

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOKZANTON-BENZOTRIAZOL TEK BİLEŞENLİ
FOTOBASLATICI SENTEZİ VE
FOTOPOLİMERİZASYONDAKİ ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Kimyager Duygu SEVİNÇ

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)

İSTANBUL, 2007

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOKZANTON-BENZOTRIAZOL TEK BİLEŞENLİ
FOTABAŞLATICI SENTEZİ VE
FOTOPOLİMERİZASYONDAKİ ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Kimyager Duygu SEVİNÇ

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BÖLÜM	2
2.1 Radyasyon ve Enerjisi	2
2.2 Absorpsiyon Prensipleri	4
2.2.1 Lambert-Beer Kanunu	6
2.2.2 Elektronik Yapılar	8
2.2.3 Moleküllerin Singlet ve Triplet Halleri	10
2.3 UV Kürleştirme Donanımı	14
2.3.1 Genel Bilgi	14
2.3.2 Lambalar	16
2.4 Serbest Radikal Polimerizasyonu	20
2.5 Bazı Tipik UV ve E.b Kürleştirme Formülasyonları.....	23
2.6 Fotokimyasal Reaksiyon Mekanizmaları.....	24
2.6.1 Unimoleküler Reaksiyonlar	24
2.6.1.1 Direkt Bölünme	24
2.6.1.2 Karbonil Grubunun Norrish Reaksiyonları.....	24
2.6.2 Bimoleküler Reaksiyonlar.....	26
2.7 Fotobaşlatıcı Çeşitleri	27
2.7.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar.....	27
2.7.1.1 Genel Bilgi	27
2.7.1.2 Fotoindüklenmiş α -Bölünmesi	28
2.7.1.3 I.Tip Fotobaşlatıcı Çeşitleri.....	29
2.7.2 II.Tip Fotobaşlatıcılar	34
2.7.2.1 Genel Bilgi	34
2.7.2.2 Tek Bileşenli II:Tip Fotobaşlatıcılar.....	35
2.8 Fotobaşlatıcı Seçimi.....	49
2.9 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu	40
2.10 Oksijenin Geciktirici Etkisi.....	40
2.11 Pigment Etkisi	41
2.12 Işık Stabilizörleri	42

3.	DENEYSEL BÖLÜM	45
3.1	Kimyasal Maddeler.....	45
3.2	Cihazlar	45
3.3	3H-5-Tiya-1,2,3-triaza-siklopenta[b]antresen-10-on' un Sentezi.....	46
3.4	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon	49
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	50
4.1	Polimerizasyon Sonuçları	50
4.2	Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları	53
4.3	UV ile Kürleştirme	56
4.4	Fotobeyazlaşma	57
4.5	Floresans Spektrum Ölçümleri.....	59
4.6	Foto-DSC Ölçümleri.....	60
5.	SONUÇ ve ÖNERİ.....	73
	KAYNAKLAR.....	74
	ÖZGEÇMİŞ.....	75

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
c	Işık hızı
E	Fotonların enerjisi
h	Planck sabiti
I	Işık yoğunluğu
R_p	Polimerizasyon hızı
T	Transmitans
t	Süre
λ	Dalgaboyu
ϕ	Kuantum verimi
ε	Molar absorptivite katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

Abs	Absorbans
DEAP	Dietoksiasetofenon
DMF	N,N-Dimetilformamid
DMPA	2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon
DMSO	Dimetilsülfoksid
EA	Epoksi akrilat
EB	Elektron bombardımanı
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
¹ H NMR	Proton NMR'ı
IC	Sistem içi dönüşüm
IR	Infrared
ISC	Sistemler arası geçiş
MMA	Metil metakrilat
NMDEA	N-Metildietanolamin
P-DSC	Foto-Diferansiyel taramalı kalorimetre
PMMA	Poli (metil metakrilat)
P-3038	% 75 Epoksi akrilat + % 25 TPGDA
RT-FTIR	Zamana bağlı Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
S	Singlet hal
T	Triplet hal
TMPTA	Trimetilolpropantriakrilat
TPGDA	Tripropilenglikoltriakrilat
TX	Tiyokzanton
TX-BT	3H-5-Tiya-1,2,3-triaza-siklopenta[b]antresen-10-on
TX-SH	Merkaptotiyokzanton
Vis	Görünür
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Elektromanyetik spektrumun bölgeleri..... 2
Şekil 2.2	Bir fotonun dalga boyu ve bu dalga boyunda bir mol fotonun enerjisi 3
Şekil 2.3	Fotobaşlatıcı varlığında ve yokluğunda bir formülasyonun absorpsiyon spektrumu..... 5
Şekil 2.4	Aydınlatma esnasında formülasyonun absorpsiyon spektrumundaki değişiklikler 6
Şekil 2.5	Etilen moleküllerindeki n ve Π bağlanma orbitalleri 9
Şekil 2.6	Triptofanın absorpsiyon ve emisyon spektrumu 9
Şekil 2.7	Benzofenonun absorpsiyon spektrumu..... 10
Şekil 2.8	Moleküllerin singlet ve triplet enerji seviyeleri 10
Şekil 2.9	Jablonski diyagramı 12
Şekil 2.10	Franck-Condon geçişi 14
Şekil 2.11	Laboratuvar UV kürleştirme ünitesi 15
Şekil 2.12	Reflektör dizaynları 15
Şekil 2.13	Orta basınçlı civa lambası 16
Şekil 2.14	UV kürleştirmede kullanılan lambaların spektral çıktıları..... 18
Şekil 2.15	Bazı tipik metal halojenür lambalarının standart civa lambasıyla karşılaştırılmış spektral çıktıları 19
Şekil 2.16	Düşük basınçlı lamba devresi..... 19
Şekil 2.17	Yoğun ark lambası..... 20
Şekil 2.18	TX-S-CH ₂ -COOH ' ın triplet halinin lazer flaş fotoliz ile incelenmesi 38
Şekil 2.19	Oksijenin amin tarafından söndürülmesi 41
Şekil 2.20	Gizlenmiş aminli ışık absorplayıcılarının stabilizasyon mekanizması..... 43
Şekil 2.21	Hidroksifenil-benzotriazol arasında enerji dağılımı 43
Şekil 3.1	TX-BT' nin [1x10 ⁻³ M] DMF içindeki UV absorpsiyon spektrumu..... 47
Şekil 3.2	TX-BT'nin IR spektrumu..... 47
Şekil 3.3	TX-BT'nin proton NMR'ı..... 48
Şekil 4.1	TX-BT'nin [% 0,05] çok fonksiyonlu akrilatlar beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi 55
Şekil 4.2	TX-BT'nin [% 0,1] çok fonksiyonlu akrilatlar beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi 55
Şekil 4.3	TX-BT'nin [% 0,3] çok fonksiyonlu akrilatlar beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi 56
Şekil 4.4.a	TX-BT'nin aminli ortamda fotobeyazlaşması..... 58
Şekil 4.4.b	TX-BT'nin aminsiz ortamda fotobeyazlaşması 58
Şekil 4.5	TX-BT' nin floresans spektrumu..... 59
Şekil 4.6.a	TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla ve 30 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları..... 61
Şekil 4.6.b	TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla ve 60 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları..... 61
Şekil 4.7.a	TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 + TPGDA ile 30 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları..... 62
Şekil 4.7.b	TX-BT' nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 + TPGDA ile 60 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları..... 62
Şekil 4.8.a	TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla ve 30 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları..... 63
Şekil 4.8.b	TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla ve 60 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları..... 63
Şekil 4.9.a	TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla ve 30 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşümleri 65

Şekil 4.9.b	TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla ve 60 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşümleri	65
Şekil 4.10.a	TXBT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 + TPGDA ile 30 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşümleri	66
Şekil 4.10.b	TXBT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 + TPGDA ile 60 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşümleri	66
Şekil 4.11.a	TXBT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla ve 30 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşümleri	67
Şekil 4.11.b	TXBT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla ve 60 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşümleri	67
Şekil 4.12.a	TXBT'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla ve 30 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.....	69
Şekil 4.12.b	TXBT'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla ve 60 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.....	69
Şekil 4.13.a	TXBT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 + TPGDA ile 30 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.....	70
Şekil 4.13.b	TXBT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038+TPGDA ile 60 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.....	70
Şekil 4.14.a	TXBT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla ve 30 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.....	71
Şekil 4.14.b	TXBT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla ve 60 mW/cm ² ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.....	71

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 4.1 Metil metakrilatın TX-BT beraberinde, DMF içinde NMDEA varlığında, hava ve azot atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu	51
Çizelge 4.2 RT-FTIR çalışmaları için hazırlanan formülasyonlar	54
Çizelge 4.3 UV ile kürleştirme çalışmalarında kullanılan formülasyonlar ve kürleştirme sonuçları	57
Çizelge 4.4 Foto-DSC ölçümleri için TX-BT fotobaşlatıcısı ile hazırlanan formülasyonların polimerizasyon ısıları ve polimerizasyonların gerçekleşme süreleri	72

ÖNSÖZ

Aylar süren bu zorlu süreç boyunca her türlü hoşgörüsü ve yardımseverliğiyle her zaman yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım, hocam sayın Prof.Dr. Nergis ARSU'ya,

Çalışmalarım boyunca ve zor anlarımda beni yalnız bırakmayan ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Meral AYDIN'a,

Verdiği pozitif enerjiyle her zaman çalışmalarımı severek yürütmemi sağlayan ve yoğun işlerine rağmen bana vakit ayıran, deneysel ölçümlerimde çok emeği geçen sevgili arkadaşım, hocam Arş.Gör.Feyza KARASU'ya,

Laboratuvar çalışmalarına başladığım ilk günden beri sorularına büyük bir sabırla cevap veren ve yol gösterici bilgilerini her zaman paylaşan sevgili arkadaşım Gökhan TEMEL'e,

Deneysel ölçümlerimde yardımını esirgemeyen ve güler yüzüyle her zaman moral veren sevgili arkadaşım, hocam Arş. Gör. Demet KARACA BALTA'ya,

Sıkıntılı anlarımda her zaman yanımda olan, dostluğuyla, güler yüzüyle çalışmalarımı büyük bir hevesle yürütmemi sağlayan sırdaşım, canım arkadaşım Nurcan KARACA'ya,

Attığım her adımda manevi desteğini içimde hissettiğim, en kötü dediğim anlarımda bile karamsar olmamam gerektiğini bana yıllardır aşıl原因 ve tezimde yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen canım arkadaşım Levent ESEN'e,

İhtiyacımız olduğu her anda yardımımıza koşan ve destek veren hocam sayın Prof. Dr. Nüket ÖCAL'a ve sevgili hocam Arş.Gör. Emine BAĞDATLI'ya,

Yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Serena UZAŞÇI ve Burak ENGİNOL'a,

Grubumuzdaki tüm çalışma arkadaşlarıma,

Hayatım boyunca her zaman aldığım kararlarda beni destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve bu yolda sonuna kadar devam etme cesareti veren biricik Ailem'e,

Sağladıkları bursla çalışmalarımı destekleyen ve bu zorlu dönemimi rahat bir şekilde geçirmemi sağlayan TÜBİTAK-BİDEB Başkanlığı'na,

Kısaca bu çalışmada emeği geçen herkese, her şey için çok teşekkür ederim.

İstanbul, 2007

Duygu SEVİNÇ

ÖZET

Tiyokzanton türevi bir fotobaşlatıcı olan 3H-5-Tiya-1,2,3-triaza-siklopenta[b]antresen-10-on (Tiyokzantonbenzotriazol – TX-BT) sentezlendi ve karakterize edildi. TX-BT tek bileşenli fotobaşlatıcı karakterine sahiptir. Metil metakrilat monomerinin fotopolimerizasyonu Dimetilformamit içinde, TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarında hem hava hem de azot atmosferinde NMDEA varlığı ve yokluğunda gerçekleştirildi.

Kürleştirme işlemleri, çok fonksiyonlu akrilatlardan olan Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve Epoksi akrilat + %25 Tripropilenglikoldiakrilat (EA + TPGDA) için üç farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonunda, NMDEA varlığında Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (P-DSC) ile gerçekleştirildi. Aynı formülasyonlar, 12 µ kalınlığında film halinde aydınlatma kağıtları üzerine kaplandı ve gözle görülür bir deformasyon kalmayınca kadar hızı 15-50 m/dak Mini UV-Kür ünitesinden geçirilerek kürleştirildi. NMDEA varlığında çok fonksiyonlu akrilatların polimerizasyon hızlarını ve % dönüşümlerini hesaplamak için de Zamana bağlı Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (RT-FTIR) kullanıldı.

TX-BT' nin fotobeyazlaşması belirli zaman aralıklarında orta basınçlı civa lambası ile aydınlatılarak yapıldı. NMDEA varlığında 120 saniye aydınlatmadan sonra TX-BT' nin tamamen tükendiği görüldü.

380 nm' de uyarılan örneğin uyarılma ve emisyon spektrumu beklenildiği gibi birbirinin ayna görüntüsü olarak elde edildi ve difenilantrazen standart olarak kullanılarak floresans kuvantum verimi $\phi_F = 0.178$ olarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Fotobaşlatıcı, serbest radikal polimerizasyonu, 3H-5-Tiya-1,2,3-triaza-siklopenta[b]antresen-10-on (TX-BT), fotopolimerizasyon

ABSTRACT

3H-5-Thia-1,2,3-triaza-cyclopenta[b]anthracene-10-one (TX-BT) was synthesized as a novel photoinitiator based on thioxanthone structure . TX-BT has one component photoinitiator character. Photopolymerization experiments were performed for Methyl methacrylate (MMA) as monomer by using of various concentrations of TX-BT in Dimethylformamide (DMF) with or without N-Methyldiethanolamine in either air or nitrogen atmosphere. NMDEA were added for the formulatio s where experiments were performed under air.

Photocuring of multifunctional acrylates were also performed for Trimethylolpropanetriacrylate (TMPTA) and Epoxyacrylate (EA + % 25 Tripropyleneglycoldiacrylate) at three different concentrations of TX-BT in the presence of NMDEA by using of Photo Differential Scanning Calorimeter (Photo- DSC). The same formulations were coated on tracing paper as a 12 μ thickness and cured until no visible deformation was observed by Mini-UV-Cure Unit; the speed of belt of Mini-UV-Cure Unit was employed as 15-50 m/min . Real Time Fourier Transform Infrared Spectroscopy (RT-FTIR) were also used to find out the rate of polymerization and conversion percentages of multifunctional acrylates with TX-BT in the presence of NMDEA.

Photobleaching of TX-BT were recorded for certain period of irradiation time by using of medium pressure mercury lamp. It was observed that TX-BT consumed totally after 120 seconds irradiation time in the presence of NMDEA.

Fluorescence quantum yield was calculated as $\phi_F = 0.178$ when diphenylanthracene was used as standard and excitation and emission spectrum of TX-BT was obtained as mirror image of each other when solution was excited at 380 nm.

Key Words: Photoinitiator, free radical polymerization, 3H-5-Thia-1,2,3-triaza-cyclopenta[b]anthracene-10-one (TX-BT), photopolymerization

1. GİRİŞ

UV ile kürleştirme işlemi sıvının % 100 katıya dönüşümü olarak tanımlanır. Endüstride bu işlem kaplama (kağıt, ahşap, metal, cam vb.) , UV ile kürleşen yapıştırıcılar gibi farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

UV ile kürleştirilen formülasyonların en önemli bileşenlerinden biri fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcılar, ışığı etkin bir biçimde absorplayarak, polimerizasyonu başlatacak radikalleri üreten bileşenlerdir. Fotobaşlatıcı seçiminde, fotobaşlatıcının etkin olması, kokusuz olması, kendisinin ve parçalanma ürünlerinin zehirsiz olması gibi, dikkat edilmesi gereken önemli hususlar vardır.

UV ile kürleştirme işleminin % 80'inden fazlasında serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Serbest radikal polimerizasyon işlemlerinin neredeyse tamamı hava ortamında yürütüldüğünden, oksijenin olumsuz etkisi söz konusudur. Oksijen, fotobaşlatıcının meydana getirdiği başlatıcı radikalleri ve büyüyen polimer radikallerini yok eder. Özellikle II.Tip başlatıcılar, oksijenden çok fazla etkilenir. Bu yüzden ortama amin gibi yardımcı başlatıcılar ilave edilir. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu, bağ kırılmasına uğrayan I.Tip başlatıcılarla ve Benzofenon, Tiyokzanton gibi II.Tip başlatıcılar olan aromatik ketonlarla başlatılabilir.

Bu çalışmada, tek bileşenli yeni bir fotobaşlatıcı olan 3H-5-Tiya-1,2,3-triaza-siklopenta[b]antresen-10-on'un sentezi gerçekleştirilmiş, fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Radyasyon ve Enerjisi

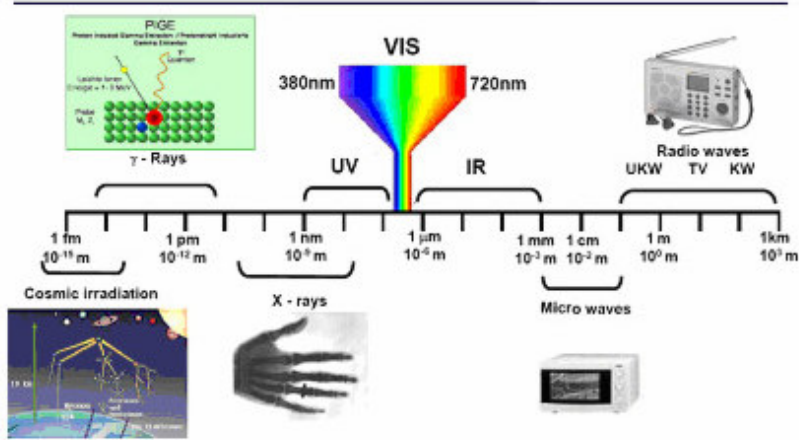
Optik radyasyon üç kısma ayrılır;

Ultraviyole (UV)

Visible (VIS)

Infrared (IR)

Fotokimyada ışık, elektromanyetik spektrumun 200 nm ile 800 nm'lik uzak ultraviyole ve yakın infrared bölümleriyle ilişkilidir. Bununla birlikte absorpsiyon ve ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun 200-700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir.



Şekil 2.1 Elektromanyetik spektrumun bölgeleri.

Işık; insan gözü ile algılanıp değerlendirilebilen optik radyasyondur. Optik radyasyonun ya dalga benzeri karakterine ya da; foton karakterine göre yorumlanır.

Işık enerjisi ve bu enerjinin miktarı frekansına bağlıdır (Davidson, 1999).

$$\text{Enerji} \propto \text{Frekans} \propto \frac{1}{\text{dalga boyu}}$$

Belli bir dalga boyunda bir fotonun enerjisi

$$E = h.c/\lambda \quad (2.1)$$

c =Işık hızı (3×10^{17} nm.s⁻¹)

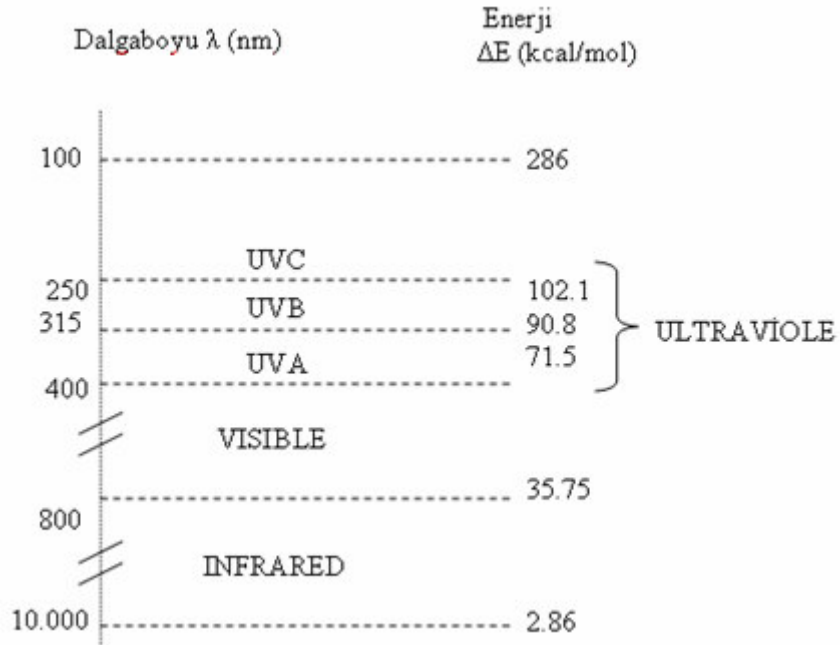
λ =Dalga boyu (nm)

Bir molekülün birinci uyarılmış hali ve temel hali için verilen ΔE enerji farkı (kcal.mol⁻¹) için;

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h.c/\lambda = 28600/\lambda \quad (2.2)$$

h : Planck sabiti (9.534×10^{-14} kcal.s.mol⁻¹ veya 6.626×10^{-34} J.s)

İnsan gözünün duyarlılığı viyole ışığından ($\lambda = 400$ nm, 4×10^{-7} m) başlayıp gökkuşağı renklerinden geçerek kırmızı ışığa kadar gidebilir ($\lambda = 800$ nm, 8×10^{-7} m). 400 nm'den daha kısa ve 800 nm'den daha uzun dalga boyları insan gözü tarafından görülemez.



Şekil 2.2 Bir fotonun dalga boyu ve bu dalga boyunda bir mol fotonun enerjisi.

Belli bir dalga boyunda 1 mol fotonun enerjisine eşit enerji miktarı, $6,02217 \times 10^{23}$ fotonun enerjisine eşittir ve bu 'Einstein' olarak adlandırılır.

Önemli bir referans dalga boyu 253.7 nm' dir ki bu; düşük basınçlı civa lambasında emisyon çizgisine karşılık gelir. Bu dalga boyuna eşit enerji $112,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ 'dir.

2.2 Absorpsiyon Prensipleri

Gelen ışığın dalga boyunda bütün moleküller veya moleküllerin hepsi fotonları absorplanmazlar. Absorpsiyon işlemi gerçekleşse bile bir serbest radikal, kation veya anyon üretimi ile sonuçlanmaz.

Pratik uygulamalarda UV veya visible 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).

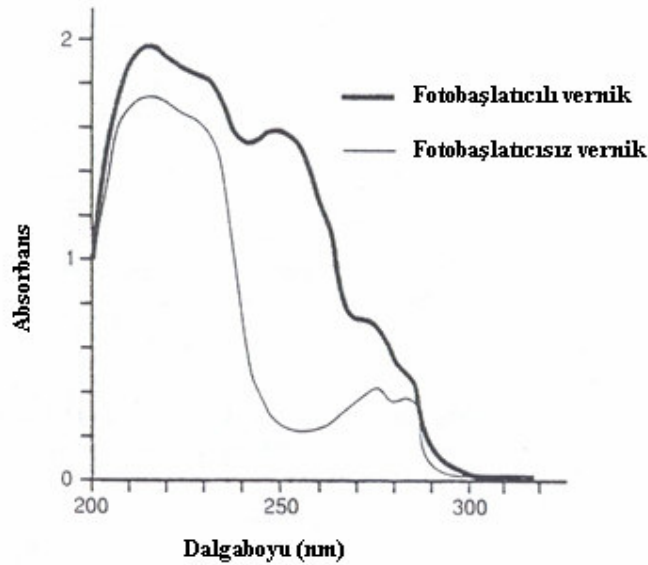
Bunun için bir küvet içindeki maddenin aydınlatıldığı düşünülürse, gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasındaki fark absorpsiyonu gösterir. Maddenin absorpsiyon gelen ışığın dalga boyuna karşı çizilirse bir absorpsiyon spektrumu elde edilir (Dietliker, 1991).

Formülasyonlar tarafından ışığın absorpsiyonu 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 absorpluyorsa, 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).

Formülasyondaki diğer bileşenlerin çoğunun konsantrasyonu, fotobaşlatıcı konsantrasyonundan yüksektir. Pigmentler başlatıcı sistemlerinde belirtilen aralıklarda çok güçlü absorpsiyon yaptıkları için, fotobaşlatıcı için en zarar verici bileşenlerdendir. Diğer yandan, bir pigment tarafından ışık absorpsiyonu, küreleşmiş sistemlere istenilen rengi vermesi açısından faydalı bir durumdur (Dietliker, 1991).

Işığın etkin bir şekilde absorplanması ve fotokimyasal reaksiyonun meydana gelebilmesi için, tamamlanması gereken bazı kriterler vardır;

1. Molekül, istenilen dalga boylarında absorpsiyon yapabilecek bir kromoforik gruba sahip olmalıdır.
2. Absorpsiyondan sonra, enerji transferi ile molekül uyarılmış hale geçebilmelidir.
3. Bu olay, sadece belirtilen dalga boylarında gerçekleşmelidir.
4. Formülasyondaki diğer bileşenler tarafından absorpsiyon olmamalıdır. Bu yüzden formülasyonlara, diğer bileşenlerin absorpsiyon yapmadığı dalga boylarında ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar ilave edilmelidir. Bu özellikle, pigment içeren sistemlerde önemlidir.

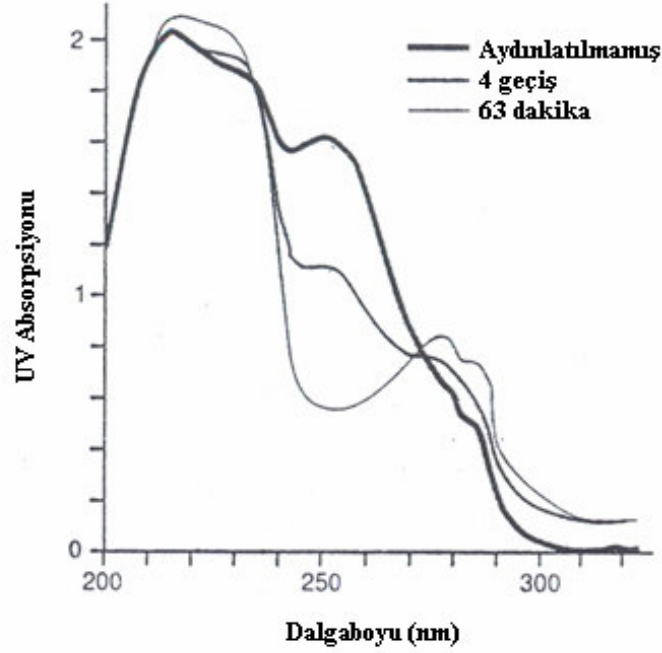


Şekil 2.3 Fotobaşlatıcı varlığında ve yokluğunda bir formülasyonun absorpsiyon spektrumu.

