

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOKZANTON-TRİFENİLFOSEİN TEK BİLEŞENLİ
FOTOBAŞLATICI SENTEZİ VE
FOTOPOLİMERİZASYONDAKİ ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Kimyager Levent ESEN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

İSTANBUL, 2008

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOKZANTON-TRİFENİLFOSFİN TEK BİLEŞENLİ
FOTOBAŞLATICI SENTEZİ VE
FOTOPOLİMERİZASYONDAKİ ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Kimyager Levent ESEN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

İSTANBUL, 2008

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 Sertleştirme Donanımı.....	15
2.3.1 Genel Bilgi	15
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.....	25
2.6.2 Bimoleküler Reaksiyonlar.....	26
2.7 Fotobaşlatıcı Çeşitleri	28
2.7.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar.....	28
2.7.1.1 Genel Bilgi	28
2.7.1.2 Fotoindüklenmiş α -Bölünmesi	28
2.7.1.3 I.Tip Fotobaşlatıcı Çeşitleri.....	30
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.....	38
2.9 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu	38
2.10 Oksijenin Geciktirici Etkisi.....	39
2.11 Pigment Etkisi	40
2.12 Trifenilfosfinin Metil Metakrilat ve Stirenin Termal ve Fotobaşlatılmış.....	41
Reaksiyonlarındaki Mekanizması.....	41

3.	DENEYSEL BÖLÜM	42
3.1	Kimyasal Maddeler.....	42
3.2	Cihazlar	42
3.3	2-(difenilfosfino)-9H-tiyokzanten-9-one Sentezi.....	43
3.4	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon	46
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	48
4.1	Polimerizasyon Sonuçları	48
4.2	Fotobeyazlaşma	50
4.3	Floresans ve Fosforesans Ölçümleri.....	51
4.3.1	Floresans Ölçümü	51
4.3.2	Fosforesans Ölçümleri	53
4.4	Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları	54
4.5	UV ile Sertleştirme	57
4.6	Foto-DSC Ölçümleri.....	58
5.	SONUÇ ve ÖNERİ.....	63
	KAYNAKLAR.....	64
	ÖZGEÇMİŞ.....	65

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
c	Işık hızı
D	Polidispersite
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-TPP	2-(diphenylphosphino)-9H-thioxanthen-9-one
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	Moleküler bağ orbitalleri 8
Şekil 2.6	π moleküler orbitallerinin oluşumu ve δ bağları. 9
Şekil 2.7	Triptofanın absorpsiyon ve emisyon spektrumu 10
Şekil 2.8	Benzofenonun absorpsiyon spektrumu..... 10
Şekil 2.9	Moleküllerin singlet ve triplet enerji seviyeleri 11
Şekil 2.10	Jablonski Diyagramı 13
Şekil 2.11	Franck-Condon geçişi 14
Şekil 2.12	UV sertleştirme ünitesi 15
Şekil 2.13	Reflektör dizaynları 16
Şekil 2.14	Orta basınçlı civa lambası 17
Şekil 2.15	UV sertleştirmede kullanılan lambaların spektral çıktıları 18
Şekil 2.16	Bazı tipik metal halojenür lambalarının standart civa lambasıyla karşılaştırılmış spektral çıktıları 19
Şekil 2.17	Düşük basınçlı sodyum lambası 20
Şekil 2.18	Yoğun ark lambası..... 20
Şekil 2.19	Oksijenin amin tarafından söndürülmesi 40
Şekil 2.20	Trifenilfosfin ile fotobaşlatılmış metil metakrilat polimerizasyonunun mekanizması..... 41
Şekil 3.1	TX-TPP' nin proton NMR' ı [DMSO] 44
Şekil 3.2	TX-TPP' nin IR spektrumu 45
Şekil 3.3	TX-TPP($1,47 \times 10^{-4}$ M)' nin DMF içindeki UV absorpsiyon spektrumu..... 46
Şekil 4.1	TX-TPP 48
Şekil 4.2	TX-TPP' nin aminsiz ortamda fotobeyazlaşması. ($2,68 \times 10^{-3}$ M) 50
Şekil 4.3	TX-TPP' nin floresans spektrumu..... 51
Şekil 4.4	a) TX-TPP (DMF)' nin ve b) PMMA 'nın (THF) absorpsiyon spektrumları..... 52
Şekil 4.5	TX-TPP ile fotobaşlatılmış polimerizasyon sonucu elde edilen PMMA' ın floresans spektrumuyla TX-TPP' nin floresans spektrumlarının karşılaştırılması $\lambda_{mzx} = 380$ nm 52
Şekil 4.6	TX-TPP' nin fosforesans spektrumu 53
Şekil 4.7	TX-TPP ile fotopolimerizasyon sonucu elde edilen PMMA' ya ait fosforesans spektrumu..... 54
Şekil 4.8	TX-TPP' nin P-3038 (%75 EA + % 25 TPGDA) beraberinde amin varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi 55
Şekil 4.9	TX-TPP' nin TMPTA beraberinde amin varlığında fotobaşlatılmış..... polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi. 56
Şekil 4.10	TX-TPP' nin P-3038 (%75 EA + % 25 TPGDA) beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi. 56
Şekil 4.11	TX-TPP' nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla, NMDEA varlığında ve 50 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı. 58
Şekil 4.12	TX-TPP' nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla NMDEA varlığında ve yokluğunda, 50 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı. 59

Şekil 4.13	TX-TPP'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla, NMDEA varlığında ve 50 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları.	59
Şekil 4.14	TX-TPP'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla NMDEA varlığında ve yokluğunda, 50 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızları.	60
Şekil 4.15	TX-TPP'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla, NMDEA varlığında ve 50 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun yüzde dönüşümleri.	60
Şekil 4.16	TX-TPP'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla NMDEA varlığında ve yokluğunda, 50 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunların yüzde dönüşümleri.	61
Şekil 5.1	TX-TPP fotobaşlatıcısının metil metakrilat monomerinin fotopolimerizasyonunu başlatma mekanizması	63

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 4.1 Metil metakrilatın TX-TPP beraberinde, DMF içinde, NMDEA varlığında ve hava ve azot atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....	49
Çizelge 4.2 RT-FTIR çalışmaları için hazırlanan formülasyonlar.....	55
Çizelge 4.3 UV ile sertleştirme çalışmalarında kullanılan formülasyonlar ve sertleştirme.. sonuçları.	57
Çizelge 4.4 Foto-DSC ölçümleri için TX-TPP fotobaşlatıcısı ile hazırlanan..... formülasyonların polimerizasyon ısıları, polimerizasyonların gerçekleşme..... süreleri ve yüzde dönüşümleri.....	61

ÖNSÖZ

Gösterdiği anlayış ve sağladığı yardımlar ile yüksek lisans öğrenimime başalamama vesile olan, hiçbir zaman gerek benden gerek çalışmalarımın ilgisini esirgemeyerek her türlü zorlukta her zaman bir çıkış yolu bulabilmemi sağlayan, tez danışmanım saygı değer hocam Prof. Dr. Nergis ARSU'ya,

Bitmez tükenmez sorularım karşısında bile hiç bir zaman yüzünü asık görmediğim, bir insanın içinde bilim aşkını taşımasının ne demek olduğunu anlamamı sağlayan, çalışmalarım boyunca yardımını da dostluğu gibi hiç esirgemeyen, ender insan Gökhan TEMEL' e,

Çalışmalarım sırasında bana fiili, manevi büyük destek sağlayan, üşenmezliği ile örnek olmuş, tez çalışmalarım ve tezimin yazım aşamasında çok yardımını dokunan, her şeye rağmen zamana birlikte meydan okuyacağım, sevgili Duygu SEVİNÇ' e,

Zor zamanlarda imdadıma yetişen, çalışmalarımın katkısı, arkadaşlığı ve hoş sohbetiyle her zaman yanımda olan, yegane dizi-film arkadaşım Nurcan KARACA' ya,

Laboratuvar içindeki çalışmalarımın katkısından, her daim neşesi ve arkadaşlığıyla yüzümü güldüren, eli bayraklı fikir arkadaşım Arş. Gör. Feyza KARASU' ya

Deneysel ölçümlerimdeki yardımlarından ve tavsiyeleriyle tezime bulunduğu katkısından ötürü güler yüzlü arkadaşım Arş. Gör. Demet KARACA BALTA' ya

Analiz cihazları konusunda yardımını esirgemeyen Zekeriya DOĞRUYOL' a

Maddemin saflaştırılması ve karakterizasyon aşamasındaki katkılarından ötürü Prof. Dr. Nükhet Öcal ve Melek GÜL' e.

Manevi destelerinden ötürü sayın Yrd. Doç. Dr. Meral AYDIN, Arş. Gör. Sevnur KESKİN' e

Aylarca devamlı olarak gece vardiyasında çalıştığım zamanlarda bana büyük yardımcı dokunan, icabında yerime dahi bakan, beni her zaman destekleyip kollayan fedakar amirim Çetin SEZEN' e,

Maddi manevi her zaman yanımda olan, beni bugünleri görebilecek biri olarak yetiştiren, yemediğimi dahi arkamda tutan canım aileme,

Tüm katkılarından ve en önemlisi varlıklarından ötürü sonsuz teşekkürler.

İstanbul, 2008

Levent ESEN

ÖZET

Tiyokzanton türevi bir fotobaşlatıcı olan 2-(difenilfosfino)-9H-tiyokzanten-9-on (Tiyokzantontrifenilfosfin - TX-TPP) ve karakterize edildi. TX-TPP'nin tek bileşenli II.Tip fotobaşlatıcı karakterine sahip olduğu bulundu. Tek fonksiyonlu bir akrilat olan Metil metakrilat' ın polimerizasyonu TX-TPP ile DMF içinde, oksijen ve azot atmosferinde veya N-Metildietanolamin varlığında gerçekleştirildi. Zamana bağlı FTIR spektroskopisi ile çok fonksiyonlu akrilatlar olan Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve P-3038 (% 75 Epoksi akrilat + % 25 Tripropilenglikoldiakrilat) amin beraberinde, P-3038'i içeren formülasyonun fotobaşlatılmış polimerizasyonu aminsiz olarak da incelendi.

Polimerizasyon kinetiği Foto-DSC ile incelendi. UV ile sertleştirme işlemi de benzer formülasyonlar kullanılarak gerçekleştirildi. Formülasyonlar 12 µ kalınlığında aydıngeçir kağıtlar üzerine kaplandı ve Mini-UV-Kür cihazından 12,9 m/dak hızla geçirilerek gözle görülür bir deformasyon kalmayınca kadar sertleştirildi.

TX-TPP fotobaşlatıcısının fotodekompozisyonu orta basınçlı cıva lambası ile belirli zaman aralıklarında aydınlatılarak gerçekleştirildi. 900 saniyelik aydınlatma süresi sonunda başlatıcının tamamen tükendiği bulundu. TX-TPP' nin fotofiziksel özellikleri de incelendi. 390 nm' de uyarılan örneğin uyarılma ve yayılım spektrumları alındı ve 9,10-Difenilantresen standart olarak kullanılarak floresans kuvantum verimi tiyokzantona benzer olarak $\phi=0,0012$ civarında hesaplandı. Fosforesans ölçümleri başlatıcının triplet haline yönelik bilgi sağlayacağından 77 °K' de etanol içinde gerçekleştirildi ve TX-TPP' nin fosforesans ömrü 92 ms olarak ölçüldü. Fotobaşlatma mekanizmasının anlaşılabilmesi için polimerin absorpsiyon spektrumu alındı ve fosforesans ömrü ölçüldü. TX-TPP'nin fotobaşlatma mekanizması incelendi ve MMA'nın karbonilindeki oksijen ile fosfor atomu arasındaki dipol etkileşimi ile ilgili radikal mekanizması ile mümkün olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: Fotobaşlatıcı, fotopolimerizasyon, UV-sertleştirme, fotofiziksel özellikler, tiyokzanton

ABSTRACT

2-(diphenylphosphino)-9H-thioxanthen-9-one) (Tiyokzantontrifenilfosfin - TX-TPP) was synthesized and characterized as a photoinitiator based on thioxanthone structure. TX-TPP was found as one component Type II photoinitiator character. Photopolymerization experiments were performed for Methyl methacrylate (MMA) as a monofunctional acrylate by using TX-TPP in Dimethylformamide (DMF) with N-Methyldiethanolamine (NMDEA) in either air or/and nitrogen atmosphere. Photoinitiated polymerization of multifunctional acrylates were also performed for Trimethylolpropanetriacrylate (TMPTA) and P-3038 (%75 Epoxy acrylate + % 25 Tripropyleneglycoldiacrylate) with NMDEA and also for P-3038 without NMDEA by using Real Time Fourier Transform Spectroscopy (RT-FTIR).

The kinetic of polymerization was investigated by Photo-DSC. UV-Curing was performed by using similar formulations which were coated on tracing paper as a 12 μ thickness and cured until no visible deformation was observed by Mini-UV-Cure by 12.9 m/min.

Photodecomposition of TX-TPP were recorded for certain period of irradiation time by using of medium pressure mercury lamp. It was observed that TX-TPP consumed totally after 900 seconds irradiation time. Photophysical characteristics of TX-TPP were also investigated. The fluorescence excitation and emission spectrum of sample which was excited at 390 nm were taken and fluorescence quantum yield was calculated as $\phi=0,0012$ when 9,10-Diphenylanthracene was used as standard. Phosphorescence measurements were performed in ethanol at 77 ⁰K for gaining information about triplet state of photoinitiator. Phosphorescence life time of TX-TPP was measured as 92 ms. Photoinitiation mechanism of TX-TPP was investigated and found possibly a radical mechanism involved dipole interaction between the carbonyl oxygen of the MMA and the phosphorous .

Key Words: Photoinitiator, photopolymerization, UV-Curing, photophysical properties, thioxanthone

1. GİRİŞ

Polimerin yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biri, kalınlıkları 0,04-0,4 mm arasında değişen polimer filmlerdir. Polimer filmlerin eldesinde başvurulan yöntemlerden biri de UV ile sertleştirmedir. Sertleştirme sıvı formdaki formülasyonun tamamen katı hale geçmesi durumudur. Bu film tanımına polimerik kaplamalar ve yapıştırıcılar da uymaktadır. Estetik görünüm, koruma ve işlevsellik amacına göre değişik kalınlıklarda ve özelliklerde uygulanmaktadır. Polimerik filmlerin iki yüzeyi de atmosfer ile temas halindedir, kaplamalarda ise bir yüzey kaplandığı ürün yüzeyindeyken diğer yüzeyi atmosferle temas halindedir. Yapıştırıcılarda iki yüzey de uygulanan ürünlerin arasında kalmaktadır. (Saçak, M., 2005). UV ile sertleştirme bu üç uygulama alanı için de önem taşımaktadır.

UV ile sertleştirmede fotobaşlatıcıların rolü çok büyüktür. Fotobaşlatıcılar ışığı absorplayarak polimerizasyonu başlatacak radikalleri oluştururlar. Fotobaşlatıcı seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar etkin bir başlatıcı olması, kokusuz olması, kendisinin ve parçalanma ürünlerinin zehirli olmasıdır. Çok düşük konsantrasyonlarda etkin bir şekilde çalışması da ideal bir fotobaşlatıcıdan istenilen özelliklerindedir.

UV ile sertleştirmede en çok kullanılan polimerizasyon tipi serbest radikal polimerizasyonudur. 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 II.Tip fotobaşlatıcı davranışına sahip olduğu düşünülen 2-(difenilfosfino)-9H-tiyokzanton-9-on (TX-TPP) sentezlendi ve karakterize edildi. Tek ve çok fonksiyonlu akrilatların fotopolimerizasyonu TX-TPP ile gerçekleştirildi. Yeni bir fotobaşlatıcı olan TX-TPP' nin fotobaşlatılmış polimerizasyonda oksijen ortamında etkin başlatıcı davranışına sahip olduğu bulundu.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Radyasyon ve Enerjisi

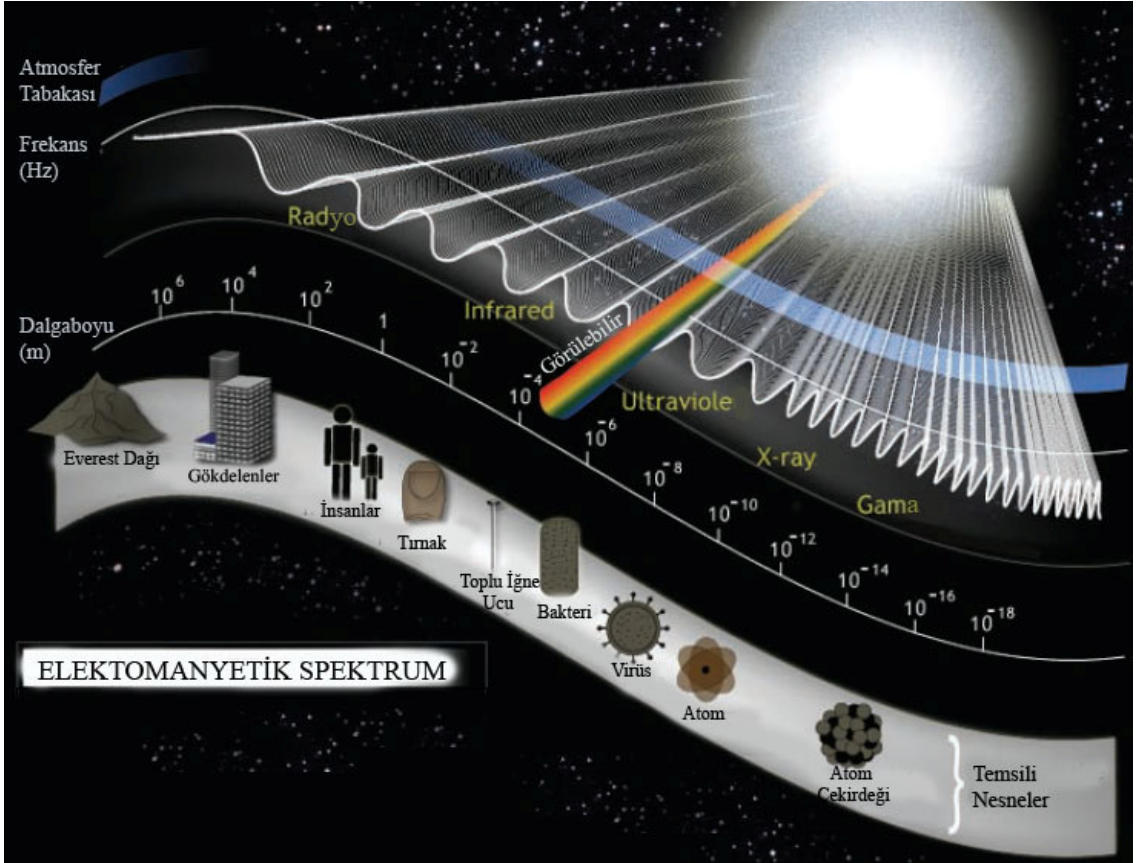
Optik radyasyon üç kısma ayrılır;

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 radyasyon, ya dalga benzeri karakterine ya da foton karakterine göre yorumlanır.

