

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1-METOKSİ-2-KARBOKSİMETOKSİYOKZANTON
FOTOBASLATICISININ FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Serena UZAŞCI

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Meral AYDIN (YTÜ)

İSTANBUL, 2009

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1-METOKSİ-2-KARBOKSİMETOKSİTİYOKZANTON
FOTOBASLATICISININ FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager Serena UZAŞCI

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Meral AYDIN (YTÜ)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iii
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BÖLÜM.....	3
2.1 Işık.....	3
2.2 Elektromanyetik Spektum.....	4
2.3 Beer - Lambert Yasası.....	6
2.4 Moleküler Elektronik Geçişlerin Sınıflandırılması ve Uyarılmış Elektronik Haller.....	8
2.4.1 Elektronik Geçişlerin Tanımlanması (Kasha).....	9
2.4.2 Elektronik Geçişler.....	9
2.4.3 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitallerinin Yapısı.....	10
2.4.4 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi.....	12
2.5 Singlet ve Triplet Haller.....	14
2.6 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu.....	15
2.7 Ayna Görüntüsü Kuralı ve Franck Condon Prensibi.....	17
2.8 Triplet Enerji Seviyelerinin Saptanması.....	19
2.8.1 Fosforesans Spektroskopisi.....	19
2.8.2 Flaş Fotoliz.....	20
2.9 Oksijenin Geciktirici Etkisi.....	21
2.10 Fotobaşlama ve Fotopolimerizasyon Verimliliğini Saptama Metodları.....	23
2.11 UV ile Sertleştirme Reaksiyonları.....	24
2.12 Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	24
2.12.1 Başlama.....	24
2.12.2 Çoğalma.....	25
2.12.3 Sonlanma.....	25
2.13 Fotobaşlatıcı Seçimi.....	26
2.14 Fotobaşlatıcı Sistemleri.....	27
2.14.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar.....	28
2.14.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar.....	29
2.14.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri.....	29
2.14.2.2 Tiyokzantonlar.....	30

2.14.3	Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar.....	31
2.14.3.1	2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH).....	31
2.14.3.2	Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri.....	32
2.14.3.3	Tiyokzanton Antrasen (TX-A).....	33
2.15	UV ile Sertleştirilmiş Kaplamalar.....	34
2.15.1	UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Avantajları.....	35
2.15.2	UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Dezavantajları.....	36
2.16	UV Işımları ile Sertleşebilen Kaplamaların Karakterizasyonu.....	37
3.	MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	38
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	38
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	38
4.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	39
4.1	1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyokzanton' un (MCM-TX) Sentezi.....	39
4.2	MCM-TX' in Karakterizasyonu.....	40
4.2.1	MCM-TX' in Absorpsiyon Spektrumu.....	40
4.2.2	MCM-TX' in ¹ H NMR Spektrumu.....	41
4.3	Fotopolimerizasyon Reaksiyonu.....	42
4.4	MCM-TX' in Eş Zamanlı Fourier Infrared Spektroskopi Polimerizasyon Ölçümleri (RT-FTIR).....	43
4.5	MCM-TX' in Foto Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri.....	43
4.6	Lazer Flaş Fotoliz Tekniği ile Fotobaşlatıcının Triplet Absorpsiyonunun ve Triplet Ömrünün Hesaplanması.....	44
4.7	Metilmetakrilatın MCM – TX Beraberindeki Fotopolimerizasyon Sonuçları.....	45
4.8	MCM-TX' in Lazer Flaş Fotoliz Denemesi.....	49
4.9	MCM-TX' in Fotolizi.....	54
4.10	MCM – TX Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	55
4.10.1	MCM-TX' in Floresans Özelliklerinin İncelenmesi.....	55
4.10.2	MCM-TX' in Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi.....	56
4.10.3	MCM-TX' in NMDEA ile Söndürülmesinin Floresans Spektrometrisinde İncelenmesi.....	57
4.11	MCM-TX' in Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları.....	59
4.12	MCM-TX 'in Foto-DSC Sonuçları.....	62
	SONUÇ ve TARTIŞMA	68
	KAYNAKLAR.....	69
	ÖZGEÇMİŞ.....	71

SİMGE LİSTESİ

C	Işık hızı
λ	Dalgaboyu
h	Planck sabiti
ν	Işığın frekansı
ε	Molar absorptivite katsayısı
Φ	Kuantum verimi

KISALTMA LİSTESİ

DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared
¹ H NMR	Proton NMR' 1
ISC	Sistemler arası geçiş
MMA	Metil metakrilat
NMDEA	<i>N</i> -Metildietanolamin
PMMA	Poli (metil metakrilat)
THF	Tetrahidrofur
TMPTA	Trimetilolpropantriakrilat
TX	Tiyokzanton
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Elektromanyetik dalga..... 3
Şekil 2.2	Elektromanyetik spektrum..... 4
Şekil 2.3	Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi..... 7
Şekil 2.4	Atomik orbitallerde elektron dizilişleri..... 8
Şekil 2.5	Bağ yapmayan orbital..... 11
Şekil 2.6	($\sigma \rightarrow \sigma^*$) orbitalleri..... 11
Şekil 2.7	($\pi \rightarrow \pi^*$) orbitalleri..... 12
Şekil 2.8	Donor ile acceptor arasındaki ilişki..... 13
Şekil 2.9	Elektron konfigürasyonları..... 14
Şekil 2.10	Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı)..... 16
Şekil 2.11	Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorbans spektrumu..... 18
Şekil 2.12	Franck – Condon geçişi..... 18
Şekil 2.13	0 \rightarrow 0 geçişinin şematik olarak gösterilmesi..... 19
Şekil 2.14	Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi..... 23
Şekil 2.15	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması..... 25
Şekil 2.16	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması..... 25
Şekil 2.17	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması..... 26
Şekil 2.18	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması..... 26
Şekil 2.19	Benzoinin fotobaşlatma mekanizması..... 28
Şekil 2.20	Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması..... 30
Şekil 2.21	Ticari tiyokzanton türevleri..... 30
Şekil 2.22	TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması..... 32
Şekil 2.23	Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması..... 33
Şekil 2.24	Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksi oluşturması..... 33
Şekil 2.25	TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması..... 34
Şekil 4.1	1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyokzanton (MCM-TX) sentezi..... 39
Şekil 4.2	MCM-TX' in absorpsiyon spektrumu..... 40
Şekil 4.3	MCM-TX' in ¹ H NMR spektrumu..... 41
Şekil 4.4	Lazer Flaş Fotoliz ekipmanları..... 44
Şekil 4.5	MCM-TX fotobaşlatıcısının amin varlığındaki fotobaşlatma mekanizması..... 48
Şekil 4.6	MCM-TX' in dekarboksilasyon şeması..... 49
Şekil 4.7	MCM-TX' in metanol içerisindeki lazer flaş fotoliz spektrumu ve 610 nm' deki triplet yaşam ömrü grafiği..... 50
Şekil 4.8	[2,6x10 ⁻⁴ M] ve [4,4x10 ⁻⁴ M] konsantrasyonlarda 355 nm' de ölçülmüş triplet yaşam ömürleri grafiği..... 51
Şekil 4.9	MCM-TX ve polimerinin THF içerisindeki absorpsiyon spektrumları..... 52
Şekil 4.10	MCM-TX' in başlatıcı radikalleri oluşturma mekanizması..... 53
Şekil 4.11	DMF içerisinde 5x10 ⁻⁴ M konsantrasyonunda hazırlanan MCM-TX' in fotolizi..... 54
Şekil 4.12	MCM-TX' in etanol içerisindeki floresans spektrumu ($\lambda_{uyarılma} = 380$ nm)..... 56
Şekil 4.13	MCM-TX [3,6 x 10 ⁻⁴ M] in etanolde 77 K' deki fosforesans yayını..... 57

Şekil 4.14	MCM-TX' in $[4,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}]$ değişik konsantrasyonlarda NMDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer.....	58
Şekil 4.15	MCM – TX' in (% 0,01, w/w) çok fonksiyonlu akrilatlar beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi.....	60
Şekil 4.16	MCM – TX' in (% 0,1 ; %w/w) çok fonksiyonlu akrilatlar beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi.....	61
Şekil 4.17	TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu= 10 mW/cm^2).....	62
Şekil 4.18	TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu= 10 mW/cm^2).....	63
Şekil 4.19	TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu= 10 mW/cm^2).....	63
Şekil 4.20	TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu= 30 mW/cm^2).....	64
Şekil 4.21	TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu= 30 mW/cm^2).....	64
Şekil 4.22	TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu= 30 mW/cm^2).....	65
Şekil 4.23	TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu= 50 mW/cm^2).....	65
Şekil 4.24	TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu= 50 mW/cm^2).....	66
Şekil 4.25	TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu= 50 mW/cm^2).....	66

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler.....	12
Çizelge 4.1	Metilmetakrilatın MCM - TX beraberinde, DMF içinde NMDEA varlığında, yokluğunda ve azot atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....	46
Çizelge 4.2	RT-FTIR çalışmaları için hazırlanan formülasyonlar.....	60

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanması sürecinde bilgilerini ve deneyimlerini esirgemeyen her zaman güler yüzle ve sevgiyle hatırlayacağım değerli hocam Prof. Dr. Nergis Arsu' ya, bilgisiyle ve manevi desteğiyle çalışmalarım süresince bana destek olan tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Meral Aydın'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu kocaman ailenin diğer fertlerinden olan ve hocam olmalarının dışında bir arkadaş gibi benimle ilgilenen, bana her konuda destek olan sevgili hocalarım Dr. Gökhan Temel, Araş. Gör. Demet Karaca Balta, Araş. Gör. Feyza Karasu ve Araş. Gör. Dr. Sevnur Doğruyol'a,

İlk laboratuvar çalışmalarımın beri her zaman yanımda olan canım arkadaşlarım Duygu Sevinç, Ayla Mutlu, Gamze Özbay ve Nurcan Karaca'ya,

Manevi desteği ile her zaman yanımda olan canım dostum Katya Kaya' ya,

Öğrenim hayatım boyunca her zaman bana destek olan haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim canım aileme teşekkür ederim.

Ağustos 2009

Serena UZAŞCI

ÖZET

Bu çalışmada, tek bileşenli bir fotobaşlatıcı olan 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyokzanton (MCM-TX) sentezlendi, UV-Vis, FT-IR ve ¹H NMR yöntemleri ile karakterize edildi. Metilmetakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonu MCM-TX beraberinde gerçekleştirilerek, polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri ağırlıkça hesaplandı.

Fotobaşlatıcının çok fonksiyonlu akrilatlar beraberindeki etkinliğinin incelenmesi amacıyla, üç fonksiyonlu bir akrilat olan trimetilolpropantriakrilatın fotopolimerizasyonu MCM-TX varlığında Foto-DSC yöntemiyle incelendi.

Fotobaşlatıcının fiziksel özellikleri, fotoağarma, floresans, fosforesans ve lazer flaş fotoliz yöntemleriyle incelenerek fotobaşlatma mekanizması aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: fotobaşlatıcı, tiyokzanton, fotopolimerizasyon, RT-FTIR, Foto-DSC

ABSTRACT

In this study, thioxanthone based one component photoinitiator MCM-TX was synthesized and characterized by UV-Vis, FT-IR and ^1H NMR spectroscopy techniques. Polymerization of methyl methacrylate was studied and the polymerization conversions of trimethylolpropanetriacrylate (TMPTA) with MCM-TX were calculated from Photo-DSC. Photoinitiation mechanism of this one component photoinitiator was clarified by photobleaching, fluorescence, phosphorescence and laser flash photolysis measurements.

Keywords: photoinitiator, thioxanthone, photopolymerization, RT-FTIR, Photo-DSC

1. GİRİŞ

Günümüzde, sanayiden gelen isteklere paralel olarak malzeme performansındaki özellikler sürekli geliştirilmekte ve yeni kriterler eklenmektedir. Bu nedenle yeni ve üstün özellikli malzemelere olan ihtiyaç ve buna cevap verebilecek malzeme arayışları yoğun bir biçimde devam etmektedir. Polimerik malzemelerin gitgide önem kazanması sayesinde hazırlanan bu malzemelerin kullanım alanına göre değişen özelliklerinin üstün performansa sahip olmaları, istenen malzemelerin eldesinin kolay ve ucuz olması istenmektedir. Teknoloji alanında ileri durumda bulunan ülkelerde, bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının önemli bir bölümü, üstün özellikli yeni malzemelerin üretimine imkân verecek farklı kimyasal yapılardaki monomer ve polimerlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonuna yöneliktir. Değişik amaçlar için kullanılan materyalin, çeşitli dış etkenlerden korunması amacı ile veya dekoratif nedenler ile yüzeylerinin ince bir polimerik film ile kaplanması uzun zamandan beri çalışılan ve sürekli bir evrim içinde olan geliştirilmiş teknolojik bir konudur. 1960' lı yıllarda, UV ile sertleştirilen kaplamaların kullanılması, kaplama endüstrisinde yeni teknolojik gelişmelere yol açmıştır. Bu yöntemin diğer klasik kaplama yöntemlerine olan üstünlükleri;

Bu tür kaplamaların oda sıcaklığında hızlı kuruyabilmesinden dolayı yüksek verimle çalışma ve enerji tasarrufu sağlaması,

Çözücü içermediğinden çevre kirliliğine ve buharlaşmaya neden olmaması,

Isıya duyarlı yüzeylere uygulanmasındaki kolaylığı,

Son üründeki kalitenin üstünlüğü ve sürekliliği olarak sıralanabilir.

Bu bileşenler arasında, son üründeki birçok özellikleri belirlemesi nedeni ile reaktif oligomerler ayrı bir önem taşırlar. Bu nedenle, kaplamanın göstermesi arzu edilen performansını belirleyen ve bu özellikleri yapısında bulunduran, UV ve / veya EB ışınlarına duyarlı olan oligomerlerin tasarlanması, sentezlenmesi ile ilgili yoğun çalışmalar sürdürülmektedir.

UV ile sertleştirme yöntemlerinde ve fotopolimerizasyonda en önemli bileşenlerden biri fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcılar, ışığı absorplayarak monomerin çifte bağına katılabilecek reaktif parçacıklar üretebilen kimyasal maddelerdir. Fotobaşlatıcıların iyi absorpsiyon karakterine sahip olması, başlatıcı radikalleri vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması, kendisinin ve parçalanma ürünlerinin zehirleyici olmaması, ışık kaynağı ile uyum içerisinde olması, hızlı fotolize uğraması ve beyazlaşması ayrıca kokusuz olması tercih edilir. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu için iki tip başlatıcı sisteminden

bahsedilebilir. Bunlar aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrayan ve reaktif parçacıklar oluşturan I. tip fotobaşlatıcılar ve yardımcı başlatıcı varlığında aktif türler oluşturan II. tip fotobaşlatıcılar.

I. tip fotobaşlatıcılar aydınlatma sonucunda unimoleküler α veya β bölünmesine uğrayarak radikal merkezler üretirler. Bu parçacıklardan en az bir tanesi aktiftir ve monomerle reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatır.

Öte yandan görünür bölgeye yakın absorpsiyon karakterleri ve kolay sentezlenebilirlikleri yüzünden fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda II. tip fotobaşlatıcılar yoğun olarak kullanılmaktadır. II. tip fotobaşlatıcılar arasında Benzofenon türevleri az sarılaşmaya neden olmaları ve ucuz olmaları nedeniyle tercih edilirler. Ancak bu başlatıcılar bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duyarlar ve bu yardımcı molekül olmaksızın polimerizasyon gerçekleşmemektedir.

Son yıllarda II. Tip fotobaşlatıcıların yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç gereksinimleri yüzünden II. tip başlatıcı / yardımcı başlatıcı kombinasyonları yerine II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcı sistemleri oluşturulmaya başlanmıştır. Tek bileşenli sistemlerde fotobaşlatıcı adı verilen sinercist grup ve yardımcı başlatıcı denilen hidrojen verici molekül aynı yapı üzerindedir. Fotobaşlatıcının üzerinde hidrojen verici olduğu için hidrojen abstraksiyonu bu molekülün üzerinden molekül içi ya da moleküllerarası olmaktadır. Molekül içi veya moleküllerarası hidrojen abstraksiyonu kromofor gruba ve hidrojen vericinin yapısına göre değişiklik göstermektedir.

Düşük molekül ağırlığına sahip başlatıcılar UV ile sertleştirme işlemleri sonrasında çeşitli dezavantajlara sahiptirler. Örneğin sertleşen film üzerinde sarılaşmaya sebep olma, zamanla kaplanan ürünlere göç etme (migrasyon), ürünün kötü kokması, monomer formülasyonunda çözünmeyerek son üründe heterojenliğe sebep olma gibi istenmeyen durumlara sebep olabilmektedirler.

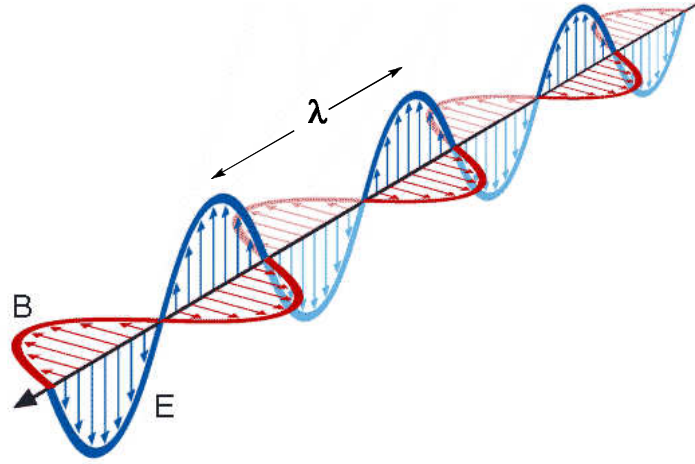
Bu çalışmada bilimsel ve teknolojik uygulamalara yönelik olarak 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyokzanton (MCM-TX) fotobaşlatıcısı sentezlendi, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendi.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Işık

Işık, doğrusal dalgalar halinde yayılan elektromanyetik dalgalara verilen isimdir. Genel bir ifade ile ışık, elektromanyetik bir dalgadır.

Elektromanyetik dalga, uzayda ya da maddesel bir ortamda yayılan elektrik alan ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır. Elektromanyetik dalganın, dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik bir de manyetik alanı vardır (Wayne, 1970) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga

Birbirini izleyen iki dalganın aynı tipteki noktaları arasındaki uzaklık dalga boyu olarak veya kabaca iki tepe noktası arasındaki mesafe olarak isimlendirilir ve λ ile gösterilir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı ise ν ile gösterilir ve belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır. Dalganın frekansı, ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır (Wayne, 1970).

$$c = \lambda \nu \quad (2.1)$$

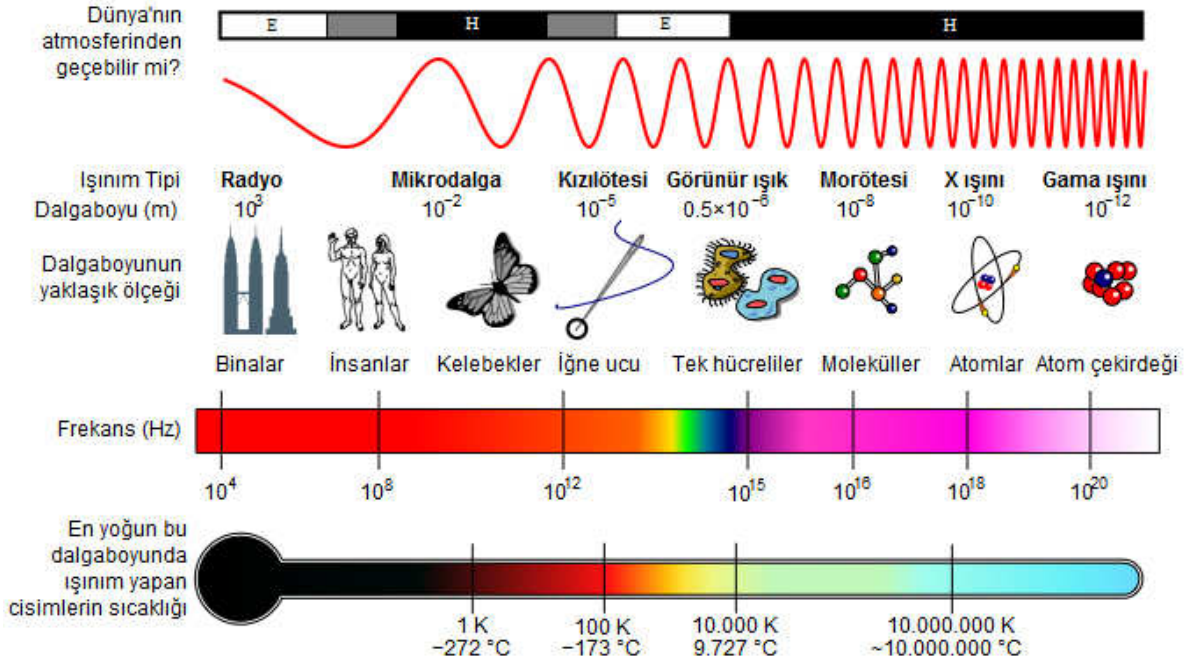
c = Işımanın yayılma hızı

λ = Dalga boyu

ν = Frekans

2.2 Elektromanyetik Spektrum

İnsan gözünün duyarlılığı viyole ışığından (dalga boyu= 400 nm) başlayıp gökkuşağı renklerinden geçerek kırmızı ışığa kadar gidebilir (dalga boyu= 800 nm). 400 nm' den daha kısa dalga boyları ve 800 nm' den daha uzun dalga boyları insan gözü tarafından görülemez.



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, foton olarak adlandırılan partiküllerden oluşur. Bu partiküllerin Planck eşitliği ile hesaplanan kesin enerji miktarları vardır ve ışık ancak bu enerji miktarlarında absorbe edilebilir ya da yayılabilir (Guillet, 1985).

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\acute{u} \quad \text{J.foton}^{-1} \quad (2.2)$$

E = Fotonların her birinin enerjisi

h = Planck sabiti ($6,6256 \times 10^{-34}$ J.s.foton $^{-1}$)

ν = Işığın frekansı (s^{-1})

c = Işık hızı ($2,9979 \times 10^8$ m.s $^{-1}$)

λ = Işığın dalga boyu (m)

\acute{u} = Dalga sayısı (m^{-1})

Eşitlik 2.2 ile belirli dalga boyu ve belirli geçişler için gerekli enerji miktarlarını hesaplayabiliriz.

Işık bir enerjidir ve enerji miktarı frekansıyla doğru orantılıdır.

Enerji \propto Frekans $\propto 1/\lambda$

Ultraviyole ışık dalga boyuna göre şöyle sınıflandırılır;

UVA 315-380 nm

UVB 315-280 nm

UVC 280-100 nm

Gelen ışığın dalga boyundaki bütün moleküller veya moleküllerin hepsi fotonları absorplamazlar. Absorpsiyon işlemi gerçekleşse bile ürün olarak bir serbest radikal, katyon veya anyon oluşumu gerçekleşmeyebilir (Davidson, 1999).

Pratik uygulamalarda UV veya görünür ışık dalga boylarındaki fotonların absorpsiyonu için uygun bir kromofora gerek vardır. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Aydınlatmanın kısa dalga boylarında fotonların enerjisi fazla olurken, dalga boyu arttıkça fotonların enerjileri düşmektedir (Dietliker, 1991).

Bunun için bir tüp içinde bulunan maddenin aydınlatıldığı düşünülürse, gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasındaki fark absorpsiyonu gösterir. Maddenin absorpsiyonu gelen ışığın dalga boyuna karşı çizilirse bir absorpsiyon spektrumu elde edilir (Dietliker, 1991).

Işığın absorpsiyonu formülasyonlar tarafından genellikle başlatıcı radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bu nedenle formülasyonlara, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üreten fotobaşlatıcıların ilave edilmesi gerekir. Eğer, formülasyondaki diğer bileşenler fotobaşlatıcıyla aynı dalga boyunda ışığı absorplıyorsa, o zaman fotobaşlatıcı ile diğer bileşenler arasında bir yarışma oluşur ve başlatıcı radikallerin etkinliği azalır. Bu yüzden, kullanılan lambanın emisyon spektrumu ile fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun iyi çakışması çok önemlidir (Dietliker, 1991).

Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı “*kuvantum verimi*” olarak tanımlanır ve ‘ Φ ’ ile gösterilir (Eşitlik 2.3).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan molekül sayısı}} \quad (2.3)$$

Kuantum verimi değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından önemlidir. Bu değer;

$\Phi = 1$ ise, absorplanan her foton bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

$\Phi < 1$ ise, diğer reaksiyonlar da ana reaksiyonla yarış halindedir.

$\Phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir (Rabek, 1996).

Enerjinin korunumu kanununa göre $\Phi_{\text{toplam}} = \sum \Phi_i = 1$ ' dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuantum verimlerinin toplamı 1' e eşittir (Guillet, 1985; Wayne, 1970; Cowan, 1976).

2.3 Beer - Lambert Yasası

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu genellikle Lambert - Beer kanunu ile açıklanır (Guillet, 1985).

Işık ile başlatılmış polimerizasyonun ilk aşamasında, ışık enerjisi fotobaşlatıcı tarafından absorbe edilmektedir. Bunun için, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırlarının, ışık kaynağının yayınladığı ışığın spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir (Randy ve Rabek, 1975).

Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu UV-Vis spektrofotometre ile bulunmaktadır. Bir reaksiyon tüpünün yüzeyine düşen ışığın şiddeti I_0 , tüpten geçen ışığın şiddeti I_t ile gösterilirse, ortamın geçirgenliği veya geçirgenlik oranı,

$$T = I_t / I_0 \quad (2.4)$$

bağıntısı ile verilir (O dian, 1981).

Ortamdan geçen ışık şiddeti Lambert-Beer yasası ile verilmektedir (Şekil 2.3).

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.5)$$

I_t = Geçen ışık yoğunluğu

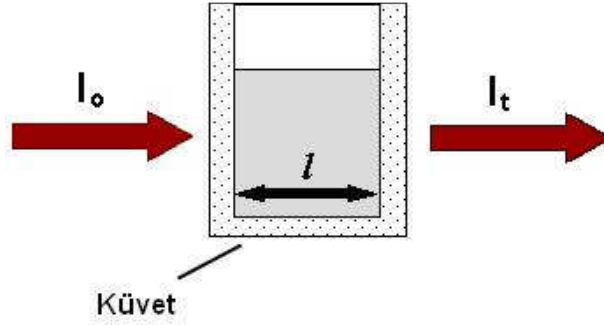
I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

$[c]$ = Molar konsantrasyon (mol.L^{-1})

l = cm olarak uzunluk (ışık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı)

Bu eşitlik, örneğin içinden geçen ışık şiddetinin (I_t), yol uzunluğu (l) ve örnek konsantrasyonunun (c) artması ile azalacağını gösterir.



Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi.

Eşitliğin düzenlenmesi ile I_t / I_0 oranını veren daha genel bir ifade elde edilebilir;

$$-\ln (I_t/I_0) = -\log T = \epsilon.c.l = A \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte A, Absorbans, T ise Transmittans olarak ifade edilir.

$$A = \epsilon.c.l \quad (2.7)$$

Molar absorptivite katsayısı (ϵ), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Lambert-Beer yasasında molar absorpsiyon katsayısı kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalga boyu ile değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığına, konsantrasyona ve ışık şiddetine bağlı değildir (Pappas, 1987).

Bir homojen karışımda birden fazla absorplayıcı parçacık bulunursa Lambert-Beer kanunu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$I_t/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i].l} \quad (2.8)$$

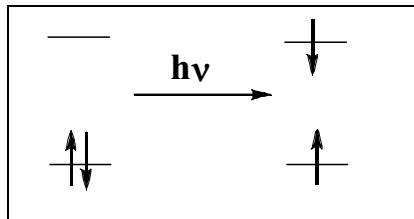
Lambert-Beer kuralı sadece fototermal, elektromekanik veya fotoablativ sistemlerin minimum koşulları altında yani absorplayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonunda ve düşük radyasyon yoğunluğu durumlarında monofotonik ışığın absorpsiyonunu açıklamaya yarar (Rabek, 1996).

Beer-Lambert kuralı sadece fototermal, elektromekanik veya fotoablativ sistemlerin minimum koşulları altında yani absorplayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonunda ve düşük radyasyon yoğunluğu durumlarında monofotonik ışığın absorpsiyonunu açıklamaya yarar. Lambert-Beer eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın absorpsiyonunun homojen olması ve birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde her bir bileşenin diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir (Kemp, 1987).

2.4 Moleküler Elektronik Geçişlerin Sınıflandırılması ve Uyarılmış Elektronik Haller

Bir molekülün fiziksel ve kimyasal özellikleri molekülün elektron dağılımı ile tespit edilebilir. Uyarılma sonucu molekülde yeni elektron dağılımı ile sonuçlanan reaksiyonlar ısısal olarak değil fotokimyasal olarak gerçekleşirler.

Prensipde hem temel hem de uyarılmış halin elektron dağılımları ve enerjileri Schrödinger Eşitliği'nin çözümüyle bulunabilir. Toplam enerji; elektron ve çekirdek arasındaki elektrostatik çekim kuvveti ve itme kuvveti, çekirdek kütlelerinin titreşimi, molekülün dönmesi ve elektronların ve çekirdeğin dönmesinden kaynaklı manyetik etkileşimlerden meydana gelmektedir. Pratikte birçok elektron ve çekirdek için yaklaşımlar Schrödinger Eşitliği'nin çözümü ile yapılır. Schrödinger Eşitliği elektronik orbital, spin ve çekirdek hareketlerine ayrı ayrı uygulanırsa dalga eşitliğinin her bir elektronik kısmına ait çözümü elektronik enerji seviyelerini ve yaklaşık elektronik dağılımları verir. Tam olarak doğru olmamakla birlikte, geleneksel tanım; elektronların moleküler orbitallere yerleştirilmesi ve ışık absorpsiyonu ile bir elektronun iki uygun orbital arasındaki geçişidir.(Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Atomik orbitallerde elektron dizilişleri.

Bu orbitallerden bazıları yüksek oranda lokalizedir ve atomik orbitallere benzetilebilir. Diğerleri çok sayıda atomlar üzerinde delokalize olabilirler. Kasha'nın sınıflandırması olan σ , σ^* , π , π^* ve değerlik kabuğundaki bağ oluşturmeyen elektron çiftlerine ait elektronik orbitaller organik fotokimyacılar tarafından kullanılmaktadır (Cowan ve Drisko, 1976).

2.4.1 Elektronik Geçişlerin Tanımlanması (Kasha)

Çözücü etkisi, elektronik geçişleri $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ olarak ayırmak için kullanılır. Ancak detaylı spektral analizin ve uyarılmış halin moleküler simetrisinin tayininin mümkün olmadığı kompleks moleküller için bu ayırım kolay değildir. Bu tür deneylerde absorpsiyon spektrumu hekzan gibi apolar çözücü ve aynı zamanda polar veya etanol gibi hidrosiklik çözücü içinde belirlenir. Polar çözücüde eğer maviye kayma gözleniyorsa geçiş $n \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \sigma^*$ dır. Eğer daha az kırmızıya kayma gözleniyorsa geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ eğilimlidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişindeki maviye kaymanın sebebi, uyarılmış halin temel hale göre daha az kuvvette çözülmüş olmasıdır. Daha düşük elektronegativiteye sahip atomlara ait temel halin lokalize olmuş bağ yapmayan elektronları uyarıldıklarında delokalize hale gelirler.

Bu duruma kromoforun dipol momentindeki düşüş ve çözücü ile olan etkileşim enerjisindeki azalma eşlik etmektedir.

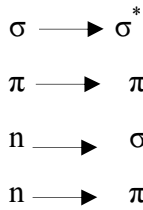
Heteroatom içeren ve n orbitallerine sahip moleküllerdeki geçişlerin tanımlandığı diğer testler:

- (i) Hidrokarbon analoglarında benzer bantların yokluğu
- (ii) Protonun çiftleşmemiş elektronlar ile bağlandığı kuvvetli asit ortamında bantın yok olması
- (iii) $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine göre daha zayıf yoğunlukta olması
- (iv) Absorpsiyon ve emisyon polarizasyon spektrumları arasında belirgin farklılıklar vardır. Siklik bileşiklerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, elektrik vektörlerinin halka düzleminindedir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi için vektör, moleküler düzleme dik olmalıdır (Cundall ve Gilbert, 1970).

2.4.2 Elektronik geçişler

Moleküler Orbital Teorisi'nde iki atom arasındaki kimyasal bağ, bağ, anti-bağ ve bağ yapmayan orbitallerden meydana geldiği düşünülmektedir. Bağ yapmayan bir orbital için ön koşul, çiftleşmemiş bir çift elektronu bulunan bir heteroatom (oksijen veya azot gibi) içermesidir. Bir bağ moleküler orbitali, bir bağ yapmayan orbitalden daha düşük enerjiye sahiptir. Anti-bağ orbitali ise en yüksek enerjiye sahiptir (Dietliker, 1991).

Elektronik geçişler;



orbitallerinde meydana gelmektedir. Bütün moleküller d bağlarına sahiptir. π veya π^* orbitalleriyle ilgili geçişler, yapıda çifte bağların varlığını gerektirir (Dietliker, 1991).

Sonuç olarak UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi elektronik absorpsiyon spektroskopisi gibi algılanabilir. Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar; radyasyon sertleştirmesinde karşılaşılan fotosensitizer ve ışığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle π orbitalleri, bağ yapmayan orbitaller ise n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden π^* anti-bağ orbitaline yükselir. Işığın absorpsiyonu elektronun π veya n-bağ orbitalinden, π^* orbitaline yükselmesine neden olabilir (Cowan ve Drisko, 1976).

2.4.3 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitallerinin Yapısı

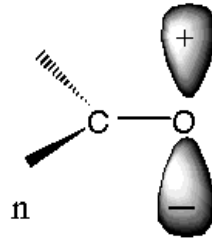
Moleküler sistemin uyarılması, molekülün elektronik yapısının tekrar düzenlenmesine sebep olur. Fotokimya ile ilişkili 5 tip moleküler orbital yapısı mevcuttur. Bunlar:

- a- Sigma bağlanma orbitalleri (σ)
- b- Sigma anti bağlanma orbitalleri (σ^*)
- c- Pi bağlanma orbitalleri (π)
- d- Pi anti bağlanma orbitalleri (π^*)
- e- Bağ yapmayan orbitaller (n)

σ bağları: σ bağları doymuş moleküllerdeki tek bağlardır. Bağlar spinleri eşleşmemiş iki tane elektronun birleşmesi sonucu oluşur. Bu elektronlar iki çekirdek arasında lokalizedir ve bağ dışındaki diğer atomlardan fazla etkilenmezler. Bağ çevresinde elektron dağılımı rotasyonel olarak simetriktir.

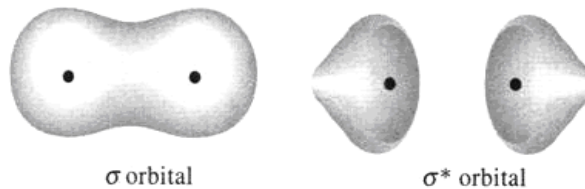
π bağları: π bağları atomik p orbitalerinin birleşmesi sonucu meydana gelirler. Örneğin: etilen molekülünde her bir karbon atomunun p orbitaleri çakışarak dekolize moleküler π orbitali meydana getirirler. Geriye kalan valens elektronlar ise σ bağını oluştururlar.

n orbitalleri: Eğer moleküller hetero atomlar içerirse, örneğin oksijen ya da azot gibi, yüksek enerjili dolu orbitaller bağ yapmamış elektron çiftlerinden oluşur ve bu elektronlar atomik karakterdedirler.



Şekil 2.5 Bağ yapmayan orbital

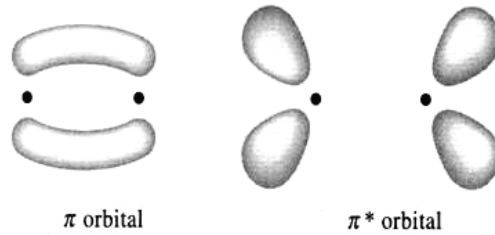
σ^* orbitalleri: σ^* orbitalleri bağ yapmamış orbitallerdir çünkü bağ çevresinde olası dağılım rotasyonel olarak simetriktir. Atomik merkezler arasındaki çizgide bir düğüm vardır. Bu noktada $\psi^2=0$ dır. Geriye kalan tek σ elektronunun bağ yapma özelliği vardır. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi için gereken enerji yüksektir. Su, amonyak, eter, doymuş alkoller, merkaptanlar, aminler ve alkil halojenler gibi moleküller $n \rightarrow \sigma^*$ geçişinden dolayı geniş absorpsiyon gösterirler.



Şekil 2.6 ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) orbitalleri

π^* orbitalleri: π^* orbitalleri temel hal π orbitalleri gibi delokalizedirler; fakat σ^* orbitalleri gibi iki bağ yapmış atomlar arasında düğümleri vardır ve bu yüzden bağ yapmamışlardır. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin uyarılma enerjileri $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha düşüktür. Eğer spin yasaklı veya simetri seçim kuralları tarafından yasaklı değilse yüksek şiddetlidirler.

Etilenin 200 nm' den başlayan maksimum 162 nm'ye ulaşan absorpsiyon bandı mevcuttur ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini gösterir. Alkil substituentler bu geçiştten ve aynı zamanda konjugasyondan dolayı absorpsiyonu daha uzun dalga boylarına kaydırırlar. Aromatik hidrokarbon moleküllerinde en düşük enerjili geçişler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri oldukça önemlidir çünkü en düşük enerjili geçişlerdir. Karbonil fotokimyasında bu geçişler önemlidir. Formaldehit bu tip sistem için bir model sağlar. Daha kompleks moleküllerin yapıları ve bu moleküllerin uyarılmış halleri benzer teoriler ile açıklanır (Cundall ve Gilbert, 1970).



Şekil 2.7 ($\pi \rightarrow \pi^*$) orbitalleri

2.4.4 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi

Bir molekül bir foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçer ve çevresindekilerle termal dengede olmadığından kısa bir ömre sahiptir.

Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır (Cowan ve Drisko, 1976).

Çizelge 2.1 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler

Fotofiziksel işlemler	Fotokimyasal işlemler
Termal enerjiye dönüşüm	Serbest radikal oluşumu
Haller arasında dönüşüm	Halka kapanması
Enerji transferi	Molekül içi düzenleme
Işımalı dağılım	Eliminasyon

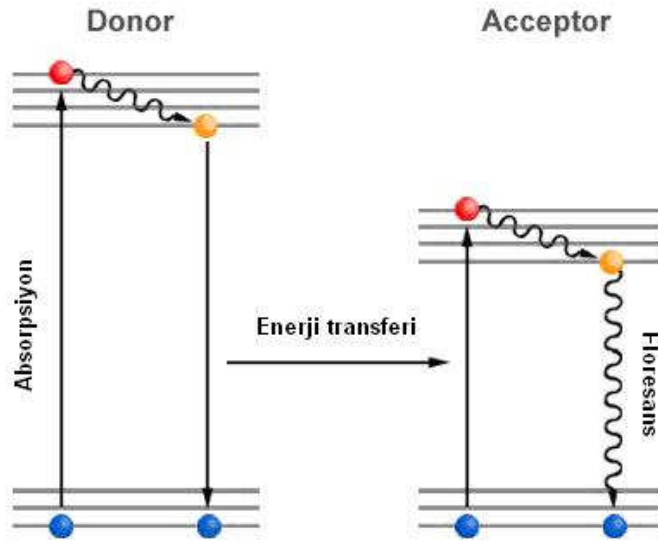
Elektriksel olarak uyarılmış hal olduğu zaman Çizelge 2.2’ de de belirtildiği gibi, elektronik enerji transferi ve kimyasal reaksiyon içeren diğer işlemlerle birlikte elektron transferiyle de deaktive edilebilirler.

Farklı koşullar altında yürüyen birkaç farklı elektronik enerji transfer mekanizmaları olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki, ışımali enerji transferi olarak bilinen mekanizmadır. Bu işlem şu şekilde yürür (Eşitlik 2.9):



$\text{D}^* \longrightarrow \text{D}$ ’ye bozunur ve A tarafından bu emisyon tekrar absorbe edilerek $\text{A} \longrightarrow \text{A}^*$ ’ya dönüşür. Bu işlem D^* ’ın emisyon spektrumunda ayrılma sağlar ve A^* ’ın absorpsiyon spektrumu ile üst üste çakıştırır.

Elektronik enerji transferlerinin ikinci mekanizması ışımsız enerji transferidir. Enerji transferi ile D^* ve A etkileşimine gereksinim duyar. Bu işlemin $[\text{D}^*\text{A}]$ ikili kompleksinin oluşumuyla yürüdüğü düşünülmektedir.

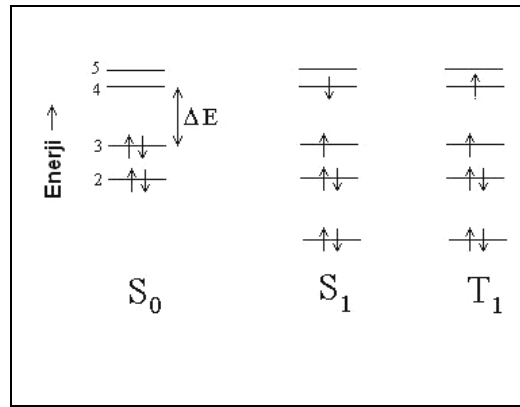


Şekil 2.8 Donor ile acceptor arasındaki ilişki

2.5 Singlet ve Triplet Haller

Singlet ve triplet hal terimleri, elektronların spin momentumlarından elde edilen uyarılmış elektronik hallerin spin çokluğundan belirlenir.

Şekil 2.9' teki diyagram, 6 elektronlu bir molekülün moleküler orbitallerini göstermektedir. S_0 ile tanımlanan ilk konfigürasyon en düşük enerjiye sahip olanıdır. Çünkü bütün elektronlar mümkün olan en düşük enerji seviyelerindedirler. Buna *molekülün temel hali* denir.



Şekil 2.9 Elektron konfigürasyonları

S_1 konfigürasyonu daha yüksektir ve bir elektronun 3. orbitalden 4. orbitale geçmesi için ihtiyacı olan (ΔE) enerji toplamına sahiptir. T_1 halinde orbitaller aynı şekilde doludur fakat çiftleşmemiş elektronlar paralel spinlidir. Buna triplet hal denir. Bunlardan daha yüksek enerjili konfigürasyonlar da mümkündür (S_2 , T_2 , S_3 , vb...).

Moleküldeki her elektronun, kuantum sayısı $S = \frac{1}{2}$ olan ve spin momentumu olarak saptanan bir spini vardır. Bu nedenle manyetik alan varlığında, bu spin iki yönlendirilmeden birini alır. Ya manyetik alan yönünde sıraya dizilir ya da buna karşı çıkar. Bu, elektron için olabilir iki enerji durumu doğurur ve bir enerji seviyesinden diğerine geçiş, elektronun spinini değiştirmesini gerektirir. Bu nedenle elektronun manyetik momentinin düzeni değişir.

Açısal momentum spininin kuantum sayısı pozitif veya negatiftir. Bu, elektronun spinine bağlıdır. Elektron spini yukarı doğru ise (\uparrow) sembolü ile gösterilir ve pozitif değerdedir. Spin aşağı doğru ise (\downarrow) sembolü ile gösterilir ve değeri negatiftir.

$S = + \frac{1}{2}$ (\uparrow için)

$$S = -\frac{1}{2} \text{ (} \sigma \text{ için)} \quad (2.10)$$

Elektronik halin spin çokluğu, manyetik momentin ortaya çıkan spin momentum kuantum sayıları ile ilişkilidir ve şu eşitlikle ifade edilir:

$$\text{Çokluk} = 2S+1 \quad (2.11)$$

Eğer iki elektronun spinleri antiparalel ise *spinleri çiftleşmiştir* denir. Sonuçta ortaya çıkan toplam açısal momentum (S) sıfırdır. Bu nedenle spin çokluğu tektir ve *singlet haldedir* denir.

Bununla birlikte, eğer çiftleşmemiş iki elektronun spinleri paralel ise (ya $\uparrow\uparrow$, ya da $\downarrow\downarrow$) bu sefer sonuçta ortaya çıkan toplam açısal momentum (S) tektir ve spin çokluğu üçtür. Bu *triplet hal* olarak bilinir.

Elektronun HOMO' dan LUMO' ya yükselmesi tercihen toplam spinde değişme olmaksızın meydana gelir. Bu Wigners Kuralı olarak bilinir. Absorpsiyon spektrumunda çok güçlü bant olarak karakterize edilir ve $S_0 \longrightarrow S_1'$ e geçiştir.

S_0' dan T_1' e geçiş Wigners kuralına uymaz. Bu nedenle çok düşük olasılıkla gerçekleşir ve *spin yasaklı* denir. Yine de spin-yörünge çiftleşmesi nedeniyle singlet halden triplet hale geçiş olasıdır. Bir elektronun spin-yörünge çiftleşmesi, onun spin ve orbital açısal momentumu arasındaki manyetik etkileşimdir.

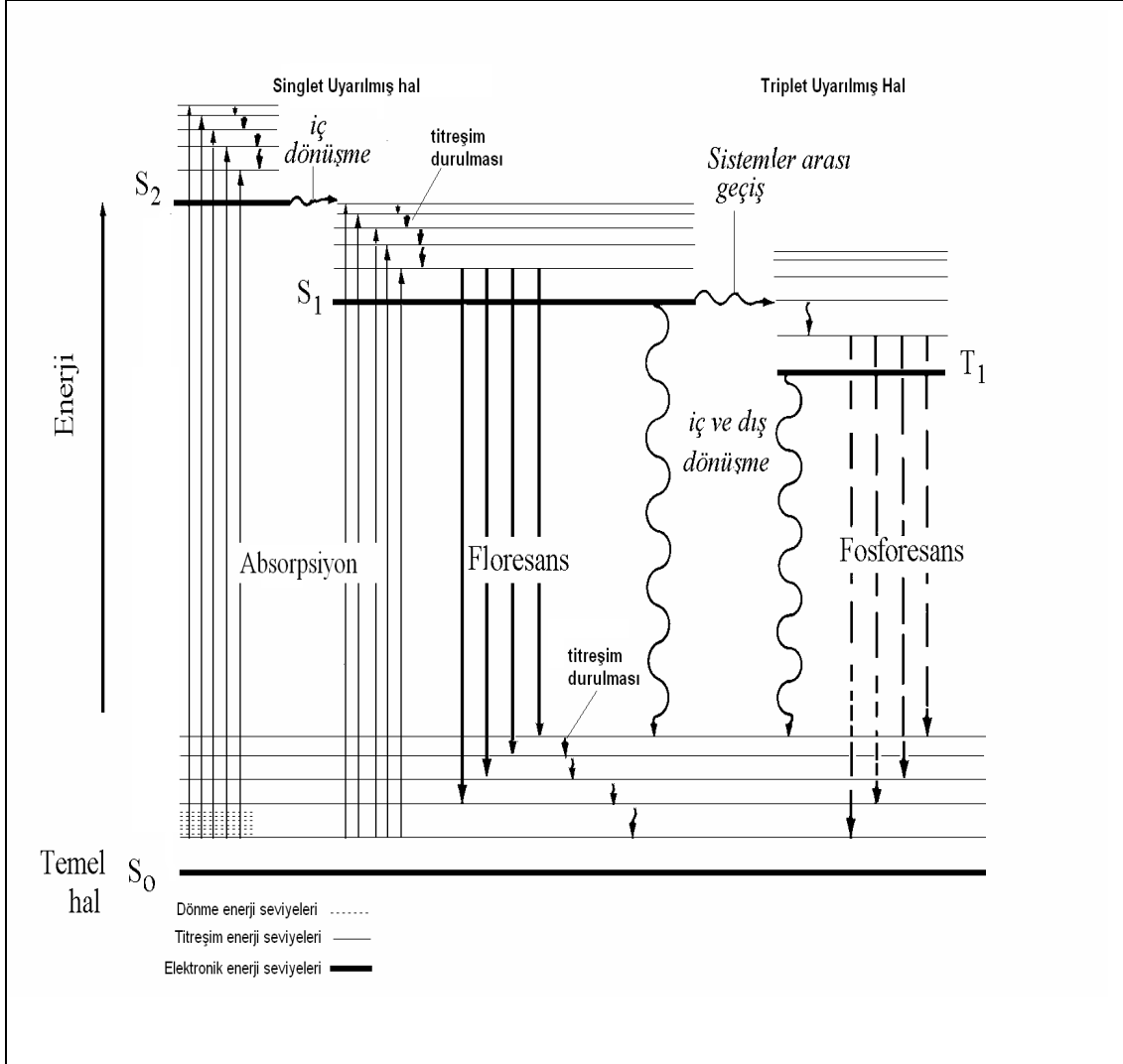
2.6 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu

Bir atom veya molekülde elektronların en düşük enerjili orbitallere yerleşimi ile atom / molekülün temel enerji düzeyi veya temel hali oluşur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom / molekülün uyarılmış hali oluşur. Uyarılmış bir atom / molekül kararsızdır; fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak "*luminesans*" denir.