Şekil 2.3'te fotobaşlatıcı içeren ve içermeyen iki sistemin absorpsiyon spektrumları görülmektedir. İki spektrum arasındaki en büyük fark 240 ve 270 nm'ler arasında oluşmaktadır. Bu aralıkta formülasyon yüksek transmiseyona ve fotobaşlatıcı güçlü bir absorpsiyona sahiptir. Bu yüzden bu aralık, fotobaşlatıcının uyarılma aralığı olarak alınabilir (Dietliker, 1991).

Reaksiyon ilerledikçe fotobaşlatıcı tükenebileceği için, absorpsiyonda bir azalma meydana gelir ve bu da bazı fotobaşlatıcılarda görülen fotobeyazlaşma ile sonuçlanır. Şekil 2.4'te, ışığa maruz kalma süresi arttıkça fotobaşlatıcı sisteminde absorpsiyonda azalma olduğu

görülmektedir. Bu da, fotobaşlatıcının azaldığını veya kromoforik grubun absorpsiyon karakteristiğinin değiştiğini göstermektedir (Dietliker, 1991).



Şekil 2.4 Aydınlatma esnasında formülasyonun absorpsiyon spektrumundaki değişiklikler.

2.2.1 Lambert – Beer Kanunu

Kantitatif fotokimya da örneğin absorpladığı ışık miktarı bilinmek zorundadır. Homojen sistemlerde monokromatik ışık absorpsiyonu genellikle Lambert-Beer kanunu ile açıklanır (Guillet, 1985)

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l} \text{ veya } OD = \log I_0 / I = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.3)$$

I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

I = Geçen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

c = Örneğin konsantrasyonu

l = Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı (cm)

Fotobaşlatıcılar için, ışığın kaplama boyunca verimli bir şekilde absorbe edilmesi çok önemlidir. Kaplamanın altındaki zayıf absorpsiyon eksik kürleşmeye yol açar. Bunun nedenlerinden biri fotobaşlatıcı konsantrasyonudur. Eğer fotobaşlatıcı konsantrasyonu yüksek ise tüm ışık kaplamanın üst taraflarında absorbe edilir. Kullanılan lambanın temel emisyon spektrumunu bilmek ve başlatıcının bu dalga boylarındaki molar absorptivite katsayılarını hesaplamak yararlıdır. Molar absorptivite katsayısının ve kaplamanın kalınlığının bilinmesiyle, belli bir dalga boyunun absorbe edildiği değer hesaplanabilir. Bunu yapmak özellikle, yeterli ışık absorpsiyonunu sağlamak için eksimer lambalar tarafından dağıtılan monokromatik radyasyon kullanırken önemlidir. Lambert - Beer kuralının değerlendirilmesine göre, yüksek transfer işlemi, ışığın etkin absorpsiyonu ile ilişkilidir ve sonuçta ince filmlerde düşük konsantrasyonda materyal yeterli olacaktır. Kalın filmler kullanıldığı zaman, eğer ışık filmin altına ulaşmak zorundaysa, maddenin konsantrasyonu azaltılmalıdır ve özellikle düşük molar absorptivite katsayılarına sahip maddeler kullanılmalıdır.

Bir fotokimyasal reaksiyonda oluşan veya reaksiyona giren bir sayı molekül sayısı arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı kuvantum verimi olarak ifade edilir ve ϕ ile gösterilir.

Verilen bir sistemle kuvantum verimi ;

$$\phi = \frac{\text{Bir sistemde reaksiyona giren molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan kuantum sayısı}} \quad (2.4)$$

Kuvantum verimi, reaksiyonun mekanizmasını aydınlatmak için çok önemlidir. Eğer;

$\phi = 1$ ise; her absorplanmış her foton bir fotokimyasal reaksiyon üretir.

$\phi < 1$ ise; fotokimyasal reaksiyonların yanı sıra diğer kimyasal reaksiyonlar da oluşmuştur.

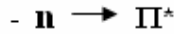
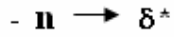
$\phi > 1$ ise; bir zincir reaksiyonu gerçekleşmiştir (Rabek, 1996).

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

2.2.2 Elektronik Yapılar

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

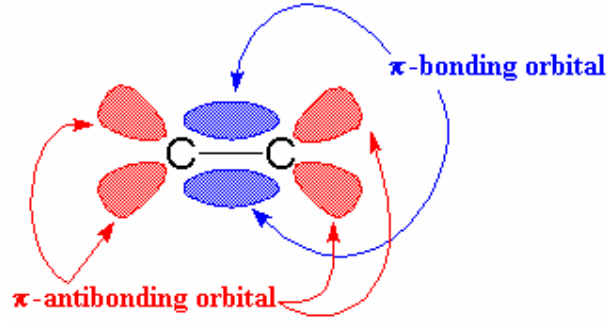
Elektronik geçişler;



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

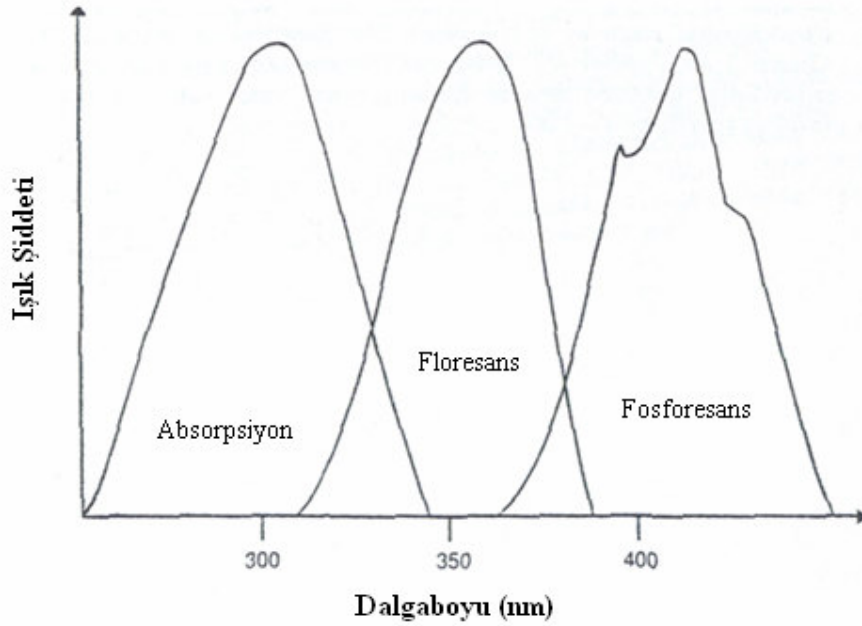
Bu geçişler farklı dalga boylarında meydana gelir. Örneğin; $\delta \rightarrow \delta^*$ geçişleri 180 nm'den daha küçük dalga boylarında meydana gelir ve yüksek enerji gerektirir. Bu yüzden, UV sistemlerinde bu geçiş gerçekleşmez (Dietliker, 1991).

Sonuç olarak UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi elektronik absorpsiyon spektroskopisi gibi alınabilir. Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar; radyasyon kürleştirmesinde karşılaşılan fotosensitizer ve ışığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle π orbitalleri, nonbonding orbitalleriyse n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden π^* antibonding orbitaline yükselir. Karbonil grubunu ele alırsak Şekil 2.5' de gösterildiği gibi, hem π , hem de n-bonding orbitallerine sahiptir. Işığın absorpsiyonu elektronun π veya n-bonding orbitalinden, π^* orbitaline yükselmesine neden olabilir (Cowan ve Drisko, 1976).



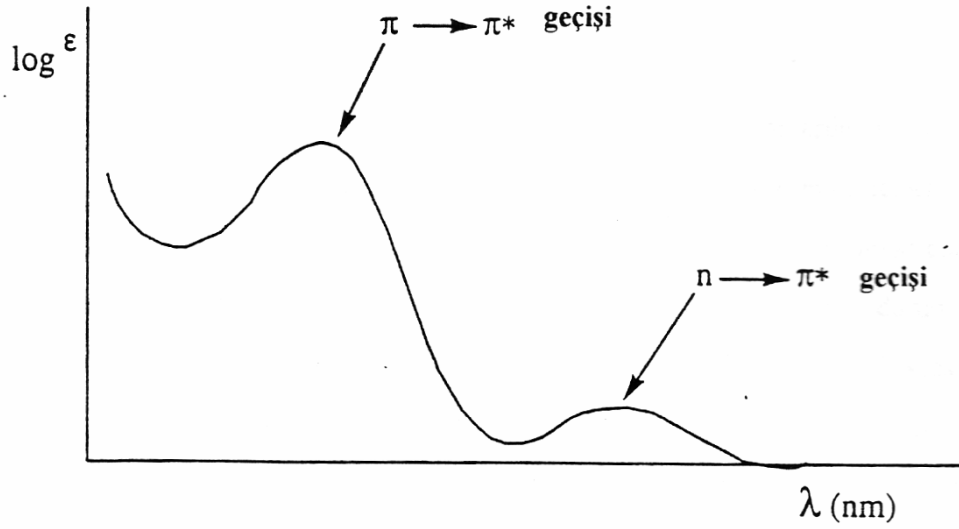
Şekil 2.5 Etilen moleküllerindeki π ve π bağlanma orbitalleri.

Bir foton absorpsiyonunun oluşması için fotonun enerjisi, elektronik geçiş için gereken enerji ile çakışmalıdır. Bunlar kuantize işlemlerdir. Absorpsiyon spektrumu, emisyon spektrumundan daha düşük dalga boyuna ve daha yüksek enerjiye sahiptir (Şekil 2.6). Bundan dolayı, geçişler genellikle yüksek titreşimsel enerji seviyesinden düşük titreşimsel enerji seviyesine doğru olur.



Şekil 2.6 Triptofanın absorpsiyon ve emisyon spektrumu..

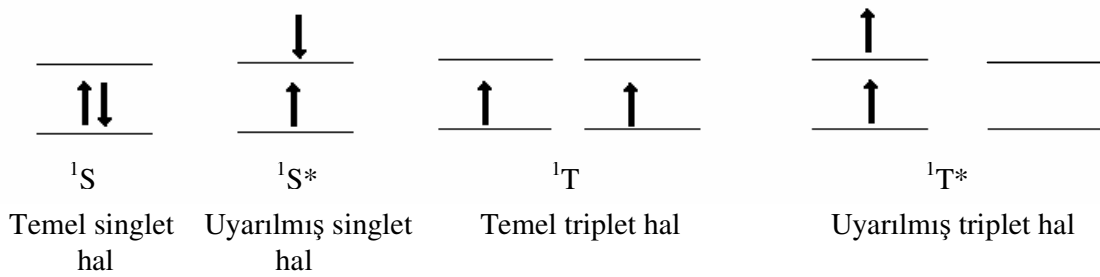
Tipik bir ketonun elektronik absorpsiyon spektrumu, örneğin benzofenon, iki tip geçiş göstermektedir. (Şekil 2.7)



Şekil 2.7 Benzofenonun absorpsiyon spektrumu.

2.2.3 Moleküllerin Singlet ve Triplet Halleri

Bir atom veya bir molekülün en kararlı elektron konfigürasyonu , elektronların en düşük enerjili orbitallere Hund Kuralı' na göre yerleşmesi ile ortaya çıkar ve bu durum atomun veya molekülün temel enerji düzeyini oluşturur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom veya molekülün uyarılmış hali oluşur (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Moleküllerin singlet ve triplet enerji seviyeleri.

Tamamen dolu olan orbitaller iki elektron içerirler, spinler çiftleşmiştir ve bu singlet hal olarak adlandırılır. Elektron spinleri çiftleşmiş halde bulunan uyarılmamış molekül, temel elektronik singlet (S_0) durumundadır. Bu molekül tarafından bir foton absorpsiyonu, molekülün daha yüksek enerji seviyesine uyarılması ile sonuçlanır. Eğer geçiş spin değişimi

olmaksızın temel singlet halden olursa, uyarılmış elektronik hal de singlet olur (S_1). Uygun frekanslı enerji absorbe edilirse, yüksek uyarılmış singletler (S_2, S_3, \dots) oluşacaktır. Eğer bu geçiş spinin değişimi ile olursa triplet hal (T_1) oluşacaktır. Farklı tür haller arasındaki geçişler spin yasaklıdır ve yalnızca singlet ve triplet haller arasındaki spin-orbit eşleşmesinden dolayı sınırlı bir boyutta oluşur. Yüksek uyarılmış tripletler ($T_2, T_3, \dots T_i$) sadece en düşük triplet durumda bir molekül, yeni bir foton absorbe ettiği zaman oluşabilir.

Bir triplet hal her zaman kendisine karşılık gelen singlet halden daha düşük enerjilidir. Bunun nedeni şöyle açıklanabilir; triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından, Pauli Prensipleri gereğince birbirine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirlerinden uzakta olduğu için de, elektronik itmede bir azalma ve sistemin enerjisinde bir düşme olur.

Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır ve fazla enerjisini atarak temel hale geri dönmek ister. Atom veya molekül temel hale dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması gözlenir. Bu olaya genel olarak Lüminesans denir. Fazla enerjinin tümü ışık şeklinde atılıyorsa, yayılan ışığın enerjisi uyarılmış ve temel enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına eşittir.

a) Işımalı Geçişler:

İki çeşit lüminesans vardır;

Floresans: Aynı tür haller arasındaki ışımalı geçiştir. Genellikle S_1 seviyesinde meydana gelir. Bu emisyonun ömrü kısadır ($10^{-9} - 10^{-5}$ s).



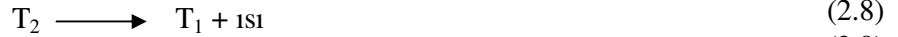
Fosforesans: Farklı tür haller arasındaki spin- yasaklı ışımalı geçiştir. Ömrü ($10^{-3} - 10^{-2}$ s).



b) Işımasız Geçişler :

Işımasız geçişler farklı elektronik haller arasında meydana gelir. İki tip ışımasız geçiş mevcuttur;

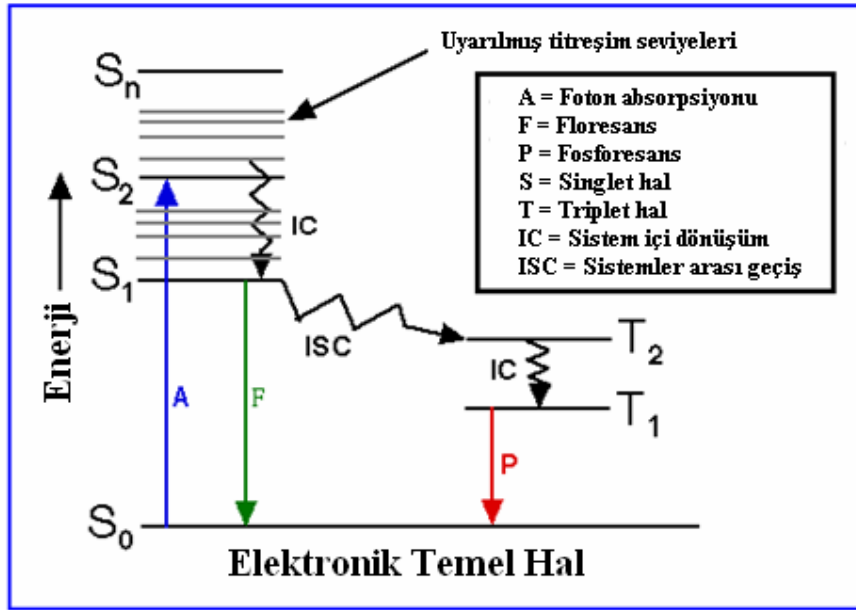
İç Dönüşüm (IC) : Aynı tür iki hal arasında spin izinli ışısız geçiştir.



Sistemler Arası Geçiş (ISC) : Farklı tür iki hal arasındaki spin yasaklı ışısız geçiştir.



Tüm bu prosesler, Jablonski Diyagramı ile özetlenebilir.

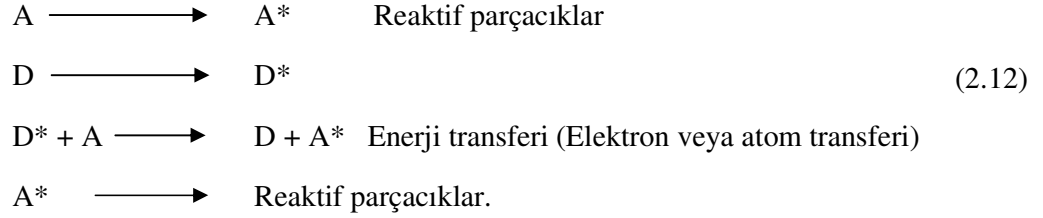


Şekil 2.9 Jablonski Diyagramı.

Bu diyagramda dikey yön artmakta olan enerjiyi göstermektedir. S₀, S₁, S₂ ile sembolize edilen elektronik haller temel singlet, uyarılmış birinci ve ikinci singlet hali gösterirken T₁ ve T₂, triplet halleri göstermektedir (Cowan ve Drisko, 1976).

Jablonski diyagramında gösterilen ışımali işlemler ışık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans; ışısız işlemler ise sistem içi dönüşüm (IC) ve sistemler arası geçişlerdir (ISC) (Cowan ve Drisko, 1976).

Bir sistem, ışığa duyarlı olabilmek için, onu absorplama yeteneğine sahip olmalıdır ve bunu, ya polimerizasyonu başlatacak ya da bir çapraz bağlayıcı reaksiyona uğratacak türleri yaygınlaştırmak için kullanılmalıdır.



Bir fotobaşlatıcının (A) rolü, polimerizasyonu başlatacak reaktif parçaları yaygınlaştırmaktır ama bir fotosensitizer (D), dayanıklı reaktif parçacıkların üretimine neden olur.

Moleküller de atomlarda olduğu gibi uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorplayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller bu karasız durumdan enerjilerini yayarak kurtulurlar ve moleküler emisyon gerçekleşir.

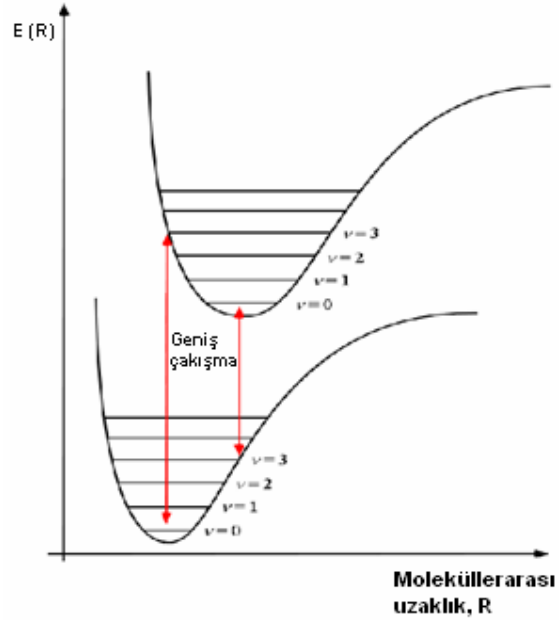
Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili düzeylere uyarılmasında veya uyarılmış halden temel hale dönmesindeki ışınma enerjileri 200-600 kJ/mol'dür. Bundan dolayı, moleküllerin elektronik spektrumları atomlardaki gibi elektromanyetik spektrumun ultraviyole veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir. Moleküllerdeki elektronik enerji düzeyleri gibi titreşim ve dönme enerji düzeyleri de ancak belirli değerlerde olabilir yani; kuantlaşmıştır ve her bir enerji türü değişik kuantum sayıları ile belirlenir. Molekülün toplam enerjisi;

$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (2.13)$$

E_e = Elektronik enerji, E_t = Titreşim Enerjisi, E_d = Dönme Enerjisi

Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorplanması sonucu, molekülün elektronik enerjisi ile beraber dönme ve titreşim enerjileri de değişebilir. Bu nedenle moleküllerin Absorpsiyon spektrumları, atomik absorpsiyon hatları gibi keskin olmayıp, spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme olayı 10^{-10} s, titreşim hareketi ise 10^{-2} s kadar bir sürede gerçekleşir.

Elektronun bir orbitalden diğer bir orbitale geçişi yaklaşık 10^{-15} s kadar sürer. Elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ışık absorpsiyonu ile geçişi sırasında atomlar arası uzaklık değişmez. Bu ilkeye 'Franck-Condon' İlkesi denir (Cowan ve Drisko, 1976).



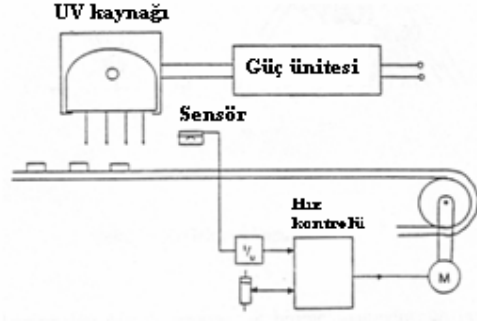
Şekil 2.10 Franck-Condon geçişi.

Şekil 2.10' da gösterilen eğriler Morse eğrileri olarak adlandırılır. Diatomik bir sistemin bağlı enerjisini, atomlar arasındaki uzaklığın bir fonksiyonu olarak gösterir. Eğrinin tüm noktalarında molekülün çekirdeği hareketsizdir. Enerji; potansiyel enerjidir. Çukurdaki yatay çizgiler, titreşim seviyelerini gösterir. Bu çizgiler boyunca çekirdeğin enerjisi $E = E_{kin} + E_{pot}$ 'dir. Uyarılma sonucunda geometri değişmeyeceğinden, ışık absorpsiyonundan sonra da mesafe korunmak zorundadır (Cowan ve Drisko, 1976)

2.3 UV Kürleştirme Donanımı

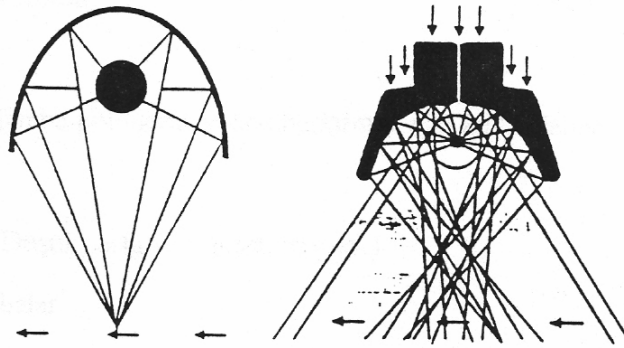
2.3.1 Genel Bilgi

Temel bir UV kürleştirme biriminde, Şekil 2.11'de gösterildiği gibi bir veya daha çok lamba mevcuttur. Kürleştirilecek madde lambaların altından, hareketli bantlar kullanılarak geçirilir. Bantların hızı, kaplamanın ne kadar süre ışığın etkisinde kalacağını belirler. Diğer önemli parametre reflektör sisteminin dizaynıdır. Buna ait çeşitli görüşler bulunmaktadır.



Şekil 2.11 Laboratuvar UV kürleştirme ünitesi

Bunlar; ışığı kaplamanın üzerine odaklayan parabolik reflektör kullanmanın daha iyi olduğunu savunanlar ve oval reflektörleri veya ışınları yaymak için, büyük bir kaplama alanı sağlayan odaklanmamış parabolik reflektörü tercih edenler olarak ayrılırlar.(Şekil 2.12) Anodised alüminyum iyi bir UV ışık reflektörüdür ve yaygın olarak kullanılır. Dikroik reflektörler de kullanılabilir ve IR radyasyonunu geçirmek ve gerekli UV' yi ve görülebilen radyasyonu yansıtmak için dizayn edilmişlerdir. Hangi reflektör sistemi seçilirse seçilsin ısı kontrolü çok önemlidir.



Şekil 2.12 Reflektör dizaynları

Kaplama mekanizmaları birçok endüstriyel birime uygundur ve taşıyıcıların durmasına yol açan enerji kesikliklerinde kapanır. Böylece radyasyondan dolayı oluşan yangınlardan kaplamalar kurtarılabilir. Işınlama odasındaki ısı miktarı vantilatör sistemiyle, lambaların arkasına verilen birim zamanındaki havanın hacmiyle belirlenebilir. Kalın kaplamaların kürleştirilmesinde, polimerleşme ısısının katkısını ve renkli kaplamalarda, pigmentin önemli miktarda radyasyon emebileceği ve ısını azaltabileceği göz önüne alınmalıdır. Lambanın

tipi ve güç oranının da, kürleştirme verimi ve ışınlama bölgesindeki ısının miktarında önemli bir etkisi vardır.

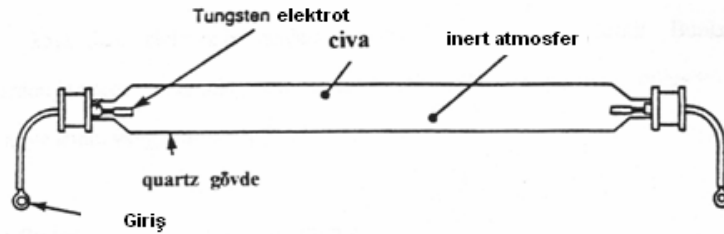
Tüm bu yukarıdaki uyarılar taşıyıcı sistemiyle ilgilidir ama daha birçok alternatif bulunmaktadır. Projeksiyon sistemleri ışık kaynağı ve lensi birlikte kullanırlar, böylece daha geniş alanlar ışınlanabilir ve posterlerin üretilmesinde kullanılabilir.

2.3.2 Lambalar

Bir seri lamba polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Bunlar;

- Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı)
- Elektrotsuz lambalar
- Eksimer lambalar
- Ksenon lambaları (Serbest çalışan ve pulslu)
- Spot kürleştirme lambaları
- Devamlı dalga (c.w.) ve pulslu lazerler
- Işın emisyonu diodlarıdır.

UV kürleştirme uygulamaları için en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu lambanın yaygın olarak kullanılmasının nedeni, başlatıcıları uyarmak için kullanılabilen emisyon spektrumuna sahip olması değil, aynı zamanda lambayı başlatmak ve çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin de kolay ve çok ucuz olmasıdır. Diğer bir çekici yönü de, 2,5 m den uzun lambaların elde edilebilir olmasıdır. Genel olarak 40-200 watt/cm enerji aralığındaki lambalar kullanılır, özel uygulamalar için daha yüksek enerjili lambalar kullanılabilir. Alışıl gelmiş orta basınçlı civa lambası, kapalı silindir biçiminde, her iki ucu tungsten elektrotlarıyla donatılan, civa metali ve buharı içeren ve başlatıcı gaz olarak argon içeren bir sistemdir.