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

$$\text{Enerji} \propto \text{Frekans} \propto \frac{1}{\text{Dalgaboyu}}$$

Belli bir dalga boyunda bir fotonun enerjisi

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

c =Işık hızı (3×10^{17} nm.s⁻¹)

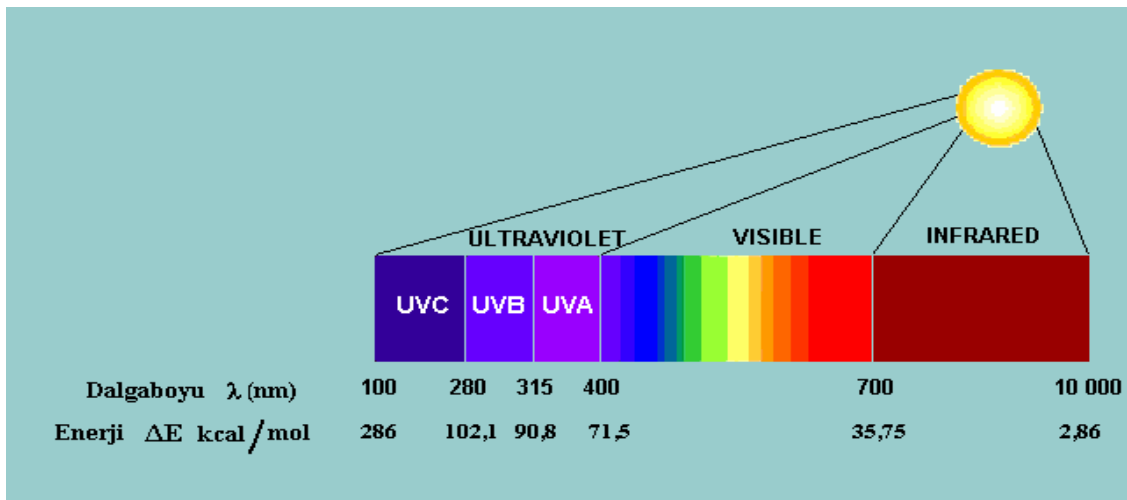
λ =Dalga boyu (nm)

Bir molekülün birinci uyarılmış hali ile temel hali arasındaki ΔE enerji farkı (kcal.mol⁻¹) ;

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

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 ($\lambda = 700$ nm, 7×10^{-7} m). 400 nm'den daha kısa ve 700 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 ait 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 cıva 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 absorplamazlar. Absorpsiyon işlemi gerçekleşse bile bir serbest radikal, katyon 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).

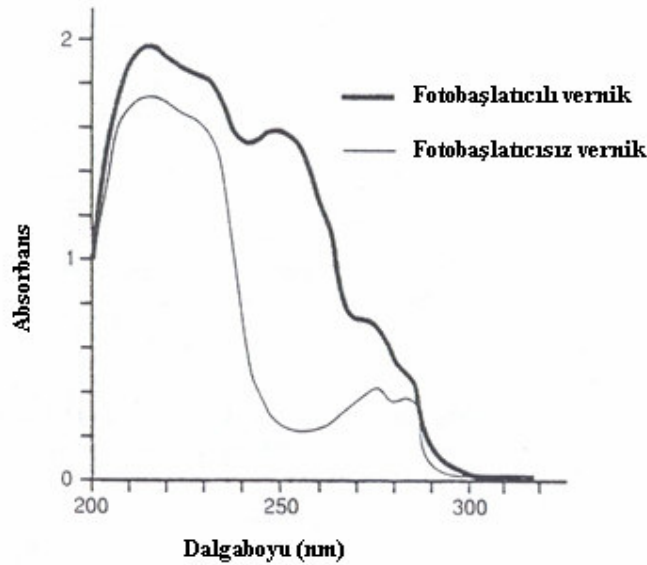
Bunun için bir kuvvet içindeki maddenin aydınlatıldığı düşünülürse, gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasındaki fark absorpsiyonu gösterir. Maddenin absorpsiyonu gelen ışığın dalga boyuna karşı çizilirse bir absorpsiyon spektrumu elde edilir (Dietliker, 1991).

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;

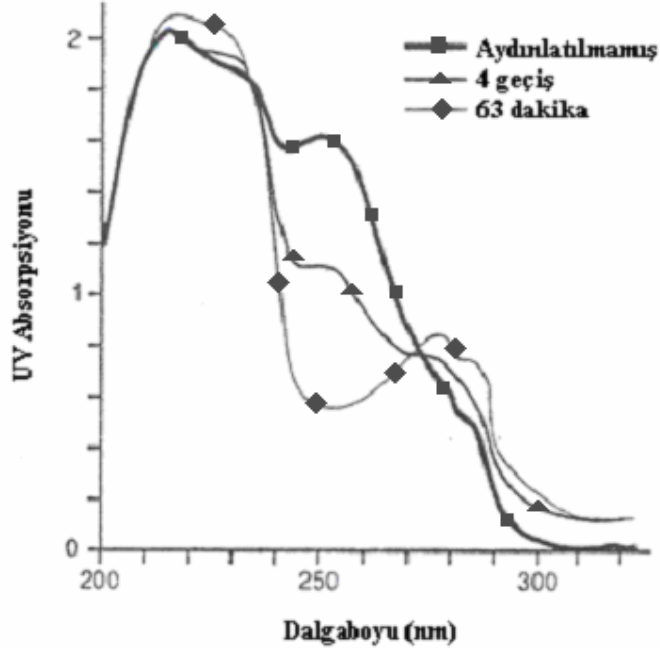
1. Molekül, istenilen dalga boylarında absorpsiyon yapabilecek bir kromoforik gruba sahip olmalıdır.
2. Absorpsiyondan sonra, enerji transferi ile molekül uyarılmış hale geçebilmelidir.
3. Bu olay, sadece belirtilen dalga boylarında gerçekleşmelidir.
4. Formülasyondaki diğer bileşenler tarafından absorpsiyon olmamalıdır. Bu yüzden formülasyonlara, diğer bileşenlerin absorpsiyon yapamadığı 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 molekül sayısı ile birim zamanda absorplanan foton sayısı arasındaki kantitatif ilişki kuvantum verimi olarak ifade edilir ve ϕ ile gösterilir.

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

Kuantum 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.

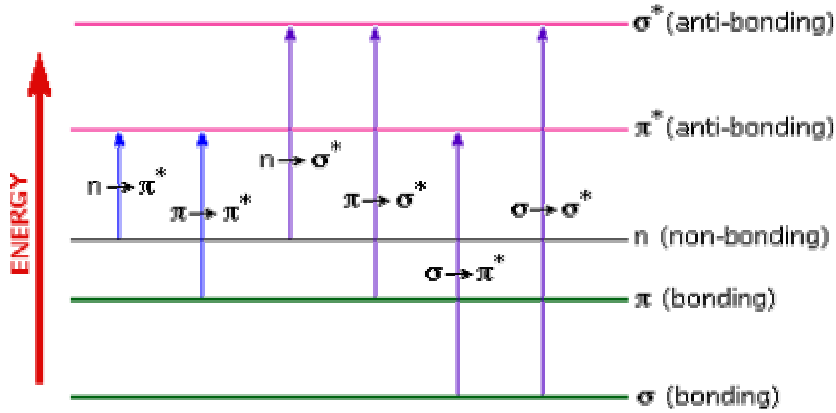
$\phi > 1$ ise; bir zincir reaksiyonu gerçekleşmiştir (Rabek, 1996).

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;

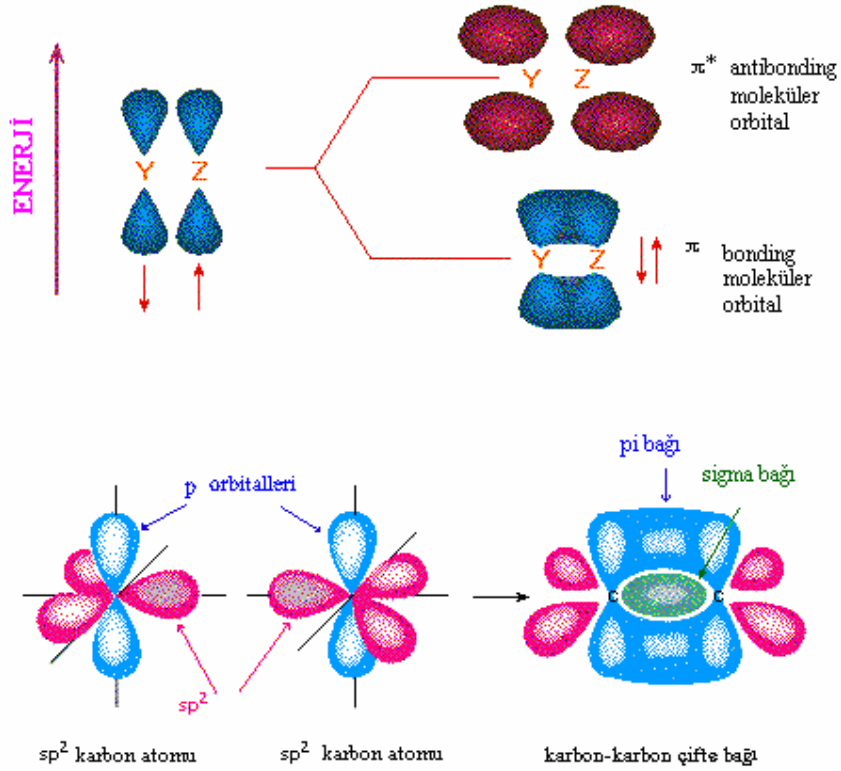


Şekil 2.5 Moleküler bağ orbitalleri.

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

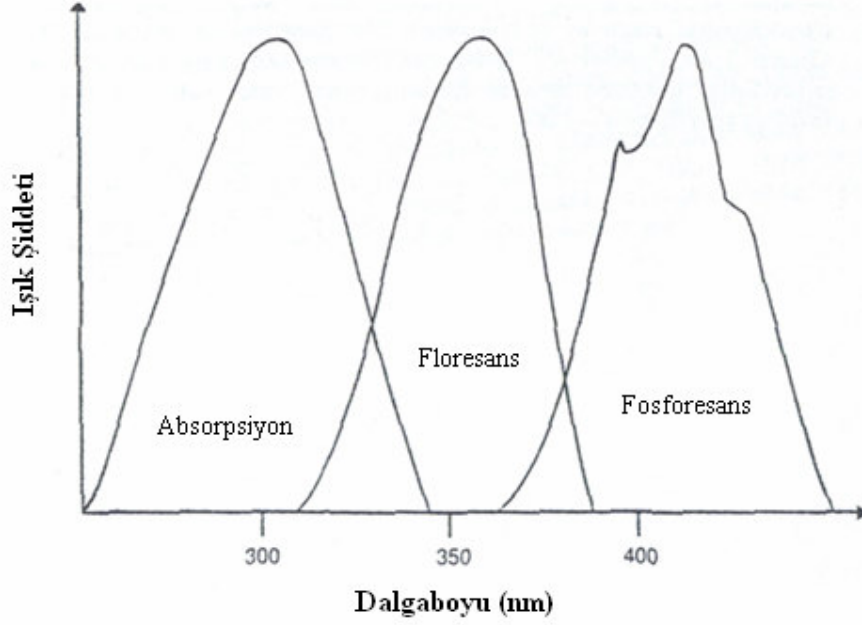
Bu geçişler farklı dalga boylarında meydana gelir. Örneğin; $\delta \rightarrow \delta^*$ geçişleri 180 nm'den daha küçük dalga boylarında meydana gelir ve yüksek enerji gerektirir. Bu yüzden, UV sistemlerinde bu geçiş gerçekleşmez (Dietliker, 1991).

Sonuç olarak UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi elektronik absorpsiyon spektroskopisi gibi alınabilir. Yaygın olarak kullanılan, radyasyon kürleştirmesinde karşılaşılan fotosensitizer ve ışığa duyarlı gruplarda bağ moleküler orbitalleri genellikle π orbitalleri , nonbonding orbitalleriyse n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden π^* anti-bonding orbitaline yükselir. Işığın absorpsiyonu elektronun π veya n-bonding orbitalinden, π^* orbitaline yükselmesine neden olabilir (Cowan ve Drisko, 1976).



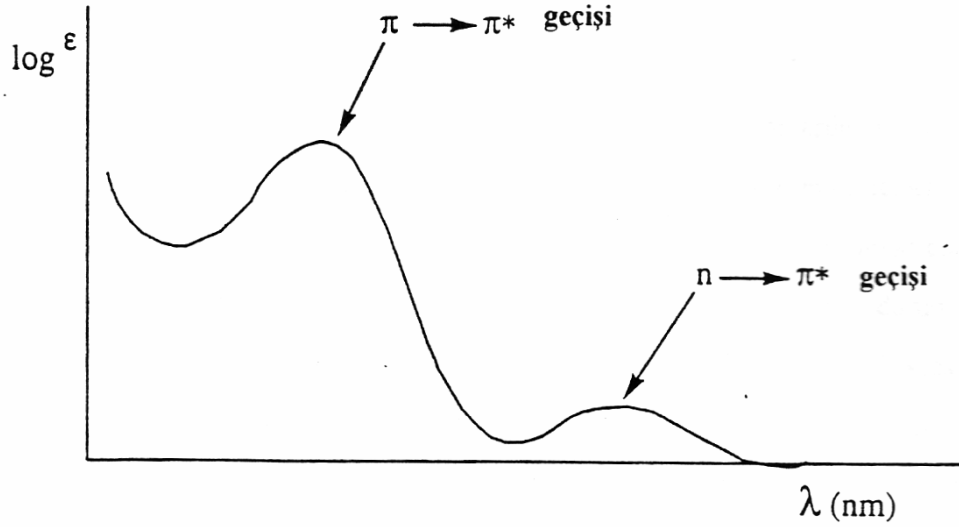
Şekil 2.6 π moleküler orbitallerinin oluşumu ve δ bağları.

Bir foton absorpsiyonununun 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 2.7 Triptofanın absorpsiyon ve emisyon spektrumu.

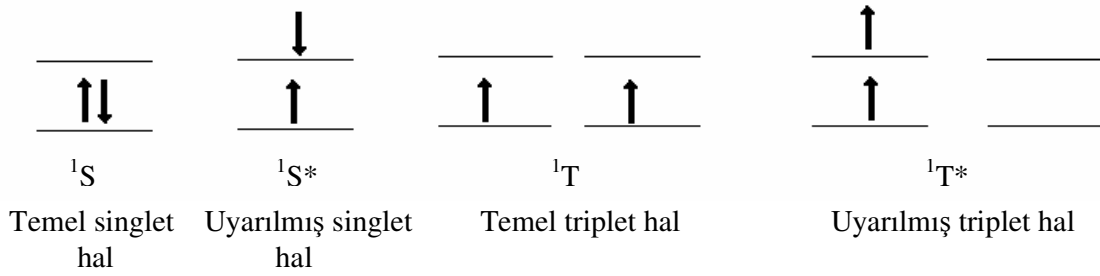
Tipik bir ketonun elektronik absorpsiyon spektrumu, örneğin benzofenon, iki tip geçiş göstermektedir. (Şekil 2.8)



Şekil 2.8 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 2.9 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 oluşursa 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).



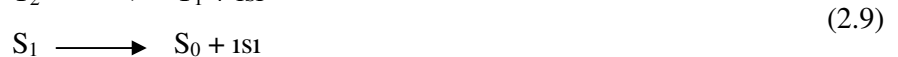
Fosforesans: Farklı tür haller arasındaki spin- yasaklı ışımalı geçiştir. Ömrü ($10^{-3} - 10^{-2}$ s).



b) Işımasız Geçişler :

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

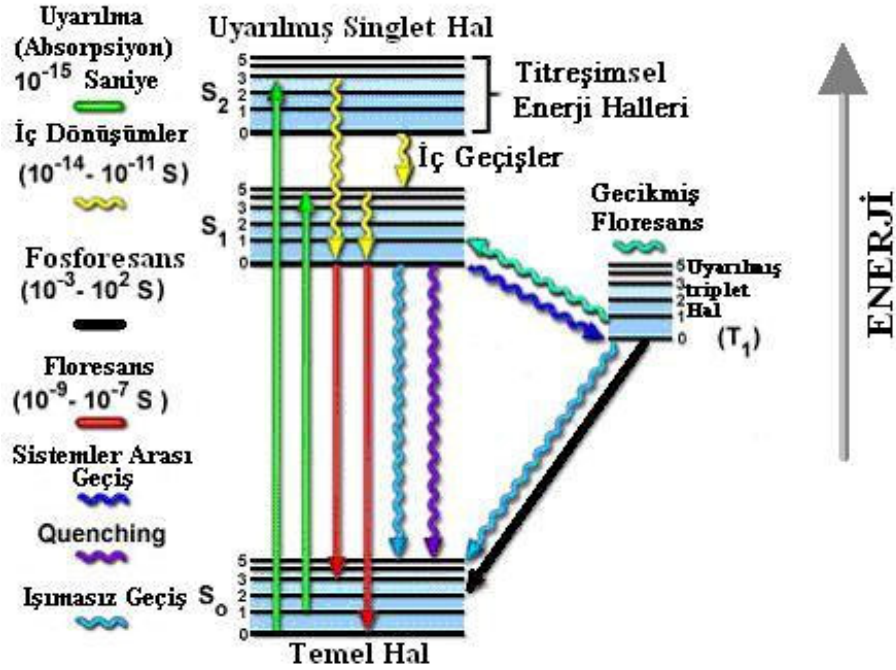
İç Dönüşüm (IC) : Aynı tür iki hal arasında spin izinli ışımasız geçiştir.



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



Tüm bu prosesler, Jablonski Diyagramı ile özetlenebilir.



Şekil 2.10 Jablonski Diyagramı.

Bu diyagramda dikey yön artmakta olan enerjiyi göstermektedir. S_0 , S_1 , S_2 ile sembolize edilen elektronik haller temel singlet, uyarılmış birinci ve ikinci singlet hali gösterirken T_1 triplet hali göstermektedir (Cowan ve Drisko, 1976).

Jablonski diyagramında gösterilen ışımali işlemler ışık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans; ışımaz işlemler ise sistem içi dönüşüm, sistemler arası geçişler ve quenching olmalıdır (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 uğratabilecek türleri yaygınlaştırmak için kullanılmalıdır.

