

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1-HİDROKSİ-4-(KARBOKSİMETOKSİ) TİYOKZANTON
FOTOBASLATICISININ SENTEZİ VE
FOTOPOLİMERİZASYONDAKİ ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Kimyager Canan ŞEKERCİ

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

İSTANBUL, 2011

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**1-HİDROKSİ-4-(KARBOKSİMETOKSİ) TİYOKZANTON
FOTOBASLATICISININ SENTEZİ VE
FOTOPOLİMERİZASYONDAKİ ETKİNLİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Kimyager Canan ŞEKERCİ

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

İSTANBUL, 2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER	ii
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	i
ÖNSÖZ	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
1. GİRİŞ	1
2. FOTOKİMYA.....	3
2.1 Işık.....	3
2.2 Elektromanyetik Spektrum	4
2.3 Işık Absorpsiyonu	5
2.4 Beer-Lambert Kanunu.....	7
2.5 Elektronik Geçişler	8
2.5.1 $n \rightarrow \pi^*$ Geçişleri	10
2.5.2 $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri	10
2.6 Singlet ve Triplet Haller.....	10
2.7 Uyarılmış Molekülün Enerji Dağılımı	11
2.8 Ayna Görüntüsü Kuralı ve Franck Condon Prensibi	13
3.FOTOBASLATILMIŞ RADİKAL POLİMERİZASYONU.....	16
3.1 Başlama	17
3.2 Çoğalma	17
3.3 Zincir Transferi	17
3.4 Sonlanma.....	18
3.5 Fotobaşlatıcılar.....	18
3.5.1 Fotobaşlatıcıların Sınıflandırılması.....	19
3.5.1.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar	19
3.5.1.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar.....	21
3.5.1.2.1 Benzofenon ve Türevleri.....	23
3.5.1.2.2 Tiyokzanton ve Türevleri.....	23
3.5.1.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar	24
3.5.1.3.1 Merkaptotiyokzanton.....	24
3.5.1.3.2 Tiyokzanton Fotobaşlatıcısının Asetik Asit Türevleri.....	25

3.5.1.3.3	Tiyokzanton Antrasen (TX-A).....	27
3.5.2	Suda Çözünen Fotobaşlatıcılar.....	28
3.5.2.1	Suda Çözünen Tiyokzanton Türevleri	29
3.5.3	Fotobaşlatıcı Seçimi	29
3.5.4	Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu	30
3.5.5	Oksijen Etkisi	30
3.6	Serbest Radikal Polimerizasyonunda İnhibitör Etkisi.....	31
3.7	UV Stabilizatörler	34
4.	KULLANILAN MALZEMELER.....	35
4.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
4.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	35
5.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	36
5.1	1-Hidroksi-4-(karboksimetoksi) Tiyokzanton' un (TX-HCM) Sentezi.....	36
5.2	TX-HCM' nin Karakterizasyonu	36
5.2.1	TX-HCM' nin Absorpsiyon Spektrumu	36
5.2.2	TX-HCM' nin ¹ H NMR Spektrumu.....	38
5.3	TX-HCM' nin Fotolizi.....	38
5.4	TX-HCM Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	40
5.4.1	TX-HCM' nin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi.....	40
5.4.2	TX-HCM' nin Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi.....	41
5.5	TX-HCM' nin Fotopolimerizasyondaki Etkinliğinin İncelenmesi	42
5.5.1	Metilmetakrilatın TX-HCM Beraberindeki Fotopolimerizasyon Sonuçları.....	42
5.5.2	TX-HCM' nin Radikal Yakalayıcı (İnhibitör) Olarak Davranışı.....	45
5.6	TX-HCM' nin UV Stabilizatör Olarak Davranışı.....	46
5.7	TX-HCM' nin Dekarboksilasyonu	48
5.7.1	TX-HCM' nin Foto-DSC Sonuçları.....	48
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	56
	KAYNAKLAR	57
	ÖZGEÇMİŞ	60

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
°C	Celsius
I	Çıkan ışık yoğunluğu
λ	Dalgaboyu
E	Enerji
ΔE	Enerji farkı
ν	Frekans
I_0	Gelen ışık yoğunluğu
c	Işık hızı
l	Işık yolu uzunluğu
c	Konsantrasyon
Φ	Kuantum verimi
mW	Miliwatt
ϵ	Molar absorptivite katsayısı
nm	Nanometre
h	Planck sabiti
$h\nu$	Radyasyon
M_n	Sayica ortalama molekül ağırlığı
t	Süre
E_T	Triplet enerji
GS	Temel hal enerjisi
ES	Uyarılmış hal enerjisi

KISALTMA LİSTESİ

DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
IC	İç Dönüşüm
ISC	Sistemler Arası Geçiş
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Orbital
¹ H NMR	Hidrojen Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopi
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
MO	Moleküler Orbital
MMA	Metil Metakrilat
NMDEA	N-Metildietanol Amin
PI	Fotobaşlatıcı
P-3038	%80 Epoksi diakrilat ve %20 Tripropilen Glikol Diakrilat
THF	Tetrahidrofuran
TX-HCM	1-Hidroksi-4-(karboksimetoksi) Tiyokzanton
TX-OCH ₂ COOH	Tiyokzanton-okso-asetik Asit
TX-SCH ₂ COOH	Tiyokzanton-tiyo-asetik Asit
TX-SH	Merkapto Tiyokzanton
TX-Ct	Tiyokzanton-Katekol- <i>O</i> , <i>O'</i> -diasetik Asit
TX-A	Tiyokzanton Antresen
TPGDA	Tripropilen Glikol Diakrilat
UV	Ultra Viyole

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Elektromanyetik dalga.....	3
Şekil 2.2	Elektromanyetik spektrum	5
Şekil 2.3	Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi	8
Şekil 2.4	Etilenin temel haldeki moleküler orbitallerinin enerji diyagramı	9
Şekil 2.5	Singlet ve triplet hallerin elektronik konfigürasyonu.....	10
Şekil 2.6	Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı).....	12
Şekil 2.7	Floresans ve absorpsiyon arasındaki ayna görüntüsünü gösteren absorpsiyon ve floresans spektrumu	14
Şekil 2.8	Franck – Condon geçişi.....	15
Şekil 3.1	Fotobaşlatılmış polimerizasyonun genel şeması	16
Şekil 3.2	I. Tip Norrish Reaksiyonu.....	20
Şekil 3.3	Benzoinin radikal oluşturma mekanizması	21
Şekil 3.4	Benzofenon' un radikal oluşturma mekanizması.....	23
Şekil 3.5	Tiyokzantonun radikal oluşturma mekanizması	24
Şekil 3.6	TX-SH' ın fotobaşlatma mekanizması	25
Şekil 3.7	Tiyokzanton asetik asit türevlerinin moleküler yapısı	26
Şekil 3.8	TX-SCH ₂ COOH fotobaşlatıcısının radikal oluşturma mekanizması	27
Şekil 3.9	Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksit oluşturma	27
Şekil 3.10	TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması	28
Şekil 3.11	Suda çözünen katyonik (a) ve anyonik (b) tiyokzanton türevleri	29
Şekil 3.12	Oksijenin söndürücü etkisi	31
Şekil 3.13	2,2-Difenil-1- pikrilhidrazil (DPPH).....	32
Şekil 3.14	Kinonların radikal yakalayıcı olarak davranışı	33
Şekil 5.1	1-Hidroksi-4-(karboksimetoksi) tiyokzanton' un (TX-HCM) sentezi	36
Şekil 5.2	TX-HCM [3×10^{-4} M] ve TX-OCH ₂ COOH' ın [3×10^{-4} M] DMF' teki absorpsiyon spektrumu.....	37
Şekil 5.3	TX-HCM' nin DMSO' da alınan ¹ H-NMR spektrumu.....	38
Şekil 5.4	TX-HCM' nin [3×10^{-4} M], DMF' teki fotoağarması.	39
Şekil 5.5	TX-OCH ₂ COOH' ın [2×10^{-3} M] DMF' teki fotoağarması	39
Şekil 5.6	TX-HCM' nin [3×10^{-3} M] DMF' teki NMDEA [1×10^{-2} M] varlığında fotoağarması.....	40
Şekil 5.7	TX-HCM' nin etanol içersindeki floresans spekturumu.	41
Şekil 5.8	TX-HCM [$2,7 \times 10^{-4}$ M]' nin etanolde 77 K' deki fosforesans yayını	42
Şekil 5.9	Termal yolla elde edilen PMMA' ın tek başına ve TX-HCM ilaveli çözeltilerinin aydınlatılması sonucu molekül ağırlıklarının zamanla değişimi	47
Şekil 5.10	TX-HCM' nin Dekarboksilasyonu.....	48
Şekil 5.11	TPGDA' ın TX-HCM veya TX-OCH ₂ COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen Isı Akışı (Işık yoğunluğu=50 mW/cm ²).....	49
Şekil 5.12	TPGDA' ın TX-HCM veya TX-OCH ₂ COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=50 mW/cm ²).....	49
Şekil 5.13	TPGDA' ın TX-HCM veya TX-OCH ₂ COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu=50 mW/cm ²).....	50

Şekil 5.14	P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH ₂ COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen ısı akışı (Işık yoğunluğu=20 mW/cm ²).....	50
Şekil 5.15	P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH ₂ COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=20 mW/cm ²).....	51
Şekil 5.16	P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH ₂ COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu=20 mW/cm ²)	51
Şekil 5.17	P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH ₂ COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen ısı akışı (Işık yoğunluğu=40 mW/cm ²).....	52
Şekil 5.18	P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH ₂ COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=40 mW/cm ²).....	52
Şekil 5.19	P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH ₂ COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu=40 mW/cm ²)	53
Şekil 5.20	P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH ₂ COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen ısı akışı (Işık yoğunluğu=50 mW/cm ²).....	53
Şekil 5.21	P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH ₂ COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=50 mW/cm ²).....	54
Şekil 5.22	P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH ₂ COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü	54

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5.1	Metilmetakrilatın TX-HCM beraberinde, DMF içinde hava veya N ₂ atmosferinde, tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin (NMDEA) veya 4-hidroksifenoksiasetik asit (4-HPAA) varlığında ve yokluğunda fotobaşlatılmış polimerizasyonu	44
Çizelge 5.2	Metilmetakrilatın Tiyokzanton beraberinde DMF içinde hava veya N ₂ 4-hidroksifenoksiasetik asit (4-HPAA) varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonu	45
Çizelge 5.3	MMA' ın 70°C' de, AIBN varlığında, radikal yakalayıcı yokluğunda ve radikal yakalayıcı olarak TX-HCM' nin kullanıldığı termal polimerizasyon sonuçları.....	46
Çizelge 5.4	4 saatlik ve 10 saatlik aydınlatma sonucunda polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları.....	47

ÖNSÖZ

Üniversite hayatım boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, benim için her zaman yol gösterici olan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım, değerli hocam sayın Prof.Dr. Nergis ARSU' ya,

Yüksek lisans eğitimime başladığım ilk günden beri, ihtiyaç duyduğum her anda yardımına koşan, manevi destekleriyle her zaman yanımda hissettiğim değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Gökhan TEMEL, Ar. Gör. Dr. Demet KARACA BALTA ve Ar. Gör. Feyza KARASU KILIÇ' a,

Çalışmalarım süresince hergün yanımda olan, deneysel çalışmalarına katkıda bulunan ve dostluklarıyla hayatıma ayrı renkler katan Duygu SEVİNÇ ESEN ve Nurcan KARACA' ya,

Deneysel çalışmalarımındaki katkılarından dolayı Zekeriya DOĞRUYOL' a,

Manevi desteklerini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Meral AYDIN, Ar. Gör. Dr. Sevnur DOĞRUYOL, Öner İZGİN ve Orkun TUĞAN' a,

Çalışmalarımı varlıklarıyla güzel bir ortamda sürdürmemi sağlayan Ar. Gör M. Arif KAYA, Ar. Gör. Hale BERBER YAMAK, Ar.Gör. Özlem YAZICI ve Ar. Gör. Fatih ÇAKAR' a

Bana olan inançları ve destekleriyle beni her zaman cesaretlendiren tüm arkadaşlarıma,

Hayatım boyuca aldığım her kararda yanımda olan, sevgi ve desteklerini esirgemeyen CANIM AİLEM'e,

Maddi ve manevi, tüm katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İstanbul, 2011

ÖZET

UV ile sertleştirme yöntemlerinde ve fotopolimerizasyonda en önemli bileşenlerinden biri UV ışık ile etkileşerek başlatıcı radikalleri üreten fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcılar, radikal oluşturma mekanizmalarına göre I.Tip ve II.Tip fotobaşlatıcılar olmak üzere iki ayrı sınıfa ayrılır. I.Tip fotobaşlatıcılar, radikal vermek üzere doğrudan fotoparçalanmaya uğrayan, çeşitli fonksiyonel gruplar içeren aromatik karbonil bileşikleridir.

II.Tip fotobaşlatıcılar uyarılmış triplet halde, bir başka molekülden (yardımcı başlatıcı) H abstrakte ederek başlatıcı radikalleri oluşturan moleküllerdir. Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılar olarak, tiyokzanton türevi fotobaşlatıcılar görünür bölgeye yakın absorpsiyon karakterlerine sahip olmaları ve istenilen substitüentlerin basit bir birleşme reaksiyonu ile tiyokzanton yapısına bağlanabilmeleri nedeniyle tercih edilirler.

Bu çalışmada, iki farklı fonksiyonel gruba sahip (-OH ve -OCH₂COOH) tek bileşenli II. Tip başlatıcı olan tiyokzanton türevi fotobaşlatıcı 1-Hidroksi-4-(karboksimetoksi) Tiyokzanton (TX-HCM) sentezlendi ve akrilatların fotopolimerizasyonundaki etkinliği incelendi.

Elde edilen sonuçlar TX-OCH₂COOH başlatıcısıyla kıyaslandı. TX-HCM'nin absorpsiyon spektrumunda 399 nm' de ($\epsilon_{399} = 4788 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ve 550 nm' de ($\epsilon_{562} = 34 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) iki absorbansa sahip olduğu görüldü. Ancak TX-HCM' nin yapısındaki -OH grubu nedeniyle polimerizasyonda zayıf başlatıcı özelliği gösterdiği sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler : Fotobaşlatıcı, tiyokzanton, fotopolimerizasyon

ABSTRACT

Photoinitiators, are used to start a radical photoinduced polymerization reaction upon exposure to UV light, have been known to play one of the most important roles in reaching high conversions of the monomer. Photoinitiated radical polymerization may be initiated by both α - cleavage (type I) and H-abstraction (type II) initiators.

Type II photoinitiators are a second class of photoinitiators and are based on compounds whose triplet excited states are reacted with hydrogen donors thereby producing an initiating radical. Because the initiation is based on bimolecular reaction, they are generally slower than *Type I* photoinitiators which are based on unimolecular formation of radicals. Benzophenone (BP) and thioxanthone (TX) are well known type II photoinitiators for the radiation curing of coatings, printing inks etc.

Thioxanthone derivatives are preferred as one component Type II initiators due to their UV absorption is near the visible region and their easy synthesis methods.

In this study, as a continuing interest in synthesizing novel photoinitiators, 1-Hydroxy-4-(carboxymethoxy) Thioxanthone (TX-HCM) was synthesized as novel one component initiator and the photoinitiation efficiency of TX-HCM was investigated.

The results which were obtained, were compared with results of TX-OCH₂COOH. It was shown that TX-HCM has two absorption at 399 nm (ϵ_{399} = 4788 L.mol⁻¹.cm⁻¹) and at 550 nm (ϵ_{562} = 34 L.mol⁻¹.cm⁻¹) in the absorption spectra. However, it was decided that TX-HCM has weak initiation efficiency due to the –OH group in the structure of it's.

Keywords : Photoinitiator, thioxanthone, photopolymerization

1. GİRİŞ

Son yıllarda fotobaşlatılmış polimerizasyon geniş çapta ekonomik ve çevresel beklentileri bir araya getirdiği için yoğun bir ilgi görmektedir. Fotopolimerizasyon otuz yılı aşkın süredir kaplamalar, yapışkanlar, mürekkepler, yazıcı plakları, optik frekans yönlendiriciler ve mikroelektronikler gibi birçok güncel uygulamanın esasını oluşturmaktadır. Lazer videodiskler, akrilat dış dolgularının kürleştirilmesi ve 3 boyutlu objelerin üretimleri de daha az alışılmış ama daha ilginç uygulamalar arasındadır. Kemik ve doku mühendisliğinde kullanılan biyomateriyallerde, mikroçiplerde, optik reçineler ve kayıt materyallerinde, kil ve metal nanokompozitlerde, mikrolenslerde, iki foton polimerizasyonu, katı-faz polimerizasyonu, arayüz polimerizasyonu ve daha bir çok uygulamada farklı fotopolimerizasyon prosesleri kullanılmaya devam edilmektedir (Yağcı vd., 2010).

Fotopolimerizasyon, termal polimerizasyona göre birçok üstün özellik gösterir. Bunlar, düşük enerji tüketimi, oda sıcaklığında sertleşme, çözücüsüz ortamda polimerleşme, uygulanacak yüzey alanı ve uygulama süresinin kontrol edilebilmesi olarak sıralanabilir.

UV ile sertleştirme yöntemlerinde ve fotopolimerizasyonda en önemli bileşenlerinden biri UV ışığı absorbe ederek başlatıcı radikalleri üreten fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu için iki tip başlatıcı sisteminden bahsedilebilir. Bunlar aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrayan ve reaktif parçacıklar oluşturan I. tip fotobaşlatıcılar ve yardımcı başlatıcı varlığında aktif türler oluşturan II. tip fotobaşlatıcılar.

I. tip fotobaşlatıcılar, radikal vermek üzere doğrudan fotoparçalanmaya uğrayan, çeşitli fonksiyonel gruplar içeren aromatik karbonil bileşikleridir. İkinci tip sistemlerde, polimerizasyonun başlaması hidrojen verici molekül üzerinde oluşan radikaller vasıtasıyla gerçekleşirken, etkin olmayan ketil radikalleri birbirleriyle birleşerek ortamdaki kaybolur. Radikal üretimi iki molekülün etkileşimi sonucu olan II. Tip fotobaşlatıcılar, tek molekülün parçalanarak radikal oluşturduğu I. Tip fotobaşlatıcılara göre daha yavaş çalışmaktadır. Ayrıca I. Tip fotobaşlatıcılarla elde edilen polimerler, ışığa mağruz kaldıklarında α -bölünme mekanizması sonucu, uçucu yan ürünler meydana getirirler. Oluşan bu ürünler kötü kokuya sebebiyet verir. Bu açıdan bakıldığında, II. Tip fotobaşlatıcılardaki ketil radikali tekrar ketona eceyükseltgenebildiği gibi, birleşerek yüksek molekül ağırlıklı ve daha az uçucu bileşikler oluşturarak hedef ürünlerden uzaklaşabilir. Bu üstün özelliğinden dolayı, II. Tip fotobaşlatıcılar daha çok tercih edilir. Etkili bir başlatma olabilmesi için, hidrojen koparma reaksiyonu diğer yan reaksiyonlarla (uyarılmış fotobaşlatıcıların enerjilerini oksijen veya

monomere aktarmasıyla enerjinin boşa harcanması) yarışabilmelidir. Bu sebepten dolayı, II. Tip serbest radikal fotopolimerizasyonu oksijene karşı yüksek seviyede duyarlıdır. Hidrojen verici grupların seçimi bu sistemde büyük önem kazanmıştır. İkinci tip fotobaşlatıcılarda, hidrojen verici moleküller olarak kullanılan amin, eter, alkol ve tiyol molekülleri arasında tersiyer aminler en çok tercih edilenlerdir. Ancak tersiyer aminlerin kötü kokulu, zehirli, kolay uçucu olması ve göç etme gibi olumsuz yönleri vardır.

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

Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılar olarak, tiyokzanton türevi fotobaşlatıcılar görünür bölgeye yakın absorpsiyon karakterlerine sahip olmaları ve istenilen substituentlerin basit bir birleşme reaksiyonu ile tiyokzanton yapısına bağlanabilmeleri nedeniyle tercih edilirler.

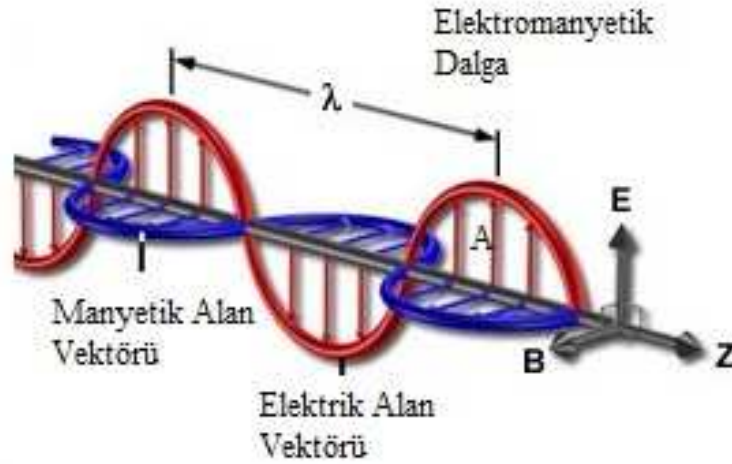
Bu çalışmada, iki farklı fonksiyonel gruba sahip (-OH ve -OCH₂COOH) tek bileşenli II. Tip başlatıcı olan tiyokzanton türevi fotobaşlatıcı sentezlenmiş ve fotopolimerizasyondaki etkinliği incelenmiştir.

2. FOTOKİMYA

2.1. Işık

Işık elektromanyetik dalganın insan gözüyle görülebilir kısmıdır ve görmeden sorumludur. Görülebilir ışık 380 veya 400 nm' den 760 veya 780 nm dalgaboyu aralığına uzanır. Buna karşın, fizikte ışık terimi insan gözüyle görülemeyen kızılötesi ve ultraviyole radyasyon aralıklarını da kapsamaktadır (Kumar, 2008).