Uyarılma enerjisi bir kimyasal tepkimeden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen luminesans olayına "*kemiluminesans*" adı verilir. Uyarılma enerjisi elektrot tepkimesinden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen luminesans olayına "*elektroluminesans*" veya "*elektrokemiluminesans*" adı verilir. Biyolojik sistemlerde gözlenen luminesansa

“biyoluminesans” denir. Uyarılma olayı atom / molekülün fotonları absorplaması sonucu gerçekleşiyorsa gözlenen ışık emisyonuna “fotoluminesans” denir.

Elektronik uyarılma diyagramı incelendiğinde; temel halde (S_0) bulunan molekül ışıkla uyarılarak uyarılmış singlet (S_1) hale geçtikten sonra ya temel hale geri döner ya da triplet enerji seviyesine geçer (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı).

Jablonski Diyagramı bir fotoluminesans molekülünün kısmi enerji seviyesi diyagramıdır. En alttaki enerji seviyesi singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup, S_0 ile gösterilmiştir. Oda sıcaklığında, bu hal, bir çözeltideki moleküllerin hemen hemen tamamının enerjisini gösterir. Normal olarak, birinci uyarılmış triplet halin enerjisi, karşı gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür. Triplet hale doğrudan uyarılma olasılığı çok düşüktür, çünkü bu işlem, multiplisitede bir değişmeyi gerektirir; bu tip düşük olasılıkla bir

geçişe “*yasaklanmış*” denir.

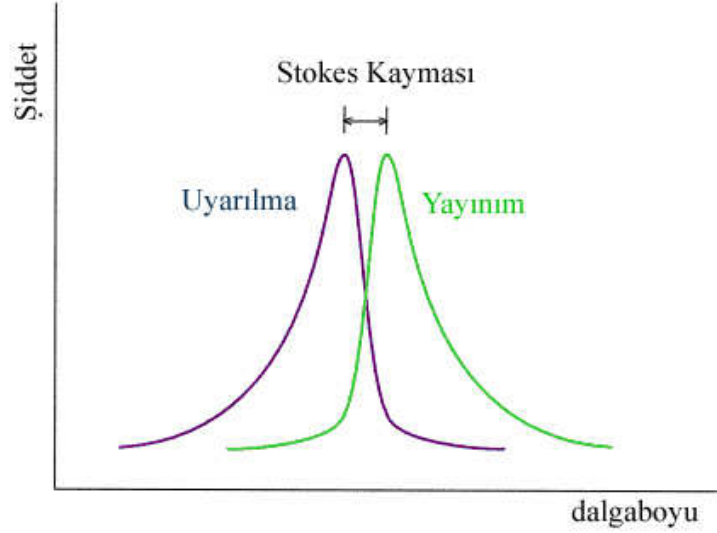
Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa “*floresans*” denir. Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa ise “*fosforesans*” denir.

Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdirler. Floresans, floresanstan sorumlu elektronik enerjinin elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bunun neticesinde; uyarılma (eksitasyon) ortadan kalkınca floresans olayı, 10^{-10} - 10^{-6} s sürerken, fosforesans 10^{-6} – 10^2 s sürer. Buna karşılık fosforesans emisyonları ile ilişkili elektron spinindeki bir değişme, ışınlanmanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir, genellikle birkaç saniye veya daha uzun ışınlanmanın sürmesine sebep olur. Birçok durumda, floresans veya fosforesans olarak fotoluminesans emisyonu, onu uyarmak için kullanılan ışınlanma kaynağından daha uzun dalga boyundadır. Uyarılmış bir molekül temel haline birkaç mekanik basamağın bir birleşimi yoluyla dönebilir. Şekil 2.10’ de düz düşey okların gösterdiği gibi, bu basamakların ikisi, bir ışın fotonunun yayımını içeren floresans ve fosforesanstır. Dalgalı oklarla gösterilen diğer sönüm basamakları ışınmasız olaylardır. Temel hale geçişte en tercih edilen yol, uyarılmış halin ömrünü en az yapan yoldur. Bu yüzden, ışınmasız geçişlere göre floresans ile sönüm hızlı ise, bir emisyon gözlenir. Diğer taraftan, eğer bir ışınmasız yol daha büyük hız sabitine sahipse, floresans ya yoktur ya da çok düşük şiddettedir.

Bir maddenin luminesans yapıp yapmayacağına, hem moleküler yapı hem de kimyasal çevre etki eder; luminesans olurken bu faktörler, emisyon şiddetini de belirler.

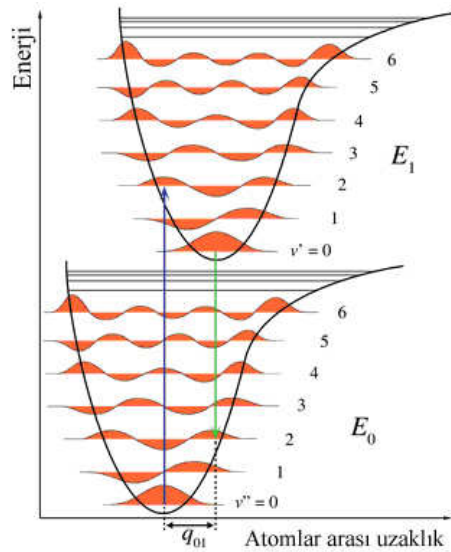
2.7 Ayna Görüntüsü Kuralı ve Franck Condon Prensipli

Floresans emisyon spektrumu, absorpsiyon spektrumunun özellikle S_0 ve S_1 geçişlerini temsil eden absorpsiyonun aynadaki aksi görünümündedir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Floresans ve absorpsiyon arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorpsiyon spektrumu.

Bu spektrumların genelde simetrik olan yapıları, aynı geçişlerin hem yayılım (emisyon) hem absorpsiyonda görülmesinden ve S_0 ile S_1 vibrasyonel enerji seviyelerinin arasındaki benzerliklerden kaynaklanır. Çoğu molekülde bu enerji seviyeleri S_0 ve S_1 ' in değişik elektron dağılımlarından fazlaca etkilenmez. Franck-Condon prensibine göre, bütün elektron geçişleri dikeydir; yani, çekirdeklerin konumunda değişiklik olmadan ya da minimum seviyede meydana gelirler. Bunun sonucunda, eğer 0. ve 2. titreşim seviyeleri arasındaki bir geçiş ihtimali absorpsiyonda en büyükse, emisyonda da ona karşılık gelen geçiş en muhtemel geçiştir (Şekil 2.12).



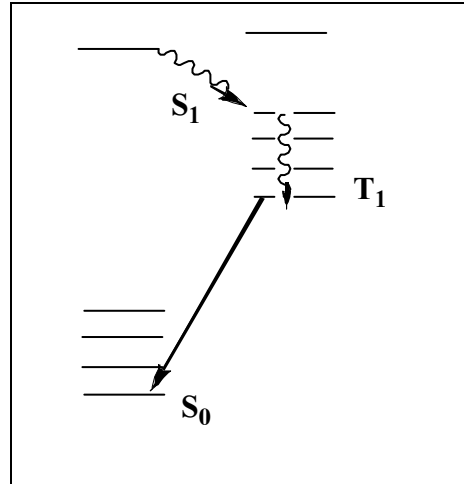
Şekil 2.12 Franck – Condon geçişi.

2.8 Triplet Enerji Seviyelerinin Saptanması

Triplet enerji seviyelerinin saptanması için birçok deneysel teknikler mevcuttur. Genel olarak kullanılan yöntemler fosforesans spektroskopisi, fosforesans uyarma spektroskopisi, singletten triplete absorplama spektroskopisi, flaş fotoliz ve elektron uyarma spektroskopisidir.

2.8.1 Fosforesans Spektroskopisi

Herhangi bir bileşik için en düşük triplet hal enerjisinin saptanmasında uygulanacak en basit yöntem; bu bileşenin düşük sıcaklıkta fosforesans spektrumunun alınmasıdır. Şekil 2.13' de gösterildiği gibi triplet enerji, direkt olarak $0 \rightarrow 0$ geçiş enerjisi olarak verilmiştir. Prensipinde bu metod uygun şartlar sağlanarak fosforesans verimliliğinin yeteri derecede yüksek olduğu bir bileşiğe uygulanabilir. Bununla beraber, birçok madde için fosforesans yayınımının $0 \rightarrow 0$ bandı kırmızı alanda gerçekleştiğinden dolayı fotoçoğaltıcıların bu bölgedeki hassasiyetinin az olması bazı uygulamalarda sınırlamaları da beraberinde getirir. Diğer sınırlamalar ise, $0 \rightarrow 0$ bandının $0 \rightarrow 1$ bandına göre daha düşük olduğu moleküller için $0 \rightarrow 0$ bandının yerinin tespit edilebilme zorluğudur. Ayrıca özellikle düşük fosforesansa sahip moleküller doğru ölçüm için yüksek saflık gerektirir.



Şekil 2.13 $0 \rightarrow 0$ geçişinin şematik olarak gösterilmesi

Bu metod, zayıf fosforesansa sahip ya da kullanılan spektrometrenin normal spektrum duyarlılığı dışındaki dalgaboyunda fosforesansa sahip bileşikler için triplet enerji saptanmasında uygulanamaz. Bu tür bileşikler için triplet enerjileri, E-tipi ya da P-tipi gecikmeli floresansları ölçülerek saptanabilir.

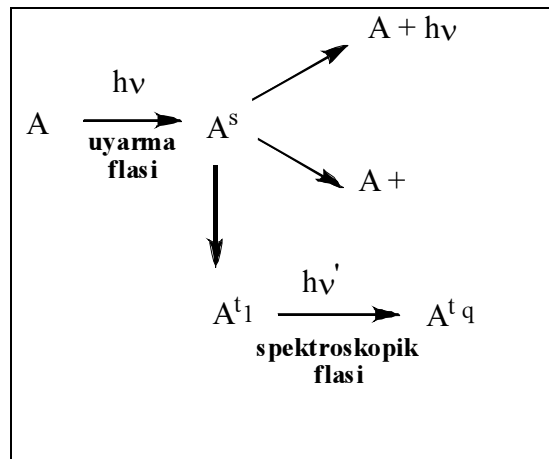
2.8.2 Flaş Fotoliz

Triplet enerjilerin belirlenmesi için önde gelen teknikler sadece en düşük triplete (T_1) ve ya triplet T_1 ve ilk uyarılmış singlet hal S_1 arasındaki daha yüksek triplet hallere uygulanabilir. Çünkü;

- Daha yüksek triplet seviyeler fosforesans vermezler.
- Singlet – singlet absorpsiyonlarının yoğunluğunun daha yüksek olmasından dolayı S_1 bölgesinde absorpsiyon ölçümleri daha karmaşıktır.

Daha yüksek triplet hallerin enerjileri flaş fotoliz teknikleri ile belirlenebilir. Flaş fotoliz tekniği kondensatörün deşarj lambası boyunca hızlı deşarjını içerir. Bunun amacı birkaç makrosaniye kadar yoğun ışık flaşını üretmektir.

Şiddetli flaş, temel hal moleküllerini geniş oranda ilk uyarılmış singlet seviyeye dönüştürür, elektronlar bu moleküllerden aynı zamanda temel hallere çeşitli proseslerle (floresans ve iç dönüşüm) dönebilir. Bu proseslere uğrayan moleküllerin sayısı sistemlerarası geçiş katsayısına (Φ_{ISC}) bağlı olarak gerçekleşir. Moleküllerin göreceli yüksek konsantrasyonu en düşük enerji seviyesinde sonlanır. Spektroskopik flaş olarak adlandırılan ikinci flaş, başlangıç flaşı sonrası önceden ayarlanmış zaman aralıklarında gerçekleştirilir ve molekülleri buldukları triplet halden daha yüksek triplet hallere spin izinli geçişler yoluyla uyarır. Geçiş absorpsiyon spektrumu spektrografik ile fotografik olarak kaydedilir.



Flaş fotoliz çözelti ve gaz fazındaki bazı aromatik moleküllerin triplet – triplet absorpsiyon spektrumunu ($T^1 \rightarrow T^0$) belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Triplet – triplet absorpsiyon spektrumunu elde etmek için flaş tekniğinin dezavantajı geçiş absorpsiyonunun başlangıç flaşından (triplet ömrü ile belirlenen) sonra çok kısa bir sürede gerçekleşmesidir ve spektranın kaydı için gerekli olan zamanın spektroskopik flaşın uzunluğu ile sınırlı olmasıdır. Böylece spektra fotografiksel olarak kaydedilebilir fakat taramalı fotoelektrik detektör ile kaydedilemez.

Triplet – triplet absorpsiyon spektrumunun gözlemlenmesi için ikinci metod Mc.Clure tarafından geliştirilmektedir. Bu metod 77 K'de cam içerisinde çözünmüş örneğin sürekli ışınlanmasını içerir. Bu da fotokararlı triplet popülasyonu üretmek içindir.

Absorpsiyon spektrumu (Triplet – Triplet) diğer kaynaklara göre doğru açılardaki ışık demeti ile görüntülenir. Daha yüksek triplet popülasyonlar flaş fotoliz ile elde edilebilmesine rağmen, fotokararlılık tekniği triplet – triplet absorpsiyon kuvvetinin zamanla sabit kalması ve taramalı fotoelektrik detektörü ile kayıt edilebilmesi avantajını sunar. Buna rağmen her iki yöntem de fotografik ve fotoelektrik tespit cihazlarına infrarede yakın bölgede duyarsız olduklarından nadir olarak sınırlamalara maruz kalırlar.

Kırmızıya duyarlı fotoçoğaltıcıların gelişimi, fotoelektrik tespit limitini $\bar{\nu}=11,000 \text{ cm}^{-1}$ 'nin altına uzatmıştır ve bazı moleküller için triplet – triplet geçişlerin 11,000 ile 16,000 cm^{-1} arasında gözlemlenmesine izin verir.

Triplet – triplet absorpsiyon spektrumu bir kez kayıt edildiğinde, sorun absorpsiyonun ($T_1 \rightarrow T_2$ ve ya T_3 ve ya T_4 vb.) hangi geçişe karşılık geldiğinin tespitidir. Triplet – triplet absorpsiyonlar çoklu seçim kurallarına uymamalarına rağmen, eşitlik ve seçim kuralına uyarlar ancak tüm geçişler eşit yoğunlukta gerçekleşmezler (Cowan ve Drisko, 1976).

2.9 Oksijenin Geciktirici Etkisi

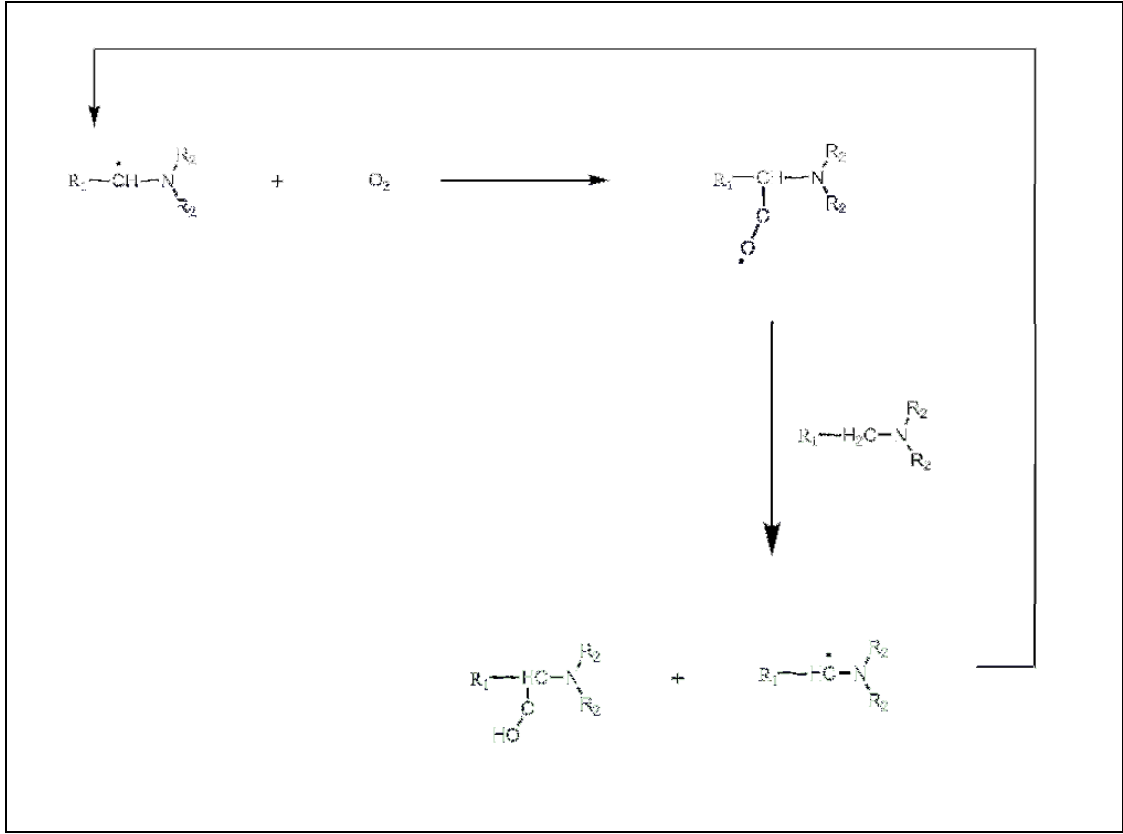
Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi ve bununla bağlantılı olarak kısmen sertleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır (Lee vd., 2004). Oksijenin etkisi özellikle ince

filmlerde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Havada veya formülasyonda çözülmüş olarak bulunan oksijen, fotopolimerizasyon işlemini şu şekilde etkileyebilir; fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder, bu yüzden primer radikallerin oluşumunu etkiler ya da; karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

Birçok ticari I. Tip fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet seviyelerine sahiptir, bu durumda bimoleküler triplet söndürmesi ihmal edilebilir değerdedir. Ancak birçok I. Tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($>10^9 \text{ s}^{-1}$). Böylece triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürülmesi oksijen konsantrasyonunun $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ den küçük olduğu durumda ihmal edilebilir.

Oksijenin I. Tip fotobaşlatıcılara olan geciktirici etkisi söndürme işlemi ile değil, etkin radikallerin veya büyüyen polimer zincirindeki radikallerin yok olması şeklinde gözlenir. II. Tip fotobaşlatıcıların ise alkol ve eterler ile beraber kullanımı onları oksijene daha duyarlı hale getirir, çünkü bu ketonlar uzun ömürlü triplet seviyelerine sahiptir. Eğer yardımcı başlatıcı olarak aminler kullanılırsa primer radikaller bir ekipleks şeklinde oluşur. Ekipleks yapısı oksijenden etkilenmemektedir.

Işıkla sertleştirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I. Tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen alınımı ile α -aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.14' da gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen alarak yeni bir α -aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen süreç, tersiyer aminlerin oksijenin geciktirici etkisini engellemede ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (Dietliker, 1991).



Şekil 2.14 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi (Davidson, 1999).

Aminin etkinliği ve oksijen geciktirici etkisini gidermedeki yeteneği onun α -C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir (Davidson, 1999).

2.10 Fotobaşlama ve Fotopolimerizasyon Verimliliğini Saptama Metodları

Yeni malzemeler geliştirmeye önem veren fotopolimerizasyon endüstrisinde, sertleşmiş kaplamaların karakterizasyonuna ek olarak polimerizasyon işleminin ne kadar etkin olarak oluştuğunu bilmek de çok önemlidir. Ayrıca yeni fotobaşlatıcıların geliştirildiği durumlarda, ilerleyen reaksiyonların kontrolünün de izlenmesi gerekir (Davidson, 1999).

2.11 UV ile Sertleştirme Reaksiyonları

Kaplamadaki UV sertleştirme için iki esas mekanizma vardır. Bunlar; serbest radikal polimerizasyonu ve katyonik polimerizasyondur. En yaygın kullanılan üç aşamadan oluşan, zincir reaksiyonu mekanizmasını içeren serbest radikal polimerizasyonudur:

- 1- Başlama
- 2- Çoğalma
- 3- Sonlanma

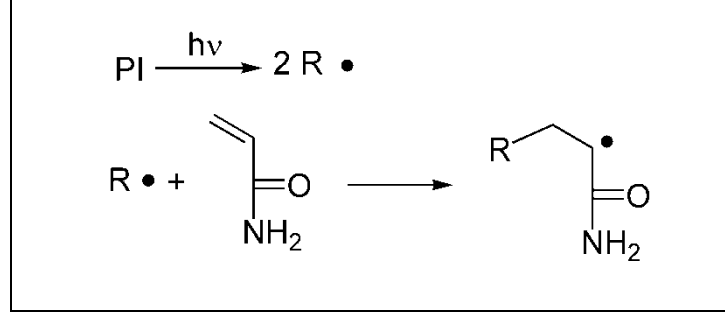
Reaksiyon, bir fotobaşlatıcı (I) ve reaktif monomerler kullanılarak gerçekleştirilir. UV kaplama ile serbest radikal üretmek için fotobaşlatıcıların kullanılması gerekmektedir. Bu fotobaşlatıcılar zincir reaksiyonunu başlatırlar. Aktive edilmiş başlatıcının oksijen tarafından söndürümü ya da deaktivasyonu mümkündür. Ayrıca büyüyen polimer radikalleri oksijenle reaksiyon oluşturabilirler. Bu oksijen inhibasyonu kısa polimer zincirlerinin oluşumuna neden olur. Bu da kalitesiz yüzeylerin oluşmasına veya kaplamanın zayıf fiziksel özelliklerinin ortaya çıkmasına neden olur. Birçok başlatıcı sisteminde çoğalma hızı yüksektir ve oksijen söndürümü ile yarışmalı reaksiyonlar çok azdır.

2.12 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu; serbest radikal parçacıkları tarafından başlatılan bir zincir reaksiyonudur. Başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşur.

2.12.1 Başlama

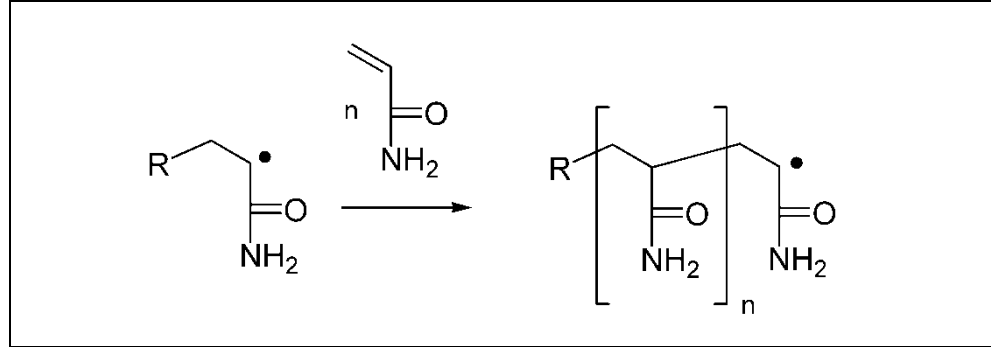
Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır. İyi bir başlatıcı demek aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir. Radikallerin monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.

2.12.2 Çoğalma

Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif radikalik merkeze katılması ile aktif polimer zincirinin büyüdüğü adımdır (Şekil 2.16).