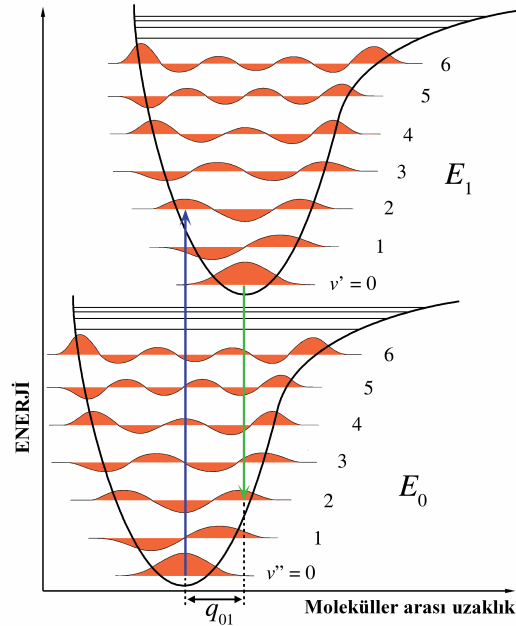
Moleküller de atomlarda olduğu gibi uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorplayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller bu kararsız durumdan enerjilerini yayarak kurtulurlar ve moleküler emisyon gerçekleşir.

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;

$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (2.12)$$

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).



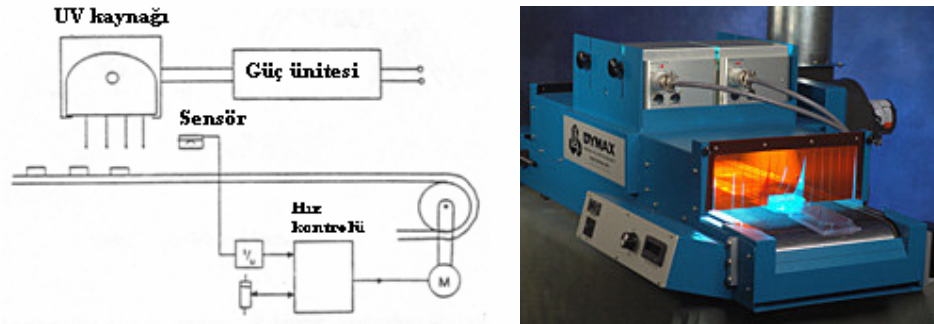
Şekil 2.11 Franck-Condon geçişi.

Şekil 2.11' de 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 $E = E_{kin} + E_{pot}$ 'dur. Uyarılma sonucunda geometri değişmeyeceğinden, ışık absorpsiyonundan sonra da mesafe korunmak zorundadır (Cowan ve Drisko, 1976)

2.3 UV Sertleştirme Donanımı

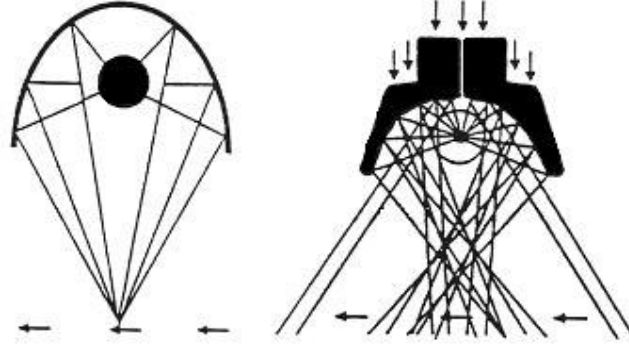
2.3.1 Genel Bilgi

Temel bir UV sertleştirme biriminde, Şekil 2.12'de gösterildiği sertleştirilecek madde ultraviyole lambaların altından hareketli bantlar kullanılarak geçirilir. Bantların hızı kaplamanın ne kadar süre ışığın etkisinde kalacağını belirler. Diğer önemli parametre reflektör sisteminin dizaynidir. Buna ait çeşitli görüşler bulunmaktadır.



Şekil 2.12 UV sertleştirme 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 2.13 Reflektör dizaynları.

Kapama 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 tipinin ve güç oranının, kürleştirme verimi ve ışılama bölgesindeki ısının miktarında önemli bir etkisi vardır.

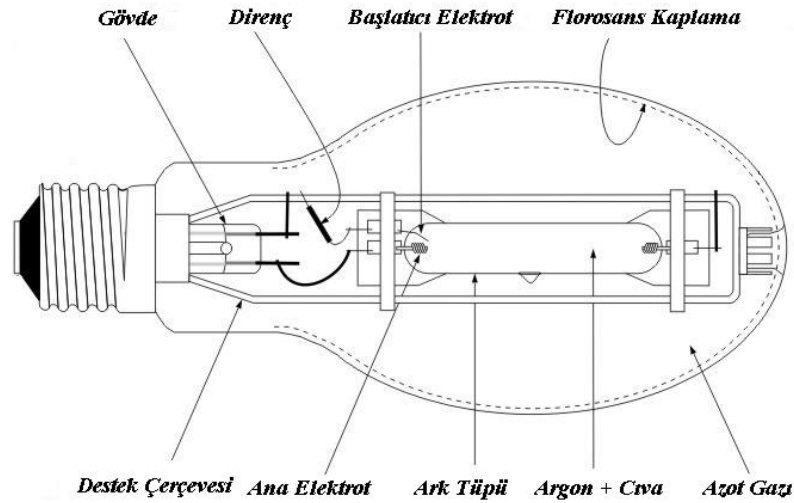
Tüm bu yukarıdaki uyarılar taşıyıcı sistemiyle ilgilidir ama daha birçok alternatif sistem bulunmaktadır. Projeksiyon sistemleri ışık kaynağı ve lensi birlikte kullanırlar, böylece daha geniş alanlar ışılabilir ve posterlerin üretilmesinde kullanılabilir (Şekil 2.13).

2.3.2 Lambalar

Polimerizasyonu başlatmakta kullanılan lambalar;

- Cıva 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 cıva lambalarıdır. Bu lambanın yaygın olarak kullanılmasının nedeni, başlatıcıları uyarmak için kullanılabilen yayının spektrumuna sahip olması, 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/cm² enerji aralığındaki lambalar kullanılır, özel uygulamalar için daha yüksek enerjili lambalar kullanılabilir. Aışılalmış orta basınçlı cıva lambası, kapalı silindir biçiminde, her iki ucu tungsten elektrotlarıyla donatılan, cıva metali ve buharı içeren ve başlatıcı gaz olarak argon içeren bir sistemdir.



Şekil 2.14 Orta basınçlı cıva lambası.

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



Ar^* : Argonun uyarılmış hali

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

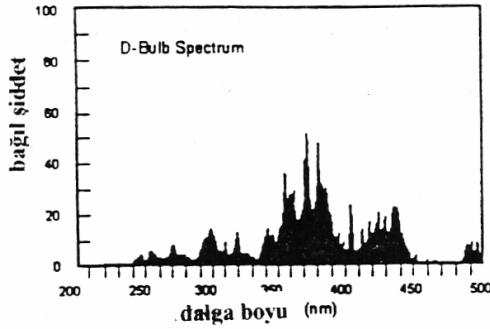


Bir cıva katyonunun bir elektronla yeniden kombinasyonuysa, ışımaya enerjisini kaybeden, elektronik açıdan uyarılmış cıva atomunu üretir.

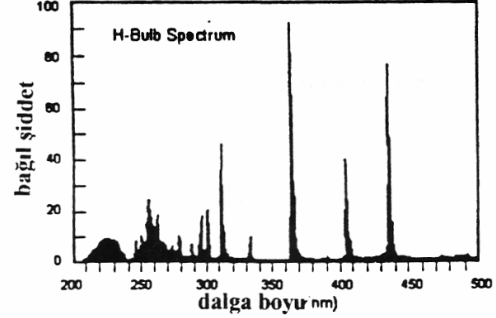
Bu lambalar kullanılırken alınması gereken önlemler :

(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.

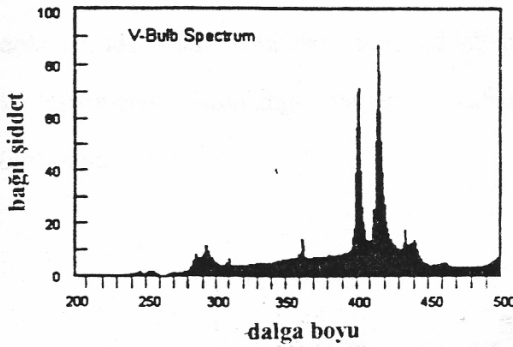
(2) Lambaların kullanımına özen gösterilmeli, çünkü lambaların toksik madde buldukdıkları unutulmamalıdır. Lambanın bileşenleri basınç altındadır, bu yüzden patlama riski vardır. Lambalar cıva taşıdıkları için dikkatle kullanılmalıdır.



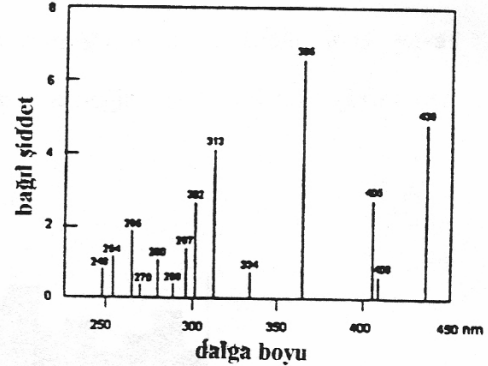
Elektrod lambası



Elektrod lambası



Elektrod lambası

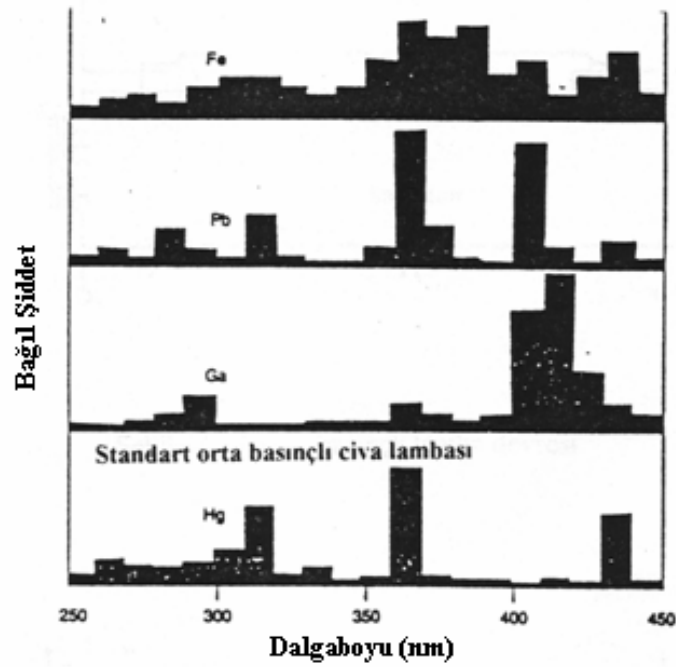


Orta basınçlı cıva lambası

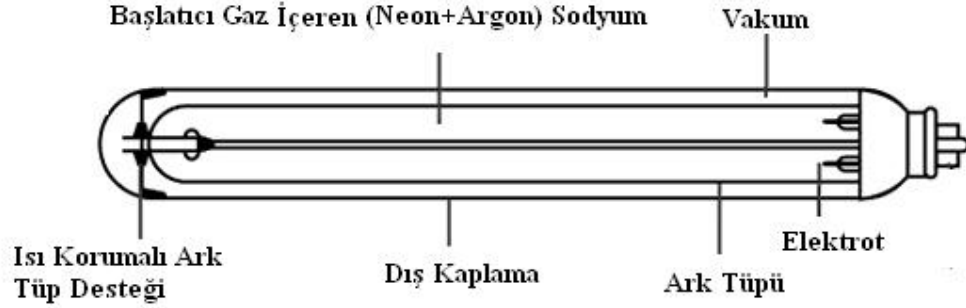
Şekil 2.15 UV sertleştirmede kullanılan lambaların spektral çıktıları.

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

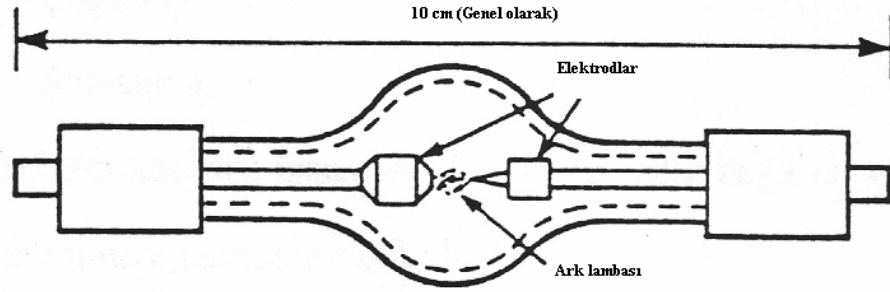
Yaygın olarak kullanılan madde katımlı lambalar, demir ve galyum lambalarıdır. Bu lambaların bazılarının, madde katılmamış lambalarla spektral çıktısının karşılaştırılması Şekil 2.15' te verilmiştir. Madde katılmamış lambalar çok pigmentli (renk veren) sistemlerin kürleştirilmesinde kullanım alanı bulmuştur. Düşük basınçlı cıva lambaları her iki uçta elektrotlara sahip olan kuvarz silindirlere sahiptirler. (Şekil 2.16) Silindir, düşük basınçta (10^{-2} - 10^{-3} Torr) cıva argon karışımına sahiptir. Bu lambaların emisyonu 254 nm'dedir, ama eğer yapımında yüksek kaliteli kuvarz kullanılırsa 189 nm ışık üretebilir. Bu lambalar genellikle oldukça düşük güçtedir 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 kürleştirilmenin istenildiği yerlerde kullanılabilir (örneğin sıvı kristal görüntüleri üretiminde).



Şekil 2.16 Bazı tipik metal halojenür lambalarının standart cıva lambasıyla karşılaştırılmış spektral çıktıları.



Şekil 2.17 Düşük basınçlı sodyum lambası.



Şekil 2.18 Yoğun ark lambası.

2.4 Serbest Radikal Polimerizasyonu

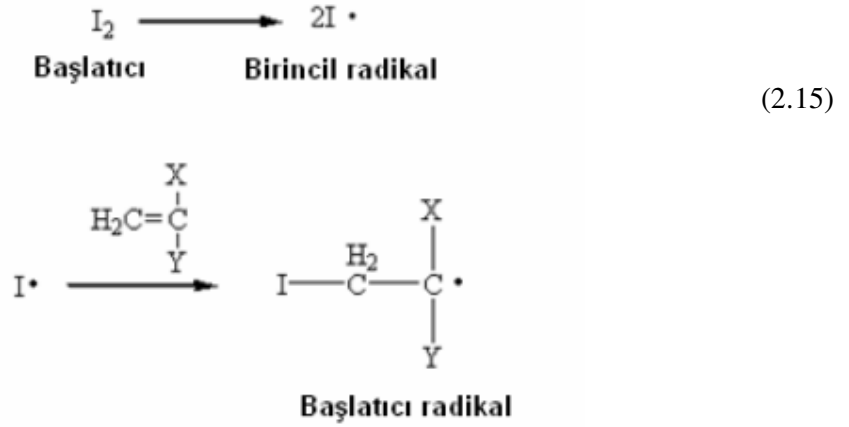
Radyasyon kürleştirilmesinde yaygınca kullanılan serbest radikal reaksiyonları, radikal-katılma reaksiyonlarıdır. Yani temel adım bir radikalın çifte bağa katılımıdır. Bu reaksiyonların başka bir özelliği de, zincir reaksiyonları olmalarıdır yani, bir radikalın çifte bağa katılımı, sırası gelince başka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

- Başlama
- Çoğalma
- Sonlanma

a) Başlama Aşaması

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

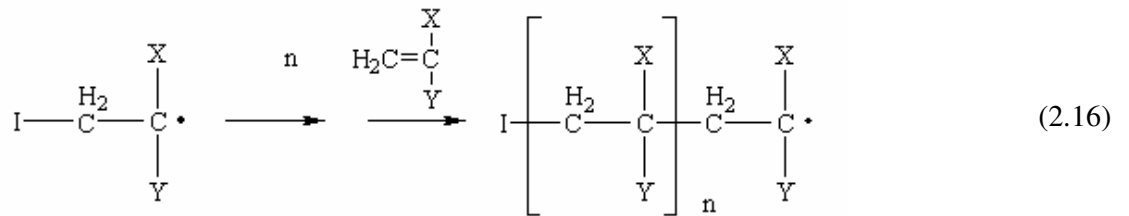
Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır (Solomon, 1995).



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 adımı 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.

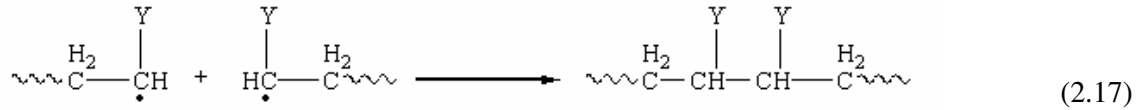
Sonlanma reaksiyonlarının katılımını kolaylaştıran iki önemli faktör ;

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

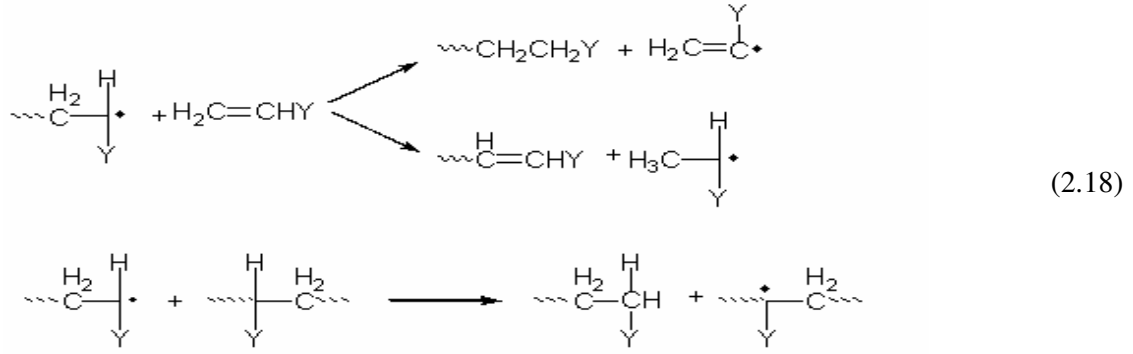
İki tür sonlanma reaksiyonu vardır :

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

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

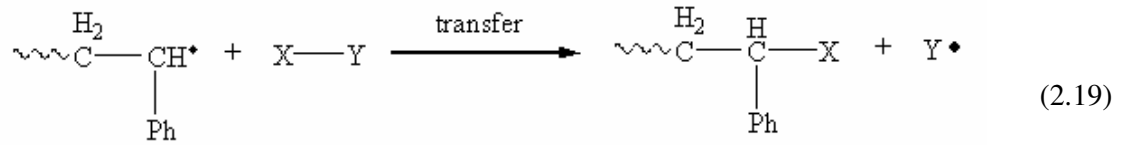


Orantısız sonlanma reaksiyonu ise, doymamış sonlu bir grubun, doymuş sonlu bir grup ile olan reaksiyonunda iki polimer zinciri arasında hidrojen transferi sonucu oluşur. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar.



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 çözücülerden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir (Oğian, 1981).