Elektromanyetik dalgalar hem elektrik (E) hem de manyetik (B) alandan oluşmaktadırlar. Elektromanyetik alan dalganın hareket yönüne dik olarak salınmaktadır (Şekil 2.1) (Rohatgi-Mukherjee, 1986). Işık dalgaları, dalganın hareket yönüne çapraz olarak salındıkları için çapraz dalgalar olarak bilinirler.



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga

Dalgalar, dalga boyu ve frekans olmak üzere iki önemli karakteristiğe sahiptirler. Dalga boyu iki ardışık dalgaya tekabül eden noktalar arasındaki mesafe olarak veya dalgaların tepesi arasındaki mesafe olarak tanımlanır ve lamda (λ) ile gösterilir. Elektromanyetik dalganın frekansı (ν) 1 saniye içinde bir noktadan geçen dalganın sayısıdır. Tüm dalga boyları ışık hızı ile hareket ettiklerinden hız (c), frekans (ν) ve dalga boyu (λ) arasındaki ilişki (2.1) ile açıklanabilir.

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

Partikül modeline göre ışık çok küçük enerji paketleri olan fotonlardan oluşmaktadır. Dalganın frekansı partikülün enerjisi ile orantılıdır. Fotonlar yayıldıklarından ve yüklü partiküller tarafından absorbe edildiklerinden dolayı enerji taşıyıcısı gibi davranırlar (Rohatgi-

Mukherjee, 1986). Foton başına düşen enerji Planck-Einstein eşitliğinden hesaplanabilmektedir:

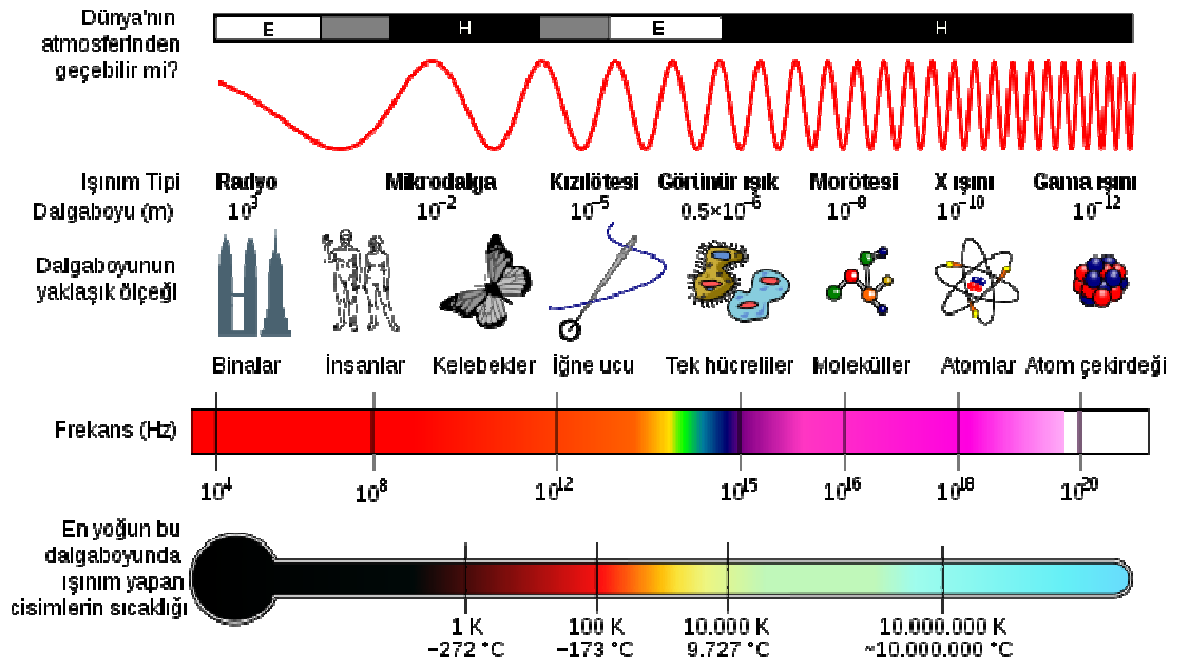
$$E=h\cdot\nu \quad (2.2)$$

2.2. Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik spektrum, frekans ve dalga boyuna göre düzenlenmiş tüm elektromanyetik dalgaların bir bütünüdür. Güneş, dünya ve diğer kütleler çeşitli dalga boylarında elektromanyetik enerji yayarlar. Elektromanyetik enerji boşluktan ışık hızıyla dalga formunda geçer (Klessinger ve Michl, 1995).

Mikron elektromanyetik dalgaların dalga boylarını ölçmek için temel birimdir. Dalgaların spektrumu dalga boylarına dayanan bölümlere ayrılmıştır (Şekil 2.2). En kısa dalgalar, dalga boyları 10^{-6} mikron veya daha az olan gama ışınlarıdır. En uzun dalgalar kilometrelerce dalga boylarına sahip radyo dalgalarıdır. Görünür aralık, spektrumun 0,4 mikrondan (mavi) 0,7 mikrona (kırmızı) kadarki dar bölgesini kapsar.

Ultraviyole (UV) ışık, görünür ışığın dalga boyundan daha kısa ve 10-400 nm aralığındaki x-ışınlarının dalga boylarından daha uzun bir dalga boyuna sahip elektromanyetik radyasyondur. UV spektrumu; vakum UV (40-190 nm), uzak UV (190-220 nm), UVC (220-290 nm), UVB (290-320 nm) ve UVA (320-400 nm) olarak bölünmüştür. Güneş, UV radyasyonunun birincil doğal kaynağıdır.



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum

2.3. Işık Absorpsiyonu

Bir foton ve molekülün etkileşimi elektronik olarak uyarılmış hali yaratmak üzere (* ile belirtilir) fotonun bu molekül tarafından absorpsiyonu ile sonuçlanabilir. Bir foton absorpsiyonunun oluşması için enerjisi, elektronik geçiş için gereken enerji ile çakışmalıdır. Bunlar kuantize işlemlerdir.



Uyarılma enerjisi ve bu enerjinin miktarı frekansına bağlıdır. Yüksek frekans değerleri yüksek enerjiye, düşük frekans değerleri de düşük enerjiye karşılık gelir (Cowan, 1976).

İki temel fotokimya kanunu vardır. ‘Grotthus ve Draper’ tarafından formüle edilen birinci kanuna göre bir molekül tarafından absorplanan ışık o molekülde fotokimyasal değişimi oluşturabilir. İkinci kanuna göre ise bir molekül tarafından absorplanan ışık bir kuvantum işlemidir ve temel işlemin kuvantum veriminin toplamı bire eşit olmak zorundadır.

Bir fotokimyasal reaksiyon uygun dalga boyundaki elektromanyetik radyasyonun bir molekül tarafından absorpsiyonunu içerir. Böylece molekülün elektronik olarak uyarılmış hali yaratılır ve bu molekül kararlı bir ürün oluşturmak üzere kimyasal bir dönüşüm yaşar veya bir reaksiyon başlatma kapasitesine sahip geçiş reaktanı haline gelir. Alternatif olarak böyle bir hal uyarılma enerjisini kimyasal bir değişime uğramadan boşaltır yani fotofiziksel bir işlem ile deaktivasyona uğrar. Bu temel işlemler arasında dissosiasyon, izomerizasyon, floresans, fosforesans, ışımasız geçişler ve uyarılmış molekülün deaktivasyonuna veya yıkımına yol açan reaksiyonlar bulunmaktadır (Guillet, 1985).



(2.7) ve (2.8)' de fotokimyasal reaksiyon, (2.9), (2.10) ve (2.11)' de fotobaşlatılmış reaksiyon şemaları görülmektedir.

Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı “kuvantum verimi” olarak tanımlanır ve ‘ Φ ’ ile gösterilir (2.12).

$$\Phi_i = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan foton sayısı}} \quad (2.12)$$

Kuvantum verim değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından büyük önem taşır. Eğer;

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

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

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

Fenil halkaları veya karbonil grupları gibi yüksek absorpsiyona sahip gruplar kromoforik grup olarak adlandırılırlar. Dolayısıyla, ışıkla indüklenmiş bağ bozunmaları ışığı absorplayan kromoforik grup kısımlarında gerçekleşir. Buna karşın, bazı durumlarda, elektronik uyarılma enerjisi molekül içi uygun mesafelere transfer edilebilir ve kolaylıkla bölünebilen bağların kırılmalarına neden olur (Arsu vd., 2008). Eğer monomer kromoforik gruplara sahipse ve ışığa karşı duyarlıysa (örneğin yüksek kuvantum verimleriyle fotoindüklenmiş kimyasal reaksiyonlar veriyorsa) sadece monomerin aydınlatılmasıyla fotopolimerizasyon gerçekleştirilebilir. Buna karşın, çoğu durumda monomerler aydınlatma ile etkili şekilde radikalleri oluşturamazlar. Dahası monomerler çoğunlukla ticari lambaların yaydığı 320 nm dalgaboyu ışıktaki şeffaftırlar. Bu durumda fotobaşlatıcılar kullanılır. Bu bileşikler ışığı absorplayarak, başlatıcı radikalleri oluştururlar (Arsu vd., 2008).

2.4. Beer-Lambert Kanunu

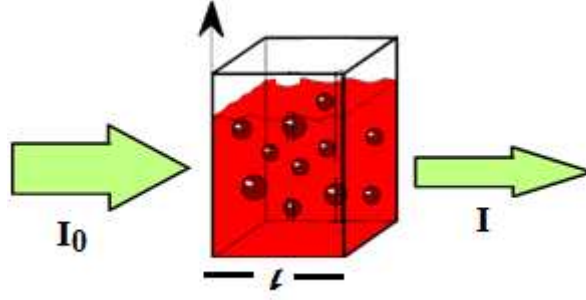
Homojen absorplayıcı sistemler tarafından monokromatik ışığın absorpsiyonu **Beer-Lambert Kanunu** olarak tanımlanır (Kemp, 1987).

Deneysel olarak, ışığın absorplanması birim yol uzunluğundan (1 cm) geçen ışık ışınının yoğunluğundaki değişimin ölçülmesiyle dalga boyunun bir fonksiyonu veya dalga sayısı $\nu = \lambda^{-1}$ olarak kaydedilmiştir.

C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) konsantrasyonunda absorplayan bir bileşik içeren homojen, izotropik bir ortam için ışık absorpsiyonu (2.13)' teki Beer-Lambert yasası ile ifade edilmektedir:

$$A = -\log(I_0/I) = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (2.13)$$

Eşitlikteki ε molar absorptivite katsayısı (yaygın olarak $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ biriminde ifade edilir), c absorplayan türlerin konsantrasyonu (mol L^{-1}) ve l absorpsiyon yol uzunluğu (absorplayan ortamın (kalınlığı) (cm) dir. I_0 ve I sırasıyla absorplayan ortama giren ve çıkan ışınların ışık yoğunluklarıdır (Valeur, 2002).



Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

Verilen bir madde için, molar absorptivite katsayısı kullanılan ışığın dalga boyuna göre değişir. ϵ (veya $\log \epsilon$)' un dalga boyuna (veya dalga sayısı) karşı çizilen diyagramı maddenin absorpsiyon spektrumu olarak adlandırılır. Fotokimyacıların bakış açısına göre absorpsiyon spektrumları başlıca, hangi dalga boyunda ($\lambda_{\max}$) bir bileşiğin maksimum molar absorpsiyon katsayısına ($\epsilon_{\max}$) sahip olduğu konusunda bilgi vermesi için kullanılır. Bu nedenle, bileşiğin maksimum dalga boyunda aydınlatılması bileşiğin optimum fotouyarılmasının gerçekleşmesine olanak tanır.

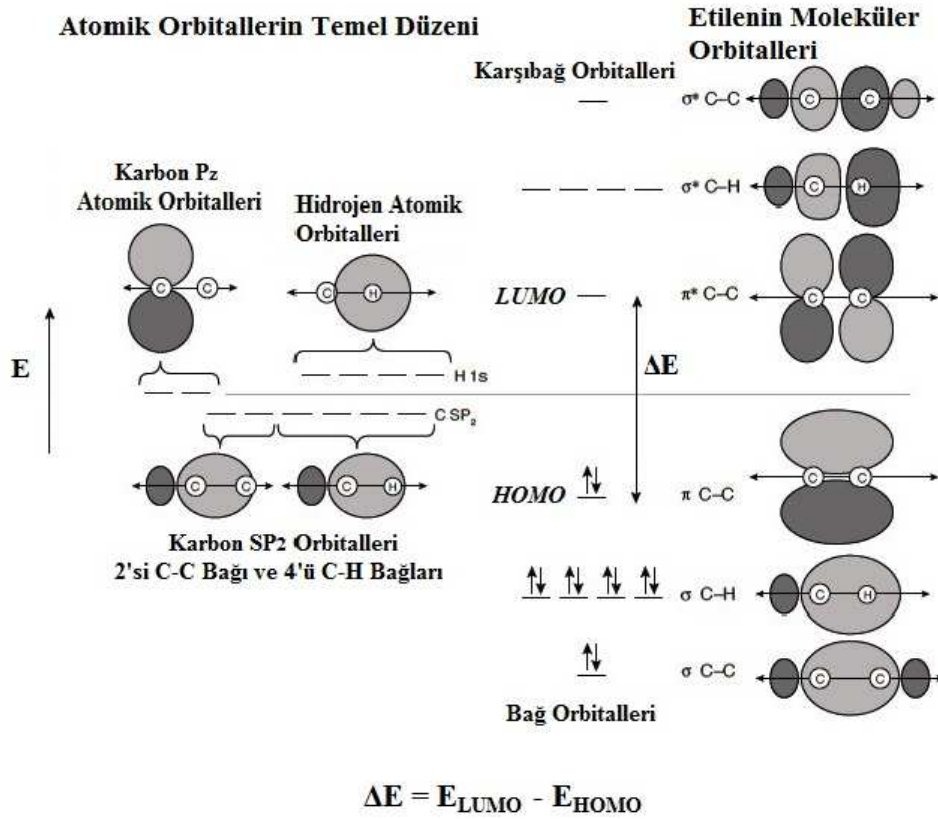
2.5. Elektronik Geçişler

Bir molekülün elektronik yapısındaki değişimler moleküler orbital (MO) modelinin yardımıyla belirlenebilir (Valeur, 2002; Barrow, 1962). Moleküldeki birbirine bağlı atomların değerlik orbitallerinin lineer kombinasyonu moleküler orbitallerin oluştuğu düşünülür. İki komşu atomun iki tek orbitalinin birleşmesiyle önceki konuma göre biri daha az biri daha fazla enerjiye sahip iki moleküler orbital oluşur. Bağ yapan orbital olarak adlandırılan düşük enerjili orbital, ters spindeki bir çift elektron ile doldurulur. Yüksek enerjili moleküler orbital karşı bağ yapan orbital olarak isimlendirilir. Temel haldeyken orbital boştur ancak molekülün elektronik uyarılmasıyla bir elektron tarafından doldurulabilir.

Bir atom veya molekülün kararlı elektronik konfigürasyonu elektronların en düşük enerjili orbitallere Hund Kuralı' na göre yerleşimine göre ortaya çıkar ve bu durum atomun veya molekülün temel enerji düzeyini ve temel halini oluşturur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesiyle atom veya molekülün uyarılmış hali oluşur (Yıldız ve Genç, 1993).

Atom veya molekül, gerekli uyarılma enerjisini çeşitli yollarla sağlayabilir. Uyarılma olayı, atom veya moleküllerin fotonları absorplaması sonucu gerçekleşiyorsa, gözlenen ışık olayına *fotoluminesans* denir.

Bir foton absorbe edildiğinde enerji, bir elektronun ya bağ yapıcı veya bağ yapmayan moleküler orbitalden karşıbağ moleküler orbitale geçmesi için kullanılır. Uyarılmış bir atom veya molekülün elektronları HOMO' dan LUMO' ya çıkar ve böylece elektronların temel halden uyarılmış hale geçişleri gerçekleşir. Elektronik olarak uyarılmış halin enerjisi, uyarılmış hal (ES) enerjisi ile temel hal (GS) enerjisi arasındaki farktır.



Şekil 2.4 Etilenin temel haldeki moleküler orbitallerinin enerji diyagramı

$$\Delta E = E_{(LU)} - E_{(HO)} = E_{(ES)} - E_{(GS)}, \quad E_{(GS)} = 0 \quad (2.14)$$

Işığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle π orbitalleri, bağ yapmayan orbitallerse n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden π^* karşıbağ orbitallerine yükselir. Fotokimyasal işlemlerde $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri en önemli olanlardır. (Cowan ve Drisko, 1976).

uyarılmış singlet hale geçer. Yarı dolu orbitallerdeki ve çekirdek içindeki elektronlar arasındaki manyetik etkileşimler nedeniyle oluşan spin dönüşümü sonucu *uyarılmış triplet hal* oluşur.

Triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından birbirlerine fazla yaklaşamazlar (Pauli Prensipli). Elektronlar birbirinden uzakta oldukları için de elektronik itmede bir azalma, sistemin enerjisinde bir düşme meydana gelir ve bu nedenle triplet halin enerjisi singlet halin enerjisinden daha düşüktür.

Uyarılmış singlet hal ve uyarılmış triplet haller uyarılma enerjilerinin büyüklüklerine göre birinci uyarılmış singlet hal (S_1) ve birinci uyarılmış triplet hal (T_1), ikinci uyarılmış singlet hal (S_2) ve ikinci uyarılmış triplet hal (T_2)' lerde bulunurlar. Uyarılmış her bir singlet hal ($S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$) için karşılık gelen bir triplet hal ($T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$) vardır.

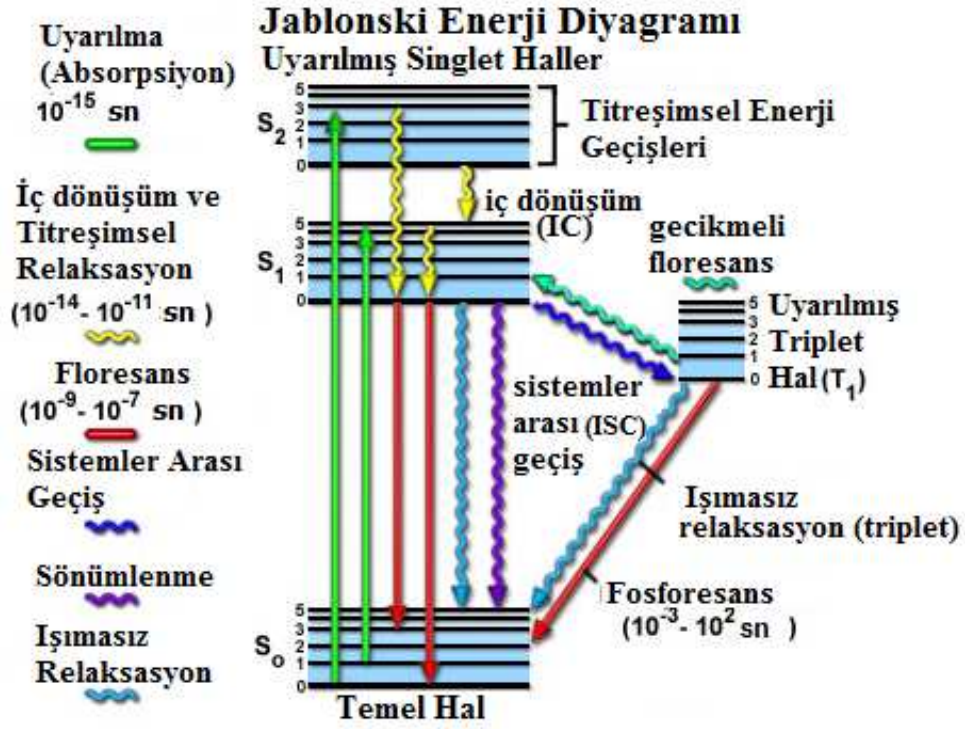
Fotokimyasal reaksiyonlar singlet ve triplet haller aracılığıyla oluşur ve genellikle en düşük enerjili uyarılmış singlet (S_1) ve triplet (T_1) hallerde meydana gelir (Yıldız, 1993).

2.7. Uyarılmış Molekülün Enerji Dağılımı

Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır ve fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır. Fotofiziksel işlemler; ışımasız dağılım (termal enerjiye dönüşüm, haller arasında dönüşüm, enerji transferi) ve ışımalı dağılımdır. Fotokimyasal işlemler ise; serbest radikal oluşumu, siklizasyon, molekül içi düzenleme ve eliminasyondur (Cowan ve Drisko, 1976).

Uyarılmış molekülün enerjisi, ışımasız geçişler, ışımalı geçişler ve fotokimyasal reaksiyonlar olmak üzere üç temel işlem ile sarfedilir (Fouassier, 1995; Kemp, 1987).

Çözeltideki uyarılmış moleküller için olası fotofiziksel geçişlerin görselleştirilmesinde Jablonski diyagramı (Şekil 2.6) kullanılır: Foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, gecikmiş floresans, triplet-triplet geçişler (Valeur, 2002).



Şekil 2.6 Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı)

Singlet elektronik haller S_0 (temel elektronik hal), S_1 , S_2 ... ve triplet haller T_1 , T_2 ... olarak ifade edilmektedir. Titreşim seviyeleri her bir elektronik hal ile ilişkilendirilir. Absorpsiyon diğer geçişlere kıyasla çok daha hızlı ($\approx 10^{-15}$ s) gerçekleşir. Absorpsiyona karşılık gelen dikey oklar en düşük titreşimsel enerji seviyesi S_0' dan başlamaktadır, çünkü moleküllerin büyük çoğunluğu bu seviyede oda sıcaklığındadır. Bir fotonun absorpsiyonu molekülü S_1 ; S_2 ; ... titreşimsel enerji seviyelerine çıkarabilmektedir (Lakowicz, 1999).

Işık absorpsiyonu sonucu oluşan uyarılmış bir molekül fazla enerjisini tamamen veya kısmen ışımasız yoldan da atabilir. Bir molekülün elektronik enerji düzeyleri, titreşim enerji düzeylerinin üst üste çakışmasına olanak sağlayacak kadar yakın ise, Jablonski Diyagramı'nda iki uyarılmış singlet enerji için gösterilen ve fazla enerjinin ısı şeklinde atıldığı *iç dönüşüm* (IC) olayı gerçekleşir.

