimerizasyonunu başlatma yeteneğine sahip serbest radikalleri oluşturur.

Elektronik olarak uyarılmış uyarıcı moleküllerinin (S*), makrofotobaşlatıcıda bulunan yan fonksiyonel gruplardan hidrojen koparmasının sonucu olarak Type II makrofotobaşlatıcıları indirek başlama prosessini gerçekleştirir. Belli ki, hidrojen

veren gruplar zincir sonunda bulunduğu zaman oluşan polimer blok kopolimer olacaktır.



Ketonik reçinelerin serbest radikal fotobaşlatıcı olarak kullanımı 1998 yılında gerçekleştirilmiştir. Buna göre; benzoin ve benzoin eteri ile modifiye edilen siklohekzanon-formaldehit ve asetofenon-formaldehit reçineleri bir makrofotbaşlatıcı olarak kullanılarak polistiren ketonik reçine blok kopolimeri sentezlenmiştir [14].

2.5. Blok Kopolimerler

Blok kopolimerler son zamanlarda gittikçe daha önemli olmaktadır. Bu artan önemin nedenin bağlı olduğu sebep ise, özel kimyasal yapılarının alışılmadık fiziksel özelliklere sahip olmasıdır. Blok kopolimerler; termoplastik elastomerler, baskıya duyarlı yapıştırıcılar, çarpma modifiyerleri, kompatabilizer gibi birçok sahada uygulama alanı buldu. Çözeltilerde, sürfaktan özellikleri köpüklerde, yağ

katkılarında, solubilizerlerde, kalınlaştırıcılar ve dağılma ajanlarında büyük başarı gösterdiler. Blok kopolimerler tıp, nanoteknoloji ve nanomodelleme uygulamaları üzerine potansiyele sahiptir [28]. İki farklı çeşit monomer aynı polimer zinicirine katıldıklarında polimer kopolimer olarak adlandırılır. Blok kopolimerler ise, iki veya daha fazla monomerin sondan sona katılması olarak düşünülebilir.

2.5.1. Blok Kopolimerleri Hazırlama Metotları

Blok kopolimerlerin sentezi için birçok teknik önerilmiştir [33,37,38]. Ancak, bu metotlar bazı kesin monomerlerle sınırlıydı ve başka mekanizmalarla polimerize edilen monomerleri içermiyordu [39]. Richard monomerlerin çeşitli kombinasyonlarını izin veren genel bir metot teklif eden ilk kişidir [39,40,41]. Bu yaklaşımda; bir mekanizma ile hazırlanmış sondan fonksiyonel polimer ayrılır ve ardından farklı bir mekanizma ile blok kopolimerleri oluşturmak üzere ikinci monomerin polimerizasyonunu başlatmak üzere kullanılır.

Blok kopolimerlerin kontrollü sentezi için yaşayan iyonik polimerizasyon da elegant bir seçimdir. Ama, yüksek saflık gerekliliklerine karşılık bu teknik iyonik olarak polimerize edilen monomerler ile sınırlıdır ve farklı mekanizmalarla polimerize edilen monomerleri dışlamaktadır [28]. Monomerlerde bile bazı sınırlamalar bulunmaktadır. İyonik olarak polimerleştirilebilen iki monomerin blok kopolimerizasyonu monomerlerin ve iyonik kısımların göreceli reaktivitesine ve yapısına bağlı olarak gerçekleşir.

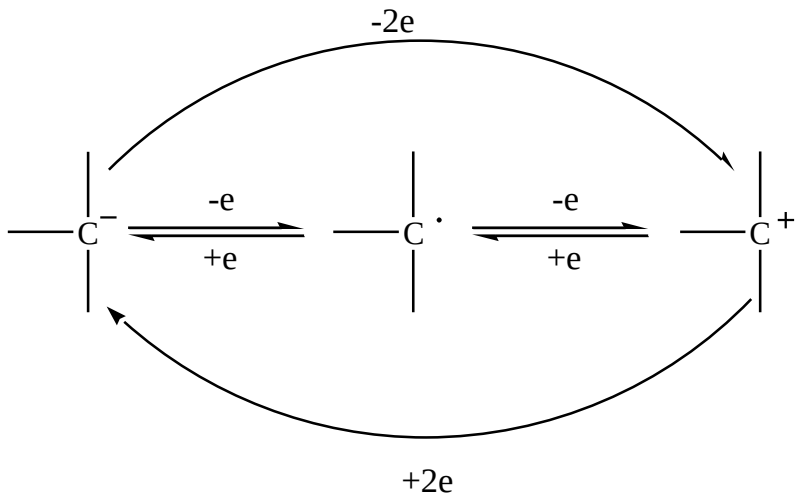
2.5.1.1. Dönüşüm Reaksiyonları:

Blok kopolimerlerin sentezinde monomer alanını genişletmek amacıyla, polimerizasyon monomerler için uygun olan bir mekanzimadan diğerine dönüşebilmesi ile transformasyon yaklaşımı kabul edilmiştir. Polimerizasyon alanındaki bütün araştırma çalışmaları transformasyom mekanizmasının iki sınıfa ayrılmış olduğunu göstermiştir [28]:

- *Direk Dönüşüm Reaksiyonları:*

Polimerizasyon mekanizmasının transformasyonu polimerizasyon karışımındaki ilk blok segmentinin sonunda yürür, yani; bir mekanizma ile ilk monomerin polimerizasyon mekanizmasını başlatan kısımlar sonlanma ve izolasyon içermeyen redoks prosessiyle başka mekanizmaya dönüştürülür [42].

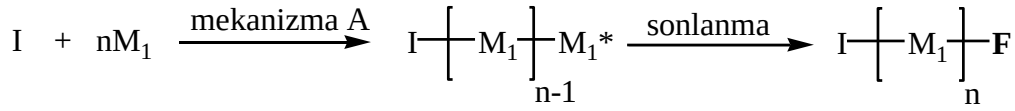
  - Katyondan Anyona Direk Dönüşüm
  - Radikalden Katyona Direk Dönüşüm

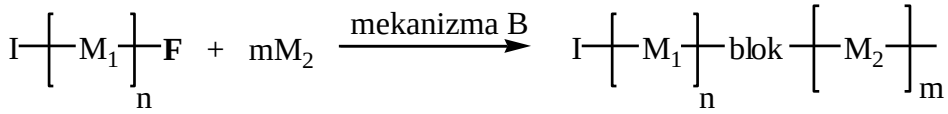


Şekil 2.3. Direk dönüşüm mekanizması

- ***İndirek Dönüşüm Reaksiyonları:***

Bu transformasyon tipi genellikle multistep reaksiyonları gerektirir. İlk monomerin polimerizasyonunun sonlanma veya başlama basamağında ikinci polimerizasyon için kararlı ama potansiyel olarak reaktif fonksiyon (F) grubun zincir sonuna getirilmesidir. Polimer izole edilmiş ve saflaştırılmıştır, ve sonunda fotoışıma, ısıtma veya kimyasal reaksiyon gibi dışsal uyarılarla fonksiyonel gruplar farklı tip parçalara dönüştürülmüştür [28, 42].



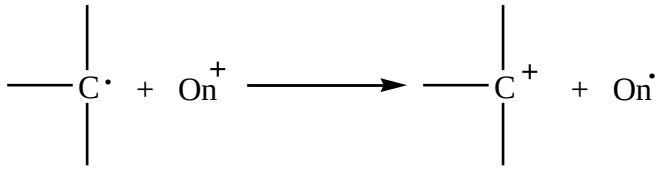


Farklı polimerizasyon mekanizmalarının kombinasyonunda olduğu gibi dönüşüm reaksiyonları kullanılarak da asil polimerik maddeler yeni veya varolan monomerlerden sentezlenebilirler. Farklı kimyasal yapılı monomerlerden yapılan blok ve graft kopolimerlerin bütün hepsi dönüşüm reaksiyonlarına girebilir. İlerde de dönüşüm reaksiyonları yeni geliştirilen yaşayan/kontrollü polimerizasyon mekanizmasının değişik olasılıklarından dolayı daha fazla ilgi çekecektir. Farklı mekanizmaların kombinasyonlarıyla arzu edilen özeliklere sahip kusursuz yapıları tasarlamak ve sentezlemek mümkün olacaktır [42].

2.5.1.2. Yükseltgenmiş Katyonik Polimerizasyon

Yükseltgenmiş katyonik polimerizasyonu, serbest radikal başlatıcılar ile katyonik polimerizasyonu başlatmak için kullanılan bir metottur [43, 44]. Elektron verici (donör) radikallerin uygun katyona oksidasyonu ile epoksit, siklik eter ve alkil vinil eterler gibi monomerlerin katyonik polimerizasyonu gerçekleştirilir [45, 46].

Fotolizlendiğinde yüksek kunatum ürünleri verdiğinden benzoin türevleri yükseltgenmiş katyonik polimerizasyon için bilinen en etkin fotobaşlatıcılardır [47]. Benzilketaller [47], açilfosfinoksitler [48, 49], azo bileşikleri [47], benzofenon ve hidrojen donör bileşiklerle bileşim halinde olan belirli boyalar [36] ve sübstitüe vinil halejenürler [50] diğer uygun serbest radikal yükseltgeyicilerdir. Bütün prosess aşağıdaki reaksiyonla gösterilebilir.



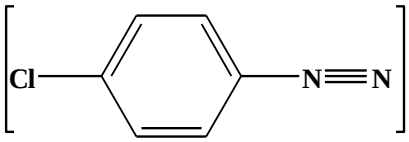
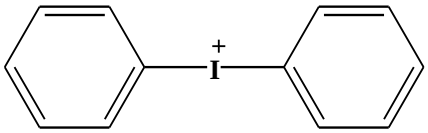
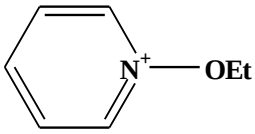
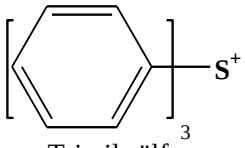
Bu yöntemde serbest radikal başlatıcının varlığı ile katyonik polimerizasyon serbest radikal kimyası ile başlatılmıştır. Serbest radikal ve yükseltgenmiş katyonik polimerizasyonun kombinasyonu hem termal hemde fotokimyasal olarak ilerleyebilir [51]. Ayrıca; yükseltgenmiş katyonik polimerizasyonun başarısı sistemde kullanılan onyum tuzların indirgenme potensiyelleri ile belirlenebilen akseptörlük kuvvetine bağlıdır [28]. Oksidasyon ajanı olarak onyum tuzlarının verimliliği elektron affinitesine bağlıdır. Onyum tuzunun daha yüksek oksitleme kuvveti, daha yüksek (daha pozitif) indirgenme potansiyeline $E_{1/2}^{ind}$ (On^+) sahip olması demektir [25]. Bu polimerizasyonda onyum tuzunun verimliliği trialkil sülfonyum tuzları < alkoksi piridinyum tuzları < diariliyodonyum tuzları < arildiazonyum tuzları sırasında artar.

Oksidasyon ve indirgenme potansiyelleri bilinen onyum tuzu ve serbest radikal için Rehm-Welte eşitliği kullanılarak oksidasyon işeminin seçilen tuz ve serbest radikal için mümkün olup olmadığı anlaşılabilir.

$$\Delta G = F\left[E_{1/2}^{oks}(R^{\bullet}) - E_{1/2}^{ind}(On^{+})\right]$$

(F = Faraday sabiti)

Tablo 2.6. Kullanılan Onyum tuzlarının indirgenme potansiyelleri ve uyarılma enerjileri

Onyum Katyonu	$E^{ind}_{1/2}$(V)	E^*_r(kj mol^{-1})	Referanslar
 Arildiazonyum	0,35	-	[89]
 Diariliyodonyum	- 0,2	268	[90]
 Alkoksi pridinyum	- 0,7	-	[83]
 Triaril sülfonyum	- 1,1	314	[91]

Arildiazonyum tuzları radikallerin oksidasyonu için en uygun olanıdır. Ancak, ısısal uygulamada stabilite yokluğundan dolayı engellenir.

Difeniliyodonyum tuzları yüksek indirgenme potansiyellidir. Serbest radikallerin oksidasyonu için çok uygun olması nedeniyle, bu tuzlar genellikle fotokimyasal olarak üretilmiş serbest radikallerin oksidasyonu için kullanılmaktadırlar [25].

Piridinyum tuzları da karbonil merkezli serbest radikallerin oksidasyonunda kullanılır. EMP^+ katyonu bütilvinileter ve siklohekzen oksit (CHO) polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılırlar. Benzoin sonlu polimerlerin aydınlatılması ile oluşan radikallerin piridinyum tuzları ile yükseltgenmesi sonucu; CHO varlığında farklı kimyasal yapılı blok kopolimerlerin sentezi mümkün olur [52].

Trifenilsülfonyum tuzları düşük indirgenme potansiyellerine bağlı olarak radikal etkili katyonik polimerizasyon için sınırlı potansiyele sahiptir. Ancak, bazı yüksek nükleofilik radikaller sülfonyum tuzları ile yükseltgenebilmektedirler.

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1 Başlatıcılar

N-etoksi-2-metil Pridinyum hekzaflorofosfat ($EMP^+PF_6^-$)(Fluka)

N-etoksi-2-metil pridinyum tuzları piridin N-oksitlerin metilen klorit veya kloroform içerisinde trietilokzonyum tuzu ile yaptığı yüksek verimli reaksiyondan elde edilirler.

Benzoin (B) (Aldrich)

Benzoin Aldrich.

3.1.2 Monomerler

Formaldehit (Henkel)

Henkel, Polisan %37'lik sulu çözelti

Asetofenon (Merck)

Asetofenon Merck.

Siklohekzanon (Merck)

Siklohekzanon Merck.

Siklohekzen Oksit (CHO) (Fluka)

Siklik monomer kullanılmadan önce vakumda destile edilmiştir.

3.1.3 Solventler

Diklormetan (CH_2Cl_2)

Diklormetan polimerize edilecek katı karışımı çözmek için kullanılmıştır.

n-Hekzan (Aldrich)

n-Hekzan saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır

Petrol Eteri

Herhangi bir işleme tutulmadan kullanılmıştır (KN: 41,9 – 60,4 ^{o}C).