Şekil 2.13 Orta basınçlı civa lambası

Tüpün içindeki basınç 10^2 - 10^4 Torr arasındadır. (760Torr = 1 atm.) Yüksek bir voltaj, elektrotlara karşı uygulandığı zaman, işleyen gaz iyonlaşır.



İyonlaşan elektronun argon katyonu ile yeniden birleşmesi elektronik açıdan uyarılmış bir argon atomunu verirken, bir civa atomunu iyonlaştırır.

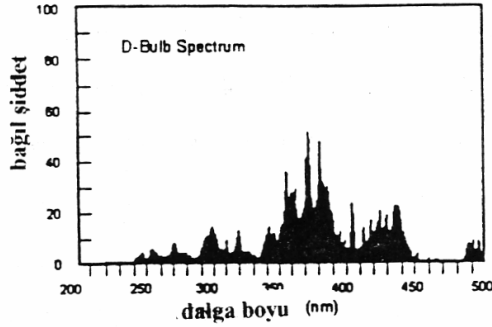


Bir civa katyonunun bir elektronla yeniden kombinasyonu, ışıkla enerjisini kaybeden, elektronik açıdan uyarılmış civa atomunu üretir.

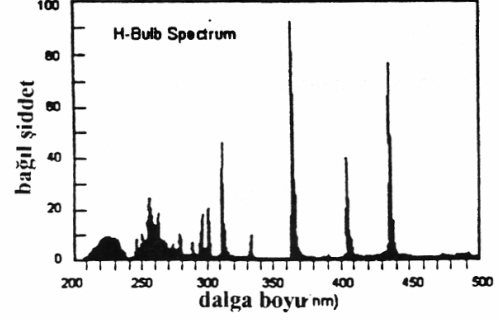
Bu lambalar kullanılırken alınması gereken önlemler :

(1) Lambalar çıplak elle tutulmamalı çünkü bu sonradan, lamba çalışırken karbonlaşan proteinlerin ve başka maddelerin quartz zarfının üzerinde birikmesine yol açar. Bu tortular ışık filtresi gibi davranırlar.

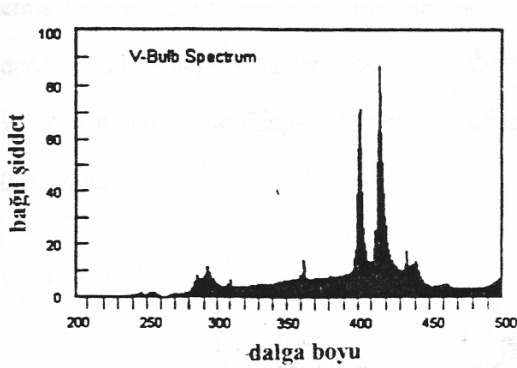
(2) Lambaların kullanımına özen gösterilmeli, çünkü lambaların toksik madde bulundurdukları unutulmamalıdır. Lambanın bileşenleri basınç altındadır, bu yüzden patlama riski vardır. Lambalar civa taşıdıkları için dikkatle kullanılmalıdır.



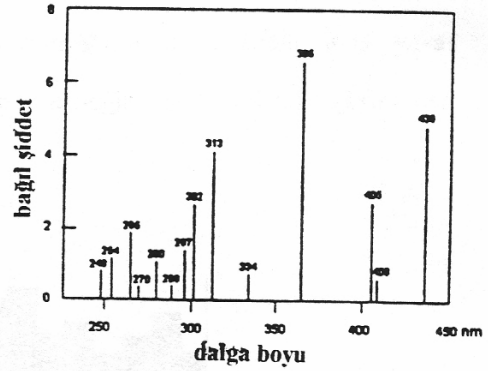
Elektrod lambası



Elektrod lambası



Elektrod lambası



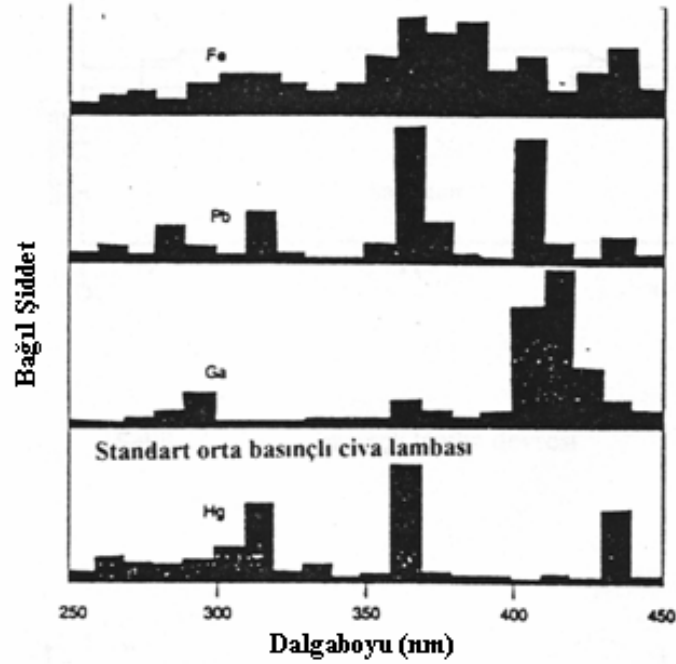
Orta basınçlı civa lambası

Şekil 2.14 UV kürleştirmede kullanılan lambaların spektral çıktıları.

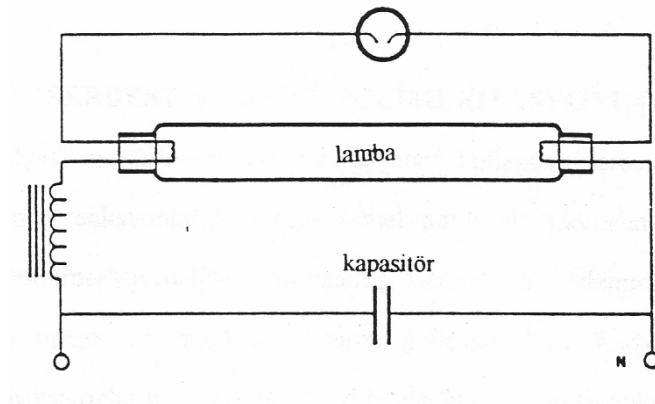
Bu lambaları kullanırken olabilecek problemlerden en önemli ikisi şunlardır: Lambalar sıcakken ateşlenmemeli, işlem boyunca dışarı verilen ısı kontrol edilmelidir.

Yaygın olarak kullanılan madde katımlı lambalar, demir ve galyum lambalarıdır. Bu lambaların bazılarının, madde katılmamış lambalarla spektral çıktısının karşılaştırılması Şekil 2.15' te verilmiştir. Madde katılmamış lambalar çok pigmentli (renk veren) sistemlerin kürleştirilmesinde kullanım alanı bulmuştur. Düşük basınçlı civa lambaları her iki uçta elektrotlara sahip olan kuvarz silindirlere sahiptirler. (Şekil 2.16) Silindir, düşük basınçta (10^{-2} - 10^{-3} Torr) civa argon karışımına sahiptir. Bu lambaların emisyonu 254 nm'dedir, ama eğer yapımında yüksek kaliteli kuvarz kullanılırsa 189 nm ışık üretebilir. Bu lambalar genellikle oldukça düşüktür ve yüzey kaplamaların üretilmesinde yaygın olarak kullanılmazlar ama mikroçiplerin üretildiği resist teknolojilerde kullanılırlar. Eğer tüplerin içi

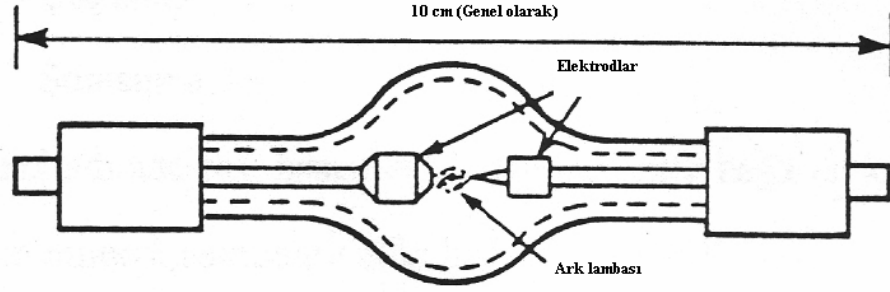
uygun bir fosforla kaplıysa, farklı spektral emisyonlara sahip lambalar elde edilebilir. Örneğin; emisyonu 300 nm ve 350 nm dolaylarında olan lambalar elde edilebilir. Bu lambaların gücü azalır ama yavaş küreleştirmenin istenildiği yerlerde kullanılabilir (örneğin sıvı kristal görüntüleri üretiminde).



Şekil 2.15 Bazı tipik metal halojenür lambalarının standart civa lambasıyla karşılaştırılmış spektral çıktıları.



Şekil 2.16 Düşük basınçlı lamba devresi.



Şekil 2.17 Yoğun ark lambası.

2.4 Serbest Radikal Polimerizasyonu

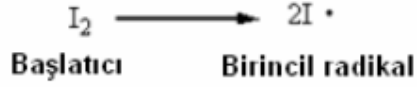
Radyasyon kürleştirilmesinde yaygınca kullanılan serbest radikal reaksiyonları, radikal-katılma reaksiyonlarıdır. Yani temel adım bir radikalın çifte bağa katılımıdır. Bu reaksiyonların başka bir özelliği de, zincir reaksiyonları olmalarıdır yani, bir radikalın çifte bağa katılımı, sırası gelince başka çifte bağla reaksiyona girecek bir radikali meydana getirir. Bu reaksiyonlar için üç ayrı adım vardır:

- a) Başlama
- b) Çoğalma
- c) Sonlanma

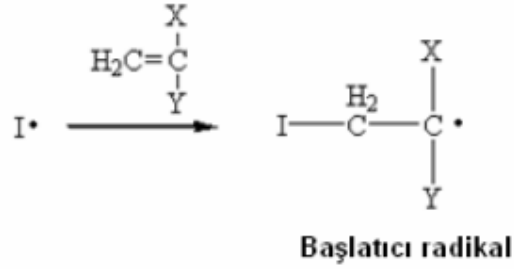
a) Başlama Aşaması

Uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonları, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilirler (O'dian, 1981).

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 (Solomon, 1995).



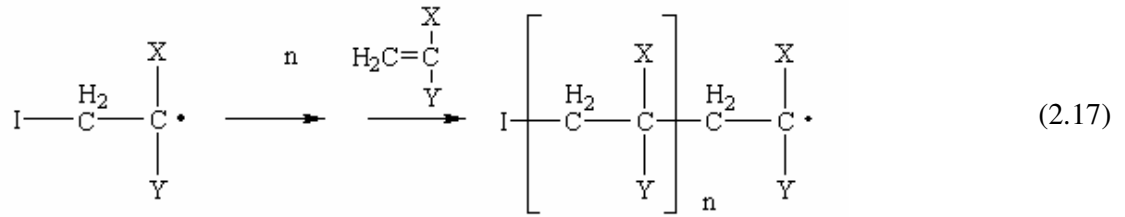
(2.16)



Radikallerin kararlılığı Primer > Sekonder > Tersiyer şeklindedir.

b) Çoğalma Aşaması

Karbon-karbon çifte bağına zincirleme olarak radikal katılmasından oluşur. Bu aşamada, baş-kuyruk yapısının yanısıra, baş-baş ve kuyruk-kuyruk bağlanmaları da oluşabilir.



c) Sonlanma Aşaması

Sonlanma adımında aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirlerine dönüşürler.

Sonlanma reaksiyonları, radikalleri başka radikaller meydana getirmeksizin harcar ve oluşum hızları reaksiyon hızını ve üretilen polimerlerin ortalama moleküler ağırlığını düşürür.

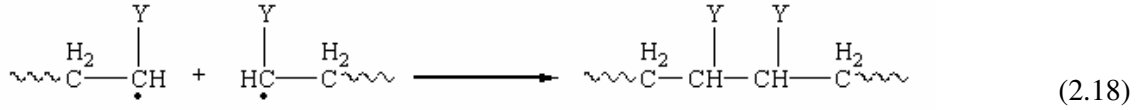
Sonlanma reaksiyonlarının katılımını kolaylaştıran iki önemli faktör ;

- Radikallerin yüksek konsantrasyonu
- Düşük viskoziteye sahip ortamdan yararlanabilen radikallerin yüksek hareketliliği

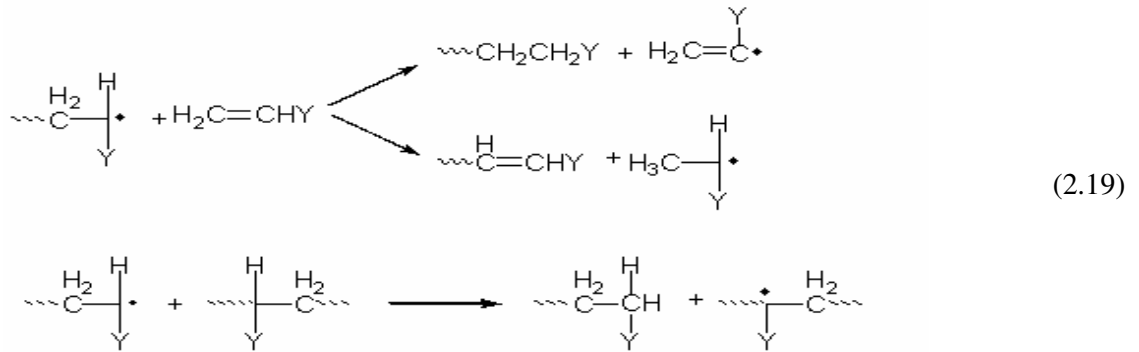
İki tür sonlanma reaksiyonu vardır :

- a) Birleşme ile sonlanma reaksiyonları
- b) Orantısız sonlanma reaksiyonları

Birleşme ile sonlanma reaksiyonu, büyüyen radikallerin kendi kendilerine sonlanmasından oluşur.

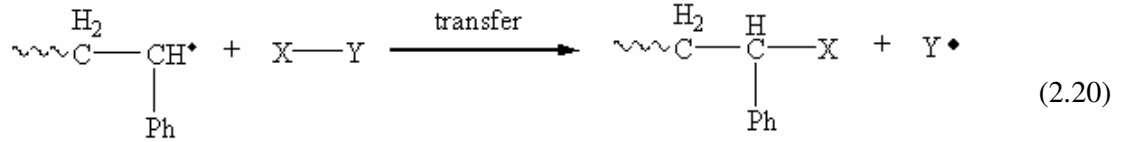


Orantısız sonlanma reaksiyonu ise, doymamış sonlu bir grubun, doymuş sonlu bir grup ile olan reaksiyonunda iki polimer zinciri arasında hidrojen transferi sonucu oluşur. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar.



Zincir polimerizasyonu, başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemi etkiler. Bu reaksiyonlar zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlardan oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücüden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir (Ođian, 1981).

Zincir transferi; büyüyen radikalin, ölü bir polimer zinciri ve yeni bir polimer zincirini başlatacak bir yeteneğe sahip bir radikal oluşturmak üzere, radikal olmayan bir substrat ile gerçekleştirdiği reaksiyondur (X-Y).



(X-Y): Kasıtlı olarak konulmuş bir katkı maddesi (tiyol), başlatıcı, monomer, polimer, çözücü, safsızlık olabilir.

2.5 Bazı Tipik UV ve E.b. Kürleştirme Formülasyonları

İyi kaplama yüzeyi oluşturmak için, en basit UV kürleştirme formülasyonu çeşidi şu bileşenleri taşımalıdır:

- Fotobaşlatıcı 1-15 % w/w
- Reaktif seyreltici ~ 55 % w/w
- Prepolimer (oligomer) ~ 30 % w/w

Bir prepolimer, kürleştirilmiş kaplamadaki uygun fiziksel özellikleri verecek molekülleri ve polimerizasyon prosesinden sorumlu birçok fonksiyonel grupları kapsayan, göreceli olarak yüksek moleküler ağırlıklı maddedir. Prepolimerler genellikle yüksek viskoziteye sahiptirler ve bu yüzden, alışılmış bir kaplama işlemi yoluyla, bir substrata uygulanması zordur. Bu yüzden reaktif seyrelticiler eklenir. Bu bileşikler polimerleştirilebilen grupları kapsar ve formülasyonun viskozitesini düşürmeye yarar, sistemin reaktivitesini ve çapraz bağlanma yoğunluğunu kontrol etmekte kullanılabilir. Eğer boyalı bir kaplama isteniyorsa uygun pigmentler, kürleştirme karışımının içine katılır (genellikle 15-25 % w/w derecesinde) (Davidson, R.S., 1999; Dietliker, K., 1991)

Kürleştirme azot örtüsü altında gerçekleştiriliyorsa, örneğin kaplama temel olarak oksijen bağımsız durumlarda kürleştiriliyorsa, tersiyer aminlerin varlığı gerekli değildir. Renkli kaplamalar uygun pigmentlerin ilavesiyle oluşturulabilir. Birçok pigment kürleştirme sürecini yavaş elektronları toplayarak geciktirir. Bir kaplamayı katyonik işlemle kürleştirmek için, formülasyon, bir katyonik fotobaşlatıcıya sahip olmalıdır.

2.6 Fotokimyasal Reaksiyon Mekanizmaları

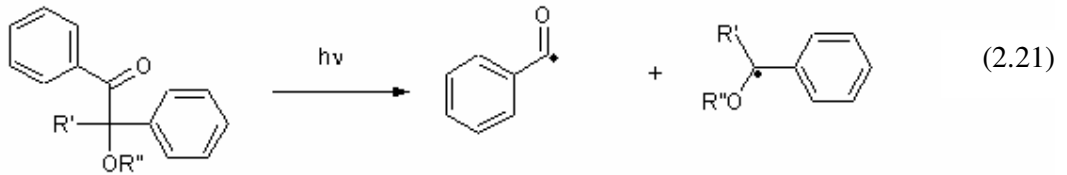
Fotokimyasal bir reaksiyon farklı mekanizmalar üzerinden meydana gelebilir (Dietliker, 1991). Bunlar;

- Unimoleküler reaksiyonlar (Tip I)
- Bimoleküler reaksiyonlar (Tip II)
- Enerji transferi

2.6.1 Unimoleküler Reaksiyonlar

2.6.1.1 Direkt Bölünme

Eğer bir fotobaşlatıcı, uyarılmış halin enerjisinden daha düşük bir bölünme enerjisine sahip bir bağ içeriyorsa, bu bağ reaktif parçacıkları oluşturmak üzere bölünür. Bu olaya direkt bölünme denir ve bu tip fotobaşlatıcılar da I.Tip fotobaşlatıcılar olarak bilinir. Fakat; bağın enerjisi fotobaşlatıcının genellikle maruz kaldığı sıcaklıklarda kolaylıkla parçalanabilecek kadar da düşük olmamalıdır. Bu yüzden de; fotobaşlatıcının iyi bir termal kararlılığa sahip olması gerekir. Bu tip fotobaşlatıcılar hem serbest radikal polimerizasyonunda hem de, kationik polimerizasyonda kullanılabilirler (Dietliker, 1991).



R' = H, Alkil, Sübstitüe alkil

R'' = H, Alkil, Sübstitüe alkil

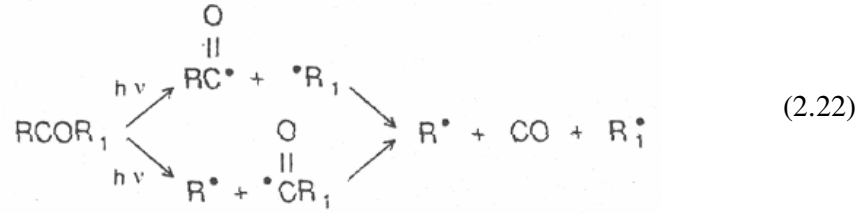
2.6.1.2 Karbonil Grubunun Norrish Reaksiyonları

Karbonil grubu, UV veya vis-ışık kullanılarak serbest radikal mekanizmasıyla küreleştirilebilen kaplamalarda gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonların merkezinde yer alır. Uyarılmış organik karbonil bileşikleri, çok çeşitli fotokimyasal reaksiyonlara uğrayabilirler fakat; unimoleküler fotokimyasal reaksiyonlarda, sadece Norrish I.Tip bölünmesi polimerizasyonu başlatacak radikalleri üretebilir. Norrish Tip II reaksiyonları da radikal

üretir ancak; bu radikaller her zaman polimerizasyonu başlatmazlar, diğer proseslere katılırlar (Dietliker, 1991)

a) Norrish Tip I Reaksiyonu

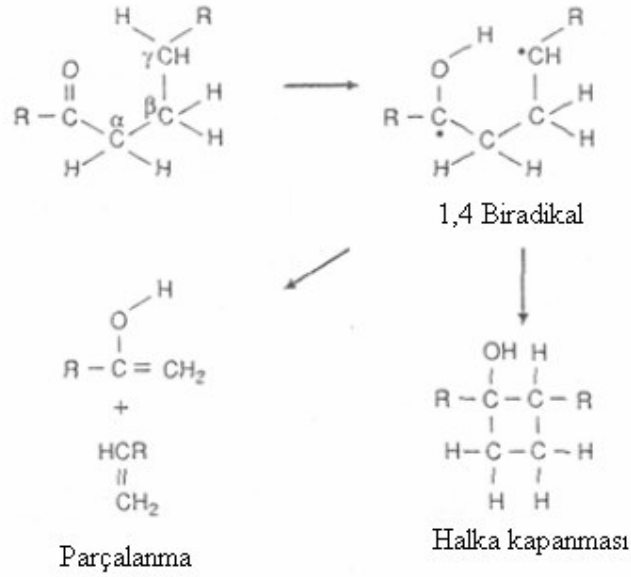
Bu reaksiyonlarda, karbonil grubu ve komşu α - karbonu arasındaki bağın bölünmesi sonucu, homolitik parçalanma meydana gelir (Dietliker, 1991).



b) Norrish Tip II Reaksiyonu

Norrish Tip II reaksiyonları, γ pozisyonundan bir hidrojen atomu abstraksiyonu ile meydana gelir ve bu da ilk olarak, 1,4-biradikal bir molekülün oluşumuyla ya da; yapıya bağlı olarak

Karbonil bileşiğinin yapısı, foton absorpsiyonundan sonra hangi reaksiyon yolunun izleneceğini belirler. Sadece Norrish Tip I bölünmesi sonucu oluşan ürünler başlatma proseslerinde faydalı olduğu için, α -bölünmesi yapan I.Tip fotobaşlatıcıların geliştirilmesi büyük bir amaç haline gelmiştir (Dietliker, 1991).



2.6.2 Bimoleküler Reaksiyonlar :

Bir molekülün uyarılmış hali, bölünme reaksiyonuna uğramaz. Fakat; molekül başka bir molekülle bimoleküler bir reaksiyona girerek başlatıcı parçacıkları üretebilir. Bu başlatıcı sistemler, bimoleküler veya II. Tip başlatıcılar olarak anılırlar. Işığı absorplayan molekül sensitizer ve diğer molekül yardımcı başlatıcı olarak adlandırılır. Böyle bir sistemde, hem sensitizerin hem de yardımcı başlatıcının varlığı başlama işlemi açısından zorunludur (Dietliker, 1991).

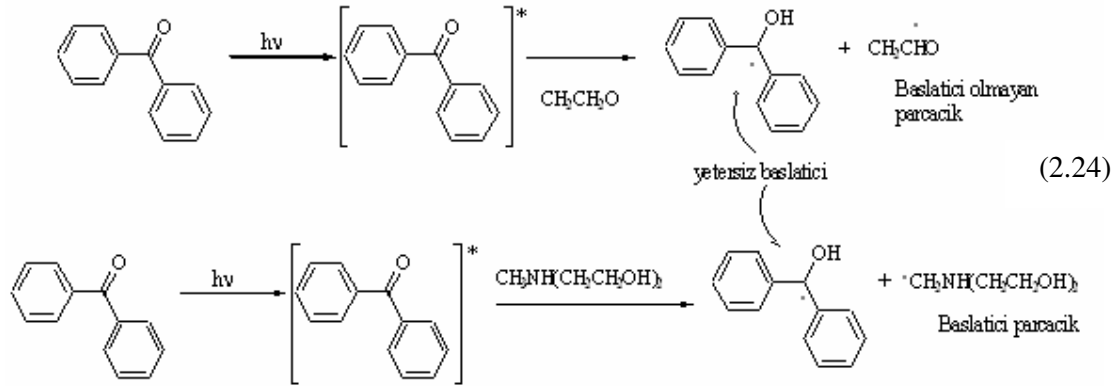
Aynı zamanda, fotobaşlatıcıyı veya başlatıcı sistemini enerji yoluyla veya sensitizer molekülünden elektron transferi yoluyla aktive etmek de mümkündür. Bu durumda, fotobaşlatıcı sensitizer yokluğunda bile polimerizasyonu başlatabilir (Dietliker, 1991).

(i) Hidrojen Abstraksiyonu :

Bütün uyarılmış karbonil bileşikleri unimoleküler bağ bölünmesi reaksiyonuna uğramayabilirler. Örneğin; diarilketonlar homolitik bölünme için uygun α -bağına sahip değildirler. Fakat; diarilketonlar bimoleküler proseslerde polimerizasyonu başlatacak yararlı radikalleri üretecek başka bir yol izlerler (Dietliker, 1991).

Bazı aromatik ketonların serbest radikal oluşturabilmek için, sistemde bulunan ve hidrojen verici olarak adlandırılan başka bir molekülden hidrojen abstraksiyonu yapmaları mümkündür. Çok etkili yardımcı başlatıcılar oldukları için, bu hidrojen verici moleküller

genellikle aminlerdir. Bu özellikle, UV ile kürleştirilen kaplama ve mürekkep formülasyonları için geçerlidir (Dietliker, 1991).



Eşitlik (2.24)' te hidrojen vericiler (alkoller, aminler) ile uyarılmış ketonların (benzofenon) hidrojen abstraksiyon reaksiyonları gösterilmektedir (Davidson, 1999)

Bazı fotobaşlatıcılar, hem I.Tip hem de II.Tip mekanizmasıyla çalışabilir fakat; etkin bir başlatıcı olabilmesi için sadece bir mekanizmanın üstün olarak çalışması gerekir (Dietliker, 1991).

Serbest radikal mekanizması ile kürleştirilen UV sistemlerinde tersiyer aminler iki farklı rol oynarlar. Oksijenin radikal parçacıklarıyla etkileşerek meydana getirdiği peroksi radikallerini söndürürler ya da; α -aminoalkil radikalleri oluşturarak oksijenin kürleşme hızı üzerindeki olumsuz etkisini yok ederler (Dietliker, 1991).