Yine ışımasız yolla uyarılmış singlet halde bulunan bir molekülün spin çevrilmesi sonucu daha düşük enerjili uyarılmış triplet hale geçmesine *sistemler arası geçiş* (ISC) denir.

Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki bir singlet sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa *floresans* denir.

Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa ise *fosforesans* denir (Fouassier, 1995; Kemp, 1987).

S_1 ve T_1 arasındaki enerji farkı küçük olduğunda ve T_1 triplet ömrü yeterince uzun olduğunda ters sistemler arası geçiş ($T_1 \rightarrow S_1$ geçişi) gerçekleşebilmektedir. Bu normal floresansla aynı spektral dağılımda emisyon ile sonuçlanmaktadır, ama molekül S_1 emisyonundan önce triplet halde bulunduğu için çok daha uzun bozunma süresine sahiptir. Gecikmiş floresans emisyonu termal olarak aktiftir ve bu nedenle artan sıcaklıkla etkinliği artmaktadır (Lakowicz, 1999).

Işımalı ve ışımasız geçişlere ek olarak uyarılmış moleküller bulundukları sistemin bileşenleri ile etkileşerek temel hale geri dönerler, uyarılmış singlet ve triplet halleri deaktive olur. Bu işlem bimoleküler işlemler olarak değerlendirilir ve söndürme olarak ifade edilir. Çarpışmayla söndürme, konsantrasyonla söndürme, oksijen ile söndürme, enerji transferi ile söndürme ve ışımalı geçişler söndürme işlemleridir. Söndürme işlemleri viskozite bağımlı tip (dinamik), viskozite bağımsız tip (statik) olmak üzere iki tiptir.

Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arasındaki geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir. Her bir elektronik enerji seviyesi için, bir seri titreşim enerji seviyesi mevcuttur. Elektronik geçişler titreşimsel geçişlerden daha büyük enerjiye sahiptirler. Her bir titreşim seviyesine karşı gelen bir seri dönme enerjisi vardır (Kemp, 1987).

Moleküllerdeki elektronik enerji düzeyleri gibi titreşim ve dönme enerji düzeyleri de belirli değerlerde olabilir. Molekülün toplam enerjisi elektronik, titreşim ve dönme enerjilerinin toplamına eşittir (2.15).

$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (2.15)$$

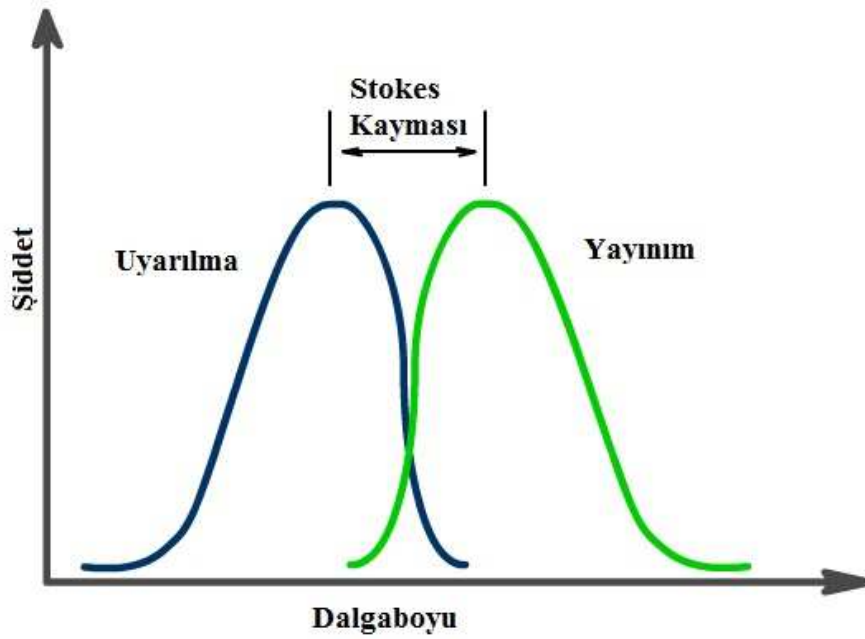
E_e = Elektronik enerji

E_t = Titreşim Enerjisi

E_d = Dönme Enerjisi

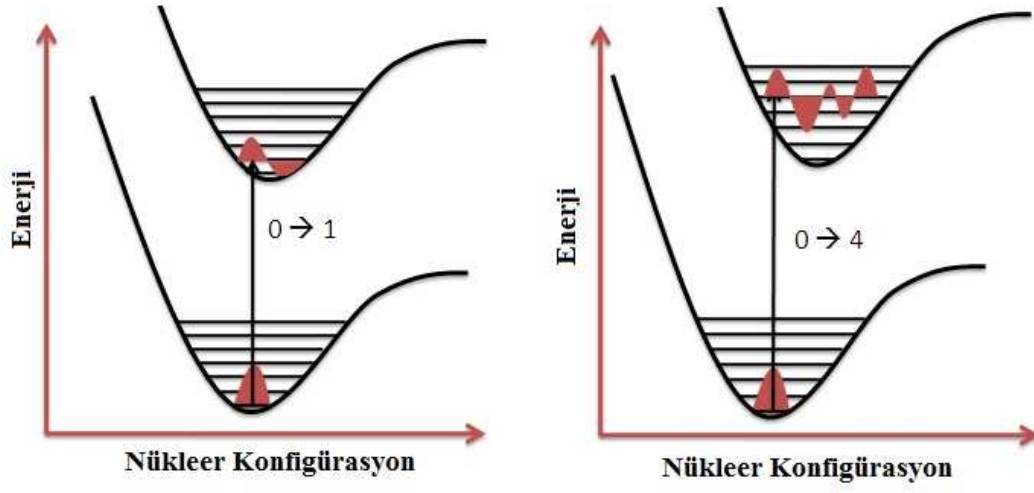
2.8. Ayna Görüntüsü Kuralı ve Franck Condon Prensibi

Floresans emisyon spektrumu, absorbsiyon spektrumunun özellikle S_0 ve S_1 geçişlerini temsil eden absorbsiyonun aynadaki aksi görünümündedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Floresans ve absorpsiyon arasındaki ayna görüntüsünü gösteren absorpsiyon ve floresans spektrumu

Bu spektrumların genelde simetrik olan yapıları, aynı geçişlerin hem yayınım (emisyon) hem absorpsiyonda görülmesinden ve S_0 ile S_1 titreşimsel enerji seviyelerinin arasındaki benzerliklerden kaynaklanır. Çoğu molekülde bu enerji seviyeleri S_0 ve S_1 ' in değişik elektron dağılımlarından fazlaca etkilenmez. Franck-Condon prensibine göre, bütün elektron geçişleri dikeydir; yani, çekirdeklerin konumunda değişiklik olmadan veya minimum seviyede meydana gelirler. Bunun sonucunda, eğer 0. ve 2. titreşim seviyeleri arasındaki bir geçiş ihtimali absorpsiyonda en büyükse, emisyonunda da ona karşılık gelen geçiş en olası geçiştir (Şekil 2.8) (Cowan ve Drisko, 1976).

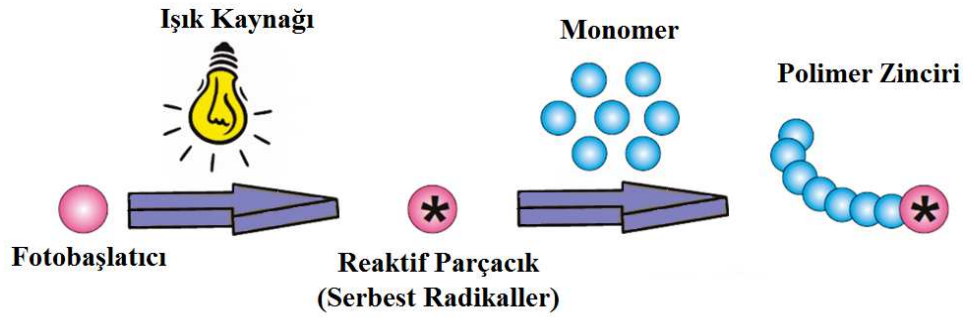


Şekil 2.8 Franck – Condon geçişi

3. FOTOBAŞLATILMIŞ RADİKAL POLİMERİZASYONU

Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu fotokimyasal bir olayla başlangıç adımının meydana geldiği bir zincir reaksiyonu olarak kabul edilir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve kopolimerler serbest radikal polimerizasyonu yardımıyla kolayca üretilebilirler.

Fotopolimerleşebilen formülasyonlarda, başlatıcı parçacığın oluşumunu sağlayan birinci reaksiyon adımı bir fotokimyasal reaksiyondur. Polimerizasyonun kendisi bir termal zincir reaksiyonudur. Polimerizasyona uğrayan formülasyon bileşikleri fotoreaktif olmadıklarından polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için, ışığı absorplayacak ve uyarılmış halden reaksiyon verecek bir bileşiğin formülasyona ilave edilmesi gereklidir. Aydınlatma ile radikalleri oluşturan molekül veya moleküler sistemler radikal fotobaşlatıcılar olarak adlandırılır. Başlatıcı radikaller, ya doğrudan fotokimyasal bir reaksiyon tarafından veya birincil fotokimyasal reaksiyonu izleyen hızlı bir termal reaksiyonla üretilirler (Pappas, 1987).



Şekil 3.1 Fotobaşlatılmış polimerizasyonun genel şeması

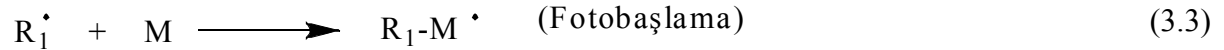
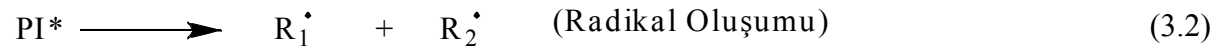
Serbest radikal polimerizasyonu olarak da ifade edilen fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyon reaksiyonunun en önemli özelliği, temel adım olarak bir radikalın çifte bağa katılmasıyla beraber meydana gelen monomerik radikalik merkezin, başka bir çifte bağla reaksiyona girerek zincir reaksiyonları meydana getirmesidir. (Ođian, 1981). Bu reaksiyonlar için dört ayrı basamak vardır (Arsu vd. 2008, Pappas, 1987).

1. Başlama
2. Büyüme
3. Zincir Transferi
4. Sonlanma

3.1. Başlama

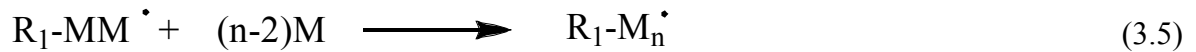
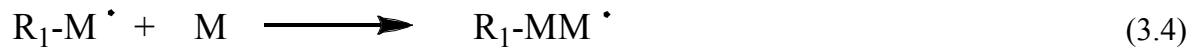
Uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonları, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilirler (Ođian, 1981).

Fotobaşlatıcılar aydınlatıldığında uyarılmış hal üzerinden (3.1) homolitik parçalanmaya uğrayan ve monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bileşiklerdir (3.2). Radikallerin monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı kalmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı radikal meydana gelir (3.3) (Solomon ve Moad, 1995).



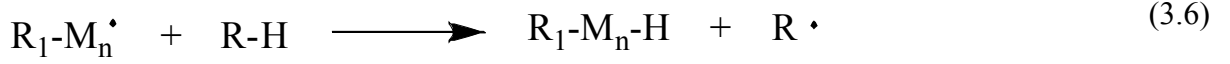
3.2. Çoğalma

Monomerlerin hızlı bir şekilde aktif radikalik merkeze katılması ile aktif polimer zincirinin büyüdüğü adımdır (3.4), (3.5).



3.3. Zincir Transferi

Zincir transfer basamağı çeşitli kısımlardan (çözücü gibi) büyüyen zincirin sonlanmasını ve bir başka zincir reaksiyonların başlatmak için uygun yeni radikallerin oluşumunu kapsayan bir işlemdir (3.6), (3.7) (Arsu vd., 2008).

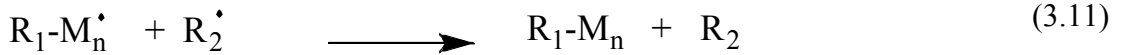
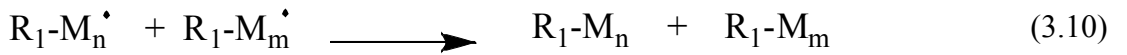
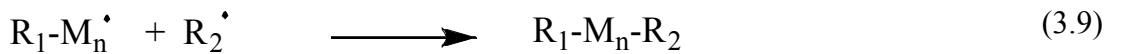
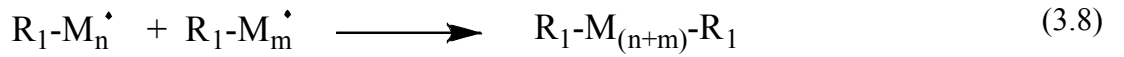


3.4. Sonlanma

Sonlanma adımı aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekül ile etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönüşürler. Sonlanma adımı birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen çok hızlı bir işlemdir.

Birleşme ile sonlanma; bir polimer zincirini oluşturmak için iki radikal çifti arasındaki katılmalarıdır. Zincirlerin birleşme noktalarında baş-baş düzeninde yapılar ortaya çıkar (3.8), (3.9).

Orantısız sonlanma ise; doymamış sonlu bir grup, doymuş sonlu bir grup ile birlikte, iki polimer zinciri arasında H transferi sonucunda oluşur. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar (3.10), (3.11). Birleşerek sonlanmada bağ kırılması gözlenmez ve düşük aktivasyon enerjisiyle iki radikal birleşir. Buna karşın, orantısız sonlanmada bir bağ kırıldığı için aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu nedenle birleşerek sonlanma çoğu radikalik katılma polimerizasyonunda etkindir (Ođian, 1981).



3.5. Fotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcılar ışık absorplayan ve reaktif başlatıcı türleri oluşturan, bir kimyasal sistemde bir veya daha fazla yardımcı molekül gerektiren veya yalnız başlarına kullanılan moleküllerdir. Yardımcı başlatıcılar ise ışığı absorbe etmeyen bir kimyasal sistemin parçası olup, reaktif türlerin oluşmasında görev alan moleküllerdir (Dietliker, 1991).

Tüm işleme ismini vermiş olmasına karşın, ışığın fotopolimerizasyonda oynadığı rol sadece ilk aşama olan ışığın absorpsiyonu ve başlatıcı radikalın oluşumuyla kısıtlıdır. Bu yüzden, formülasyondaki en düşük hacmine rağmen, fotobaşlatıcı polimerizasyonda büyük rol oynamaktadır. Bir fotobaşlatıcı veya fotobaşlatıcı sistemi, ışığın absorplanmasıyla polimerizasyonu başlatan bir molekül veya molekül kombinasyonu olarak tanımlanır. Fotokürleştirilebilen sistemlerde, fotobaşlatıcılar genellikle kürleştirme hızını, sararmayı ve fiyatı etkiler. Ancak ticari ulaşılabilirlik (veya kolay hazırlanabilme), geniş aralıkta monomerlerdeki çözünürlüğü, depolama dayanıklılığı, kokusu, ve sararmaz özellikleri gibi faktörler de göz önünde bulundurulmalıdır. Ek olarak, seçilen fotobaşlatıcının absorpsiyon özellikleri de ışın kaynağının emisyon dalgaboyu ile aynı olmalıdır. (Yağcı vd., 2010)

3.5.1. Fotobaşlatıcıların Sınıflandırılması

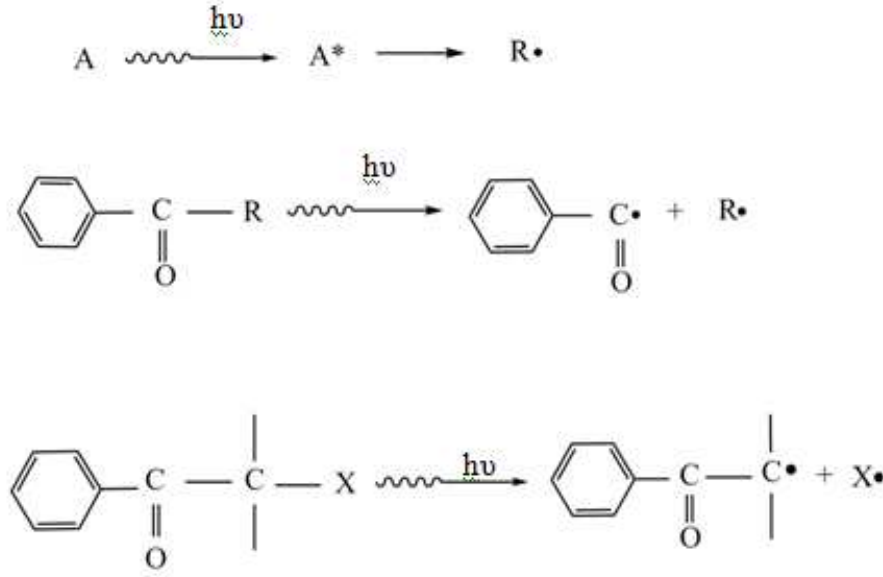
Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar (Dietliker, 1991). Serbest radikal başlatıcıları, başlatıcı radikalın oluştuğu prosese göre I. tip ve II. tip fotobaşlatıcılar olarak sınıflandırılır (Yağcı vd., 2010; Dietliker, 1991).

3.5.1.1. I. Tip Fotobaşlatıcılar

I. Tip fotobaşlatıcılar ışığa maruz kalma sonucunda C–C, C–Cl, C–O, veya C–S bağlarında unimoleküler bağ bölünmesine uğrayarak, reaksiyonu başlatacak radikali oluştururlar (3.12) (Nguyen ve West, 2002). Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Mishra ve Yağcı, 1998).



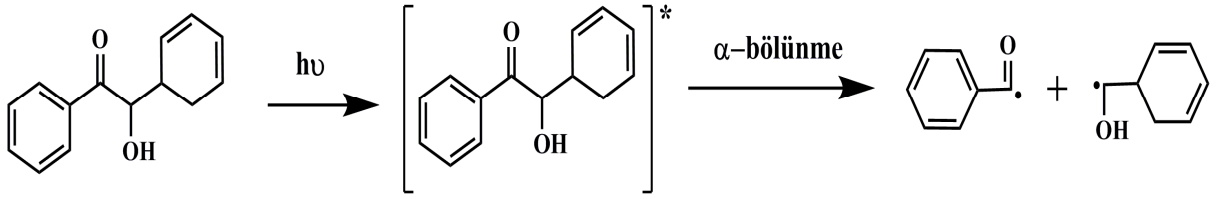
I. Tip fotobaşlatıcılar çoğunlukla uygun substituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir (Yağcı vd., 2010, Dietliker, 1991) ve direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α -bölünmesi ve eğer β -pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir, ki bu I. Tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır (Şekil 3.2) (Dietliker, 1991).



Şekil 3.2 I. Tip Norrish Reaksiyonu

Bölünme reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığından genellikle biri reaktiftir. Bölünme reaksiyonu, ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur. Bu nedenle, I. Tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez (Davidson, 1999). Ayrıca; bimoleküler reaksiyonlar viskozite gibi çevresel parametrelerden unimoleküler reaksiyonlardan daha fazla etkilenirler ve bu da, I. Tip fotobaşlatıcılar için bir avantajdır.

Benzoin ve türevleri, benzil ketaller asetofenonlar, aminoalkil fenonlar, α -hidroksialkil ketonların hepsi ışığın absorplanmasıyla aynı anda “ α -bölünmeye” uğrayan I. tip fotobaşlatıcılardır. Bu da şekil 3.3’ te örnek olarak gösterilen benzoinde olduğu gibi serbest radikaller oluşmasına neden olur. Her fotobaşlatıcının kendi avantaj ve dezavantajları vardır ve fotobaşlatıcı seçimi çoğunlukla bir uygulamanın gerekliliklerine bağlıdır. Örneğin; benzoin ve türevleri, yüksek kuantum etkinlikleri ve fotouyarılmış bölünmelerle üretilen radikallerle reaksiyona girme yatkınlıkları sebebiyle serbest radikal polimerizasyonunda en sık kullanılan fotobaşlatıcılardır. Dahası bu fotobaşlatıcılar stiren monomerlerini içeren uygulamalarda da oldukça faydalıdır. Çünkü ışıkla uyarılmış yarıma reaksiyonu stiren gibi triplet söndürücülerden çok az etkilenir. Diğer yandan bu fotobaşlatıcılar, ortamdaki çekilebilir benzilik hidrojen varlığından doğan termal kararsızlıktan muzdariptirler ve bu sebeple ortam sıcaklığında kısa süre depolanabilirler (Yağcı vd., 2010).



Şekil 3.3 Benzoinin radikal oluşturma mekanizması

Bölünebilen bir bileşiğin absorpsiyon karakteristiği istenilen özellikte değilse (çok düşük dalga boyunda absorblama gibi) sensitizer kullanılması önerilir. Sensitizer gelen ışığı absorplar (3.13). Ardından sensitiziterin triplet enerjisi fotobaşlatıcıya transfer edilir (3.14). Bu olay ekzotermiktir, yani sensitizerin triplet enerjisi başlatıcınıninkinden büyük olmalıdır (Mishra ve Yağcı, 1998).



3.5.1.2. II. Tip Fotobaşlatıcılar

Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I.Tip bölünme reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon sonunda radikalleri oluşturur ve *Norrish II. Tip fotobaşlatıcı* olarak adlandırılır (Aydin, Arsu ve Yagci, 2005).

İki temel reaksiyon yolu mümkündür :

Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu

Fotoindüklenmiş elektron transferi

UV uyarılma ile birlikte benzofenon türevleri ve tiyokzanton türevleri gibi aromatik ketonlar; ketil radikali ve donör radikal oluşturmak için H-verici molekülden hidrojen abstraksiyonu yaparlar. (Nguyen ve West, 2002).

