

II. tip serbest radikal fotopolimerizasyonunda poli(etilen oksit)'in hidrojen verici olarak kullanılması

Mehmet Atilla TAŞDELEN*, Yusuf YAĞCI

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polymer Science and Technology Programme, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Fotopolimerizasyon bilimi, uygulama alanlarındaki artış nedeniyle gerek endüstri gerekse akademik çalışmalarda gittikçe artan bir öneme sahip olmaktadır. Basitçe ışıkla başlatılmış polimerizasyon reaksiyonlarına fotopolimerizasyon denir. Genellikle mor ötesi veya görünür bölge ışık kaynakları kullanılır. Fotobaşlatıcının uygun bir dalga boyundaki ışık absorpsiyonu sonucunda oluşan primer radikaller tek fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonunu sağlarken çok fonksiyonlu monomerlerinde çapraz bağlı yapılara dönüştürülmesini sağlar. Fotobaşlatıcılar, radikal oluşturma mekanizmalarına göre (I.tip) ve (II. tip) fotobaşlatıcılar olmak üzere iki ayrı sınıfa ayrılır. Birinci tip fotobaşlatıcılar, radikal vermek üzere doğrudan fotoparçalanmaya uğrayan çeşitli fonksiyonel gruplar içeren aromatik karbonil bileşiklerdir. İkinci tip sistemlerde, polimerizasyonun başlaması hidrojen verici molekül üzerinde oluşan radikaller vasıtasıyla gerçekleşirken etkin olmayan ketil radikalleri birbirleriyle birleşerek ortamdaki kaybolur. Bu çalışmada poli(etilen oksit)'in (PEO) II. tip serbest radikal fotopolimerizasyonunda hidrojen verme kabiliyeti polimerizasyon ve spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. PEO'in molekül ağırlığının ve fotobaşlatma etkisi ayrıca incelenmiştir. PEO ve benzofenon çözeltisi monomersiz ortamda bir radikal tutucu (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi, TEMPO) varlığında fotolize uğratılmaktadır. Bu işlem sonunda TEMPO molekülü PEO'ye bağlanmaktadır. Böylelikle uyarılmış benzofenon molekülünün PEO anazinciri üzerindeki metilen gruplarından hidrojen kopartabileceğinin ispatıdır. Uygulanan fotobaşlatma sistemi ayrıca çok yönlü bir aşı kopolimerizasyon yöntemine dönüştürülebilir. Fotokimyasal yollarla TEMPO bağlanan PEO 110 °C ısıtılarak stiren monomerinin kararlı serbest radikal polimerizasyonu sonucu poli(etilen oksit-g-stiren) aşı kopolimerleri elde edilir. Ayrıca PEO'in dış dolgusu formülasyonundaki potansiyel kullanımında gösterilmiştir. Polimerik doğası, suda çözünürlüğü ve toksik olmayan özellikleri PEO'ü dış dolgularında gelecek vaat eden bir hidrojen verici adayı yapmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Serbest radikal fotopolimerizasyonu, dış dolgusu, II. tip fotobaşlatıcılar, nitroksit varlığında serbest radikal polimerizasyonu, aşı kopolimer.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mehmet Atilla TAŞDELEN. tasdelenm@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 68 19.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polymer Science and Technology Programında tamamlanmış olan "New initiating systems for free radical photopolymerization" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 31.10.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 19.11.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Poly(ethylene oxide) as hydrogen donor in type II photoinitiated free radical polymerization

Extended abstract

Photoinitiated free radical polymerization has been widely used in research and industrial applications during the past few decades. Photopolymerization offers compelling advantages over traditional thermal polymerization, including low energy consumption, room temperature curing, spatial and temporal control of initiation, and solvent-free polymerization. These advantages have led to tremendous growth in the use of photopolymerization in a variety of applications, including coatings on a variety of substrates, adhesives, flexographic printing plates, soft contact lenses, and dental materials.

Photopolymerizations are simply polymerization reactions initiated by light, typically in the ultraviolet or visible region of the light spectrum. Photopolymerizations are initiated by certain types of compounds which are capable of absorbing light of a particular wavelength. The wavelength or range of wavelengths of the initiating source is determined by the reactive system including the monomer(s), the initiator(s), and any photosensitizers, pigments or dyes which may be present.

