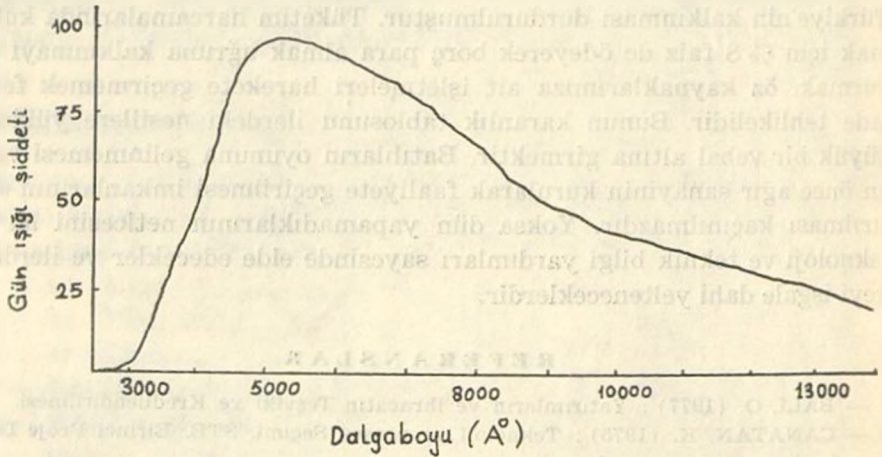


## Polimerlerin Fotodegradasyonu

Vahdettin SEVİNÇ \*

Polimerler, fotodegradasyona dirençleri bakımından geniş dağılıma sahip olmalarına rağmen, hemen hemen her biri devamlı gün ışığı etkisi altında kıymetten düşerler. Gün ışığı spektrumu yer atmosferinin dışında yaklaşık olarak 2000 Å° den 25000 Å° e yayılır. Enerjinin yarısı spektrumun görünebilir kısmında % 40'ı kırmızı ötesi kısmında ve % 10'u da mor ötesi kısmında bulunmaktadır. Pratik olarak 2950 Å°'in altında bütün radyasyon atmosfer tarafından süzülür ve böylece de yer yüzüne ulaşan güneş enerjisi Şekil 1.'de gösterilene uygun olarak dağılır (1).



Şekil 1.

Yaz ortasında öğle üzeri Washington D.C.'de Güneş Enerjisi Dağılımı.

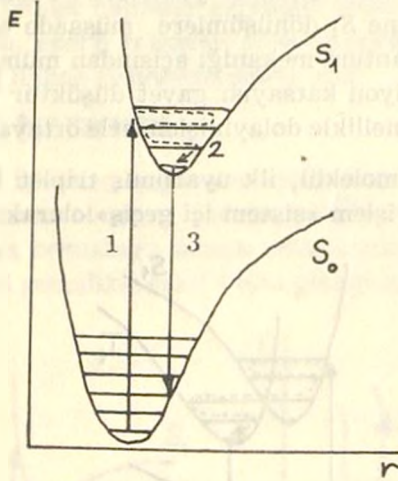
\* SDMMMA Kimya Doçenti — ADAPAZARI.

Yer yüzüne ulaşan gün ışığının morötesi kısmı (3000 - 4000 Å) güneş morötesi diye adlandırılır ve güneşin toplam radyasyonunun % 6'sıdır (2). Ancak polimerler için en yıpratıcı kısımdır.

## FİZİKSEL İŞLEMLER

Birks (3) fotofiziksel işlemi «bir molekülün, iyonlaşmayan elektromanyetik radyasyon vasıtasıyla elektronik uyarılmasından meydana gelen bir fiziksel işlem olarak» tanımlar.

Spektrumun görünebilir veya morötesi kısmından ışığın absorpsiyonu uyarılmış haller yaratan elektronik dönüşümlerle sonuçlanır. İki tip uyarılmış hal düşünülür : Singlet ve Triplet, Singlet halinde bütün spinler eşleşirler. Bu durum temel hal için hemen hemen daima böyledir ve temel hal genel olarak  $S_0$  ile gösterilir. Şayet elektronik uyarma elektron spininin tamamen tutulmasıyla ortaya çıkarsa uyarılmış singlet halleri meydana gelir. Uyarma ters dönme spini vererek vuku bulduğunda triplet halleri oluşur. Bu durumda iki elektron eşleşmemiştir.