Zincir transferi; büyüyen radikalın, 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, alışlagelmiş 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 işleme 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

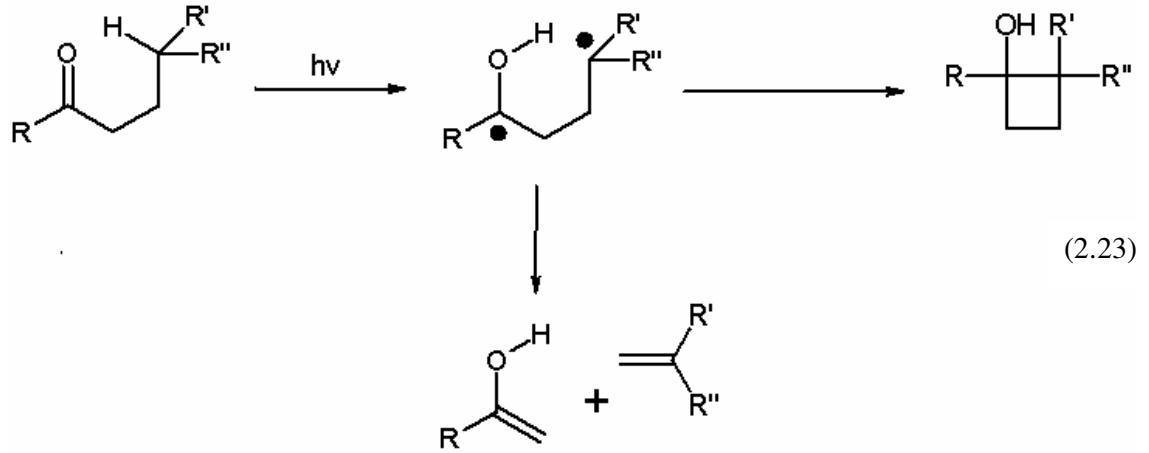
2.6.1 Unimoleküler Reaksiyonlar

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, katyonik polimerizasyonda kullanılabilirler (Dietliker, 1991).

b) Norrish Tip II Reaksiyonu

Norrish Tip II reaksiyonu, fotokimyasal olarak uyarılmış karbonil bileşiğinin γ pozisyonundaki hidrojeni yakalamasıyla oluşan reaksiyonlardır. Reaksiyon sonucu 1,4-biradikal oluşumu gözlemlenir.



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

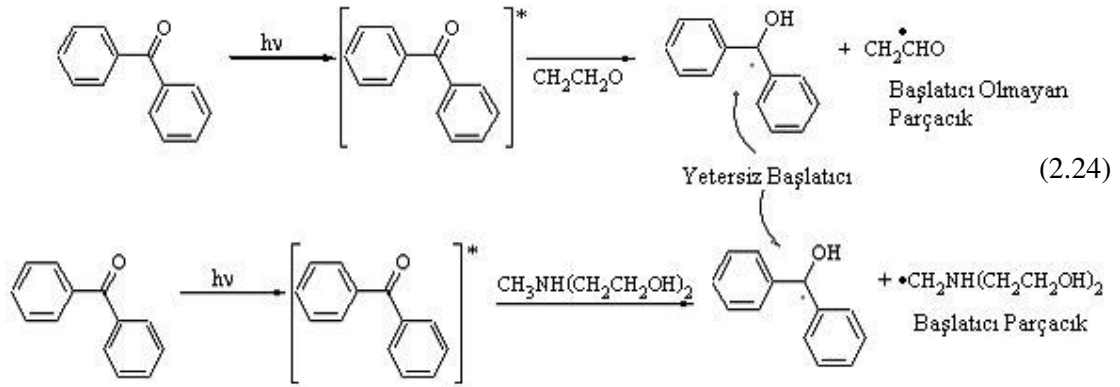
Bir molekülün uyarılmış hali, bölünme reaksiyonuna uğramaz. Fakat; molekül başka bir molekülle bimoleküler bir reaksiyona girerek başlatıcı parçacıkları üretebilir. Bu başlatıcı sistemler, bimoleküler veya II. Tip başlatıcılar olarak anılırlar. Işığın absorplayan molekül sensitizer ve diğer molekül yardımcı başlatıcı olarak adlandırılır. Böyle bir sistemde, hem sensitizerın 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 değillerdir. 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 molekülle 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).

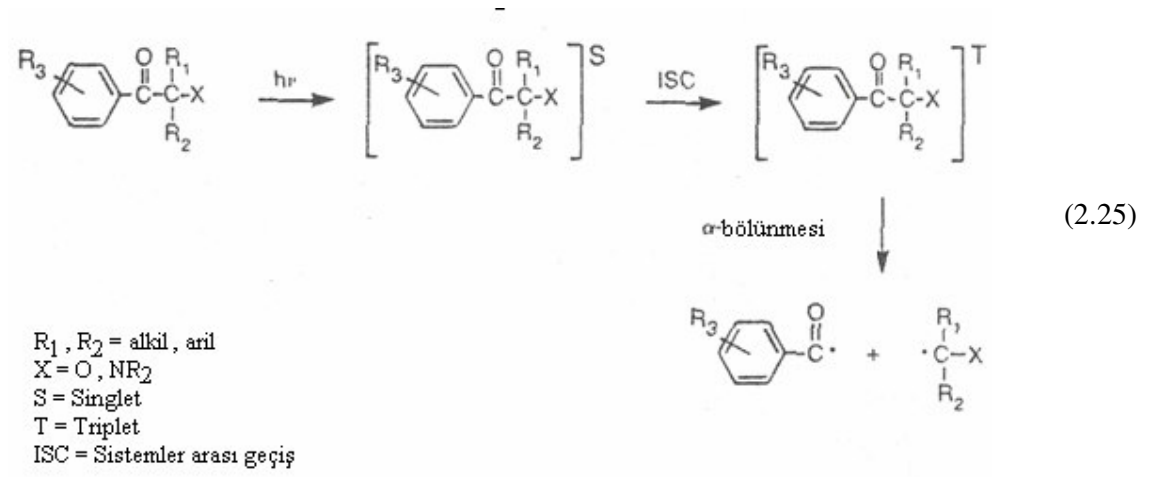
Ayrıca; bimoleküler reaksiyonlar viskozite gibi çevresel parametrelerden unimoleküler reaksiyonlardan daha fazla etkilenirler ve bu da, I.Tip fotobaşlatıcılar için bir avantajdır.

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;

- Uyarılmış halin konfigürasyonu
- α pozisyonunda bulunan substitüentler



I.Tip fotobaşlatıcı içeren formülasyonlara başlatıcının faaliyet alanının büyütebilmesi 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 fotobaşlatıcınınkinden yüksek olmalıdır.

2.7.1.3 I.Tip Fotobaşlatıcı Çeşitleri

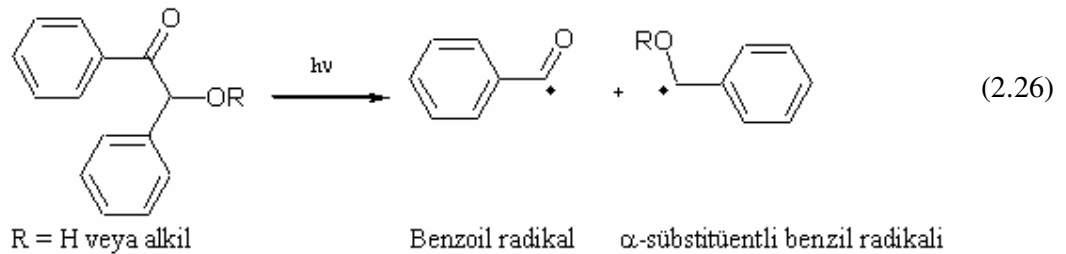
Yüksek başlatma etkinlikleri ve termal kararlılıklarının çok iyi olması sebebiyle alkilaretil ketonlar unimoleküler fotobaşlatıcıların en önemlilerindendir. Son zamanlarda bu tip fotobaşlatıcıların türevleri şeffaf kaplamalar, yazıcı mürekkepleri gibi pek çok sistemde uygulama alanı bulmaktadır.

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).

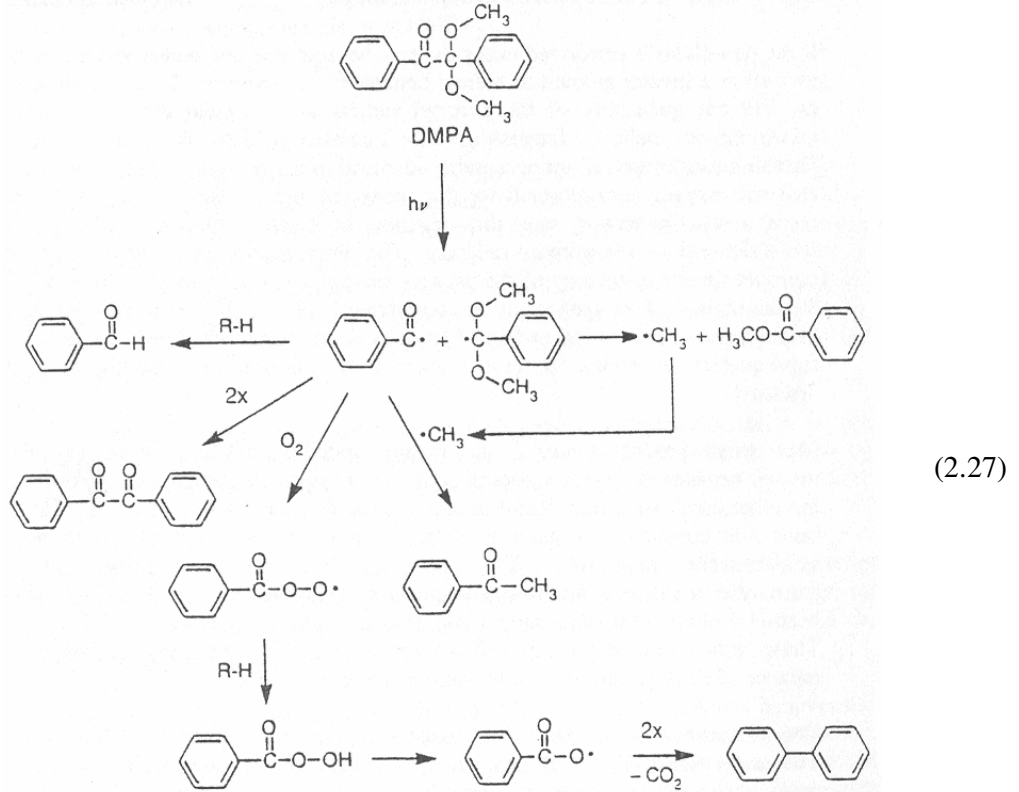
Fotoindüklenmiş α -bölünmesi reaksiyonu, stireni de içeren triplet çözücülerden çok az etkilenir veya hiç etkilenmez. Triplet halin kısa olması bunda en büyük etkidir. Bu nedenle benzoin fotobaşlatıcıları, stiren monomeri de dahil olmak üzere endüstriyel uygulamalarda kolaylıkla kullanılmaktadır (Yağcı,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



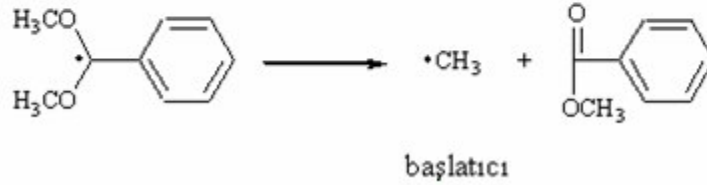
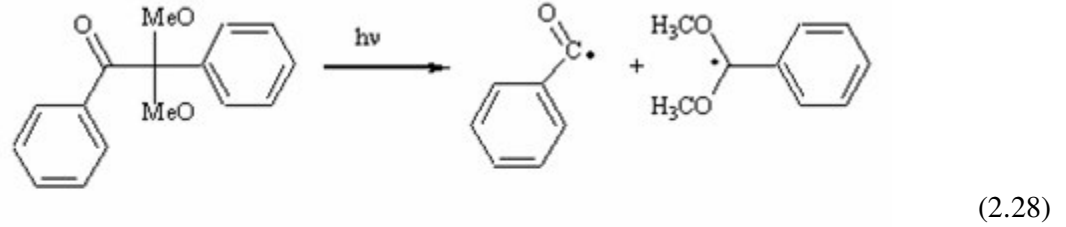
Bu bileşiğin çok etkin olarak kullanılması aşağıdaki sebeplerden kaynaklanmaktadır (Dietliker, 1991) :

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).

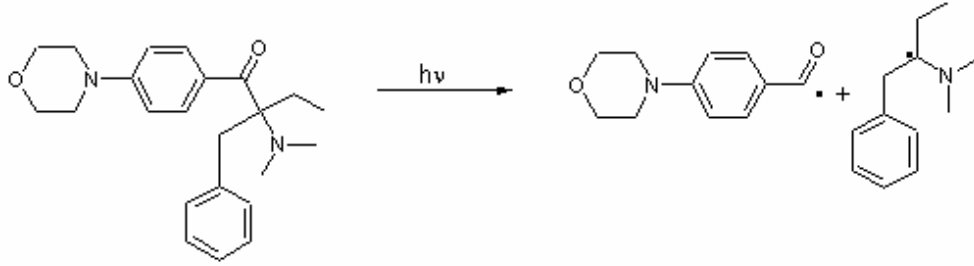
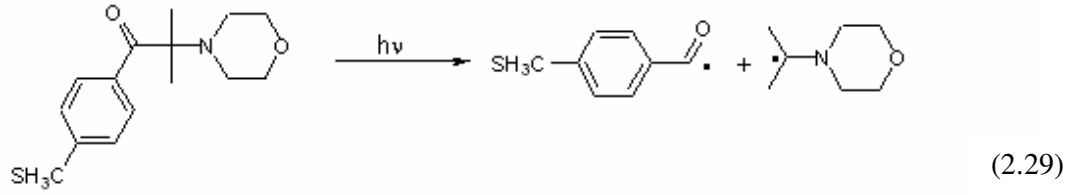
Benzoin eterler gibi benzil ketaller de α -bölünmesi sonucunda bir benzoil radikali ve bir de dialkoksi radikali oluştururlar. Benzoil radikali vinil monomerlerin olefinik bağlarıyla hızlı reaksiyon verirken, dialkoksi radikalının reaktivitesi düşüktür. Aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi dimetoksi benzil radikali parçalanma reaksiyonu vererek yine başlatıcı özelliğe sahip olan metil radikalini oluşturur (Mishra ve Yağcı, 1998).



c) α - Amino asetofenon türevleri

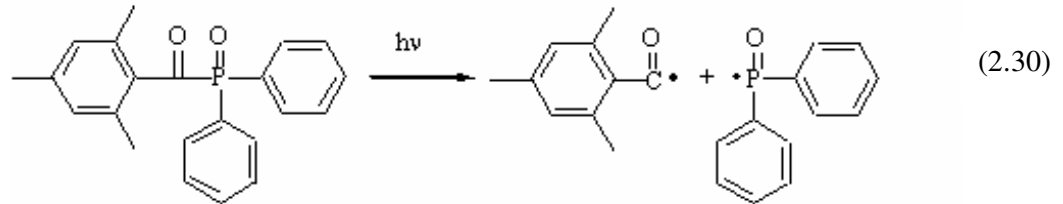
α -Bölünmesine uğrayarak tersiyer amino alkil radikalleri veren en yeni fotobaşlatıcılardandır. En etkin olanları, benzoil kısmına kuvvetli elektron verici sübstituentlerin yani, alkil veya dialkil amino gruplarının takıldığı türevleridir (Dietliker, 1991; Arsu ve Davidson, 1995; Jockush ve Turro, 1998; Aydın ve Arsu, 1999).

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

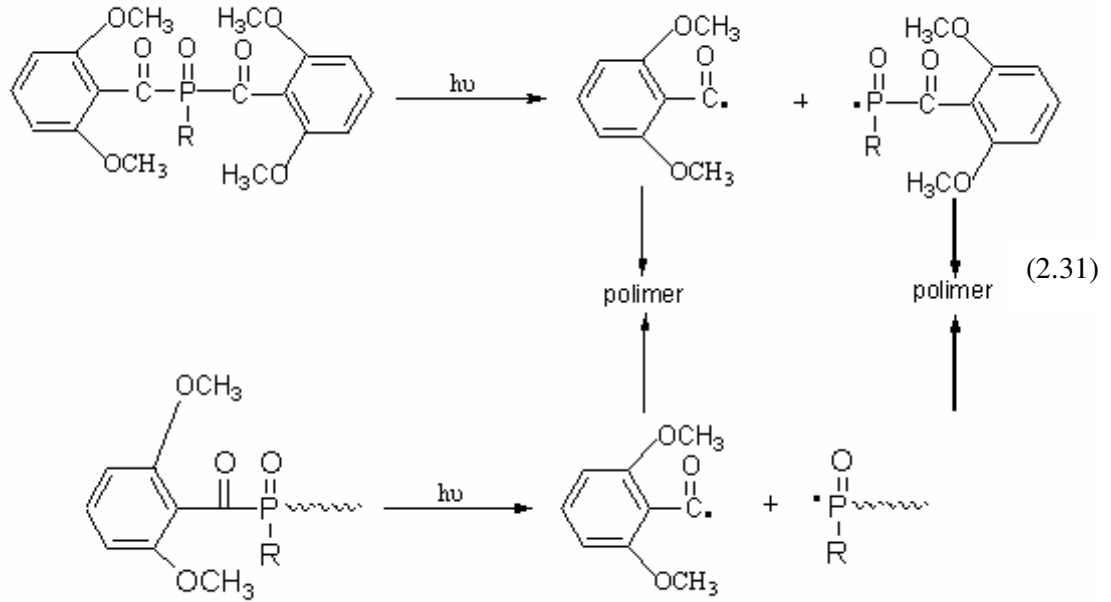


d) Açılfosfin oksitler

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 biaçılfosfin oksitlerdir. Biaçılfosfin oksitin fotodekompozisyonu sonucu oluşan benzoil ve fosfonil radikallerinden, fosfonil radikalının 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 :

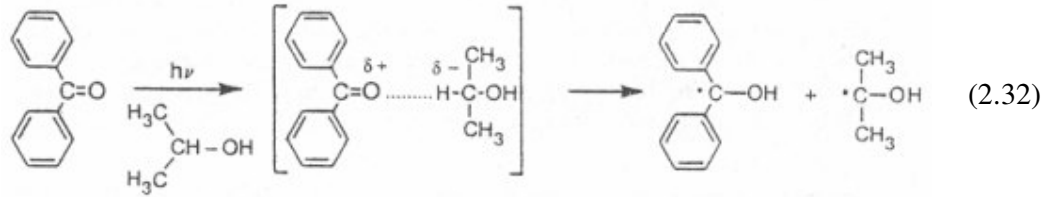
- Uyarılmış başlatıcı tarafından bir Hidrojen abstraksiyonu
- Parçalanmanın ardından fotoindüklenmiş elektron transferi.