Photoinitiated radical polymerization may be initiated by both cleavage (Type I) and H-abstraction type (Type II) initiators. Because of their vital role in photopolymerization, photoinitiators are the subject of particularly extensive research. Most of this research has focused on type I photoinitiators, which upon irradiation which undergo an α -cleavage process to form two radical species. Type II photoinitiators are a second class of photoinitiators and are based on compounds whose triplet excited states are reacted with hydrogen donors thereby producing an initiating radical. Because the initiation is based on bimolecular reaction, they are generally slower than type I photoinitiators which are based on unimolecular formation of radicals. On the other hand, type II photoinitiators possess better optical absorption properties in the near-UV spectral region. Moreover type I compounds give rise to volatile photodecomposition products due to the cleavage mechanism adding to migration the problem of release of odour. In this respect the type II photoinitiators have a more favourable profile because the ketyl radical either is re-oxidised back to

the ketone or gives rise to recombination products with formation of higher molecular weight derivatives with a lower volatility than parent compounds.

Typical type II photoinitiators include benzophenone, thioxanthenes, benzil, and quionones while alcohols, ethers, amines and thiols are used as hydrogen donors. The selection of a coinitiator (hydrogen donor) is undoubtedly of great importance. Tertiary amines are more reactive coiniciators than are alcohols or ethers. In type II photoinitiating system, the unreacted photoinitiator and amine coinitiator, as well as the photolysis products, tend to cause discoloration of the cured composite. Furthermore, the practical application of amines suffers from their usage in large amounts which is particularly important for curing applications since formulations containing amine at high concentrations causes a decrease in the pendulum hardness of the cured films due to the plasticizing effect of amines. In addition, the amine is known to be both toxic and mutagenic.

Hydrogen donating capability of poly(ethylene oxide) (PEO) in Type II photoinitiated free radical polymerization was demonstrated by polymerization and spectroscopic studies. The effect of molecular weight of PEO on the photoinitiation efficiency was investigated. Photolysis of solutions containing benzophenone and PEO in the presence of a radical scavenger namely, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl free radical (TEMPO) revealed that photoexcited benzophenone readily abstracts hydrogen from methylene groups present in PEO backbone. It was demonstrated that such photoinitiating system can be converted to a versatile grafting process. PEO possessing photochemically attached TEMPO units initiates the Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMP) of styrene upon heating at 110 °C leading to the formation of poly(ethylene oxide-g-styrene) graft copolymer. Potential use of the photoinitiating system in dental formulations was also demonstrated. The polymeric nature, water solubility and nontoxicity make PEO a promising candidate as hydrogen donor in dental formulations.

Keywords: Photoinitiated free radical polymerization, dental resin, type II photoinitiators, nitroxide mediated radical polymerization, graft copolymer.

Giriş

Serbest radikal fotopolimerizasyonu kaplama, yapıştırıcı, mürekkep, baskı, diş, optik frekans yönlendirici ve mikroelektrik sanayi gibi birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Davidson, 1993). Fotopolimerizasyon ışık altında bir başlatıcının serbest radikal veya kationik tanecikler oluşturmasıyla gerçekleşmektedir. Çoğu fotopolimerizasyon uygulamaları serbest radikal fotobaşlatıcılarla yapılmaktadır. Serbest radikal fotopolimerizasyonun daha çok tercih edilmesinin başlıca sebebi çok sayıda uygun fotobaşlatıcı bulunmaktadır. Ayrıca özelliklerinin pratik uygulamalara uyum göstermesidir. Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan fotobaşlatıcılar, radikal oluşturma mekanizmalarına göre iki ayrı sınıfa ayrılır.

Birinci tip fotobaşlatıcılar, radikal vermek üzere doğrudan fotoparçalanmaya uğrayan çeşitli fonksiyonel gruplar içeren aromatik karbonil bileşiklerdir. Genellikle fotoparçalanma aromatik karbonil grubun yanındaki bağdan (α yarılmaması) gerçekleşir.