3.2 Kullanılan Aletler ve Teknikler

3.2.1 Fotoreaktör

Nominally 350 nm'de ışık yayan 16 Philipps 8W / O6 lambaları içeren merrygo-round tipi reaktör kullanılmıştır.

3.2.2 FTIR Spektrofotometresi

FTIR spektrumları, JASCO FT-IR 5300 cihazında KBr diskleri ile kaydedilmiş dalga sayısı cm^{-1} cinsinden verilmiştir.

3.2.3 NMR Spektroskopisi

^{1}H-NMR spektrumları Bruker 250 MHz NMR Spektrometresi ile kaydedilmiştir. DMSO-d_6 ve $CDCl_3$ ortamında çekilmişlerdir.

3.2.3 UV Spektroskopisi

UV spektrumları Shimadzu UV Spektrometresi ile çözücü olarak diklormetan kullanılarak kaydedilmiştir.

3.2.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Kopolimerler ve reçinelerin camsı geçiş (T_g) ve erime noktası (T_m) sıcaklıkları, Differential Scanning Kalorimetre (TA DSC Q10) ile azot ortamında ısıtma hızı 10^{0}C / dak. olacak şekilde ölçülmüştür.

3.2.5 Jel Geçirgenlik Kromotografisi (GPC)

Polimerlerin jel geçirgenlik kromotografileri, Agilent pompa (Model 1100 ve 1200), Waters diferansiyel refraktometre ve dört styragel kolon içeren GPC kullanılarak saptandı. Taşıyıcı faz olarak, akış hızı 35^{o}C'de 0,3 ml/min olan tetrahidrofuran kullanıldı. Polimerlerin ağırlıkları polistiren standartlarına göre hesaplanmıştır.

3.2.6 İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

0,25 mm kalınlığında aliminyum üzerine silikajel yüzeyler kullanılmıştır. Belirleyici olarak UV ışığı kullanılmıştır. Yürütücü olarak farklı hacimlerde etilasetat ve hekzan kullanılmıştır.

3.3. İn Situ Modifiye Reçinelerin Üretimi

3.3.1. Benzoin Modifiye Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi

7 gram siklohekzanon ($7x10^{-2}$ mol), 3 gram benzoin ($1x10^{-2}$ mol), 3 ml formaldehit ve 3 ml siklohekzan 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur ve su banyosunda sıcaklık 60^{o} C'ye gelinceye kadar mekanik olarak karıştırılır. Sistem 60^{o} C'ye ulaştığında 10 ml formaldehit damla damla ilave edilir. Reçinenin oluşumunda ortamın pH'ı çok önemlidir reaksiyon boyunca pH=11 civarında olmalıdır. Bu pH kontrolü için %20'lik NaOH kullanılır. Reaksiyon dört saatte tamamlanır. Ardından üstteki sıvı faz dekante edilir ve dibe çöken reçine sıcak suyla birkaç kez yıkanır. Macun kıvamındaki reçine vakum etüvünde 4-5 saat kurutulur. Sonunda sarı renkli katı reçine elde edilir.

3.3.2 Benzoin Modifiye Asetofenon-Formaldehit Reçinesi

17 ml asetofenon, 6,8 gram benzoin ($3x10^{-2}$ mol) ve 7 ml formaldehit baştan karıştırılarak 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur ve su banyosunda sıcaklık 60-70^{o} C'ye gelinceye kadar mekanik olarak karıştırılır. Sistem istenilen sıcaklığa ulaştığında 18 ml formaldehit damla damla ilave edilir. Reaksiyonnun azami sıcaklığı 85-90^{o} C olamlıdır. Reçinenin oluşumunda ortamın pH'ı çok önemlidir reaksiyon boyunca pH=11 civarında olmalıdır. Bu pH kontrolü için %20'lik KOH kullanılır. Reaksiyon onaltı saatte tamamlanır. Ardından üstteki sıvı faz dekante edilir ve dibe çöken reçine sıcak suyla birkaç kez yıkanır. Macun kıvamındaki reçine vakum etüvünde 10-15 saat kurutulur. Sonunda sarı renkli katı reçine elde edilir.

3.3.3 Benzoinizobütileter Modifiye Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi

7 gram siklohekzanon ($7x10^{-2}$ mol), 2,7 gram benzoinizobütileter ($1x10^{-2}$ mol), 3 ml formaldehit ve 3 ml siklohekzan 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur ve su banyosunda sıcaklık 60^{o} C'ye gelinceye kadar mekanik olarak karıştırılır. Sistem 60^{o} C'ye ulaştığında 10 ml formaldehit damla damla ilave edilir. Reçinenin oluşumunda ortamın pH'ı çok önemlidir reaksiyon boyunca pH=11 civarında olmalıdır. Bu pH kontrolü için %20'lik NaOH kullanılır.Reaksiyon dört saatte tamamlanır. Ardından üstteki sıvı faz dekante edilir ve dibe çöken reçine sıcak suyla birkaç kez yıkanır.Macun kıvamındaki reçine vakum etüvünde 4-5 saat kurutulur. Sonunda açık sarı renkli katı reçine elde edilir.

3.4 Blok Kopolimerlerin Üretimi

3.4.1 Benzoin Modifiye Siklohekzanon Formaldehit Reçinesinin Blok Kopolimeri

0,2 gram B-CF-B reçinesi, 2 ml CHO ve 2,83 mg ($1x10^{-5}$ M) EMP^+ şilifli tüpe konularak iyice çözülür. Oluşan çözeltinin berrak olması gereklidir. Tüpteki berrak çözelti degaze edilerek fotoreaktörde aydınlatılır. 3 saat sonra fotoreaktörden çıkarılan tüp n-hekzan'da çöktürülür. Ve oluşan çökelti süzülerek vakumda kurumaya bırakılır. Elde edilen ürün beyaz renkli kopolimerdir.

3.4.2 Benzoin Modifiye Asetofenon Formaldehit Reçinesinin Blok Kopolimeri

0,2 gram B-CF-B reçinesi, 1,8 ml CHO, 0,2 ml CH_2Cl_2 ve 2,83 mg ($1x10^{-5}$ M) EMP^+ şilifli tüpe konularak iyice çözülür. Tüpteki berrak çözelti degaze edilerek fotoreaktörüne fotoreaktörde aydınlatılır. 3 saat sonra fotoreaktörden çıkarılan tüp petrol eterinde çöktürülür. Ve oluşan çökelti süzülerek vakumda kurumaya bırakılır.

3.4.3 Benzoinizobütileter Modifiye Siklohekzanon Formaldehit Reçinesinin Blok Kopolimeri

0,2 gram CF-BİBE reçinesi, 1,8 ml CHO, 0,2 ml CH_2Cl_2 ve 2,83 mg ($1x10^{-5}$ M) EMP^+ şilifli tüpe konularak iyice çözülür. Oluşan çözeltinin berrak olması gereklidir. Tüpteki berrak çözelti degaze edilerek fotoreaktörde aydınlatılır.. 3 saat sonra fotoreaktörden çıkarılan tüp DMF'de çöktürülür. Ve oluşan çökelti süzülerek vakumda kurumaya bırakılır.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

4.1 Keton-Formaldehit Reçineleri

Ketonik reçineler olan siklohekzanon-formaldehit ve asetofenon-formaldehit reçineleri üretimleri esnasında formaldehitle reaksiyon verebilen benzoinin katılması ile modifiye edilmişlerdir. Bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda gerçekten de ortama katılan bileşiğin ketonik reçineye bağlandığı kanıtlanmıştır [24].

Ortama katılan modifiye edici bileşiğin formaldehitle reaksiyon hızı, kullanılan ketona yakınsa reçineleşmenin başında, daha hızlı olduğu durumlarda ise, ketonik reçine oluşumu başladıktan belli bir süre sonra ortama katılır. Benzoin α-hidrojeni içerdiği için formaldehit ile aldol reaksiyonu verebileceği dikkate alındığında, en başta siklohekzanon-formaldehit reçinesinde siklohekzanon ile, asetofenon-formaldehit reçinesinde asetofenon ile beraber reçineleşme ortamına baştan konulmuştur.

4.2 Benzoin ile İn Situ Modifiye Reçineler

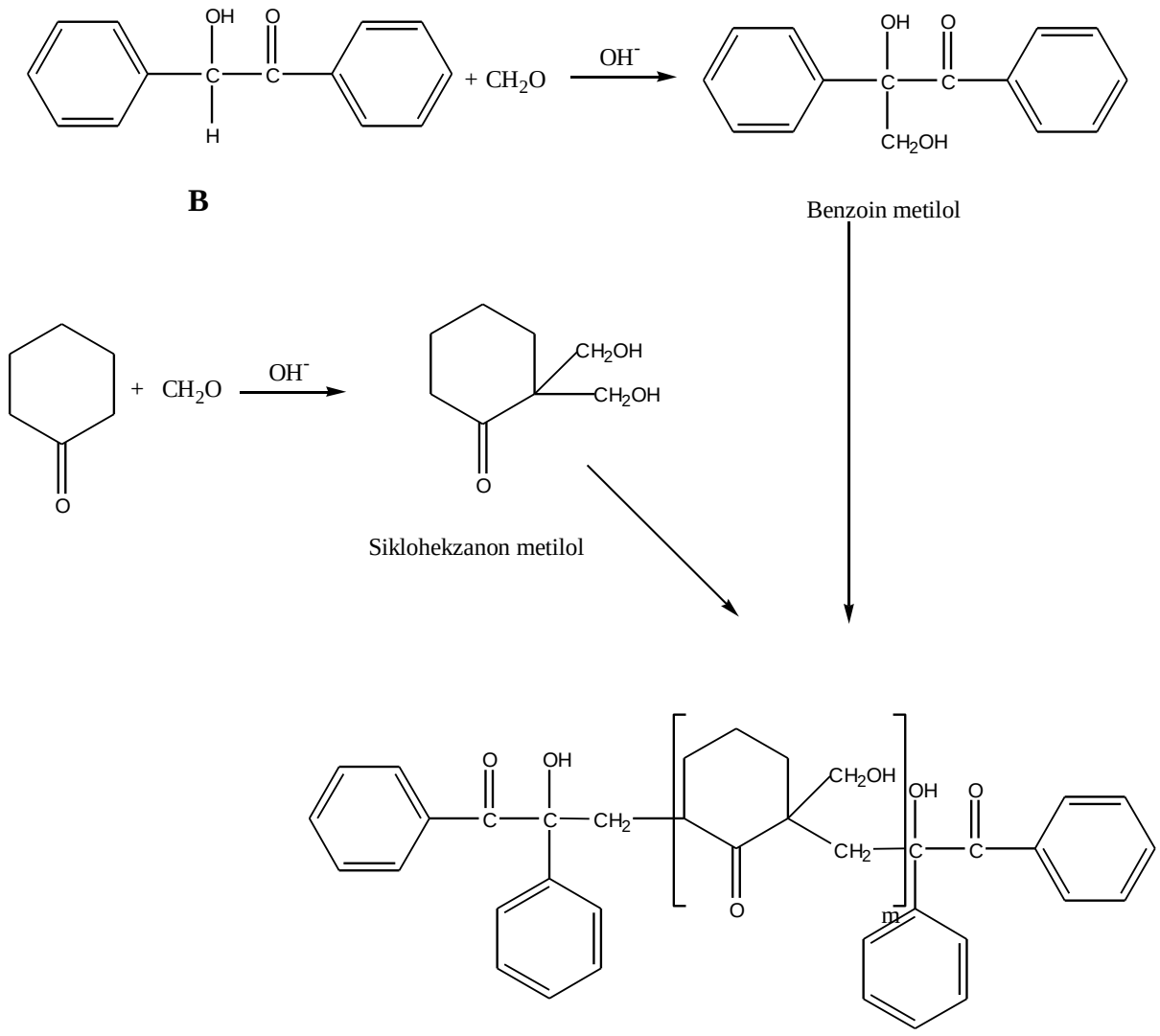
Formaldehit ile reaksiyon veren fotoaktif benzoin in situ olarak siklohekzanon-formaldehit ve asetofenon-formaldehit reçinelerine bağlanmıştır.

Bu çalışmada benzoinin ketonik reçineye olan mol oranı 2:1 alınmıştır. Buna göre benzonin reçineye belli yerden bağlanması mümkün olacağından, reçinenin mol oranına bağlı olarak 2 ucundan bağlı benzoin içeren yeni fotoaktif reçine elde edilmiştir.

Oluşan fotoaktif reçinelerinin NMR,FTIR,GPC ve DSC ölçümleri ile yapısı aydınlatılmıştır.