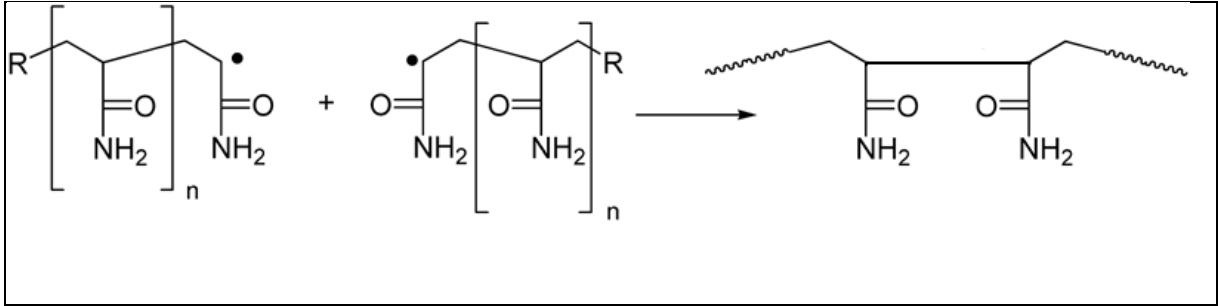


Şekil 2.16 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması.

2.12.3 Sonlanma

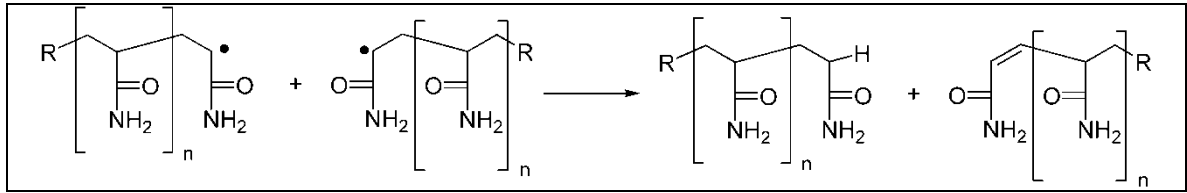
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir moleküle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. Sonlanma adımı birleşme ile sonlanma (Şekil 2.17) ve orantısız sonlanma (Şekil 2.18) olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen çok hızlı bir işlemdir.

Birleşme ile sonlanmada bir polimer zinciri oluşturmak için iki radikal çiftin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir.



Şekil 2.17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması.

Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikalın ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomuyla etkileşmesiyle hidrojen abstrakte eder. İki radikalik polimer zincirinde de ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.18 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması.

2.13 Fotobaşlatıcı Seçimi

Dekoratif veya fonksiyonel amaçlı kaplamalarda oluşan koruyucu filmlerin istenilen fiziksel özellikleri gösterebilmesi, polimerin belirli zincir uzunluğuna erişmesi ile gerçekleşmektedir. Büyümekte olan polimer radikallerinin O_2 ile oluşturdukları peroksit radikalleri zincir büyümesinde etkin değildirler. Bu nedenle, oksijen, akrilat monomerlerinin polimerizasyonunda etkin bir önleyicidir. Kısa zincirli polimer molekülleri oluşturması nedeni ile kaplamanın yüzeyi yumuşak ve yapışkan (tacky) kalmaktadır.

Oksijenin, polimerizasyonu önleyici etkisi, iki yolla giderilmektedir. Birincisinde, fotobaşlatıcı sistemini değiştirerek, diarilketon/tersiyeramin başlatıcı sistemlerinde olduğu gibi, polimerizasyonda büyüme hızı artırılıp, oksijenin önleyici etkisi en az düzeye

indirilmektedir. Diğer yöntemde ise polimerizasyon azot (N₂) atmosferi altında yapılmaktadır (Pappas, 1978; Sacks, 1982; Vrancken, 1984; Bassi, 1987).

Fotobaşlatıcıların seçiminde önem verilecek diğer unsurlar:

- a) Fotobaşlatıcının ve parçalanma ürünlerinin zehirli olmamaları ve ayrıca hazırlanan filmlerde sararma ve koku gibi kalıcı bozukluklara neden olmamaları gerekmektedir.
- b) Fotobaşlatıcının konsantrasyonunun fazla olması durumunda, gelen UV ışınlarının büyük bölümü filmin yüzeyine yakın yerlerde tutulmaktadır. Filmin derinliklerinde polimerizasyon tam olmamakta, bu durum filmin fiziksel özelliklerini etkilemektedir.
- c) UV ışınlarını absorplayan pigmentleri içeren filmlerin hazırlanmasında, başlatıcı radikallerin oluşabilmesi için fotobaşlatıcının molar-absorbsiyon sabitinin (ϵ) görünür bölgeden daha yüksek olması gerekmektedir (Pappas, 1978; Sacks, 1982; Vrancken, 1984).

2.14 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorblayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α - bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α - bölünmesidir ki bu birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.

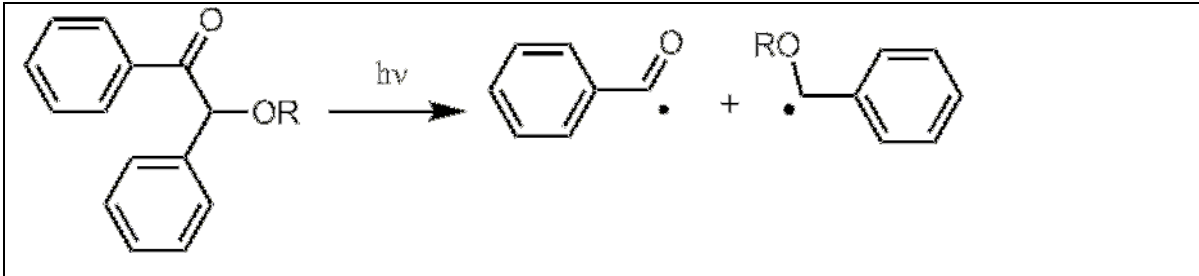
Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I.tip bölünme reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (sinercist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır.

2.14.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar

Aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrarlar. Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Yağcı, 1998).

Bu başlatıcıların çoğunluğu uygun substitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa “ α -bölünmesi”, eğer bağ β pozisyonunda ise “ β -bölünmesi” gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir ki bu *Birinci Tip Norrish Reaksiyonu* olarak adlandırılır.

Benzoin ve türevleri ilk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindedir ve radyasyonla sertleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak UV bölgede $\lambda = 300-400$ nm ($\epsilon \geq 100-200$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuvantum verimine sahiplerdir. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür. Böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Fouassier, 1995; Davidson, 1999)



Şekil 2.19 Benzoinin fotobaşlatma mekanizması.

Benzil ketaller, α -amino asetofenon türevleri, α - hidroksi ketonlar, açıl fosfin oksitler ve bisaçil fosfin oksitler en yaygın olarak kullanılan I. tip fotobaşlatıcılarıdır.

2.14.2 II.Tip Fotobaşlatıcılar

Benzofenon gibi diaril ketonların fotoindirgenmesinin pinakol tipi ürünler verdiği uzun zamandır bilinmektedir. Zayıf C-C bağlarının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların fotoindirgenmesine dayandığı bilinmektedir.

Bu başlatıcılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerler ve karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere ‘uyarıcı (*sensitizer*)’ denir. Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki değişik reaksiyon yolu mümkündür:

1. Hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı.
2. Uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

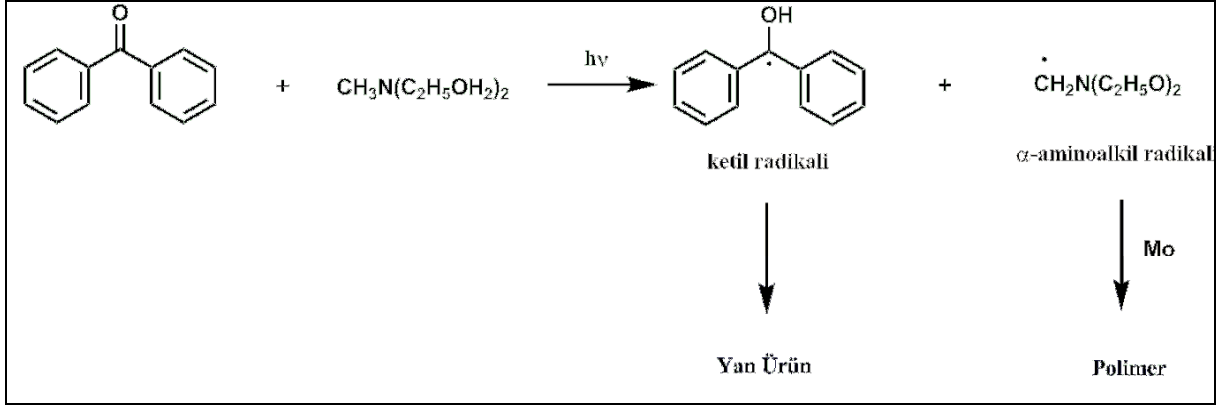
Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Fotoindirgenmede birçok bileşik (alkol, eter, tiyol ve aminler) uyarılmış ketonlar ile reaksiyona girerler.

2.14.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri

Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α -hidrojen atomuna sahip sekonder ve tersiyer aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış keton ve amin arasında bir yük transfer eksipleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi bir radikal iyon çifti oluşturur, daha sonra azotun α -karbonundan ketil radikal anyonun oksijenine proton transferi gerçekleşir.

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşiğin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca β' daki gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler dimetilanilinden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolamin de trimetilaminden daha etkindir (β -gruplar).

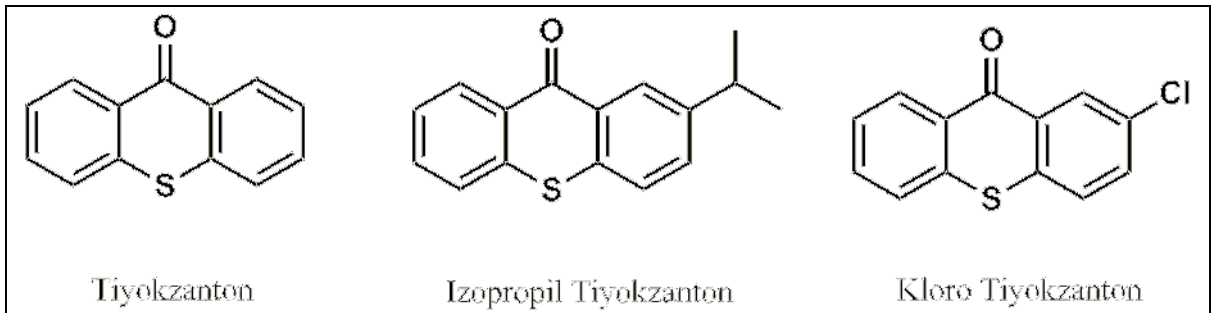
Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir (Şekil 2.20) (Fouassier, 1995; Davidson, 1999).



Şekil 2.20 Benzofenonun *N*- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması.

2.14.2.2 Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve laser flash fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzofenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler (Yağcı, 1998). Çözünürlüğünün artırılması için aromatik halkalara çeşitli gruplar bağlanmış tiyokzanton türevleri ticari olarak bulunmaktadır (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Ticari tiyokzanton türevleri.

Bunun yanı sıra sulu sistemlerin polimerizasyonu için iyonik yapıda tuz haline getirilmiş tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Tiyokzantonların UV görünür bölgeye yakın olan absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip karakterine sahip oldukları için mutlaka bir yardımcı

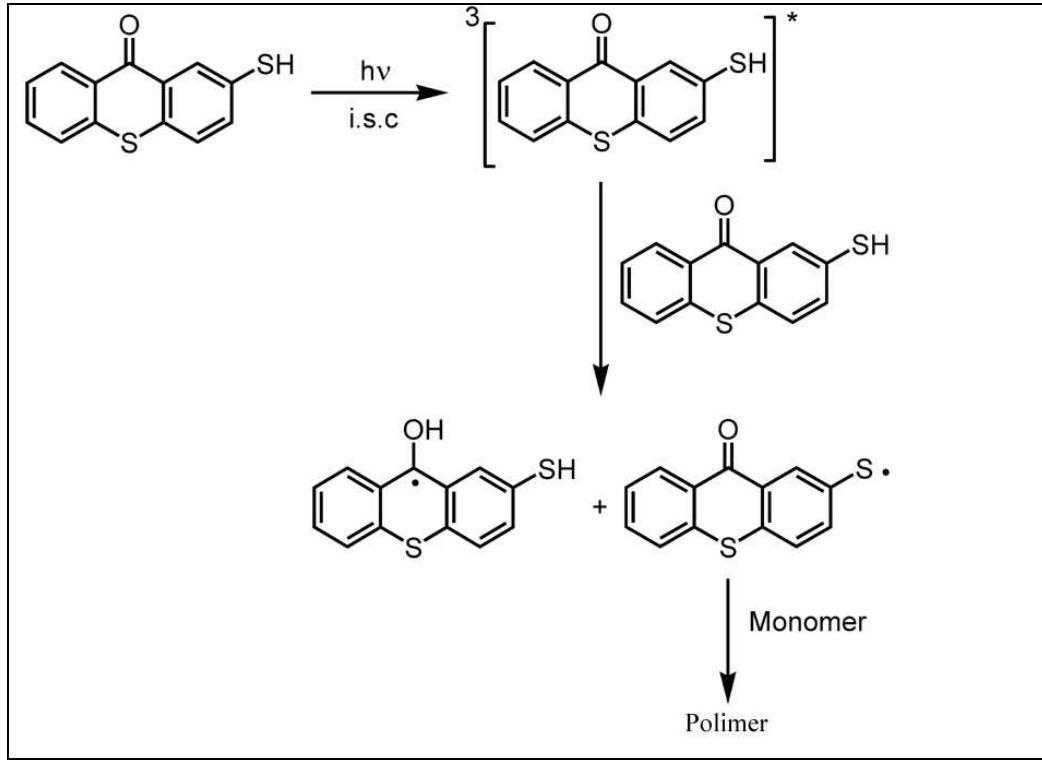
başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu yüzden tek bileşenli başlatıcılar UV ile sertleştirme yöntemlerinde daha da önem kazanmaktadırlar.

2.14.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Tek bileşenli sistemlerde fotobaşlatıcı adı verilen sinerjistik grup ve yardımcı başlatıcı denilen hidrojen verici molekül aynı yapı üzerindedir. Fotobaşlatıcının üzerinde hidrojen verici olduğu için hidrojen abstraksiyonu bu molekülün üzerinden molekül-içi ya da moleküler-arası olmaktadır. Molekül-içi veya moleküler-arası hidrojen abstraksiyonu kromofor gruba ve hidrojen vericinin yapısına göre değişiklik göstermektedir.

2.14.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

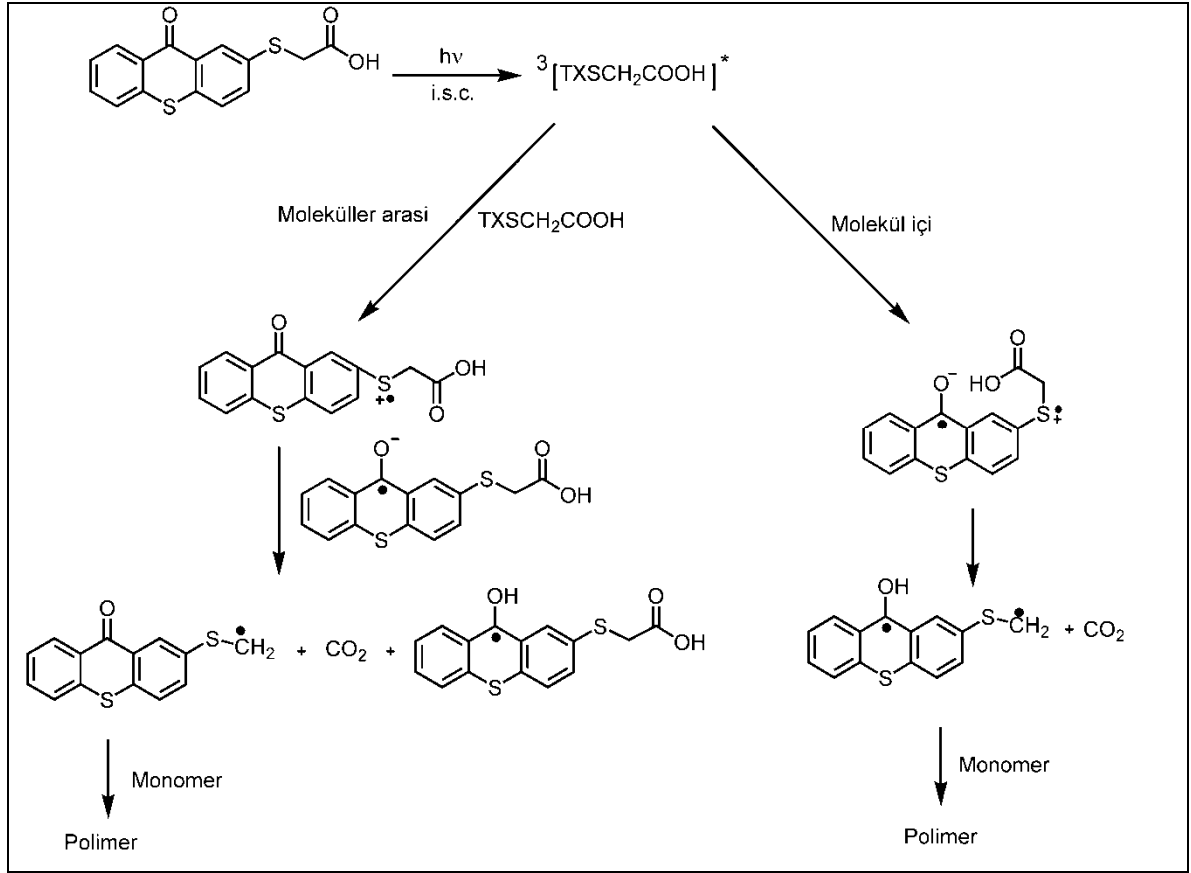
TX-SH tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerinin yanı sıra stirenik monomerlere karşı başlatma kapasitesi olan etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Molekülün yapısında bulunan hidrojen verici molekül sayesinde başka herhangi bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymaksızın polimerizasyonu başlatabilmektedir. Yapılan fotofiziksel ölçümler sonucunda TX-SH molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun moleküllerarası olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.22). Bununla birlikte yapıda bulunan tiyol grubu transfer ajanı görevi görmektedir. Fotobaşlatıcının bu özelliğinden dolayı TX-SH ile fotobaşlatılmış polimerizasyondan elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının diğer sistemlerden elde edilen polimerlerinkine göre daha düşük olduğu saptanmıştır (Çokbağlan vd., 2003).



Şekil 2.22 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

2.14.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

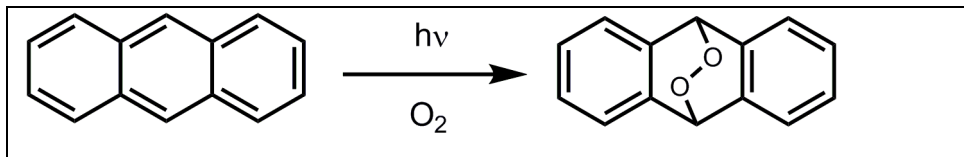
2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit ($TXSCH_2COOH$) ve 2-(karboksimetoksi)-tiyokzanton ($TXOCH_2COOH$) tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve mono ve çoklu akrilat sistemlerini başlatma kapasitesi olan etkin bir başlatıcı olduğu görülmüştür. Molekülün yapısında bulunan karboksilli asit grubu triplet uyarılmış hale geçtikten sonra karbondioksit salınımı yaparak polimerizasyon için aktif radikaller oluşturmaktadır. Yapılan fotofiziksel çalışmalar sonucunda $TXSCH_2COOH$ molekülünün fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen abstraksiyonunun baskın olarak molekül içi olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.23) (Aydın vd., 2003 ve Aydın vd., 2005).



Şekil 2.23 Tiyokzanton-tiyoaetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

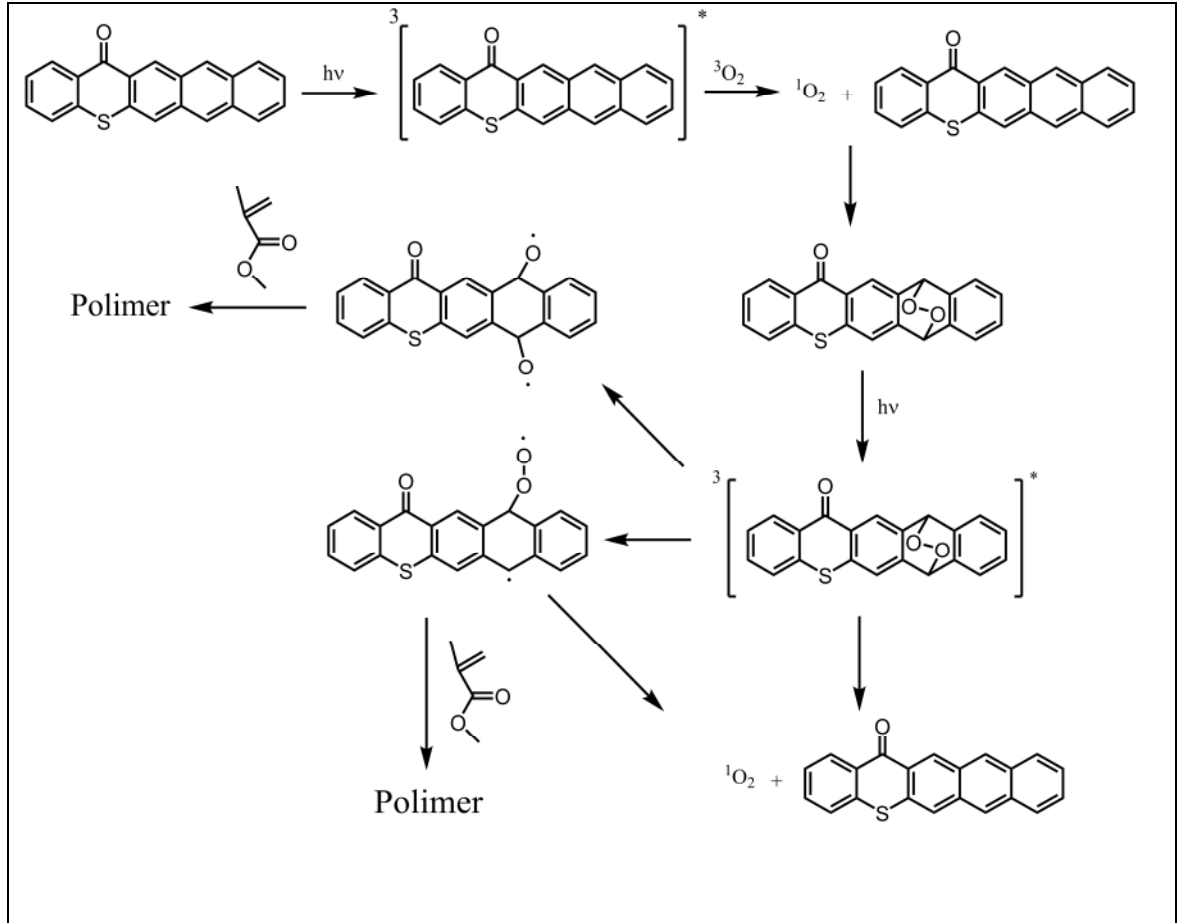
2.14.3.3 Tiyokzanton Antrasen (TX-A)

Antrasenin triplet halinin singlet haline göre daha uzun ömürlü olduğu bilinmektedir (Cowan, Drisko; 1976). Hava ortamında veya oksijen ile doyurulmuş antrasen çözeltisinde endoperoksit oluşumu saptanmıştır (Şekil 2.24). Elde edilen endoperoksit miktarı çözücü ve antrasen konsantrasyonuna bağlıdır.



Şekil 2.24 Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksit oluşturması.