İkinci tip fotobaşlatıcılar, (α yarılmaması) için gerekli olan yeterli enerjisine sahip olmadıkları için, ancak uygun hidrojen verici moleküllere enerji aktarımı veya bu moleküllerden hidrojen koparma sonucu radikalleri üretirler (Ledwith ve Purbrick, 1973). En geniş kullanımı olan serbest radikal fotobaşlatıcılar, benzoin, benzil ketalleri, asetofenon türevleri, açilfosfin oksitler (birinci tip fotobaşlatıcılar) ve benzofenon, tiyokzanton, kinon /tersiyer amin kombinasyonlarıdır (ikinci tip fotobaşlatıcılar).

UV ışığıyla fotopolimerizasyon için aktive edilen birinci tip fotobaşlatıcı bileşenleri, çok kullanışlı; fakat görünür ışık bölgesindeki küreleşmelerde yetersizlerdir. İkinci tip sistemlerde, polimerizasyonun başlaması hidrojen verici molekül üzerinde oluşan radikaller vasıtasıyla gerçekleşirken etkin olmayan ketil radikalleri birbirleriyle birleşerek ortamdan kaybolur. İkinci tip fotobaşlatıcılarda hidrojen verici moleküller olarak alkol (Andrzejewska, 2001), amin (Vazquez vd., 1998), eter (Shi vd., 2007), ve tiyol (Andrzejewska vd., 1999) molekülleri kul-

lanılır. Bu moleküllerin arasında tersiyer aminler en çok tercih edilenlerdir. Ancak tersiyer aminlerin kötü kokulu, zehirli, kolay uçucu olması, göçme gibi olumsuz yönleri vardır.

Poli(etilen oksit) (PEO) ve türevleri ucuz maliyeti, biyoyumluluğu, su ve organik çözücülerdeki çözünürlüğünden dolayı kimyasal ve biyomedikal uygulamalarda kullanımı gün geçtikçe artmaktadır (Harris, 1985). Önceki çalışmalarda PEO katı (Doytcheva vd., 1997) veya sulu çözeltide (Doytcheva vd., 2004), benzofenon varlığında UV ışığıyla etkin bir şekilde çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlı PEO polimerleri ilaç salınımı, hidrojel ve membran teknolojisi alanlarının temel malzemesidir.

Bu çalışmada II. tip serbest radikal fotopolimerizasyonunda hidrojen verici molekül olarak tersiyer aminlere seçenek olarak biyoyumlu PEO polimerinin kullanılması gerçekleştirilmektedir.

Deneyel çalışmalar

Kimyasallar

Değişik molekül ağırlıklı polietilen oksit (Hoechst AG, Frankfurt Almanya), TEMPO (Aldrich), 2-(2-fosfono-etoksümetil)-akrilik asit etil ester monomeri (Ivoclar Vivadent AG), *N,N*-dietyl-1,3-bis(akrilamido) propan (Ivoclar Vivadent AG) ve kamforokinon (Aldrich) temin edildikleri firmalardan herhangi bir saflandırma işlemine uğramadan kullanılmışlardır. Benzofenon (Fluka), isopropil tiyoksanton (Ward Blenksop) ve tiyoksanton (Aldrich) etanol içinde kristallendirme yöntemiyle saflaştırılmıştır. Stiren (Merck) ve metil metakrilat (Merck) bazik alimuna kolondan geçirilerek inhibitörlerinden uzaklaştırıldı ve CaH_2 üzerinden vakum damıtması ile saflaştırıldı. *N,N*-dimetil anilin (Aldrich) CaH_2 üzerinden vakum damıtması ile saflaştırıldı firmasından temin edilmiştir. Tüm çözücüler bilinen yöntemlerle saflandırılıp kurutularak kullanılmıştır.