Şekil 2.

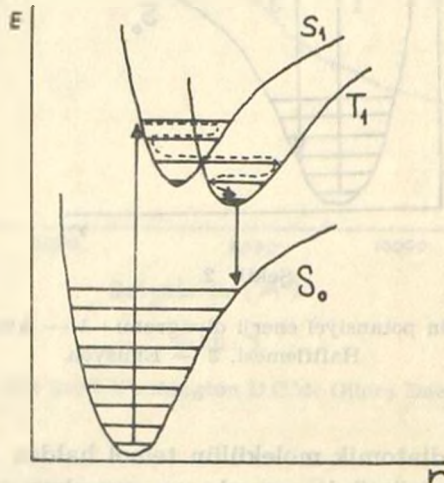
Bir diatomik molekülün potansiyel enerji diyagramı : 1 — Absorpsiyon, 2 — Titreşim Hafiflemesi, 3 — Emisyon.

Şekil 2'de bir diatomik molekülün temel halden ( $S_0$ ) uyarılmış singlet haline ( $S_1$ ) dönüşümüyle sonuçlanan uyarılma gösterilmektedir. Bir benzer diyagram; bir poliatomik moleküle, nükleer ayırma  $R$ 'nin yerine

bir nükleer konfigürasyon koordinatı  $Q$  alınarak uygulanabilir. Alt konumdaki eğri, temel hal için, üstteki ise uyarılmış hal için potansiyel enerjiyi gösterir. Temel hale göre daha az kararlı olduğuna göre, uyarılmış halin potansiyel enerjisi daha yüksektir. Frank - Condon kuralına göre; ışık absorplama ve emisyon işlemleri molekülün titreşim zamanından daha hızlıdır. Böyle olunca dikey oklarla gösterilirler. Gerçekte bu sadece doğru bir yaklaşımdır. En muhtemel dikey dönüşüm için maksimum şiddet bulunmasına rağmen epeyce «dikey olmayan» dönüşümler ortaya çıkar. Yoğunlaşmış fazda diğer inaktifleştirme işleminin hızına kıyasla titreşim hafiflemesi hızı yüksektir. Böylece de uyarılmış halin en düşük titreşim seviyesinden emisyon meydana gelir. Şayet molekül  $S_1$  seviyesinden daha yüksek singlet haline uyarılırsa, «iç dönüşüm» diye adlandırılan radyasyonsuz geçiş vasıtasıyla en düşük enerjili uyarılmış haline geri dönecektir.  $S_1$  halinin hayat süresi  $10^{-9}$  -  $10^{-6}$  s. mertebesindedir. O zaman zarfında molekülün, fluoresans yayarak veya radyasyonsuz iç dönüşüm vasıtasıyla geri dönmesi mümkündür.

Kuantum mekaniği sınırlamaları yüzünden sadece temel halden  $S_0$  uyarılmış singlet hallerine  $S_1$  dönüşümlere müsaade edilir. Triplet haline doğrudan uyarma kuantum mekaniği açısından mümkün değildir. Böylece bir geçişin absorpsiyon katsayısı gayet düşüktür ve uyarılmış triplet hallerinin dağılımı genellikle dolaylı işlemlerle ortaya çıkar.

Belirli durumlarda molekül, ilk uyarılmış triplet haline  $T_1$  geçmeye sevkedilebilir. Böyle bir işlem «sistem içi geçiş» olarak adlandırılır.

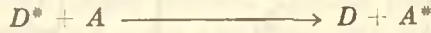


Şekil 3.  
Sistem içi geçiş.  
 $S_1 \longrightarrow T_1$

$S_1 \longrightarrow T_1$  geçişinin meydana gelebileceği şartlar şekil 3'te şematik olarak gösterilmektedir.  $S_1$  ve  $T_1$  halleri geçiş noktasında aynı potansiyel enerjiye ve benzer nükleer konfigürasyona sahiptir.