Tiyokzanton antrasen serbest radikal polimerizasyonu için etkili bir fotobaşlatıcıdır. Radikal oluşturmak için fazladan hidrojen vericiye gereksinim duymaz ve hava ortamında hem akrilat hem de stiren monomerlerinin polimerizasyonlarını başarıyla gerçekleştirir. TX-A fotobaşlatıcısı da, antrasene benzer şekilde oksijen ortamında aydınlatıldığında aşağıdaki mekanizmaya uygun olarak bir diradikal ara ürün verir ve bu ara ürün monomer varlığında polimer oluşturur (Şekil 2.25) (Balta vd., 2007).



Şekil 2.25 TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

2.15 UV ile Sertleştirilmiş Kaplamalar

Son yıllarda petrol maliyetinde görülen artışlar, çözücü içeren kaplama sistemlerinin neden olduğu çevre kirliliği sonucunda yeni bir teknoloji olan, UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların önemini arttırmaktadır. Bu kaplamaların endüstrideki uygulama alanları (Sacks, 1982; Colbert, 1982; Crosset, 1985);

- a) UV ışınları ile sertleşebilen kaplamaların endüstrideki ilk uygulamaları ahşap mobilya sektörü olup, 1960 yılı başlarında Almanya’da başlamıştır.
- b) Elektronik endüstrisinde, baskı devrelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.
- c) Mobilya ve otomotiv endüstrisinde uygulanmaktadır. Mobilya endüstrisinde imitasyon kaplama malzemesi olarak geniş uygulaması olan PVC filmler üzerine dekoratif baskıların yapılmasında kullanılmaktadır.
- d) Kağıt, metal, plastik film gibi malzemelerin üzerine yapılan baskıları korumak amacı ile baskı üstü lakı olarak veya baskı işlemlerinde mürekkep olarak kullanılmaktadır.
- e) Hava koşullarından kolayca etkilenen optik elyaflar, hızlı kuruyan UV ışınları sistemi ile kaplanmaktadır. Bu kaplamalar elyafları dış etkenlerden korumanın yanısıra elyafların fiziksel özelliklerini de iyileştirmektedir.
- f) PVC yer karolarının, seramiklerin dekoratif ve fonksiyonel amaçlı kaplamalarında kullanılmaktadır.
- g) Elektronik sanayiinde önemli yeri olan sıvı kristal üretiminde kullanılmaktadır.
- h) Hassas yüzeylerin yapıştırma işlemlerinde kullanılmaktadır.
- i) Diş dolgu malzemelerinde kullanılmaktadır.
- j) Darbeye dayanıklı çok katlı emniyet camları üretiminde kullanılmaktadır.

2.15.1 UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Avantajları

UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların başlıca avantajları şunlardır:

- UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalarda, sertleşme olayı (curing) bir radikal zincir reaksiyonudur. Vinil tipi polimerizasyonda olduğu gibi, büyümekte olan polimer radikalleri birkaç saniye içinde en büyük boyutlarına ulaşırlar. Sonuç olarak üretim çok hızlı, kaliteli ve yüksek kapasitede yapılabilmektedir (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).
- Klasik kaplama sistemlerinde, polimerik film oluşturucular, çözücüler ile seyreltilmektedir. Yüzey üzerinde film oluşturma işlemi, çözücünün ısı yoluyla uzaklaştırılması ile yürütülmektedir. Bazı kaplama sistemlerinde oluşan bu film, 170-180 °C gibi sıcaklıkta 20-30 dakika tutularak çapraz bağ yoğunluğu fazla,

dayanıklı filmler yapılmaktadır. Bu işlemler için büyük ısı enerjisine gereksinim vardır. Gerçekte, harcanan enerjinin büyük kısmı, çözücüyü uzaklaştırmakta, yüzeyi kaplanacak parçaları ve kurutma tünelineki hava kitlesini gereksiz doğal gazla ısıtılan fırınlarda harcanan enerjinin, ancak % 1'lik kısmının polimerik filmde çapraz bağ oluşturmada kullanıldığı, yapılan çalışmalarla saptanmıştır (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).

- Çözücü içermemesi nedeni ile çevre kirlenmesi en az düzeye indirilmektedir.
- Uygulamada açığa çıkan çözücülerin geri kazanılması veya yakılması için ek tesis yatırımlarına gerek yoktur. Bu yöntemde, toplam yatırım ve üretim maliyetleri daha düşüktür.
- Elde edilen filmlerin, çapraz bağ yoğunluklarının yüksekliğinden dolayı ısıya, kimyasal maddelere ve aşınmaya karşı dayanıklılığı fazladır.
- Düşük kaliteli kağıt, polietilen ve polipropilen gibi birçok polimerik malzemeler ısıya karşı duyarlılıkları nedeni ile kolaylıkla deforme olmakta baskı işlemleri için özel tedbirlere gerek duyulmaktadır. Bu nedenle, klasik sistemlerde, bu tür ısıya duyarlı yüzeylerin baskı veya kaplamaları, düşük sıcaklıkta çalışan ve uzun kurutma fırınlarında yavaş bir üretim hızıyla yapılmaktadır. UV ışınları ile çalışan sistemlerde ise yüksek kapasitede ve kalitede üretim mümkün olmaktadır (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).
- Diğer sistemlere göre, elektrik ile çalışan UV sistemlerinin yapımı, kullanımı ve bakımı daha kolaydır. Ayrıca boyutlarının küçük olması fabrika yerleşim alanında da önemli tasarruf sağlamaktadır.

2.15.2 UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Dezavantajları

- ◆ Bazı pigmentlerin, UV ışınlarını kuvvetli şekilde absorblaması veya yansıtması pigment oranı yüksek malzemelerin UV ışınları sistemi ile hazırlanmasında güçlükler neden olabilmektedir.
- ◆ Uygulama alanına göre istenilen viskoziteyi sağlamakta sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Kullanılan reaktif çözücüsünün fazlası elde edilecek filmin özelliklerini aksi yönde etkileyebilmektedir.
- ◆ Bazı koşullarda, havadaki oksijenin polimerizasyonu engellemesi nedeni ile zayıf fiziksel özellikler içeren filmler elde edilebilmektedir (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).

2.16 UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Karakterizasyonu

Endüstride ilk uygulanmaya başlandığı yıllarda, UV ışınları ile sertleşebilen kaplamaların özellikleri, filmin yüzeyinin kuruluğu, çözücülere karşı olan dayanıklılığı ve band ile yapılan yapışma testleri ile belirlenmiştir. Bu teknolojinin, endüstride yaygınlaşması ile daha kapsamlı test yöntemlerinin kullanılma gereksinimi doğmuştur.

UV ışınları ile sertleşebilen koruyucu kaplamalar, değişik endüstrilerdeki kullanım amaçlarına bağlı olarak çok çeşitli özellikler gösterirler. Önemli olan klasik kaplama sistemlerinde olduğu gibi, film özelliklerinin kesin olarak ölçülebilmesidir. Herhangi bir yöntemle kaplanmış yüzeyde oluşturulan koruyucu filminin, fiziksel özelliklerinin anlamlı olabilmesi için, filmin her defasında kontrollü şartlarda ve belli enerji harcanarak hazırlanması gerekmektedir (Pasternack, 1983).

Deney sonuçlarının duyarlı ve tekrarlanabilir olabilmesi için filmlerin homojen olarak hazırlanması ve kalınlığının her yerde aynı olması gereklidir. Gerek toz, gerekse hava kabarcıklarının film içinde kalması ile meydana gelebilecek bozukluklar önlenmelidir. Dekoratif veya fonksiyonel kaplama amacı ile yüzeyde oluşan filmlerin fiziksel özelliklerini belirlemek amacı ile iki tip örnek hazırlanmaktadır. Ürünün performansı hakkında bilgi edinebilmek için kriterler:

1. Kalite kontrol amacı ile üretim sırasında yapılan testlerde, yüzeyleri kaplanmış test örnekleri kullanılmaktadır.
2. Bazı testlerde ise, ürünün özel performans değerlerini belirlemek amacı ile serbest film örnekleri kullanılmaktadır.

Her iki tip örnek hazırlama işleminde de örneklerin tamamen kurumuş olmasına özen gösterilmelidir.

UV ile sertleşen kaplamalarda, polimerizasyonun gerçekleşmesini Zamana Bağlı FTIR (RT-FTIR) Spektroskopisi ve Foto – Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Foto-DSC) tekniklerini kullanarak izleyebiliriz.

DENEYSEL BÖLÜM

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez sırasında kullanılan tiyosalisilik asit (%98) ve (2-Metoksifenoksi)-asetik asit (MPA) Alfa Aesar firmasından, sülfirik asit (%98) Merck firmasından temin edildi. Etanol ve *N,N*-Dimetilformamid (DMF, %99) Aldrich ve metanol Merck firmasının ürünüdür. Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve *N*-metildietanolamin (NMDEA; %99) Aldrich, 1,6-Hekzandioldiakrilat (HDDA) Alfa Aesar firmasından alındı ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizlerinde çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) Merck firmasından sağlandı ve doğrudan kullanıldı. Monomer olarak kullanılan Metilmetakrilat (MMA) bazik alüminadan geçirildikten sonra Na₂SO₄ ile kurutularak kullanıldı.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-Vis spektrumları, Varian UV-Visible Carry 50 spektrofotometresi ile çekildi. Floresans ve fosforesans spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazında kaydedilirken, FT-IR spektrumları Perkin-Elmer spektrometresi kullanılarak alındı. RT-FTIR ve fotoağarma deneyleri için gerçek zamanlı aydınlatmalar, Macam Flexicure cihazı ile yapıldı. Cihaz, iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır. ¹H-NMR ölçümleri, Bruker 250 MHz cihazında çözücü olarak DMSO kullanılarak alındı. Fotopolimerizasyon işleminde orta basınçlı 11 W'lık 12 mor lambadan oluşan bir fotoreaktör kullanıldı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, 0,3 mL/dak akış hızında elüent olarak THF ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (60S, 300S ve 1000S) kullanılarak, bir pompa (Agilent1100) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent1100s) varlığında yapıldı. Foto – DSC ölçümleri orta basınçlı civa lambası (PCA ünitesi) içeren TA – DSC Q 100 cihazı ile gerçekleştirildi. Lazer Flaş Fotoliz ölçümleri, Applied Photophysics firmasından sağlanan, 355 nm' de 5 ns laser uyarma pulsuna sahip LKS.60 nanosaniye lazer flaş fotoliz spektrometresi ile gerçekleştirildi.

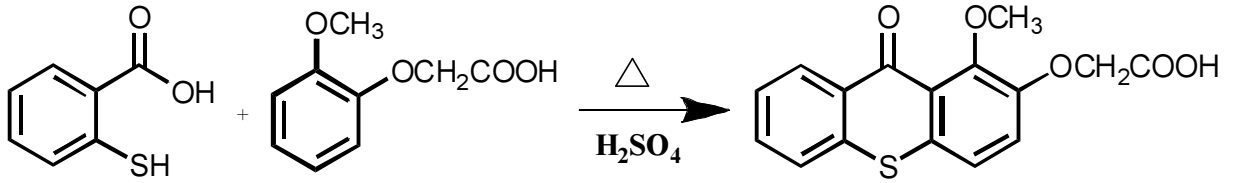
4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyokzanton' un (MCM-TX) Sentezi

Üç boyunlu bir reaksiyon balonu içerisine konulan tiyosalisilik asit ($1,8 \times 10^{-3}$ mol) üzerine 15 mL derişik sülfürik asit damlatma hunisinden yavaşça ilave edilerek 5 dakika karıştırıldı. (2-metoksifenoksi)-asetik asit ($5,5 \times 10^{-3}$ mol) spatül yardımı ile karışıma yaklaşık 10 dakika içerisinde ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat, $60-80^{\circ}\text{C}$ ' de 5 saat geri soğutucu altında reflüks edildi. Reaksiyon karışımı 6 saatin sonunda soğuk suya dökülerek çöktürüldü ve süzülerek ayrıldı. Elde edilen ürün eterle yıkanarak saflaştırıldı (Verim = % 55).

M_A : 316 g mol^{-1} , d.p: madde $180-190^{\circ}\text{C}$ 'de bozunuyor.

FTIR: $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3382$ (OH gerilimi), 1702 ve 1623 (C=O gerilimleri), 1579 (C=C gerilimi), 739 (C-S salınımı).

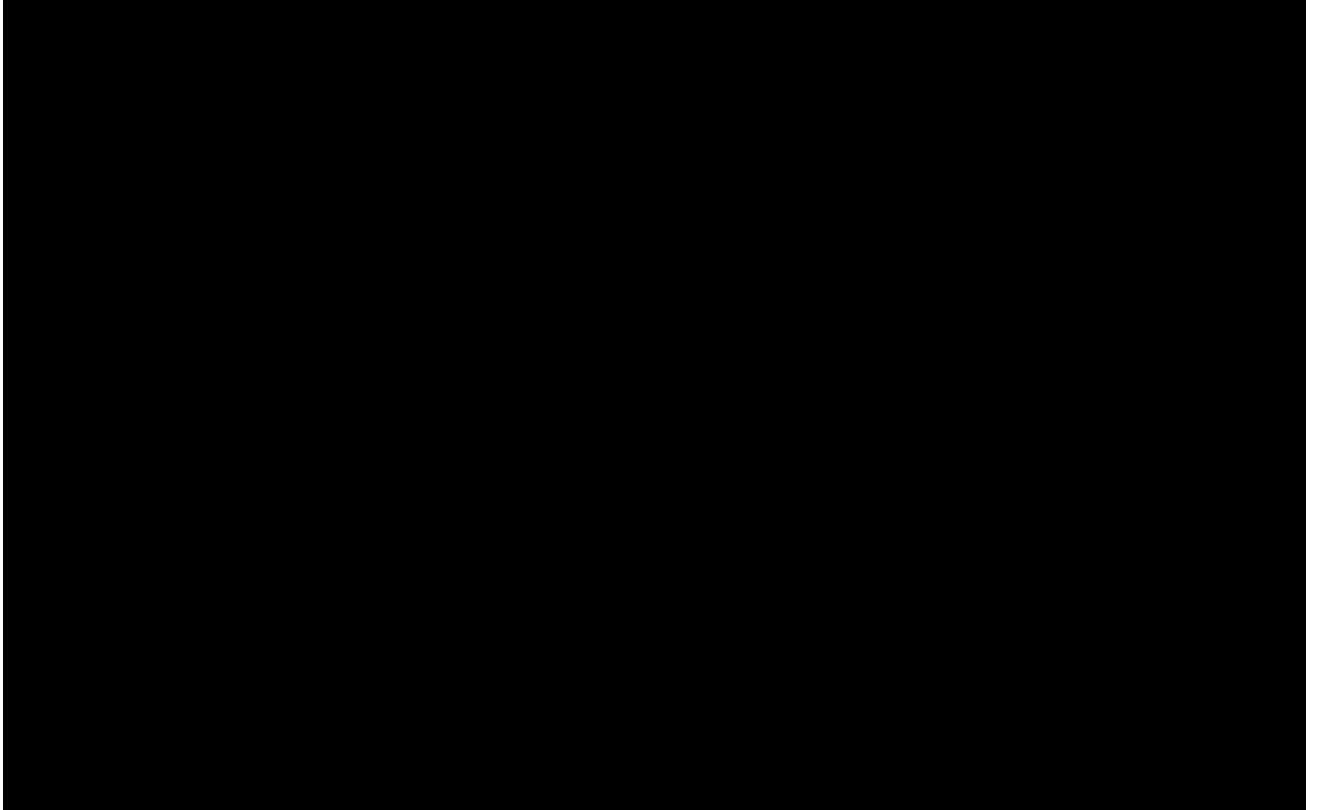


Şekil 4.1 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyokzanton (MCM-TX) sentezi.

4.2 MCM-TX' in Karakterizasyonu

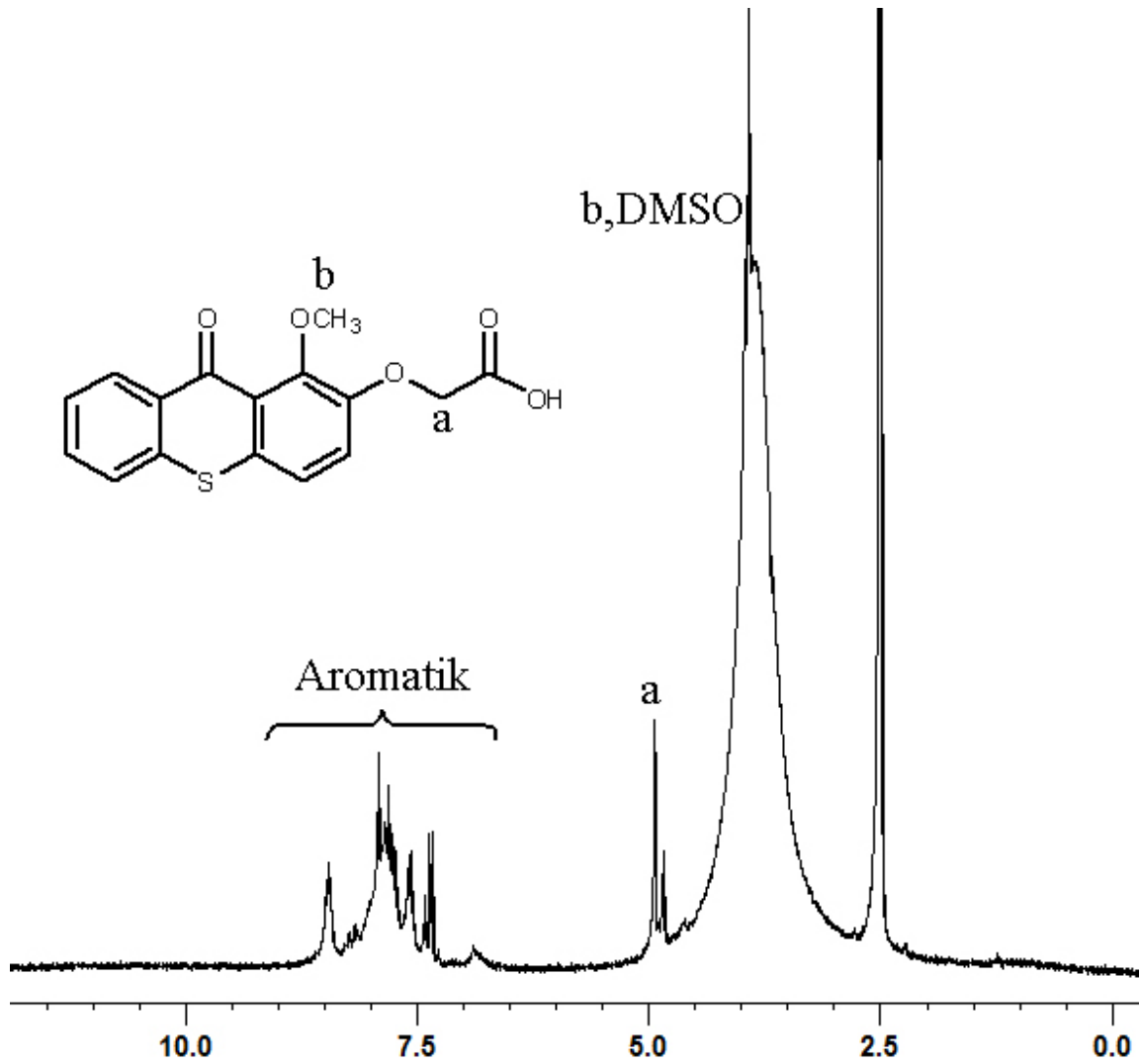
4.2.1 MCM-TX' in Absorpsiyon Spektrumu

Sentezlenen MCM-TX fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumu, 5×10^{-4} M konsantrasyonda DMF'de alındı (Şekil 4.2). MCM-TX' in maksimum dalga boyu 386 nm' de olup molar absorptivite katsayısı $\epsilon_{386} = 3620 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak hesaplandı.



Şekil 4.2 MCM-TX' in absorpsiyon spektrumu.

4.2.2 MCM-TX' in ^1H NMR Spektrumu



Şekil 4.3 MCM-TX' in ^1H NMR spektrumu.

4.3 Fotopolimerizasyon Reaksiyonu

Fotobaşlatıcı olarak kullanılan MCM-TX' in DMF içerisinde farklı konsantrasyondaki çözeltileri monomer olarak metilmetakrilat (MMA) kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler $\lambda = 350 \text{ nm}$ ' de 12 adet 11W'lık mor lambalı fotoreaktörde 60 dk. boyunca hava ve azot atmosferinde aydınlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra elde edilen polimerler metanol içerisinde çöktürüldü ve krozelerden süzülerek vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları eşitlik (4.1) ve (4.2)'e göre hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Elde edilen polimer ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$R_p = \frac{W}{M \times V \times t} \quad (4.2)$$

W : Polimerin ağırlığı (g)

M : Monomerin molekül ağırlığı (g/mol)

V : Çözelti hacmi (L)

t : Polimerizasyon süresi (s)

4.4 MCM-TX' in Eş Zamanlı Fourier Infrared Spektroskopi Polimerizasyon Ölçümleri (RT-FTIR)

Zamana bağlı infrared spektroskopisi (RT-FTIR) metodu, fotopolimerizasyon sırasında formülasyonların polimerizasyon hızını ve kısa sürede oluşan kuantum verimini ölçmek için kullanılır. Bu metot özetle; örnek, UV veya lazer ışığıyla aydınlatılırken aynı anda reaktif çifte bağ absorpsiyonundaki düşüşün infrared spektroskopisiyle kayıt edilmesidir. Akrilik monomerler için çifte bağın yoğun absorpsiyon gösterdiği değer 810 cm^{-1} 'dir (Decker, 1980,1987).

RT-FTIR'nin en belirgin avantajlarından biri, fotopolimerizasyonun en önemli kinetik parametrelerinin tek bir deneyle hesaplanabilir olmasıdır. Reaksiyon hızı, polimerizasyonun kuantum verimi, fotoduyarlılık ve oluşan polimerin doymamışlık içeriği bu yöntemle saptanabilir (Decker, 1980,1987).

Dönüşüm yüzdesi, α , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100 \quad (4.3)$$

$(A_{810})_0$ = Aydınlatmadan önce 810 cm^{-1} 'deki absorpsiyon değeri.

$(A_{810})_t$ = t aydınlatma zamanından sonra 810 cm^{-1} 'deki absorpsiyon değeri.

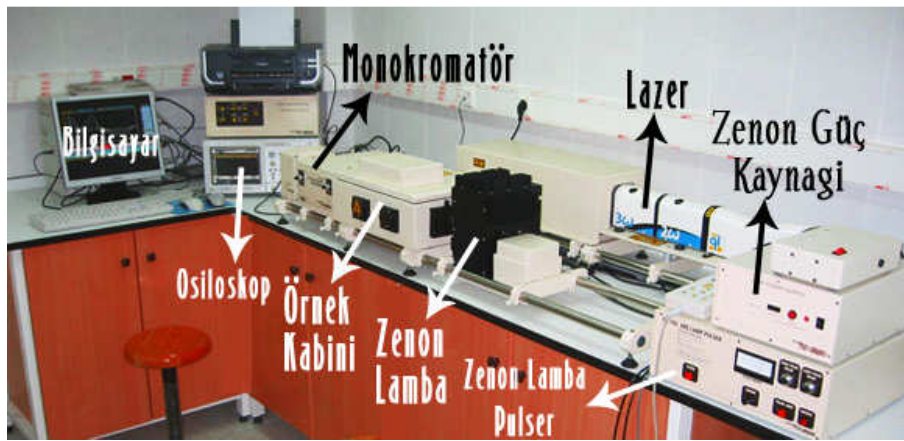
4.5 MCM-TX' in Foto Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri

Çok fonksiyonlu bir akrilat olan trimetilolpropantriakrilatın (TMPTA) fotopolimerizasyonu orta basınçlı cıva lambasını (200- 400 nm) içeren Foto - DSC (TA - DSC Q100) cihazı ile gerçekleştirildi. Işık yoğunlukları 10 mW/cm^2 , 30 mW/cm^2 ve 50 mW/cm^2 olarak seçildi ve formülasyonlar azot atmosferi altında (azot akışı 50 mL/dk.) aydınlatıldı. Aydınlatma süresi 5 dk. olarak belirlendi. Polimerizasyon ısısı kullanılarak, polimerizasyon hızları ve monomerin polimere dönüşüm yüzdeleri hesaplandı.