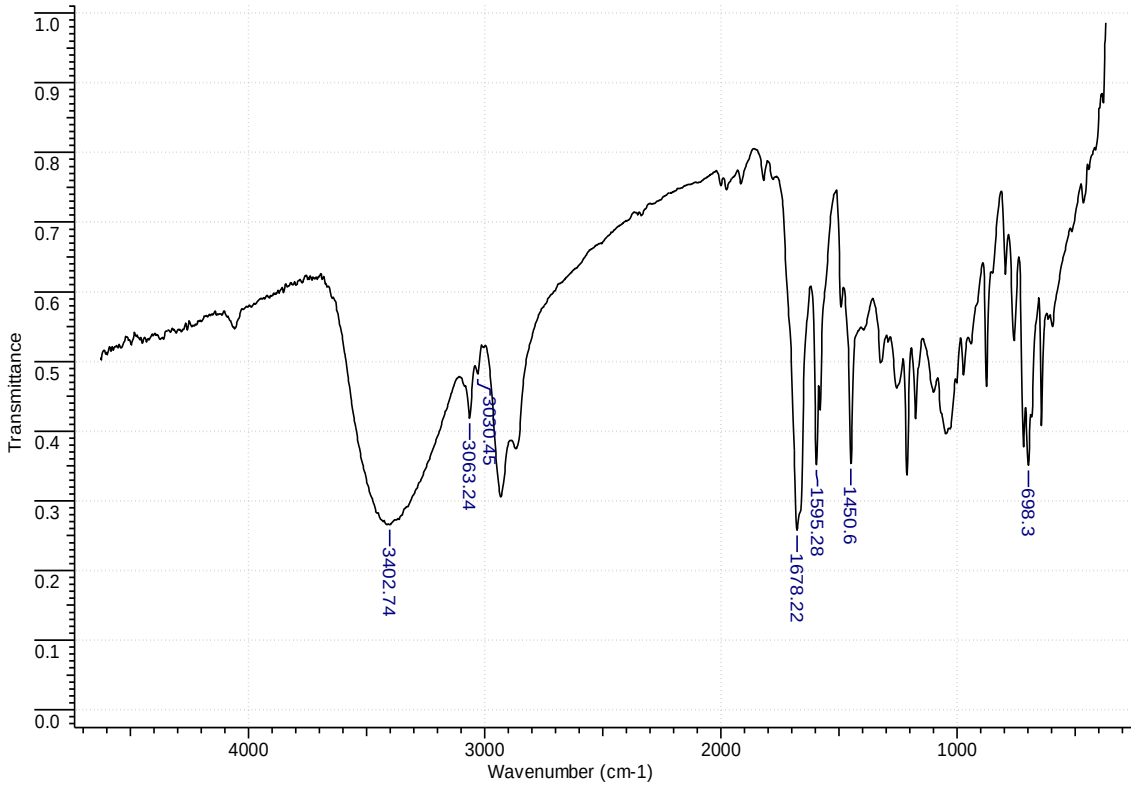
4.2.1 Benzoin Modifiye CF Reçinesi

Reaksiyon, formaldehitin siklohekzanon ve benzoin ile verdiği metilollerin aldol kondenzasyonu ile meydana gelir. Benozin/siklohekzanon/formaldehit mol oranları sırası ile 2 / 7 / 11,2 alınmıştır.



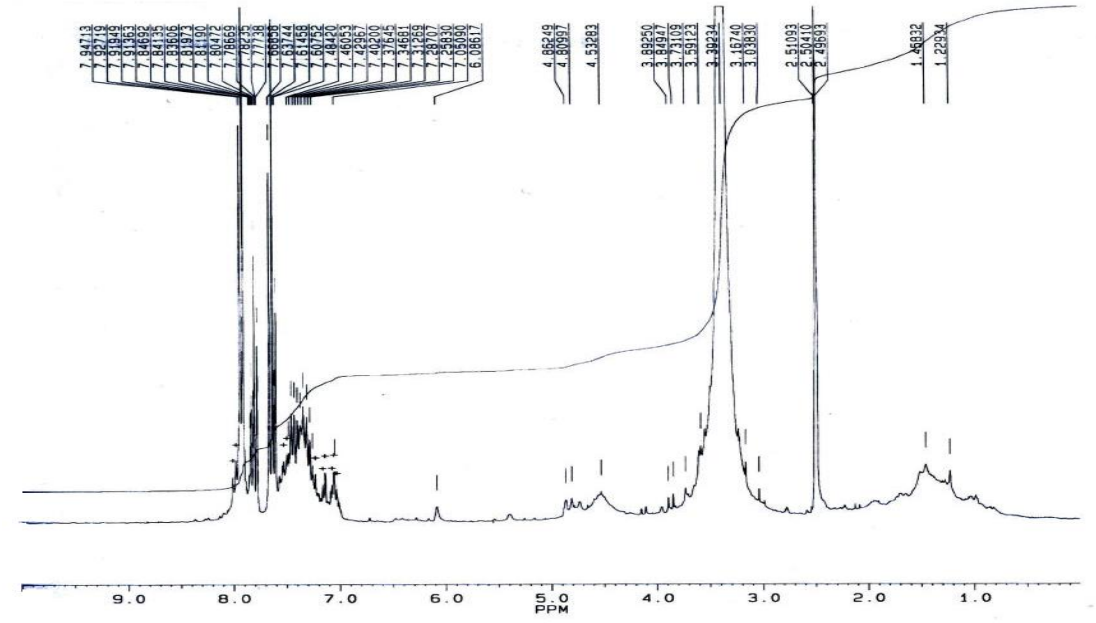
Benzoin modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesi

Benzoin modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesinin yapısını teyit etmek için ^{1}H NMR ve FTIR spektrumları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'da görülmektedir.



Şekil 4.1 B-CF-B reçinesinin FTIR spektrumu

Benzoin modifiye CF reçinesinin FTIR spektrumunda 3450 cm^{-1} geniş OH piki, 1700 cm^{-1}'de karakteristik karbonil grubu piki ve 1450 cm^{-1}'de ise $–CH_2$ grubu pikleri tespit edilmiştir. Ve benzoinin bağlandığını ise 3050 cm^{-1} aromatik C-H, 1680 cm^{-1}'de aromatik karbonil, 1600 cm^{-1}'de aromatik C-C gerilmesi ve 700 cm^{-1}'de aromatik C-H eğilme titreşimleri piklerinden teyit etmiş oluyoruz.



Şekil 4.2 B-CF-B reçinesinin ^{1}HNMR spektrumu

Şekil 4.2'ye göre DMSO-d_6 ortamında, benzoin modifiye CF reçinesinin halkadaki –CH_2- ve –CH- grubuna ait alifatik protonlar 1-3 ppm arasıda, metilol grubunun metilen protonları 3 -4,5 ppm arasında görülmektedir. 7,0-8,2 ppm aralığındaki pikler ise benzoinin aromatik halka protonlarına aittir.

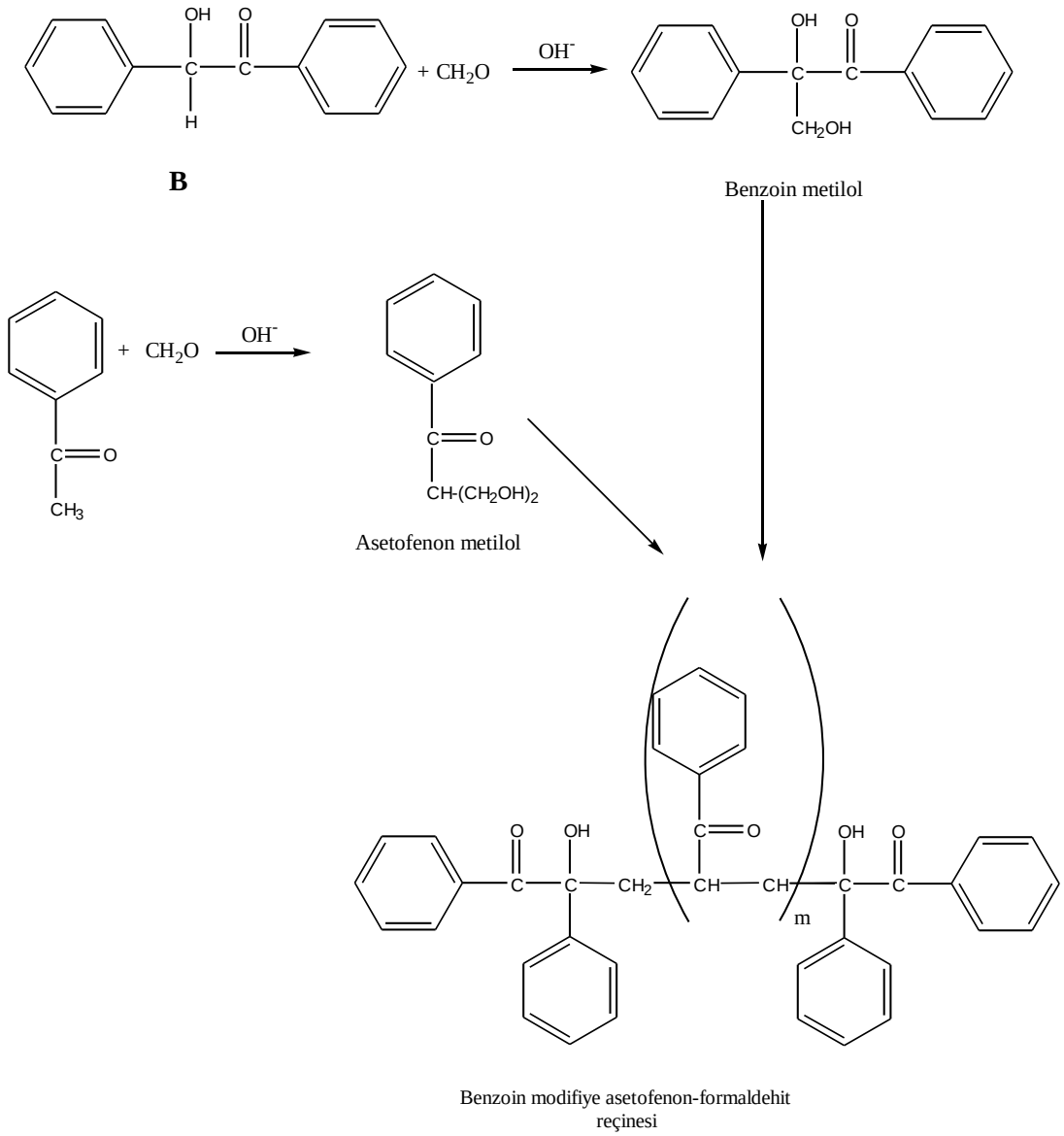
Elde edilen yapının fiziksel değil kimyasal bağlı yapı olduğunun göstermek üzere ince kağıt kromotografisi (TLC) yapılmıştır. Benzoin, CF reçinesi ve B-CF-B reçinesi ekilerek etilasetat ve hekzan ortamında yürütüldüğünde zonların farklı olduğu gözlenmiştir. Bu da bize serbest ketonik reçinenin modifiye reçine içerisinde kalmadığını göstermiştir.

4.2.2 Benzoin Modifiye AF Reçinesi

Siklohekzanon-formaldehitte olduğu gibi asetofenon, formaldehit ve benzoin arasından benzer reaksiyonlar B-AF-B (Benzoin-asetofenon- formaldehit) vermek üzere meydana gelir. Benozin/asetofenon/formaldehit mol oranları sırası ile 2 / 7 / 14 alınmıştır. B-AF-B'nin muhtemel yapısı aşağıda gösterilmiştir.

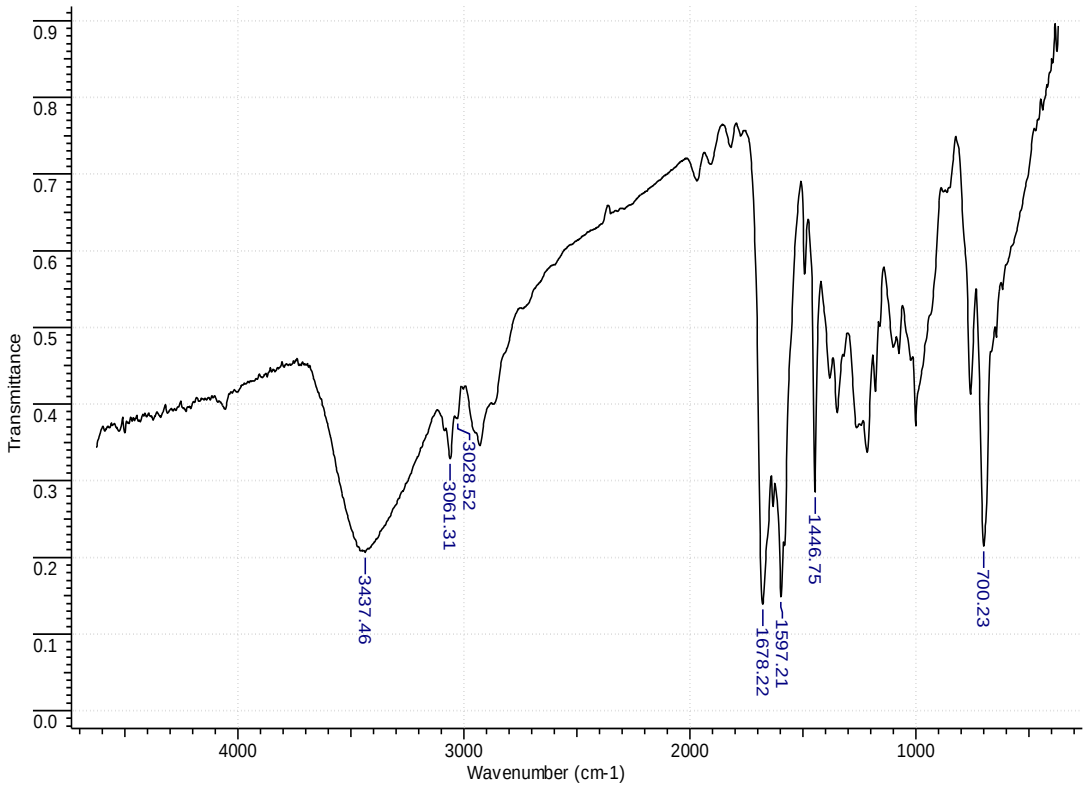
Tablo 4.1 Sentezlenen Reçinelerin Fiziksel Özellikleri

Ürün no	DMF	DMSO	$CHCl_3$	$(CH_3)_2CO$	CCl_4	MeOH	$C_6H_5CH_3$	THF	C_6H_{12}
CF	sl	s	s	sl	hsl	sl	hsl		
AF	s	s	s	sl	hs	hs	hsl		
B-CF-B	s	s	s	s	sl	s	hsl	s	i
B-AF-B	s	s	s	s	sl	hs	s	s	s
CF-BİBE	s	s	s	s	sl	s	hs	s	sl