Madem ki radyasyonun absorpsiyon ve emisyonu için geçiş ihtimaliyetleri arasında simetrik ilişki vardır, şayet absorpsiyon işlemi eşit bir miktara da engellenirse emisyon işlemi olur. Emisyonun engellenmesi, uyarılmış triplet hal için  $10^{-4} - 10$  s arasında değişen daha uzun bir hayat süresine neden olur.  $T_1$ 'den  $S_0$ 'e radyaktif deaktivasyon «fosforesans» olarak adlandırılır.

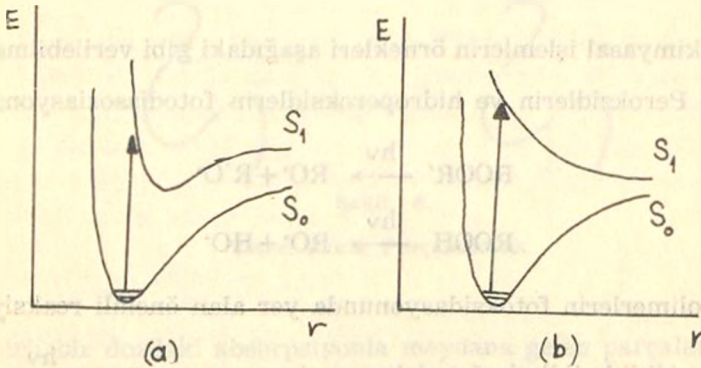
Uyarılmış hallerin azalması için bir diğer alternatif, elektronik enerjinin alıcılara transferidir. Böyle bir işlem şu şekilde gösterilebilir :



Buradaki  $D^*$  uyarılmış verici molekülü,  $A$  ise alıcı molekülü gösterir. Teorik olarak enerji transfer işlemi ya verici molekülün uyarılmış singlet halinden veya triplet halinden meydana gelebilir. Verici temel elektronik hale alçılırken, enerji transferi alıcı molekülün ya uyarılmış singlet haline veya triplet haline geçmesine sebep olur.

### FOTOKİMYASAL İŞLEMLER.

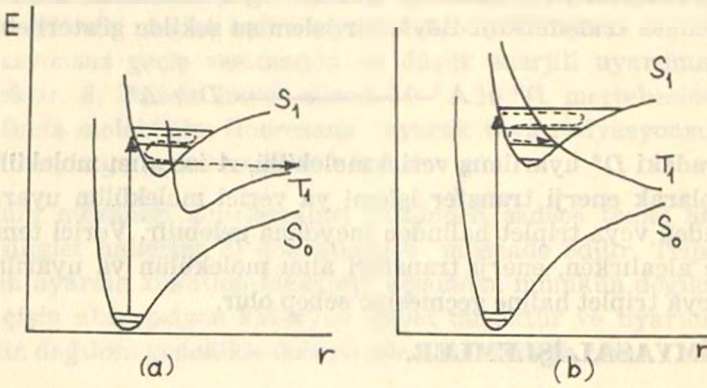
Fotokimyasal işlemler ışığın absorpsiyonundan doğan uyarılmış hallerin yer aldığı kimyasal işlem, radyasyon absorpsiyonunun sonucu, molekül ayrıştığı veya bozulduğu zaman ortaya çıkar. Bu durumdaki potansiyel enerji eğrileri genellikle şekil 4'teki gibi gösterilirler.



Şekil 4.

Bir molekülün fotodissosiasyonu.

Şekil 4 (b) ayırıcı uyarılmış halin teşekkülünden doğan elektronik uyarılmayı göstermektedir. Böylece atomlar bir diğeri her hangi bir ayırılma mesafesine ( $R$ ) iterler. Şekil 4 (a) erişilen kararlı bir uyarılmış hali göstermekle beraber molekül bozunur. Çünkü absorpsiyon, daha yukarı halin ayrışma limiti üzerindedir. Bu durumda enerjinin parçaların kinetik enerjisi olarak dağıtılmış olması mümkündür. Molekülün uyarılmış triplet hal üzerinden bozunması, potansiyel enerji eğrileri Şekil 5 (a) veya 5 (b)'de görülen biçimde olunca da meydana gelebilir.

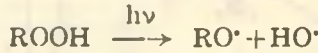
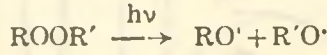


Şekil 5.

Bir molekülün, bir triplet hal üzerinden fotodissosiasyonu.