Bimoleküler hidrojen abstraksiyonu diaril ketonların çok bilinen bir reaksiyonudur ve fotobaşlatıcının kimyasal yapısına bağlıdır. Fotoindüklenmiş elektron transferi daha genel bir yöntemdir ve uyarılmış triplet diaril ketonlar α -bölünmesine uğrarlar (Dietliker, 1991).

Bununla beraber uygun bir hidrojen vericisinden hidrojen atomu çıkartabilirler.

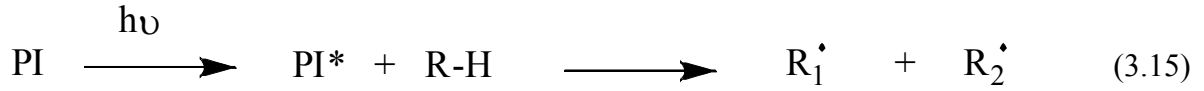
Hidrojen abstraksiyonu üç temel faktöre bağlıdır:

Ketonun triplet hal konfigürasyonu,

Ketonun triplet hal enerjisi,

Karbon-hidrojen bağının kuvvetidir.

Triplet enerjinin, kırılacak karbon-hidrojen bağ disosiyasyon enerjisini yenebilmesi için yeterince yüksek olması gerekir. Yardımcı başlatıcı ile uyarılmış ketonların (fotobaşlatıcı) hidrojen abstraksiyon reaksiyonu görülmektedir (3.15) (Davidson,1999).



Polimerizasyon reaksiyonunu başlatabilecek radikalik merkezi oluşturmak için fotobaşlatıcı yardımcı başlatıcı ile bimoleküler reaksiyona girer. İndirgenme ürünlerini veren bimoleküler reaksiyon sonucunda, yardımcı başlatıcı üzerinde oluşan radikalik merkez ile fotopolimerizasyon reaksiyonu başlatılır. Benzofenon ve tiyokzanton gibi II. Tip fotobaşlatıcıların üzerinde oluşan radikallerin sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı anlaşılmıştır.

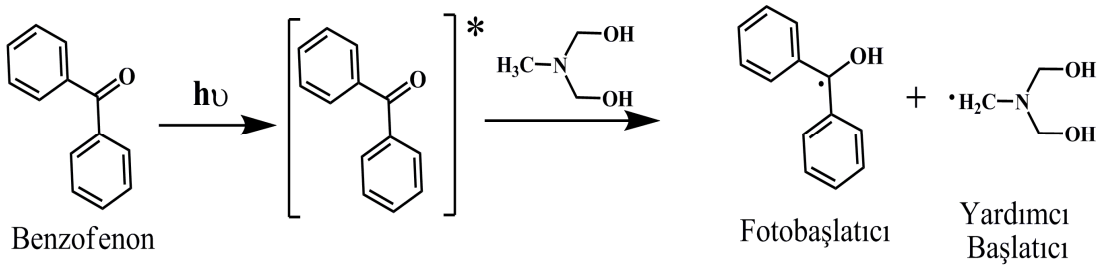
Alkoller, eterler, tiyoller ve aminler fotoindirgenme sırasında kullanılan yardımcı başlatıcılardır. Uygulamalarda yardımcı başlatıcı seçimi çok önem taşır. Fiyatlarının uygun olmaları ve yüksek etkiye sahip olmalarından dolayı genellikle aminler tercih edilir. Uyarılmış karbonil tripletleri, alkol ve eterlerden daha çok aminlere karşı daha reaktiftirler (Mishra ve Yağcı, 1998).

Bimoleküler bir reaksiyon olduğu için II. Tip fotobaşlatıcılar I. Tip fotobaşlatıcılara göre polimerizasyon reaksiyonunu daha yavaş başlatırlar. Bu sistemler, uyarılmış triplet halin söndürülmesine karşı daha hassastırlar. Aslında, 1. tip fotobaşlatıcılar kullanıldığında, stiren gibi düşük triplet enerjisine sahip monomerler veya oksijen tarafından söndürülme olayı genellikle gözlenmektedir ve bu da düşük kürleştirme hızına sebep olabilmektedir (Yağcı vd., 2010).

Benzofenon, tiyokzanton, antrakinin, ketokumarin ve 1,2-diketon molekülleri yardımcı başlatıcı ile beraber fotopolimerizasyon reaksiyonunu başlatmada kullanılan II. Tip fotobaşlatıcılardır.

3.5.1.2.1. Benzofenon ve Türevleri

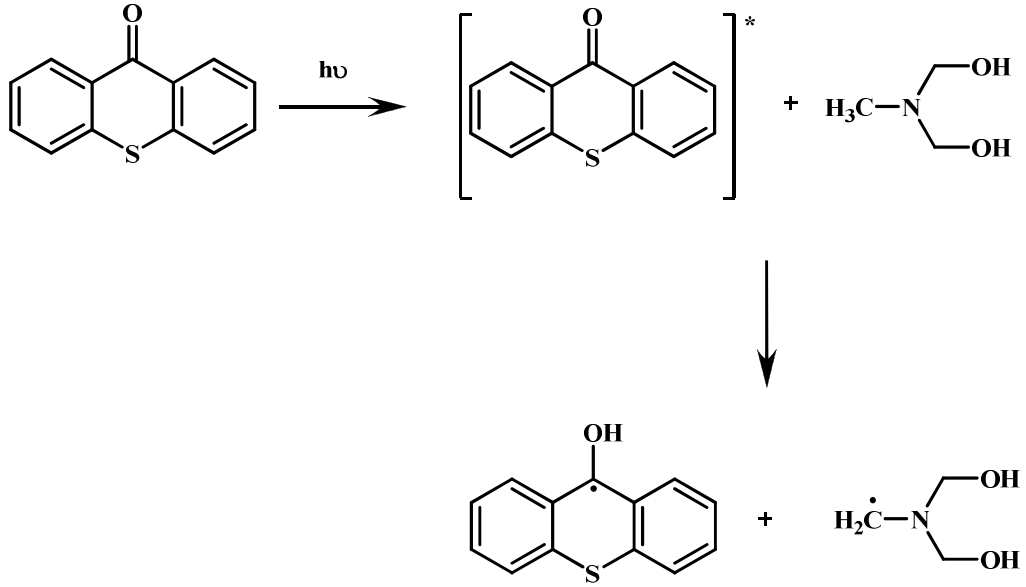
Bimoleküler başlatma sistemlerinde benzofenon ve türevleri en çok kullanılan aromatik ketonlar arasında yer almaktadır. Benzofenonlarla ilgili bir çok araştırma sonucunda ketil radikalinin başlatıcı özelliğe sahip olmadığı bulunmuştur. Bunun kütle ve delokalizasyon sonucunda olabileceği kararlaştırılmıştır. En ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonudur. Genellikle sinerjistik olarak bir alifatik amin kullanılır. Şekil 3.4’ de benzofenon fotobaşlatıcısının triplet halinin tersiyer aminlerden proton abstrakte etmesi görülmektedir. Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı sonlanma reaksiyonlarını verir (Davidson, 1983).



Şekil 3.4 Benzofenon' un radikal oluşturma mekanizması

3.5.1.2.2. Tiyokzanton ve Türevleri

Tiyokzanton ve türevleri tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili olan fotobaşlatıcılardır (Dietliker, 1991). Tiyokzanton molekülüne substitue edilen gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Yüksek molar absorptiviteye sahiptirler (ϵ : 104 Lmol⁻¹cm⁻¹). Son zamanlarda 400 nm’ de absorpsiyon veren tiyokzantonlar sentezlenmiştir. Tiyokzantonlar alifatik aminlerle olduğu gibi aromatik aminlerle de (örn; etil-4-dimetil amino benzoat) kullanılabilirler (şekil 3.5).



Şekil 3.5 Tiyokzantonun radikal oluşturma mekanizması

3.5.1.3. Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

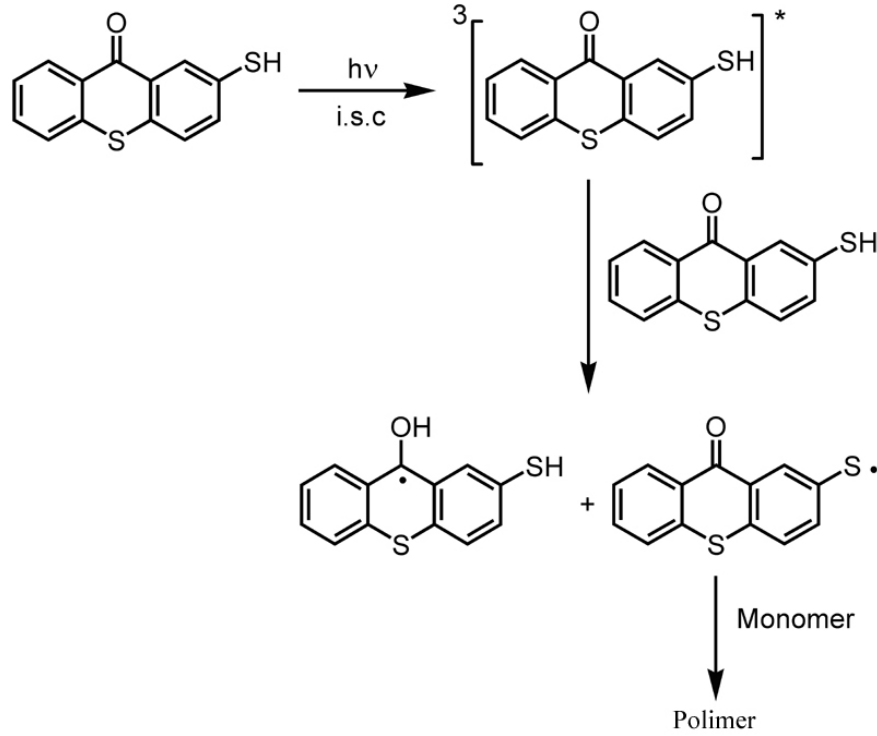
Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılar yardımcı bir başlatıcıya gereksinim duymadan polimerizasyon reaksiyonunu tek başlarına başlatabilen II. Tip fotobaşlatıcılardır. Işık absorplama, proton verme ve reaksiyonu başlatma işlemleri tek bir molekül tarafından gerçekleşir ve bu nedenle daha yüksek polimerizasyon hızına sahiptirler. II. Tip fotobaşlatıcıların yanında büyük bir avantaja sahip olan tek bileşenli fotobaşlatıcılar polimerizasyonu iki bileşenli sistemlere göre çok daha verimli bir şekilde başlatırlar.

Tek bileşenli fotobaşlatıcılar olarak tiyokzanton türevi fotobaşlatıcılar tercih edilir. Tiyokzanton molekülleri iki nedenden dolayı seçilir. Birincisi; serbest radikal polimerizasyonundaki uygulamalarda çok sık problemlere rastlanır ama bu problemler de uygun fotobaşlatıcı seçimine ve ışık absorpsiyonuna dayanır. Bu açıdan tiyokzanton türevleri görünür UV bölgesine yakın absorpsiyon karakterlerine sahip olduklarından dolayı serbest radikal polimerizasyonunda meydana gelen problemlerin üstesinden gelmesi açısından önemli başlatıcılardır. İkincisi ise; istenilen substituentlerin basit bir birleşme reaksiyonu ile tiyokzanton yapısına bağlanabilmeleridir. Tiyokzanton molekülünün tiyol ve asetik asit türevleri serbest radikal polimerizasyonunda etkili fotobaşlatıcılardır (Aydin vd., 2003; Cokbaglan vd., 2003; Aydin vd., 2005; Arsu vd., 2006).

3.5.1.3.1. Merkapto Tiyokzanton

Merkapto tiyokzanton (TX-SH), tiyokzanton türevlerine benzer olarak maksimum 383 nm' de absorpsiyon karakteristiğine sahiptir. Yüksek molar absorptiviteye (ϵ : 3857 L mol⁻¹ cm⁻¹)

sahip olan TX-SH fotobaşlatıcı olarak tercih edilir ve vinil monomerlerin polimerizasyonu için hava varlığında ve yokluğunda fotobaşlatıcı olarak kullanılır.

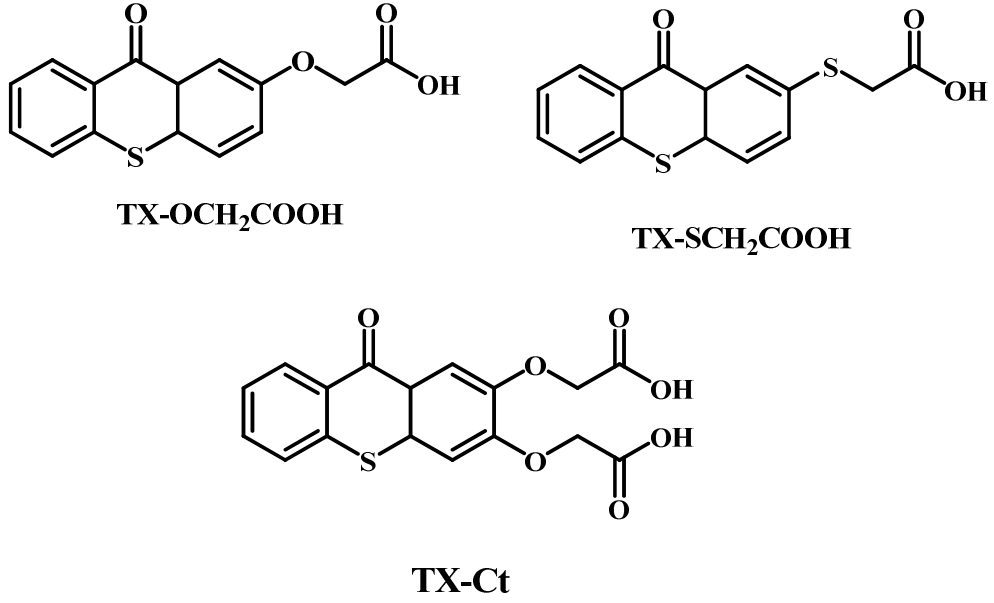


Şekil 3.6 TX-SH' ın fotobaşlatma mekanizması

Etkili bir başlatıcı olması tek bileşenli yapısıyla alakalıdır. Hem triplet fotosensitizör hem de bir hidrojen vericidir. Böylece, bu başlatıcı hidrojen veren yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç duymaz. Fotobaşlatıcının mekanizması triplet haldeki TX-SH*' ın temel haldeki TX-SH' dan hidrojen almasına dayanır. Fotopolimerizasyon TX-S* (tiyil) radikali üzerinden başlar (Şekil 3.6). TX-SH fotobaşlatıcısının kullanıldığı polimerizasyonun dönüşümü, tiyokzanton ve metildietanol amin ile gerçekleşen polimerizasyona göre daha hızlıdır (Cokbaglan vd., 2003).

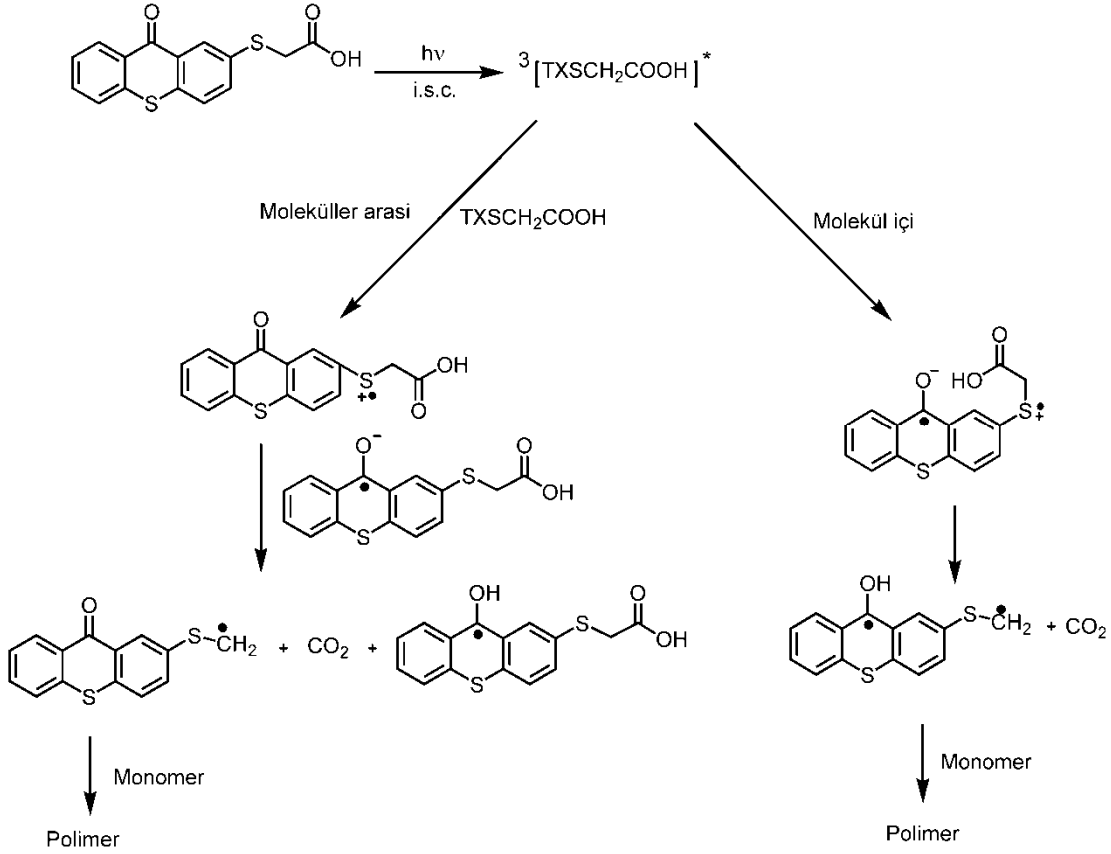
3.5.1.3.2. Tiyokzanton Fotobaşlatıcısının Asetik Asit Türevleri

Tiyokzantonun asetik asit türevleri serbest radikal polimerizasyonu için kullanılan başlatıcılardır (Şekil 3.7) (Aydin vd., 2003; Karasu vd., 2009). Dekarboksilasyon işlemi ile molekül içi ve moleküller arası hidrojen abstraksiyonu gerçekleştirirler.



Şekil 3.7 Tiyokzanton asetik asit türevlerinin moleküler yapısı (Aydın vd., 2003; Aydın vd. 2005; Karasu vd., 2009).

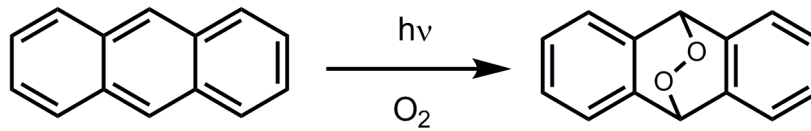
Tiyokzanton-tiyo-asetik asit (TX-SCH₂COOH) serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan tek bileşenli tiyokzanton türevi etkili bir fotobaşlatıcıdır. TX-SH gibi hem triplet fotosensitizör hem de hidrojen verici grupları içermektedir. Böylece, hidrojen veren yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç duymaz. Fotobaşlatma mekanizmalarına bakıldığında fotobaşlatıcıların uyarıldıktan sonra başlatıcı konsantrasyonuna da bağlı olarak molekül içi ve moleküller arası H abstraksiyonu ve bunu izleyen dekarboksilasyonla başlatıcı alkil radikalini oluşturduğu bulunmuştur (Şekil 3.8) (Aydın vd., 2005).



Şekil 3.8 TX-SCH₂COOH fotobaşlatıcısının radikal oluşturma mekanizması

3.5.1.3.3. Tiyokzanton Antrasen (TX-A)

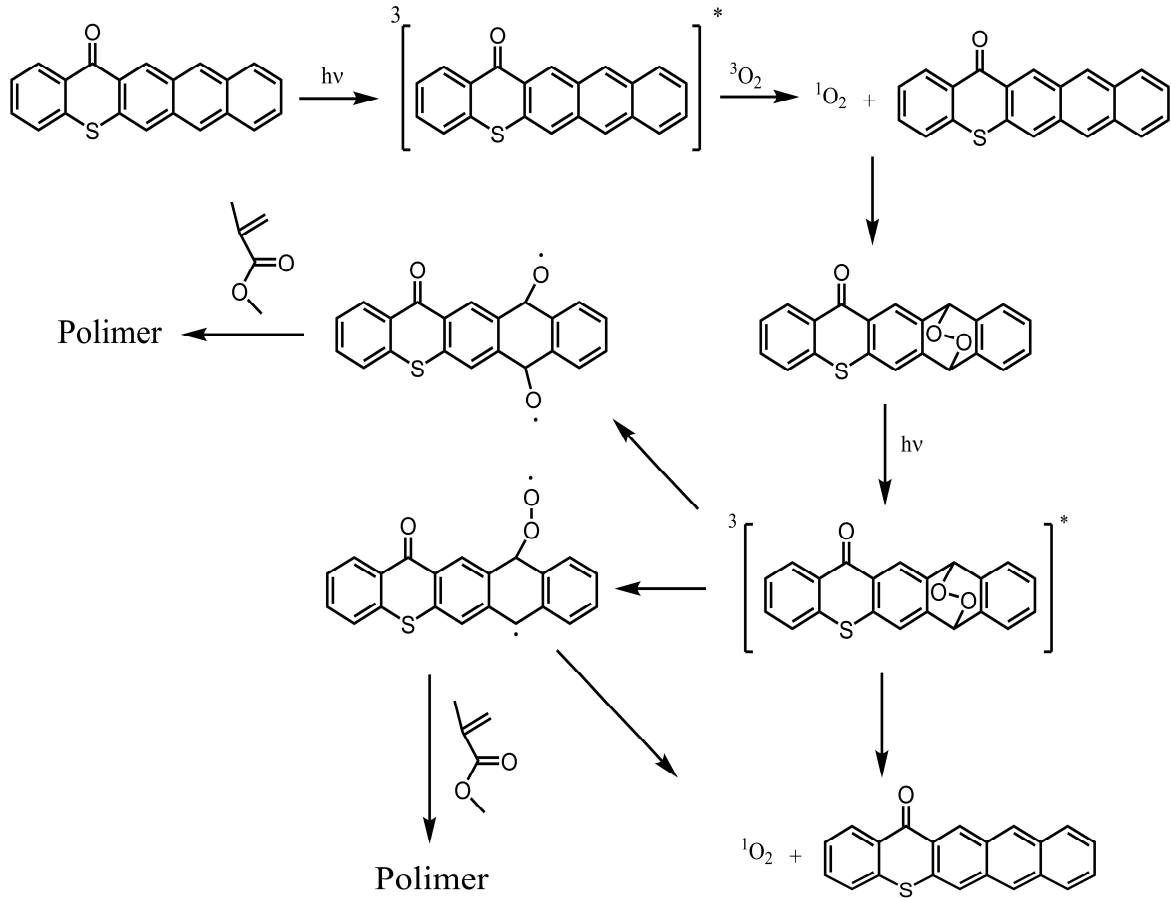
Antrasenin triplet halinin singlet haline göre daha uzun ömürlü olduğu bilinmektedir (Cowan, Drisko; 1976). Hava ortamında veya oksijen ile doyurulmuş antrasen çözeltisinde endoperoksit oluşumu saptanmıştır (Şekil 3.9). Elde edilen endoperoksit miktarı çözücü ve antrasen konsantrasyonuna bağlıdır.