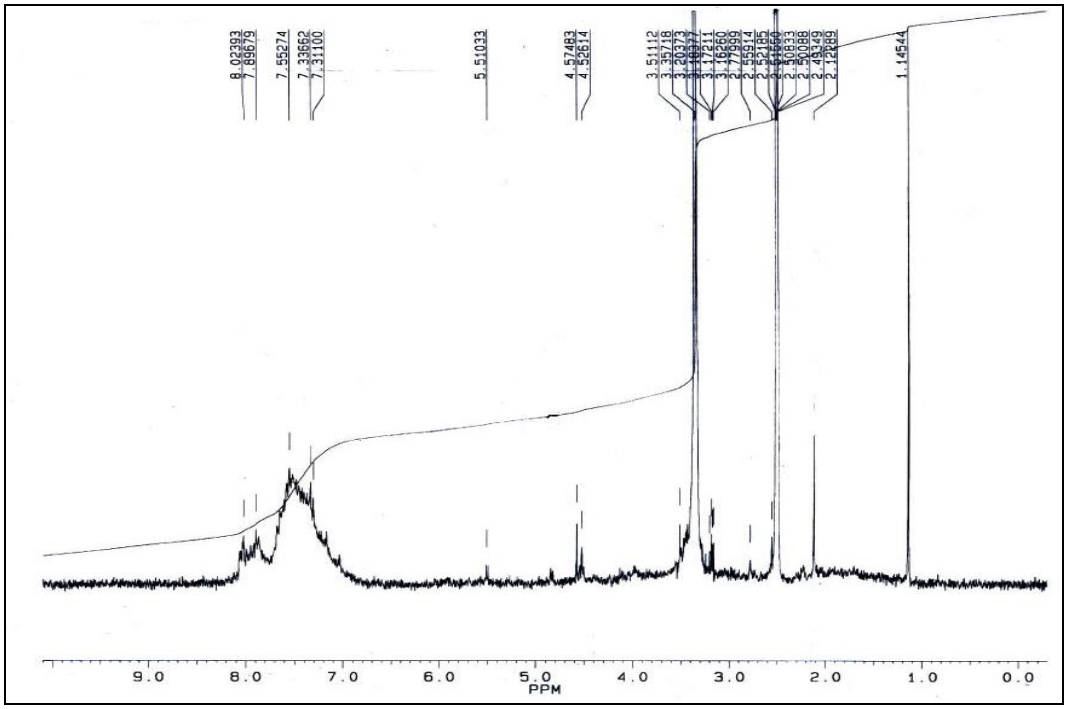
Benzoin modifiye asetofenon-formaldehit reçinesi

Benzoin modifiye asetofenon-formaldehit reçinesinin yapısını teyit etmek için ^{1}H NMR ve FTIR spektrumları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.3 B-AF-B reçinesinin FTIR spektrumu

Benzon modifiye AF reçinesinin FTIR spektrumunda 3450 cm^{-1} geniş OH piki, 1700 cm^{-1}'de karakteristik karbonil grubu piki, 3050 cm^{-1}'de aromatik C-H, 1680 cm^{-1}'de aromatik karbonil, 1600 cm^{-1}'de aromatik C-C gerilmesi ve 700 cm^{-1}'de aromatik C-H eğilme titreşimleri pikleri gözlenmiştir.



Şekil 4.4 B-AF-B reçinesinin ^{1}HNMR spektrumu

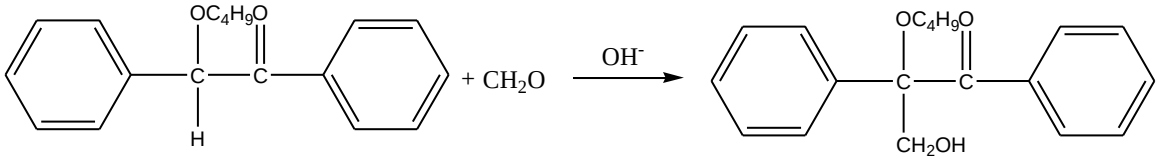
Şekil 4.4'e göre, DMSO-d_6 ortamında, benzoin modifiye AF reçinesinin ^{1}H NMR spektrumunda 1,7-2,6 ppm'deki geniş pikler karbonil grubuna komşu –CH'a ait protonlarına, 3-3,5 ppm arasındaki pikler metilen köprüsüne ait –CH_2 protonlarına ve 3,7 - 4,9 ppm aralığında –CH_2OH grubuna ait protonlarına, 7 -8 ppm aralığındaki pikler aromatik halka protonlarına aittir. İki metil grubunun protonlarının dubleti de yaklaşık 1 ppm'de gözlenir.

Elde edilen yapının fiziksel değil kimyasal bağlı yapı olduğunun göstermek üzere ince kağıt kromotografisi yapılmıştır. Benzoin, AF reçinesi ve B-AF-B reçinesi ekilerek etilasetat ve hekzan ortamında yürütüldüğünde kimyasal yapılarının farklı olduğu gözlenmiştir.

4.3 Benzoinızobutileter İn Situ Modifiye Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi

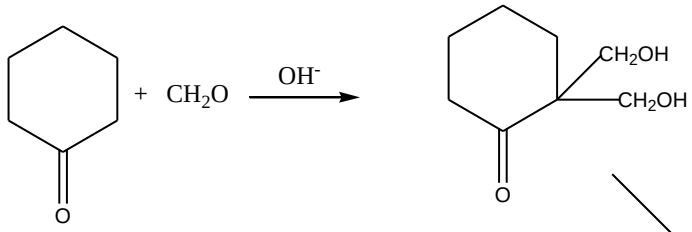
Formaldehit ile reaksiyon veren fotoaktif benzoinizobutileter in situ olarak silklohekzanon-formaldehit reçinelerine modifiye edilmiştir [14]. Benzoinizobütileter/siklohekzanon/formaldehit mol oranları sırası ile 1 / 7 /14 'tür.

Fotoaktif reçinenin yapısı NMR, FTIR, GPC ve DSC ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

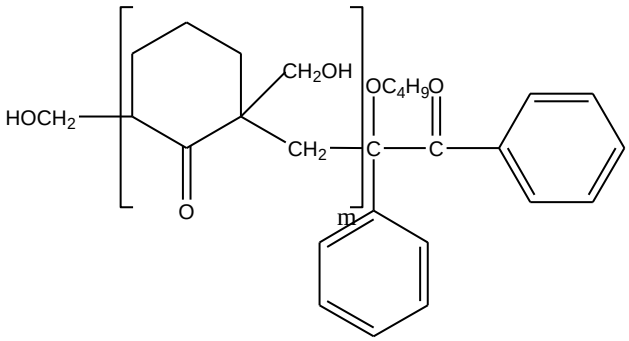


BİBE

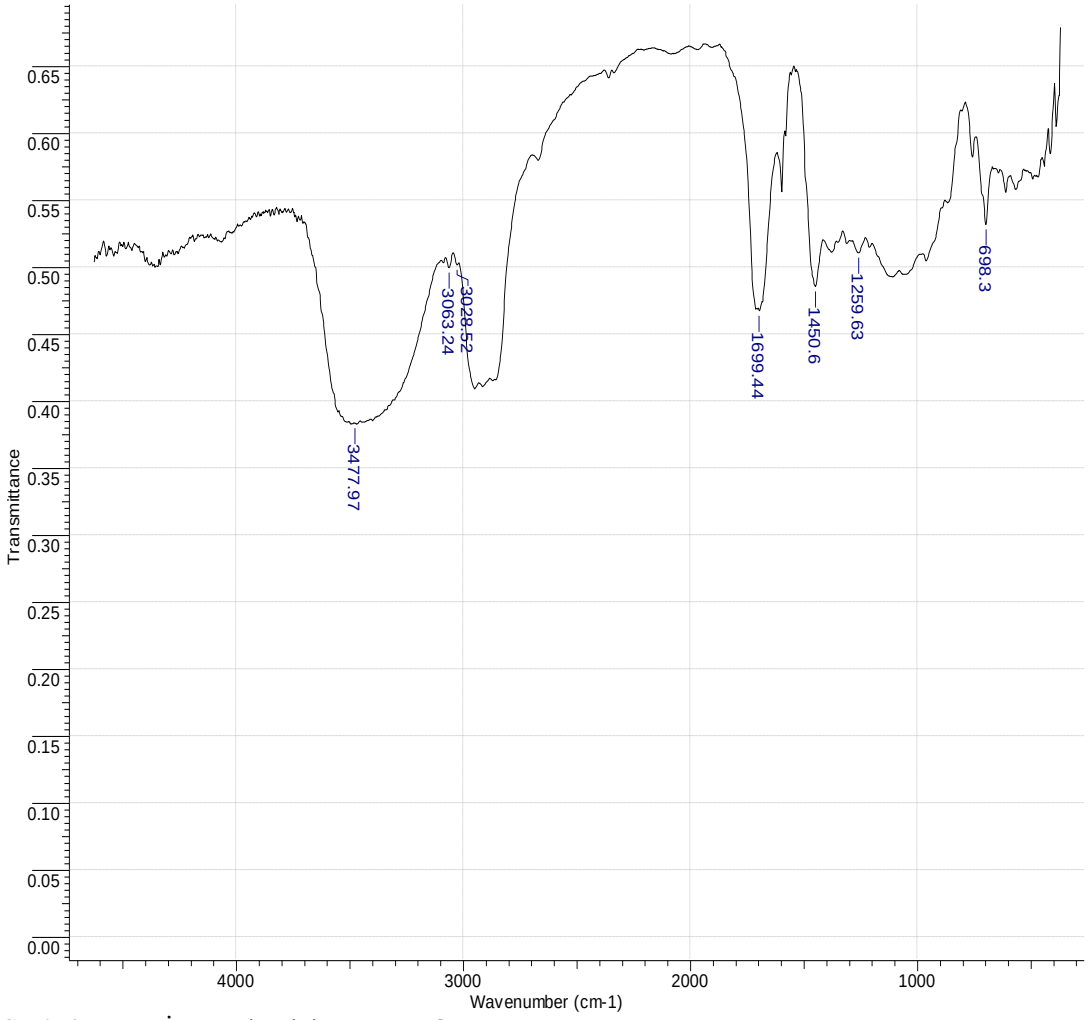
Benzoinizobutileter metilol



Siklohekzanon metilol

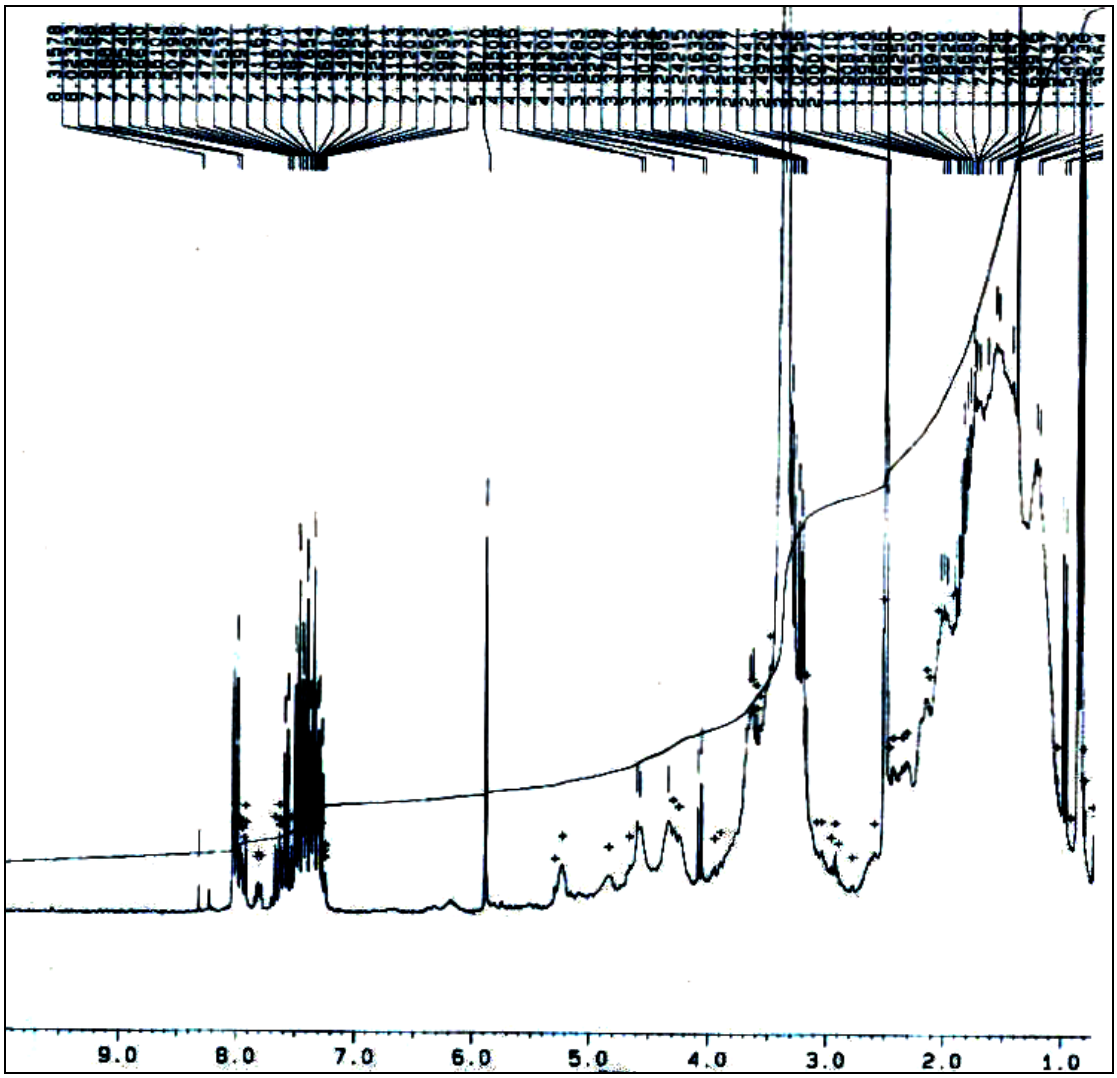


Benzoinizobutileter modifiye
siklohekzanon- formaldehit reçinesi



Şekil 4.5 CF-BİBE reçinesinin FTIR spektrumu

Benzoinizobutileter modifiye CF reçinesinin FTIR spektrumunda 3450 cm^{-1} geniş OH piki, 1700 cm^{-1}'de karakteristik karbonil grubu piki ve 1450 cm^{-1}'de ise $–CH_2$ grubu pikleri tespit edilmiştir. Ve benzoinin bağlandığını ise 3050 cm^{-1} aromatik C-H, 1680 cm^{-1}'de aromatik karbonil, 1600 cm^{-1}'de aromatik C-C, 1310'da C-O-C gerilmesi, 700 cm^{-1}'de aromatik C-H eğilme titreşimleri piklerinden teyit etmiş oluyoruz.