2.7 Fotobaşlatıcı Çeşitleri

UV ve visible ışık ile kürleştirilen sistemler için fotobaşlatıcılar çok önemli bileşenlerdir. Polimerizasyonu başlatıcı radikalleri oluşturma mekanizmalarına göre başlatıcılar genellikle iki kısma ayrılırlar.

2.7.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar

2.7.1.1 Genel Bilgi

I.Tip fotobaşlatıcıların büyük bir kısmını, serbest radikalleri oluşturabilmek için direkt olarak parçalanmayı sağlayacak substitüe grupları içeren aromatik karbonil bileşikleri

oluşturmaktadır. Karbonil gruplarının bir kısmı kromofor grup gibi davranır. I.Tip fotobaşlatıcılar için önemli bir kriter de; uyarılma enerjisinden daha düşük ancak; termal kararlılığı sağlayabilecek kadar yüksek bir dissosiasyon enerjisine sahip bağların varlığıdır (Dietliker, 1991).

I.Tip fotobaşlatıcıların diğer bir önemli karakteristiği, uyarılmış halin ömrünü kısaltan yüksek bölünme hızlarına sahip olmalarıdır. Bu kısa uyarılmış halin yarı ömrü, unimoleküler fotobaşlatıcılar için bir avantajdır. Uyarılmış bir molekülün diğer bir moleküle etkileşimi gerekli olmadığı için, uyarılmış molekül II.Tip başlatıcılarda gerçekleşen bimoleküler reaksiyonlara uğramak zorunda kalmaz. Kısa ömürlü uyarılmış hal sadece, oksijen tarafından quench edilme gibi bimoleküler reaksiyonlara uğrayabilir (Dietliker, 1991).

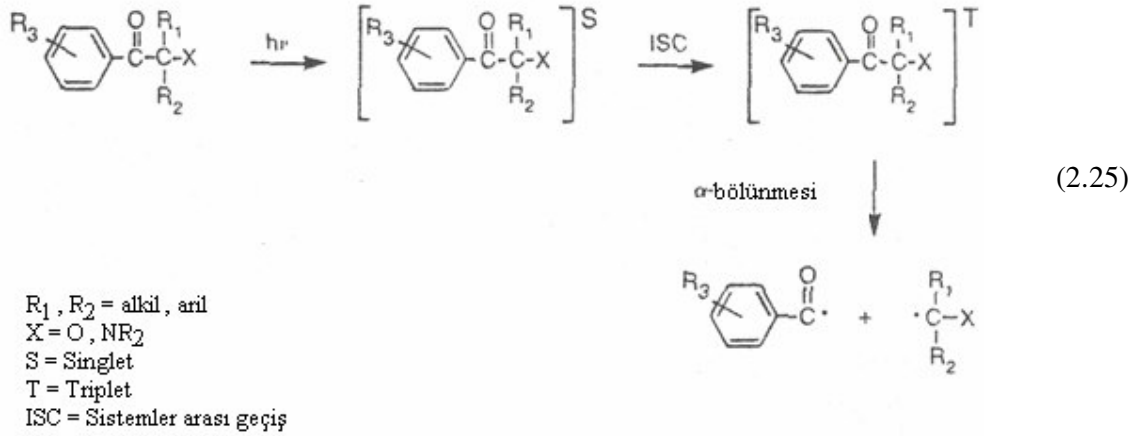
Ayrıca; bimoleküler reaksiyonlar viskozite gibi çevresel parametrelerden unimoleküler reaksiyonlardan daha fazla etkilenirler ve bu da, I.Tip fotobaşlatıcılar için bir avantajdır.

2.7.1.2 Fotoindüklenmiş α -Bölünmesi

Fotobaşlatıcı tarafından ışık absorpsiyonu gerçekleştikten sonra, singlet ve triplet haller arasında geçişler meydana gelir. Aromatik ketonlarda, düşük singlet-triplet enerji farkından dolayı çapraz bağlanma prosesleri daha hızlı ve etkin bir şekilde gerçekleşir. Triplet hal için tipik kuantum verimleri 0.9 -1.0 aralığındadır ve burada floresans gibi diğer deaktive edici prosesler ihmal edilmektedir (Dietliker, 1991).

En düşük enerjili triplet seviyesinde meydana gelen α bölünme reaksiyonlarının hızı, iki faktör tarafından sınırlandırılmıştır;

- a) Uyarılmış halin konfigürasyonu
- b) α pozisyonunda bulunan substitüentler



I.Tip fotobaşlatıcı içeren formülasyonlara başlatıcının faaliyet alanının büyüebilmesi için sensitizerler ilave edilebilir. Sensitizerler, ışığı absorplayan ve akabinde enerjisini fotobaşlatıcıya aktaran bileşenlerdir. Bu durumda, sensitizer temel haline geri dönerken, fotobaşlatıcı uyarılmış hale geçer. Bu olaylar, fotobaşlatıcı direkt olarak radyasyonu absorpladığı zaman da meydana gelir ancak, burada sensitizerin rolü; uyarılma proseslerinin mümkün olmadığı şartlarda da fotobaşlatıcının uyarılmış hale gelebilmesini sağlamaktır (Dietliker, 1991).

Bir fotopolimerizasyon sisteminde sensitizerin faydalı olabilmesi için aşağıdaki; şartları sağlaması gereklidir(Dietliker, 1991).

- Fotobaşlatıcının yetersiz absorpsiyon yaptığı aralıklarda absorpsiyon aralığını genişletebilmeli,
- Sensitizerin uyarılmış halinin enerjisi fotobaşlatıcınıninkinden yüksek olmalıdır.

2.7.1.3 I.Tip Fotobaşlatıcı Çeşitleri

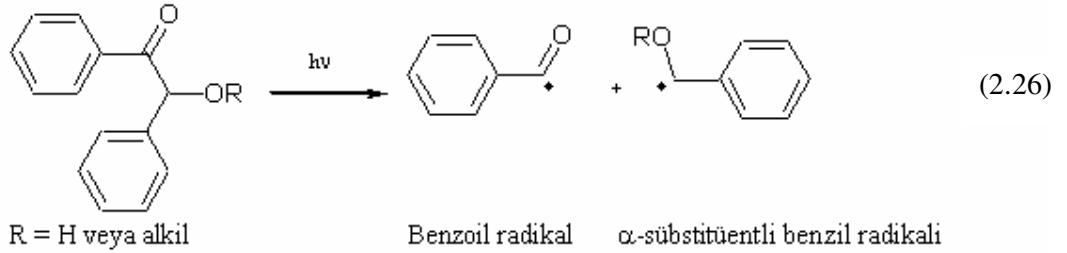
Yüksek başlatma etkinlikleri ve termal kararlılıklarının çok iyi olması sebebiyle alkil aril ketonlar unimoleküler fotobaşlatıcıların en önemlilerindedir. Son zamanlarda bu tip fotobaşlatıcıların türevleri şeffaf kaplamalar, yazıcı mürekkepleri gibi pek çok sistemde uygulama alanı bulmaktadır.

a) Benzoin ve Türevleri

Benzoin ve türevleri vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonunda çok uzun zamandır kullanılan fotobaşlatıcılardandır (Dietliker, 1991). Benzoin ve eterleri, pek çok formülasyonda rahatlıkla çözünebilen renksiz maddelerdir. Spektrumları, 300 ve 400 nm arasında UV absorpsiyonu yapan unsubstitüe benzoil kromoforlarının spektrumuna benzemektedir. Bu yüzden, bu maddelerin bu aralıkta güçlü absorpsiyon yapamayan formülasyonlar için kullanımı uygun olur (Dietliker, 1991). Triplet halleri kısa ömürlüdür böylece, çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Davidson, 1999; Fouassier, 1995).

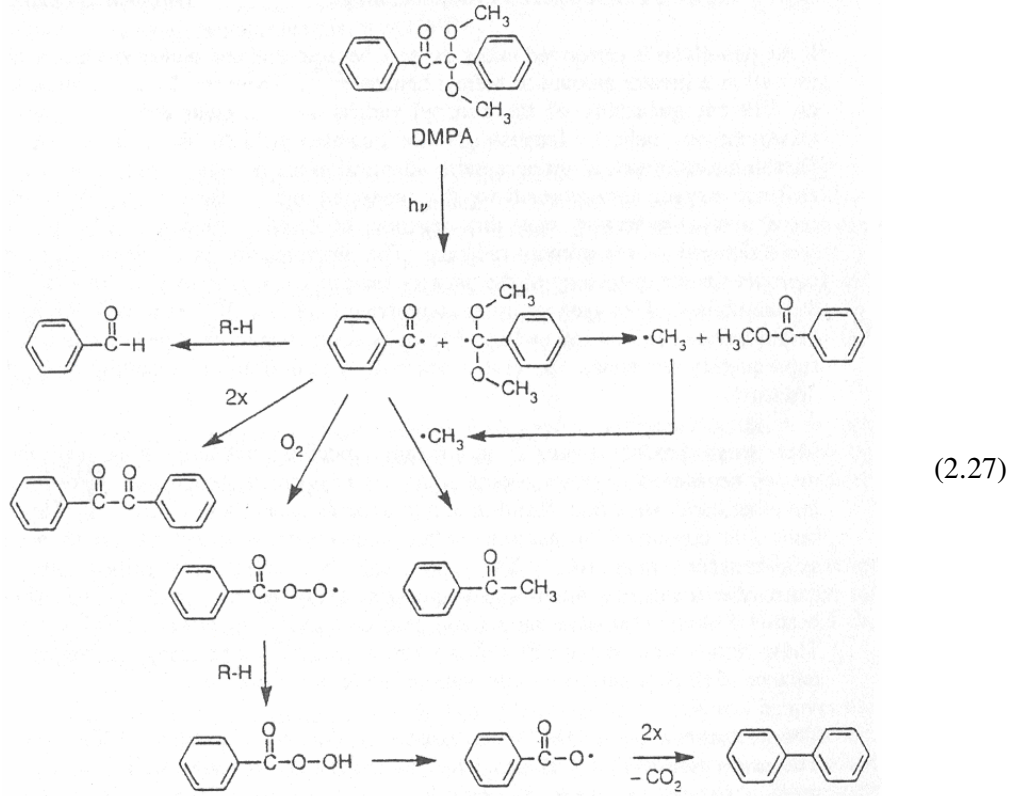
Fotoindüklenmiş α -bölünmesi reaksiyonu, stireni de içeren triplet çözücülerden çok az etkilenir veya hiç etkilenmez. Triplet halin kısa olması bunda en büyük etkidir. Bu nedenle benzoin fotobaşlatıcıları, stiren monomeri de dahil olmak üzere endüstriyel uygulamalarda kolaylıkla kullanılmaktadır (Yağcı, 1998).

Vinil monomerlerinin yokluğundaki aydınlatmadan meydana gelen ürünler olan benzaldehid ve benzil, hidrojen abstraksiyonu ve benzil radikallerinin dimerizasyonu sonucu oluşurlar.



b) Benzilketaller

Sanayide en çok kullanılan I.tip başlatıcılardandır. Benzilketaller çok yönlü kullanım alanı bulan fotobaşlatıcılardandır ve bu sınıfın en bilinen üyesi, 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenondur (DMPA). Hızlı fotokimyasal reaksiyon vermeleri, radikallerinin etkin başlatma yükü üstlenmesi ve yüksek verimle kolay sentezlenebilir olmaları bu başlatıcının en önemli özelliklerindedir (Yağcı, 1998).



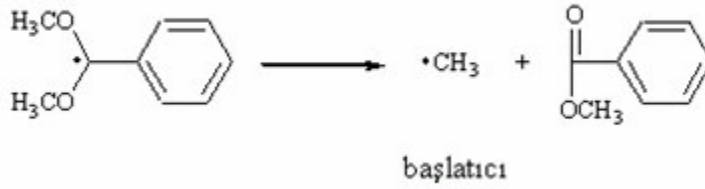
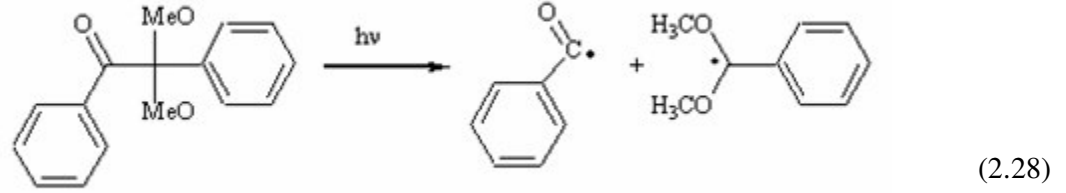
Bu bileşiğin çok etkin olarak kullanılması aşağıdaki sebeplerden kaynaklanmaktadır (Dietliker, 1991) :

1. Formülasyonlara uzun ömür sağlayan yüksek termal dayanıklılığa sahiptir.
2. Çok hızlı bölünme reaksiyonu verebilir ve fotokimyasal reaksiyon söndürücü proseslerden etkilenmez.
3. Fotoindüklenmiş bölünme sonucu meydana gelen radikaller çok yüksek başlatma etkinliğine sahiptir.

Benzilketaller ve DMPA özellikle ahşap kaplamalar için kullanılan poliester reçinelerinde kullanılırlar. Ayrıca, benzilketaller silikon bazlı formülasyonların ve pigmentli formülasyonların kürleştirme sistemlerinde de kullanılmaktadır. Diğer yandan, tiyokzanton ile birlikte emülsiyon tipi su bazlı baskı mürekkeplerinin yapımında da kullanılırlar (Dietliker, 1991).

Benzoin eterler gibi benzil ketaller de α -bölünmesi sonucunda bir benzoil radikali ve bir de dialkoksi radikali oluştururlar. Benzoil radikali vinil monomerlerin olefinik bağlarıyla hızlı

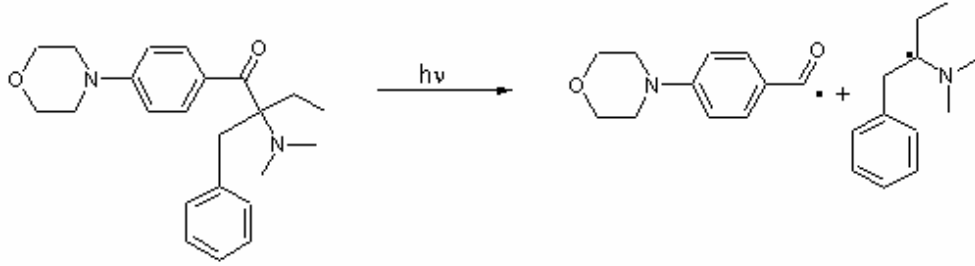
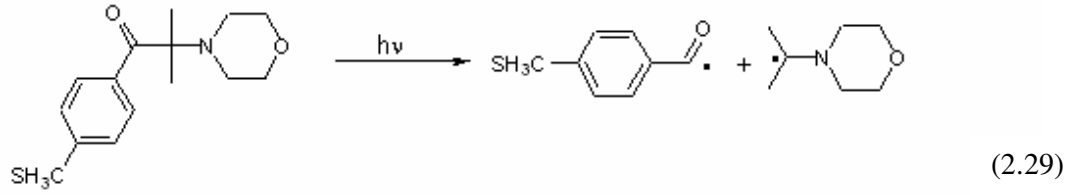
reaksiyon verirken, dialkoksi radikalinin reaktivitesi düşüktür. Aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi dimetoksi benzil radikali parçalanma reaksiyonu vererek yine başlatıcı özelliğe sahip olan metil radikalini oluşturur (Mishra, ve Yağcı, 1998).



c) α - Amino asetofenon türevleri

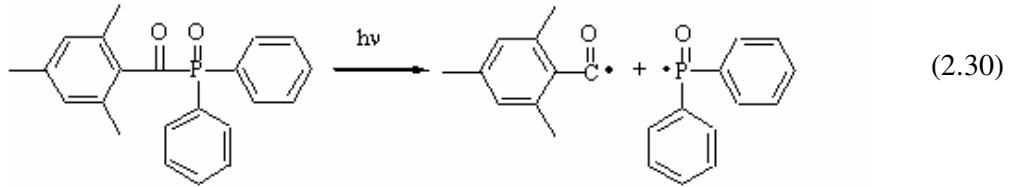
α -Bölünmesine uğrayarak tersiyer amino alkil radikalleri veren en yeni fotobaşlatıcılardandır. En etkin olanları, benzoil kısmına kuvvetli elektron verici sübstitüentlerin yani, alkil veya dialkil amino gruplarının takıldığı türevleridir (Dietliker, 1991; Arsu ve Davidson, 1995; Jockush ve Turro, 1998; Aydın ve Arsu).

Bu başlatıcılar diğer aromatik ketonlara göre daha iyi absorpsiyon karakteristiğine sahiptir ve yüksek dalga boylarında kolayca kullanılabilirler.

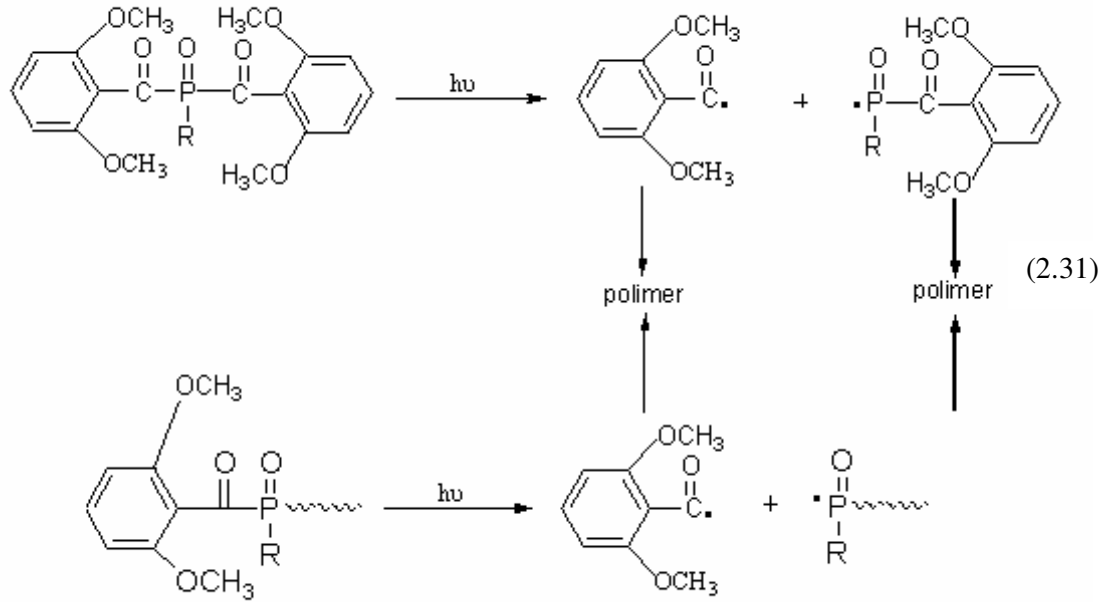


d) Açılfosfin oksitler

Açılfosfin oksitler, α -bölünmesine uğrayan yeni bir fotobaşlatıcı sınıfıdır ve ticari olarak 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfin oksit olarak ulaşılabilirler (Dietliker, 1991).



Bu sınıfın en bilinen başlatıcıları açılfosfin asitlerinin dialkil esterleridir ve bunlar dietoksiasetofenonlardan (DEAP) elde edilirler. Bu fosfonatlar, oldukça reaktif başlatıcılardır. Bu grubun geliştirilen diğer bir üyesi de bifaçılfosfin oksitlerdir. Bifaçılfosfin oksitin fotodekompozisyonu sonucu oluşan benzoil ve fosfonil radikallerinden, fosfonil radikalinin benzoil radikalinden en az 3 kat daha reaktif olduğu saptanmıştır (Davidson, 1999; Jockush ve Turro, 1998).



2.7.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

2.7.2.1 Genel Bilgi

II. Tip fotobaşlatıcılar için iki farklı reaksiyon yolu mümkündür :

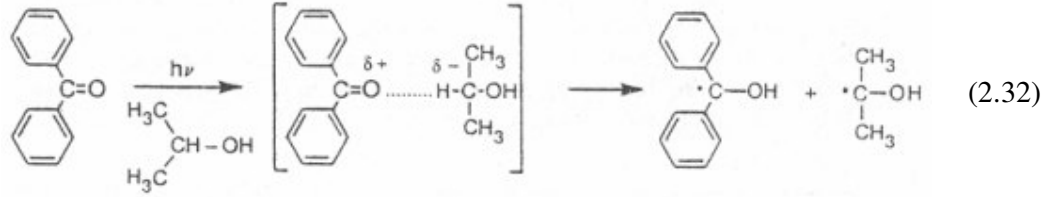
- Uyarılmış başlatıcı tarafından bir Hidrojen abstraksiyonu
- Parçalanmanın ardından fotoindüklenmiş elektron transferi.

Bimoleküler Hidrojen abstraksiyonu diaril ketonların tipik bir reaksiyonudur ve fotobaşlatıcının kimyasal tipi ile sınırlıdır. Fotoindüklenmiş elektron transferi belirli bileşenlerle sınırlı olmadığı için, daha genel bir prosestir ve bu yüzden başlatma reaksiyonlarında daha önemlidir. Genel olarak aromatik ketonlar ve boyar maddeler bu mekanizmaya göre çalışırlar (Dietliker, 1991)

Triplet uyarılmış diaril ketonlar α -bölünme reaksiyonlarına uğramazlar fakat; uygun bir Hidrojen vericisinden Hidrojen atomu abstraksiyonu yaparlar. Hidrojen atomu abstraksiyonu için önemli olan üç faktör vardır (Dietliker, 1991) :

1. Ketonun triplet hal konfigürasyonu
2. Ketonun triplet hal enerjisi
3. Kırılacak olan C-H bağının gücü

Tipik bir hidrojen abstraksiyonu prosesi, uyarılmış ketonun alkoller gibi bir Hidrojen vericisi ile reaksiyonuna dayanır. Keton uyarılmış hale geçtiğinde bir elektron non-bonding orbitalden anti-bonding orbitale geçer ve bu durumda oksijen kısmi pozitif yükü yüklenir. Kısmi pozitif yüklü oksijen alkolden bir Hidrojen abstraksiyonu yapar ve böylece, iki radikal meydana gelir (Dietliker, 1991)

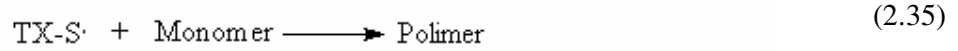
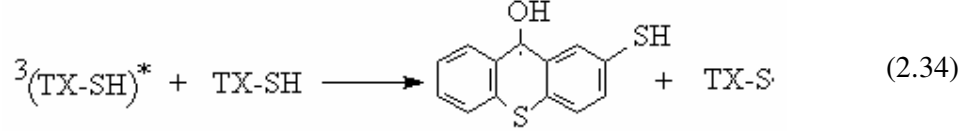
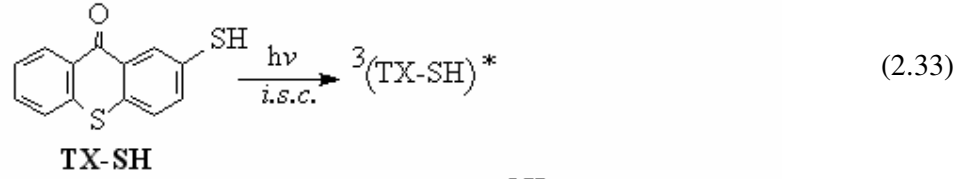


2.7.2.2 Tek Bileşenli II.Tip Fotobaşlatıcılar

Son yıllarda, yeni bir tip olan tek bileşenli tiyokzanton türevleri sentezlenmiş ve olefenik bileşiklerin radikal polimerizasyonunda kullanılmıştır. Bu bileşiklerin başlatma yetenekleri ışık absorplayan ve hidrojen veren kısımları tek molekül üzerinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Serbest radikal oluşma mekanizmasına göre bu bileşikler tek bileşenli II.tip fotobaşlatıcılar olarak adlandırılmıştır. Bu başlatıcılarda tiyokzanton yapısının seçilmesi iki nedenden dolayıdır. İlk olarak fotobaşlatıcının absorpsiyon özelliğinin 380-420 nm aralığında olması ve bu nedenle katkı maddelerinin absorpsiyonu ile çakışmaması, ikinci neden ise, sentezinin çok kolay gerçekleştirilebilir olmasıdır (Arsu vd, 2006).

a) 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

TX-SH, tiyokzanton türevlerine benzer olarak maksimum 383 nm'de ($\epsilon = 3857 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) absorpsiyon karakteristiğine sahiptir. Bu yüksek molar absorptivite, fotobaşlatıcı olarak TX-SH'ı çekici hale getirir. TX-SH, vinil monomerlerin polimerizasyonu için hava varlığında ve yokluğunda fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır (Arsu vd, 2006).



Yukarıdaki şekilde verilen mekanizma triplet temel haldeki TX-SH'nin tiyol kısmı ile TX-SH'nin intermoleküler reaksiyonuna dayanmaktadır. TX-SH, monomer beraberinde aydınlatıldığında hem fotosensitizer hem de hidrojen verici görevi görür. Sonuç olarak tiyol radikalleri polimerizasyonu başlatır (Arsu vd, 2006).

Benzen halkasına bağlı olan tiyol grubundan molekül içi hidrojen abstraksiyonu gerçekleşemez. TX-SH'nin düşük konsantrasyonda gerçekleştirilen flaş fotoliz çalışmaları (355 nm uyarılma) 20 μs ile birinci derece kinetik değerlerine göre geçiş t absorpsiyon spektrumu gözlenir ve TX-SH'nin geçiş absorpsiyonu ve ömrü tiyokzantonun triplet-triplet absorpsiyonuna benzemektedir (Şekil 2.18). Sonuç olarak TX-SH'nin geçiş absorpsiyonu triplet-triplet absorpsiyonu ile benzerdir. Eğer molekül içi hidrojen abstraksiyonu baskın olsaydı geçiş bozunma kinetiği daha hızlı olurdu. Uyarılmış olan karbonil grubuyla aromatik halkaya bağlı sülfür grupları yapının gerginliğinden dolayı etkileşime giremezler (Arsu vd, 2006).