4.6 Lazer Flaş Fotoliz Tekniği ile Fotobaşlatıcının Triplet Absorpsiyonunun ve Triplet Ömrünün Hesaplanması

Flaş fotoliz tekniği 1949 yılında Norrish ve Porter tarafından (Thrush, 2003), (Burns, 1967) sunulmuş ve ilerleyen yıllarda lazerlerin ortaya çıkışıyla lazer flaş fotoliz yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde örnek kısa ışık pulslarıyla fotolize uğrarken (birkaç nanosaniye aralıklarla), oluşan uyarılmış haller (triplet haller), radikal iyonlar ve radikaller UV spektroskopisi ile saptılır. Mikrosaniye flaş fotolizi, aminlerin ketil radikali vermek üzere triplet aromatik ketonları indirgemelerini gözlemek için kullanılmıştır. Nano ve femtosaniye lazer flaş fotoliz kullanılarak da aminden triplet ketona elektron transferinin birincil fotokimyasal reaksiyon olduğu bulunabilir. Bu örnekler flaş fotoliz yönteminin fotobaşlatıcı radikallerinin olduğu sistemleri açıklayabildiğini gösterir (Davidson, 1999).

Lazer Flaş Fotoliz, bir kimyasal reaksiyon sistemindeki radikaller, uyarılmış haller veya iyonlar gibi kısa süreli türlerinin reaksiyonlarını inceleyen en önemli metodlardan biridir. Tipik bir Lazer Flaş Fotoliz Spektrometresi, nanosaniye atımlı lazer, bir ksenon lambası (prob) ve bir spektrometreden oluşur. Lazer pompası kaynağı, nanosaniye ayırma duyarlılığında (rezolüsyonunda) tek dalga boylu uyarılmayı sağlar ve örnekte kimyasal kısa süreli türleri üretir. Bu uyarılmış haller, radikaller veya iyonlar kimyasal etkileşime girer ve bunun sonucunda absorpsiyon karakteristikleri değişir. Değişen absorpsiyon karakteristikleri ksenon lambası ve spektrometre aracılığıyla ölçülür. Lazer Flaş Fotoliz düzeneği Şekil 4.4' de gösterilmektedir.



Şekil 4.4 Lazer Flaş Fotoliz ekipmanları.

Monokromatör sayesinde istenilen dalgaboylarında tarama yapılarak 200–800 nm aralığındaki triplet-triplet absorpsiyon spekturumu elde edilebilir.

Elektronik uyarılma diyagramı incelendiğinde; temel halde (S_0) bulunan molekül ışıkla uyarılarak uyarılmış singlet (S_1) hale geçtikten sonra ya temel hale geri döner ya da triplet enerji seviyesine geçer.

LFF tekniği ile triplet haller arasındaki geçişlerin absorpsiyonları belirlenerek triplet hal karakterleri ve ömürleri saptanır; ayrıca mekanizmaya yönelik bilgi edinilir.

4.7 Metilmetakrilatın MCM – TX Beraberindeki Fotopolimerizasyon Sonuçları

1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyokzanton (MCM–TX) literatürde verilen yöntem modifiye edilerek sentezlendi ve yapısı ^1H NMR, IR ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. MCM–TX fotobaşlatma etkinliği, metilmetakrilatın fotopolimerizasyonunda kullanılarak incelendi. Fotopolimerizasyon reaksiyonları hava atmosferinde gerçekleştirildi ve oksijenin geciktirici etkisini görmek amacıyla bir seri deney tersiyer bir alkil amin olan N-metildietanolamin varlığında gerçekleştirildi. Aminlerin polimerizasyon reaksiyonlarında oksijenin geciktirici etkisini gidermenin yanında, sinercistik etkisi de bilinmektedir. Bu nedenle bir seri deney de azot atmosferi altında gerçekleştirildi ve sonuçlar Çizelge 4.1' de verildi.

Çizelge 4.1 Metilmetakrilatın MCM - TX beraberinde, DMF içinde NMDEA varlığında, yokluğunda ve azot atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

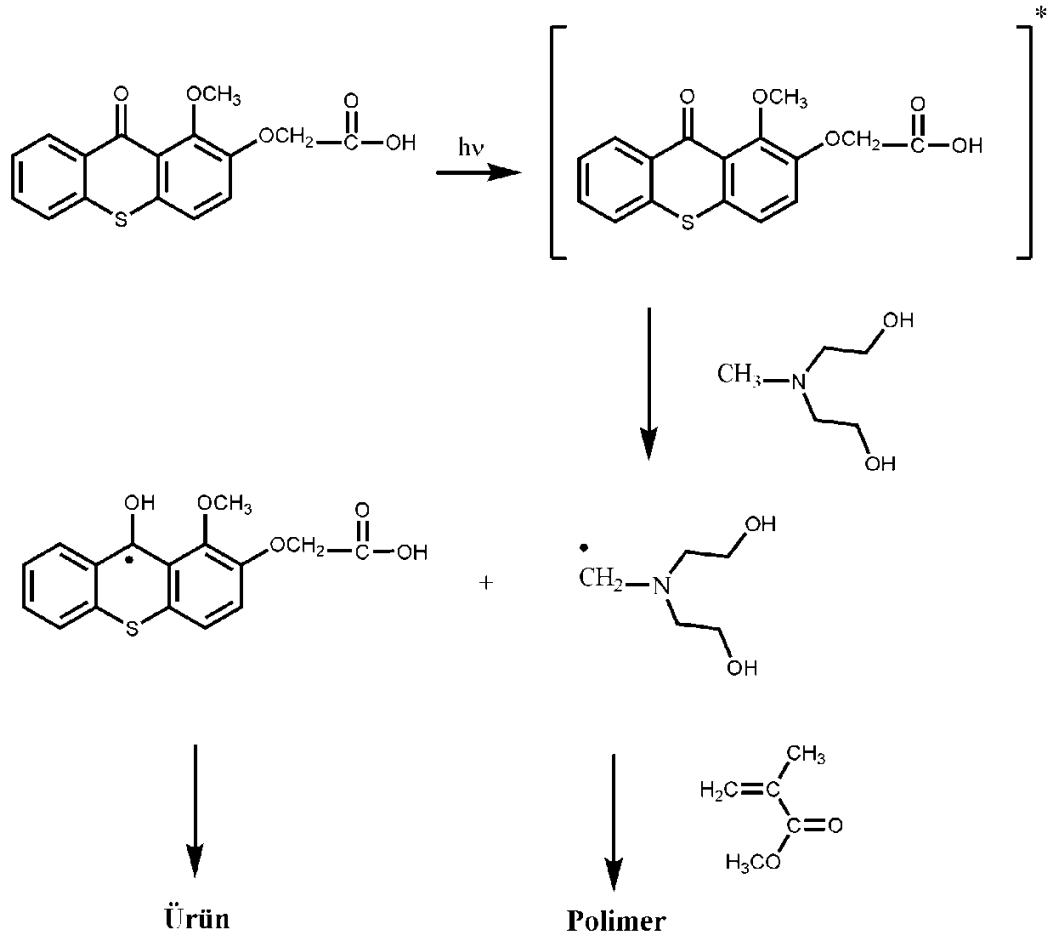
[MCM - TX] mol L ⁻¹	NMDEA	[N ₂]	% Dönüşüm	M _n x10 ³ g/mol
1x10 ⁻⁴	-	-	1,4	87,6
1x10 ⁻⁴	+	-	14,3	28,0
1x10 ⁻⁴	-	+	2,4	83,6
1x10 ⁻⁴	+	+	17,3	28,3
5x10 ⁻⁴	-	-	7,3	50,1
5x10 ⁻⁴	+	-	16,8	18,9
5x10 ⁻⁴	-	+	10,33	86,6
5x10 ⁻⁴	+	+	21,57	23,7
1x10 ⁻³	-	-	7,31	68,4
1x10 ⁻³	+	-	26	17,2
1x10 ⁻³	-	+	8,91	34,8
1x10 ⁻³	+	+	25,3	13,8
5x10 ⁻³	-	-	9,2	41,6
5x10 ⁻³	+	-	20,03	12,8
5x10 ⁻³	-	+	8,87	29,6
5x10 ⁻³	+	+	18,07	13,1
1x10 ⁻²	-	-	5,35	24,4
1x10 ⁻²	+	-	8,5	22,9
1x10 ⁻²	-	+	10,5	9,8
1x10 ⁻²	+	+	14,96	17,9

[MMA] = 4,68 mol.L⁻¹, [NMDEA] = 5x10⁻² mol.L⁻¹, t_{aydınlatma} = 60 dak.

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında, fotobaşlatıcı seçimi kadar fotobaşlatıcı konsantrasyonu da önem taşımaktadır. Fotopolimerizasyon reaksiyonları farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında gerçekleştirildi ve sonuçlar Çizelge 4.1' de verildi. Beş farklı fotobaşlatıcı reaksiyonu seçilerek polimerizasyon reaksiyonları hava, azot, amin ve amin + azot ortamında gerçekleştirildi. Çizelge 4.1' den de görüldüğü gibi MCM–TX çok düşük başlatıcı konsantrasyonlarında bile hava atmosferinde metilmetakrilatın polimerizasyonunu başlatmaktadır. Tiyokzanton kromofor grubuna sahip olan başlatıcının oksijenin olumsuz etkisinden etkilendiği görülmektedir. 1×10^{-4} M konsantrasyondaki formülasyona amin ilave edildiğinde dönüşüm yüzdesi 1.4' ten 14.3' e çıkmaktadır. Fotobaşlatıcı konsantrasyonu 1×10^{-3} M' a çıkarıldığında ve 5×10^{-2} M NMDEA ilave edildiğinde metilmetakrilatın polimetilmetakrilata dönüşüm yüzdesinin 7.31 (hava ortamında)' den 26' ya ulaştığı görüldü (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1' den (hava atmosferinde) optimum fotobaşlatıcı konsantrasyonunun 5×10^{-3} M olduğu ve fotobaşlatıcı konsantrasyonunun 1×10^{-2} M' a çıkarılmasıyla dönüşüm yüzdesinin yaklaşık %50 azaldığı bulundu. Bunun nedeninin artan fotobaşlatıcı konsantrasyonu sonucunda oluşan radikal miktarının artmasıyla filtre etkisinin oluşmasıdır. Aminin ilave edilmesiyle monomer dönüşüm yüzdesinin artması sonucunda oksijenin başlatıcı ve büyüyen polimer radikallerini söndürdüğü ve bunun sonucunda polimerizasyon dönüşüm yüzdesinin azaldığı düşünülmüştür.

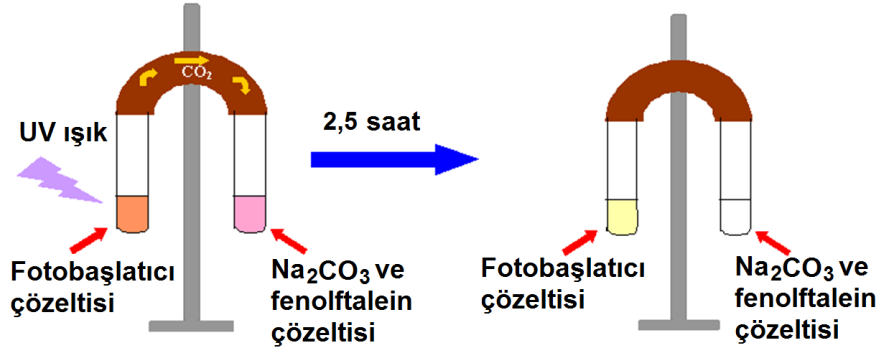
Oksijenin geciktirici etkisi ve aminin sinercistik etkisini görmek amacıyla amin içeren formülasyonlar azot atmosferi altında aydınlatıldığında amin ve amin + azot arasındaki farkın sadece oksijenin olumsuz etkisinden değil, aminin sinercistik etkisinden de kaynaklandığı ve aminden oluşan α – aminoalkil radikallerinin de fotobaşlatma etkinliğine sahip olduğu görüldü. Amin varlığındaki fotobaşlatma mekanizmasının Şekil 4.5' e göre uygun olduğu düşünüldü.



Şekil 4.5 MCM-TX fotobaşlatıcısının amin varlığındaki fotobaşlatma mekanizması.

II. Tip bir fotobaşlatıcı olan tiyokzanton içeren MCM-TX' in hava atmosferinde MMA' ın fotopolimerizasyonunda % 10' luk dönüşüme neden olması, bu başlatıcının tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcı davranışı sergilediğini göstermiştir.

TXOCH₂COOH ve TXSCH₂COOH' in fotobaşlatma mekanizmalarına benzer olacağı düşünülen MCM-TX' in dekarboksilasyon deneyi gerçekleştirildi 1x10⁻³ M konsantrasyonundaki başlatıcının DMF' teki çözeltisinin 1 ml' si pyreks bir tüpe konularak, diğer bir tüpe 3,4x10⁻⁴ M Na₂CO₃ ve bir damla fenolftalein ilave edilip iki tüp hortum ile birbirine bağlanıp, fotobaşlatıcı çözeltisini içeren tüp UV ışık ile aydınlatılarak, 2,5 saat aydınlatma süresi sonunda Na₂CO₃ + fenolftalein çözeltisinin pembe renginin kaybolduğu görülmüş ve bu durum başlatıcının dekarboksilasyonu sonucunda CO₂ çıkışı ile çözeltinin asidik karakter kazanmasıyla açıklanmıştır (Şekil 4.6).

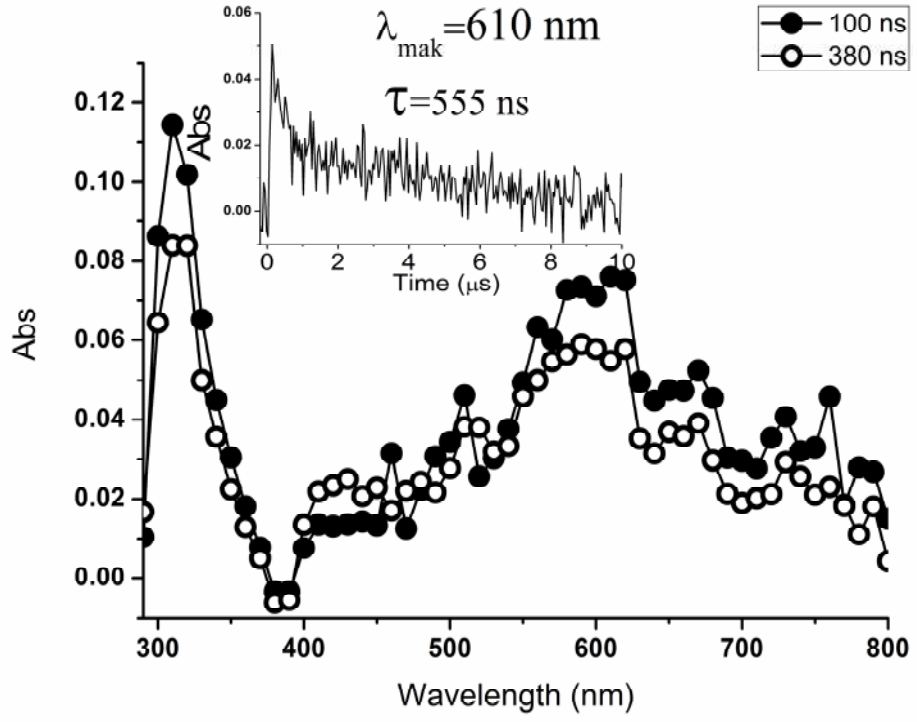


Şekil 4.6 MCM-TX' in dekarboksilasyon şeması.

Elde edilen polimerizasyon sonuçları ve dekarboksilasyon deneyi değerlendirildiğinde, fotobaşlatıcının hava ortamında daha önce yayınlanan fotobaşlatıcılara benzer bir fotobaşlatma mekanizmasına sahip olduğu düşünüldü. Mekanizmayı açıklamak amacıyla fotobaşlatıcının fotofiziksel özellikleri ve lazer flaş fotoliz çalışması gerçekleştirildi.

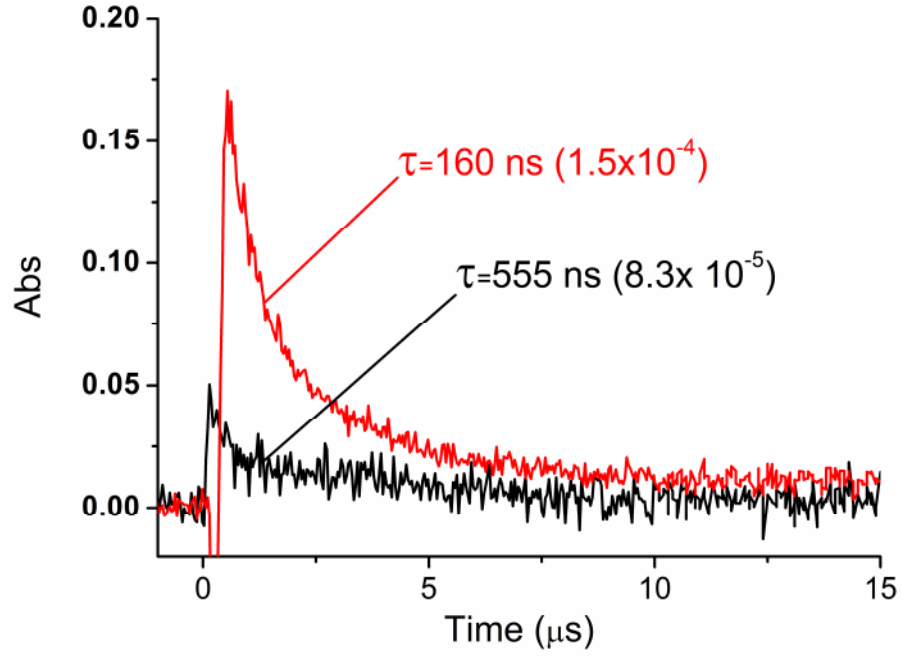
4.8 MCM-TX' in Lazer Flaş Fotoliz Denemesi

MCM-TX fotobaşlatıcısının metanoldeki çözeltileri absorbanları 0,3 ve 0,5 olacak şekilde hazırlandı. (konsantrasyonları sırasıyla [8.3×10^{-5} M] ve [1.5×10^{-4} M]). Çözeltiden 15 dakika süre ile azot geçirilerek degaze edildi. Spektrumlar 355 nm' de lazer ile aydınlatılarak kayıt edildi. 610 nm' de tiyokzanton tripletine ait pik saptandı ve triplet ömrü 555 ns olarak bulundu (Şekil 4.7).



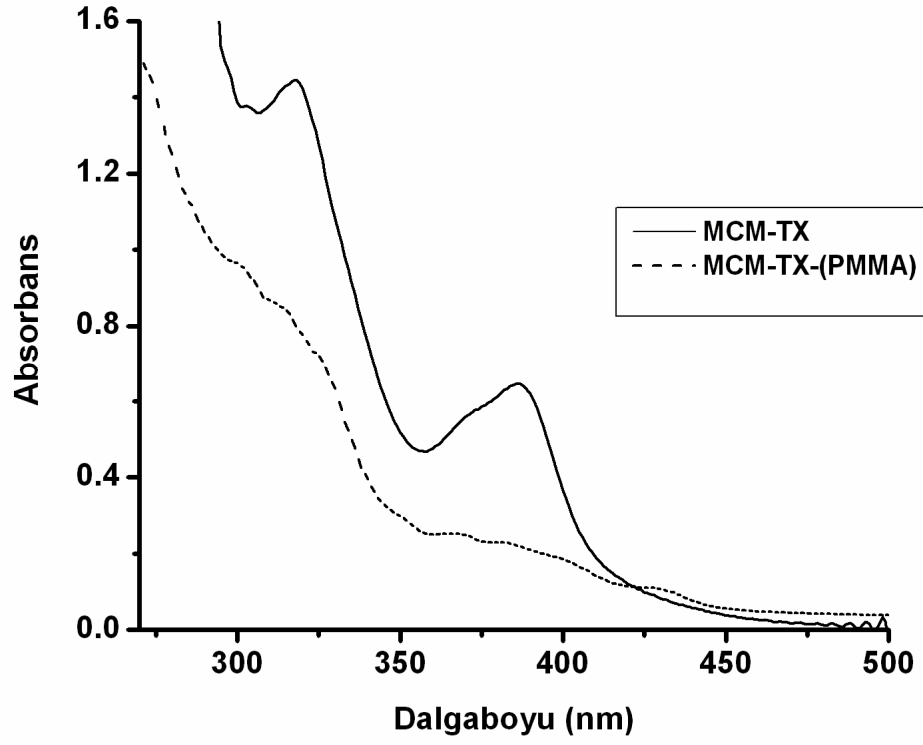
Şekil 4.7 MCM-TX' in metanol içerisindeki lazer flaş fotoliz spektrumu ve 610 nm' deki triplet yaşam ömrü grafiği.

Başlatıcı konsantrasyonuna bağlı olarak triplet ömründeki azalma nanosaniye mertebesinde görüldü (Şekil 4.8).



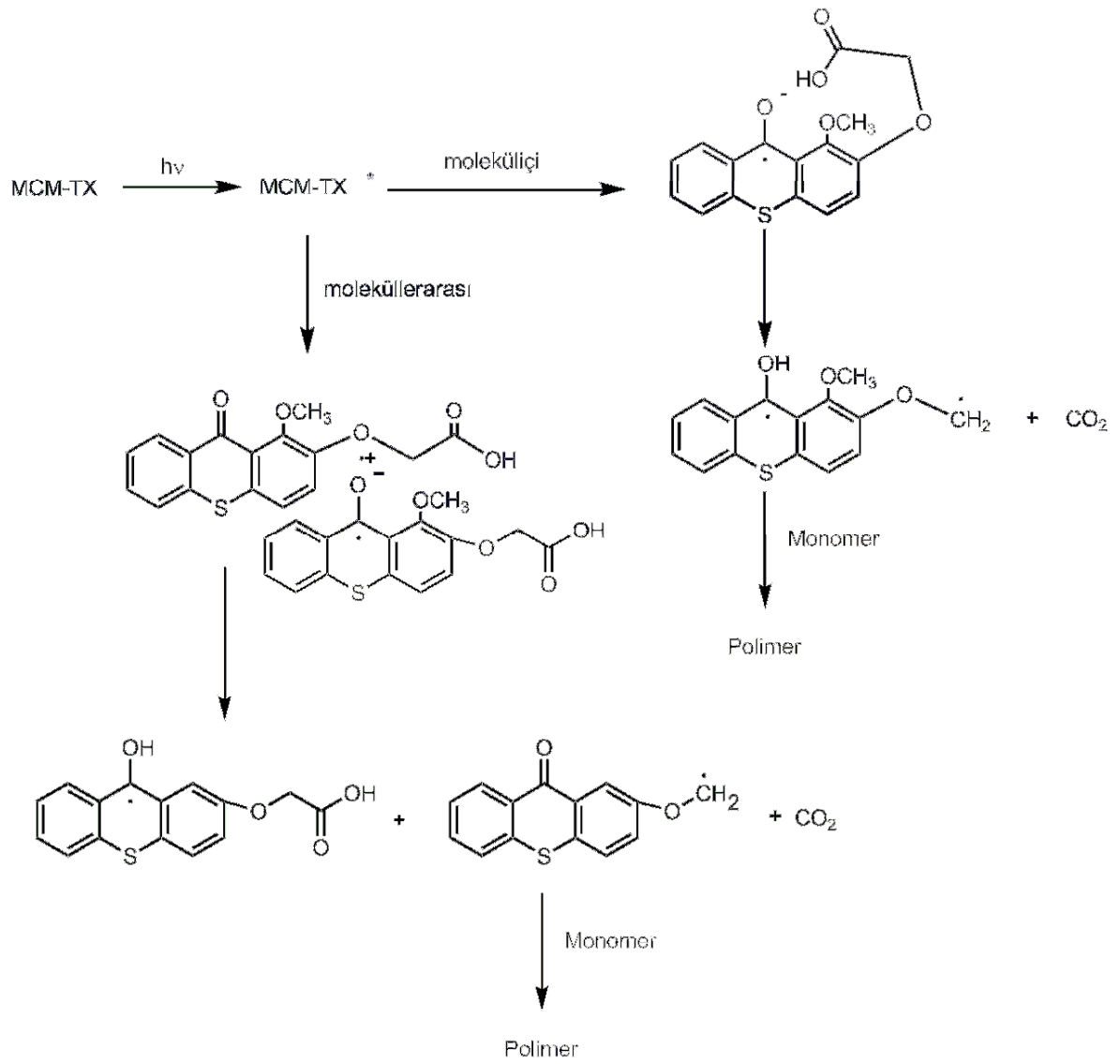
Şekil 4.8 [$8.3 \times 10^{-5} \text{ M}$] ve [$1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$] konsantrasyonlarda 355 nm’ de ölçülmüş triplet yaşam ömürleri grafiği.