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)

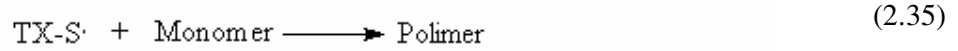
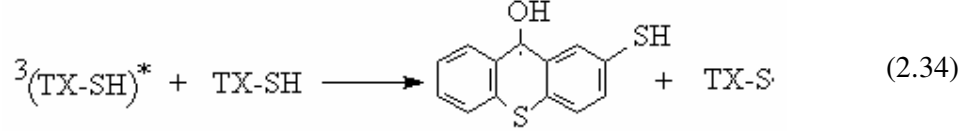
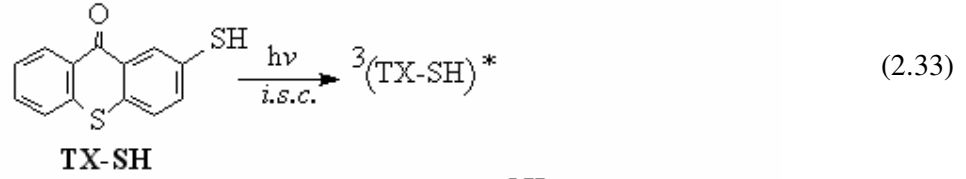


2.7.2.2 Tek Bileşenli II.Tip Fotobaşlatıcılar

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).

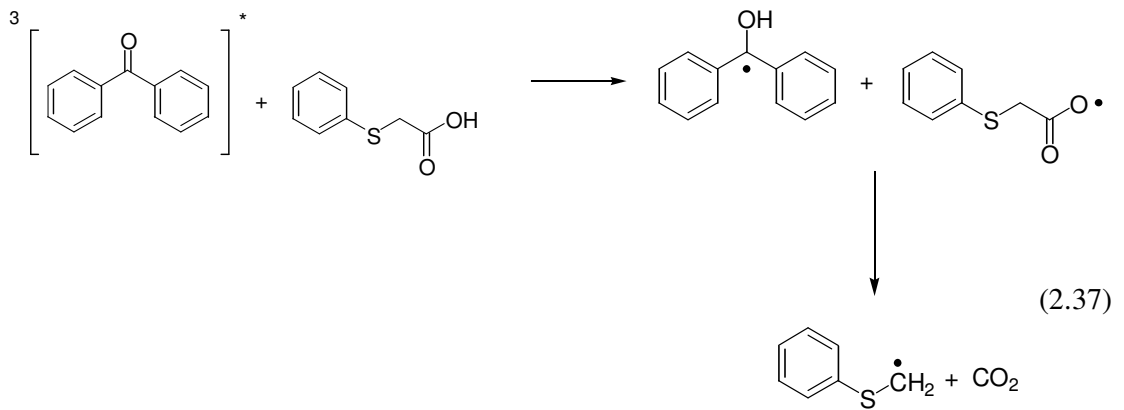
b) Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

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 radikalin dekarboksilasyonu bir alkil radikali üretir (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 ulaşıktan 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).

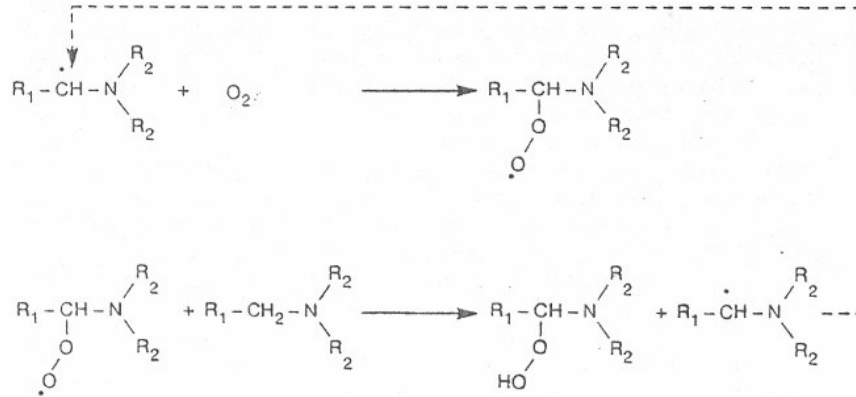
2.10 Oksijenin Geciktirici Etkisi

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 çözülmüş 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 kaçınılabılır. Ancak; bir çok I.Tip Fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür. ($>10^9 \text{ s}^{-1}$ büyüklüğündedir.) Böylece moleküler oksijen tarafından triplet yok olması kaçınılabılır. 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)

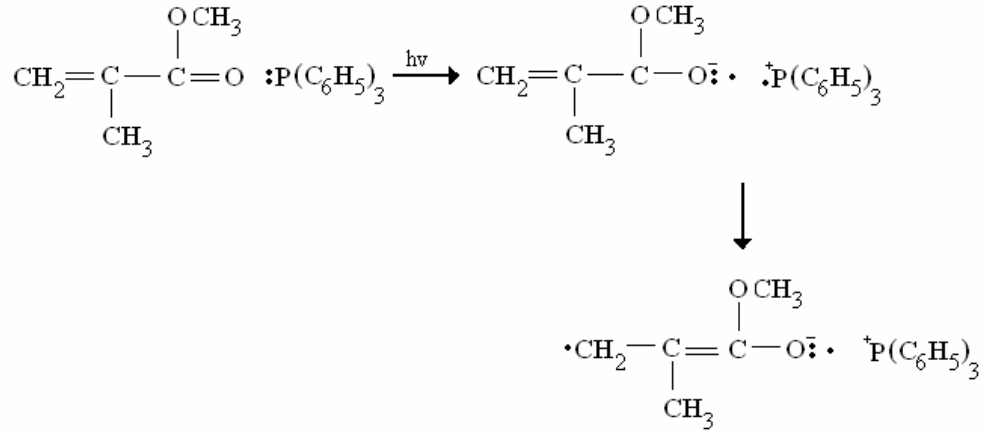
2.12 Trifenilfosfinin Metil Metakrilat ve Stirenin Termal ve Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonlarındaki Mekanizması

Fosfinlerin serbest radikal başlatması veya bir katalizör beraberinde olefinlerle reaksiyon verdiği bilinmektedir. Akrilik monomerlerin trivalent fosfor bileşikleriyle polimerizasyonu

bir çok araştırıcı tarafından incelenmiştir. Trifenilfosfinin sadece akrilik tipteki monomerlerin fotopolimerizasyonunu başlattığı, stirenin fotopolimerizasyonunda tam olarak etkisiz olduğu bulunmuştur (Bajpai ve Otsu,1993).

Daha önce gerçekleştirilen çalışmada fotopolimerizasyon DMSO içinde yürütülmüş, DMSO' nun seçiciliği diğer çözücülerle kıyaslanarak saptanmış ve TPP' nin absorpsiyonunu 262 nm' den daha uzun 280 nm dalga boyuna kaydırđıđı bulunmuştur. Bunun nedeni de TPP' nin oksofilik karakterde olup, uyarılmış halde daha polar yapıya sahip olmasından ve uyarılmış haldeki non-bonding elektronların polar çözücü ile elektrostatik etkileşiminden kaynaklandığı dşnlmştir. Böylece, DMSO' da fosfor atomunun n elektronları monomer ile etkileşime uygun hale gelmektedir (Dutta vd.,1991).

1967' de Mao ve arkadaşları 1991 yılında da Otsu ve arkadaşları tarafından TPP' nin MMA' nin fotopolimerizasyonunu başlattığı ve Rp' nin artan TPP konsantrasyonuyla bir değere kadar arttığı bulunmuş, polimerizasyonun radikal mekanizmasına göre yürüdüğü ve ışık aktivasyonuyla MMA' nin karbonili ile fosfor atomu arasındaki dipol etkileşimini içerdiği rapor edilmiştir (Mao ve Eldred, 1967).



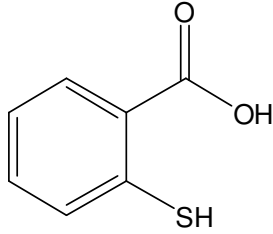
şekil 2.20 Trifenilfosfin ile fotobaşlatılmış metil metakrilat polimerizasyonunun mekanizması

3.DENEYSSEL BÖLÜM

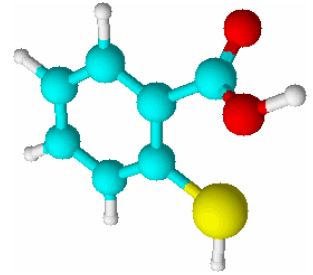
3.1 Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit Alfa Aesar firmasından, Sülfürik asit (%98) Riedel firmasından ve Trifenilfosfin Aldrich firmasından sağlanmış olup, sentez sırasında doğrudan kullanılmışlardır. N,N-Dimetilformamid (DMF) Riedel firmasından sağlanmıştır. 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.

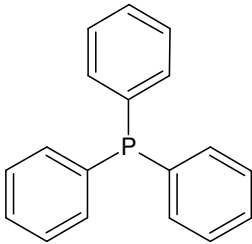
Tiyosalisilik asit :



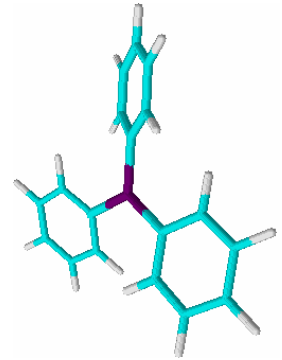
MA : 154,19 g/mol
Erime noktası : 164-167 °C
Saflık : % 98



Trifenilfosfin :



MA : 262.29 g/mol
Erime noktası : 80 °C
Saflık : % 99



3.2 Cihazlar

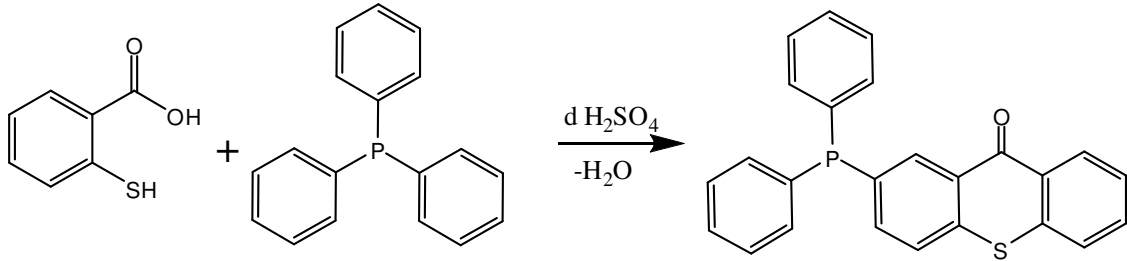
UV-Vis spektrumları Varian Uv-Vısbile Carry 50 Spektrofotometresinde ve DMF çözücüsü kullanılarak alınmıştır. Infrared spektrum ölçümleri için ATI UNICAM Mattson 1000 FTIR Spektrofotometresi kullanıldı. Floresans spektrumları JOBIN YVON HORIBA Fluoromax-P Floresan Spektrofotometresi kullanıldı. DSC ölçümleri için TA Firmasının Q Serisinin PCA

foto ünitesi içeren DSC Q 100 cihazından faydalanıldı. Perkin Elmer CLARUS 500 marka gaz kromatografisi cihazı ve ^1H - NMR ölçümleri DMSO çözücüsüyle, Bruker 250 MHz cihazıyla yapıldı. RT-FTIR spektrofotometresinde Macam Flexicure cihazı kullanılarak monomerin polimere dönüşümü yüzdeleri hesaplandı. Cihaz, uçları kuvarz ile kapatılmış fiber optik kablo ve aydınlatma ünitesini içermektedir. Fotopolimerizasyon işlemlerinde su soğutmalı 400 W'lık orta basınçlı cıva lambası kullanılmıştır.

3.3 2-(difenilfosfino)-9H-tiyokzanten-9-one Sentezi

Tiyosalisilik asit (1,46g, $9,5 \times 10^{-3}$ mol) 0°C 'de buz banyosunda reaksiyon balonunun içerisine konulur ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken üzerine derişik sülfürik asit (15 ml) damla damla ilave edilir. Trifenilfosfin (0,5g, $1,9 \times 10^{-3}$ mol), soğukta karışmakta olan karışıma azar azar ilave edildikten sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılmaya devam edilir. Reaksiyon buz banyosunda karışması yarım saat daha devam eder ve sonra oda sıcaklığına getirilir. Oda sıcaklığında 15 dakika bekletildikten sonra, 80°C 'ye yavaşça ısıtılır ve 3 saatin sonunda karışım, 150 ml hacmindeki kaynar suda çöktürülür. Çökelti nuçe erleni ve mavi bantlı süzgeç kağıdıyla vakum pompası yardımıyla süzülür. Saat camına yaydırılarak vakum etüvünde kurutulur ve 2-(difenilfosfino)-9H-tiyokzanten-9-one sarı renkli toz halinde elde edilir. (e.n. 110°C , verim %60).

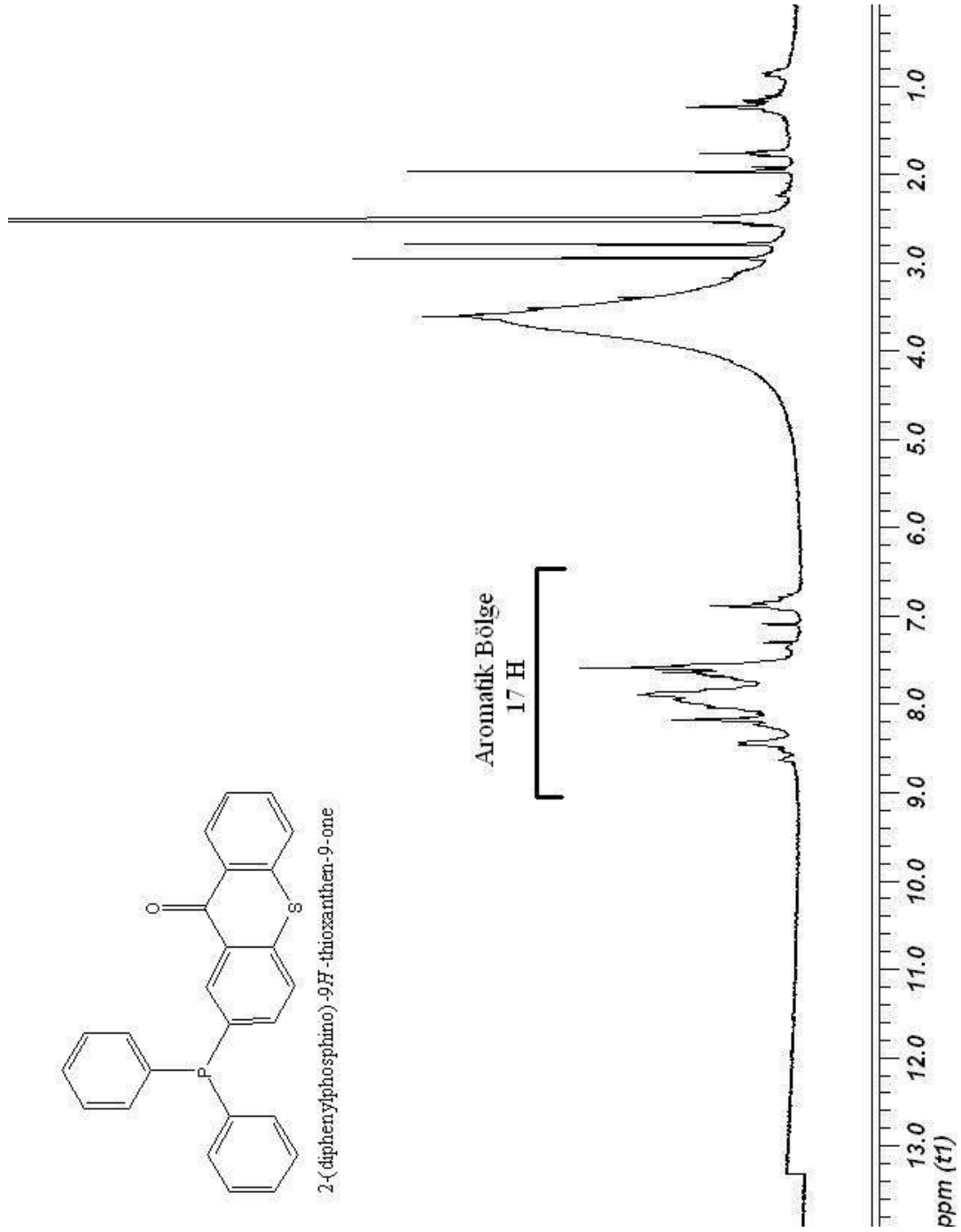
(3.1)



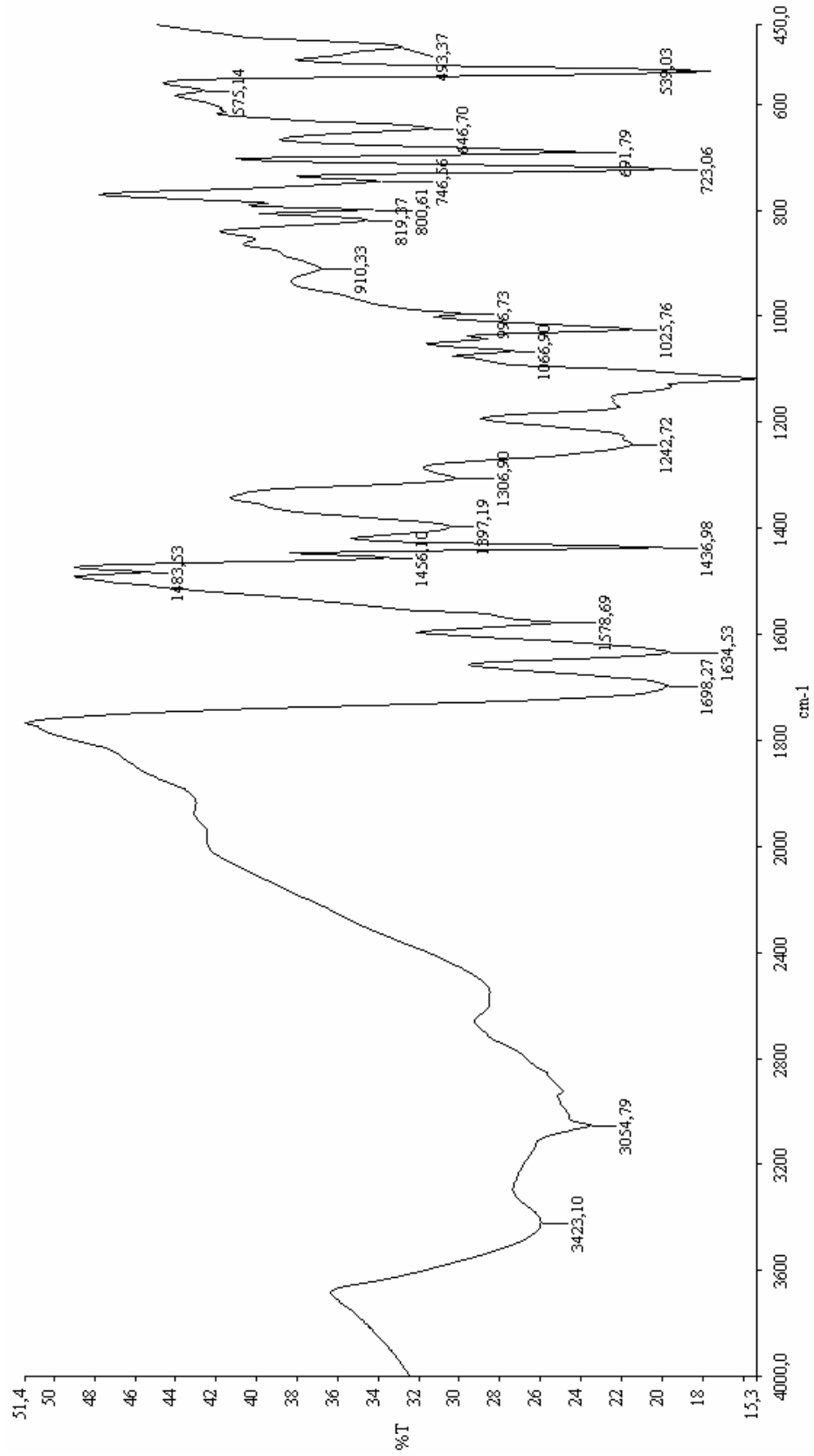
Diklorometan:etil asetat (1:5 oranında) çözeltilisi kullanılarak kolon kromatografisi ile kolonun üst fazı alınıp etanolde çözüldü ve etanolün uzaklaştırılmasıyla sarı renkli toz madde toz halinde elde edildi. GC ile gerçekleştirilen kontrol sonuncunda reaksiyona girmeden kalan madde saptanmadı.