Şekil 4.6 CF-BİBE reçinesinin ^{1}HNMR spektrumu

Şekil 4.6'ya göre DMSO-d_6 ortamında, benzoinizobütileter modifiye CF reçinesinin halkadaki –CH_2- ve –CH- grubuna ait alifatik protonlar 1-3 ppm arasıda,metilol grubunun metilen protonları 3-4,5 ppm arasında görülmektedir. 7,0-8,2 ppm aralığındaki pikler ise benzoinizobütileterin aromatik halka protonlarına aittir.

Elde edilen yapının fiziksel değil kimyasal bağlı yapı olduğunun göstermek üzere ince kağıt kromotografisi yapılmıştır. Benzoin izobütileter, CF reçinesi ve CF-BİBE reçinesi ekilerek etilasetat ve hekzan ortamında yürütüldüğünde kimyasal yapılarının farklı olduğu gözlenmiştir

4.4 Modifiye Ketonik Reçinelerin Siklohekzen Oksit Blok Kopolimerizasyonu

Siklohekzen oksit (CHO) ve modifiye ketonik reçinelerin blok kopolimeri kullanılarak iki adımlı bir prosedür ile hazırlanmıştır. İlk adım; modifiye ketonik reçinenin üretilmesidir. İkinci adım ise; elde edilen bu modifiye ketonik reçinenin makrofotobaşlatıcı olarak kullanılması ile blok kopolimerin hazırlanmasıdır.

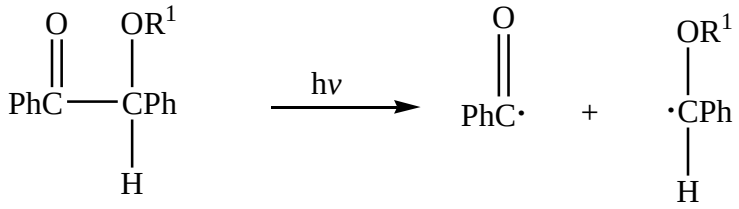
Fotoaktif benzoin modifiye siklohekzanon-formaldehit, benzoin modifiye asetofenon-formaldehit ve benzoinizobütileter modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesi ketonik reçinelerin in situ modifikasyonu yöntemi ile başarılı bir şekilde hazırlanmışlardır. 350nm'lik UV lambası kullanılarak bu reçineler ile kopolimerizasyon başlatılmıştır.

Benzoin modifiye ketonik reçineler siklohekzen oksitin fotopolimerizasyonu için kullanılmıştır. Fotoreaktif ketonik reçinelerin UV ışımasına uğratılması α-bölünmesine sebep olmuş ve benzoil radikalleri ile polimerik yapılı radikaller oluşmuştur. Ketonik reçineye bağlı benzoinin başlatıcı etkisi benzoinden çok daha yüksektir.

Fotoliz ile elde edilen elektron donör makroradikallerin1-etoksi-2-metilpiridinyum hekzaflorofosfat (EMP^+) varlığında karbokatyonlara yükseltgenmesi ile CHO'in katyonik polimerizasyonu başlatılmıştır. Bloklama prepolimerin molekül ağırlığındaki güçlü bir değişim ile ve FTIR ile NMR spektral ölçümleri ile teyit edilir.

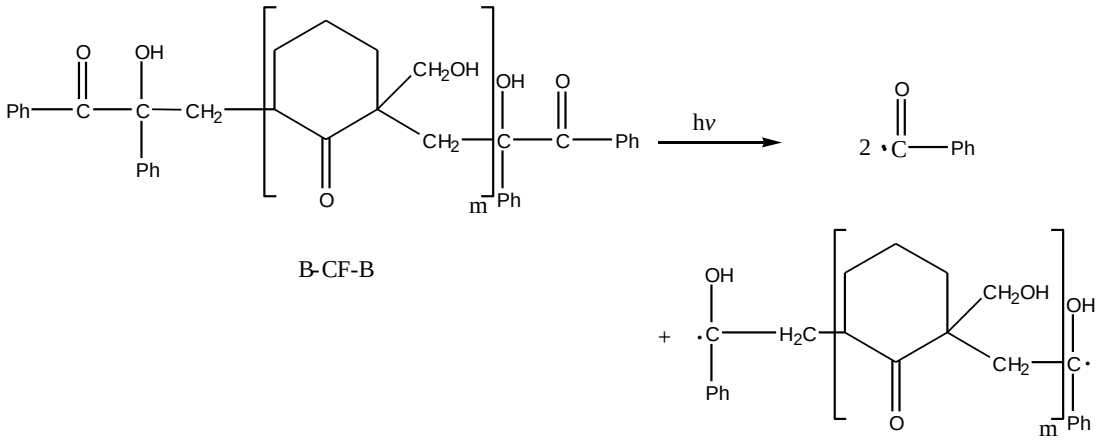
4.4.1. Benzoin Modifiye CF Reçinesinin Blok Kopolimerizasyonu

Benzoin modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesinin iki ucundaki benzoin gruplarının UV'de ışınlanması ile; benzoin grupları aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi homolitik bölünmeye uğrarlar.



R^1=H, alkil, sübstitue alkil

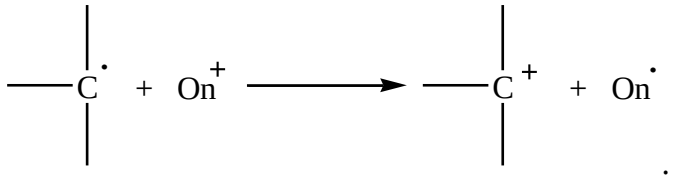
Benzoin modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesi de UV ile α-bölünmesine uğrayarak makroradikalleri oluşturur.



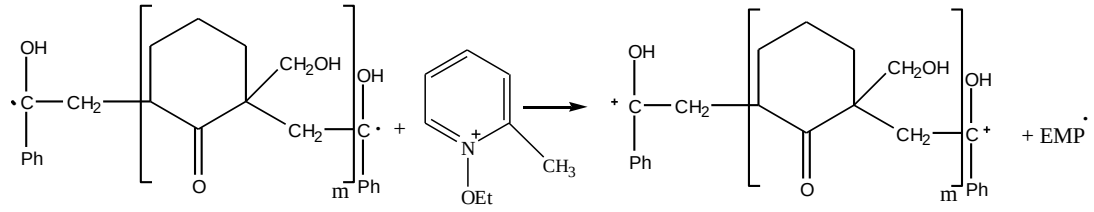
B-CF-B

Makroradikaller katyonik olarak polimerize edilen CHO'nun polimerizasyonu için başka bir değişim daha geçirmelidirler.

Elektron verici (donör) bu makroradikaller onyum tuzu varlığında aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi oksidasyona uğrarlar.

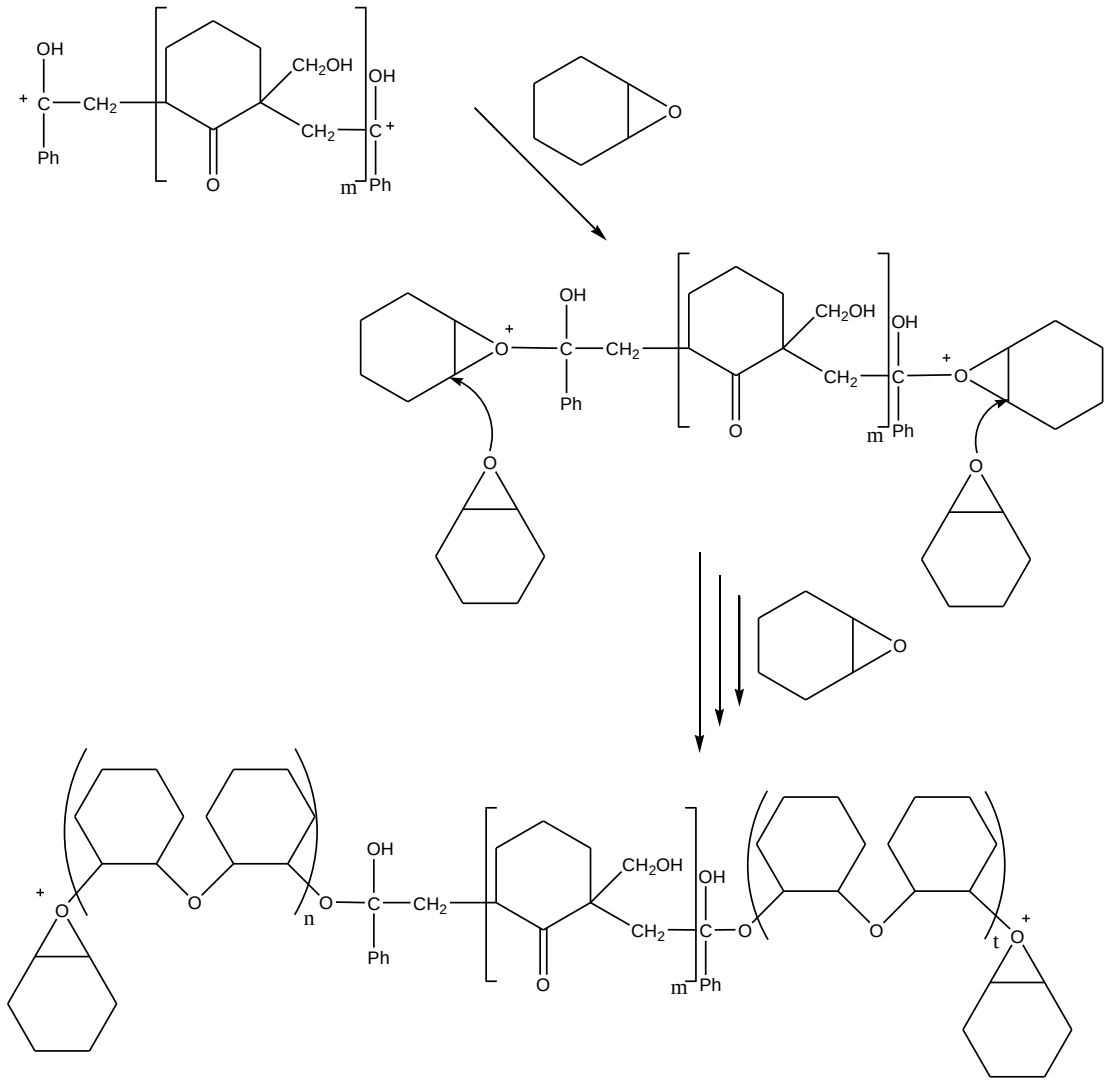


Benzoin modifiye ketonik reçineden oluşan makroradikallerin oksidasyonu için bu çalışmada EMP^+ tuzu kullanılmıştır. Bu piridinyum tuzu ile makroradikaller aşağıda görüldüğü gibi yükseltgenirler.

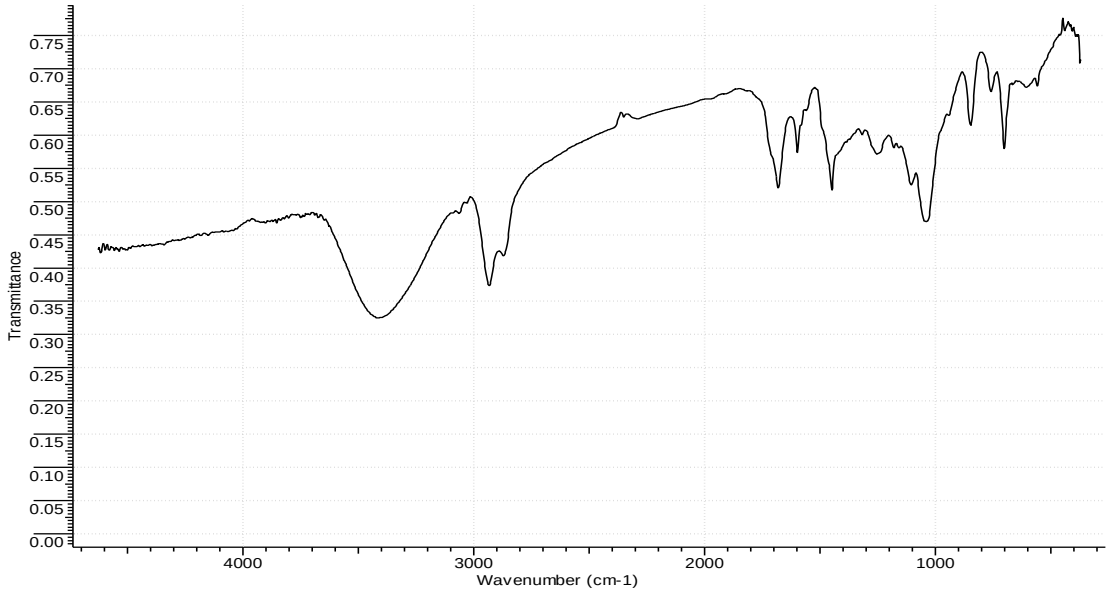


EMP^+

Bu oksidasyonu katyonik polimerizasyon takip eder. Oksidasyon sonucu oluşan katyonik segmentler ortamda bulunan CHO'nun kopolimerizasyonunu gerçekleştirir.