Polimerin absorpsiyon spektrumunda başlatıcının polimere takıldığı görülmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 MCM-TX ve polimerinin THF içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

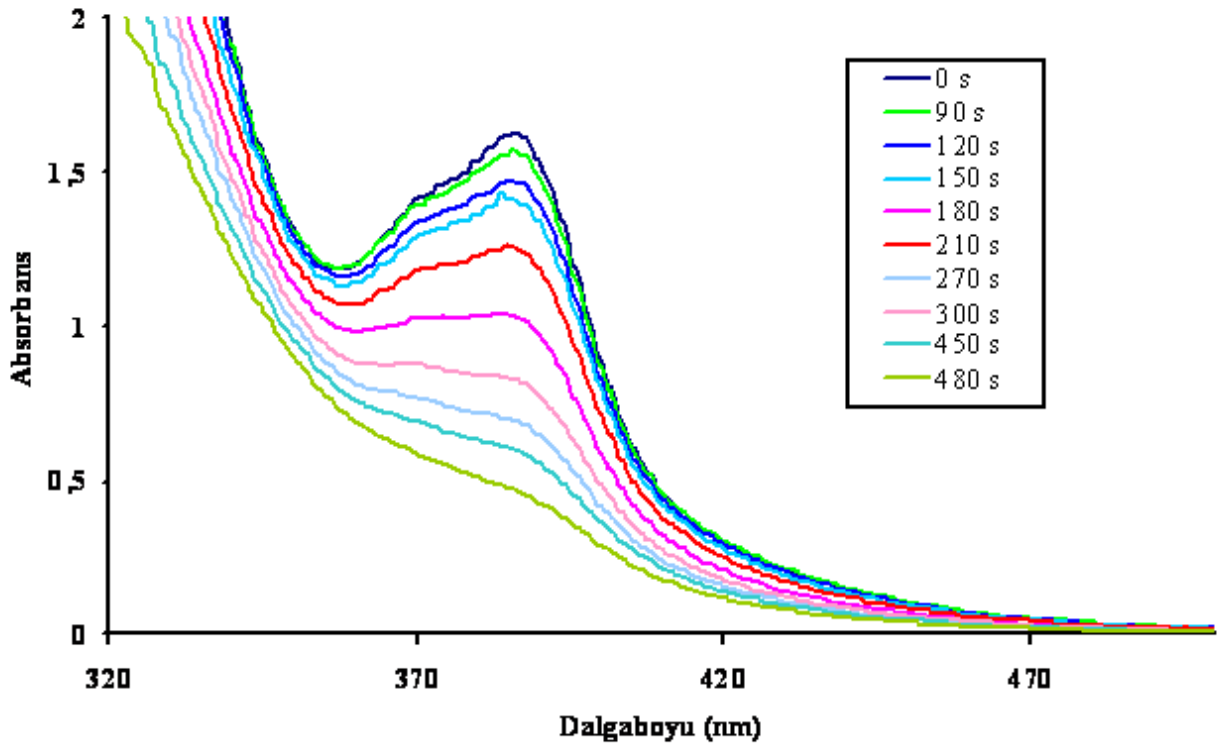
Elde edilen sonuçlara göre bu başlatıcı moleküllerarası ve molekül içi hidrojen abstraksiyonu ile monomerlerin polimerizasyonunu başlattığı bulundu (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 MCM-TX' in başlatıcı radikalleri oluşturma mekanizması.

4.9 MCM-TX' in Fotolizi

5×10^{-4} M konsantrasyonunda, DMF içerisinde hazırlanan MCM-TX çözeltisi, orta basınçlı civa lambası içeren fleksi-kür aydınlatma cihazı ile belli sürelerde aydınlatılarak çözeltinin fotağarması incelendi (Şekil 4.11). 480 saniye (8 dk.)'lik aydınlatma süresi sonucunda MCM-TX fotobaşlatıcısının tamamen dekompoze olduğu görüldü.



Şekil 4.11 DMF içerisinde 5×10^{-4} M konsantrasyonunda hazırlanan MCM-TX' in fotolizi.

4.10 MCM – TX Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

4.10.1 MCM-TX' in Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

MCM-TX' in $[4,2 \times 10^{-5} \text{ M}]$ etanol içindeki floresans ölçümleri, uyarma dalga boyu 380 nm seçilerek gerçekleştirildi. Floresans yayılım spektrumunun absorpsiyon spektrumuna benzer olduğu görüldü. Uyarılmış singlet hal enerjisi, ayna görüntüsüne sahip uyarma ve yayılım spektrumlarının kesişim noktalarına karşı gelen dalga boyu dikkate alınarak MCM-TX için 411 nm' de $E_{\text{singlet}} = 291 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplandı.

MCM-TX' in etanol içerisindeki kuvantum verimi standart olarak 9,10 – difenilantrasen ($\phi_f = 0,95$) kullanılarak eşitlik 4.4' ye göre $\phi_f = 0,2$ olarak hesaplandı. Tiyokzantonun polar çözücülerdeki (etanol) floresans kuvantum verimi literatürden 0,12 olarak bulunmuştur (Murov, 1993).

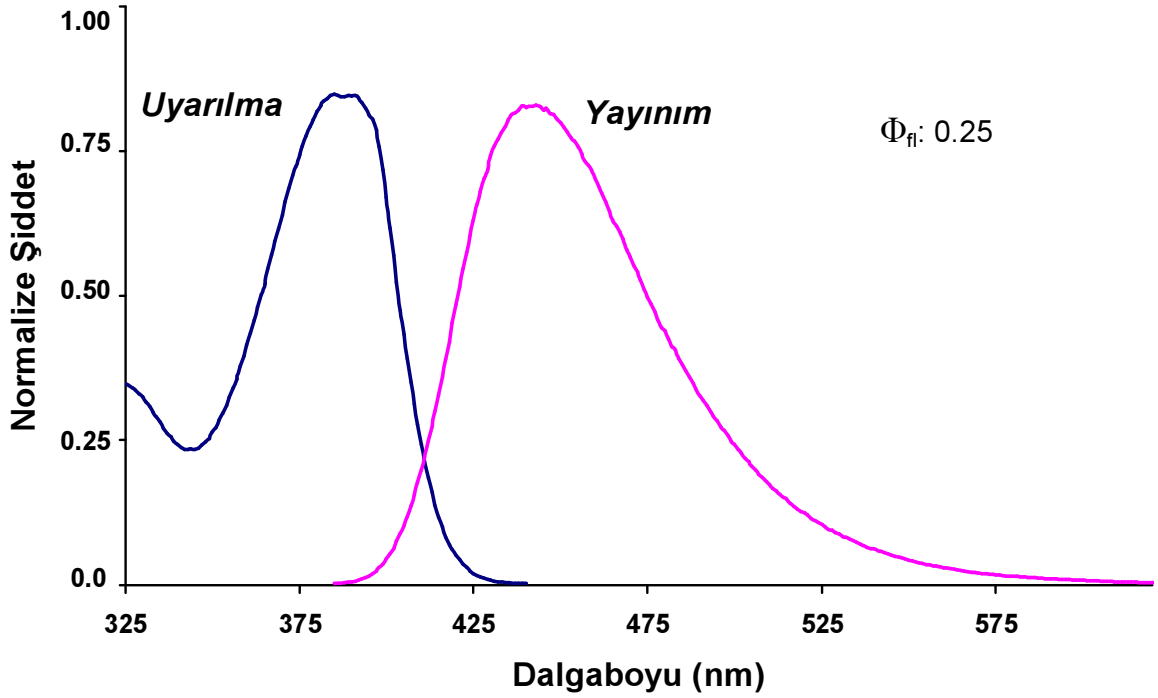
$$\Phi_{f(\text{örnek})} = \Phi_{f(\text{standart})} \times \frac{\text{Alan}_{\text{örnek}}}{\text{Alan}_{\text{standart}}} \quad (4.4)$$

$\Phi_{f(\text{örnek})}$ = Örneğin floresans kuvantum verimi.

$\Phi_{f(\text{standart})}$ = 9-10 difenilantrasen'in floresans kuvantum verimi.

$\text{Alan}_{(\text{örnek})}$ = Örneğin floresans grafiğinin altında kalan alan.

$\text{Alan}_{(\text{standart})}$ = 9-10 difenilantrasen'in floresans grafiğinin altında kalan alan.

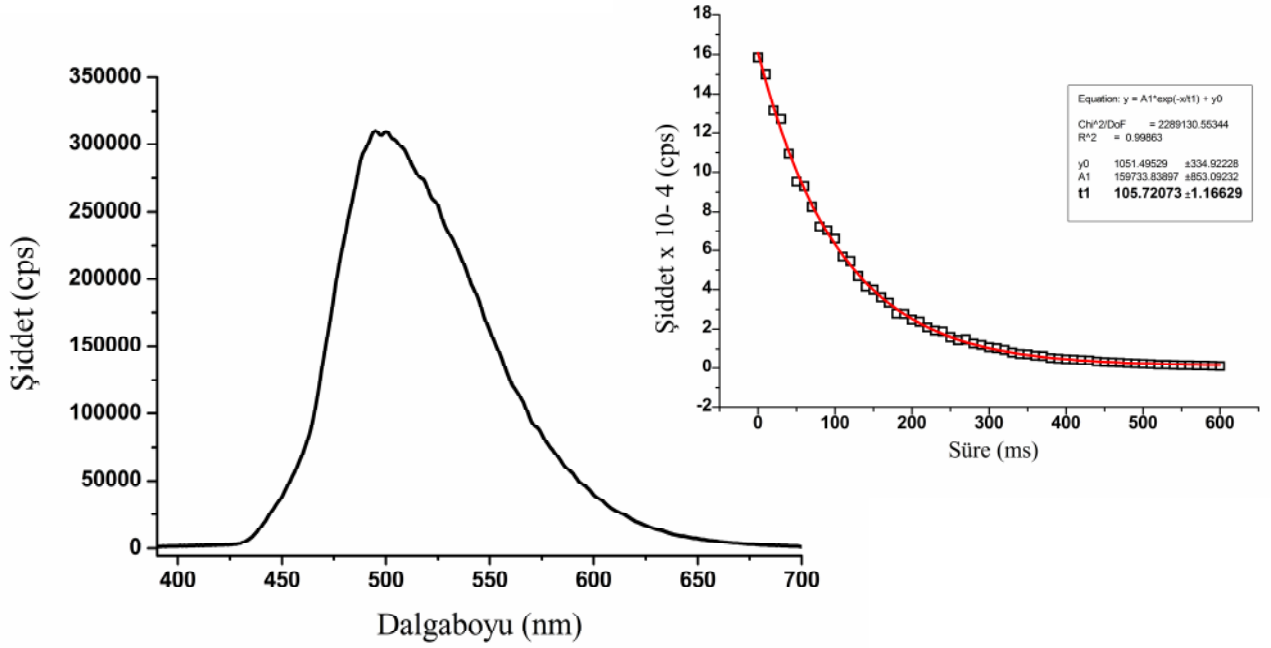


Şekil 4.12 MCM-TX' in etanol içersindeki floresans spektrumu ($\lambda_{uyarılma} = 380$ nm).

4.10.2 MCM-TX' in Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi

MCM – TX fotobaşlatıcısının triplet konfigürasyonu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla fosforesans ölçümleri MCM- TX' in $3,6 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonda etanolde hazırlanan çözeltisiyle 77 K'de gerçekleştirildi (Şekil 4.12). MCM-TX' in fosforesans yayınım spektrumunun (0,0) maksimum pikinin ($\lambda_{maks} = 500$ nm) triplet enerjisi $E_T = 239,25$ kJ/mol olarak hesaplanırken MCM-TX' in fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 105,7 ms olarak bulundu.

$n \rightarrow \pi^*$ tripletlerinin fosforesans ömrü, $\pi \rightarrow \pi^*$ tripletlerine kıyasla oldukça kısadır (birkaç mili saniye seviyesinde). MCM-TX' in de elde edilen uzun fosforesans ömrü (105,7 ms), bu başlatıcının en düşük triplet halinin $\pi \rightarrow \pi^*$ yapısında olduğunu göstermektedir. Tiyokzantonun da en düşük triplet halinin $\pi \rightarrow \pi^*$ yapısında olduğu literatürden bilinmektedir (Dalton vd., 1974).



Şekil 4.13 MCM-TX [$3,6 \times 10^{-4}$ M]' in etanolde 77 K' deki fosforesans yayınımmı

4.10.3 MCM-TX' in NMDEA ile Söndürülmesinin Floresans Spektrometrisinde İncelenmesi

Uyarılmış hal süresince oluşan bir seri işlem floresans şiddetinde azalmaya yol açabilir. Bunlar, çarpışmayla sönmelenme, enerji transferi ve yük transfer reaksiyonlarıdır. Bu azalma temel halde kompleks oluşumundan da kaynaklanabilir.

Floresans sönmelenmesi genellikle iki önemli mekanizma ile oluşur. Bunlar çarpışmayla (dinamik) ve kompleks oluşumuyla (statik) meydana gelir. Çarpışmayla sönmelenme (dinamik) uyarılmış floroforun bir atom veya molekülle teması sonucunda oluşur, temel hale ışımsız geçişi sağlar ve çarpışmayla sönmelenmenin en basit hali Stern-Volmer eşitliği ile verilir.

$$I_0 / I = 1 + K_{SV} [Q] \quad (4.5)$$

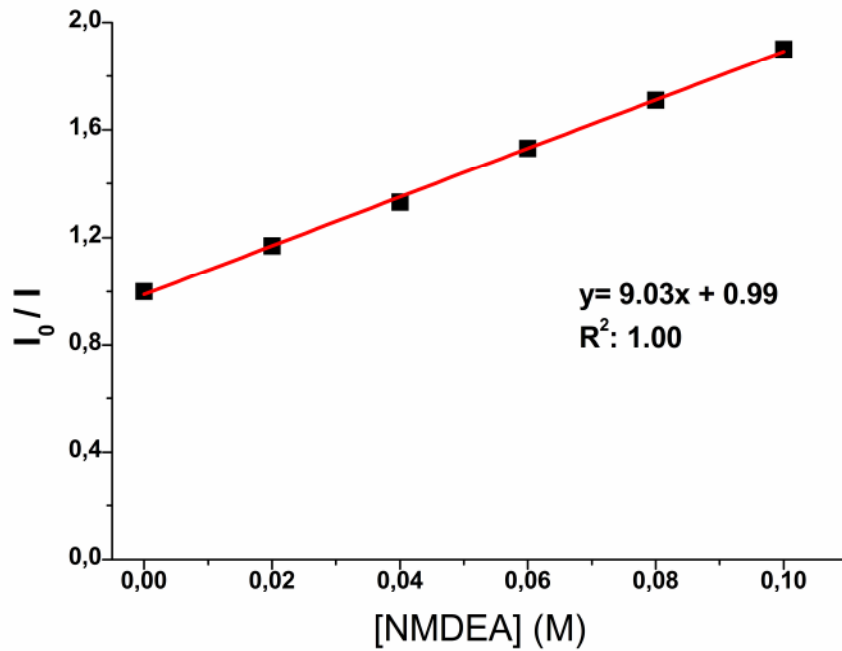
I_0 = Başlatıcının başlangıçtaki floresans şiddeti

I = Başlatıcının sönmüleyici ilavesi sonrasındaki floresans şiddeti

K_{SV} = Sönümleme hız sabiti

$[Q]$ = Sönümleyici konsantrasyonu

Sentezlemiş olduğumuz MCM-TX' in $[4,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}]$ etanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda sönmüleyici olarak NMDEA ilave edilerek, başlatıcının floresans yayılım şiddetindeki değişim sönmüleyicinin değişen konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar grafiğe geçirilerek Şekil 4.14' de verildi. Sönümleyici olarak kullanılan NMDEA konsantrasyonunun artmasıyla başlatıcının floresans şiddetinde azalma görüldü ve en küçük kareler metodu uygulanarak düzgün bir doğru elde edildi. Lineer regresyon sabiti 1.00 olarak bulundu ve sönmüleyici konsantrasyonu ve I_0/I arasındaki yüksek lineer korelasyon, Stern-Volmer eşitliği ile çok iyi uyum gösterdiği görüldü ($K_{sv} = 9,03$).



Şekil 4.14 MCM-TX' in $[4,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}]$ değişik konsantrasyonlarda NMDEA ilavesi ile elde edilen Stern-Volmer eğrisi.

4.11 MCM-TX' in Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları

1,6-Hekzandioldiakrilat (HDDA) ve trimetilolpropantriakrilat (TMPTA)' ın belirli oranlardaki karışımı ile fotobaşlatıcı olarak MCM-TX' in formülasyonları NMDEA varlığı ve yokluğunda hazırlandı. Fotobaşlatıcının ağırlıkça farklı iki konsantrasyonu kullanıldı ve hazırlanan formülasyonlar potasyum bromür (KBr) ile hazırlanan peletlerin üzerine damlatılarak aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra FTIR spektrometresi ile spektrumları alındı. Aydınlatma, orta basınçlı bir civa lambası ve kuvarz uçlu fiber optik esnek kablodan oluşan Flexi-kür spot aydınlatma cihazı ile gerçekleştirildi. Aydınlatmalar örnek hücrelerinde gerçekleştirilerek ve formülasyonların farklı sürelerde aydınlatılması ile 810 cm⁻¹' de akrilatlar için [CH₂=CHR] karakteristik bükülme bandındaki değişim izlendi ve eşitlik 4.6' e göre polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri hesaplandı. Dönüşüm yüzdeleri IR absorbansının azalması ile ilişkilidir (Arsu, Davidson, 1994).

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100 \quad (4.6)$$

$(A_{810})_0$ = Aydınlatmadan önce 810 cm⁻¹, deki absorbans değeri

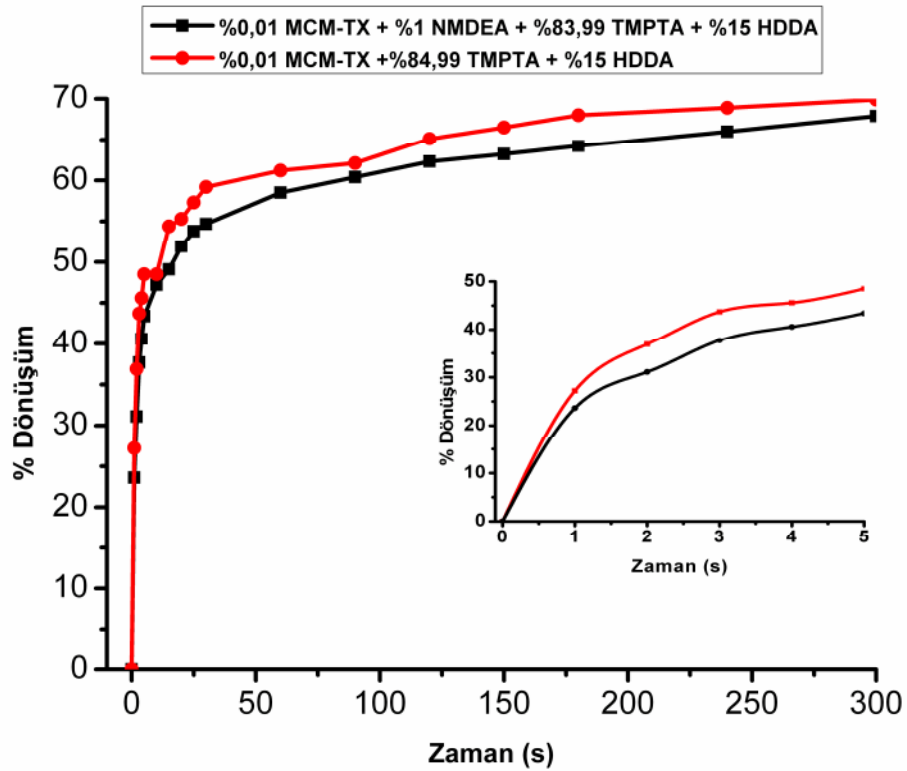
$(A_{810})_t$ = t aydınlatma zamanından sonra 810 cm⁻¹, deki absorbans değeri

Çizelge 4.2 RT-FTIR çalışmaları için hazırlanan formülasyonlar.

Formülasyon	[MCM - TX] % (w/w)	[NMDEA] % (w/w)	[TMPTA] %(w/w)	[HDDA] %(w/w)
1	0,01	1	83,99	15
2	0,01	-	84,99	15
3	0,1	1	83,90	15
4	0,1	-	84,90	15

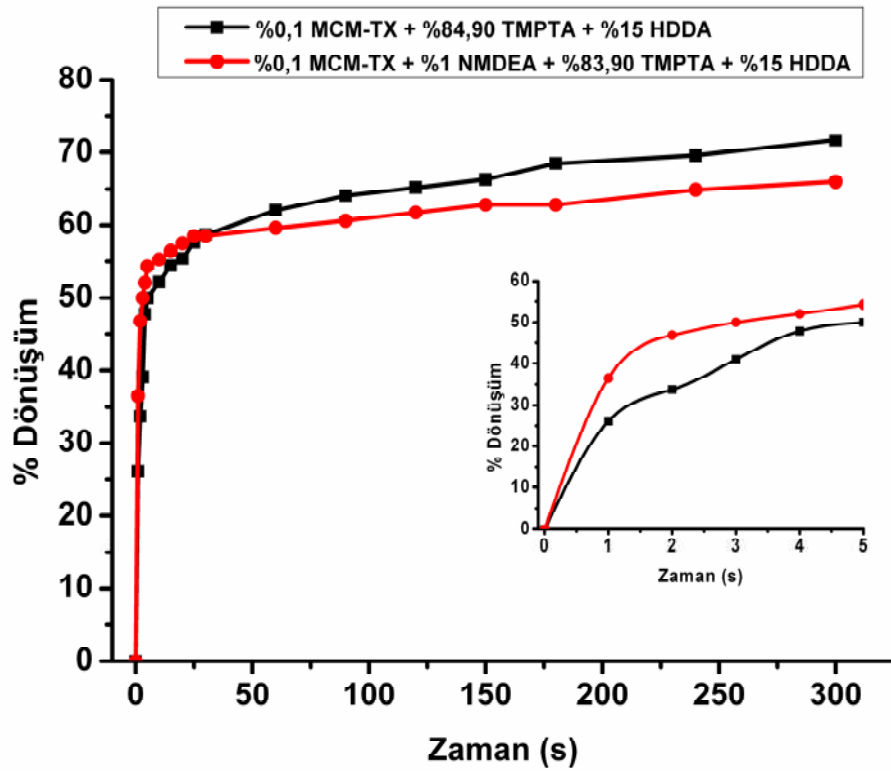
TMPTA : Trimetilolpropantriakrilat

HDDA : 1,6-Hekzandioldiakrilat



Şekil 4.15 MCM – TX' in (% 0,01, w/w) çok fonksiyonlu akrilatlar beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi.

MCM-TX' in düşük konsantrasyonunda (%0,01) aminli ve aminsiz hazırlanan formülasyonların dönüşüm yüzdeleri arasında bir fark olmadığı görüldü. Bu da fotobaşlatıcının oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmediğini göstermektedir. 300 s' lik aydınlatma süresi sonunda TMPTA + HDDA formülasyonunun NMDEA varlığı ve yokluğunda % 65' lik bir dönüşüm yüzdesine ulaştığı bulundu.