^1H - NMR ve IR sonuçları (Şekil 3.1-3.2) elemental analiz sonuçlarıyla desteklenerek maddenin karakterizasyonu gerçekleştirildi. TX-TPP'nin DMF içinde UV spektrumu Şekil 3.3' de verildi.

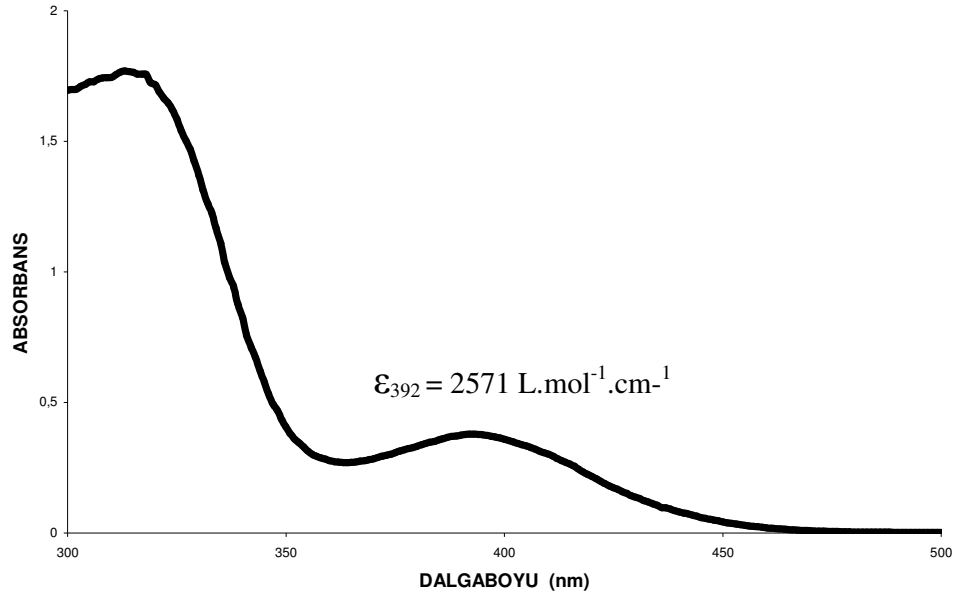
^1H NMR (DMSO , 250 MHz) δ ppm: 8,8-6,6 (m, 17 H, aromatik); IR (KBr): 3054, 1698, 1634, 1578, 723 cm^{-1} .



Şekil 3.1 TX-TPP' nin proton NMR'ı [DMSO].



Şekil 3.2 TX-TPP'nin IR spektrumu.



Şekil 3.3 TX-TPP($1,47 \times 10^{-4}$ M)'nin DMF içindeki UV absorpsiyon spektrumu.

3.4 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon :

Farklı üç fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında 5×10^{-3} mol.L⁻¹ NMDEA varlığında, metil metakrilat beraberinde [4,68 mol.L⁻¹] ve DMF çözücüsünde hazırlanmış örnekler, pyreks tüpler içerisinde, su soğutmalı orta basınçlı cıva lambasına sabit uzaklıkta bulunmalarını sağlayan bir sistem ile 15 dakika, oksijenli, aminli, azotlu ve hem aminli hem azotlu ortamlarda aydınlatıldı. 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 Çizelge 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)

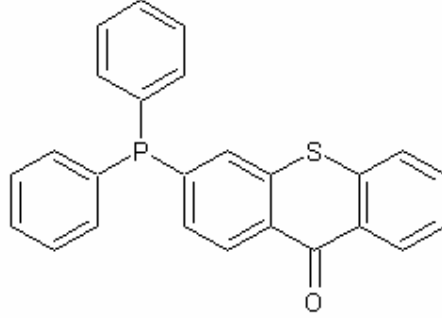
V = Çözeltinin hacmi (ml)

t = Polimerizasyon zamanı (s)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Polimerizasyon Sonuçları

Tiyokzanton türevi yeni bir fotobaşlatıcı olan 2-(difenilfosfino)-9H-tiyokzanten-9-one (TX-TPP), tek ve çok fonksiyonlu akrilatların fotopolimerizasyonunda, yardımcı başlatıcı olarak seçilen bir tersiyer amin varlığında, oksijen ortamında ve azot atmosferi altında kullanıldı.



Şekil 4.1 TX-TPP

Fotopolimerizasyon reaksiyonları 420 mW/m^2 yoğunluğuna sahip orta basınçlı cıva lambasının bulunduğu bir fotoreaktör içinde gerçekleştirildi. Aydınlatma süresi 15 dakika olarak belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1' de verildi.

Çizelge 4.1 Metil metakrilatın TX-TPP beraberinde, DMF içinde, NMDEA varlığında, hava ve azot atmosferinde fotobaşlatılmış polimerizasyon sonuçları.

[TX-TPP] mol L ⁻¹	[NMDEA] mol L ⁻¹	N ₂	% Dönüşüm	R _p x10 ⁵ mol L ⁻¹ s ⁻¹	M _n g/mol	D
1,34x10 ⁻²	-	-	11,3	58,5	22.190	1,9
1,34x10 ⁻²	-	+	8,5	43,7	21.149	2,3
1,34x10 ⁻³	-	-	5,0	25,8	35.290	1,7
1,34x10 ⁻³	5x10 ⁻³	-	9,8	50,6	21.774	1,4
1,34x10 ⁻³	-	+	4,4	23,0	55.679	2,4
1,34x10 ⁻³	5x10 ⁻³	+	4,5	23,3	21.875	1,3
1,34x10 ⁻⁴	-	-	4,5	21,9	39.662	1,6
1,34x10 ⁻⁴	5x10 ⁻³	-	3,5	18,3	25.789	1,4
1,34x10 ⁻⁴	-	+	3,6	18,6	45.281	1,8
1,34x10 ⁻⁴	5x10 ⁻³	+	2,2	11,2	32.303	1,4

[MMA] = 4,68 mol.L⁻¹, t = 15 dak.

Polimerlerin molekül ağırlıklarına bakıldığında genel olarak, azot ortamında gerçekleştirilen polimerizasyonla elde edilen polimerlerin molekül ağırlığının aminli ortamdaki ve hava ortamdaki 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.

TX-TPP, tiyokzanton ve trifenilfosfin içeren tek bileşenli II.Tip bir fotobaşlatıcıdır. Çizelge 4.1' den de görüleceği gibi farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonları seçilerek en uygun fotobaşlatıcı konsantrasyonu belirlendi. TX-TPP için hava ortamındaki en uygun konsantrasyon 1,34x10⁻² mol.L⁻¹ olarak belirlendi.

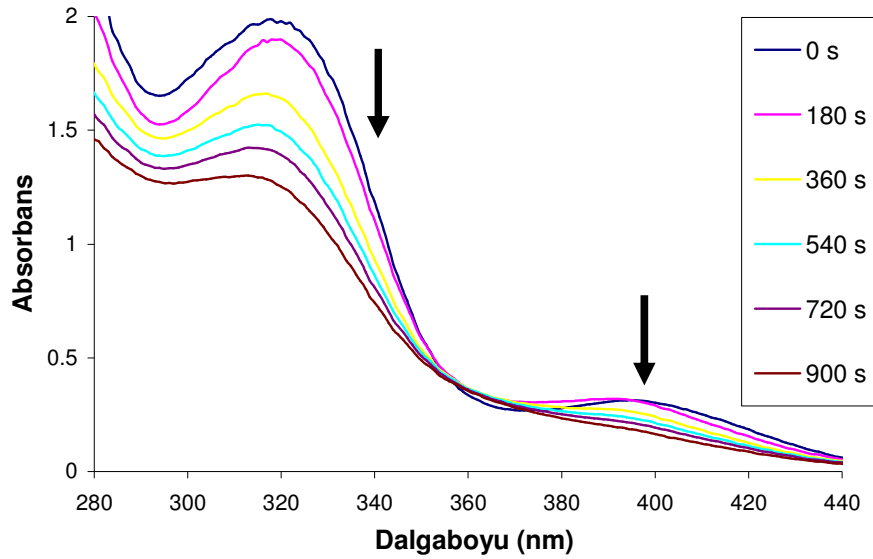
II. Tip fotobaşlatıcılar hava atmosferinde başlatma etkinliği göstermemesine karşın, TX-TPP oksijen varlığında $1,34 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ konsantrasyonda bile MMA' nın polimerizasyonunda % 4,5' lik bir dönüşüm vermiştir.

Oksijenin geciktirici etkisinin fotobaşlatıcıyı ne kadar etkilediğini saptamak amacıyla polimerizasyon reaksiyonları bir tersiyer amin olan N-metildietanolamin varlığında ve ayrıca azot atmosferi altında yürütüldü.

Çizelge 4.1'den de görülebileceği gibi fotobaşlatıcının konsantrasyonu $1,34 \times 10^{-2} \text{ M}$ a çıkartıldığında oksijenin söndürücü etkisi olmadığı gözlendi ve ilave olarak oksijenin katkısının olduğu saptandı. Ancak fotobaşlatıcı konsantrasyonu düşürüldüğünde $1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$ a ilave edilen NMDEA' dan oluşan α -aminoalkil radikallerinin etkisiyle dönüşüm yüzdesinde artış saptandı. Azot ve NMDEA beraberinde yürütülen polimerizasyon sonuçları, oksijen atmosferinde yürütülen sonuçlardan oldukça düşük çıkmıştır.

4.2. Fotobeyazlaşma

DMF içerisinde ve $2,34 \times 10^{-3} \text{ M}$ konsantrasyonunda hazırlanan TX-TPP çözeltisi Fleksi-Kür cihazı ile belli sürelerde aydınlatılmış ve örneğin fotobeyazlaşması incelenmiştir. TX-TPP'nin fotobeyazlaşma sonuçları Şekil 4.2'de verilmiştir.



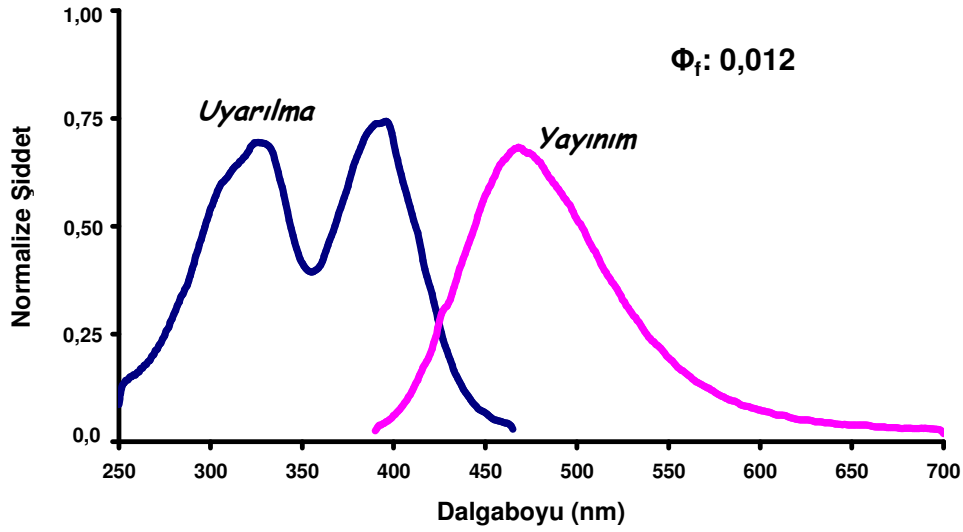
Şekil 4.2 TX-TPP'nin aminsiz ortamda fotobeyazlaşması ($2,68 \times 10^{-3} \text{ M}$).

Fotobaşlatıcının fotobeyazlaşması oksijen ortamında yürütüldü ve zamana bağlı olarak UV spektrumundaki değişim izlendi (Şekil 4.2). Fotobaşlatıcının 900 saniye süreyle aydınlatmadan sonra tamamen parçalandığı saptandı.

4.3 Floresans ve Fosforesans Ölçümleri

4.3.1 Floresans Ölçümü

TX-TPP' nin etanol içindeki floresans ölçümleri gerçekleştirildi. Örnek; 390 nm' de uyarıldı ve uyarılma-yayınım spektrumları alındı (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 TX-TPP'nin floresans spektrumu.

Floresans kuvantum verimi 9,10-Difenilantresen standart olarak kullanılarak eşitlik (4.1)' e göre hesaplandı.

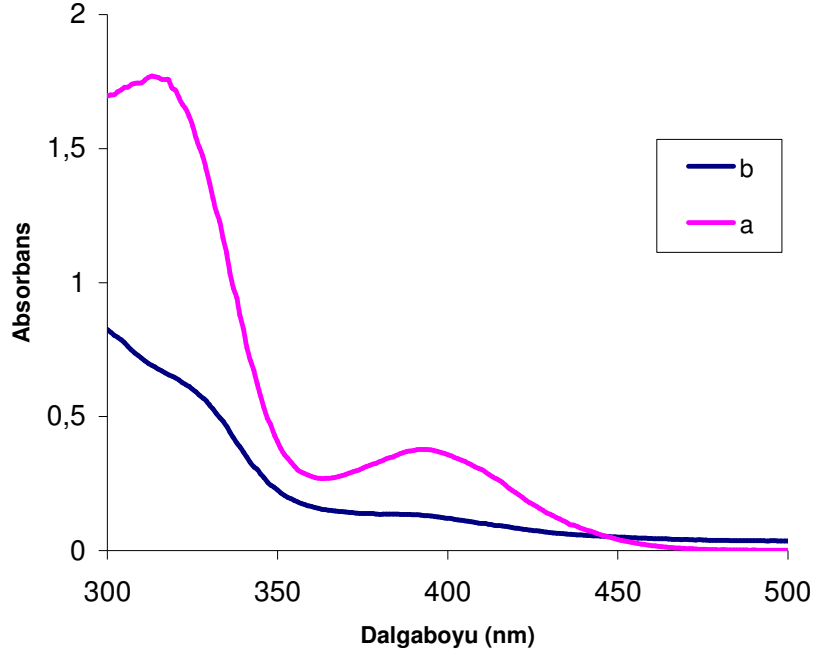
$$\Phi_{f(\text{örnek})} = \Phi_{f(\text{standart})} \times \frac{\text{Alan}_{(\text{örnek})}}{\text{Alan}_{(\text{standart})}} \quad (4.1)$$

Alan_(örnek): TX-TPP' nin yayınım spektrum alanı

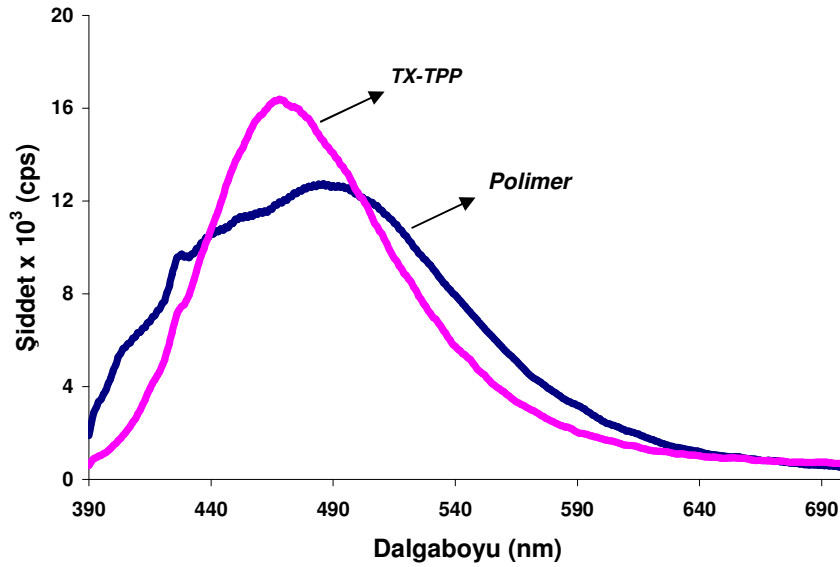
Alan_(standart): 9,10-Difenilantresen' in yayınım spektrum alanı

TX-TPP için floresans kuvantum verimi 0,012 olarak bulundu. Floresans uyarılma ve yayınım spektrumlarının çakışma noktasından (424 nm) singlet enerjisi $E_{\text{singlet}} = 282,2 \text{ kJ/mol}$ olarak bulundu (Şekil 4.3)

TX-TPP ile gerçekleştirilen fotopolimerizasyon sonucu elde edilen PMMA'nın ve TX-TPP'nin absorpsiyon spektrumları ve floresans yayılım spektrumları birbirleriyle kıyaslandı (Şekil 4.4 - 4.5).



Şekil 4.4 a) TX-TPP (DMF)'nin ve b) PMMA'nın (THF) absorpsiyon spektrumları.