Fotopolimerizasyon tepkimelerinde kullanılan genel yöntem

Monomer (metal metakrilat), fotouyarıcı (benzofenon) ve polietilen oksit karışımı Pyrex

bir tüp içinde azot gazı geçirildikten sonra 350 nm dalgaboyunda ışık veren bir fotoreaktörde aydınlatıldı. Daha sonra, diklorometan ile seyreltilen viskoz polimerizasyon çözeltisi metanolde çöktürüldükten sonra filtre edilerek vakum altında kurutuldu. Dönüşümler gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

Poli(etilen oksit-g-stiren) aşı graft kopolimerinin NMP ile sentezi

Fotouyarıcı (benzofenon), TEMPO ve polietilen oksit Pyrex bir tüpe konulduktan sonra diklorometan ilave edildikten sonra azot gazı geçirilerek 350 nm dalgaboyunda ışık veren bir fotoreaktörde 90 dakika aydınlatıldı. Daha sonra, diklorometan içindeki karışım heksanda çöktürülerek benzofenon, TEMPO gibi küçük molekül ağırlıklı yan ürünlerin uzaklaştırılması sağlanır. Çözdürme ve çöktürme işlemi 3 kez tekrarlanır. Çöken ürün daha sonra filtre edilerek vakum altında 1 gün kurutuldu. Dönüşüm gravimetrik olarak %75 hesaplanmıştır. Bir sonraki aşamada, manyetik karıştırıcılı Schlenk tüpüne uygun miktarda stiren monomeri, önceden elde edilen PEO makrobaşlatıcısı ve dimetil sülfoksit çözücüsü eklenir. Sistem birçok kez vakumlanıp, kuru azotla doyurulduktan sonra 125 °C'de yağ banyosuna bırakılır. Tüpteki karışım 18 saat ısıtma işleminden sonra THF ile seyreltilip on misli metanol içine dökülür.

Ele geçen katı haldeki polimer süzülür ve oda sıcaklığında vakumlanarak 1 gün kurutulur. Dönüşüm gravimetrik olarak % 36 hesaplanmıştır. Elde edilen kopolimerin molekül ağırlığı, 12500 ve molekül ağırlık dağılımı, 1.64 olarak jel geçirgenlik kromatografisiyle ölçülmüştür.

Foto-DSC

Foto-DSC deneyleri 320-500 nm dalgaboyu aralığında ışık veren Omnicure Series 2000 adlı ışık kaynağıyla donatılmış Perkin Elmer Diamond DSC aleti ile yapılmıştır. Kürlenmiş örneklerin yüzeyine düşen ışık şiddeti 18.40 mW·cm⁻² olarak ölçülmüştür. Örnekler 8 mg ağırlığında tartılıp 30 °C de izotermal modda 20 mL·min⁻¹ azot akışı altında gerçekleştirilmiştir.

Diş dolgusu formülasyonu % 40 2-(2-fosfono-etoksümetil)-akrilik asit etil ester monomeri [molekül ağırlığı = 238 g·mol⁻¹, teorik entalpisi (ΔH_{OE}) = 62900 J·mol⁻¹], % 20 *N,N*-dietil-1,3-bis(akrilamido) propan [molekül ağırlığı = 238 mol·g⁻¹, teorik entalpisi (ΔH_{OD}) = 120.600 J·mol⁻¹] ile %40 sudan oluşmuştur. Bütün örnekler 0.022 mmol·g⁻¹ kamforokinon ve poli(etilen oksit) içermektedir. Akriyat grupların dönüşümü veya polimerizasyonun ilerlemesi (C) ekzotermik piklerin alanlarının integral oranlarıyla aşağıdaki denkleme göre hesaplanır.

$$C = \Delta H_t / \Delta H_0^{\text{teorik}} \quad (1)$$

ΔH_t , t zamanında açığa çıkan ısı, $\Delta H_0^{\text{teorik}}$ ise dönüşümün %100 tamamlandığında açığa çıkan teorik ısıdır.

Karakterizasyon

¹H-NMR spektrumları CDCl₃ çözeltisinde Bruker 250 MHz spektrometresinde alınmıştır. GPC ölçümleri HR serisi (4, 3, 2 narrow bore) Waters Styragel kolonu yüklü Agilent1100 RI cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler kolonda 0.3 mL/dak. THF akışı altında ve 30 °C de kırılma indisi ölçülerek yapılmıştır. Molekül ağırlıkları stiren standartı kullanılarak hesaplanmıştır. IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum One B infrared spektrofotometresi kullanılarak alındı.