Kromoforik ve hidrojen verici gruplara sahip olan Michler ketonu da aynı sınırlamalara sahiptir. Tiyokzanton bağlı polimerlerin fosforesans spektrumları başlatma mekanizmaları için iyi bir kaynak olmaktadır. 2-metiltetrahidrofuran'ın içerisinde hazırlanmış 77⁰ K sıcaklıkta TX-SH'nin fosforesans spektrumu PMMA tarafından başlatılan fotopolimerizasyona benzemektedir. Emisyon sinyalinin uyarılma spektrumu içerisindeki TX-SH'nin absorpsiyon spektrumu ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. 77⁰ K'deki fosforesans ömürleri 147 ms ve 145 ms 'dir. Bu sonuçlardan dolayı tiyokzanton gruplarının polimerlere takıldığı gözlenmektedir. Bu yeni kokusuz etkin fotobaşlatıcı bir hidrojen vericiye ihtiyaç duymaksızın akrilatın ve stiren monomerlerinin polimerizasyonu hava

varlığında ve yokluğunda başlatabilmektedir. Buna ek olarak TX-SH yakın UV bölgede mükemmel optik absorpsiyon özelliklerine sahiptir (Arsu vd, 2006).

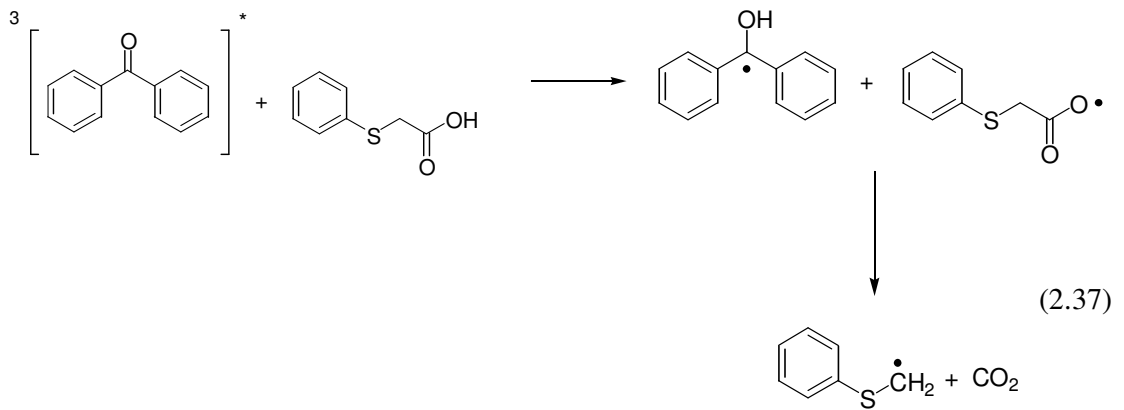
b) Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

Başka bir tek bileşenli fotobaşlatıcı sistemi tiyokzanton asetik asit türevleridir. Bu fotobaşlatıcılarda ışık absorplama, elektron ve hidrojen veren kısımlar aynı molekülde bulunur (Arsu vd, 2006).



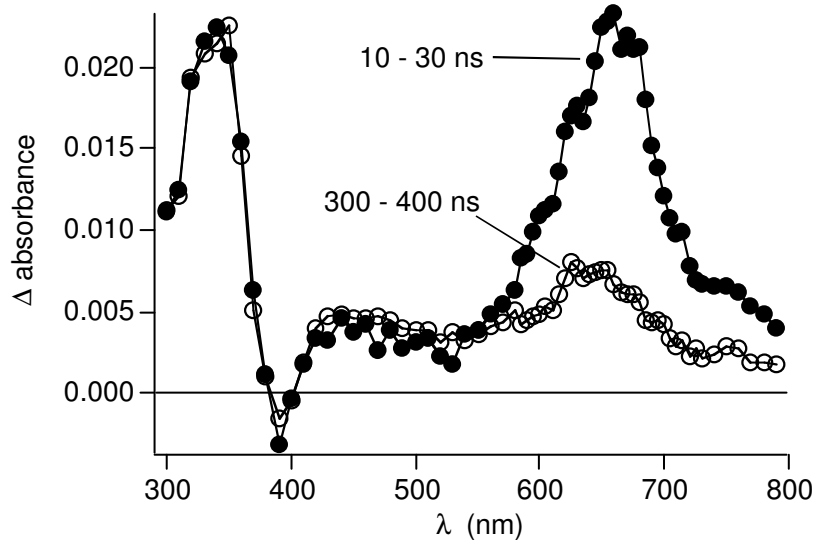
X= O,S

Daha önce yapılan çalışmalarda çift bileşenli sistemlerde (başlatıcı + yardımcı başlatıcı) karbonil grubu içeren bir aromatik bileşiğin uyarılması ile dekarboksilasyon üzerinde giden bir fotobaşlatıcı sistemi incelenmiştir. Davidson ve grubunun çalışmalarına göre; uyarılmış aromatik karbonil bileşenleri benzofenon gibi kükürt veya oksijen içeren karboksilik asitlerle karboksilat radikali vererek elektron transferi yaparlar. Daha sonra bu radikalın dekarboksilasyonu bir alkil radikali üretir (Arsu vd, 2006).



Diğer bir tiyokzanton türevi olan tiyokzanton tiyoasetik asit yakın UV bölgede mükemmel bir optik absorpsiyona sahiptir. Kükürt içeren karboksilik asitlerin dekarboksilasyon

reaksiyonu foto-uyarılmış aromatik karbonil bileşeni üzerinden yürür. Tiyokzanton tiyoasetik asidin fotolizi sonucu karbondioksit çıkışı meydana gelir ve fotopolimerizasyonu başlatacak aktif parçacık oluşturur. Mekanizmayı açıklamak için, sabit şartlarda ve zamana bağlı floresans ve lazer flaş fotoliz çalışmaları gerçekleştirildi. 2-metil tetrahidrofuranın 23⁰ C deki floresans emisyonundaki kuantum verimi 0,06 olarak bulunmuştur. Fonksiyonel grup içermeyen tiyokzanton bileşiği ile benzer kuantum verimine sahip olduğu görülmüştür. TX-S-CH₂-COOH ' ın kararlı hal ve zamana bağlı uyarılma ve emisyonu aynı çözücüde ve 77⁰ K de ölçülmüştür. 430 nm'de floresans ve 508nm' de fosforesans emisyon bantları bulunmuştur. Fosforesans ölçümleri TX-S-CH₂-COOH fotobaşlatıcısının karakteri hakkında bize faydalı bilgiler vermektedir. Ayrıca, fosforesans ömürleri kıyaslandığında n-π* tripletleri , π-π* tripletlerine (birkaç ms.) göre daha kısa ömürlüdür (100ms.'den daha fazla.) (Arsu vd, 2006).



Şekil 2.18 TX-S-CH₂-COOH ' ın triplet halinin lazer flaş fotoliz ile incelenmesi.

TX-S-CH₂-COOH ' ın triplet hali lazer flaş fotoliz ile incelenmiştir. Şekil 2.18' de görüldüğü gibi, TX-S-CH₂-COOH içeren asetonitril çözeltisindeki geçici absorpsiyon spektrumu 355 nm dalga boyuna sahip lazer ışınması ile aydınlatıldığında 10–30 ns ve 300 - 400 ns' lerde absorplama gözlenmektedir. Spektrumda 660 nm ve 340 nm de iki pik görülmektedir. 660 nm'deki pik, TX ve TX-SH spektrumlarındaki triplet triplet piklerine benzerliklerinden dolayı TX-S-CH₂-COOH ' ın triplet-triplet absorpsiyonu olarak adlandırılabilir. 660 nm deki triplet-triplet absorpsiyonunun birinci derece kinetik cinsinden ömrü 65 ns'dir. Tersine,

340nm'deki kinetik bozunması oldukça yavaştır (12 μ s). Öte yandan, 340 ve 660 nm'deki geçici absorpsiyon değerlerinin oksijen tarafından söndürülme oranları difüzyon limitine çok yakındır. (5×10^9) (Arsu vd, 2006).

Normalde TX türevlerinin, örneğin TX veya TX-SH gibi triplet geçişleri 10 μ s'den uzundur (21 μ s). Ama tersine hızlı molekül içi söndürme işleminin hızlı olmasından dolayı TX-S-CH₂-COOH 'ın triplet ömrü sadece 65 ns'dir. Hızlı molekül içi söndürme işleminin parçalanma reaksiyonu sonucunda karbon merkezli radikallerin oluşumuna yol açtığı saptanmıştır. Deneysel olarak triplet söndürme etkisinin moleküller arası veya molekül içi olup olmadığını gözlemleyebilmek için $2,5 \times 10^{-5}$ M ve 5×10^{-5} M olan iki farklı konsantrasyonda lazer flaş fotoliz denemeleri gerçekleştirilmiştir. Her iki konsantrasyonunda da, benzer triplet ömürler bulunmuştur, düşük başlatıcı konsantrasyonlarında intermoleküler reaksiyon oluşumun gerçekleşmediği ve bunun nedenin temel haldeki TX-S-CH₂-COOH'ın triplet TX-S-CH₂-COOH'ı söndürmesinden bulunmuştur (Arsu vd, 2006).

Sonuç olarak, tek bileşenli tiyokzanton bazlı fotobaşlatıcılar çok etkindirler ve bunlar bir hidrojen vericiye ihtiyaç duymazlar ve havanın varlığı ya da yokluğu durumunda da akrilat ve stiren monomerlerinin polimerizasyonunu başlatırlar. İlave olarak, tiyokzantonun yapısından dolayı yakın UV bölgede mükemmel bir optik absorpsiyona sahiptirler (Arsu vd, 2006).

2.8 Fotobaşlatıcı Seçimi

Yeni formülasyonlar geliştirmede fotobaşlatıcı seçimi çok büyük öneme sahiptir. Fotokürleştirilebilen sistemlerde kullanılan fotobaşlatıcılar için önemli olan üç faktör vardır (Fouassier, 1995) :

- Kürleşme hızı
- Sarılaşma
- Maliyet

Kürleştirme etkinliği kesinlikle en önemli özelliktir ancak; aşağıda sayılan diğer özellikler de fotobaşlatıcı seçiminde çok önemli unsurlardır :

- a-) Kür sisteminde iyi absorpsiyon karakterine sahip olmalı; 300-400 nm aralığında olması tercih edilir,
- b-) Vinil monomerlerin olefinik çifte bağlarına katılabilecek serbest radikallerin etkin üretimi,
- c-) Pre-polimer/ Polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalı,
- d-) Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması ve ideal olarak kuantum veriminin 1 olması arzu edilir,
- e-) Fotobaşlatıcı termal dayanıklılık dahil olmak üzere uzun süre saklanabilmeli, yüksek sıcaklıkta bile sistemin viskozitesini olumsuz yönde etkilememeli,
- f-) Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalı,
- g-) Film üzerinde sarılaşmaya ve istenmeyen kokulara yol açmamalı ,
- h-) Fotoreaksiyon ürünleri oluşan filmi bozucu nitelikte olmamalı ,
- i-) Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolayca erimesi kullanım açısından tercih edilir.

2.9 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Fotobaşlatıcı konsantrasyondaki artışın kür hızındaki bir artışa neden olacağı umulur. Bu konuda yapılan çeşitli araştırmalarda kür hızı ve polimerizasyon derecesi ilk önce artan fotobaşlatıcı konsantrasyonu ile artar, maksimum ve optimum konsantrasyona ulaştıktan sonra bu etki azalır.

Bu etki geniş anlamda fotobaşlatıcının ve UV ile kürleşen karışımın absorpsiyon karakterine ve gelen ışık yoğunluğuna bağlıdır. Kür hızında gözlenen önemli değişiklikler özellikle çok kalın ve çok ince filmler üzerinde gerçekleşir.

Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında UV ışığın absorplanması ile film yüzeyine yakın bölgelerde daha yoğun serbest radikal üretimi gerçekleşir. Böylece yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve bundan dolayı oluşan serbest radikaller ışığı tutarlar ve film içine geçmesini önlerler. Polimerizasyon hızı da buna bağlı olarak azalır. Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu bir çok faktöre bağlıdır. Bunlar arasında lambanın tipi, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, oksijenin ortamda bulunması veya bulunmaması, kürleştirilen tabakanın kalınlığı, çaprazlama yoğunluğu ve formülasyon tipi yer almaktadır. Fotobaşlatıcılar ışıkla sertleştirilen formüllerde kullanılan bileşenlerin en pahalı olanlarındandır. Fiyatları monomer ve oligomerlerin 10 kat veya daha fazlasıdır. Bu yüzden optimum konsantrasyonun sağlanması önemlidir (Dietliker, 1991; Holman, 1984).

2.10 Oksijenin Geciktirici Etkisi

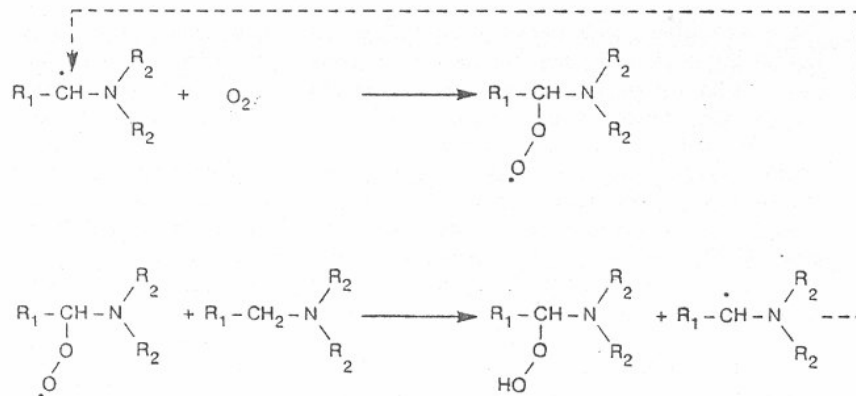
Işıkla başlatılan polimerizasyon uygulamalarının birçoğu hava ortamında yürütülür. Oksijenin geciktirici etkisi, başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve düşük polimerizasyon derecesi ve buna bağlı olarak kısmen kürleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanır. Oksijen etkisi özellikle ince filmlerde çok belirgindir. Havada veya formülasyonda çözünmüş olarak bulunan oksijen, fotopolimerizasyon işlemini aşağıdaki şekilde etkileyebilir ;

a) Fotobaşlatıcının triplet halini söndürür (quench eder). Bu yüzden primer radikallerin oluşumunu engeller.

b) Karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

Bir çok ticari I.Tip Fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet hallerine sahiptir, bu yüzden bimoleküler triplet yok olmasında, bir anlamda kaçınılabilir. Ancak; bir çok I.Tip Fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür. ($>10^9 \text{ s}^{-1}$ büyüklüğündedir.) Böylece moleküler oksijen tarafından triplet yok olması kaçınılabilir. Oksijen konsantrasyonu normal olarak pratikte $[\text{O}_2] \leq 2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ bulunmaktadır (Davidson, 1999).

II.Tip fotobaşlatıcılar için oksijenin geciktirici etkisi çok önemlidir. I.Tip Fotobaşlatıcılar için bile oksijenin triplet halleri yok etmesi değil, reaktif radikalleri bitirmesidir (Dietliker, 1991). Oksijenin bu radikalleri söndürücü ve polimerizasyonu geciktirici etkisini yok etmek için ortama tiol, amin gibi, oksijenin bu olumsuz etkisini yok edecek maddeler ilave edilebilir. Ortama tersiyer bir amin ilave edildiğinde, α -aminoalkil radikalleri oluşur ve bunlar oksijenin etkisini yok ederler.



Şekil 2.19 Oksijenin amin tarafından söndürülmesi.

2.11 Pigment Etkisi

Pigmentler, formülasyonun kürleşme davranışını çok kuvvetli bir şekilde etkilerler ve bu da, onların ışık ile etkileşiminden kaynaklanır. Pigmentler, özellikle kısa dalga boylu UV ışığını absorplamada fotobaşlatıcılar ile yarışır. Pigmentli sistemlerde kürleşme hızı da, pigment konsantrasyonundan, fotobaşlatıcı konsantrasyonundan ve film kalınlığından etkilenir. Bu sistemlerde sıkça karşılaşılan diğer bir problem de; film yüzeyinde hızlı kürleşmeye bağlı olarak ortaya çıkan kırışıklıklardır.

Formülasyonun daha iyi geçirgen olduğu dalga boylarında absorpsiyon yapabildikleri için, 380 nm'den daha uzun dalga boylarında absorpsiyon yapan fotobaşlatıcılar, pigmentli sistemler için daha uygundur (Dietliker, 1999)

2.12 Işık Stabilizörleri

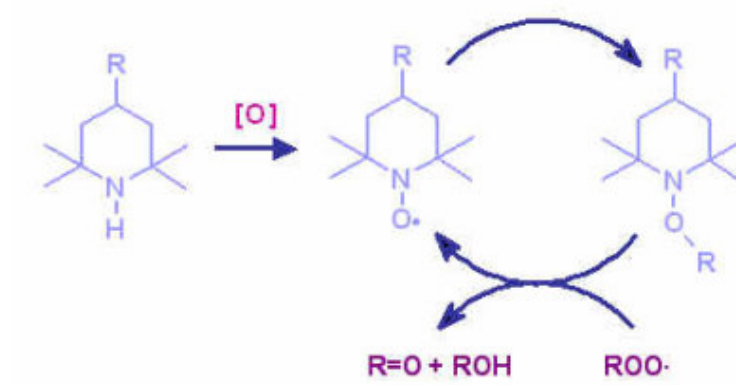
Harici uygulamalar için kullanılan UV ile kürleştirme sistemleri bileşenleri güneşten gelen UV ışığının zararlı etkisinden korumak için genellikle ışık stabilizörlerinin kullanımını gerektirir. Bu bileşenler polimerik sistemlerde fiziksel bütünlüğü ve orijinal görünümü korumaya yardımcı olurlar. Işık stabilizörleri için aşağıdaki özellikler aranır;

- UV ışığını çok iyi absorbe etmeli,
- Foto kararlılıkları ve çözünürlükleri yüksek olmalı,
- Çözünürlükleri yüksek olmalı,
- Uçuculukları ve renk vericilikleri düşük olmalıdır.

Işık stabilizörleri, UV absorplayıcılar ve engellenmiş aminli ışık stabilizörleri (HALS) olmak üzere ikiye ayrılırlar.

a)Engellenmiş Aminli Işık Stabilizörleri

Bu bileşenler ışığı absorplamazlar fakat; pek çok farklı mekanizmayla fotooksidasyonda ortaya çıkan radikalleri yok ederler. Polimerin bozunmasını önleyerek dayanıklılığını arttırlar. Stabilizasyon sırasında tükenmeyip rejenere oldukları için çok etkili ve uzun ömürlüdürler. Isı kökenli bozunmaları önledikleri için ısı stabilizörleri olarak da kullanılabilirler. HALS' lar fotopolimerlerin kürleşme özellikleri üzerinde ya çok az etkiye sahiptirler ya da, hiç etkileri yoktur.

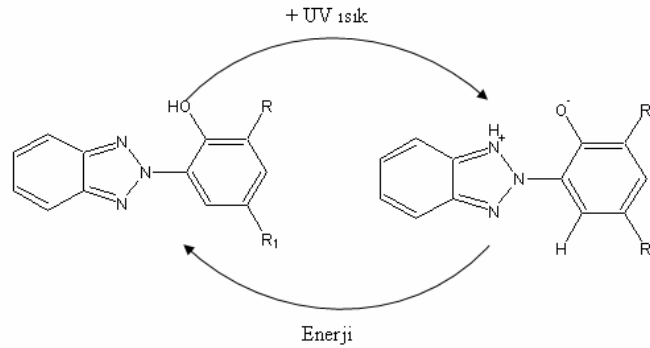


Şekil 2.20 Engellenmiş aminli ışık absorplayıcılarının stabilizasyon mekanizması.

b)UV Absorblayıcılar

Polimerizasyon sırasında bazı katalitik artıklar, kromoforlar oluşur ve bunlar bozunmalara neden olabilir. UV absorplayıcılar öncelikli olarak UV ışığı absorplamak, bu kirliliklerle başa çıkmak için kullanılırlar. Bu maddeler genellikle renksizdirler. Uygulamalarda hacmin korunmasını sağlayan stabilizörler olarak bilinmektedirler. Organik pigmentli açık renkli plastiklerde rengin dayanıklılığını sağlarlar.

UV absorplayıcı stabilizörler, UV ışıktan kazandığı enerjiyi “enol-keto tautomerizmi” adı verilen bir mekanizma ile ısı enerjisine dönüştürür ve substrata dağıtır (şekil 2.21). Bu siklik mekanizma sayesinde plastik eşyanın kullanım ömrü boyunca aktif kalır. Lambert-Beer yasasına uyarlar. Benzofenon, benzotriazol, hidroksifeniltrazin gibi maddeler bu grupta yer alırlar.



Şekil 2.21 Hidroksifenil-benzotriazol arasında enerji dağılımı.

En önemli UV absorplayıcılar;

- a) 2-(2-hidroksifenil)-benzotriazoller
- b) 2-hidroksi-benzofenonlar
- c) Hidroksifenil-s-triazinler
- d) Okzalanilidinler

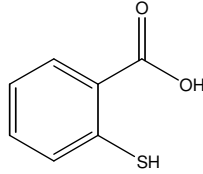
Ozon tabakası sadece kısa dalga boylu UV ışığını yansıtır. Bu yüzden, özellikle 290 nm civarındaki UV ışığının zararlı etkileri çok fazladır. Işık stabilizörleri ilave edilmediğinde, bu dalga boylarında polimerik materyallerde oksidasyon sonucu aşınmalar meydana gelir.

3.DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit Fluka firmasından, Sülfürik asit (%98) Riedel firmasından ve Benzotriazol Aldrich firmasından sağlanmış olup, sentez sırasında doğrudan kullanılmışlardır. N,N-Dimetilformamid (DMF) Riedel firmasından sağlanmıştır. Polimerizasyon sonucu oluşan polimerleri çöktürmede kullanılan metanol, Merck firmasının ürünüdür ve destilasyon yolu ile saflaştırıldıktan sonra Na_2SO_4 ile kurutularak kullanılmıştır. Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve N-Metildietanolamin (NMDEA) Aldrich firmasının, P-3038 (%75 Epoksi akrilat + %25 TPGDA) ise Henkel firmasının ürünleridir ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmışlardır. Metil metakrilat (MMA) %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkandıktan ve NaSO_4 ile kurutulduktan sonra monomer olarak kullanılmıştır.

Tiyosalisilik asit :

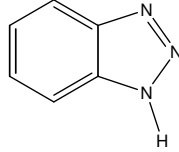


MA : 154,19 g/mol

Erime noktası : 164-167 °C

Safılık : % 98

Benzotriazol :



MA : 119,13 g/mol

Erime noktası : 98-99 °C

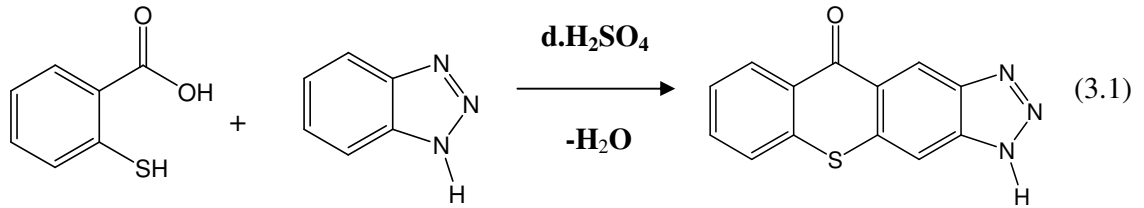
Safılık : % 99

3.2. Cihazlar

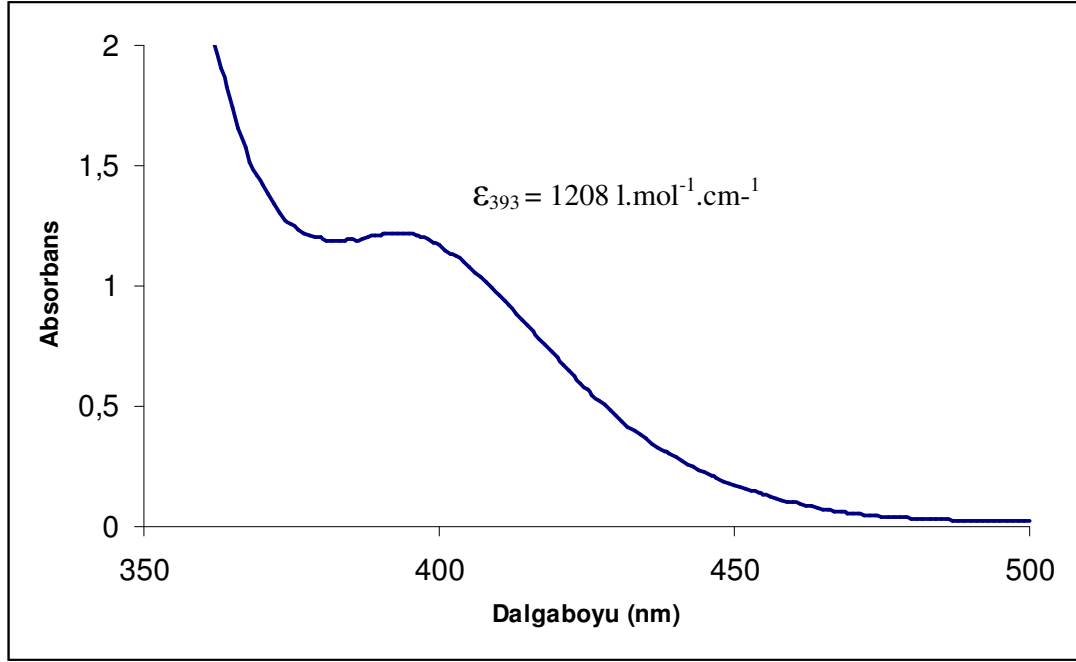
UV-Vis spektrumları Varian UV-Visible Carry 50 Spektrofotometresinde ve DMF çözücüsü kullanılarak alınmıştır. Infrared spektrum ölçümleri için ATI Unicam Mattson 1000 FTIR Spektrofotometresi kullanılmıştır. Floresans spektrumlarının alınmasında JOBIN YVON HORIBA FluoroMax-P Floresan Spektrofotometresi kullanılmıştır. DSC ölçümleri için TA Firmasının Q Serisinin PCA fotoünitesi içeren DSC Q 100 cihazından faydalanılmıştır. ^1H -NMR ölçümleri, Bruker 250 MHz cihazında çözücü olarak DMSO kullanılarak gerçekleştirilmiştir. RT-FTIR spektrofotometresinde Macam Flexicure cihazı kullanılarak % dönüşümler hesaplanmıştır. Cihaz uçları kuvarz ile kapatılmış fiber optik kablo ve aydınlatma ünitesini içermektedir. Fotopolimerizasyon işlemlerinde orta basınçlı 8 W'lık ve 12 mor lambadan oluşan bir fotoreaktör kullanılmıştır.