Şekil 3.9 Antrasen molekülünün UV ışık ve oksijen varlığında endoperoksit oluşturma

Tiyokzanton antrasen serbest radikal polimerizasyonu için etkili bir fotobaşlatıcıdır. Radikal oluşturmak için fazladan hidrojen vericiye gereksinim duymaz ve hava ortamında hem akrilat hem de stiren monomerlerinin polimerizasyonlarını başarıyla gerçekleştirir. TX-A fotobaşlatıcısı da, antrasene benzer şekilde oksijen ortamında aydınlatıldığında aşağıdaki

mekanizmaya uygun olarak bir diradikal ara ürün verir ve bu ara ürün monomer varlığında polimer oluşturur (Şekil 3.10) (Balta vd., 2007).



Şekil 3.10 TX-A fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

Tüm alışılmış fotobaşlatıcıların aksine TX-A, akrilat ve stiren monomerlerinin polimerizasyonunu hava varlığında başlatmaktadır. Aslında başlatma işlemi için oksijen gereklidir. Başlatma mekanizmasının fotokimyasal olarak üretilmiş singlet oksijenin antrasen parçalarına eklenmesiyle oluşan endoperoksit oluşumunu içerdiği düşünülmektedir. Endoperoksitlerin termal veya fotokimyasal yarılmaları, başlatıcı özellikteki radikalleri oluşturur. Fotopolimerizasyondaki oksijen inhibisyonu hala filmlerin hazırlanmasında ciddi bir endişedir. Bu yüzden başlatma mekanizmasındaki oksijen ilişkisi sebebiyle TX-A pek çok uygulama ve fotokürleştirme konusunda yer edinebilecektir (Yağcı vd.2010).

3.5.2.Suda Çözünen Fotobaşlatıcılar

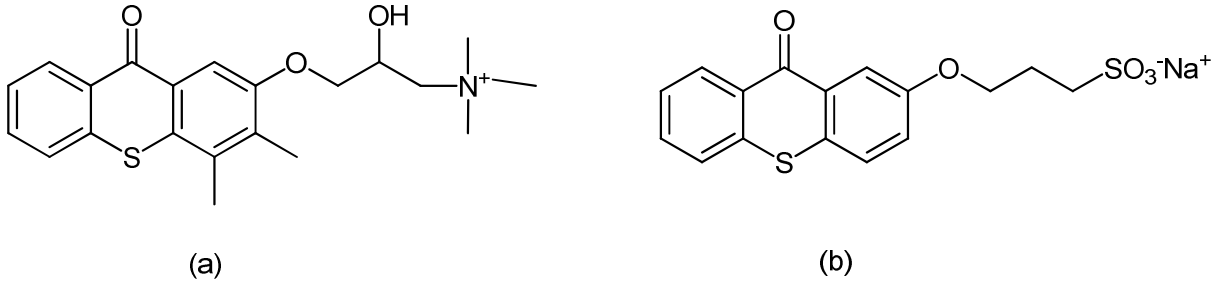
Sıradan bir fotobaşlatıcıya suda çözünen grupların takılması oldukça basit bir işlemdir. Kromofor üzerine suda çözülebilme özelliğine sahip grupların substitüsyonu kromoforun fotoaktifliğini etkiler. Substitue edilen grupların kromofora olan etkisini azaltmak ve çözünen grubu ayırmak için metilen ve okso gibi bileşikler ile köprü grup oluşturulur. Suda

çözünebilen fotobaşlatıcının kromoforik grupları köprü gruplar sayesinde nispeten daha az değişir.

Non-iyonik eterler ve polietlerler, hidroksi eterler, dörtlü azot tuzları ve sülfonatlar gibi iyonik substituentler, karboksilli asitler, tiyosülfatlar suda çözünen gruplardır. Bu moleküllerin suda çözünürlükleri çok değişir ve fotoaktivite üzerinde ufak etkiler olarak ortaya çıkar. Asetofenon, benzofenon, benzil, tiyokzanton, en çok tercih edilen kullanılan kromoforlardır.

3.5.2.1. Suda Çözünen Tiyokzanton Türevleri

Tiyokzanton fotobaşlatıcısı bir çok formülasyonda güç çözüldüğü için substitüe tiyokzantonlar çözünürlük açısından tercih edilir. Tiyokzanton molekülüne takılan grupların yeri ve yapısı bu bileşiklerin absorpsiyon özellikleriyle çok ilgilidir. İki ve yedi pozisyonlarına elektron verici substituentlerin takılması, üç ve altı pozisyonlarına elektron çekici grupların takılması absorpsiyon özelliklerini daha uzun dalga boylarına kaydırır. Tiyokzanton bileşiğine anyonik ve katyonik hidrofilik grupların takılarak suda çözünebilen fotobaşlatıcılar sentezlenmiştir (Şekil 3.11) (Dietliker, 1991).



Şekil 3.11 Suda çözünen katyonik (a) ve anyonik (b) tiyokzanton türevleri

Suda çözünen tiyokzanton türevi fotobaşlatıcıların sudaki fotokimyası incelendiğinde non-iyonik substituent taşıyan bileşiklerden çok farklı olmadığı görülmüştür. Bununla beraber, çözücüde çözünen tiyokzanton türevlerinin fotokimyası en düşük triplet hal üzerinden yürürken, suda çözünen yapıların her iki hal, yani en düşük uyarılmış triplet ve singlet hal üzerinden yürüdüğü görülmüştür. Yardımcı başlatıcının bulunmadığı durumlarda, bileşiklerin kararlı oldukları, fotokompozisyona uğradıkları görülmüştür (Green, 1991).

3.5.3. Fotobaşlatıcı Seçimi

Fotobaşlatılmış polimerizasyon sistemlerin en önemli unsuru fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcıların sahip olması gereken özellikler aşağıda verildiği gibi sıralanabilir (Fouassier, 1995);

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

3.5.4. Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Fotobaşlatıcı konsantrasyonundaki artış ile polimerizasyon hızı ve derecesi artış göstermesiyle birlikte optimum konsantrasyona ulaştıktan sonra bu etki azalır. Konsantrasyon etkisi genel anlamda fotobaşlatıcının absorpsiyon karakterine ve gelen ışık yoğunluğuna bağlıdır.

Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu lambanın tipi, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, oksijenin ortamda bulunması veya bulunmaması, kürleştirilen tabakanın kalınlığı, çaprazlama yoğunluğu ve formülasyon tipi gibi birçok faktöre bağlıdır. Fotobaşlatıcılar, fotobaşlatılmış polimerizasyon sistemlerinde kullanılan bileşenlerin en pahalısı olduğundan optimum konsantrasyonun sağlanması önemlidir (Dietliker, 1991).

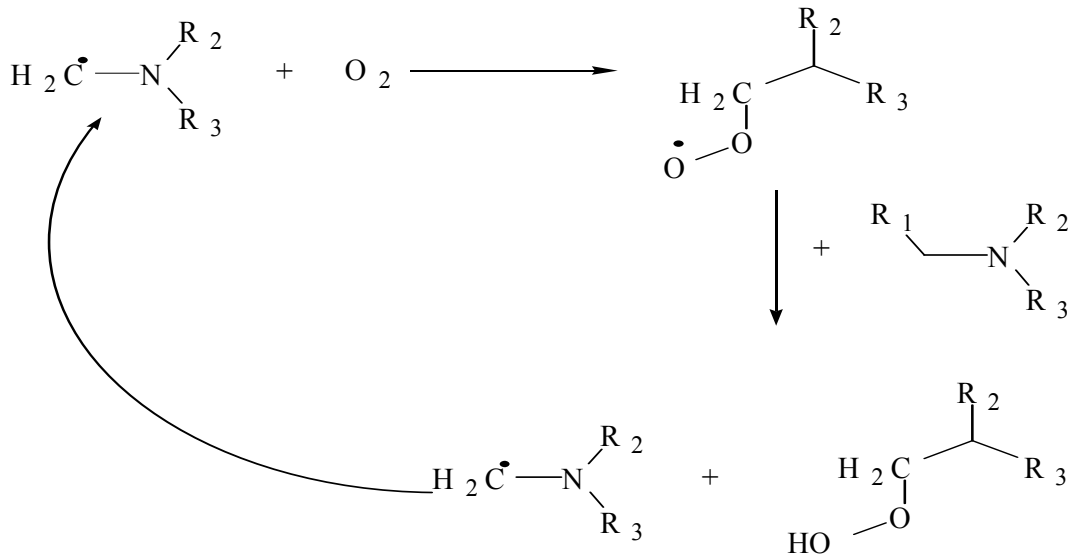
3.5.5. Oksijen Etkisi

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

- ❖ Fotobaşlatıcının triplet halini söndürür. Bu yüzden primer radikallerin oluşumunu engeller.
- ❖ Karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

Birçok ticari I.Tip Fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet hallerine sahiptir, bu yüzden bimoleküler triplet yok olmasında, bir anlamda kaçınılabilir. Ancak; birçok I.Tip Fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($>10^9 \text{ s}^{-1}$ büyüklüğündedir.) Böylece moleküler oksijen tarafından triplet yok olması kaçınılabilir. Oksijen konsantrasyonu normal olarak pratikte $[\text{O}_2] \leq 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ 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, a-aminoalkil radikalleri oluşur ve bunlar oksijenin etkisini yok ederler (şekil 3.12).



Şekil 3.12 Oksijenin söndürücü etkisi

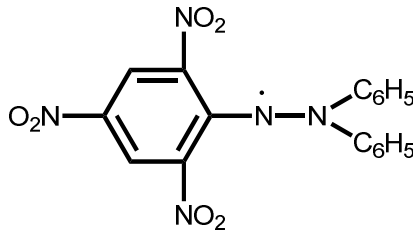
3.6. Serbest Radikal Polimerizasyonunda İnhibitör Etkisi

Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılması ile monomerlerin polimerleşmesi yavaşlatılabilir veya durdurulabilir. Bu tür maddeler, zincir başlatıcı radikallerle veya büyümekte olan zincir radikalleri ile reaksiyon vererek, bunları, radikal olmayan moleküllere veya etkinliği çok düşük olan başka radikallere dönüştürürler. Polimerizasyon hızını sıfıra

düşürebilen maddelere önleyici denir. Polimerizasyonu büsbütün önlemeyen, fakat reaksiyon hızını azaltan maddelere ise geciktirici denir. Bu iki terimle tanımlanan maddeler arasında sadece etkinlik bakımından derece farkı vardır (Baysal, 1994).

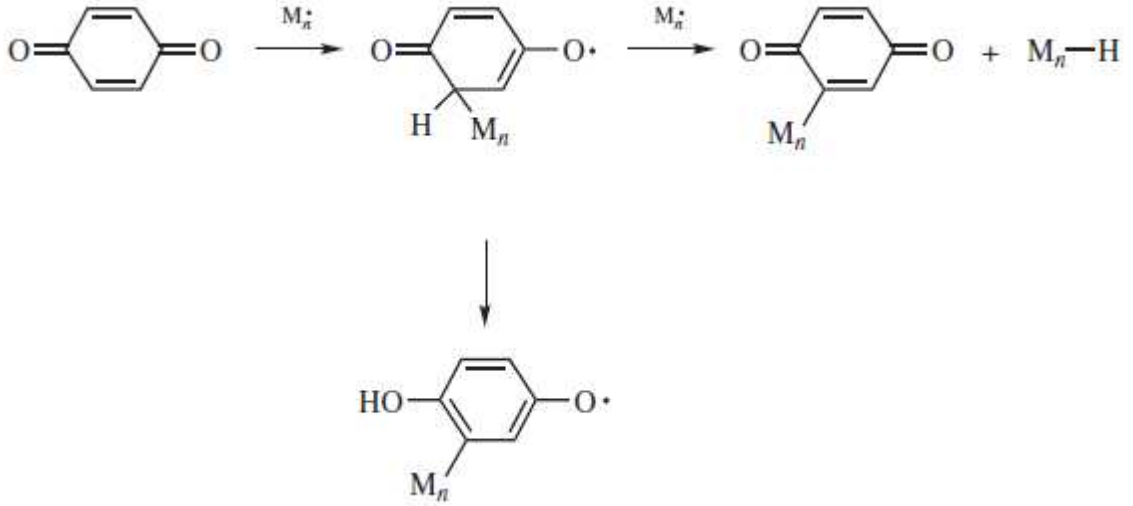
Önleyici ve geciktirici maddeler, yeterince saflandırılmamış monomerlerde tekrarlanamayan reaksiyon hızlarının gözlenmesine sebep olurlar. Öbür taraftan, kullanılmadıkları sürece termal polimerizasyonu engellemek üzere önleyici maddeler saf monomerlere katılmaktadır. Polimerizasyondan önce bu maddelerin monomerden arıtılması veya sisteme daha fazla başlatıcı katılması gerekir.

Önleyici ve geciktirici olarak değişik türde bileşikler kullanılmaktadır. Önleyicinin kendisi bir serbest radikal ise, zincir radikali ile vereceği reaksiyon ürününün çiftleşmemiş bir elektronu bulunamaz. Büyümekte olan polimer zinciri kararlı bir moleküle dönüşür. Ancak, önleyici olarak seçilecek serbest radikalın etkinliğinin düşük olması gerektir. Bu koşul aranmazsa bu serbest radikalın kendisi de yeni zincirler başlatabilir. 2,2-Difenil-1- pikrilhidrazil (DPPH), bu amaçla kullanılabilecek çok etkin bir polimerizasyon önleyicisidir; 10^{-4} molar konsantrasyonların altında bile stiren veya vinil asetat polimerizasyonunu tamamen önler. Harcanan her hidrazil radikali bir radikal zincirini durdurur. Trimetilfenil radikali de önleyici olmakla beraber hidrazil gibi etkin değildir. Bu nedenle difenilpikrilhidrazil' den başka polimerizasyon önleyici kararlı bir serbest radikal bilinmemektedir.



Şekil 3.13 2,2-Difenil-1- pikrilhidrazil (DPPH)

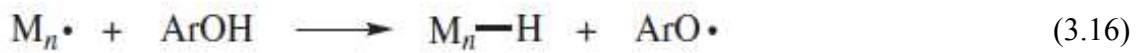
Uygulamada kullanılan önleyiciler aktif zincir radikalleri ile reaksiyona girerek etkinliği düşük radikaller meydana getiren moleküllerdir. Kinonlar en önemli önleyiciler olarak bilinirler. Kinonlar önleme süresinde, önleyici etkisi bulunmayan ürünlere dönüşürler. Önleme süresinin uzunluğu başlangıçta ortama katılan kinon miktarı ile orantılıdır. Bu nedenle önleyicinin tükenme hızı, önleyicinin konsantrasyonuna bağlı değildir. Bu hız sadece radikallerin oluşma hızına bağlıdır. Radikaller ister bir başlatıcı ile oluşsun isterse termal etki ile ortaya çıksın önleyici bunları yakalar.



Şekil 3.14 Kinonların radikal yakalayıcı olarak davranışı

Serbest radikal polimerizasyonunda fenolik türevler de geciktirici olarak etki gösterirler. F. Maugui`ere-Guyonnet ve arkadaşları (Guyonnet, 2007) çeşitli fenolik türevlerin polimerizasyon kinetiğine ve ayrıca polimer kaplamaların sertliği ve dönüşümü üzerine olan etkisini incelemiştir. Çeşitli fotobaşlatma sistemlerinin ve polifenol bileşiklerinin kullanıldığı formülasyonlarda, polifenol bileşiklerinin değişen oranlarda polimerizasyon hızını ve dönüşümünü azalttığını bulmuşlardır.

Fenol bileşiklerinin geciktirme mekanizmaları, büyüyen radikallere hidrojen transferi ile açıklanır (Ođian, 2004).



Hidrokinon, t-bütil katekol (1,2-dihidroksi-4-t-bütilbenzen) ve 1,2,3-trihidroksibenzen gibi di- ve trihidroksi benzen bileşikleri, fenol ve sübtitüe fenollere kıyasla daha güçlü önleyici ve geciktirici etki gösterirler (Ođian, 2004).

Polifenolik bileşikler, antioksidan özelliklerinden dolayı, çeşitli kanserlerin riskini azaltmaları veya engellemeleri sebebiyle yoğun bilimsel araştırmaların konusu olmuştur. Polifenoller sayesinde serbest radikaller, kanser etkisinden temizlenirler. Fenollerin radikal yakalama kabiliyeti molekülün yapısına bağlıdır. Antioksidanların yapısının etkisini ayrı ayrı değerlendirmek için zaman harcandıktan sonra araştırmacılar 8000' den fazla polifenol belirlediler. Günümüzde polifenollerdeki OH gruplarının sayısı ve yeri, ilaç absorpsiyonu ve biomembran alanlarında ayrıca incelenmiştir. Polifenollerin serbest radikal yakalama aktivitesi, hidrojen atomu verme kabiliyetiyle karakterize edilebilir.

3.7. UV Stabilizatörler

Ultraviyole ışığın polimer kararlılığına olan zararlı etkisinin incelenmesi önemli bir araştırma konusudur. Polimerlerin UV ve görünür bölge ışınıyla fotooksidatif degradasyona uğraması istenmeyen bir etkidir (Gugumus, 1993). Doğaya atılmasından dolayı oluşabilecek zararlı etkilere karşı polimerlerin stabilize edilmesi polimerik materyallerin kullanımı, atılması veya daha yüksek enerji kaynaklarına dönüştürülmesi açısından büyük önem taşır. Sonuç olarak polimerler fotodegradasyona karşı stabilize edilmelidir (Vogl, 1999).

Fotodegradasyonun kimyasal ilk basamağı, kimyasal bağın homolitik parçalanmasıyla serbest radikallerin oluşmasıdır. Eğer ortamda oksijen varsa, bu serbest radikaller hızlıca moleküler oksijenle reaksiyona girerek peroksi radikalleri meydana getirirler. Bu peroksi radikalleri çok reaktiflerdir ve komşu atomdan hidrojen abstrakte edebilir ve yeni bir serbest radikal ile bir hidroperoksit meydana getirirler. Böylece, görünür ve özellikle UV radyasyon fotodegradasyonda etkili başlatıcılar oluşmuş olur. Bu tip degradasyonlar plastiklerin renk değiştirmesinde, örneğin sararmasında ve/veya fiziksel özelliklerinin bozulmasında önemlidir (Vogl, 1999).

Pratikten bahsederek, degradasyonun engellenmesi, kalıcı UV absorbanlar ekleyerek veya hidroperoksitlerin fotoayrılmasına müdahale eden amin ışık stabilizatörleri ile yapılır. İlk stabilizatörler, güneş kreminin formülasyonunda bulunan aminobenzoat türevleridir (Vogl, 1999).

Yıllar boyunca UV stabilizatörlerin yaptıkları bu etki, bu tür moleküllerin fotokimyasal ve fotofiziksel mekanizmalarının çalışılmasıyla daha iyi anlaşıldı. Stabilizatörün etkinliğinde önemli olanın stabilizatörün yapısı olduğu anlaşıldı. Ama aynı zamanda stabilizatörün polimer matriksinde dağılımı, polimer matriksindeki yeri ve stabilizatör moleküllerin olası kümelenmesi de önemlidir (Vogl, 1999).

4. KULLANILAN MALZEMELER

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez sırasında kullanılan tiyosalisilik asit (%98) ve 4-Hidroksifenoksiasetik asit (4-HPAA) Alfa Aesar firmasından, sülfirik asit (%98) Merck firmasından temin edildi. Etanol, N,N-Dimetilformamid (DMF, %99) ve eter (%99.7) Merck firmasının ürünüdür. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizlerinde çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF, %99.5) Merck firmasından sağlandı ve doğrudan kullanıldı. Monomer olarak kullanılan Metilmetakrilat (MMA) bazik alüminadan geçirildikten sonra Na₂SO₄ ile kurutularak kullanıldı.