Fotokimyasal işlemlerin örnekleri aşağıdaki gibi verilebilmektedir.

1 — Peroksidlerin ve hidroperoksidlerin fotodissosiasyonu :

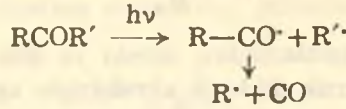


Bunlar polimerlerin fotoksidasyonunda yer alan önemli reaksiyonlarıdır.

2 — Alkil halidlerin fotodekompozisyonu :  $\text{RCl} \xrightarrow{h\nu} \text{R}' + \text{Cl}'$

Bu reaksiyon ise PVC'nin fotodegradasyonunun başlatılmasında yer alabilir.

3 — Norrish tip I işlemi; Ketonların fotolizinde.



## POLİMERLERİN FOTODEGRADASYONUNDAKİ TEMEL REAKSİYONLAR

Polimerler ışık etkisinde kalınca ortaya çıkan başlıca reaksiyonlar, reaksiyonunun yerine bağlı olarak iki guruba ayrılabilirler. Makromolekülün şekil veya hacminin değişmesine yol açanlar «Temel zincir reaksiyonu» olarak bilinirler. Bunlar fotodegradasyonun yoğun etkisinden kaynaklanırlar. Genellikle düşük molekül ağırlıklı parçaların meydana gelmesine veya renk değişimine neden olanlarsa «yan gurup reaksiyonlarıdır». Bunlar da polimerlerin kullanılma ömürlerini kısaltmaktadırlar.

### TEMEL ZİNCİR REAKSİYONLARI

Bunlar temel zincir parçalanması ve çapraz bağlanma olarak iki kısımda tetkik edilebilirler.

### TEMEL ZİNCİR PARÇALANMASI

Bu reaksiyonlar ortalama molekül ağırlık düşmesine yol açarlar ve Şekil 6'daki gibi temsil edilebilirler.



Şekil 6.

Temel Zincir Parçalanması.

Belirli bir dozdaki absorpsiyonla meydana gelen parçalanmada; zincir başına düşen parçaların ortalama sayısı  $N$ , başlangıçtaki ortalama molekül ağırlık  $M_n^0$  ve ışınlamadan sonraki ortalama molekül ağırlık  $M_n$  ölçülüp aşağıdaki eşitlik bulunmaktadır.

$$N = \frac{M_n^0}{M_n} - 1$$

Şayet  $M_n^0$  ve  $M_n$  ışınlamadan önceki ve sonraki vizkozite ortalama molekül ağırlıkları olarak dikkate alındığında aşağıdaki eşitlikler verilmektedir.

$$N = \frac{M_v^0}{M_v} - 1$$

Ayrıca :

$$[\eta] = K M^a \quad \text{ve} \quad N = \left\{ \frac{[\eta]_0}{[\eta]} \right\}^{\frac{1}{a}} - 1$$

Bunda ise  $[\eta]_0$  ve  $[\eta]$  polimerin ışınlamadan önceki ve sonraki viskozitlerini göstermektedirler. Molekül ağırlıklarının ilk dağılımı ne olursa olsun, orijinal zincir başına düşen yaklaşık 5 parçalanma sonunda dağılım «gelişi güzelliğe» yaklaşır.

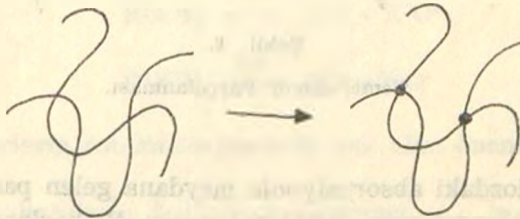
Temel zincir parçalanması kuantum verimi  $\phi_{cs}$  aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$\phi_{cs} = \frac{N}{M_n^0 r}$$

Buradaki  $r$  polimerin bir gramı tarafından absorplanmış enerjidir.

### ÇAPRAZ BAĞLANMA

Polimerlerin zincir molekülleri arasında yeni kimyasal bağların meydana gelmesidir. Bu durum Şekil 7'de şematik olarak görülmektedir.



Şekil 7.

Çapraz bağlanma.