Sonuçlar ve tartışma

Çeşitli fotouyarılmış aromatik karbonil bileşikleriyle ile PEO arasındaki hidrojen koparma reaksiyonları incelenmiştir. Ayrıca değişik molekül ağırlıktaki PEO polimerleri hidrojen verici olarak benzofenon (BP) varlığında metil metakrilatın polimerizasyonu için denenmiştir. Karşılaştırma yapmak için tiyoksanton (TX) ve isopropil tiyoksanton (ITX) ile yapılan sonuçlar Tablo 1'de derlenmiştir. Etkili bir hidrojen koparma reaksiyonu ve polimerizasyon için PEO varlığının önemli parameter olduğu gözlenmiştir. PEO'in zincir uzunluğunun metil metakrilat polimerizasyonun toplam dönüşümünü etkilediği Tablo 2'deki sonuçlardan belirlenmiştir.

Tablo 1. Metil metakrilatın serbest radikal fotopolimerizasyonunda başlatıcı etkinliklerinin karşılaştırılması^a

No	PS	[PS] mol×L ⁻¹	[PEO] ^b mol×L ⁻¹	Dön. (%) ^c	M _n ^d	PDI ^d
P-1	BP	5×10 ⁻³	5×10 ⁻³	47	58800	1.90
P-2	BP	5×10 ⁻³	10×10 ⁻³	30	48000	1.80
P-3	BP	10×10 ⁻³	5×10 ⁻³	50	46000	1.80
P-4	TX	5×10 ⁻³	5×10 ⁻³	31	53700	2.45
P-5	ITX	5×10 ⁻³	5×10 ⁻³	46	55600	1.95
P-6	BP	5×10 ⁻³	-	-	-	-

a) Polymerizasyon süresi = 90 dakika

b) M_{nPEO} = 1800, PDI = 1.06

c) Toplam MMA dönüşümü

d) GPC ile PS standartlar kullanılarak ölçülmüştür.

Molekül ağırlığı arttıkça polimerizasyon dönüşümü gözle görülür bir şekilde azalmıştır. Bu davranış PEO polimerinin sınırlı mobilitesine bağlanabilir. Uyarılmış aromatik ketonların PEO üzerinden hidrojen koparma kabiliyeti polimerizasyon ortamının viskozitesinin artmasıyla kaybolmuştur. Genel reaksiyon mekanizması Şekil 1’de gösterilmiştir.

Tablo 2. Metil metakrilatın serbest radikal fotopolimerizasyonunda PEO’in molekül ağırlığının etkisinin incelenmesi

No	M _{nPEO}	PDI _{PEO}	Dön. (%) ^c	M _n ^d	PDI ^d
P-7	1300	1.01	99	120000	2.10
P-8	1500	1.02	72	87000	1.95
P-9	1800	1.06	47	59000	1.90
P-10	4500	1.44	3	32000	1.95
P-11	7000	1.22	12	25000	1.90

a) Polymerizasyon süresi = 90 dakika,

fotouyarıcı (BP) = 5·10⁻³ mol L⁻¹

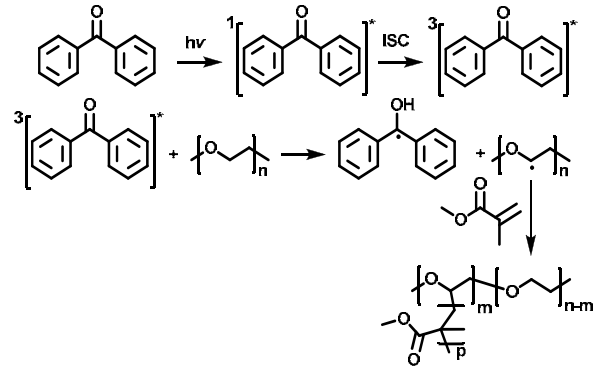
b) [PEO] = 5·10⁻³ mol L⁻¹

c) Toplam MMA dönüşümü

d) GPC ile PS standartlar kullanılarak ölçülmüştür.