4.2. Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

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

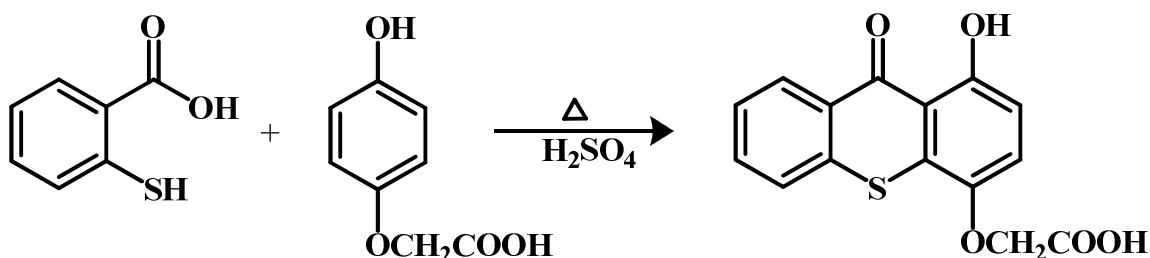
5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. 1-Hidroksi-4-(karboksimetoksi) Tiyokzanton' un (TX-HCM) Sentezi

Buz banyosunda (0 °C' de) üç boyunlu bir reaksiyon balonu içerisine konulan 0,308 g (2.0 mmol) tiyosalisilik asit üzerine 10 mL derişik sülfürik asit yavaşça ilave edilerek 5 dakika karıştırıldı. Soğukta karışmaya devam eden karışımın üzerine 0,672 g (4.0 mmol) 4-hidroksifenoksiasetik asit spatül yardımı ile yaklaşık 10 dakika içerisinde ilave edildi. Reaksiyon buz banyosunda yaklaşık yarım saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi ve yavaş yavaş 50-55 °C' ye ısıtıldı. Karışım 6 saat reflüks sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 1 gece oda sıcaklığında bekletildi ve ardından sıcak suya çöktürüldü ve süzülerek kurutulmaya bırakıldı. Elde edilen ürün 3 defa eterle reflux edilerek saflaştırıldı. (Verim= %55)

M_A : 302 g mol⁻¹, Madde 180-190 °C' de bozunuyor.

FT-IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3400 (-OH), 3200-2900 (-COOH), 1744 (-C=O), 1570 (C=C,aromatik), 1247 (-C-O)



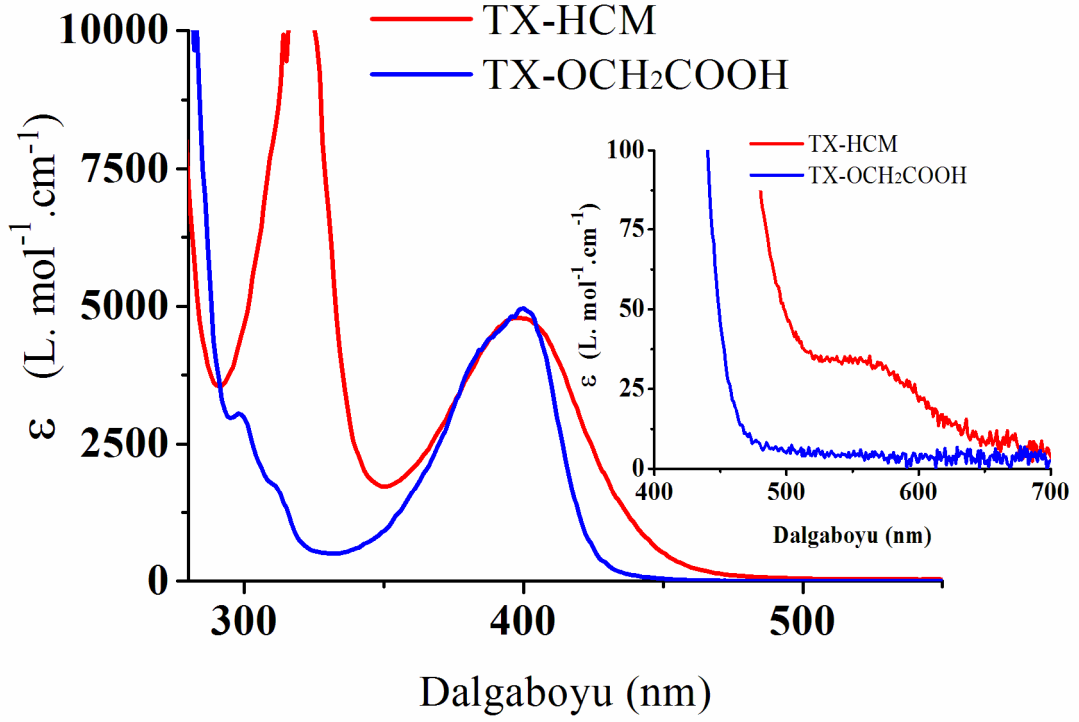
Şekil 5.1 1-Hidroksi-4-(karboksimetoksi) tiyokzanton' un (TX-HCM) sentezi

5.2. TX-HCM' nin Karakterizasyonu

5.2.1. TX-HCM' nin Absorpsiyon Spektrumu

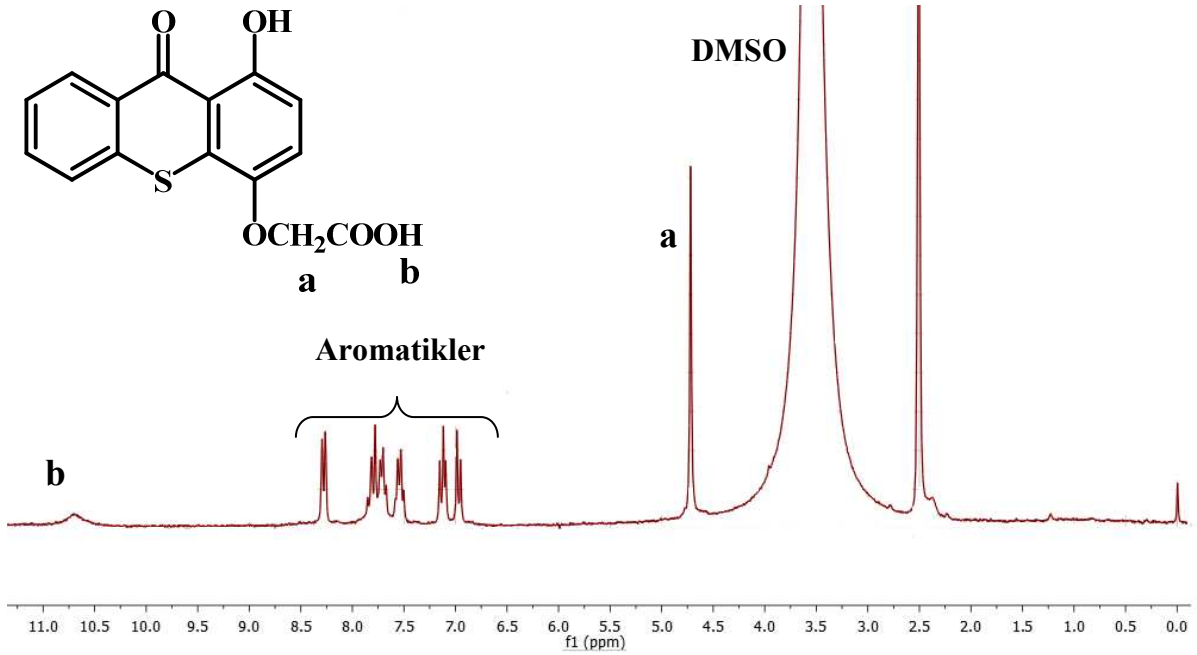
Sentezlenen TX-HCM fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumu, 3×10^{-4} M konsantrasyonda DMF' te alındı. TX-HCM' nin absorpsiyon spektrumunda 399 nm ($\epsilon_{399} = 4788 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ve 550 nm' de ($\epsilon_{562} = 35 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) iki absorbansa sahip olduğu görüldü. Sonuçlar TX-OCH₂COOH' ın 3×10^{-4} M konsantrasyonda DMF' te alınan UV absorpsiyon spektrumu ile kıyaslandı. TX-OCH₂COOH' ın 400 nm' deki molar absorptivite katsayısı $\epsilon_{400} = 4956 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak hesaplandı. TX-HCM' nin yapısında bulunan -OH substituentinin $n \rightarrow \pi^*$

geçişlerine katkısı nedeniyle batokromik etki sonucunda daha uzun dalga boyuna kaydığı görüldü.



Şekil 5.2 TX-HCM [3×10^{-4} M] ve TX-OCH₂COOH' in [3×10^{-4} M] DMF' teki absorpsiyon spektrumu

5.2.2. TX-HCM' nin ^1H NMR Spektrumu



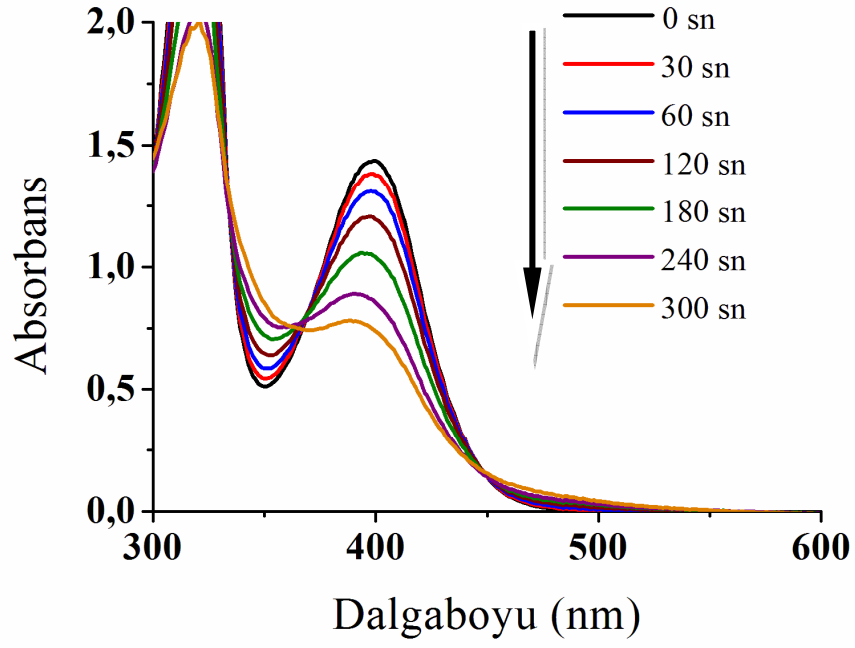
Şekil 5.3 TX-HCM' nin DMSO' da alınan ^1H -NMR spektrumu

^1H NMR (DMSO, 250 MHz) δ ppm: 10.7 (geniş, singlet, 1H, COOH), 8.29-6.95 (multiplet, 6H, aromatik), 4.72 (singlet, 2H, CH₂)

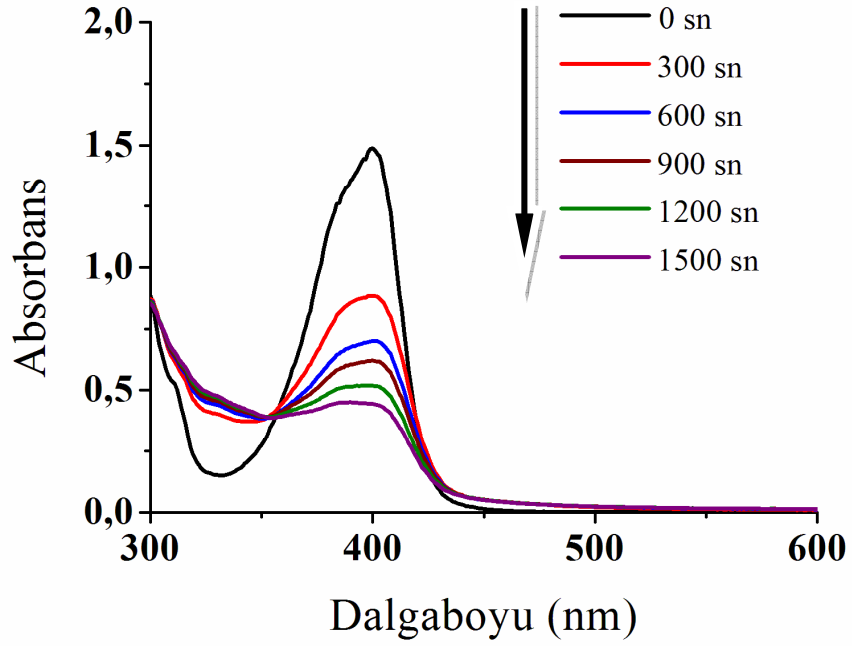
5.3. TX-HCM' nin Fotolizi

3×10^{-4} M konsantrasyonunda, DMF' te hazırlanan TX-HCM çözeltisi, orta basınçlı civa lambası içeren fleksi-kür aydınlatma cihazı ile belli sürelerde aydınlatılarak çözeltinin fotoğarması incelendi (Şekil 5.4). 300 sn' lik aydınlatma süresi sonucunda TX-HCM fotobaşlatıcısının tamamen dekompoze olduğu görüldü. 3×10^{-4} M konsantrasyonda hazırlanan TX-OCH₂COOH' ın DMF' teki çözeltisi fleksi-kür aydınlatma cihazıyla aydınlatılarak, sonuçlar TX-HCM' nin fotoğarmasıyla kıyaslandı. TX-OCH₂COOH' ın TX-HCM' ye göre çok daha uzun süre (1500 sn) sonunda dekompoze olduğu gözlemlendi (Şekil 5.5).

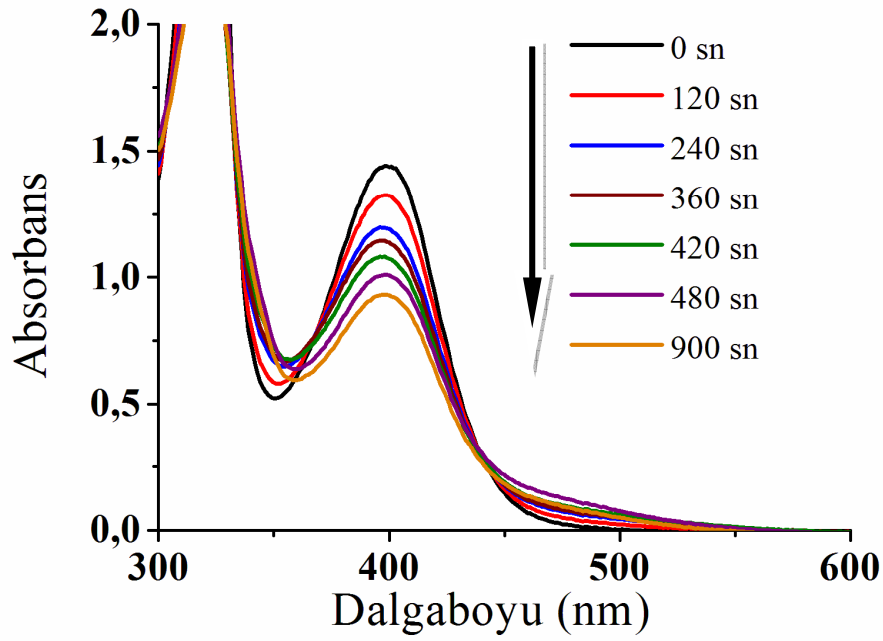
3×10^{-4} M TX-HCM' nin DMF' teki çözeltisine 3×10^{-3} M *N*-metildietanolamin (MDEA) ilave edilerek aydınlatma zamanına karşı fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumundaki değişim izlendi. TX-HCM' nin 900 sn' lik bir aydınlatma süresi sonunda dekompoze olduğu görüldü (Şekil 5.5). TX-HCM' nin amin yokluğunda daha hızlı dekompoze olduğu izlendi.



Şekil 5.4 TX-HCM' nin $[3 \times 10^{-4} \text{ M}]$, DMF' teki fotoğarması.



Şekil 5.5 TX-OCH₂COOH' ın $[2 \times 10^{-3} \text{ M}]$ DMF' teki fotoğarması

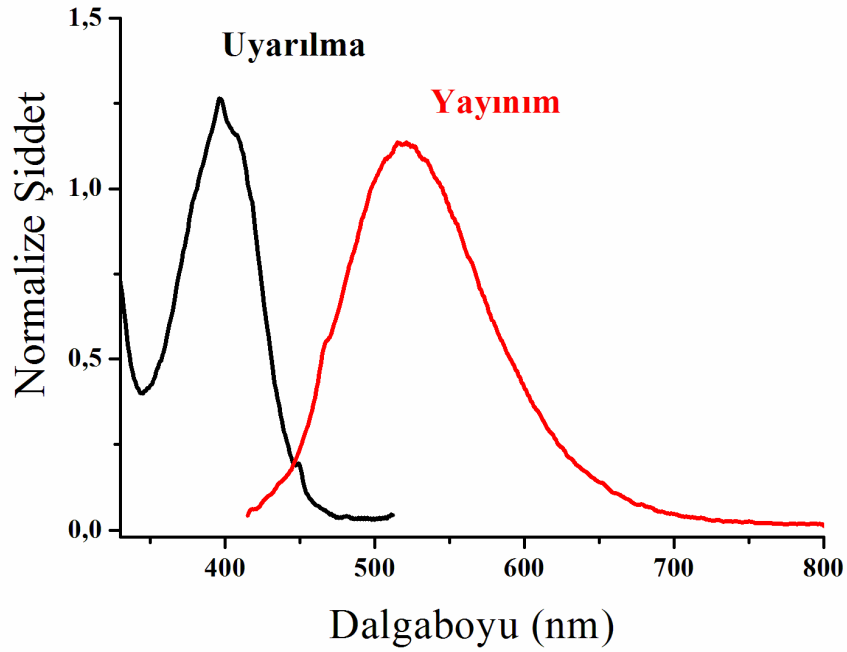


Şekil 5.6 TX-HCM' nin $[3 \times 10^{-3} \text{ M}]$ DMF' teki NMDEA $[1 \times 10^{-2} \text{ M}]$ varlığında fotoağarması

5.4. TX-HCM Fotobaşlatıcısının Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

5.4.1. TX-HCM' nin Floresans Özelliklerinin İncelenmesi

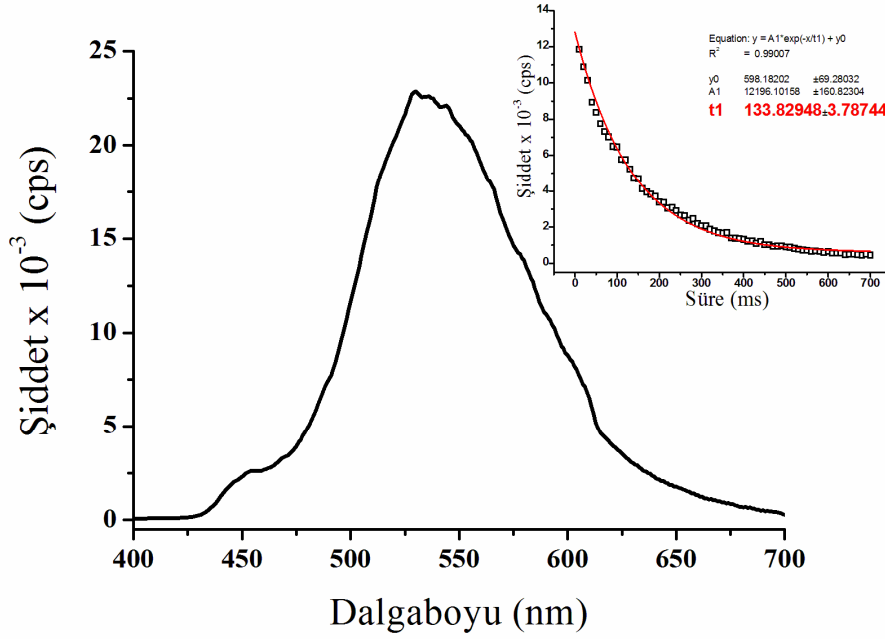
TX-HCM' nin $[3,5 \times 10^{-5} \text{ M}]$ etanolde alınan floresans ölçümleri, uyarma dalga boyu 410 nm seçilerek gerçekleştirildi. Elde edilen floresans yayılım spektrumunun absorpsiyon spektrumuna benzer olduğu görüldü. Uyarılmış singlet hal enerjisi, ayna görüntüsüne sahip uyarma ve yayılım spektrumlarının kesişim noktalarına karşı gelen dalga boyu dikkate alınarak TX-HCM için 446 nm' de $E_{\text{singlet}} = 266,45 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplandı.



Şekil 5.7 TX-HCM' nin etanol içersindeki floresans spektrumu ($\lambda_{\text{uyarılma}} = 410 \text{ nm}$).

5.4.2. TX-HCM' nin Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi

TX-HCM fotobaşlatıcısının triplet konfigürasyonu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla fosforesans ölçümleri TX-HCM' nin $2.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ konsantrasyonda etanolde hazırlanan çözeltisiyle 77 K ' de gerçekleştirildi (Şekil 5.8). TX-HCM' nin fosforesans yayınım spektrumunun (0,0) maksimum pikinin ($\lambda_{\text{maks}} = 530 \text{ nm}$) triplet enerjisi $E_T = 224,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanırken TX-HCM' nin fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden $133,8 \text{ ms}$ olarak bulundu. Elde edilen fosforesans ömrünün 100 ms ' den uzun olması nedeniyle fotobaşlatıcının en düşük triplet halinin $\pi \rightarrow \pi^*$ olduğu bulundu.



Şekil 5.8 TX-HCM [$2,7 \times 10^{-4}$ M]’ nin etanolde 77 K’ deki fosforesans yayını

5.5. TX-HCM’ nin Fotopolimerizasyondaki Etkinliğinin İncelenmesi

5.5.1. Metilmetakrilatın TX-HCM Beraberindeki Fotopolimerizasyon Sonuçları

TX-HCM’ nin fotobaşlatma etkinliği, metilmetakrilatın TX-HCM varlığındaki fotopolimerizasyonu ile incelendi. Fotobaşlatıcı olarak kullanılan TX-HCM’ nin DMF içerisinde farklı konsantrasyondaki çözeltileri monomer olarak metilmetakrilat (MMA) kullanılarak hazırlandı. Fotopolimerizasyon reaksiyonları $\lambda = 350$ nm’ de 12 adet 11W’ lık mor lambalı fotoreaktörde 60 dk. hava atmosferinde veya N_2 atmosferinde, tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin (NMDEA) veya 4-hidroksifenoksiasetik asit (4-HPAA) varlığında ve yokluğunda gerçekleştirildi. Polimerizasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen polimerler metanol içerisinde çöktürüldü ve krozelerden süzülerek vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri (5.1)’ e göre hesaplandı ve polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile bulundu (Çizelge 5.1).