3.3. 3H-5-Tiya-1,2,3-triaza-siklopenta[b]antresen-10-on (TX-BT)' un Sentezi

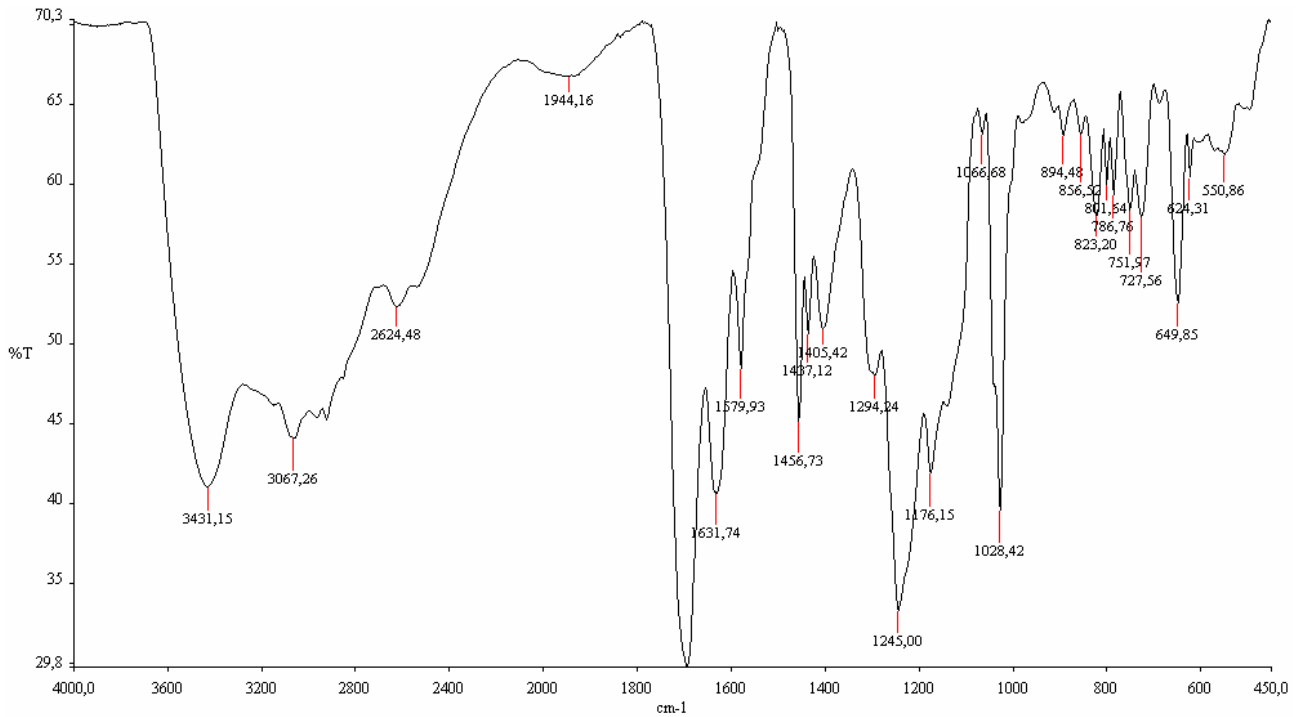
Tiyosalisilik asit (0,8g, 5×10^{-3} mol) 0°C 'de buz banyosunda reaksiyon balonunun içerisine konulur ve üzerine derişik sülfürik asit (4,5 ml) damla damla ilave edilir. Benzotriazol (2,621g, $2,2 \times 10^{-2}$ mol), soğukta karışmakta olan karışımaya belirli bir zaman aralıklarında ilave edilir. Reaksiyon buz banyosunda yarım saat karıştırılır ve daha sonra oda sıcaklığına getirilir. Oda sıcaklığında 15 dakika bekletildikten sonra, 80°C 'ye yavaşça ısıtılır. zerine 3,5 ml daha derişik sülfürik asit ilave edilir ve 3 saatin sonunda karışım, 15 katı hacmindeki kaynar suda oktrlr. okelti süzülerek vakum etüvünde kurutulur ve 3H-5-Tiya-1,2,3-triaza-siklopenta[b]antresen-10-on sarı renkli toz halinde elde edilir. Madde eterle yıkanarak saflaştırılır (e.n : 265°C).



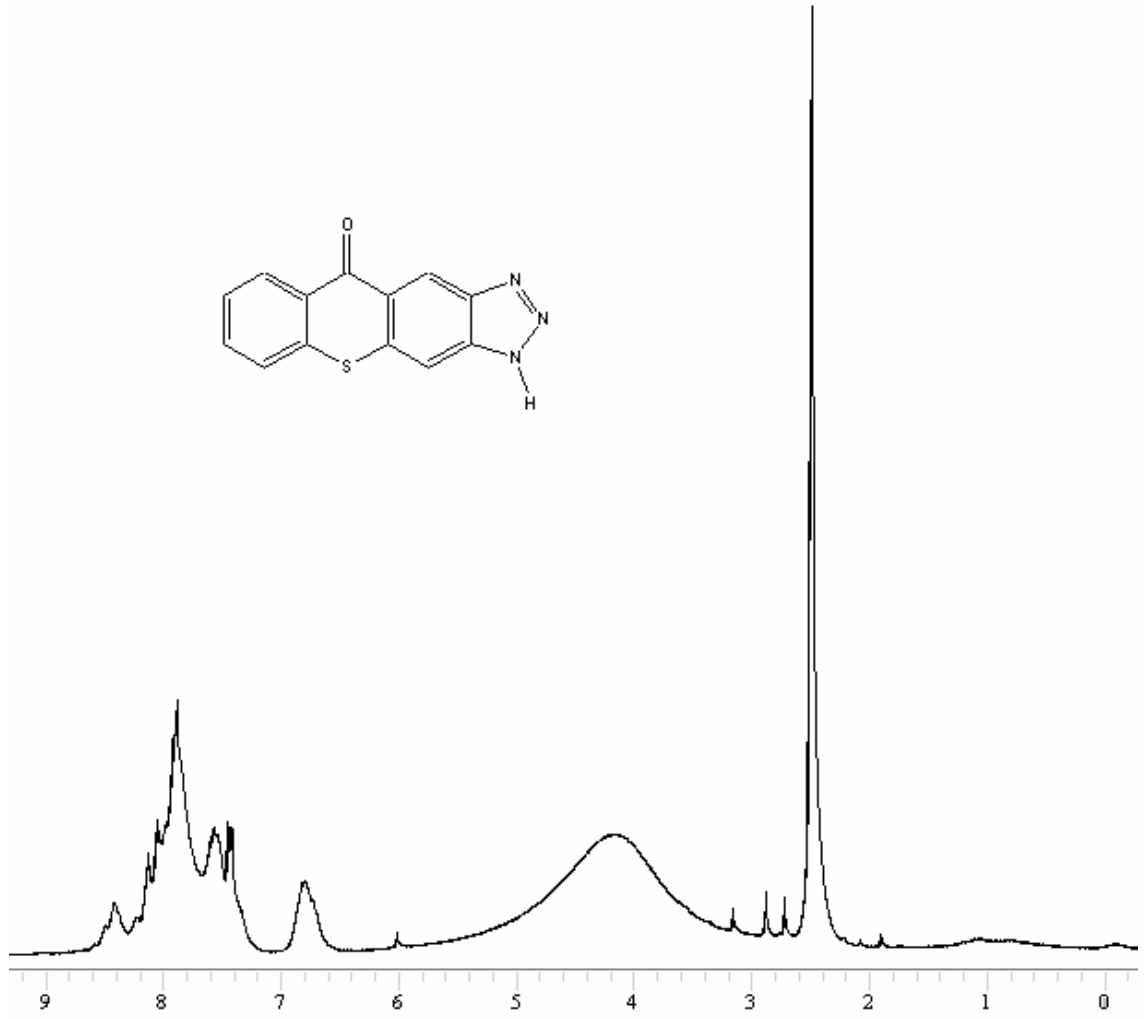
Sentezlenen fotobaşlatıcının UV spektrumu Şekil 3.1'de verilmiştir. TX-BT'nin DMF içindeki UV spektrumundan $\epsilon = 1208 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.1 TX-BT' nin [$1 \times 10^{-3} \text{ M}$] DMF içindeki UV absorpsiyon spektrumu.



Şekil 3.2 TX-BT' nin IR spektrumu.



Şekil 3.3 TX-BT'nin proton NMR'ı [DMSO].

3.4. Fotobaşlatılmış Polimerizasyon :

Farklı altı fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında 5×10^{-2} mol.L⁻¹ NMDEA varlığında, metil metakrilat beraberinde [4,68 mol.L⁻¹] ve DMF çözücüsünde hazırlanmış örnekler, pyreks tüpler içerisinde $\lambda_{\max} = 350$ nm'de ışımaya yapan ve 12 adet mor lamba içeren bir fotoreaktör içinde 60 dakika süre ile, oksijenli, aminli ve azotlu ortamlarda aydınlatıldı ve polimerizasyondan sonra örnekler metanolde çöktürüldü. Polimerler süzülüp vakum etüvünde kurutulduktan sonra, gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları eşitlik (3.2) ve (3.3)'e göre hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir.

$$\text{Dönüşüm \%} = \frac{\text{Elde edilen polimerin ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (3.2.)$$

$$R_p = \frac{W}{M} \times \frac{1000}{V} \times \frac{1}{t} \quad (3.3.)$$

W = Polimerin ağırlığı (g)

M = Monomerin molekül ağırlığı (g/mol)

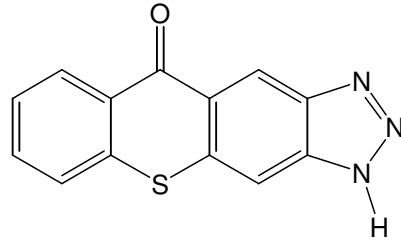
V = Çözeltinin hacmi (ml)

t = Polimerizasyon zamanı (s)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Polimerizasyon Sonuçları

Tiyokzanton türevi bir fotobaşlatıcı olan ve kısaca tiyokzanton-benzotriazol olarak adlandırılan TX-BT, metilmetakrilatın fotopolimerizasyonunda amin varlığında, yokluğunda ve azot atmosferinde dimetilformamid (DMF) içinde gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarında fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır.



(4.1)

Fotopolimerizasyon, 12 adet mor lambanın bulunduğu bir fotoreaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon süresi 60 dakika olarak belirlenmiş ve polimerler metanol içinde çöktürüldükten sonra, vakumda kurutularak dönüşüm yüzdeleri hesaplanmış ve sayı ortalamalı molekül ağırlığı dağılımı GPC ile bulunmuştur. Fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.1' de verilmiştir.

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

[TXBT] mol L ⁻¹	NMDEA	[N ₂]	% Dönüşüm	R _p x10 ⁵ mol L ⁻¹ s ⁻¹	M _n g/mol
5x10 ⁻⁴	-	-	2.4	3.1	-
5x10 ⁻⁴	+	-	8.4	11.0	36,680
5x10 ⁻⁴	-	+	8.0	10.4	69,403
7,5x10 ⁻⁴	-	-	3.3	4.2	-
7,5x10 ⁻⁴	+	-	9.7	12.6	-
7,5x10 ⁻⁴	-	+	13.8	18.0	-
1x10 ⁻³	-	-	3.9	5.1	84,476
1x10 ⁻³	+	-	12.1	16.0	35,053
1x10 ⁻³	-	+	7.8	10.0	59,692
2x10 ⁻³	-	-	5.7	7.4	-
2x10 ⁻³	+	-	10.7	14.0	-
2x10 ⁻³	-	+	8.5	11.0	-
4x10 ⁻³	-	-	6.3	8.1	54,196
4x10 ⁻³	+	-	8.2	10.6	35,373
4x10 ⁻³	-	+	10.1	13.1	68,829
1x10 ⁻²	-	-	4.9	6.4	-
1x10 ⁻²	+	-	5.5	7.2	-
1x10 ⁻²	-	+	9.6	12.5	-

[MMA] = 4.68 mol.L⁻¹, [NMDEA] = 5x10⁻² mol.L⁻¹, [DMF] = 6.63 mol.L⁻¹, t = 60 dak.

TXBT, tiyokzanton ve benzotriazolden oluşmuş tek bileşenli bir fotobaşlatıcıdır. Farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonları seçilerek, fotobaşlatıcının konsantrasyonu ile monomerin dönüşüm yüzdesi arasındaki ilişki incelenmiştir.

Çizelge 4.1' deki sonuçlara bakıldığında, hava atmosferinde yürütülen deneyler üzerinde oksijenin II.Tip başlatıcılar üzerindeki olumsuz etkisine rağmen, TXBT'nin hava atmosferinde de çalıştığı görülmüştür ve konsantrasyon arttıkça, hava atmosferinde gerçekleştirilen polimerizasyonun yüzde dönüşümünün de arttığı saptanmıştır.

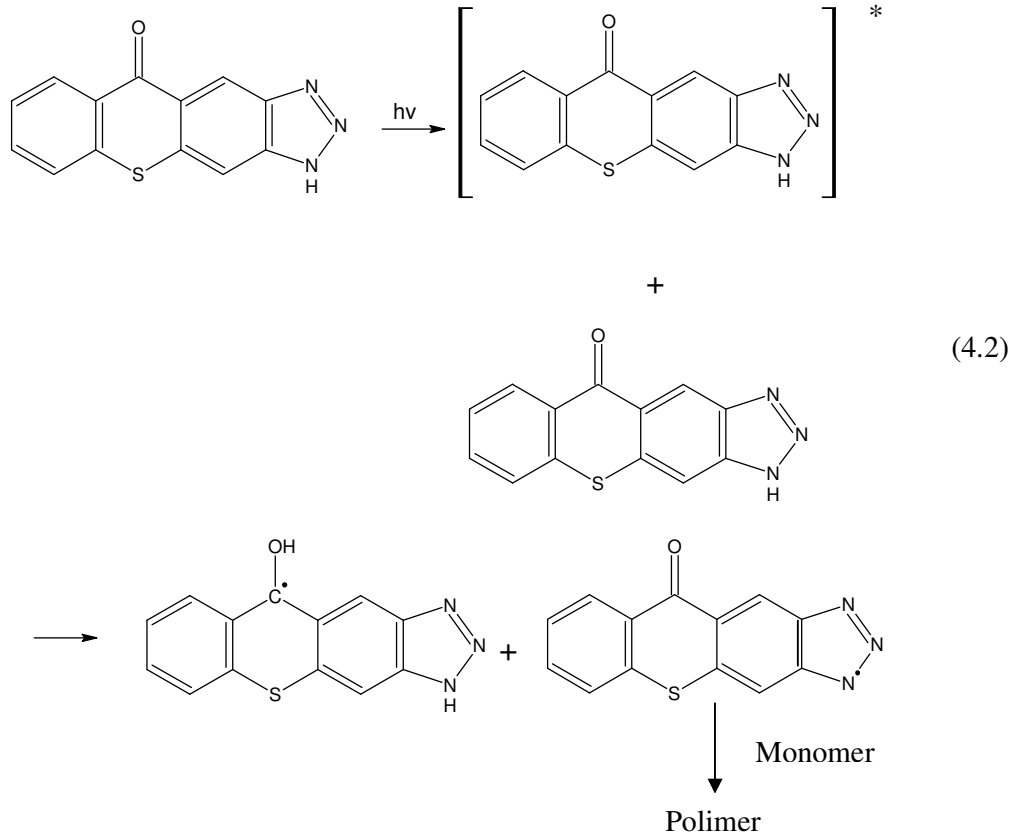
Formülasyonlara tersiyer bir amin olan N-Metildietanolamin, eşit konsantrasyonda (5×10^{-2} mol. l^{-1}) ilave edildiğinde, aminin oksijenin olumsuz etkisini giderdiği ve polimerizasyonun dönüşüm yüzdesini arttırdığı görülmüştür. Amin varlığında gerçekleştirilen polimerizasyonda en yüksek dönüşüm, fotobaşlatıcı konsantrasyonu 1×10^{-3} mol l^{-1} olduğunda % 12.10 olarak elde edilmiştir.

Ortamda bulunan oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacıyla polimerizasyon işlemleri azot atmosferinde de yürütülmüş, hava atmosferinde yürütülen tüm deneylerin sonuçlarının azot atmosferinde yürütülenden çok daha düşük olduğu bulunmuştur. TX-BT konsantrasyonunun düşük olduğu 7.5×10^{-4} M konsantrasyonda, dönüşüm yüzdesinin yaklaşık % 14 olduğu görülmekte ve oluşan başlatıcı ve polimerik radikallerinin oksijen tarafından söndürülmesi nedeniyle hava atmosferindeki polimerizasyon hızının daha düşük olduğu düşünülmektedir.

Polimerlerin molekül ağırlıklarına bakıldığında genel olarak, azot ortamında gerçekleşen polimerizasyonla elde edilen polimerlerin molekül ağırlığının aminli ortamdaki ve hava ortamındaki polimerlerin molekül ağırlığına göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak, aminin bir zincir transfer ajanı gibi davranması ve bu yüzden daha kısa zincirli polimerlerin oluşmasına yol açması gösterilebilir.

Çizelge 4.1' deki tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, TXBT'nin hava atmosferinde en etkin konsantrasyonunun 4×10^{-3} mol. l^{-1} olduğu görülmektedir.

Tek bileşenli bir başlatıcı olan TX-BT' nin fotobaşlatma mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir.



4.2. Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları

Zamana bağlı FT-IR Spektroskopisi, akrilat (810 cm^{-1}), epoksi (792 cm^{-1}) ve vinileterlerin (810 cm^{-1}) polimerizasyon sırasındaki absorpsiyon bantlarının kaybolmasını izler. Bu metodun esası, NaCl veya KBr tabletler üzerine kaplanan formülasyonların UV ışığı ile aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra IR ile 810 cm^{-1} 'deki $\text{CH}_2=\text{CH}$ bükülme bandındaki değişimin izlenmesidir (Arsu, Davidson, 1994).

Üç farklı konsantrasyon için hazırlanan formülasyonlar KBr tabletleri üzerine kaplanmış ve Fleksi UV-Kür sistemi ile aydınlatılarak, polimerizasyonun dönüşüm yüzdeleri eşitlik (4.3) yardımıyla hesaplanmıştır. Aydınlatma süresi maksimum 300 s olarak belirlenmiştir.

$$\text{Dönüşüm \%} = \frac{A_{(810)_0} - A_{(810)_1}}{A_{(810)_0}} \quad (4.3)$$

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

$A_{(810)_1}$ = t aydınlatma zamanında 810 cm⁻¹'deki absorbans değeri

Hazırlanan formülasyonların listesi, Çizelge 4.2' de verilmiştir.

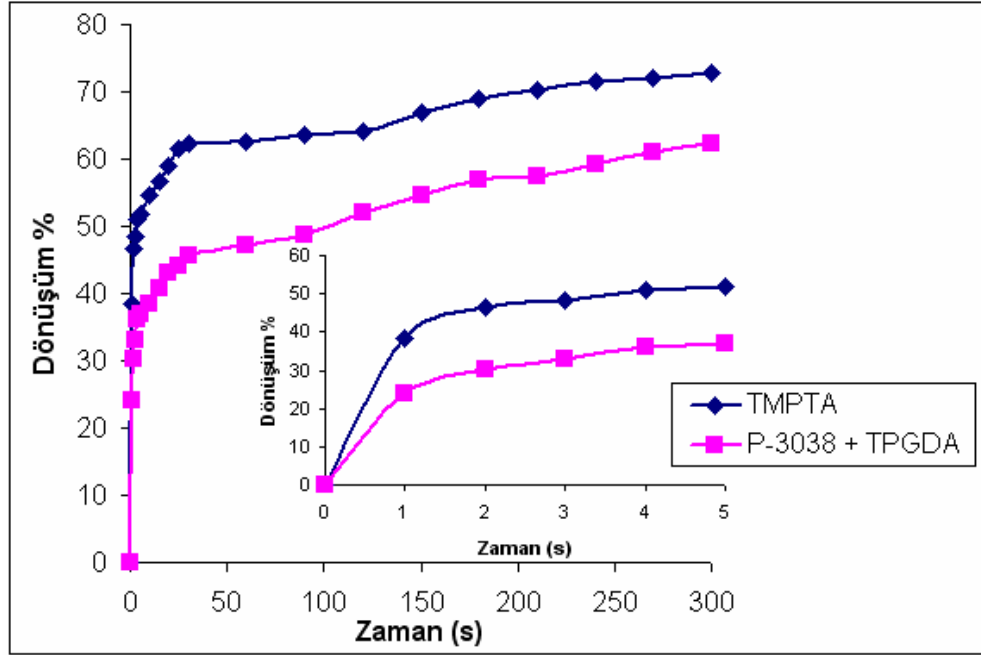
Çizelge 4.2 RT-FTIR çalışmaları için hazırlanan formülasyonlar.

Formülasyon	[TX-BT] % (w/w)	[NMDEA] % (w/w)	[TMPTA] % (w/w)	[P-3038] % (w/w)	[TPGDA] % (w/w)
1	0.05	1	98.95	-	-
2	0.05	1	-	74.2125	24.7375
3	0.1	1	98.9	-	-
4	0.1	1	-	74.175	24.725
5	0.3	1	98.7	-	-
6	0.3	1	-	74.025	24.675

TMPTA : Trimetilolpropantriakrilat

TPGDA : Tripropilenglikoldiakrilat

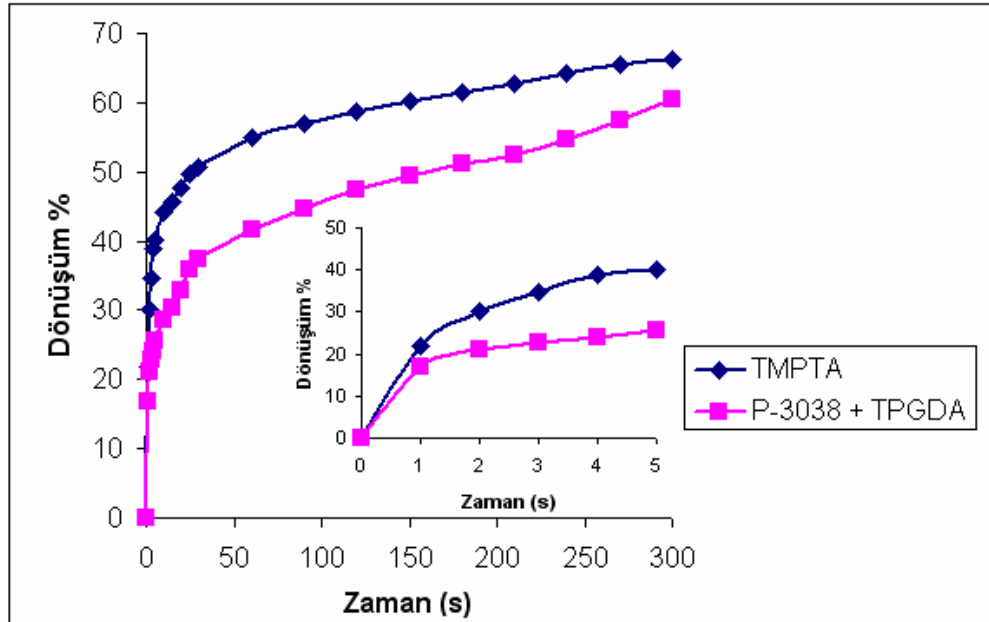
P-3038 : %75 Epoksiakrilat + %25 TPGDA



◆ % 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 TMPTA

■ % 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.2125 P-3038 + % 24.7375 TPGDA

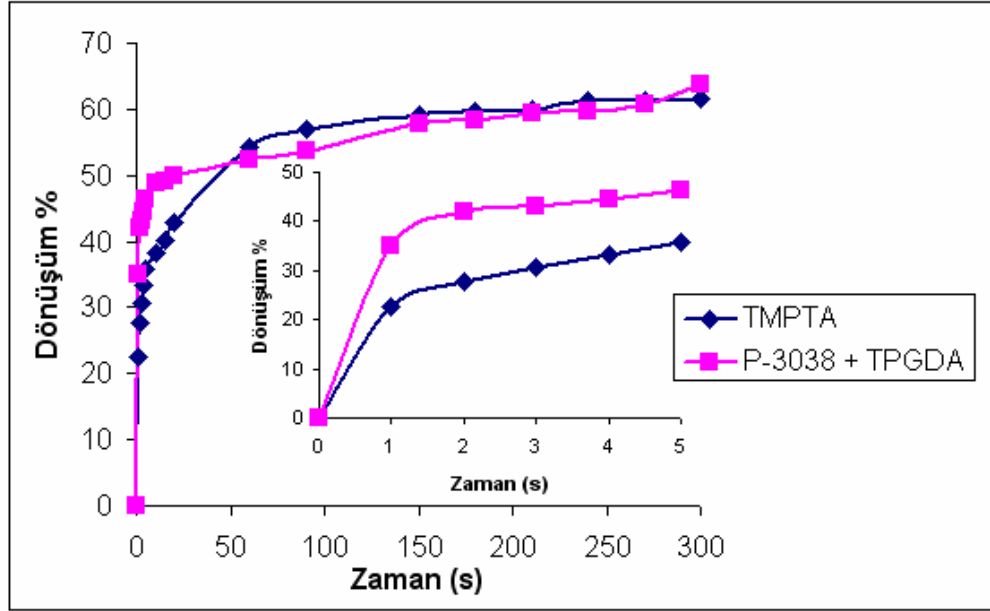
Şekil 4.1 TX-BT'nin [% 0,05] çok fonksiyonlu akrilatlar beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi



◆ % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 TMPTA

■ % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.175 P-3038 + % 24.725 TPGDA

Şekil 4.2 TX-BT'nin [% 0,1] çok fonksiyonlu akrilatlar beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi.



- ◆ % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 TMPTA
- % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.025 P-3038 + % 24.675 TPGDA

Şekil 4.3 TX-BT'nin [% 0,3] çok fonksiyonlu akrilatlar beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi

TX-BT'nin üç farklı konsantrasyonda ve farklı akrilat sistemlerinde hazırlanan formülasyonlarının dönüşüm yüzdeleri hesaplanmış ve grafikleri çizilmiştir. % 0.05'lik konsantrasyon için dönüşüm % 70 civarındayken, bu değer % 0.1'lik formülasyon için % 65'lere, % 0.3'lük formülasyon içinse % 60'lara düşmektedir. Formülasyondaki fotobaşlatıcı konsantrasyonu arttırıldıkça, dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızı azalmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda, radikallerin hareketliliği viskozitenin düşüklüğünden dolayı daha fazladır ve yüzeyde camsılaşıma meydana gelmeyeceği için ışık, formülasyonun iç tabakalarına kadar kolaylıkla ilerleyebilmekte ve daha fazla etkin radikal üretebilmektedir. Bu yüzden de, polimerizasyonun % dönüşümü artmaktadır.