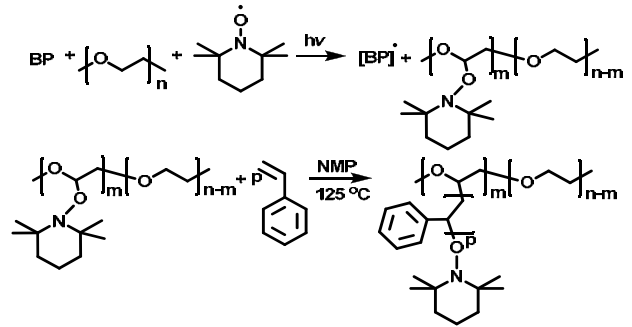
PEO’in ana zinciri üzerinden hidrojen kopartılması sonucu oluşan radikallerle başlatılan metal metakrilat polimerizasyonu poli(etilen oksit-g-metil metakrilat) aşırı kopolimeri elde edilir. Bu reaksiyon aşırı kopolimerin molekül ağırlığı artışı ve spektroskopik yöntemlerle kanıtlanmıştır. Örneğin aşırı kopolimerin IR spektrumunda her iki segmente ait karakteristik bandları

(PMMA’nın karbonil grubunun 1730 cm⁻¹ ve PEO’in eter grubunun 1100 cm⁻¹) tespit edilmiştir.



Şekil 1. Metil metakrilatın serbest radikal fotopolimerizasyonunda PEO’in hidrojen verici olarak kullanılması

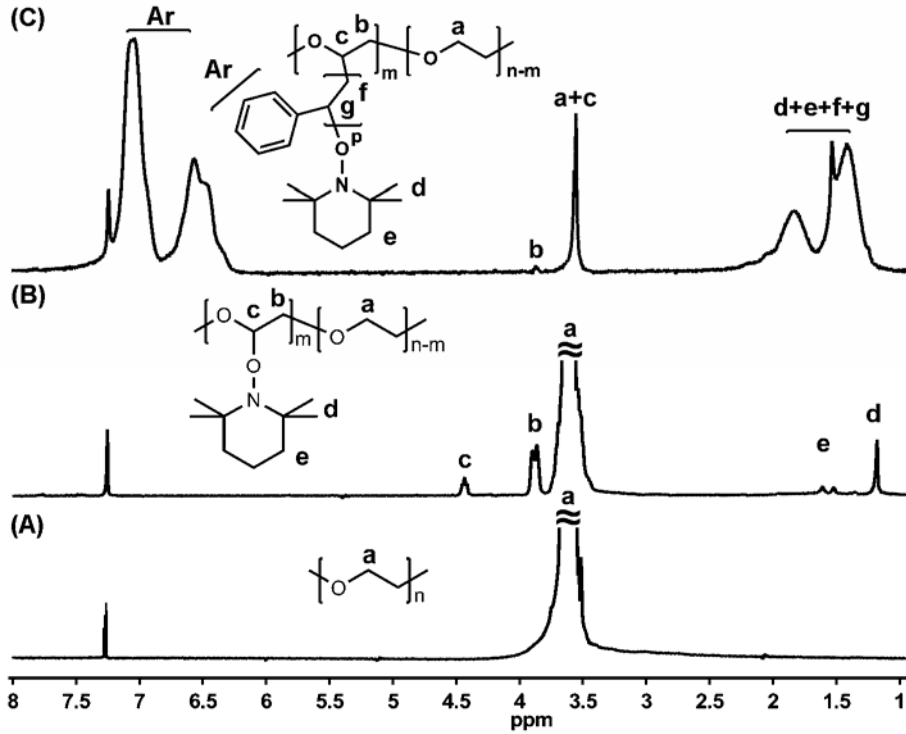
Ayrıca, PEO’in hidrojen verme yeteneğini spektroskopik yöntemler ile kanıtlamak için radikal tutucu (2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi, TEMPO) varlığında monomer olmaksızın aydınlatılması suretiyle bir model çalışma yapıldı. Fotokimyasal yollarla üretilen radikaller TEMPO tarafından tutulması sonucu TEMPO molekülleri PEO’e bağlanır (Şekil 2).



Şekil 2. TEMPO molekülünün PEO’in ana zincirine bağlanması ve poli(etilen oksit-g-stiren) aşırı graft kopolimerinin NMP ile sentezi

PEO’in başlangıç ve fotokimyasal reaksiyonları sonucu elde edilen ürünlerin ¹H-NMR spektrumları Şekil 3’te verilmiştir.