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Elde edilen polimer ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (5.1)$$

$$R_p = \frac{W}{M \times V \times t} \quad (5.2)$$

W : Polimerin ağırlığı (g)

M : Monomerin molekül ağırlığı (g/mol)

V : Çözelti hacmi (L)

t : Polimerizasyon süresi (s)

Çizelge 5.1 Metilmetakrilatın TX-HCM beraberinde, DMF içinde hava veya N₂ atmosferinde, tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin (NMDEA) veya 4-hidroksifenoksiasetik asit (4-HPAA) varlığında ve yokluğunda fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[TX-HCM] mol L ⁻¹	[NMDEA] mol L ⁻¹	[4-HPAA] mol L ⁻¹	N ₂	% Dönüşüm	R _p 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ s ⁻¹	M _n g mol ⁻¹
1x10 ⁻³	-	-	-	-	-	-
1x10 ⁻³	-	-	+	1,81	2,35	-
1x10 ⁻³	1x10 ⁻²	-	-	-	-	-
1x10 ⁻³	1x10 ⁻²	-	+	3,97	5,15	74542
1x10 ⁻³	-	1x10 ⁻²	-	-	-	-
1x10 ⁻³	-	1x10 ⁻²	+	3,03	3,93	-
1x10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	-
1x10 ⁻⁴	-	-	+	-	-	-
1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻²	-	-	2,50	3,25	79464
1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻²	-	+	5,24	6,80	57103
1x10 ⁻⁴	-	1x10 ⁻²	-	1,27	1,65	-
1x10 ⁻⁴	-	1x10 ⁻²	+	-	-	-
1x10 ⁻⁵	-	-	-	1,52	1,97	-
1x10 ⁻⁵	-	-	+	-	-	-
1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻²	-	-	1,70	2,21	-
1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻²	-	+	-	-	-
1x10 ⁻⁵	-	1x10 ⁻²	-	-	-	-
1x10 ⁻⁵	-	1x10 ⁻²	+	-	-	-

[MMA]= 4,68 mol L⁻¹ t= 60 dak.

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında, fotobaşlatıcı seçimi kadar fotobaşlatıcı konsantrasyonu da önem taşımaktadır. Fotopolimerizasyon reaksiyonları farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında gerçekleştirildi ve sonuçlar Çizelge 5.1' de verildi. Üç farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonu seçilerek polimerizasyon reaksiyonları hava atmosferinde veya N₂ atmosferinde, tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin (NMDEA) veya 4-hidroksifenoksiasetik asit (4-HPAA) varlığında ve yokluğunda gerçekleştirildi.

Konsantrasyon etkisinin monomerin polimere dönüşümünü nasıl etkilediğini Çizelge 5.1’ de görmekteyiz. 1×10^{-3} ve 1×10^{-4} M konsantrasyonlarda, fotobaşlatıcı hava atmosferinde başlatma etkinliği göstermezken, başlatıcı konsantrasyonu 1×10^{-5} M’ a düşürüldüğünde %1,5 ‘luk dönüşüm değeri elde edilmiştir. Bu da başlatıcının kendi kendini söndürdüğünü N-metildietanolamin ilave edildiğinde, 1×10^{-4} M fotobaşlatıcı konsantrasyonu için N_2 ve hava ortamında monomerin polimere dönüştüğü saptandı.

Düşük bir oranda da olsa hava ortamında TX-HCM’ nin fotobaşlatma özelliğini açıklamak amacıyla tiyokzanton ve 4-hidroksifenoksiasetik asit varlığında MMA’ ın fotopolimerizasyonu gerçekleştirildi ve sonuçlar çizelge 5.2’ de verildi. Polimerizasyon sonuçlarının hava ve azot atmosferinde farklılık göstermediği görüldü (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2 Metilmetakrilatın Tiyokzanton beraberinde DMF içinde hava veya N_2 atmosferinde, 4-hidroksifenoksiasetik asit (4-HPAA) varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[Tiyokzanton] mol L ⁻¹	[4-HPAA] mol L ⁻¹	N_2	%Dönüşüm	$R_p \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ s ⁻¹	M_n g mol ⁻¹
1×10^{-4}	1×10^{-2}	-	3.10	-	-
1×10^{-4}	1×10^{-2}	+	3.30	2,35	-

[MMA]= 4,68 mol L⁻¹ t= 60 dak.

5.5.2. TX-HCM’nin Radikal Yakalayıcı (İnhibitör) Olarak Davranışı

Serbest radikal polimerizasyonunda fenolik türevler geciktirici olarak etki gösterirler. Çeşitli fotobaşlatma sistemlerinin ve polifenol bileşiklerinin kullanıldığı formülasyonlarda, polifenol bileşiklerinin değişen oranlarda polimerizasyon hızını ve dönüşümünü azalttığı bilinmektedir. Çizelge 5.1’ de verilen fotopolimerizasyon sonuçları dikkate alındığında TX-HCM’ nin fotopolimerizasyondaki etkinliğinin düşük olduğu görülmektedir ve sentezlenen TX-HCM’ nin sahip olduğu hidroksi grubuna sahiptir. Bu sebeple TX-HCM MMA’ nın AIBN varlığında gerçekleştirilen termal polimerizasyonuna değişen konsantrasyonlarda serbest radikal yakalayıcı madde olarak eklendi ve sonuçlar Çizelge 5.3’ de verildi.

Çizelge 5.3 MMA' ın 70°C' de, AIBN varlığında, radikal yakalayıcı yokluğunda ve radikal yakalayıcı olarak TX-HCM' nin kullanıldığı termal polimerizasyon sonuçları

[AIBN] mol L ⁻¹	[TX-HCM] mol L ⁻¹	% Dönüşüm	R _p x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ s ⁻¹	M _n g mol ⁻¹
1x10 ⁻³	-	16,57	1,43	384860
1x10 ⁻³	1x10 ⁻⁴	15,38	1,33	371940
1x10 ⁻³	2,5x10 ⁻⁴	14,75	1,28	356810
1x10 ⁻³	5x10 ⁻⁴	12,98	1,12	348760
1x10 ⁻³	1x10 ⁻³	10,74	0,93	350980

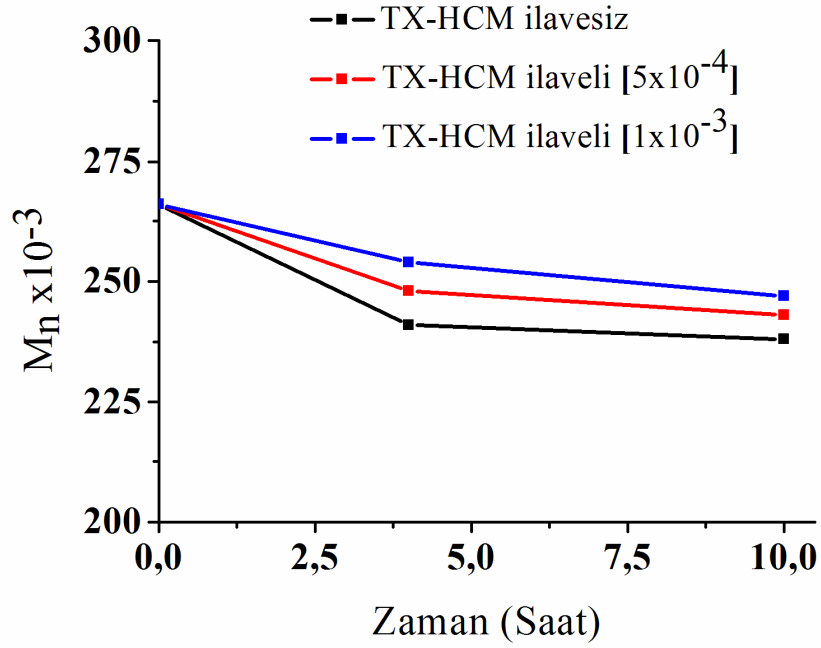
[MMA]: 4,68 mol L⁻¹ t: 90 dk.

Artan TX-HCM konsantrasyonu polimerin % dönüşüm değerlerinde azalmaya neden olurken molekül ağırlığı değerlerinde çok büyük değişime neden olmamıştır.

5.6. TX-HCM'nin UV Stabilizatör Olarak Davranışı

Orto-hidroksibenzofenon ve 2-hidroksifenilbenzotriazol gibi yaygın olarak kullanılan birçok ışık stabilizatörü fenolik yapı içermektedir. Ayrıca UV stabilizatör olarak kullanılan bileşikler güçlü UV absorpsiyona sahiptirler ve fotodegradasyon esnasında gelen ışığı absorplayarak polimerin bozunmasını engellerler. Hem uzun dalga boylarındaki UV absorpsiyonları hem de fenolik yapıya sahip olmasından dolayı, TX-HCM' nin UV stabilizatör olarak davranışı incelendi.

Termal yolla elde edilen PMMA tek başına aynı zamanda 1x10⁻³ M ve 5x10⁻⁴ M konsantrasyonlarında TX-HCM ilavesi ile, değişen zaman aralıklarında UV ışık ile aydınlatıldı. Fotodegradasyon sonucu polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıklarındaki azalmalar şekil 5.9' da verilmiştir.



Şekil 5.9 Termal yolla elde edilen PMMA' ın tek başına ve TX-HCM ilaveli çözeltilerinin aydınlatılması sonucu molekül ağırlıklarının zamanla değişimi ([PMMA]: 0.035 g/mL, DMF' te)

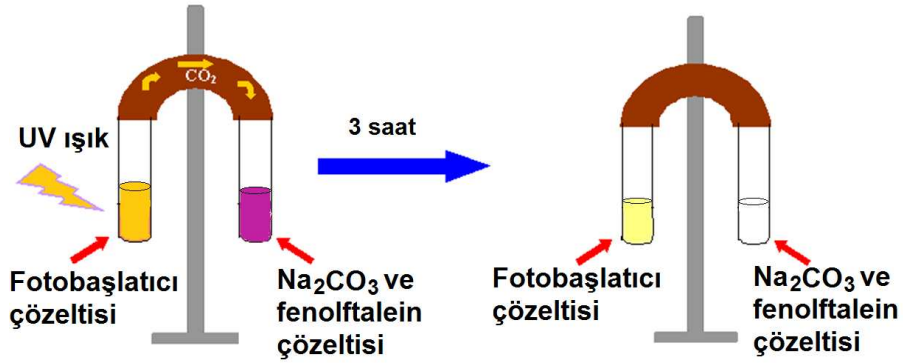
Çizelge 5.4 4 saatlik ve 10 saatlik aydınlatma sonucunda polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları

Formülasyon	Mn ₀	Mn ₄	Mn ₁₀
PMMA	265700	240870	238560
TX-HCM + PMMA (TX-HCM: 5x10 ⁻⁴ M)	265700	248200	242920
TX(HCM) + PMMA (TX-HCM: 1x10 ⁻³ M)	265700	254760	247600

4 saatlik aydınlatma süresine kadar TX-HCM' nin UV stabilizatör olarak etkin olduğu gözlenirken, 4 saatlik aydınlatma sonrasında TX-HCM' nin UV stabilizatör olarak daha az etkin olduğu bulundu. 4 saatlik aydınlatma sonrasında TX-HCM' nin ilave edilmediği çözeltide PMMA' ın ortalama molekül ağırlığında % 9' luk bir azalma gözlenirken, 1x10⁻³ M TX-HCM' nin ilave edildiği çözeltide 4 saatlik aydınlatma sonundaki PMMA' ın sayıca ortalama molekül ağırlığındaki azalmanın % 4 oranında olduğu bulundu.

5.7. TX-HCM' nin Dekarboksilasyonu

TXOCH₂COOH' ın fotobaşlatma mekanizmasına benzer olacağı düşünülen TX-HCM' nin dekarboksilasyon deneyi gerçekleştirildi 1x10⁻³ M konsantrasyonundaki başlatıcının DMF' teki çözeltisinin 1 ml' si pyreks bir tüpe konularak, diğer bir tüpe 1 ml 1x10⁻³ M Na₂CO₃ ve bir damla fenolftalein ilave edilip iki tüp hortum ile birbirine bağlanıp, fotobaşlatıcı çözeltisini içeren tüp UV ışık ile aydınlatıldı. 3 saat aydınlatma süresi sonunda Na₂CO₃ + fenolftalein çözeltisinin pembe renginin kaybolduğu görüldü ve bu durum başlatıcının dekarboksilasyonu sonucunda CO₂ çıkışı ile çözeltinin bazik karakterinin azalmasıyla açıklandı (Şekil 5.9).



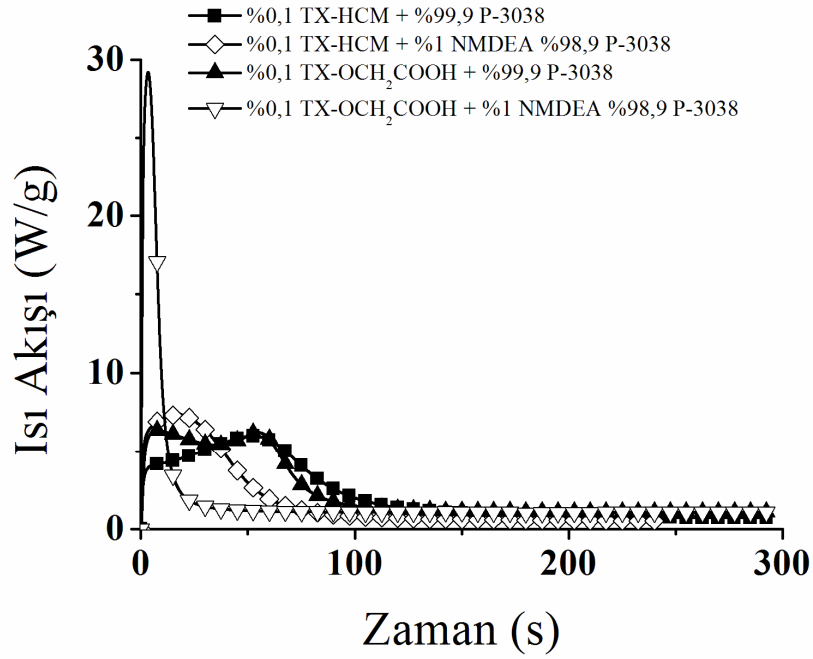
Şekil 5.10 TX-HCM' nin Dekarboksilasyonu

Elde edilen polimerizasyon sonuçları ve dekarboksilasyon deneyi değerlendirildiğinde, TX-HCM' nin hava ortamında daha önce fotobaşlatma mekanizmaları incelenen fotobaşlatıcılara benzer bir fotobaşlatma mekanizmasına sahip olduğu düşünüldü.

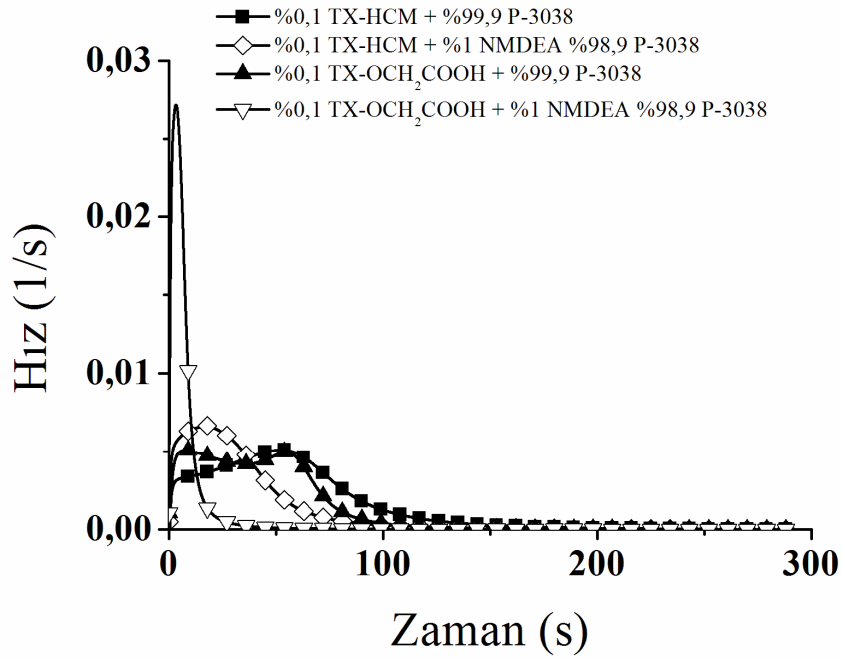
5.7.1. TX-HCM' nin Foto-DSC Sonuçları

Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansını etkin ve hızlı bir şekilde saptanması için kullanılan en önemli metotlardan biridir. TX-HCM' nin veya TX-OCH₂COOH' ın fotobaşlatıcı olarak kullanıldıkları NMDEA varlığında ve yokluğunda tripropilen glikol diakrilat (TPGDA) ve P-3038 (%80 epoksi diakrilat + %20 tripropilen glikol diakrilat (TPGDA)) ile hazırlanan formülasyonlar Foto-DSC cihazı ile incelendi. Çalışmalar 50 mW/cm² ışık yoğunluğunda gerçekleştirildi. Foto-DSC çalışması sonucunda elde edilen ısı akışı değerlerinin kullanıldığı 'template' ile polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları saptandı ve TX-

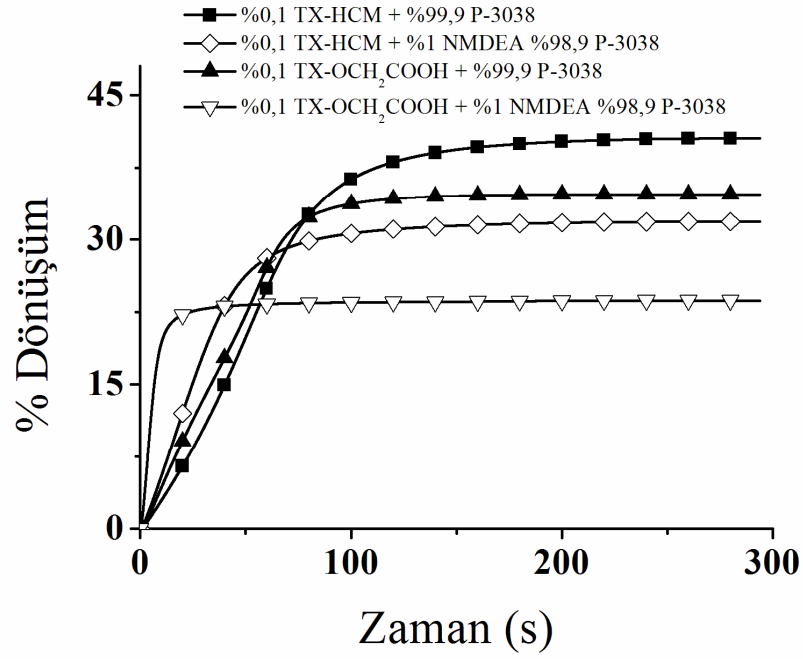
HCM' nin foto-DSC sonuçları daha önce sentezlenen TX-OCH₂COOH fotobaşlatıcısınıninkiyile kıyaslandı.