4.3. UV ile Kürleştirme

UV ile kürleştirme çalışmaları için Çizelge 4.3' te belirtilen formülasyonlar kullanılmıştır. Hazırlanan formülasyonlar aydıngeçir kağıdı üzerine 12 µ kalınlığında kaplandı ve kaplanan kağıtlar Mini-UV-Kür cihazından 15-50 m / dak hızla geçirildi ve sert bir lastik ile silinerek deformasyon kalmayınca kadar aydınlatılmaya devam edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3' te verilmiştir.

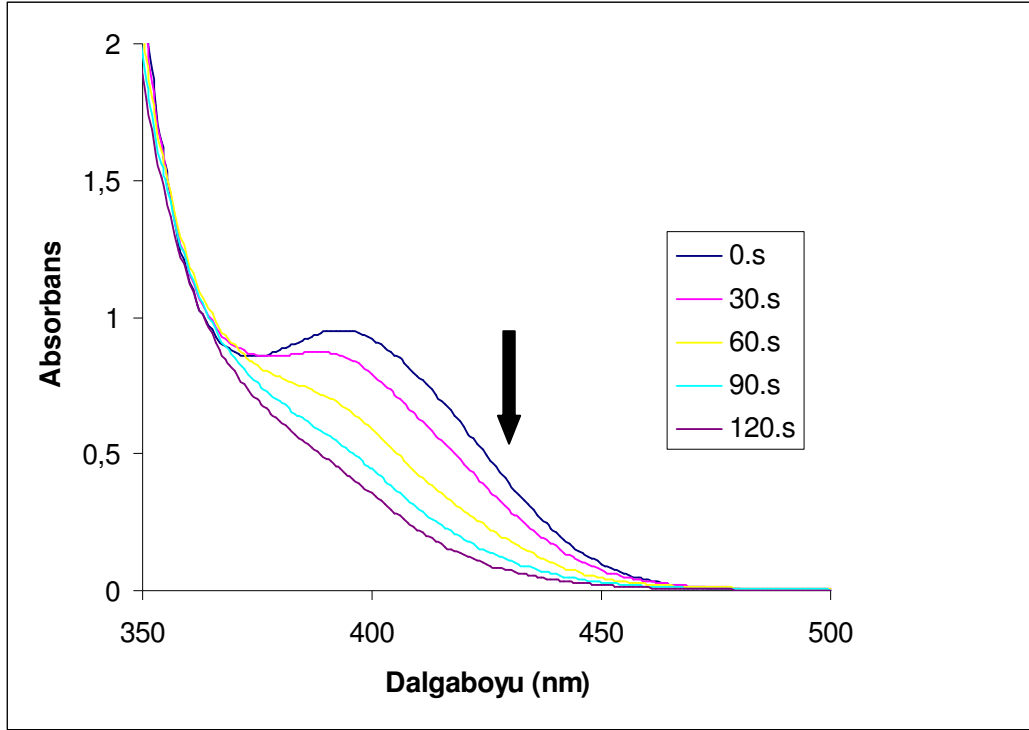
Çizelge 4.3 UV ile kürleştirme çalışmalarında kullanılan formülasyonlar ve kürleştirme sonuçları.

Formülasyon	Geçiş Sayısı	Film Özelliği
% 0.05 TXBT + % 1 NMDEA + % 98.95 TMPTA	23	Islak
% 0.05 TXBT + %1 NMDEA + % 74.125 P-3038 + % 24.7375 TPGDA	19	Islak
% 0.1 TXBT + % 1 NMDEA + % 98.9 TMPTA	20	Kuru
% 0.1 TXBT + % 1 NMDEA + % 74.175 P-3038 + % 24.725 TPGDA	20	Islak
% 0.3 TXBT + % 1 NMDEA + % 98.7 TMPTA	21	Kuru
% 0.3 TXBT + % 1 NMDEA + % 74.025 P-3038 + % 24.675 TPGDA	23	Islak

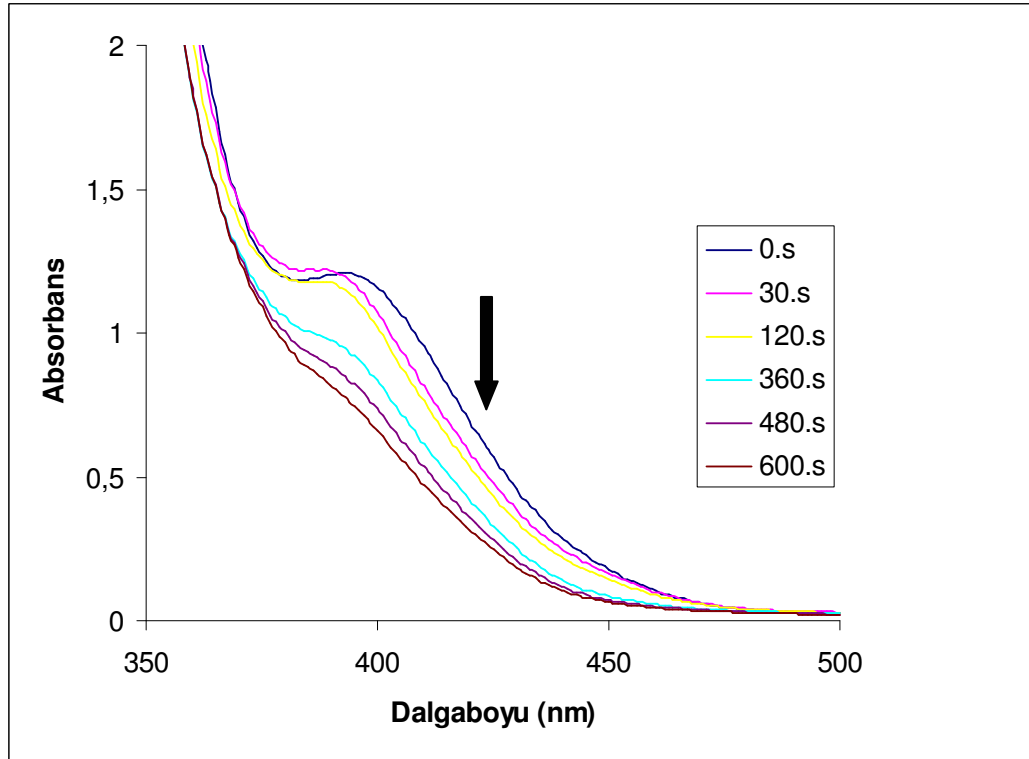
Farklı formülasyonların aydınlar kağıdı üzerine 12 μ kalınlığında kaplanmasıyla elde edilen filmler, Mini UV-Kür ünitesinden geçirilerek filmler kuruyuncaya kadar UV ışığına maruz bırakılmışlardır. Formülasyonlarda bir triakrilat olan TMPTA' nın, fotobazlatıcı konsantrasyonunun % 0,1 ve % 0,3 olduğu değerlerde 20 geçiş sonunda kurduğu yani polimerleştiği, diğer formülasyonların ıslak kaldığı ve polimerizasyonun gerçekleşmediği gözlenmiştir.

4.4. Fotobeyazlaşma

DMF içerisinde ve 1×10^{-3} M konsantrasyonunda hazırlanan TX-BT çözeltisi, NMDEA (5×10^{-2} M) varlığında ve yokluğunda Fleksi-Kür cihazı ile belli sürelerde aydınlatılmış ve örneğin fotobeyazlaşması incelenmiştir. TX-BT'nin fotobeyazlaşma sonuçları Şekil 4.4.a ve Şekil 4.4.b'de verilmiştir.



Şekil 4.4.a TX-BT'nin $[1 \times 10^{-3} \text{ M}]$ aminli $[5 \times 10^{-2} \text{ M}]$ ortamda fotobeyazlaşması.

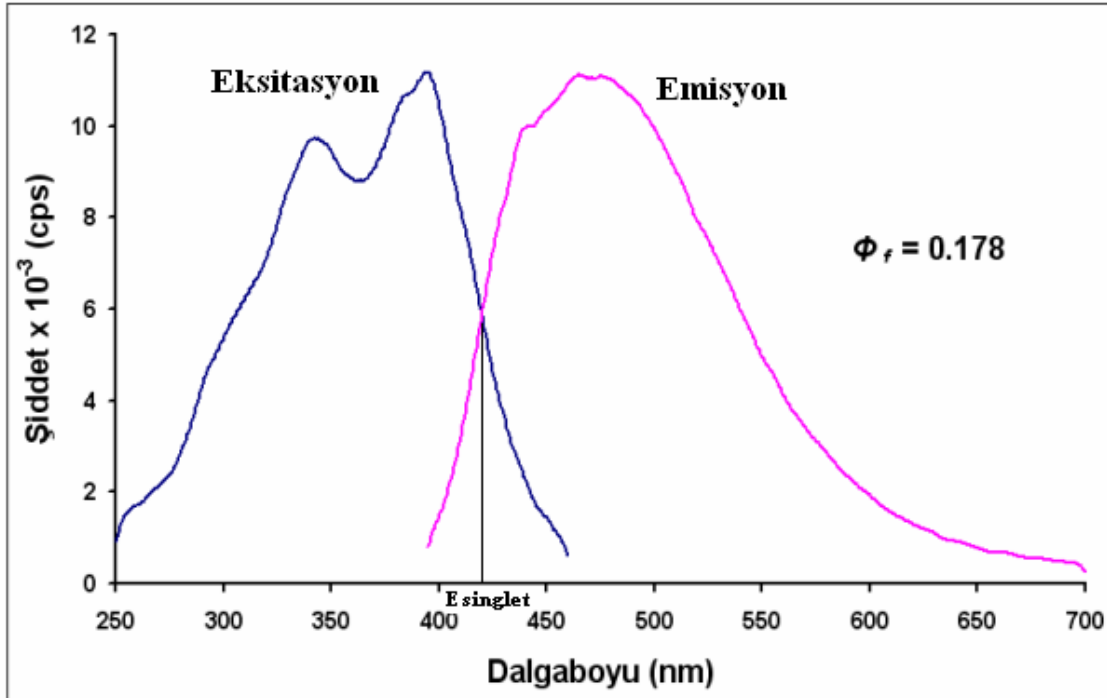


Şekil 4.4.b TX-BT'nin aminsiz ortamda fotobeyazlaşması.

Fotobaşlatıcı, amin varlığında 120 saniye (2 dak.)' lik bir aydınlatma süresi sonunda tamamen dekompoze olurken; NMDEA olmadığı zaman bu süre 600 saniyeye çıkmaktadır. TX-BT tek bileşenli II.tip bir fotobaşlatıcı olduğu için, amin varlığında oksijenin söndürücü etkisi yok edildiği için, reaksiyon çok daha hızlı gerçekleşmekte ve başlatıcı çok daha hızlı dekompoze olduğu görülmektedir. Bu yüzden, aminsiz ortamda beyazlaşma süresi, aminli ortamdaki beyazlaşma süresinin 5 katıdır.

4.5 Floresans Spektrum Ölçümleri

Floresans spektrum ölçümleri için TX-BT'nin DMF içinde $1,24 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ konsantrasyondaki çözeltisi kullanılmıştır. Ölçümler FluoroMax-P floresans spektrofotometresinde, uyarma dalga boyu 390 ve 470 nm seçilerek alınmıştır. Standart olarak 9,10-Difenilantrasen kullanılmıştır ve TX-BT için Floresans kuantum verimi (ϕ_f) hesaplanmıştır. Floresans eksitasyon ve emisyon spektrumlarının çakışma noktasından singlet halin enerjisi $E_{\text{singlet}} = 284$ kJ/mol olarak bulunmuştur. TX-BT'nin floresans spektrumu Şekil 4.5' de verilmiştir.

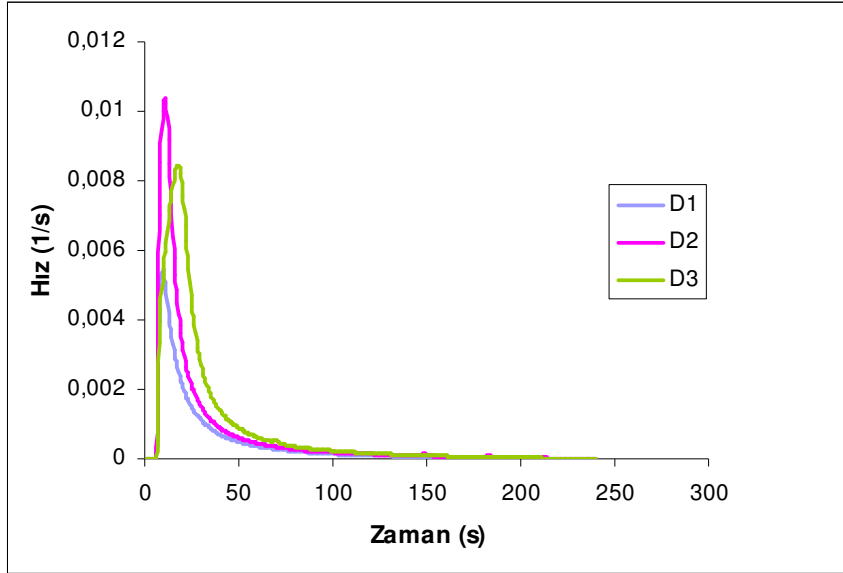


Şekil 4.5 TX-BT'nin floresans spektrumu..

4.6 Foto-DSC Ölçümleri

Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansının etkin ve hızlı bir şekilde saptanması için kullanılan en önemli metodlardan biridir.

TMPTA ve EA + TPGDA' nın fotopolimerizasyonu, TX-BT fotobaşlatıcısı beraberinde NMDEA varlığında Foto-DSC ile incelenmiştir. Fotopolimerizasyon reaksiyonları, başlatıcı konsantrasyonuna ve UV ışık yoğunluğuna bağlı olarak aynı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.



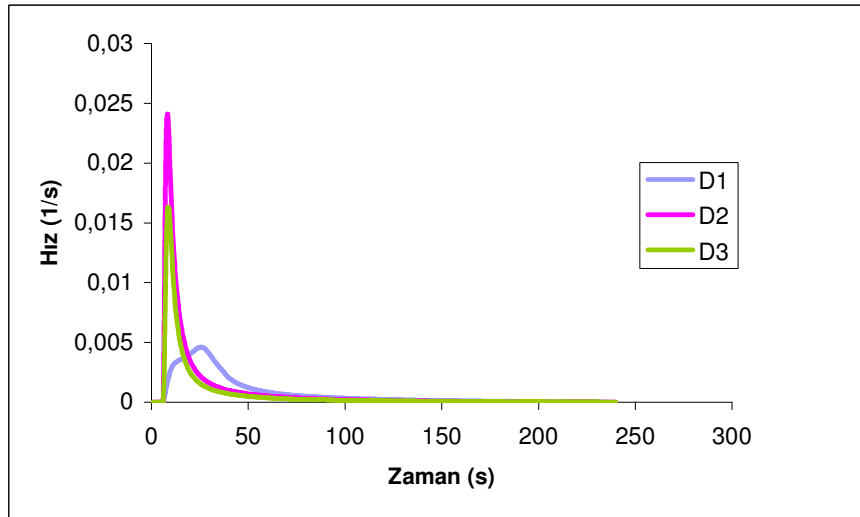
$I = 30 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + %1 NMDEA + % 98.95 TMPTA

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 TMPTA

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 TMPTA

Şekil 4.6.a TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla ve 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları.



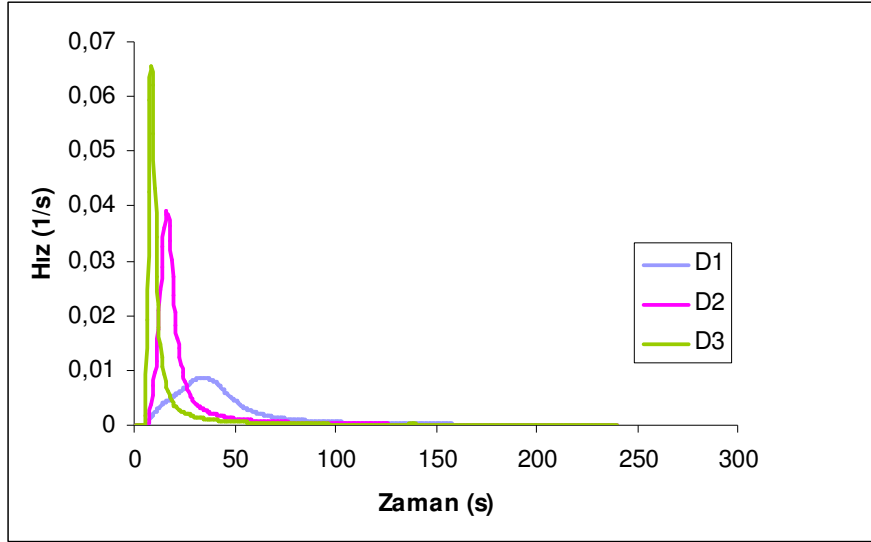
$I = 60 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + %1 NMDEA + % 98.95 TMPTA

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 TMPTA

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 TMPTA

Şekil 4.6.b TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla ve 60 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları.



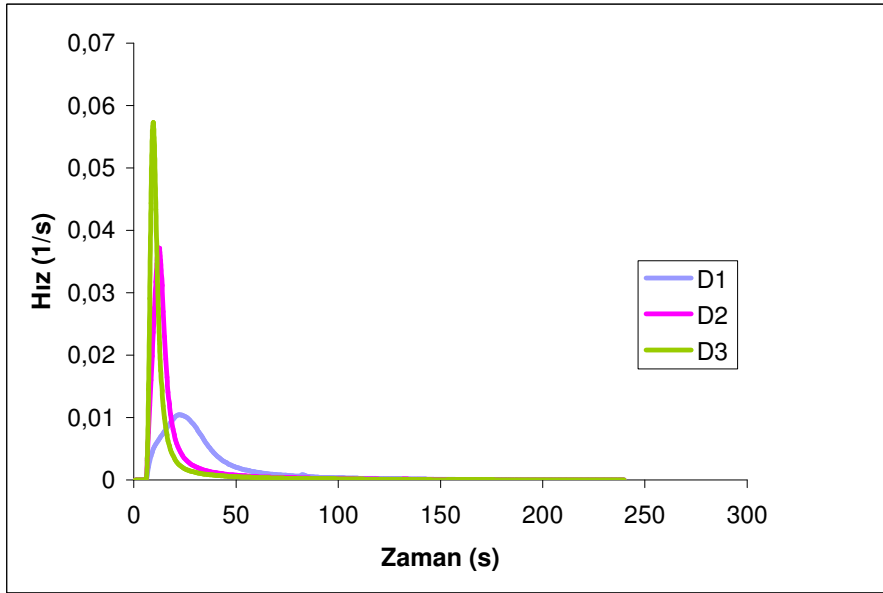
$I = 30 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + %1 NMDEA + %74.2125 P-3038 + % 24.7375 TPGDA

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.175 P-3038 + % 24.725 TPGDA

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.025 P-3038 + % 24.675 TPGDA

Şekil 4.7.a TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 + TPGDA ile 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları.



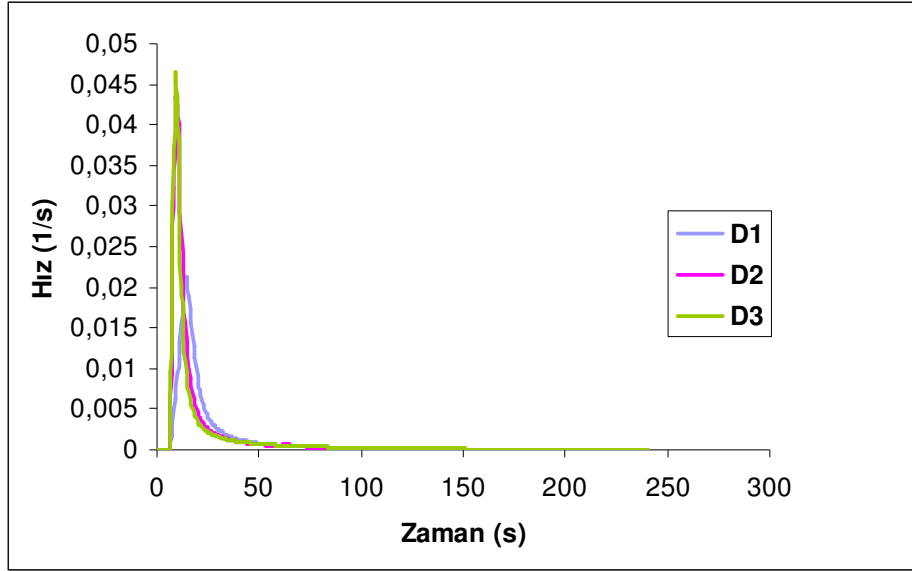
$I = 60 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + %1 NMDEA + %74.2125 P-3038 + % 24.7375 TPGDA

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.175 P-3038 + % 24.725 TPGDA

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.025 P-3038 + % 24.675 TPGDA

Şekil 4.7.b TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 + TPGDA ile 60 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları.



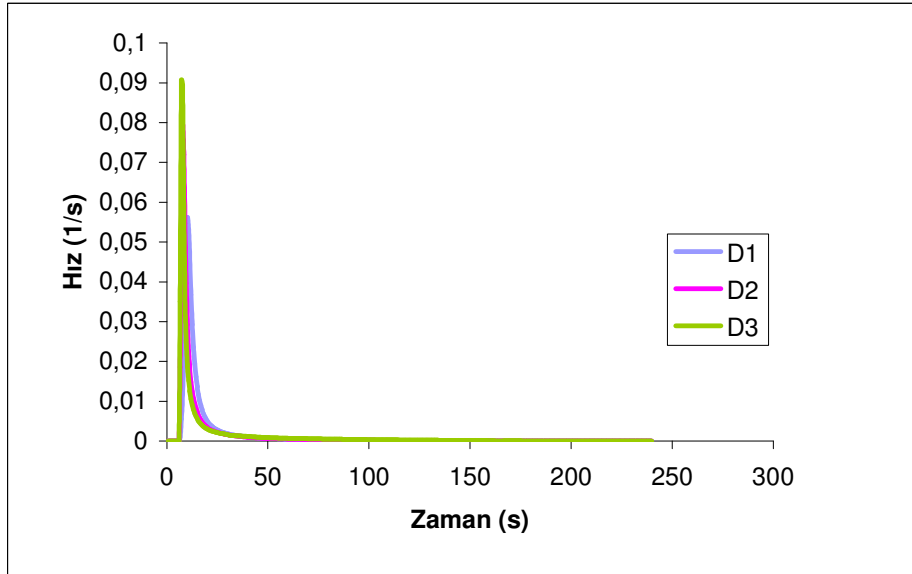
$I = 30 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 P-3038

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 P-3038

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 P-3038

Şekil 4.8.a TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla ve 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları.



$I = 60 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 P-3038

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 P-3038

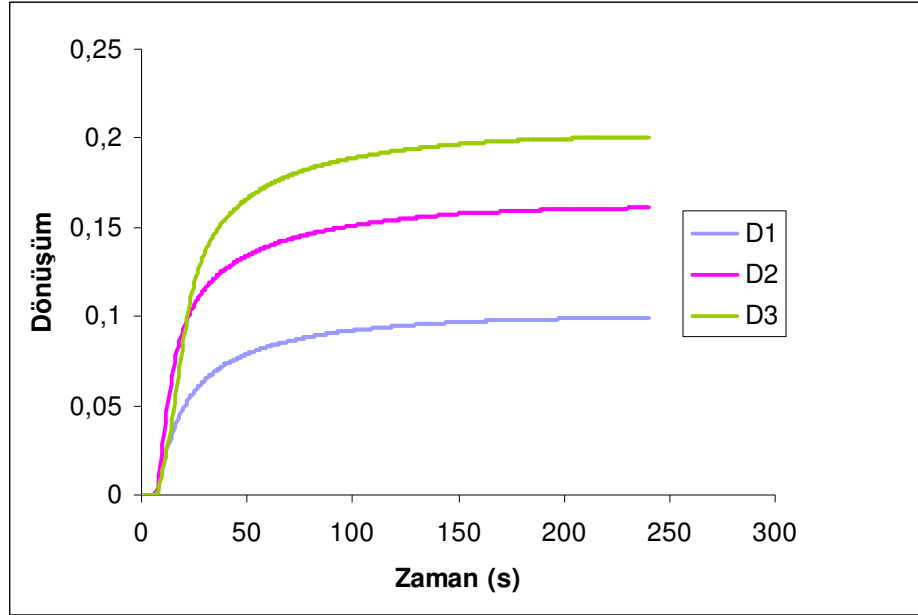
D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 P-3038

Şekil 4.8.b TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla ve 60 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları.

TMPTA beraberinde ve farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında yapılan DSC ölçümlerine bakıldığında, ışık yoğunluğu 30 mW/cm^2 ve 60 mW/cm^2 iken TX-BT'nin en etkin konsantrasyonunun % 0,1 (w/w) olduğu bulunmuştur. Işık yoğunluğu iki katına çıkarıldığında, reaksiyon hızının da hemen hemen iki katına çıktığı ancak; TX-BT'nin etkin olduğu konsantrasyonun değişmediği görülmüştür.

P-3038 + TPGDA, formülasyonlarda TMPTA'nin yerine kullanıldığında polimerizasyon hızının arttığı bulunmuştur. 30 mW/cm^2 ve 60 mW/cm^2 ışık yoğunluğu için etkin başlatıcı konsantrasyonunun % 0,3 (w/w) olduğu deneysel sonuçlardan görülmektedir. Deney sonuçlarına göre, ışık yoğunluğunun değiştirilmesinin, fotobaşlatıcı konsantrasyonu üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Seyreltici ile fazlasıyla ilave edildiği formülasyonlarda ışık yoğunluğunun değişiminin polimerizasyon hızı üzerinde pozitif bir etkisinin olmadığı saptanmıştır.

TMPTA ve EA + TPGDA formülasyonlarında ise, ışık yoğunluğunun 30 mW/cm^2 'den 60 mW/cm^2 'ye çıkarılması halinde, polimerizasyon hızının en az iki kat arttırdığı bulunmuştur.