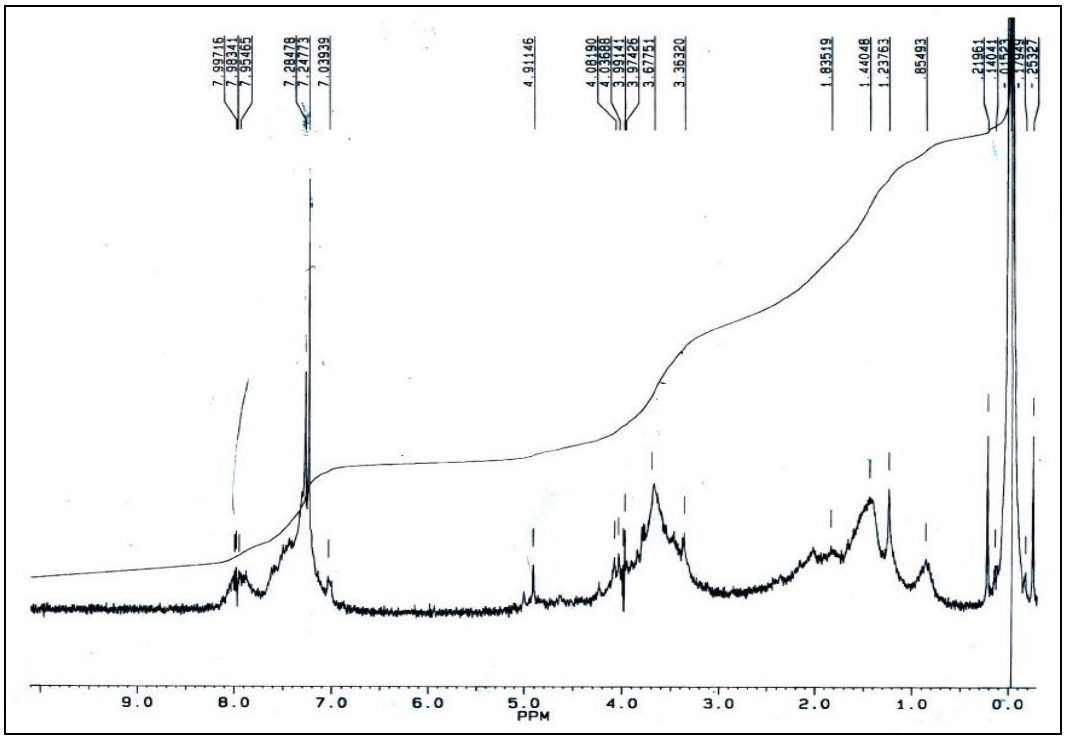


Oluşan kopolimerin ^{1}H NMR ve FTIR spektrumları ve GPC çalışmaları ile yapıları aydınlatılmıştır.



Şekil 4.7 BCFB-b-CHO kopolimerini FTIR spektrumu

Saflaştırılmış blok kopolimer, reçinenin piklerine ek olarak 1090 cm^{-1} 'de karakteristik eter bandı gösterir.



Şekil 4.8 BCFB-b-CHO kopolimerinin ^{1}HNMR spektrumu

Blok kopolimerin NMR spektrumları her iki segmentinde sinyallerini gösterir. 0,8-2,2 ppm'de CH_2, CH ve 3-6,6 ppm 'de OCH pikleri PCHO'in protonlarının sinyalleridir.

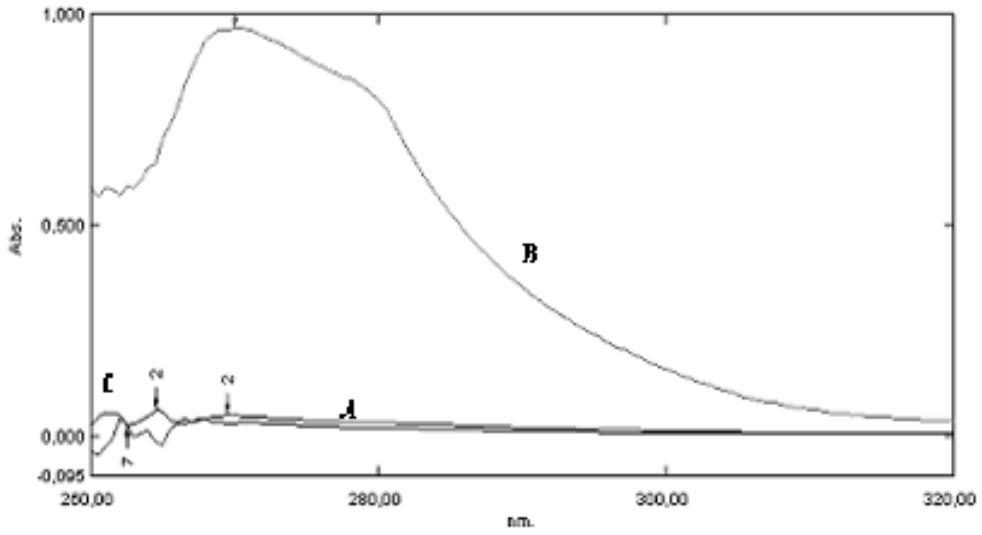
Elde edilen yapının fiziksel değil kimyasal bağlı yapı olduğunun göstermek üzere TLC yapılmıştır. Homopolisiklohekzen oksit (HPCHO), B-CF-B ve BCFB-b-CHO ekilerek etilasetat ve hekzan ortamında yürütüldüğünde kimyasal yapılarının farklı olduğu gözlenmiştir.

Benzoin modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesi ve onun CHO'dan blok kopolimerinin DSC ve GPC ölçümleri alınmıştır.

Tablo 4.2 B-CF-B Reçinesi ve Kopolimerinin Özellikleri

ÖRNEK	**Tm**	**Mn**	**Mw**
B-CF-B	143	3000	3100
B-CF-BblokCHO	205	11700	12100

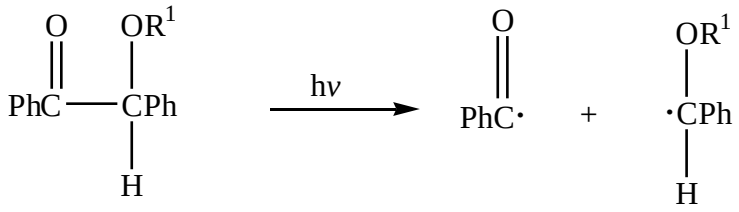
CF reçinesi, B-CF-B reçinesi ve BCFB-b-CHO kopolimerlerinin aynı konsantrasyonda yapılan UV ölçümünde; B-CF-B reçinesi 280 nm'de benzoinin varlığı nedeniyle omuz vermiştir. Ancak Şekil 4.9'ta görüldüğü gibi CF reçinesinin ve B-CF-B blok kopolimerinin spektrumlarında böyle bir pike rastlanmamıştır.



Şekil 4.9 BCFB-b-CHO kopolimerinin UV spektrumu

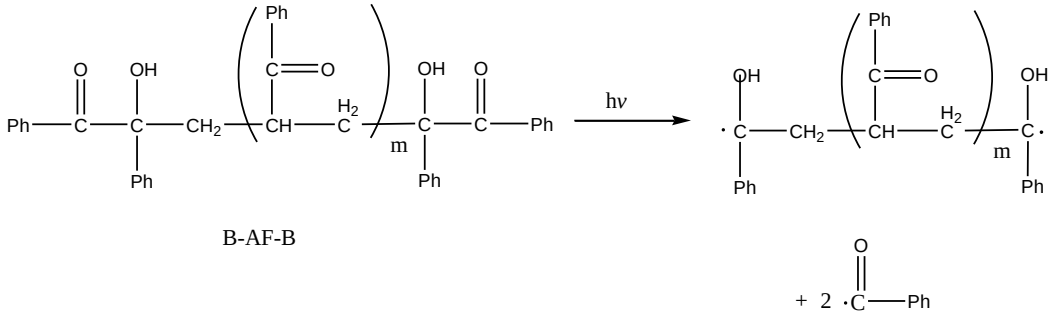
4.4.2 Benzoin Modifiye AF Reçinesinin Blok Kopolimerizasyonu

Benzoin modifiye asetofenon-formaldehit reçinesinin iki ucundaki benzoin gruplarının UV'de ışınlanması ile; benzoin grupları aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi homolitik bölünmeye uğrarlar



R^1=H,alkil,sübstitue alkil

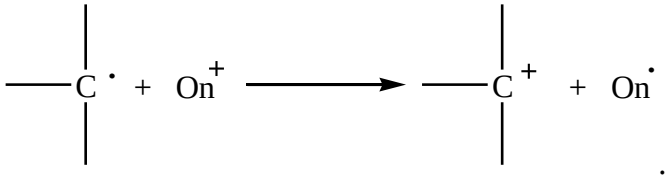
Benzoin modifiye ketonik reçinede UV ile α-bölünmesi ile makroradikal üretirler.



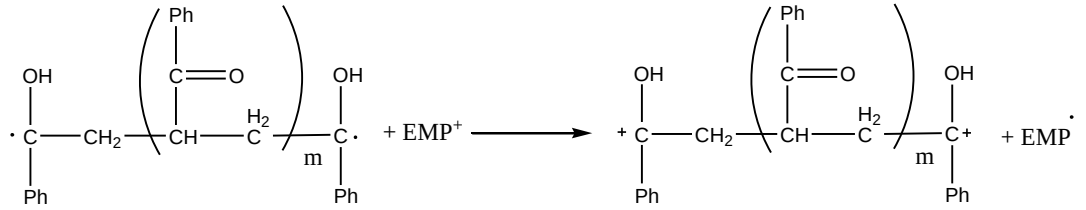
B-AF-B

Makroradikaller katyonik olarak polimerize edilen CHO'nun polimerizasyonu için başka bir değişim daha geçirmelidirler.

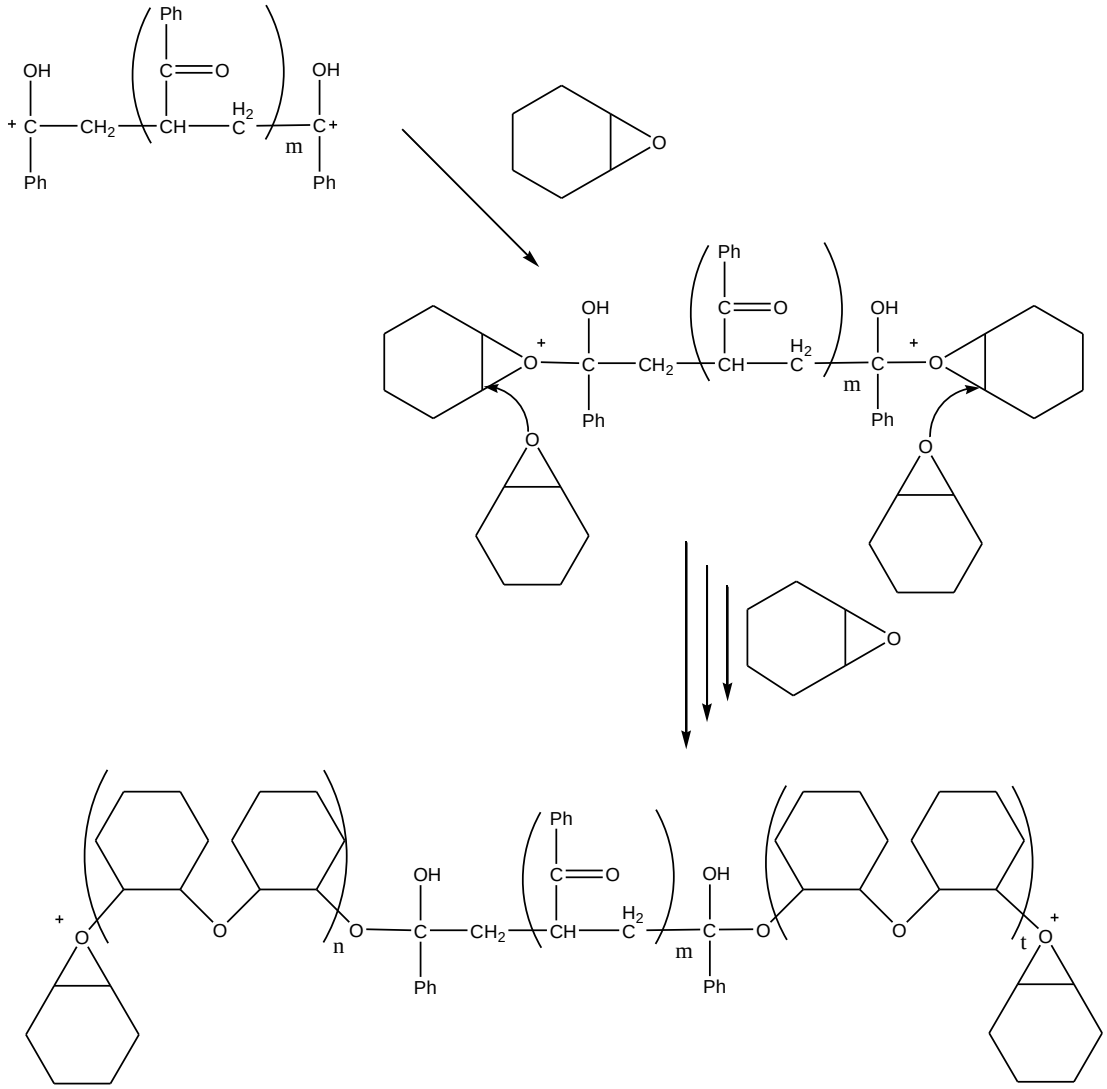
Elektron verici (donör) makroradikaller onyum tuzu varlığında aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi oksidasyona uğrarlar.