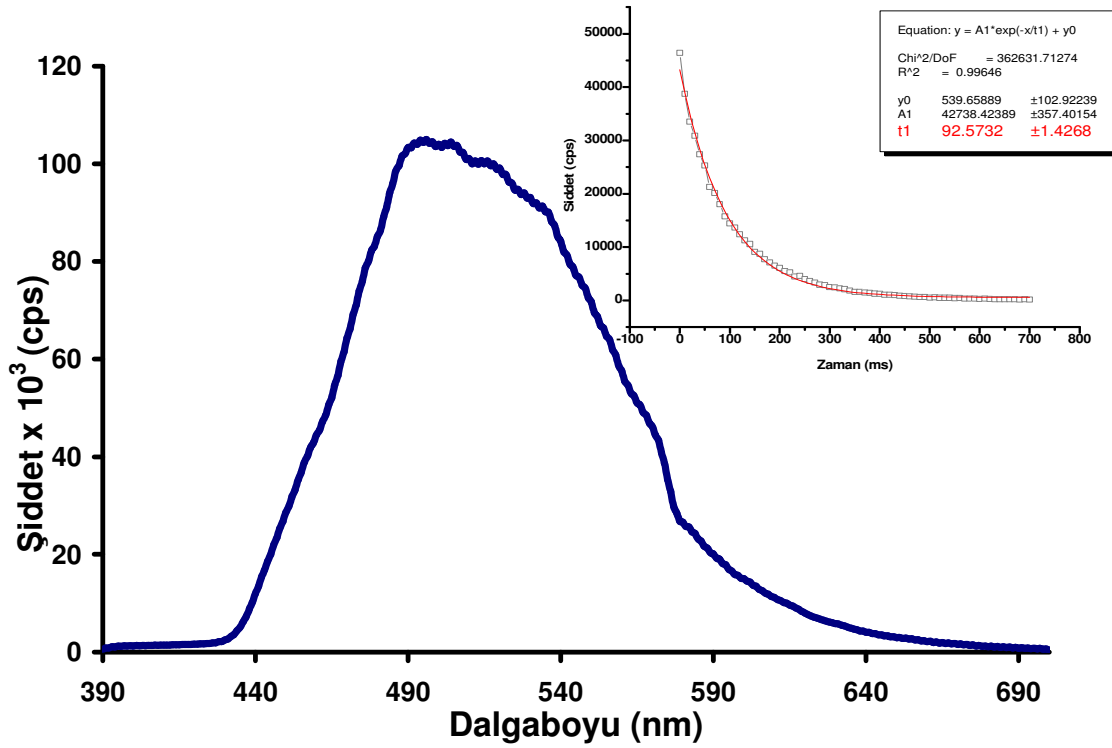


Şekil 4.5. TX-TPP ile fotobaşlatılmış polimerizasyon sonucu elde edilen PMMA'nın floresans spektrumuyla TX-TPP'nin floresans spektrumlarının karşılaştırılması, $\lambda_{exc} = 380nm$

PMMA' nın TX-TPP' ye benzer şekilde 392 nm civarında absorpsiyon pikine sahip olması ve TX-TPP ve PMMA' nın Floresans yayılım spektrumunun benzer olması TX-TPP başlatıcısının fotopolimerizasyon sonucunda polimere takılmış olduğunu gösterdi.

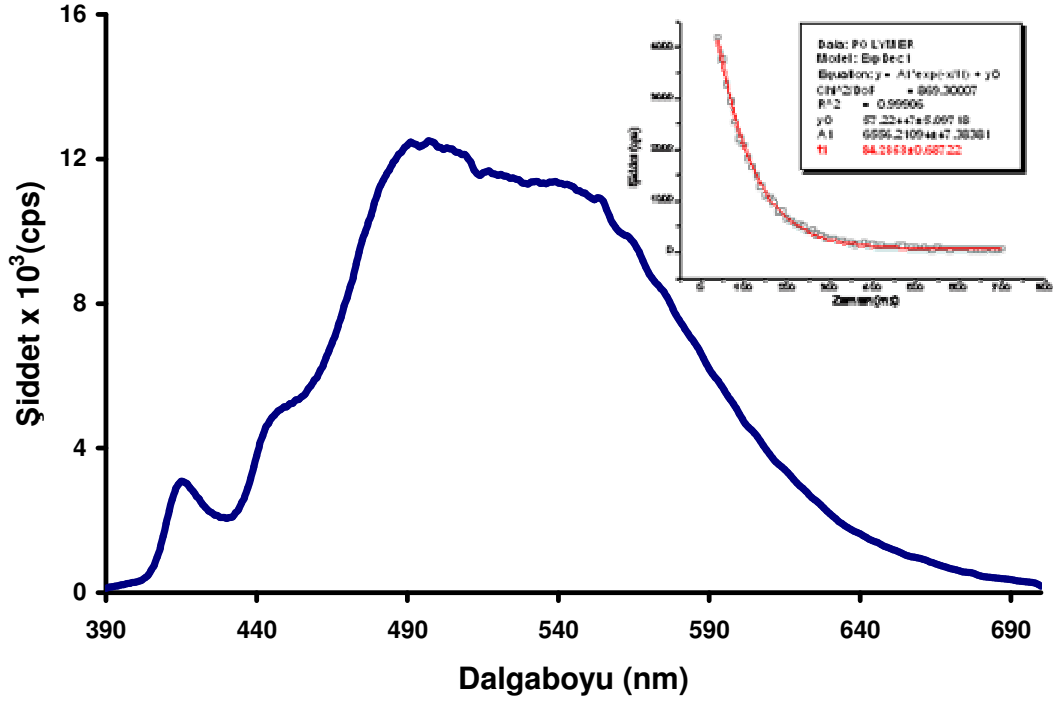
4.3.2 Fosforesans Ölçümleri

Fosforesans ölçümleri TX-TPP' nin triplet konfigürasyonu hakkında bilgi edinmek için gerçekleştirildi (Şekil 4.5). $n \rightarrow \pi^*$ fosforesans ömrü, $\pi \rightarrow \pi^*$ triplet halin (100ms' den fazla) ömründen daha kısadır. (Carmichael ve Hug, 1989; Turro, 1991)



Şekil 4.6 TX-TPP'nin fosforesans spektrumu.

77 °K' de etanol içinde gerçekleştirilen ölçüm sonucunda TX-TPP' nin fosforesans ömrü 92 ms olarak ölçüldü (Şekil 4.6). Bu da triplet halin $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ tripletlerinin karışımından oluştuğu sonucunu doğurmaktadır. 497 nm' de TX-TPP' nin (0,0) yayılım bandına karşı gelen triplet enerji değeri 240,7 kJ/mol olarak hesaplandı. MMA 'ın TX-TPP ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu sonucunda elde edilen PMMA' ın fosforesans spektrumu çekildi ve polimerin fosforesans ömrü 84 ms olarak hesaplandı(Şekil 4.7).



Şekil 4.7 TX-TPP ile fotopolimerizasyon sonucu elde edilen PMMA' ya ait fosforesan spektrumu

4.4 Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları

Zamana bağlı FT-IR Spektroskopisiyle, akrilat (810 cm⁻¹) , epoksi (792 cm⁻¹) ve vinileterlerin (810 cm⁻¹) polimerizasyon sırasındaki absorpsiyon bantlarının kaybolması izlendi. 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 (CH₂=CH-) bükülme bandındaki değişimin izlenmesidir (Arsu, Davidson, 1994).

Üç farklı konsantrasyon için hazırlanan formülasyonlar(Çizelge 4.2) KBr tabletleri üzerine kaplanmış ve Fleksi UV-Kür sistemi ile aydınlatılarak, polimerizasyonun dönüşüm yüzdeleri eşitlik (4.2) yardımıyla hesaplanmıştır. Aydınlatma süresi maksimum 300 s olarak belirlenmiştir.

$$\text{Dönüşüm \%} = \frac{A_{(810)_0} - A_{(810)_1}}{A_{(810)_0}} \quad (4.2)$$

$A_{(810)0}$ = Aydınlatmadan önce 810 cm^{-1} 'deki absorban değeri

$A_{(810)1}$ = t aydınlatma zamanında 810 cm^{-1} 'deki absorban değeri

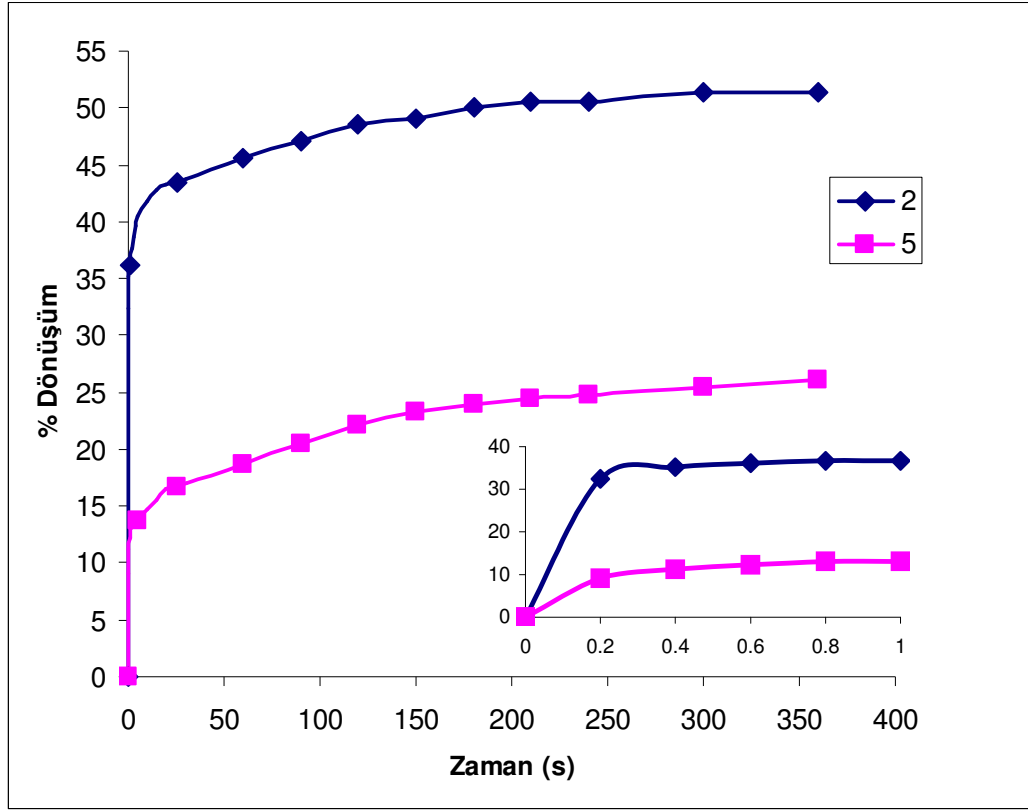
Çizelge 4.2 RT-FTIR çalışmaları için hazırlanan formülasyonlar.

Formülasyon	[TX-TPP] %(w/w)	[NMDEA] %(w/w)	[TMPTA] %(w/w)	[P-3038] %(w/w)	% Dönüşüm
1	1	5	94	-	37
2	1	5	-	94	51
3	1	-	-	99	39
4	0,5	5	94,5	-	35
5	0,5	5	-	94,5	26
6	0,5	-	-	99,5	40

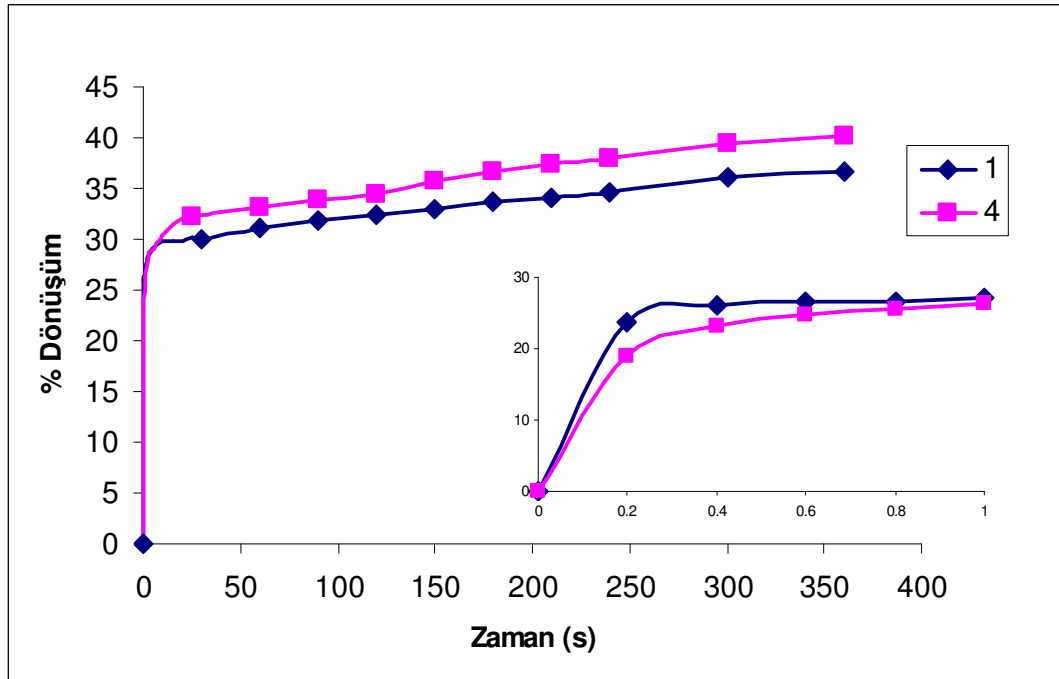
TMPTA : Trimetilolpropantriakrilat

TPGDA : Tripropilenglikoldiakrilat

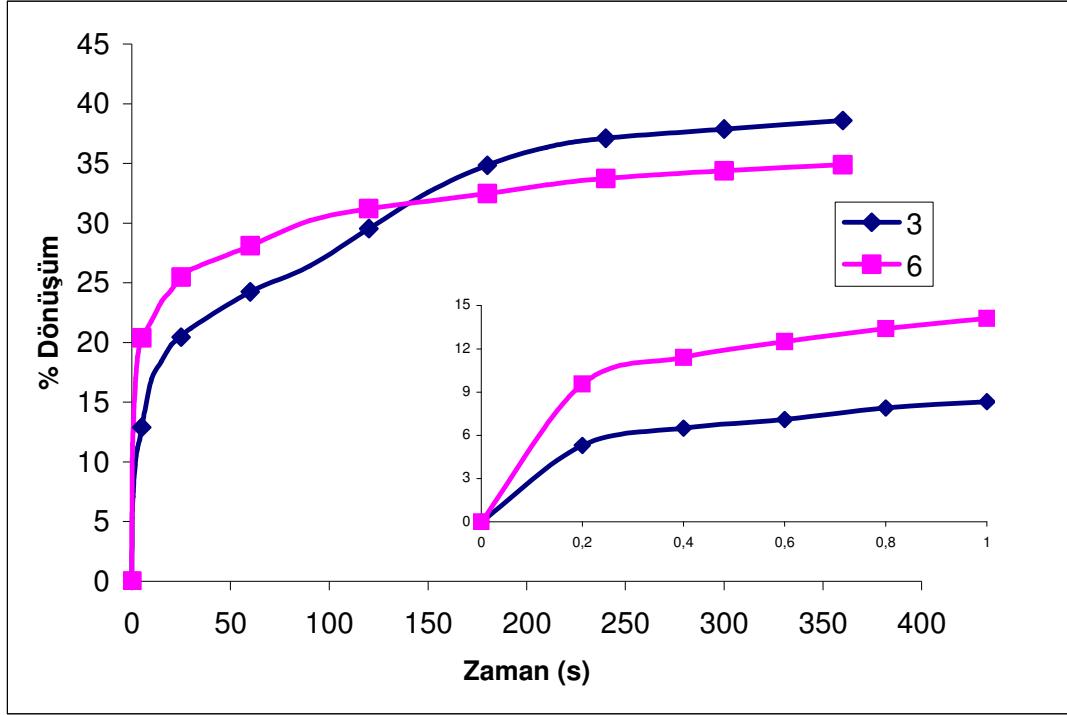
P-3038 : %75 Epoksi akrilat (EA) + %25 TPGDA



Şekil 4.8 TX-TPP'nin P-3038 (%75 EA + % 25 TPGDA) beraberinde amin varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi



Şekil 4.9 TX-TPP'nin TMPTA beraberinde amin varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi.



Şekil 4.10 TX-TPP'nin P-3038 (%75 EA + % 25 TPGDA) beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunun RT-FTIR ile incelenmesi.

TX-TPP' nin iki farklı konsantrasyonda ve farklı akrilat sistemlerinde hazırlanan formülasyonlarının dönüşüm yüzdeleri hesaplanmış ve grafikleri çizilmiştir. % 0,5'lik ve %1'lik fotobaşlatıcı (TX-TPP) konsantrasyonlarında, NMDEA varlığında TMPTA akrilatıyla yapılan polimerizasyonlarda dönüşüm yüzdeleri birbirine çok yakın, % 35 civarındadır (Şekil 4.9). P-3038 akrilatıyla NMDEA varlığında gerçekleştirilen polimerizasyonda ise % 1 fotobaşlatıcı içeren formülasyonun dönüşüm yüzdesi % 51 olurken, % 0,5 başlatıcı içeren formülasyonun dönüşüm yüzdesi % 26' da kalmıştır(Şekil 4.8). P-3038 akrilatıyla amin olmaksızın hazırlanan formülasyonlarda konsantrasyon farkının sonucu etkilemediği ve birbirine yakın olarak % 40 civarında çıktığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.10).

4.5.UV ile Sertleştirme

UV ile sertleştirme 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 12,9 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	Formülasyon İçeriği	Geçiş Sayısı	Film Özelliği	RT-FTIR % Dönüşüm
1	% 1,0 TX-TPP + %5 NMDEA + % 94 TMPTA	7	Kuru	37
2	% 1,0 TX-TPP + %5 NMDEA + %94 P-3038	1	Kuru	51
3	% 1,0 TX-TPP + % 99 P-3038	4	Kuru	39
4	% 0,5 TX-TPP + % 5 NMDEA + % 94,5 TMPTA	9	Kuru	35
5	% 0,5 TX-TPP + % 5 NMDEA + % 94,5 P-3038	1	Kuru	26
6	% 0,5 TX-TPP + % 99,5 P-3038	4	Kuru	40

TMPTA : Trimetilolpropantriakrilat

TPGDA : Tripropilenglikoldiakrilat

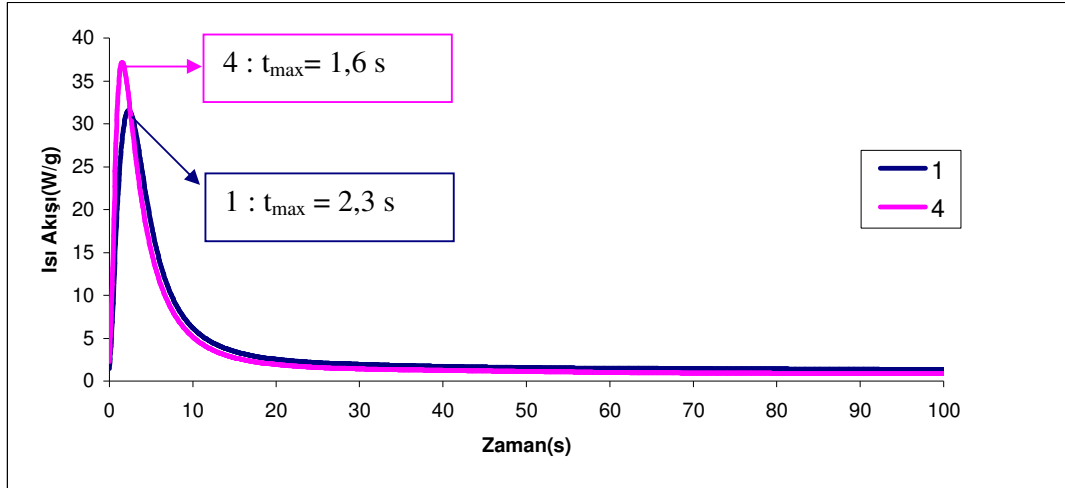
P-3038 : %75 EA + %25 TPGDA

Farklı formülasyonların aydınlar kağıdı üzerine 12 µ kalınlığında kaplanmasıyla elde edilen filmler, Mini UV-Kür ünitesinden geçirilerek filmler kuruyuncaya kadar UV ışığına maruz bırakılmışlardır.