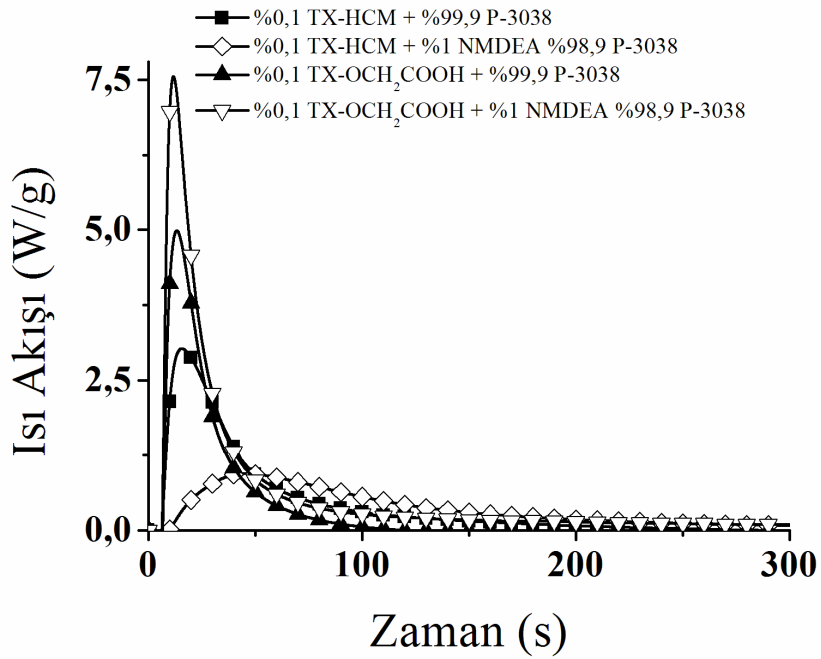
Şekil 5.11 TPGDA' in TX-HCM veya TX-OCH₂COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen ısı akışı (Işık yoğunluğu=50 mW/cm²)



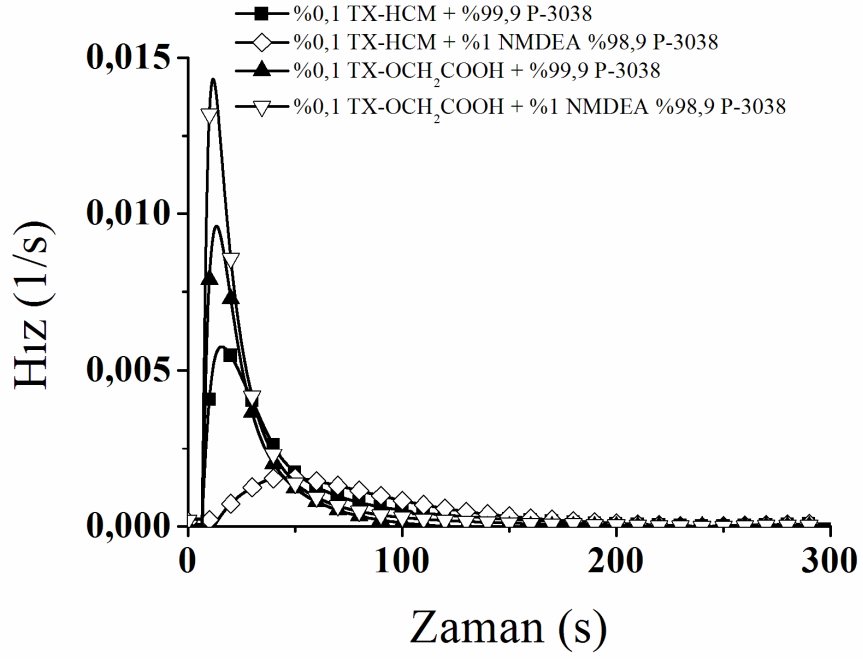
Şekil 5.12 TPGDA' in TX-HCM veya TX-OCH₂COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=50 mW/cm²)



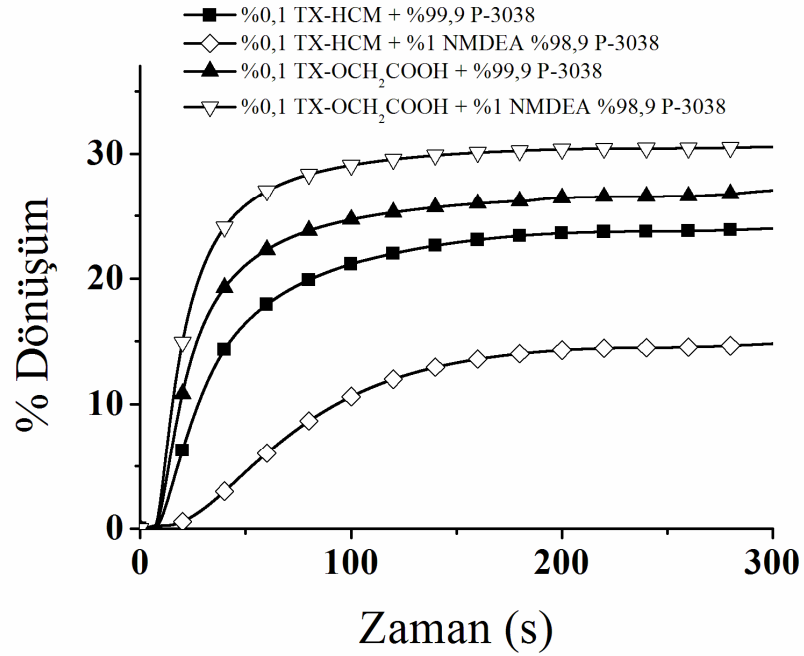
Şekil 5.13 TPGDA' in TX-HCM veya TX-OCH₂COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu=50 mW/cm²)



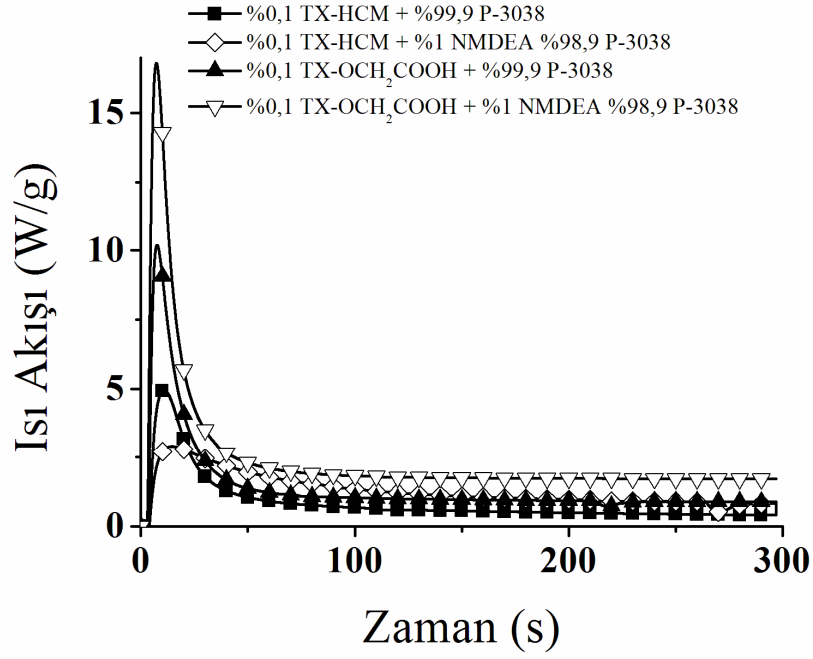
Şekil 5.14 P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH₂COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen ısı akışı (Işık yoğunluğu=20 mW/cm²)



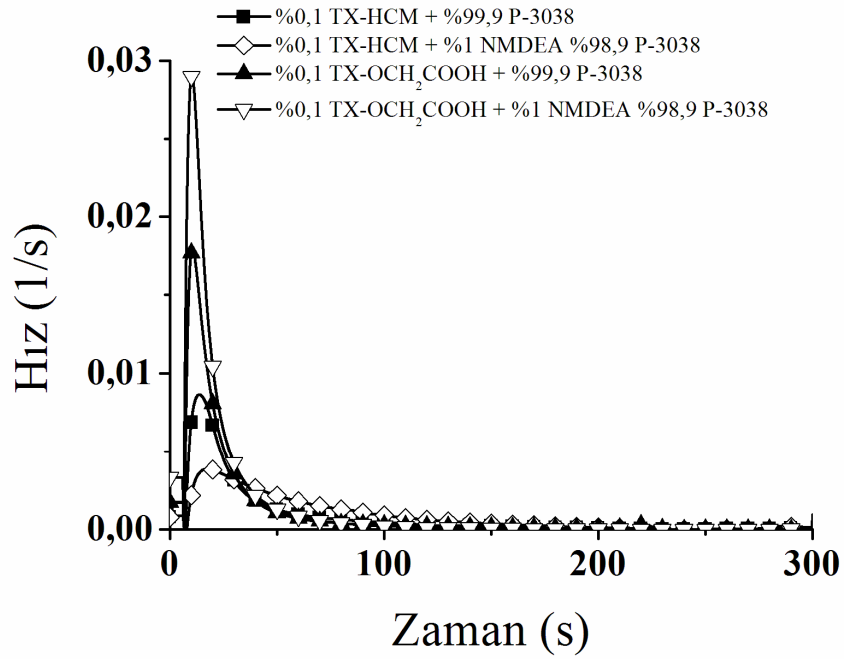
Şekil 5.15 P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH₂COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=20 mW/cm²)



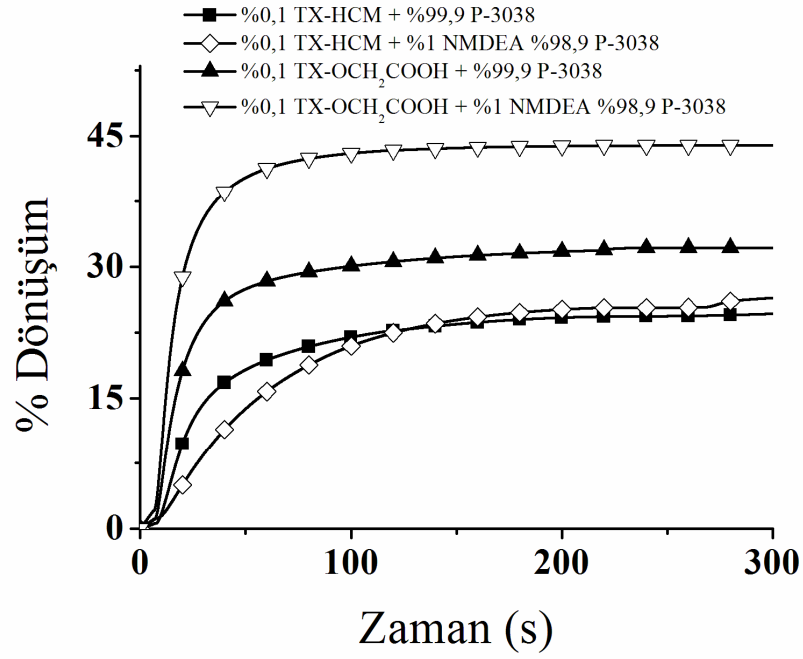
Şekil 5.16 P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH₂COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu=20 mW/cm²)



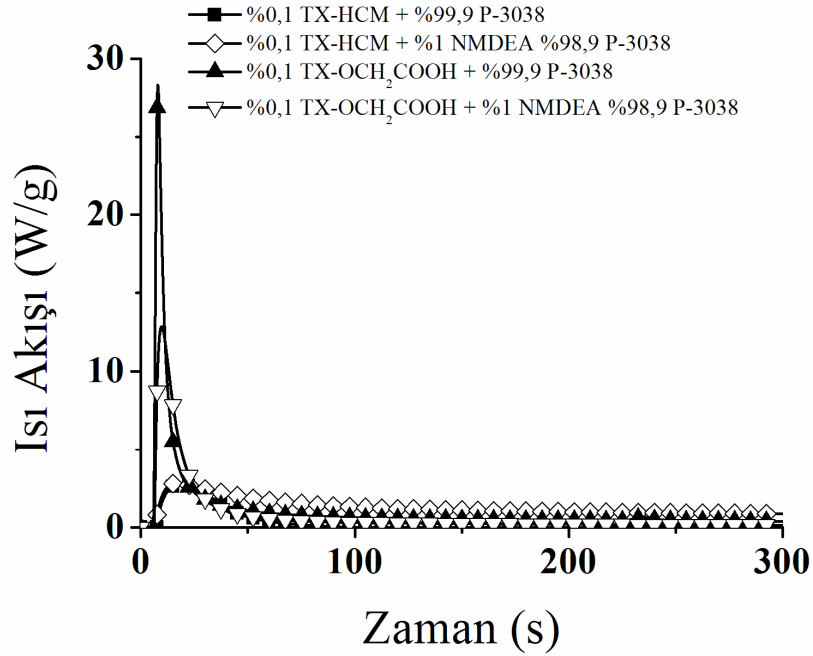
Şekil 5.17 P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH₂COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen ısı akışı (Işık yoğunluğu=40 mW/cm²)



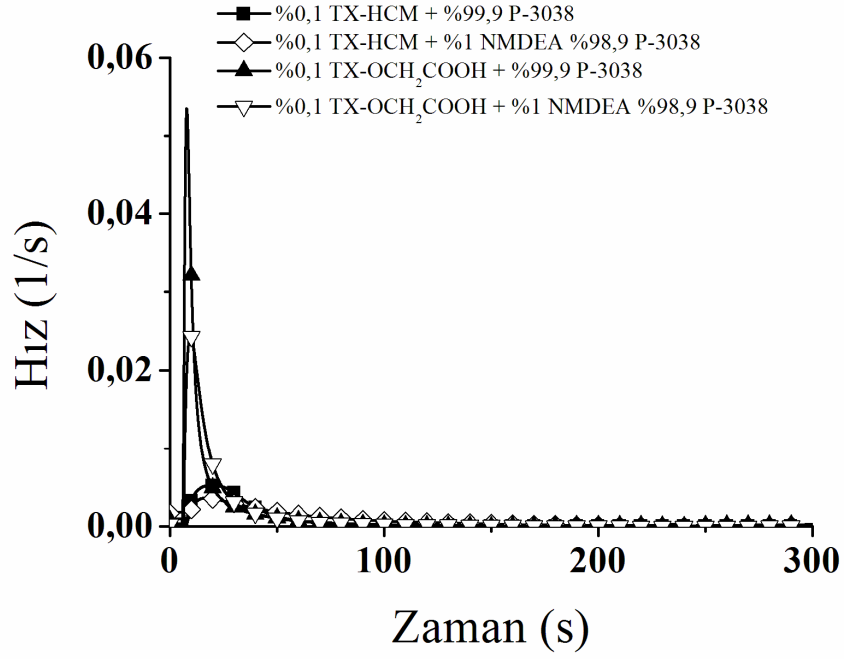
Şekil 5.18 P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH₂COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=40 mW/cm²)



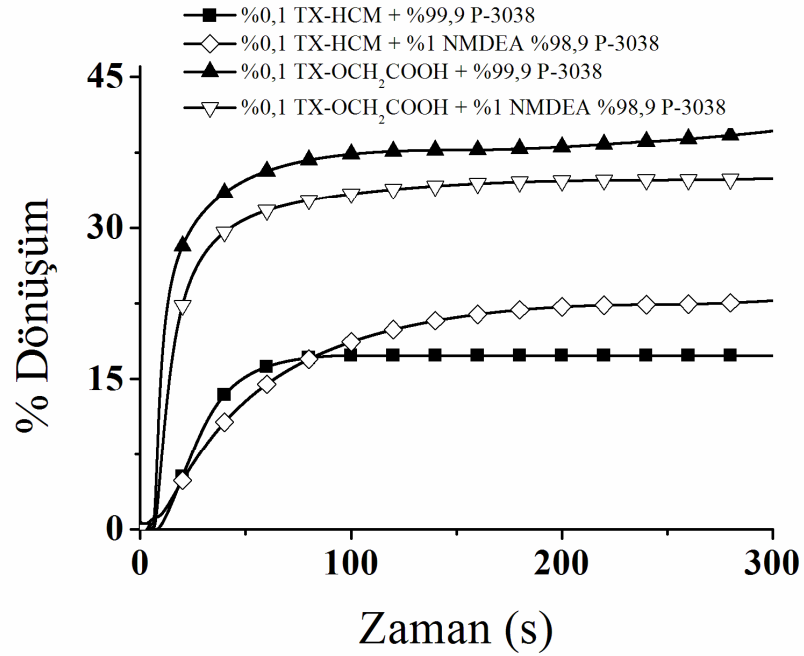
Şekil 5.19 P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH₂COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu=40 mW/cm²)



Şekil 5.20 P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH₂COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen ısı akışı (Işık yoğunluğu=50 mW/cm²)



Şekil 5.21 P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH₂COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızı (Işık yoğunluğu=50 mW/cm²)



Şekil 5.22 P-3038' in TX-HCM veya TX-OCH₂COOH beraberinde NMDEA varlığında ve yokluğunda Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon dönüşümü (Işık yoğunluğu=50 mW/cm²)

TPGDA ve P-3038' in polimerizasyonları TX-HCM (w/w % 0.1) fotobaşlatıcısı beraberinde NMDEA (w/w % 1) varlığında ve yokluğunda incelendi ve elde edilen sonuçlar TX-OCH₂COOH (w/w % 0.1) beraberinde gerçekleştirilen polimerizasyon verileriyle kıyaslandı. Foto-DSC deneyleri N₂ atmosferinde gerçekleştirildi ve TPGDA' nın kullanıldığı formülasyonlar 50 mW/cm² ışık şiddetinde aydınlatılırken, P-3038' in kullanıldığı formülasyonlar 20, 40 ve 50 mW/cm², de aydınlatılarak ışık şiddetinin polimerizasyona olan etkisi incelendi.

TX-HCM' nin başlatıcı olarak kullanıldığı TPGDA içeren formülasyonların polimerizasyon hızı TX-OCH₂COOH' ın başlatıcı olarak kullanıldığı formülasyonlarla kıyaslandığında daha yavaş kaldığı görülmekle beraber dönüşüm yüzdesi değerlerinin TX-OCH₂COOH içeren formülasyonlardan % 10 daha fazla olduğu bulundu (şekil 5.13). Ancak TPGDA yerine, yine ağırlıkça % 20 oranında TPGDA içeren epoksi diakrilat (w/w %80) monomerinin fotopolimerizasyonunda tam tersi bir durum görüldü ve TX-HCM'nin hem polimerizasyon hızı hem de polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri oldukça düşük bulundu. Bunun TX-HCM'nin başlatıcı radikal üretiminin zayıflığından ve ortamın viskozitesinin artışından kaynaklandığı düşünüldü.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tiyokzanton bazlı tek bileşenli bir fotobaşlatıcı olan 1-Hidroksi-4-(karboksimetoksi) tiyokzanton (TX-HCM) sentezlendi, karakterize edildi ve fotofiziksel özellikleri incelendi. UV absorpsiyonu ve fotoağarma etkinliği TX-OCH₂COOH fotobaşlatıcısı ile kıyaslandı. TX-HCM' nin yapısında bulunan –OH grubu nedeniyle $n \rightarrow \pi^*$ geçişine katkı sağladığı ve bu nedenle batokromik etki gösterdiği gözlemlendi. Metilmetakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonu TX-HCM beraberinde gerçekleştirildi ve metilmetakrilatın fotopolimerizasyonu için etkin bir fotobaşlatıcı olmadığı gözlemlendi. TX-HCM' nin radikal yakalayıcı ve UV stabilizör davranışları incelendi. Yapısında bulunan –OH grubunun etkisiyle düşük oranda radikal yakalayıcı davranışı gösterdiği bulundu. Yapılan çalışmalarda UV stabilizör olarak davrandığı bulundu. TX-HCM' nin foto-DSC çalışmaları TX-OCH₂COOH ile kıyaslandı. TPGDA' in fotopolimerizasyonu için TX-HCM' nin daha yüksek dönüşümler sağladığı bulunurken, P-3038' in polimerizasyonu için TX-OCH₂COOH' ın daha yüksek dönüşümler gösterdiği belirlendi.

KAYNAKLAR

Arsu, N., Aydın, M., Yagci, Y., Jockusch, S. ve Turro, N.J., (2006), "Photochemistry and UV Curing : New Trends" , Ed., Fouassier J.P.,India. 17-29

Arsu, N., Reetz, I., Yagci, Y. ve Mishra, M. K., (2008), "Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization In Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization & Technology", Yagci, Y. and Mishra, M. K., Eds. Taylor & Francis, Inc.,

Aydın, M., Arsu, N. ve Yagci, Y., (2003), "One-component bimolecular photoinitiating systems, 2 - Thioxanthone acetic acid derivatives as photoinitiators for free radical polymerization", *Macromol Rapid Comm*, 24 (12): 718-723.

Aydın, M., Arsu, N., Yagci, Y. ve diğerleri (2005), "Mechanistic study of photoinitiated free radical polymerization using thioxanthone thioacetic acid as one-component type II photoinitiator", *Macromolecules*, 38 (10): 4133-4138.

Balta, D. K., Arsu, N., Yagci, Y., Jockusch, S. ve Turro, N. J., (2007), "Thioxanthone-Anthracene: A New Photoinitiator for Free Radical Polymerization in the Presence of Oxygen", *Macromolecules*, 40(12): 4138-4141.

Barrow, G. M., (1962), "Introduction to Molecular Spectroscopy", McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo.

Baysal, B., (1994), *Polimer Kimyası*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Cokbaglan, L., Arsu, N., Yagci, Y. ve diğerleri (2003) "2-mercaptothioxanthone as a novel photoinitiator for free radical polymerization", *Macromolecules*, 36 (8): 2649-2653.

Cowan, O. O. ve Drisko, R. L., (1976), "Elements of Organic Photochemistry", Plenum Press, New York and London

Davidson, R. S., (1983), In *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 19, Bethel. D.; Gold, V. (Eds); academic Press London: P. 1.

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 UV & EB Formulation, Coatings, Inks and Paints", Sita Technology, 198.

Fouassier,J.P., (1995), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring", Hanser Publishers.

Green, W. A., Timms A., ve Gren, H. P. , (1991), "Propoxy Substitued Thioxanthenes as Photoinitiators ad Sensitisers for the UV Curing of Pigmented Systems", Radtech Europe Edinburg, 29 Sept-2Oct., 1991.

Gugumus, F., (1993), "Re-evaluation of the stabilization mechanisms of various light stabilizer classes" *Polymer Degradation and Stability*, 39 : 117-135.

Guillet, J. P., (1985), "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Pres.

Guyonnet, F.M., Burget, D. ve Fouassier, J.P., (2007), "The role of the photoinitiating systems towards the inhibiting effect of phenolic compounds in the photopolymerization of acrylates" *Progress in Organic Coatings* 59: 37–45.

Karasu, F., Arsu, N., Jockusch, S. ve Turro, N.J., (2009), "Mechanistic Studies of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using a Bifunctional Thioxanthone Acetic Acid Derivative as Photoinitiator", *Macromolecules* 42: 7318–7323

Kemp, W., (1987), "Organic Spectroscopy", Second Eddition, Mac Millan.

Klessinger, M. ve Michl, J., (1995). "Excited States and Photochemistry of Organic Macromolecules", VCH, New York.

Kumar, N., (2008) "Comprehensive Physics XII", Laxmi Publications

Lakowicz, J. R., (1999), "Principles of Fluorescence Spectroscopy", Kluwer Academic/Plenum, New York.

Mishra, M.K. ve Yagci, Y., (1998), "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", Marcel Decker, N.Y. 149-203.

Nguyen T. N. ve West, J. L., (2002) "Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications", *Biomaterials*, (23); 4307-14.

Odian G., (1994), "Principles of Polymerization", Wiley-Interscience Press.

Pappas, S.P., (1987), *UV Curing Science and Technology*, Vol. I, Technology Marketing Corporation, Standford, C. A.

Rabek, J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and NewYork

Rohatgi-Mukherjee, K. K., (1986) "Fundamentals of Photochemistry", New Age International, Calcutta.

Schnabel, W., (2007), "Polymers and Light, Fundamentals and Technical Applications", Wiley-VCH, Germany.

Solomon, D. ve Moad, G., (1995), *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Elsevier Science.

Odian, G., (1981), *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience Pres.

Valeur, B., (2002), "Molecular Fluorescence Principles and Applications", Wiley-VCH, Germany.

Vogl, O., Stoeber, L., Sustic, A. ve Crawford, J. (1999), "Low molecular weight and polymer bound UV stabilizers" *American Chemical Society*, 298-311.

Yağcı, Y., Jockusch, S. ve Turro, N.J., (2010), "Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities, *Macromolecules*, 43, 6245–6260

Yıldız, A. ve Genç, Ö., (1993), Enstrümantal analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı Canan ŞEKERCİ

Doğum tarihi 12.08.1986

Doğum yeri İnebolu

Lise 2000-2004 İnebolu Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi

Lisans 2004-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2009-2011 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Fizikokimya Programı

Staj Yaptığı Kurumlar

06.2008 - 09.2008 Arçelik A.Ş. ATGM

07.2007 - 09.2007 Moravia Boya ve Kimya San. Tic. LTD. ŞTİ.