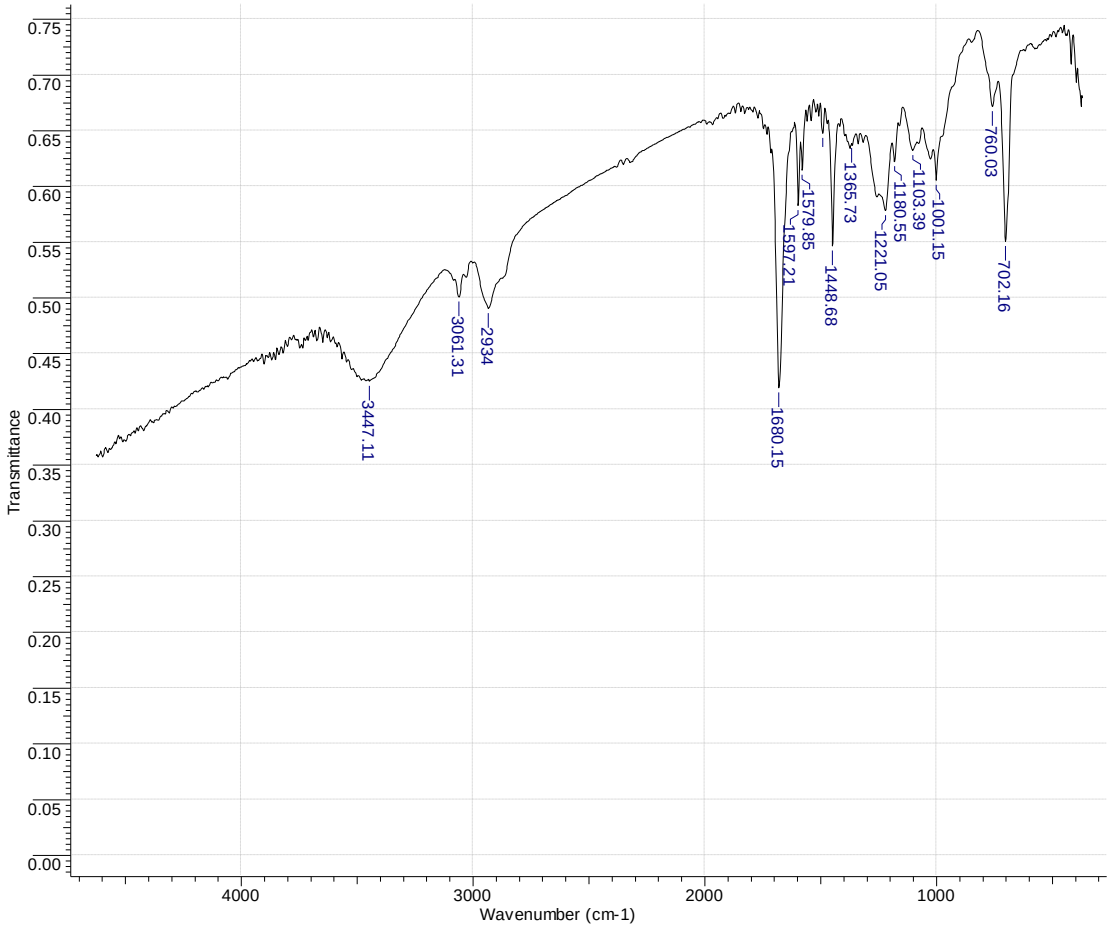
Benzoin modifiye ketonik reçineden oluşan makroradikallerin oksidasyonu için bu çalışmada EMP^+ tuzu kullanılmıştır. Bu piridinyum tuzu varlığında radikaller aşağıdaki görüldüğü gibi yükseltgenirler.



Ve bu oksidasyonu katyonik polimerizasyon takip eder.

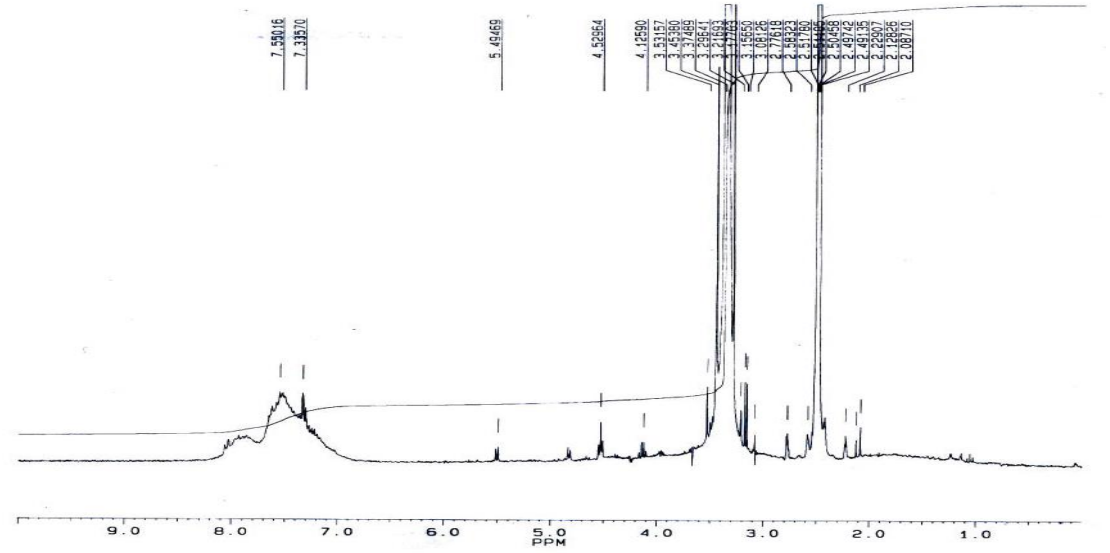


Oluşan kopolimerin FTIR ve ^{1}H NMR spektrumları Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 ‘da gösterilmiştir.



Şekil 4.10 BAFB-b-CHO kopolimerinin FTIR spektrumu

Saflaştırılmış blok kopolimer, reçinenin piklerine ek olarak 1090 cm^{-1} 'de karakteristik eter bandı ve 1450 cm^{-1}'de ise $–CH_2$ grubu pikleri göstermektedir



Şekil 4.11 BAFB-b-CHO kopolimerinin ^{1}HNMR spektrumu

Blok kopolimerin NMR spektrumları her iki segmentinde sinyallerini gösterir. 0,8-2,2 ppm'de CH_2, CH ve 3-6,6 ppm 'de OCH pikleri PCHO'in protonlarının sinyalleridir.

Elde edilen yapının fiziksel değil kimyasal bağlı yapı olduğunun göstermek üzere TLC yapılmıştır. HPCHO, B-AF-B reçinesi ve BAFB-b-CHO ekilerek etilasetat ve hekzan ortamında yürütüldüğünde kimyasal yapılarının farklı olduğu gözlenmiştir.

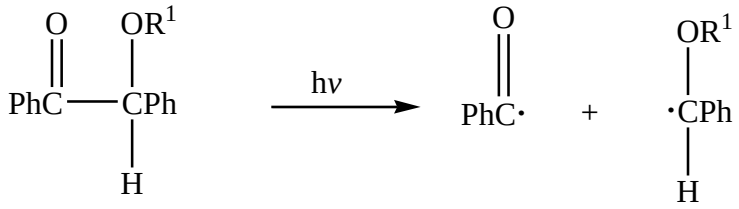
Benzoin modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesi ve onun CHO'dan blok kopolimerinin DSC ve GPC ölçümleri alınmıştır.

Tablo 4.3. B-AF-B Reçinesi ve Kopolimerinin Özellikleri

ÖRNEK	**Tm**	**Mn**	**Mw**
B-AF-B	90	2800	2900
B-AF-BblokCHO	117	8822	10995

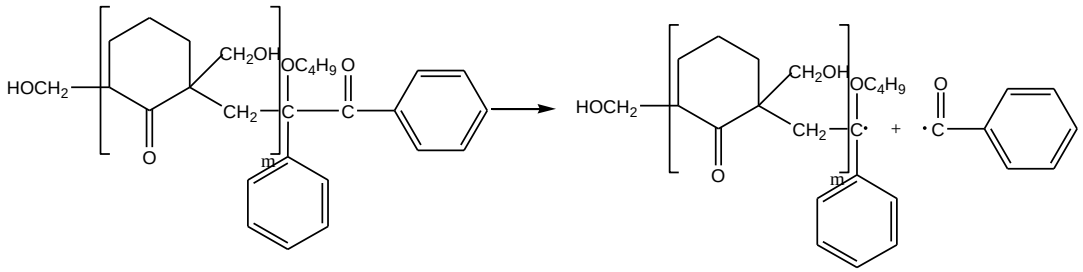
4.4.3 Benzoinizobutileter Modifiye CF Reçinesinin Blok Kopolimerizasyonu

Benzoinizobutileter modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesinin ucundaki benzoinizobutileter grubu UV'de ışınlanma ile aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi homolitik bölünmeye uğrarlar



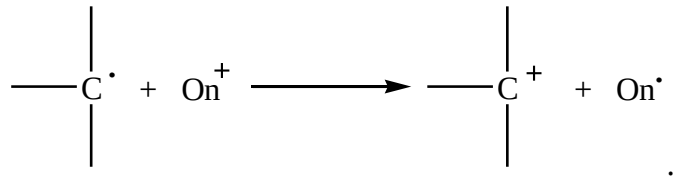
R^1=H, alkil, sübstitue alkil

Benzoinizobutileter modifiye reçinede UV ışıması ile α-bölünmesi ile makroradikalleri üretirler.

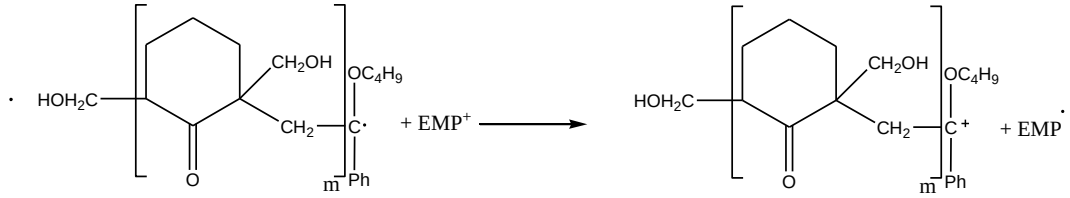


Makroradikaller katyonik olarak polimerize edilen CHO'nun polimerizasyonu için başka bir değişim daha geçirmelidirler.

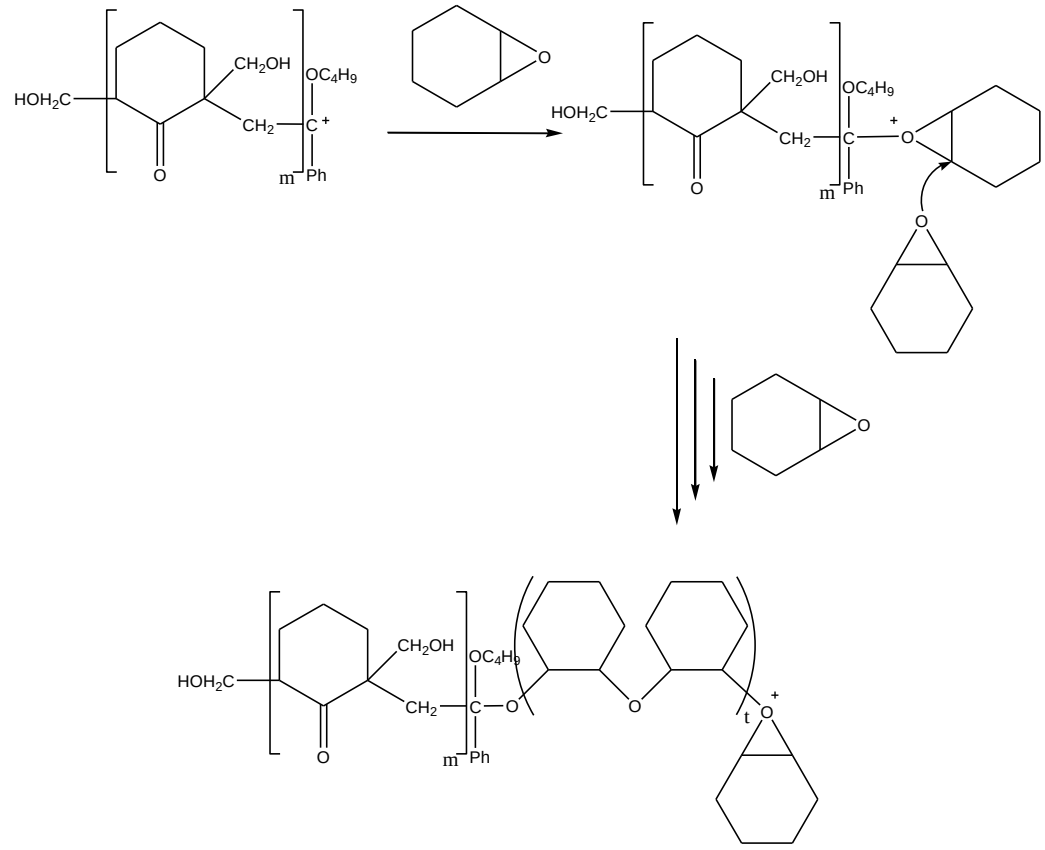
Elektron verici (donör) makroradikaller onyum tuzu varlığında aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi oksidasyona uğrarlar.



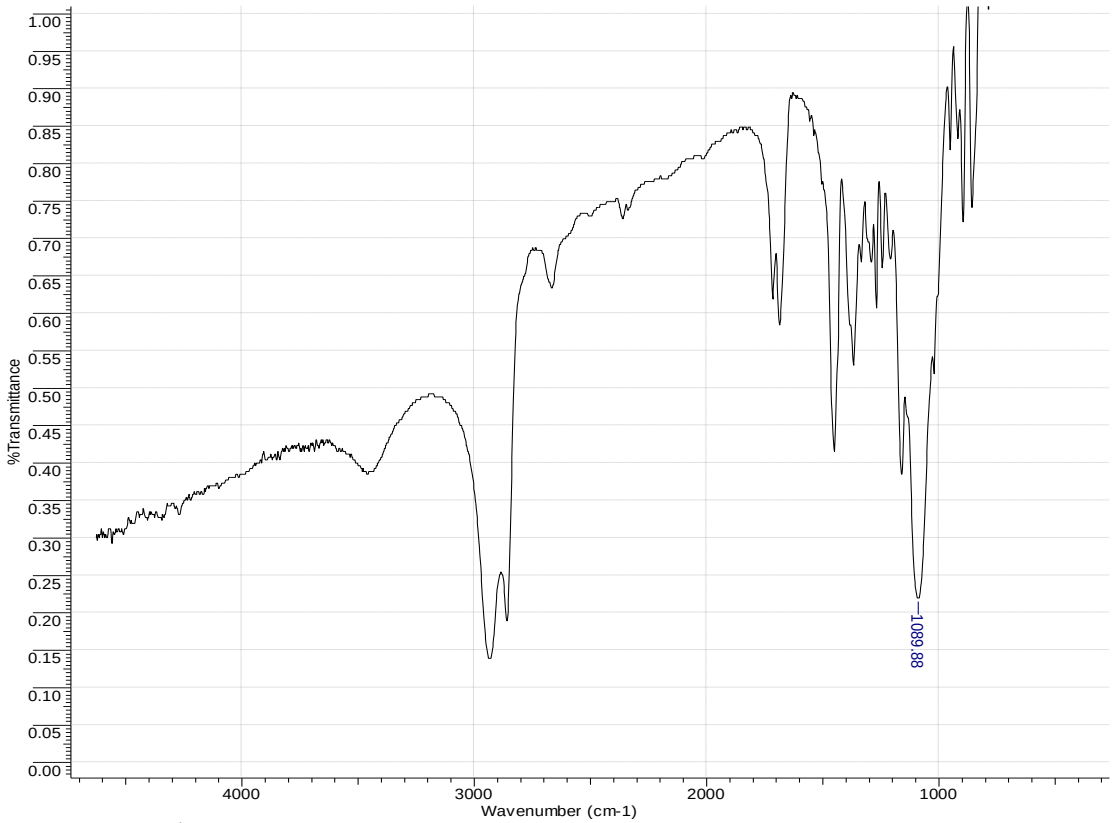
Benzoin modifiye ketonik reçineden oluşan makroradikallerin oksidasyonu için EMP^+ tuzu kullanılmıştır. Bu piridinyum tuzu varlığında radikaller aşağıdaki görüldüğü gibi yükseltgenirler.