PEO’in (-O-CH₂-) gruplarına ait karakteristik pikler 3.6 ppm de görülmektedir. Bu piklerin bir kısmı TEMPO tutulmasından sonra 3.9 ve 4.4 ppm



Şekil 3. PEO (A) homopolimerin, PEO-TEMPO (B) ve PEO-g-PMMA (C) aşı kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

değerlerine kaymıştır. TEMPO molekülüne ait karakteristik proton pikleri de 0.9, 1.2 ve 1.3 ppm de gözlenmektedir.

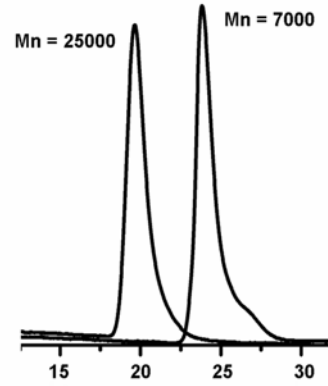
Literatürdeki benzer çalışmalar gibi, TEMPO tutturulmuş PEO polimeride, stirenin kararlı serbest radikal polimerizasyonunda makrobaşlatıcı olarak kullanılması sayesinde aşı kopolimer elde edilir (Taşdelen vd., 2007).

Aşı kopolimerin proton NMR spektrumunda başlangıç polimerin piklerinin yanında yan zincirdeki polistirene ait karakteristik aromatik pikleride görülmektedir. Bu spektroskopik veriler PEO anazinciri üzerinde radikal oluşumunun önemli bir kanıtıdır.

PEO ve graft kopolimere ait GPC kromatogramları Şekil 4’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi kopolimerin piki tek boyunlu olup yüksek molekül ağırlığına kaymış ve başlangıç polimerine ait herhangi bir pik bulunmamaktadır.

Bu bağlamda reaksiyona girmeyen PEO polimerleri metanolde çözündüğünden çöktürme

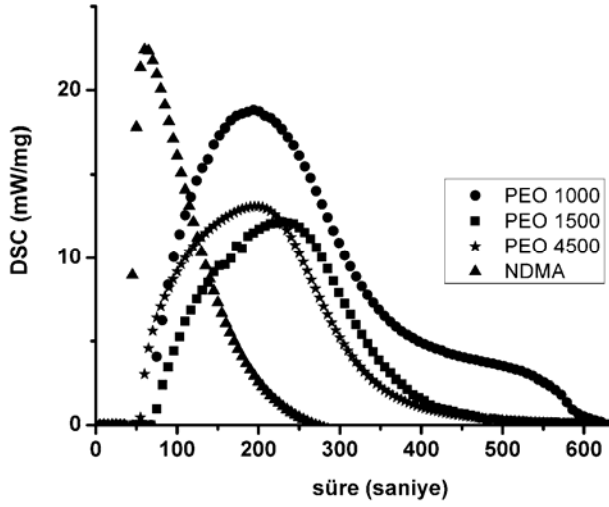
işlemi esnasında kopolimerden uzaklaştırılmıştır. Bu sonuçlar tüm başlatıcıların kopolimerizasyonda rol aldığını açıkça göstermektedir.



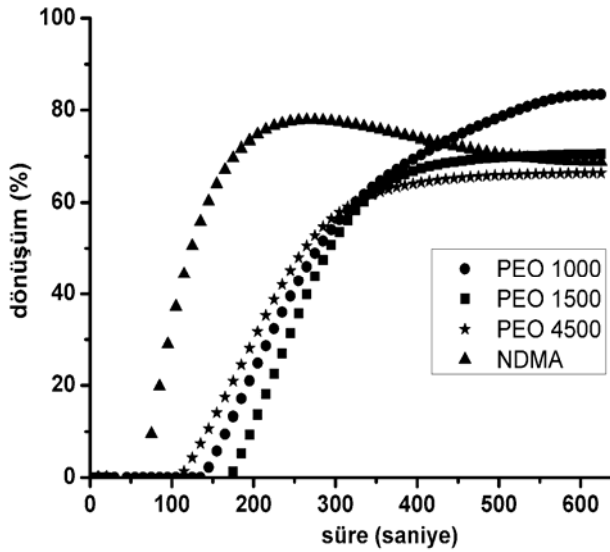
Şekil 4. PEO (sağ) homopolimerin ve PEO-g-PMMA (sol) aşı kopolimerin GPC kromatogramları