Çözünmez bir jel teşekkül edinceye kadar molekül ağırlığı devamlı artar. Bağlanma için kuantum verimi  $\phi_{CL}$  jellenme dozundan hesaplanabilir (4).

$$Q_{CL} = \frac{1}{2 M_w^0 r_{jel}}$$

Burada  $r$  jel polimerin bir gramına isabet eden jellenme dozudur.  $M_w^0$  ise başlangıçtaki ortalama molekül ağırlıktır.

Gerçekte çoğu polimerlerde çapraz bağlanma az ölçüde de olsa temel zincir parçalanmasıyla beraber meydana gelir. Bu şartlar altında kuantum verimlerinin tesbiti, dozun fonksiyonu olarak çözünebilir kısmın ölçümünü gerektirir. Bu konuda aşağıdaki denklem çok kullanışlıdır (4).

$$S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{2 r'_{jel}}{r}$$

Burada  $S$ ,  $r$  dozunun absorpsiyonu sonunda çözünebilir kısımdır.  $p_0$  birim radyasyon dozuna karşı gelen zincir parçalarının yoğunluğudur.  $q_0$  birim radyasyon dozuna karşı gelen çapraz bağlanmış monomerik birimlerin oranıdır.  $r'_{jel}$  ise jellenme dozudur. Bu temel zincir parçalanması olmadığında gözlenecektir.

Bu durumda  $\phi_{CL}$ ,  $r'_{jel}$ 'den hesaplanır. Zincir parçalanmasının kuantum verimi  $\phi_{CS}$ ,

$$\frac{p_0}{q_0} = \frac{\phi_{CS}}{2 \phi_{CL}}$$

den bulunur.

## DEPOLİMERİZASYON

Bu olay polimerizasyon olayının tersidir. Bu reaksiyonun başlaması rastgele bir noktada veya zincir ucunda meydana gelebilir. Başlangıç bir fotokimyasal reaksiyonun sonucu olabilir. Ancak depolimerizasyon olayının kendisi tamamen termal reaksiyondur.

## YAN GURUP REAKSİYONLARI

Pek çok vinil polimerinin fotolizinde yan gurup kopması sonucunda uçucu madde çıkışı gözlenmiştir. Bu durumda çıkan uçucu ürünler yan guruba bağımlı olmaktadır. PVC'nin fotolizinde klorlu hidrojen teşekkül etmektedir (5).



**POLİMERLERİN KARARLILIKLARININ İNCELENMESİ**

Polimerlerin kararlılıklarının incelenmesinde en gerçekçi denemeler dışarda yapılanlardır. Zira sadece o durumda doğal şartlar uygulanmış olacaktır. Fotodegradasyona yol açan etkenler olarak; ışık, sıcaklık, nem, yağmur ve atmosferde yer alan maddeler bilinmektedir. Ancak bu etkenler arasındaki ilişkiler henüz tamamen aydınlatılabilmiş değildir. Mama-fih iklimin kararsızlığı yüzünden dışarıdaki denemeler çoğu kez önem arz etmez. Ayrıca bu olaylar dışarıda çok yavaş meydana gelirler. Böylece de kararlılığı geliştirilecek yeni polimerlerin incelenmesi uzun zaman ister. Bu zaman israfı ve de daha standart yöntemlere gösterilen eğilim, tekniği daha güçlü ışık kaynakları ve yapma deney cihazları geliştirmeye sevk etmiştir. Değişik hızlandırılmış fotodegradasyon cihazları yapılmış ve bunların hem kendi aralarında ve hem de gün ışığı ile mukayeseleri yapılmıştır (6).

**REFERANSLAR**

- 1 — L.R. Koller, Ultraviolet radiation, Wiley, 1965.
- 2 — N.Z. Searle ve R.C. Hirt, J. Opt. Amer, 55 (1965) 1413.
- 3 — J.B. Birks, Photophysics of aromatic molecules, Wiley, 1970.
- 4 — A. Charlesby, Atomic radiation and Polymers, Pergamon, Oxford, 1960.
- 5 — W.H. Gibb ve J.R. Mc Callum, Eur. Polym. J. 7(1971) 1231.
- 6 — G. Oster, G.K. Oster ve H. Moroson, J. Polym. Sci., 34(1959) 671.