Ve bu oksidasyonu katyonik polimerizasyon takip eder.

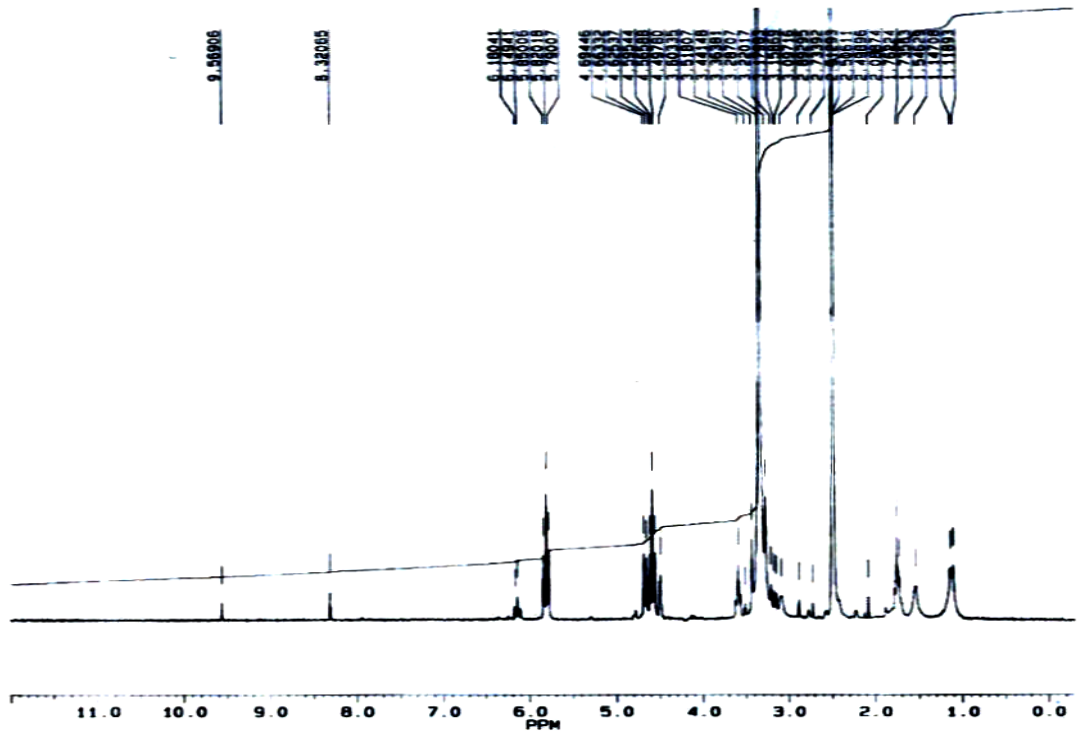


Oluşan kopolimerin FTIR ve ^1H NMR spektrumları Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de görülmektedir.



Şekil 4.12 CFBİBE-b-CHO kopolimerinin FTIR spektrumu

Saflaştırılmış blok kopolimerin PCHO kısmı reçinenin piklerine ek olarak 1090 cm^{-1} 'de karakteristik eter bandı gösterir.



Şekil 4.13 CFBİBE-b-CHO kopolimerinin ^{1}HNMR spektrumu

Blok kopolimerin NMR spektrumları her iki segmentinde sinyallerini gösterir. 3-3,6 ppm ‘deki pikler PCHO’in karakteristik eter protonlarının sinyalleridir.

Elde edilen yapının fiziksel değil kimyasal bağlı yapı olduğunun göstermek üzere TLC yapılmıştır. HPCHO, CF-BİBE reçinesi ve CFBİBE-b-CHO ekilerek etilasetat ve hekzan ortamında yürütüldüğünde oluşan farklı zonlardan kimyasal yapılarının farklı olduğu gözlenmiştir.

Benzoinizobutileter modifiye siklohekzanon-formaldehit reçinesi ve onun CHO’dan blok kopolimerinin DSC ve GPC ölçümleri alınmıştır.

Tablo 4.4.CF-BİBE Reçinesi ve Kopolimerinin Özellikleri

ÖRNEK	**Tm**	**Mn**	**Mw**
CF-BİBE	80	570	920
CF-BİBEblokCHO	96	3806	6640

Tablo 4.5. Polimerlerin Fiziksel Özellikleri

Ürün no	DMF	DMSO	$CHCl_3$	$(CH_3)_2CO$	CCl_4	MeOH	$C_6H_5CH_3$	THF	C_6H_{12}
HPCHO	hsl	hsl	s	hsl	s		s	s	s
BCFB-b-CHO	s	s	s	s	i	s	hsl	s	i
BAFB-b-CHO	s	s	s	s	hs	s	s	s	s
CFBİBE-b-CHO	i	sl	s	i	s	i	s	s	s

SONUÇLAR

Bu çalışmada, ketonik reçine ile katyonik olarak polimerleşen CHO'in blok kopolimeri sentezlenmiştir.

Önce; kondenzasyon polimerizasyonu mekanizması ile oluşan siklohekzanon-formaldehit ve asetofenon-formaldehit ketonik reçineleri; üretim esnasında benzoin ile in situ modifiye edilmişlerdir. Ayrıca siklohekzanon-formaldehit reçinesi benzoinizobütileter ile de modifiye edilmiştir.Bu modifiye ketonik reçineler, reçineyi modifiye eden bileşikler sayesinde, ki bunlar benzoin ve benzoinizobütileterdir, fotoaktif özellik kazanmıştır. Benzoin ve türevleri bilinen en iyi fotobaşlatıcılardır. Işımaya uğradıklarında yüksek kuantum verimli radikaller oluştururlar.

Ardından, bu fotoaktif reçinelerin fotoliziyle oluşan radikallerin EMP^+ tuzu tarafından yükseltgenmesi ile oluşan katyonik parçalar CHO'in katyonik polimerizasyonunu başlatarak ketonik reçine CHO blok kopolimerlerinin elde edilmesini sağlamıştır.

KAYNAKLAR

[1] **Kızılcan, N.,** 1995. Modifiye Keton/Aldehit Reçineleri, *Doktora Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[2] **Mark, H.F., Gaylord, N.G.,** 1964. Encylopedia of Polymer Science and Technology, Vol 11, First Editions 273, Interscience

[3] **Çıvgınoğlu, Ö.**, 1995. Metiletil Keton-Formaldehit Reçinesinin Modifikasyonları, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[4] **Köken, N.,** 1990. Ketonik Reçinelerin Modifikasyonları, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[5] **Morrison, R.T.**,**Boyd, N.B.,** 1990. Organic Chemistry Fifth Edition

[6] **Uyar, T., Doç.Dr.,** 1988. Organik Tepkimeler, pp.306-308,

[7] **Zor, L., Prof.Dr.,**1991. Organik Kimya, pp.312.

[8] **Hendrickson, J.S., Pine, S.H., Cram, D.J., Hammond, G.S.,** 1980. Organic Chemistry, Fifth Edition.

[9] **Nielsen, A.T., Houlihan, W.J.,** 1968. Organic Reactions,*Aldol Condensation,* Vol.16, pp.1-40, John Wiley and Sons.

[10] **Talınlı, E.N.,** 1986. Hidrosi Ketonların Fenolik Bileşiklerle Rreaksiyonları, *Doktora Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[11] **Ho, P.T.,** 1979. Aldol Reaction of Linear Aldehydes with Formaldehyde, *Can. J. Chem.*, 57,381

[12] **Tummes, H., Gerhard, S.,** 1972. Hydroxy Pivalaldehyde, *Ger. Offen*, 2045 669

[13] **Masataka, N., Yasuhiro, O.,** 1970. Aldol Condensation of Isobutylaldehyde with Formaldehyde, *C.A.*, 73, 34798.

[14] **Kızılcan, N.,**1999. Ketonic Resins as Free Radical Photoinitiators, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 72, 927-934, John Wiley and Sons.

[15] **Frederic, J.Walker,** 1964. Formaldehyde, Third Edition

[16] **Akar,A., Altay, D., Aydoğan, C.,** 1985.The Reaction Between Formaldehyde and Resin Formation, *Chimica Acta Turcica,* Vol. 13, 19-23.

[17] **German, L.A.,** 1936. Mechanism of the Condensation between Acetone and Formaldehdeyde, *Comptes Rendus,* Vol. 203, 586-7.

[18]**Grimme, W., Wollner, J.,** 1958. Dimethylol Acetone and its Homologs, *German Patent,* 924, 803 March 7, 1955. *Chem. Abs.*, Vol. 52, 3853a.

[19] **Akar, A.,** 1985. Polimerlerin Reaksiyonları, *II.Ulusal Makromolekül Sempozyumu,* Ankara.

[20] **Kızılcan, N., Akar, A.,** 1996. Modification of Acetophenone-Formaldehyde and Cyclohexanone-Formaldehyde Resins, J*ournal of Applied Polymer Science*, Vol. 60, 465-476, John Wiley and Sons.

[21] **Nakamura, N., Saeki, Y.,** 1979. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 7,957,590; *Chem. Abstr.*, 91, 141830 m.

[22] **Bochkavera, N., Gonchar, N.R., Kondaurova, L.I., Kosareva, Cherkov, N.S.,** 1981. U.S.S.R., SU 891, 709; 1982. *Chem. Abstr.*, 96, 201106 V

[23] **Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.,** 1983. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP* 5,911,551 (8,311,551); *Chem. Abstr.*, 99, 39321Z.

[24] **Kızılcan, N., Galioğlu, O., Akar, A.,** 1993. Modification of Cyclohexanone-Formaldehyde Resins and Acetophenone-Formaldehyde, J*ournal of Applied Polymer Science*, Vol. 50, 577-584, John Wiley and Sons.

[25] **Değirmenci, M.,** 2002. Synthesis and Characterizationof Novel Well-Defined Macrophotoinitiators Prepared by ATRP and ROP Methods and Their Use in Block Copolymerization, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[26] **Flory, P.J.,** 1953. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca.

[27] **Bamford, C.H., Barb, W.G., Jenkins, A.D., Onyon, P.F.,** 1958. *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms,* Butterworths, London.

[28] **Taşdelen, M.A.,** 2002. Block Copolymers by Using Combined Controllrd Radical and Radical Promoted Cationic Polymerization Methods, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[29] **Bevington, J.C., Lewis, T.D.,** 1958. *Trans.Faraday Soc.*, 54, 1340.

[30] **Frey, H.M.,** 1959. *Proc. Chem. Soc. London,* 385.

[31] **Turro, N.J.,** 1978. *Modern Molecular Photochemistry,* The Benjamin/Cumerings Publishing Co., Inc., Menlo Park CA, 368

[32] **Crivello, J.V., Lam, J.H.W.,** 1980. *J.Polym.Sci., Polym.Chem. Ed.*, 18, 2677

[33] **Matyjaszweski, K.,** 1996. *Cationic Polymerizations, Mechanisms, Synthesis and Applications,* Marcel Dekker, New York

[34] **Gruber, H.F.,** 1992. *Prog. Polym. Sci.*, 17, 953.

[35] **Davidson, R.S.,** 1993. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 69. 263.

[36] **Bi, Y., Neckers, D.C.,** 1994. *Macromolecules,* 27,3683.

[37] **Scwarz, M.,** 1956. *Nature* 178, 1168

[38] **Hsieh, H.L., Quirk, R.P.,** 1996. *Anionic Polymerization,Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker, New York

[39] **Yağcı, Y., Önen, A.,** 1991. Block Copolymers by Combination of Radical and Promoted Cationic Polymerization Routes, *Macromolecules*, 24.

[40] **Souel, T., Schue, F., Abadie, M., Richards, D.H.,** 1977. *Polymer*, 18, 1292

[41] **Richards, D.H.,** 1981. *Polym. J.*, 12, 89

[42] **Yağcı, Y.,** 2001. *Advanced Functional Molecules and Polymers,* Nalwa H.S., Ed. Gordon and Breach Science, vol. 1, ch. 4.

[43] **Yağcı, Y.,** 1989. *J. Rad. Curing,* 16, 9.

[44] **Yağcı, Y., Schnabel, W.,** 1992. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.,* 60, 133.

[45] **Ledwith, A.,** 1978. *Polymer,* 19, 1217.

[46] **Abdul-Rasoul, F.A.M., Ledwith, A., Yağcı,Y.,** 1978. *Polymer,* 19, 1219.

[47] **Bottcher, A., Hasebe, K., Hizal,G., Yağcı, Y., Stellberg, P., Schnabel, W.,** 1991. *Polymer,* 32, 2289.

[48] **Yağcı, Y., Schnabel, W.,** 1987. *Macromol.Chem. Rapid Commun.,* 8, 209.

[49] **Yağcı, Y., Borberly, J., Schnabel, W.,** 1989. *Eur.Polym.J.,* 25, 129.

[50] **Johnen, N., Kobayashi, S., Yağcı, Y., Schnabel, W.,** 1993. *Polym. Bull.* 30, 9

[51] **Braun, H., Yağcı, Y., Nuyken, O.,** 2002. *Eur.polym.J.,* 38, 151.

[52] **Yağcı, Y., Önen, A., Schnabel, W.,** 1991. *Macromolecules,* 24, 4620.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Diyarbakır'da doğdu. 1995-96 öğretim yılının güz döneminde Beşiktaş Lisesinden mezun oldu. Aynı öğretim yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümüne girdi ve bir yıl hazırlık okuma hakkı elde etti . Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden 2002 yılında mezun oldu.

2002-2003 yılının bahar döneminde İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümüne Yüksek Lisans öğrencisi olarak kabul edildi.