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-TPP fotobaşlatıcısı beraberinde NMDEA varlığında fotobaşlatıcının farklı iki konsantrasyonunda ve sabit sıcaklıkta Foto-DSC ile incelenmiştir. Isı akışları (Şekil 4.10-4.11) , dönüşüm yüzdeleri (Şekil 4.12-4.13) ve polimerizasyon hızları (Şekil 4.14-4.15) hesaplandı.

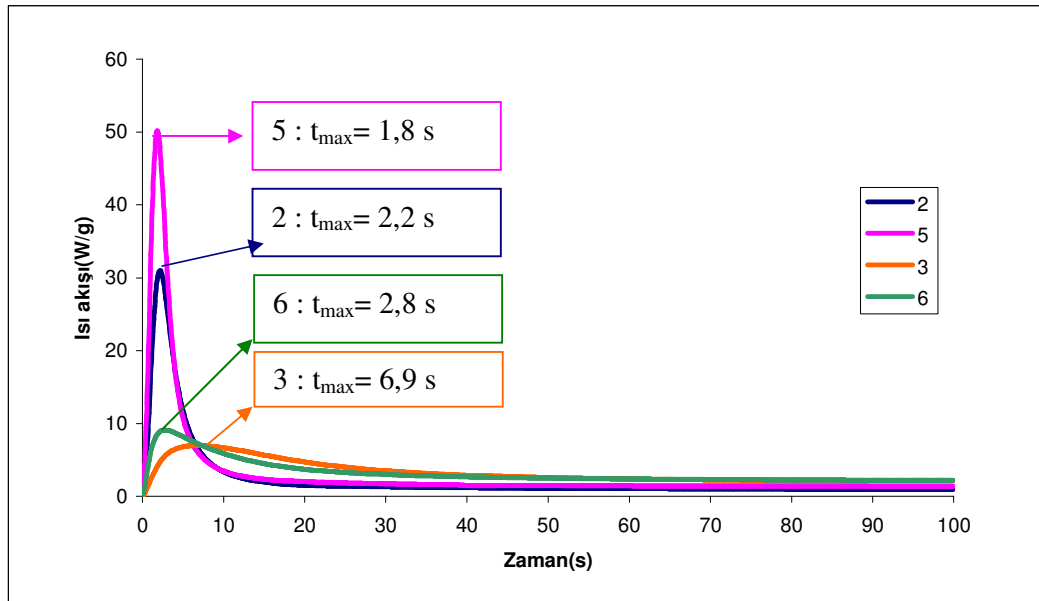


$I = 50 \text{ mW/cm}^2$

1 : % 1,0 TX-TPP + %5 NMDEA + % 94 TMPTA

4 : % 0,5 TX-TPP + % 5 NMDEA + % 94,5 TMPTA

Şekil 4.11 TX-TPP'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla, NMDEA varlığında ve 50 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.



$I = 50 \text{ mW/cm}^2$

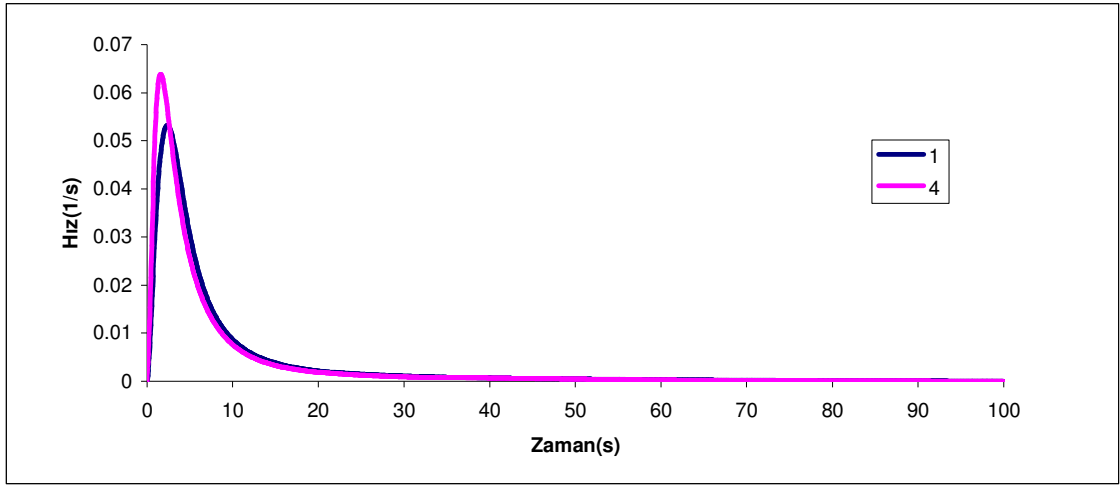
2 : % 1,0 TX-TPP + %5 NMDEA + %70,5 EA + % 23,5 TPGDA

5 : % 0,5 TX-TPP + % 5 NMDEA + % 70,88 EA + % 23,62 TPGDA

3 : % 1,0 TX-TPP + % 74,25 EA + % 24,75 TPGDA

6 : % 0,5 TX-TPP + % 74,62 EA + % 24,88 TPGDA

Şekil 4.12 TX-TPP'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla NMDEA varlığında ve yokluğunda, 50 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.

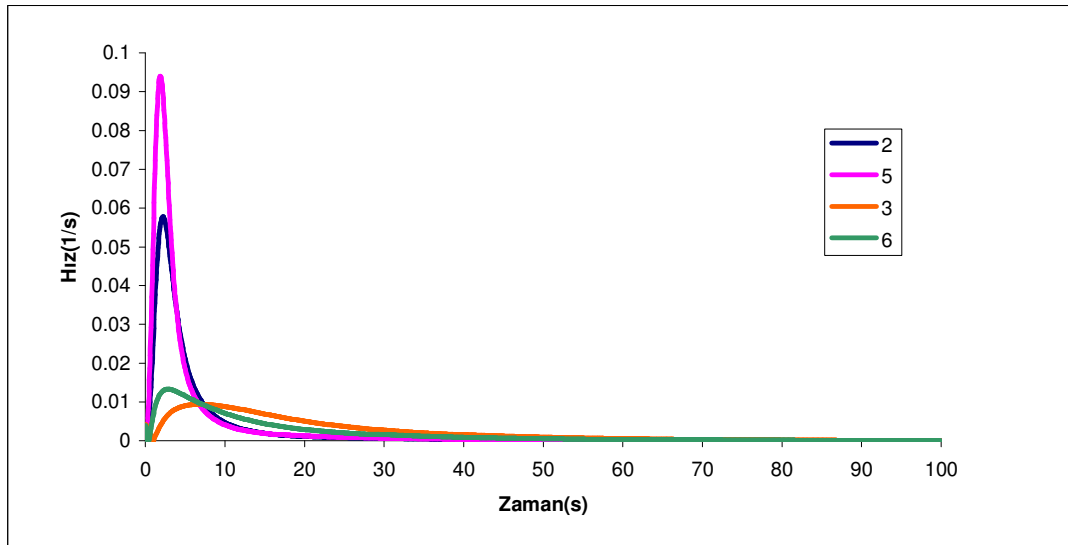


$I = 50 \text{ mW/cm}^2$

1 : % 1,0 TX-TPP + %5 NMDEA + % 94 TMPTA

4 : % 0,5 TX-TPP + % 5 NMDEA + % 94,5 TMPTA

Şekil 4.13 TX-TPP'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla, NMDEA varlığında ve 50 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonun hızları.



$I = 50 \text{ mW/cm}^2$

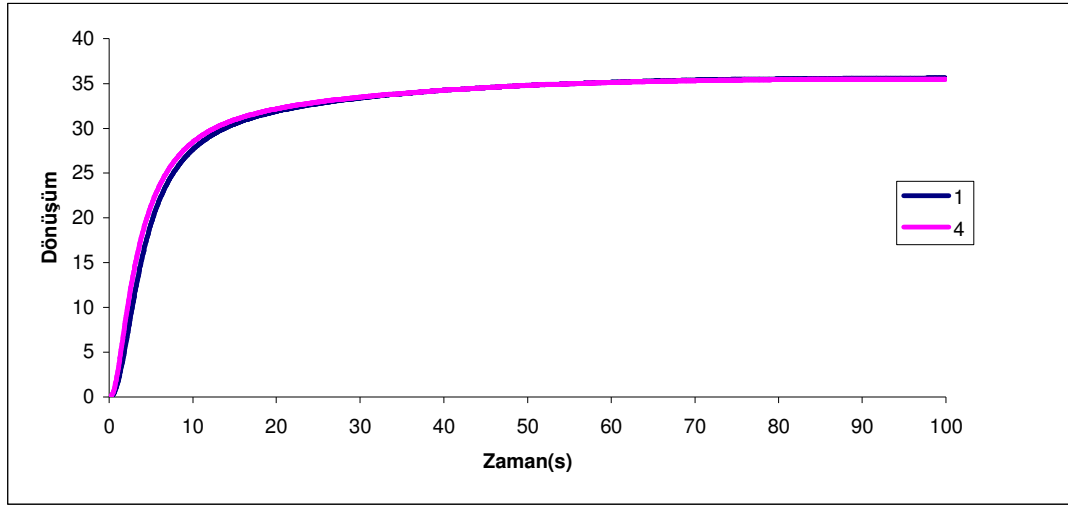
2 : % 1,0 TX-TPP + %5 NMDEA + %70,5 EA + % 23,5 TPGDA

5 : % 0,5 TX-TPP + % 5 NMDEA + % 70,88 EA + % 23,62 TPGDA

3 : % 1,0 TX-TPP + % 74,25 EA + % 24,75 TPGDA

6 : % 0,5 TX-TPP + % 74,62 EA + % 24,88 TPGDA

Şekil 4.14 TX-TPP'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla NMDEA varlığında ve yokluğunda, 50 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonların hızları.

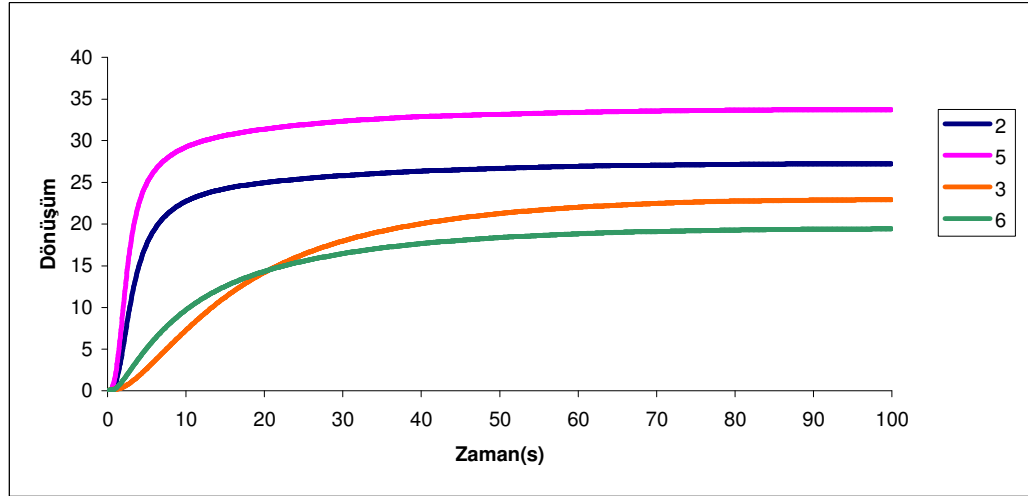


$I = 50 \text{ mW/cm}^2$

1 : % 1,0 TX-TPP + %5 NMDEA + % 94 TMPTA

4 : % 0,5 TX-TPP + % 5 NMDEA + % 94,5 TMPTA

Şekil 4.15 TX-TPP'nin farklı konsantrasyonlarının TMPTA akrilatıyla, NMDEA varlığında ve 50 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonunun yüzde dönüşümleri.



$I = 50 \text{ mW/cm}^2$

2 : % 1,0 TX-TPP + %5 NMDEA + %70,5 EA + % 23,5 TPGDA

5 : % 0,5 TX-TPP + % 5 NMDEA + % 70,88 EA + % 23,62 TPGDA

3 : % 1,0 TX-TPP + % 74,25 EA + % 24,75 TPGDA

6 : % 0,5 TX-TPP + % 74,625 EA + % 24,88 TPGDA

Şekil 4.16 TX-TPP'nin farklı konsantrasyonlarının P-3038 akrilatıyla NMDEA varlığında ve yokluğunda, 50 mW/cm^2 ışık şiddetinde Foto-DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonların yüzde dönüşümleri.

Çizelge 4.4 Foto-DSC ölçümleri için TX-TPP fotobaşlatıcısı ile hazırlanan formülasyonların polimerizasyon ısıları, polimerizasyonların gerçekleşme süreleri ve yüzde dönüşümleri.

Formülasyon	Işık Yoğunluğu (mW/cm ²)	Formülasyon	t _{max} (s)	Polimerizasyon Isısı (J/g)	P-DSC % Dönüşüm
1	50	% 1,0 TX-TPP + %5 NMDEA + % 94 TMPTA	2,3	229,3	35
2	50	% 1,0 TX-TPP + %5 NMDEA + %70,5 EA + % 23,5 TPGDA	2,2	136,8	27
3	50	% 1,0 TX-TPP + % 74,25 EA + % 24,75 TPGDA	6,9	99,4	23
4	50	% 0,5 TX-TPP + % 5 NMDEA + % 94,5 TMPTA	1,6	233,7	35
5	50	% 0,5 TX-TPP + % 5 NMDEA + % 70,88 EA + % 23,62 TPGDA	1,8	177,3	34
6	50	% 0,5 TX-TPP + % 74,62 EA + % 24,88 TPGDA	2,8	106,2	19

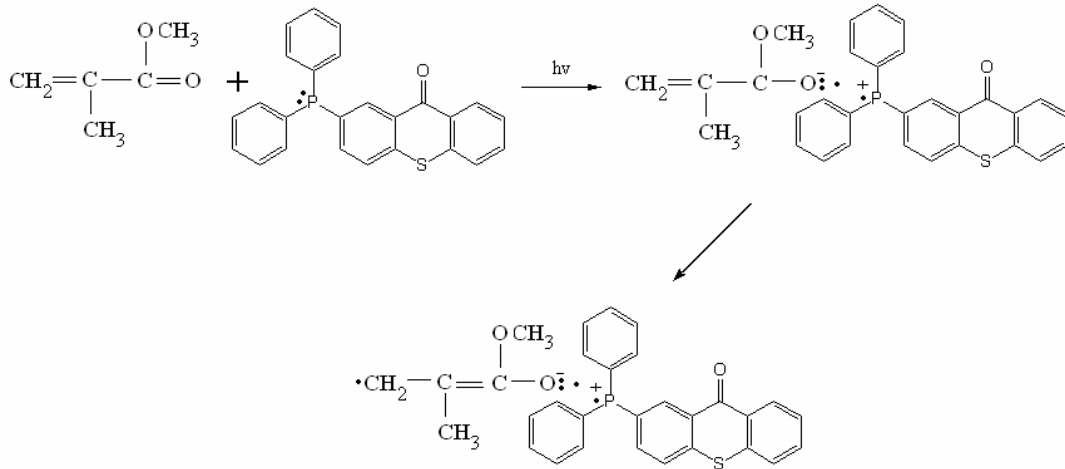
Fotobaşlatıcı konsantrasyonu ağırlıkça %1,0 olduğunda TMPTA için dönüşüm yüzdesi 35 olarak hesaplandı. P-3038 (%75 EA + %25 TPGDA) kullanıldığında, NMDEA varlığında benzer dönüşüm yüzdesi fotobaşlatıcının konsantrasyonunun yarıya düşmesi durumunda elde edildi. Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun etkisinin TMPTA için geçerli olmadığı görüldü. (Çizelge 4.4)

5. SONUÇ ve ÖNERİ

Metil metakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonu TX-TPP beraberinde gerçekleştirildi ve elde edilen polimerin ve TX-TPP'nin fotofiziksel özellikleri incelenerek, TX-TPP'nin fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı. Şekil 4.4'de gösterilen TX-TPP ve PMMA'nın absorpsiyon spektrumu ve Şekil 4.5'de gösterilen floresans spektrumları incelendiğinde, polimere TX-TPP başlatıcısının takıldığı görülmektedir. TX-TPP'nin fosforesans ömrü 92 ms olarak hesaplanırken, polimerin fosforesans ömrü 84 ms olarak bulunmuştur (Şekil 4.6 - 4.7). Fosforesans ölçümlerinden elde edilen sonuçlar da, TX-TPP'nin polimere takıldığını göstermektedir.

Mao ve Otsu'nun Trifenilfosfinin fotobaşlatma mekanizmasına yönelik çalışmalarına bakıldığında, P atomunun n-elektronlarının monomer ile etkileştiği ve MMA'nın karbonili ile fosfor atomu arasındaki dipol etkileşimi sonucunda polimerizasyonda başlatıcı olarak görev aldığı rapor edilmiştir (Mao ve Eldred, 1967; Bajpai ve Otsu, 1993).

Bu çalışmada da benzer sonuca varmak mümkündür. Buna göre olası mekanizma aşağıda Şekil 5.1'de verilmektedir.



Şekil 5.1 TX-TPP fotobaşlatıcısının metil metakrilat monomerinin fotopolimerizasyonunu başlatma mekanizması

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
- Bajpai, U. D. N., Otsu, T., (1993), *European Polymer Journal*, vol 9, no 7, pp 971-974.
- Carmichael, I., Hug, G. L., (1989), "In *CRC Handbook of Organic Photochemistry*", Scaiano, J.C., editors, CRC Pres, Boca Raton, FL, vol 1. pp. 369-403
- 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 Polimerization ", Ed.P.T.Oldring, SITA.
- Dutta, A., Mahato, P. K., Dass, N. N., (1991), *European Polymer Journal*, vol 27, no 6, pp 465-469
- 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.
- Mao, T. J. and Eldred, R. J., (1967), *Journal of Polymer Science, Part A-1* 5, p.1741.
- 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.
- Saçak, M., (2005), *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi
- Solomon, D., Moad, G., (1995), *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Elsevier Science.
- Wayne, R.P., (1970), "Photochemistry", University Lectures, London.
- Turro, N. J., (1991), "Modern Molecular Photochemistry", University Science Books, Sausalito, CA.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	17.10.1982	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1996-2000	Pertevniyal Anadolu 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

06.2005-08.2006 Pharmavision İlaç Üretim ve Pazarlama A.Ş.