PEO’in dış dolgusu formülasyonundaki potansiyel kullanımı Foto-DSC yöntemiyle gösterilmiştir (Moszner ve Salz, 2001). Bu amaçla değişik molekül ağırlıklı PEO ile hazırlanan formülasyonun yanında kıyaslama yapmak için

N,N dimetil anilin (NDMA) ile bir formülasyon hazırlanmıştır. Bu formülasyonların Foto-DSC eğrileri Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Hidrojen verici olarak NDMA ve değişik molekül ağırlıklı PEO kullanılarak hazırlanan diş dolgusu formülasyonlarının Foto-DSC çalışmaları (Sıcaklık: 30 °C, Işık şiddeti: 18.4 mW cm⁻²)



Şekil 6. Aydınlatma zamanı-dönüştürme eğrileri (Şekil 5'teki verilerle, denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır)

Ayrıca deneysel kısımda verilen denklem kullanılarak bu verilerden aydınlatma zamanı-dönüştürme eğrisi, Şekil 6'da gösterildiği gibi çizdirilir. PEO'nin molekül ağırlık değişimi diş dolgusu formülasyonlarının sertleşmesinde aynı

eğilimi göstermesine rağmen NDMA göre etkinliğinin hafifçe azaldığı gözlenmektedir. Fakat toplam dönüşümde önemli bir değişikliğin görülmediği açıkça gözlenmektedir.

Sonuçlar

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Poli(etilen oksit)'in (PEO) II. tip fotouyarılmış başlatma sistemlerinde hidrojen verme kabiliyeti incelendi.
- Amine dayalı hidrojen verici grupların alternatifi olarak PEO'nin kullanıldığı başlatma sisteminin en büyük avantajı toksik olmayan ve ticari olarak bulunan hidrojen verici gruplar içermesidir.
- Bunların yanısıra, PEO'nin suda çözünür olmasından dolayı su bazlı formülasyonlarda tanımlanan başlatıcı sistemi rahatlıkla kullanılabilir. Ayrıca bu başlatıcı sisteminin amfilik kopolimer sentezinde uygulanabilecek bir fotokimyasal aşılama yöntemi olabileceği ortaya konmuştur.

Kaynaklar

- Andrzejewska, E., (2001). Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science* **26**, 605.
- Andrzejewska, E., Hug, G. L., Andrzejewski, M. ve Marciniak, B., (1999). Trithianes as coinitiators in benzophenone-induced photopolymerizations. *Macromolecules* **32**, 2173.
- Davidson, R. S., (1993). The Chemistry of Photoinitiators - Some Recent Developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **73**, 81.
- Doycheva, M., Petrova, E., Stamenova, R., Tsvetanov, C. ve Riess, G., (2004). UV-induced cross-linking of poly(ethylene oxide) in aqueous solution. *Macromolecular Materials and Engineering* **289**, 676.
- Doytcheva, M., Dotcheva, D., Stamenova, R., Orahovats, A., Tsvetanov, C. ve Leder, J., (1997). Ultraviolet-induced crosslinking of solid poly(ethylene oxide). *Journal of Applied Polymer Science* **64**, 2299.
- Harris, J. M., (1985). Laboratory Synthesis of Polyethylene-Glycol Derivatives. *Journal of*

- Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **C25**, 325.
- Ledwith, A. ve Purbrick, M. D., (1973). Initiation of Free-Radical Polymerization by Photoinduced Electron-Transfer Processes. *Polymer* **14**, 521.
- Moszner, N. ve Salz, U., (2001). New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science* **26**, 535.
- Shi, S. Q., Gao, H., Wu, G. Q. ve Nie, J., (2007). Cyclic acetal as coinitiator for bimolecular photoinitiating systems. *Polymer* **48**, 2860.
- Tasdelen, M. A., Demirel, A. L. ve Yagci, Y., (2007). Poly(propylene imine) dendrimers as hydrogen donor in Type II photoinitiated free radical polymerization. *European Polymer Journal* **43**, 4423.
- Vazquez, B., Levenfeld, B. ve Roman, J. S., (1998). Role of amine activators on the curing parameters, properties and toxicity of acrylic bone cements. *Polymer International* **46**, 241.