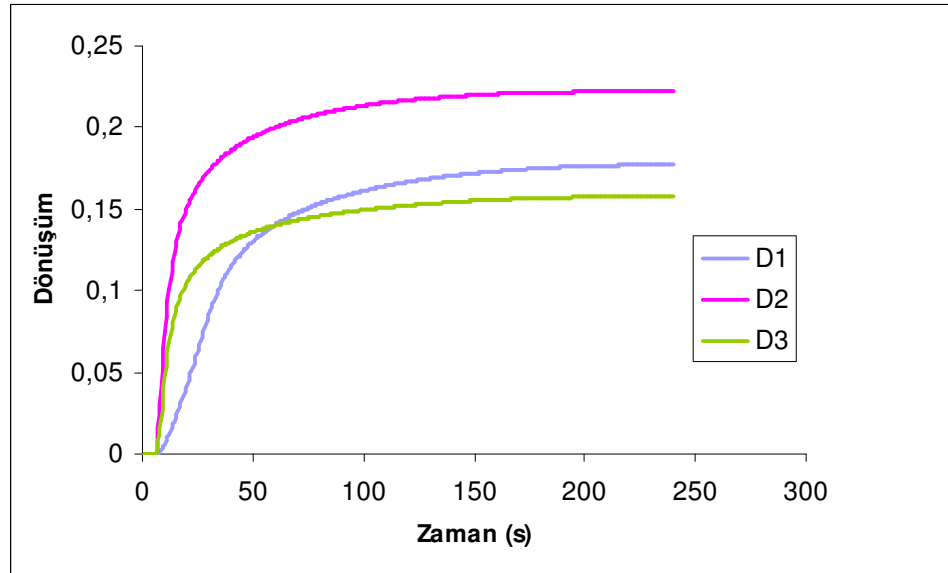
$I = 30 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + %1 NMDEA + % 98.95 TMPTA

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 TMPTA

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 TMPTA

Şekil 4.9.a TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla ve 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşümleri.



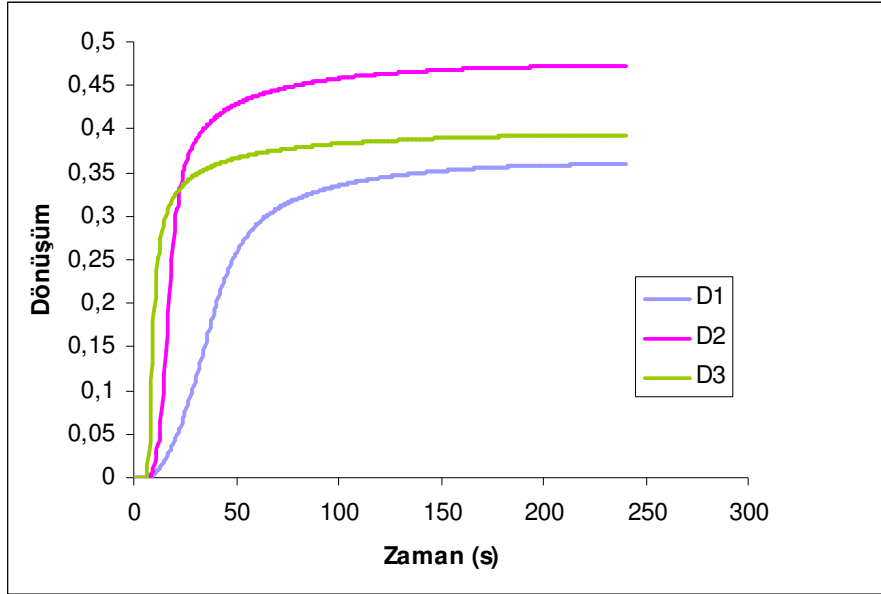
$I = 60 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + %1 NMDEA + % 98.95 TMPTA

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 TMPTA

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 TMPTA

Şekil 4.9.b TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla ve 60 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşümleri.



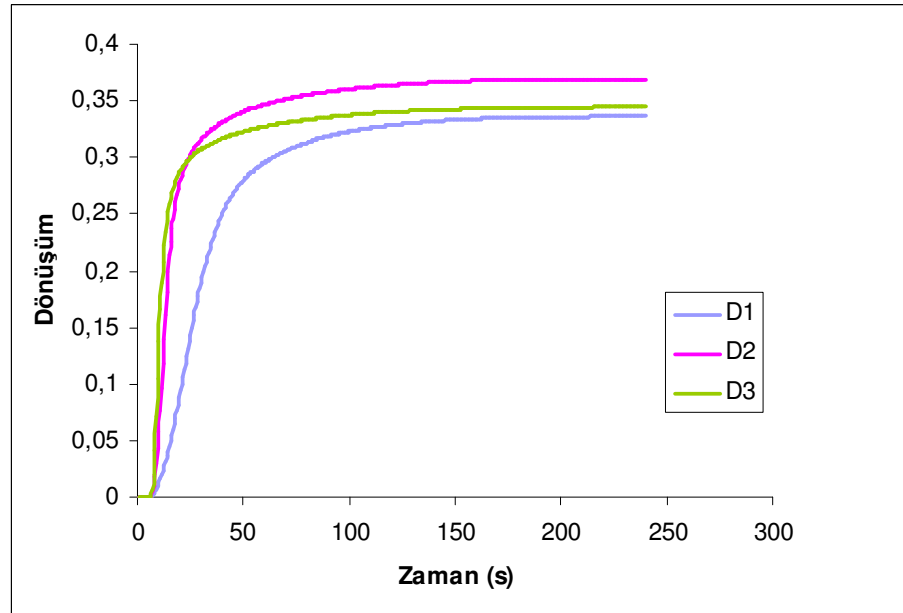
$I = 30 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.2125 P-3038 + % 24.7375 TPGDA

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.175 P-3038 + % 24.725 TPGDA

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.025 P-3038 + % 24.675 TPGDA

Şekil 4.10.a TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 + TPGDA ile 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşümleri.



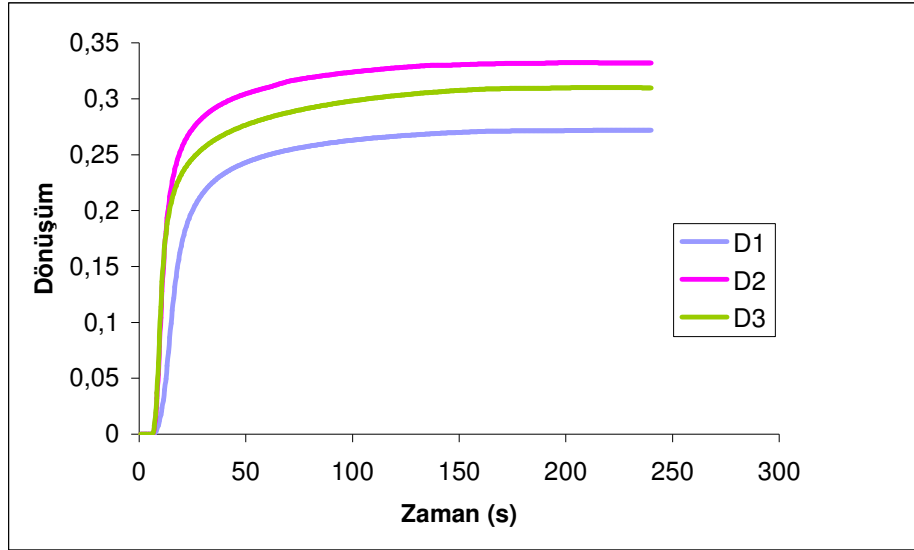
$I = 60 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.2125 P-3038 + % 24.7375 TPGDA

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.175 P-3038 + % 24.725 TPGDA

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.025 P-3038 + % 24.675 TPGDA

Şekil 4.10.b TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 + TPGDA ile 60 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşümleri.



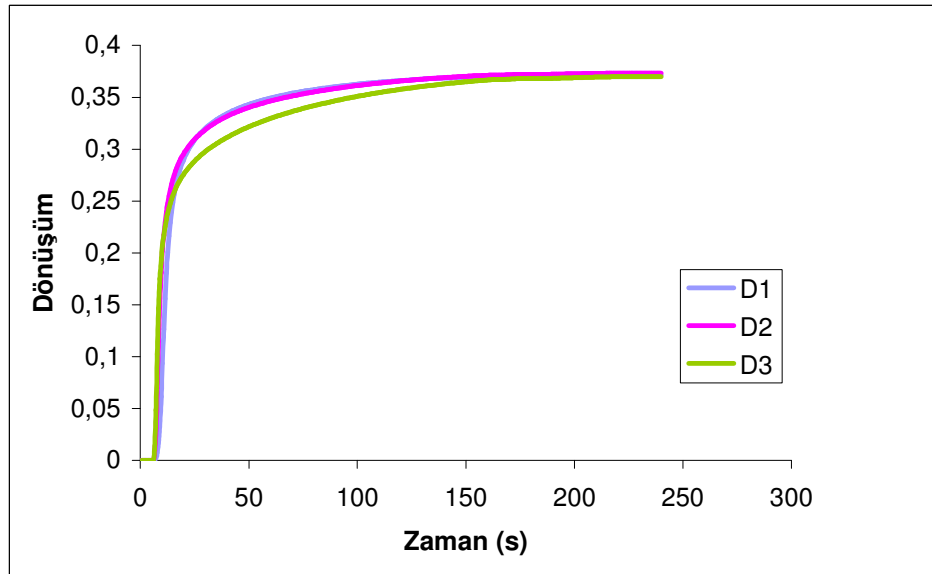
$I = 30 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 P-3038

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 P-3038

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 P-3038

Şekil 4.11.a TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla ve 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşümleri.



$I = 60 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 P-3038

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 P-3038

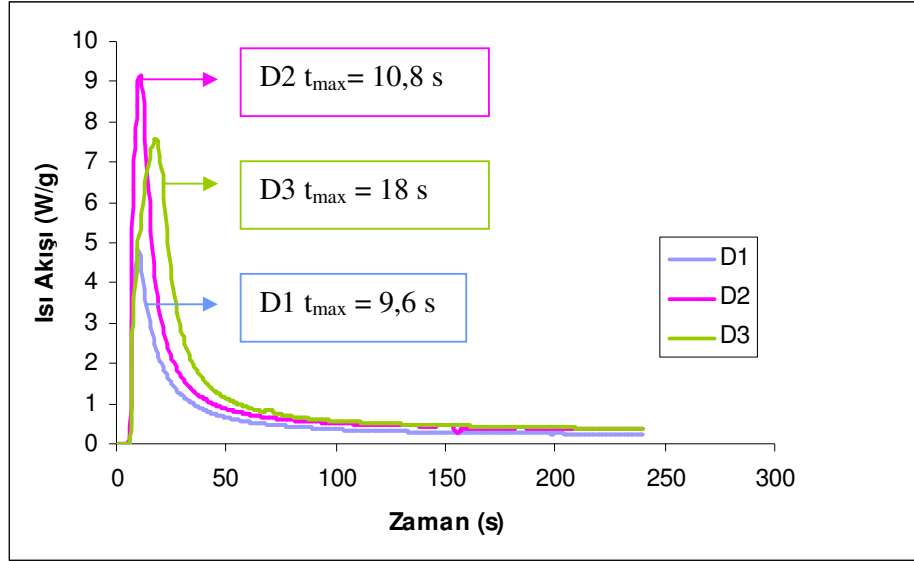
D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 P-3038

Şekil 4.11.b TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla ve 60 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşümleri.

Foto-DSC' den elde edilen polimerizasyon ısılarından akrilatların dönüşüm değerleri hesaplanarak Şekil 4.9.a' dan Şekil 4.11.b' ye kadar verilmiştir. Formülasyonlar için iki farklı ışık yoğunluğunun kullanıldığı Foto-DSC sonuçları incelendiğinde, ışık yoğunluğunun artmasıyla düşük başlatıcı konsantrasyonuna sahip formülasyonun dönüşüm yüzdesinin arttığı bulunmuştur.(bknz , Şekil 4.9.a ve Şekil 4.9.b).

EA + TPGDA formülasyonunda ise, ışık yoğunluğunun artmasıyla dönüşümün başlatıcı konsantrasyonuyla değişmediği görülmektedir (Şekil 4.10.a ve Şekil 4.10.b).

Foto-DSC' den elde edilen ısı akışları Çizelge 4.4' te gösterilmiştir. Isı akış grafikleri ise, Şekil 4.12.a'dan Şekil 4.14.b' ye kadar verilmiştir.



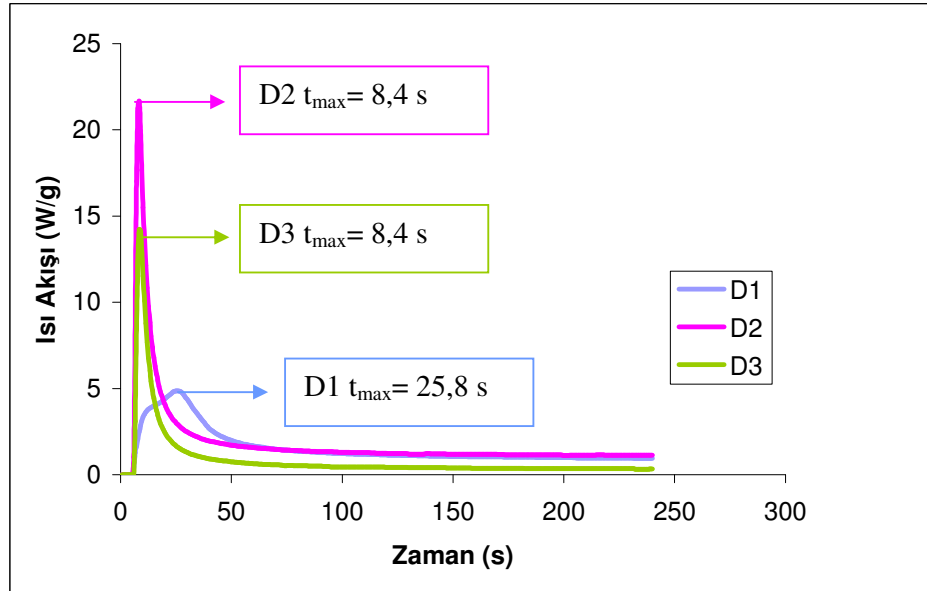
$$I = 30 \text{ mW/cm}^2$$

D1 : % 0.05 TX-BT + %1 NMDEA + % 98.95 TMPTA

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 TMPTA

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 TMPTA

Şekil 4.12.a TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla ve 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.



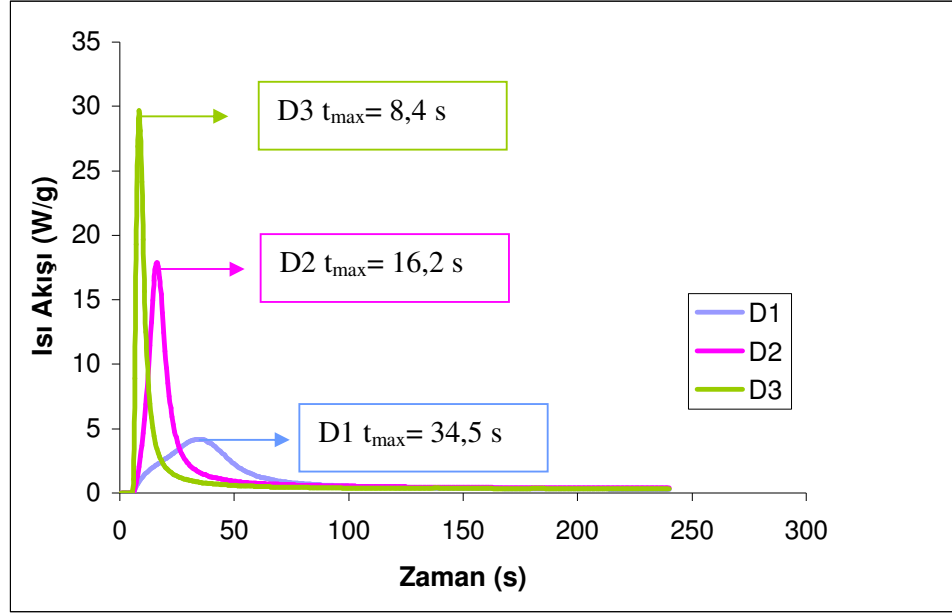
$$I = 60 \text{ mW/cm}^2$$

D1 : % 0.05 TX-BT + %1 NMDEA + % 98.95 TMPTA

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 TMPTA

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 TMPTA

Şekil 4.12.b TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla ve 60 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.



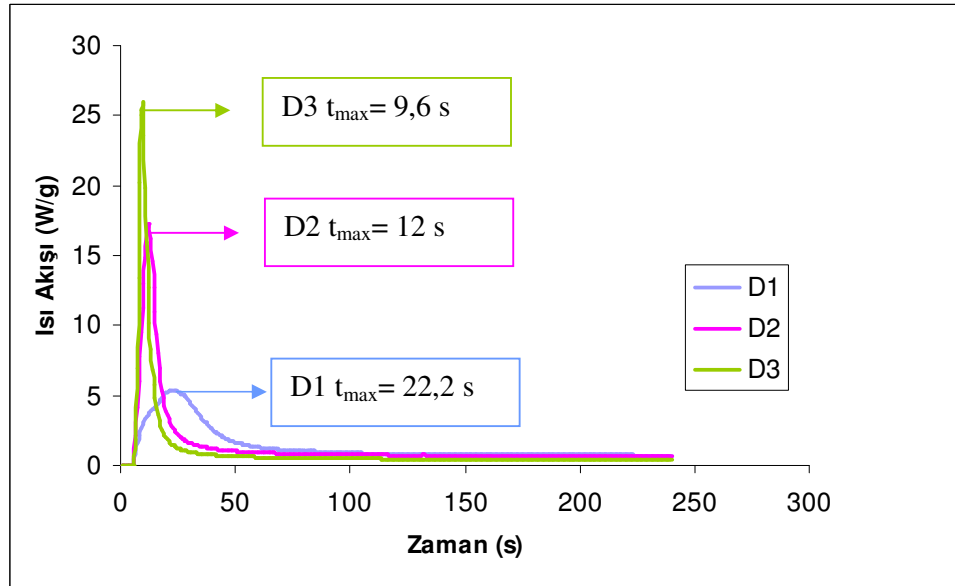
$I = 30 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.2125 P-3038 + % 24.7375 TPGDA

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.175 P-3038 + % 24.725 TPGDA

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.025 P-3038 + % 24.675 TPGDA

Şekil 4.13.a TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 + TPGDA ile 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.



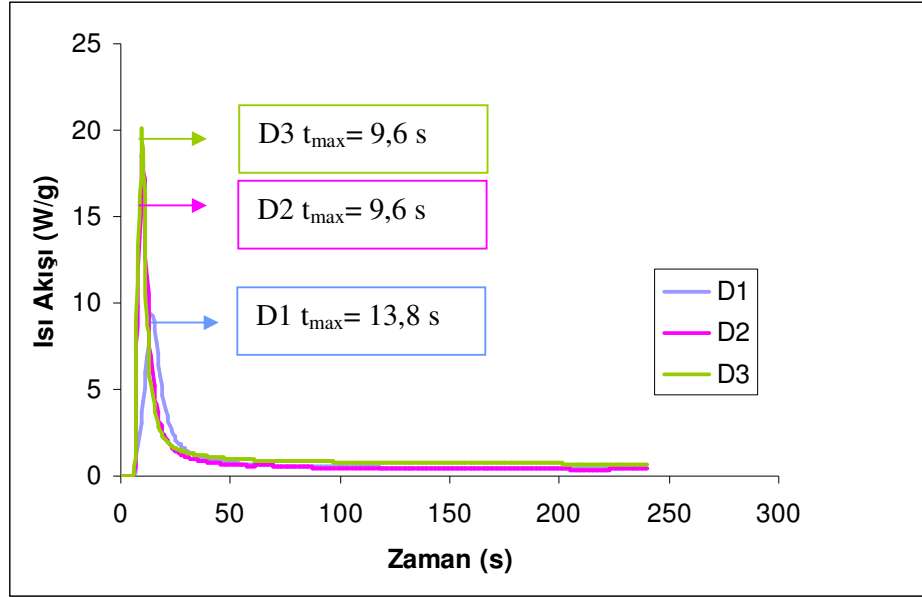
$I = 60 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.2125 P-3038 + % 24.7375 TPGDA

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.175 P-3038 + % 24.725 TPGDA

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.025 P-3038 + % 24.675 TPGDA

Şekil 4.13.b TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 + TPGDA ile 60 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.



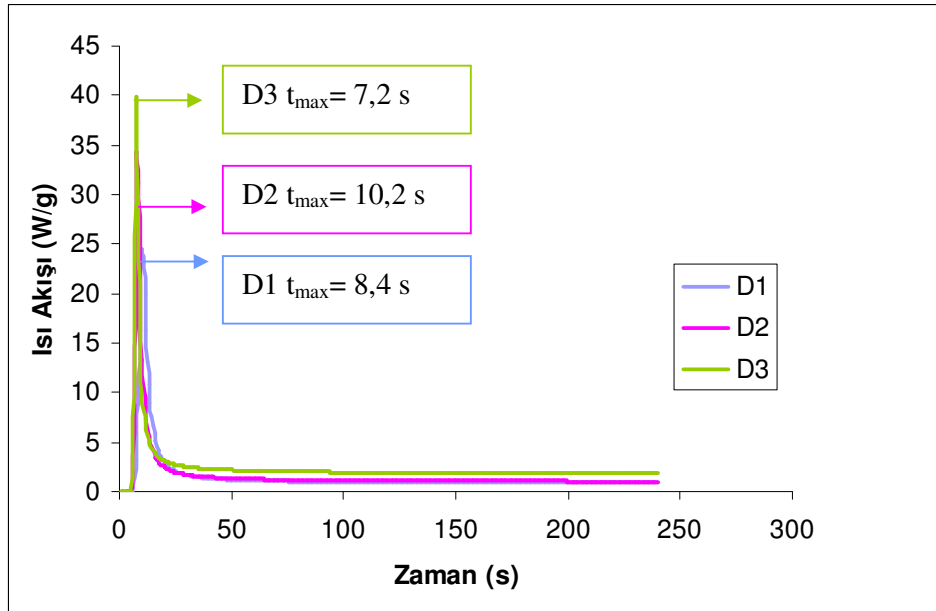
$I= 30 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 P-3038

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 P-3038

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 P-3038

Şekil 4.14.a TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla ve 30 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.



$I= 60 \text{ mW/cm}^2$

D1 : % 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 P-3038

D2 : % 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.9 P-3038

D3 : % 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.7 P-3038

Şekil 4.14.b TX-BT'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla ve 60 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.

Çizelge 4.4 Foto-DSC ölçümleri için TX-BT fotobaşlatıcısı ile hazırlanan formülasyonların polimerizasyon ısıları ve polimerizasyonların gerçekleşme süreleri.

Işık Yoğunluğu (mW/cm²)	Formülasyon	t_{max} (s)	Polimerizasyon Isısı (J/g)
30	% 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 TMPTA	9.6	89.98
60	% 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 TMPTA	25.8	142.3
30	% 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.2125 P-3038 + % 24.7375 TPGDA	34.5	152.8
60	% 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.2125 P-3038 + % 24.7375 TPGDA	22.2	150
30	% 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 P-3038	13.8	100.8
60	% 0.05 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 P-3038	8.4	141.7
30	% 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 TMPTA	10.8	113.2
60	% 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 TMPTA	8.4	191.5
30	% 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.175 P-3038 + % 24.725 TPGDA	16.2	185.5
60	% 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.175 P-3038 + % 24.725 TPGDA	12	149.2
30	% 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 P-3038	9.6	121.1
60	% 0.1 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 P-3038	10.2	129
30	% 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 TMPTA	18	163.1
60	% 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 TMPTA	8.4	110.7
30	% 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.025 P-3038 + % 24.675 TPGDA	8.4	163.7
60	% 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 74.025 P-3038 + % 24.675 TPGDA	9.6	137.4
30	% 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 P-3038	9.6	109.6
60	% 0.3 TX-BT + % 1 NMDEA + % 98.95 P-3038	7.2	117.5

5. SONUÇ VE ÖNERİ

3H-5-Tiya-1,2,3-triaza-siklopenta[b]antresen-10-on (TX-BT), tek komponentli iki kromofor gruptan oluşan bir fotobaşlatıcıdır. Tiyokzanton, kromofor grubundan dolayı II.Tip fotobaşlatıcı davranışına sahip olmasından ve benzotriazolün UV absorber olmasından dolayı polimerizasyonun hava atmosferinde çalışması beklenmezken, TX-BT'nin oksijen ortamında yapılan polimerizasyonda da başlatıcı özellik gösterdiği bulunmuştur. Kromofor gruplarından karbonil grubunun başlatma etkinliğinin, benzotriazolün UV absorber etkisinden beklenildiği kadar olumsuz etkilenmediği saptanmıştır.

Tiyokzanton kromofor grubundan dolayı II. Tip fotobaşlatıcı davranışına sahip olarak hava atmosferinde polimerizasyonda başlatıcı etkiye sahip olamayacağı düşünülen ve ayrıca, ikinci kromofor grup olarak tek bileşenli bir başlatıcı olan TX-BT' de bulunan benzotriazolün UV absorber özelliğinden dolayı da başlatma etkinliğinin olamayacağı düşünülen TX-BT fotobaşlatıcısının, tek bileşenli bir fotobaşlatıcı davranışı göstererek polimerizasyonu başlattığı bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., (1995), *J.Photochem. Photobiol A: Chem*, 87, 169.
- Aydın, M., Arsu, N., Die, A., (1999), *Macromol.Chem.* 266, 70.
- Arsu, N., Aydın, M., Yagci, Y., Jockusch, S., Turro, N.J., (2006), "Photochemistry and UV Curing : New Trends" , Ed., Fouassier J.P.,India. 17-29
- Cowan, D.O., Drisko, R.L., (1976), " Elements of Organic Photochemistry" Plenum Press, NewYork and London.
- 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 Polymerization ", Ed.P.T.Oldring, SITA.
- Fouassier,J.P., (1995), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications", Henser Publishers.
- Guillet, J., (1985), "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- Holman, R., "UV and E.b. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints" , SITA, 1984.
- Jockush, S., Turro, N. J., (1998), *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11773-11777.
- Mishra, M.K., Yagci, Y, (1998), "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", Marcel Decker, N.Y. 149-203.
- Odian, G., (1981), " Principles of Polymerization ", Wiley-Interscience Pres.
- Rabek, J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and NewYork.
- Solomon, D., Moad, G., (1995), *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Elsevier Science.
- Wayne, R.P., (1970), "Photochemistry", University Lectures, London.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 02.06.1981

Doğum yeri İstanbul

Lise 1995-1998 Florya Tefvik Ercan Lisesi

Lisans 2000-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2006-2007 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı

Çalıştığı kurumlar

07.2005-10.2005 LABKİM Kimyasal Ürünler San. ve Tic. A.Ş.