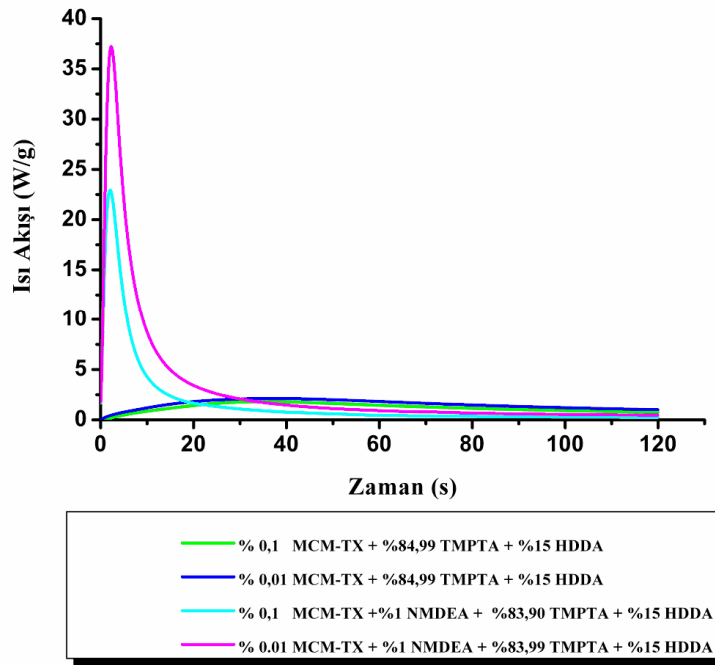


Şekil 4.16 MCM – TX' in (% 0,1 ; %w/w) çok fonksiyonlu akrilatlar beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi.

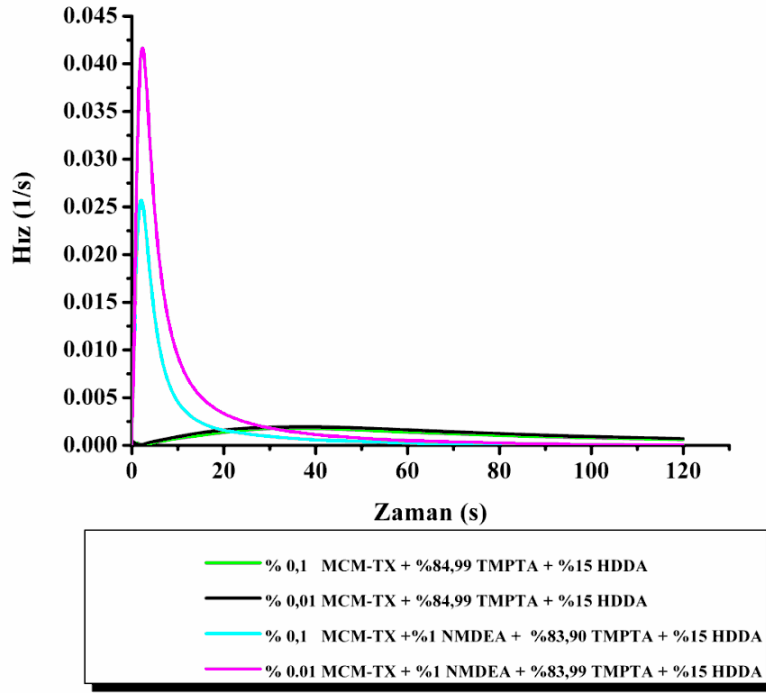
Fotobaşlatıcı konsantrasyonu 10 kat artırıldığında da benzer bir durum gözlemlendi ve monomerin polimere dönüşüm yüzde değerlerinin aminli ve aminsiz formülasyonlarda değişmediği bulundu.

4.12 MCM-TX 'in Foto-DSC Sonuçları

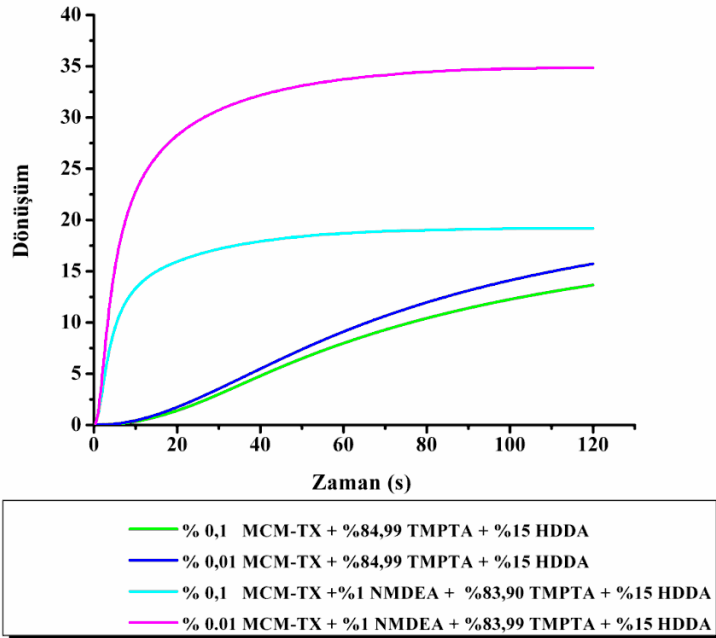
Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansını etkin ve hızlı bir şekilde saptanması için kullanılan en önemli metotlardan biridir. RT-FTIR deneylerinde kullanılan formülasyonlar, Foto-DSC ölçümlerinde de kullanıldı. hazırlanan formülasyonlar Foto-DSC cihazı ile üç farklı ışık yoğunluğunda (10 mW/cm^2 , 30 mW/cm^2 ve 50 mW/cm^2) aydınlatıldı elde edilen sonuçlar grafiğe geçirildi. Foto-DSC çalışması sonucunda elde edilen ısı akışı değerlerinin kullanıldığı 'template' ile polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları saptandı (Şekil 4.17 - 4.25).



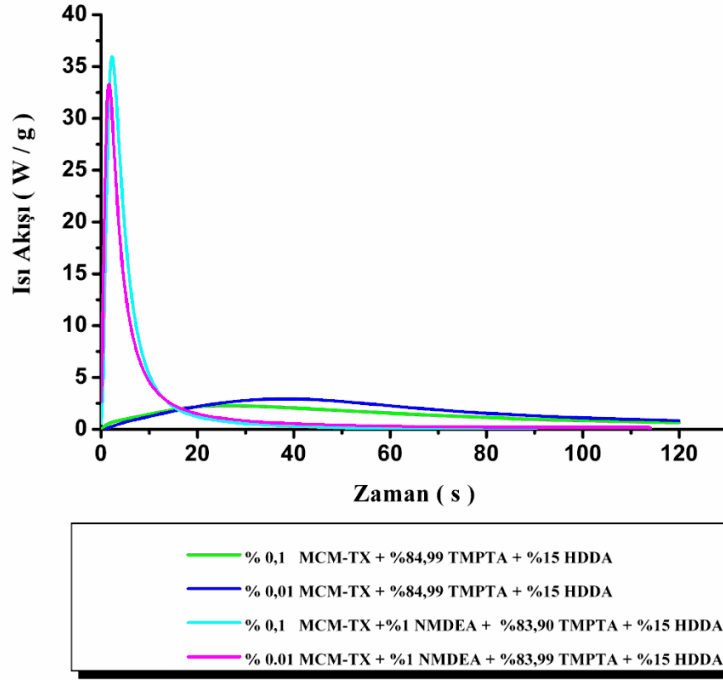
Şekil 4.17 TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu= 10 mW/cm^2).



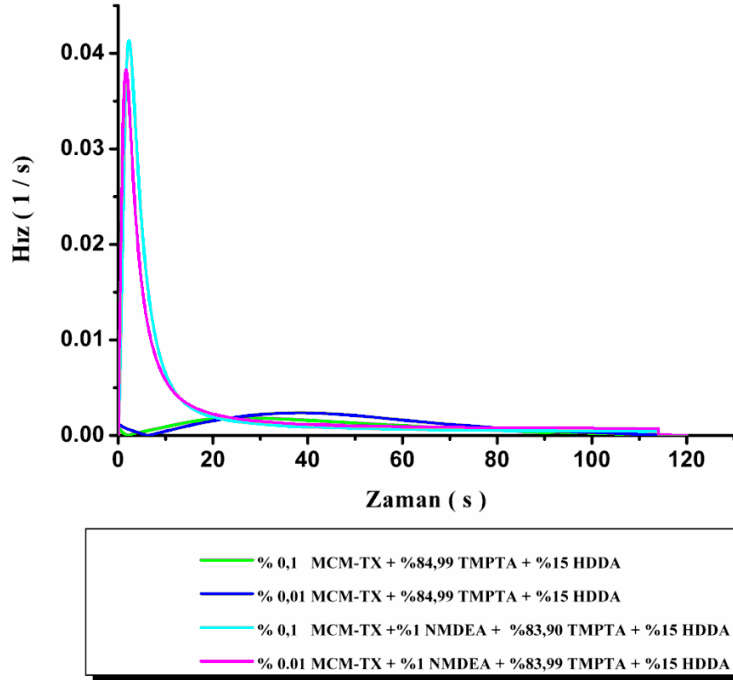
Şekil 4.18 TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=10 mW/cm²)



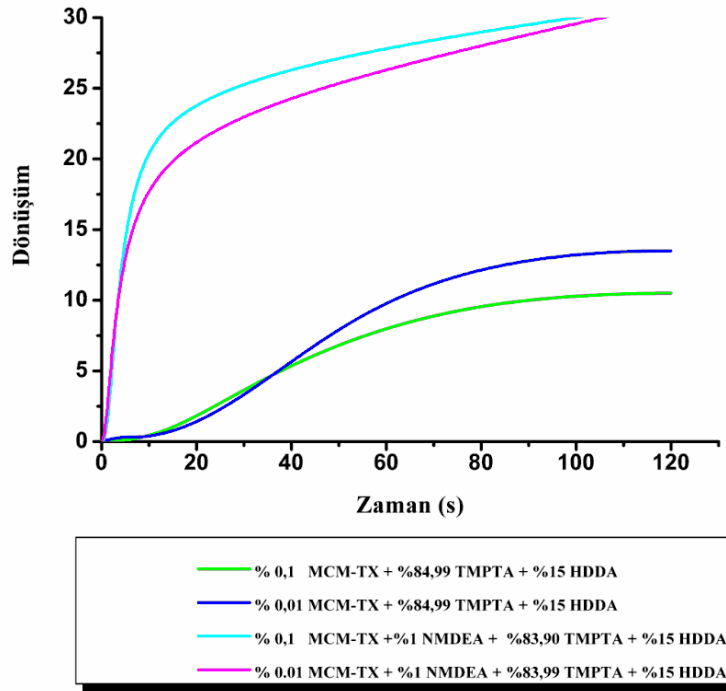
Şekil 4.19 TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu=10 mW/cm²).



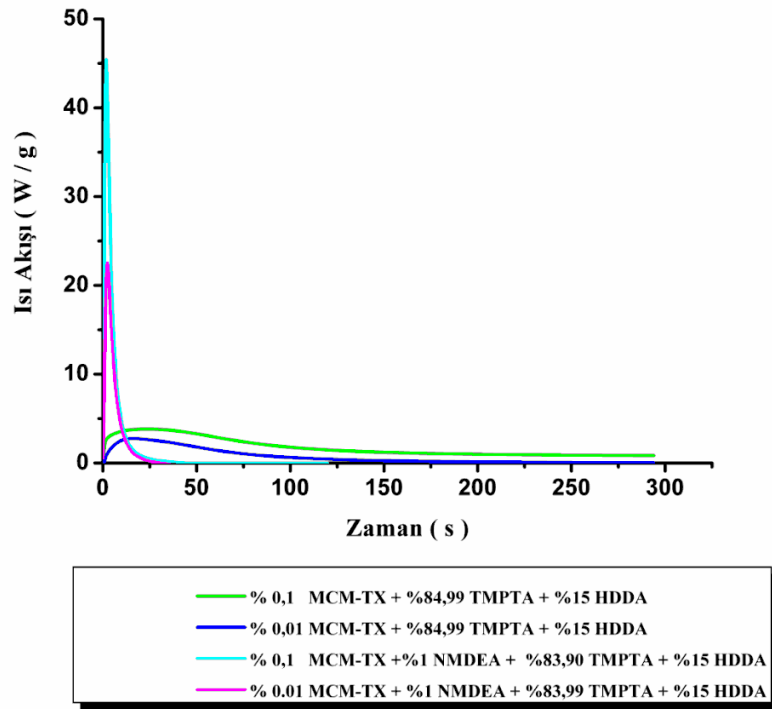
Şekil 4.20 TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu=30 mW/cm²).



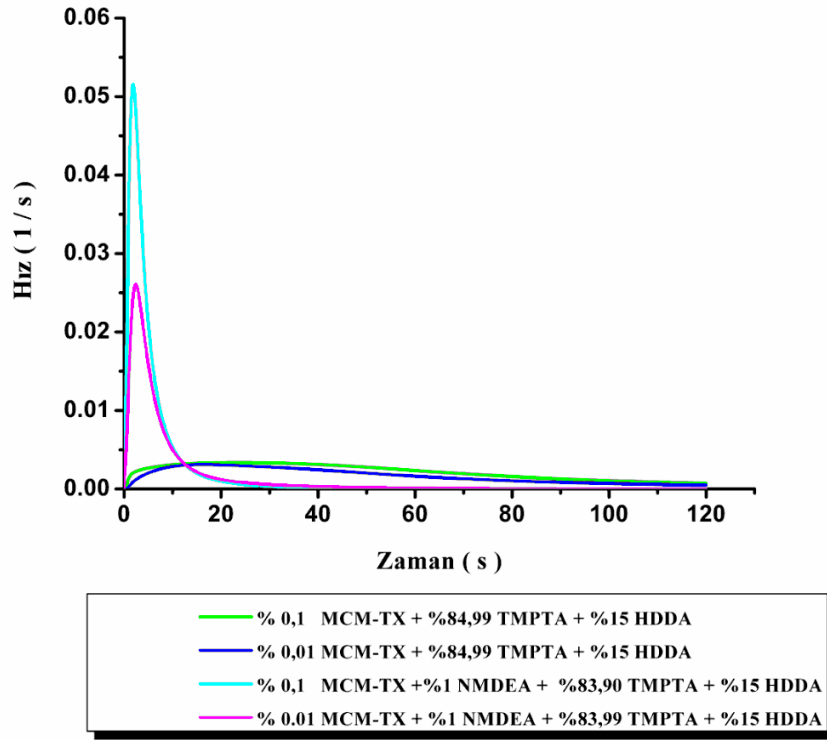
Şekil 4.21 TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=30 mW/cm²).



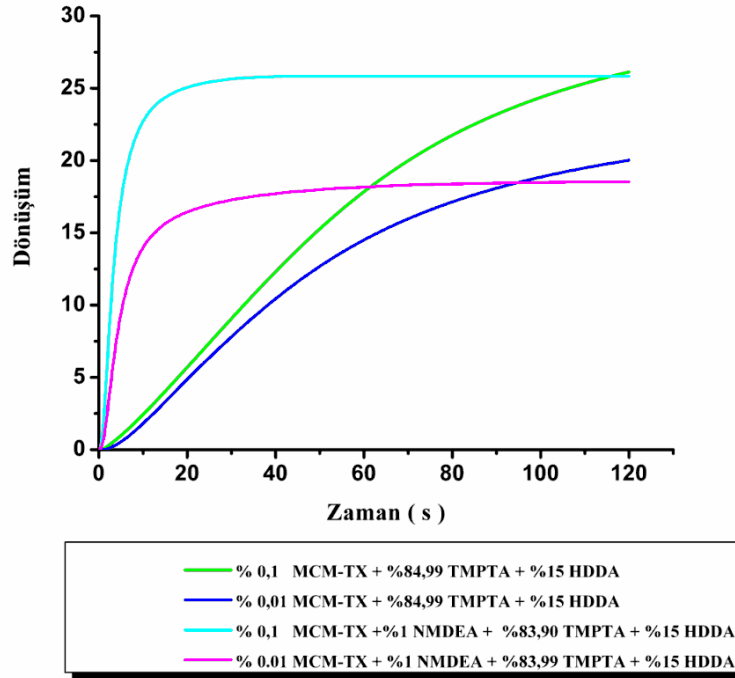
Şekil 4.22 TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu=30 mW/cm²).



Şekil 4.23 TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon ısı akışı (Işık yoğunluğu=50 mW/cm²).



Şekil 4.24 TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=50 mW/cm²).



Şekil 4.25 TMPTA ve HDDA karışımının, MCM-TX' in farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu=50 mW/cm²).

TMPTA + HDDA' nın polimerizasyonu MCM-TX fotobaşlatıcısının farklı iki konsantrasyonunda NMDEA varlığında ve yokluğunda farklı ışık şiddetlerinde incelendiğinde, en etkin başlatıcı konsantrasyonunun ağırlıkça % 0,01 olduğu ve formülasyonların dönüşüm yüzdelerinin aminin ilave edildiği durumda arttığını görmekteyiz. Foto – DSC deneyleri azot atmosferi altında gerçekleştiğinden aminin ilave edildiği formülasyonlarda fotobaşlatıcıdan gelen alkil radikale ilave olarak aminin α - aminoalkil radikalinin de başlatıcı görevi üstlendiğini görmekteyiz. Yapılan deneylerde ışık yoğunluğu artışının monomerin polimere dönüşüm yüzdesinde belirgin bir değişime sebep olmasa da ışık yoğunluğunun 50 mW/cm^2 olduğu deneylerde polimerizasyon hızında artış görüldü. Kullanılan monomer karışımındaki ağırlıklı monomer TMPTA' den oluştuğu ve bir triakrilat olan TMPTA' nin hızlı polimerizasyon sonucu camsılaşması bunun en önemli nedeni olarak görülmektedir.

SONUÇ ve TARTIŞMA

Tiyokzanton bazlı tek bileşenli bir fotobaşlatıcı olan 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyokzanton (MCM-TX) sentezlendi ve karakterize edildi. Metilmetakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonu MCM-TX beraberinde gerçekleştirildi. Hava ortamında yürütülen polimerizasyon reaksiyonları sonucunda fotobaşlatıcının etkin bir fotobaşlatma davranışı gösterdiği ve optimum fotobaşlatıcı konsantrasyonunun 5×10^{-3} M olduğu bulundu. Formülasyonlara amin ilavesinin ise polimerizasyon dönüşüm yüzdelerinde artışa sebep olduğu saptandı. Başlatıcının fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi amacıyla floresans ve fosforesans spektroskopisi yöntemleri kullanıldı. Elde edilen sonuçlardan fotobaşlatıcının en düşük triplet hale ait geçişinin $\pi \rightarrow \pi^*$ karakterinde olduğu belirlendi. Lazer flaş fotoliz ölçümleri gerçekleştirildi ve fotobaşlatıcının molekül içi ve moleküllerarası hidrojen abstraksiyonunu takiben dekarboksilasyon sonucunda başlatıcı radikalleri oluşturduğu bulundu.

KAYNAKLAR

- Abboud, M., Turner, M., Duguet, E., Fontanille, M., (1997), *J. Mater. Chem.* 7, 1527.
- Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., (1995), *J.Photochem. Photobiol A: Chem*, 87, 169.
- Aydin, M., Arsu, N., Yagci, Y., (2003), "One Component Bimolecular Photoinitiating Systems, 2 - Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecular Rapid Communication* 24,12, 718-724.
- Bassi, L. G., Lamberti, F., (1987), "Photoinitiator of Polymerization: Recent Developments and Evolution", *J. Of Radn. Curing*, 14, 18-31.
- Bauer, F., Flyunt, R., Czihal, K., Langguth, H., Mehnert, R., Schubert, R., Buchmeiser, M.R., (2007), "UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles", *Elsevier, Progress in Organic Coatings* 60, 121–126.
- Bauer, F., Ernst, H., Decker, U., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Mehnert, R., Peuker, C.H., (2000), *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 2654.
- Balta, D.K., Arsu, N., Yagci, Y., (2007), "Thioxanthone-Anthracene: A New Photoinitiator For Free Radical Polymerization in The Presence of Oxygen", *Macromolecules* 40 (12), 4138-4141.
- Cokbaglan, L., Arsu, N., Yagci, Y., (2003), "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator For Free Radical Polymerization", *Macromolecules* 36, 8, 2649-2653.
- Chojnowski, J., Wilchek, L., (1978), "Macromolecul Chemistry", 180.
- Colbert, J. C., (1982), "Modern Coating Technology Review", No:201, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.
- Cowan, D. O., Drisko, R. L., (1976), "Elements of Organic Photochemistry" Plenium Press, NewYork and London.
- Crosset, A. M. J., Su, W. F. A., (1985), "Ultraviolet Radiation Curable Paints", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, No:1, 113-120, USA.
- Cundall, R. B., Gilbert, A., (1970), "Photochemistry", Pitman Pres, Great Britain.
- Davidson, R. S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing", SITA Technology Ltd., London.
- Dietliker, K., (1991), "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.3 " Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization ", Ed.P.T.Oldring, SITA.
- Dufour, P., Pincus, A., Tanifiata, T., Skelhorne, G. G., Knight, R. E., (1991), "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings", *Inks & Paints*, Vol. I, SITA Technology, England.
- Ebbesen, T. W., (1997), "Carbon Nanotubes", CRC Press, Boca Raton, FL.
- Feit, E. D., (1973), "Photopolymerization of Urethane-Modified Methacrylates for Insulating Magnet Wire", *Advances in Chemistry Series*, 129,269-277, ACS, Washington D.C.
- Feyza, K., Aydin, M., Kaya, M.A., Balta, D.K., Arsu, N., (2008), "Determination of Photoinitiated Polymerization of Multifunctional Acrylates with Acetic Acid Derivatives of

- Thioxanthone by RT-FTIR”, Progress in Organic Coatings (Basımda).
- Fouassier, J. P., (1995), “Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring Fundamentals and Applications”, Henser Publishers..
- Glasel, H.J., Bauer, F., Ersnt, H., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Mehnert, R., Schubert, R., (2000), Macromol. Chem. Phys., 201, 2765.
- Glasel, H.J., Hartmann, E., Mehnert, R., Hirsch, D., Battcher, R., Hormes, J., (1999), Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 151, 200.
- Guillet, J., (1985), “Polymer Photophysics and Photochemistry”, Cambridge University Press, Cambridge.
- Hajji, P., David, L., Gerard, J.F., Pascault, J.P., Vigier, G., (1999), Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 37, 3172.
- Levine, E., (1983), “Formulating Ultraviolet Curable Coatings”, Modern Pain and Coatings, 73/8, 26-29.
- Ives, G. C., Mead, J. A., Riley, M. M., (1971), “Handbook of Plastics Test Methods”, Published for the Plastics Institute, London.
- Odian, G., (1970), “Principles of Polymerization”, 2nd Ed:1-12, Mc-Graw Hill Inc., New York.
- O’Hara, K., (1985), “Liquid Resin Systems for UV Curing-A Rewiev”, Polimer Paint Colour J., 175/4141, 254-270.
- Pappas, S. P., (1978), “UV Curing: Science and Technology, Technology Marketing Corporation”, Standford, USA.
- Pasternack, G., (1983), “Film Property Measurements of Radiation-Cured Coatings”, Radiation Curing, 10/4.
- Pelgrims, J., (1978), “Present Status of Ultraviolet Curable Coatings Technology in the United States”, J. Oil Chem. Assoc., 61, 114-118.
- Peukert, M., Schwarzer, H.C., Gotzinger, M., Günter, L., Stenger, L., (2003), Adv. Powder Technol., 14, 411.
- Polmanter, K. E. and Hunter, M. J., (1959), J. Appl. Polm. Sci.
- Rabek, J. F., (1996), “Photodegradation of Polymers”, Springer, Berlin and NewYork.
- Ranby, B., Rabek, F.J., (1975) “Photodegradation Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers”, John Wiley and Sons, London.
- Sacks, M., (1982), “UV Curing of Coating, Printing Inks and Adhesives”, Report No: 152, Process Economics Program, Menlo Park, California.
- Solomon, D., Moad, G., (1995), The Chemistry of Free Radical Polymerization, Elsevier Science.
- Wayne, R. P., (1970), “Photochemistry”, University Lectures, London.
- Von Werne, T., Patten, T. E., (1999), “Preparation of Structurally well defined Polymernanoparticle Hybrids with Controlled / Living Radical Polymerization”, J. Am Chem. Soc., 121, 7409-10.
- Vrancken, A., (1984), “Radiation Curing in the Eighties”, J.Oil Chem.Assoc., 67/5, 118-126.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	05.08.1984	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1999 -2003	Sakıp Sabancı Anadolu Lisesi
Lisans	2003-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2007-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı