

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOKZANTON BAZLI FOTOBAŞLATICI SENTEZİ VE  
FOTOPOLİMERİZASYONUNDAKİ ETKİLEŞİMİN İNCELENMESİ**

**MURAT IŞIK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. NERGİS ARSU**

**İSTANBUL, 2012**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOKZANTON BAZLI FOTOBAŞLATICI SENTEZİ VE**  
**FOTOPOLİMERİZASYONUNDAKİ ETKİLEŞİMİN İNCELENMESİ**

Murat IŞIK tarafından hazırlanan tez çalışması 18.06.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Nergis ARSU  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Nergis ARSU  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Seniha GÜNER  
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Meral AYDIN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

---

---

---

Bu alışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 110T767 numaralı proje ile desteklenmiştir.



## ÖNSÖZ

---

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne bu çalışma için gerekli olanakları sunduğundan dolayı teşekkür ederim. Yüksek Lisans tezimi ilgi ile izleyen ve akademik hayatıma başladığım andan itibaren bana desteğini, yardımını, anlayış ve değerli önerilerini esirgemeyen tez danışmanım çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Nergis Arsu'ya sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarına bilimsel olarak şekil veren ve de manevi desteğini esirgemeyen her anımda, her sorumda ve sıkıntımdayan yanımda olan biricik hocam Dr. Demet Karaca Balta'ya çok teşekkür ederim.

Tezim boyunca gerek analiz cihazlarının kullanımında, gerek bilimsel çalışmaların nasıl bir titizlikle yapılması hakkında verdiği katkılardan ve bir ağabey olarak her an yanımda olmasından dolayı Yrd. Doç. Dr. Zekeriya Doğruyol'a sonsuz teşekkürleri bir borç bilirim.

Değerli bilgileri ile deneylerime katkı sağlayan Yrd. Doç. Dr. Gökhan Temel'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım esnasında sürekli olarak yanımda olan ve benim için bir arkadaştan daha çok kardeşim gibi olan deney arkadaşım Hasniye Özkan'a, her türlü maddi manevi desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Meral Aydın, Prof. Dr. Sabiha Manav Yalçın ve Yrd. Doç. Dr. Ümit Ay'a teşekkür ederim.

Gerek tezin deneysel bölümlerinde gerekse çalışma hayatım boyunca her türlü katkılarından dolayı sevgili büyüklerim ve hocalarım Dr. Sevnur Doğruyol, Duygu Sevinç Esen ve Nurcan Karaca'ya teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem Ayşe, babam Bilal, babaannem Binnaz, Ananem Hanife, teyzelerim Hatice ve Meryem'e kardeşlerim Çiğdem ve Gökay'a yeğenim Emre, İrem ve Abdürezzak'a teşekkür ederim.

Mayıs, 2012

Murat IŞIK

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xiv
ÖZET .....	xv
ABSTRACT.....	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1    Literatür Özeti.....	1
1.2    Tezin Amacı.....	5
1.3    Hipotez .....	6
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ .....	7
2.1    Işığın Absorplanması ve Sonrasındaki Fotofiziksel Süreç .....	7
2.1.1    Moleküler Orbital Kuramı.....	10
2.1.2    Jablonski Diyagramı .....	13
2.1.3    Konjuge Olmayan Polimerlerde Absorpsiyon.....	13
2.1.4    Konjuge Polimerlerde Absorpsiyon .....	15
2.2    Işımasız Deaktivasyon.....	16
2.2.1    İç Dönüşüm.....	16
2.2.2    Sistemler Arası Geçiş .....	18
2.2.3    Işımasız Geçişlerin Teorisi.....	19
2.3    Emisyon .....	20
2.3.1    Organik Moleküllerin Floresansı.....	21
2.3.2    Fosforesans.....	27
2.4    İki Moleküllü Deaktivasyon Süreci.....	32

2.4.1	Uyarılmış Hallerin Sönümlenmesi .....	32
2.4.2	Işımasız Enerji Aktarımı.....	33
2.4.3	İki Moleküllü Fotofiziksel Süreçlerin Kinetiği.....	35
2.5	UV ile Sertleştirme Teknolojisi ve Uygulamaları.....	39
2.5.1	UV Kaplamaların Avantajları ve Dezavantajları .....	43
2.5.2	UV ile Sertleştirme İşlemleri .....	46
2.5.3	Uygulama Alanları .....	46
2.5.4	Fotobaşlatılmış Sertleştirme Kimyası.....	48
2.5.5	UV ile Sertleştirme Reaksiyonları.....	50
2.6	Serbest Radikal Polimerizasyonu .....	51
2.6.1	Başlama.....	52
2.6.2	Çoğalma .....	53
2.6.3	Sonlanma .....	54
2.7	Fotobaşlatıcı Sistemleri .....	56
2.7.1	I. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları .....	58
2.7.2	II. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları .....	59
2.7.3	Benzofenon / Amin Sistemleri .....	60
2.7.4	Tiyokzantonlar .....	61
2.7.5	Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcıları.....	62
2.7.6	2-Merkaptotiyokzanton .....	62
2.7.7	Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri .....	63
2.8	Oksijenin Geciktirici Etkisi .....	64
2.9	Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Uygulanan Fiziksel Yöntemler....	67
2.9.1	Yüksek Işıma ve Yüksek Enerji Yoğunluğu .....	67
2.9.2	Atmosferin İnert Hale Getirilmesi.....	67
2.9.3	Fiziksel Engeller.....	67
2.10	Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Uygulanan Kimyasal Yöntemler.....	68
2.10.1	Amin Sinerjistleri.....	68
2.10.2	Yüksek Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu .....	69
2.10.3	Akrilat Monomer Yapısı ve Vizkozitesi .....	69
2.10.4	Yüksek Etkinlik .....	69
2.10.5	Formülasyon Vizkozitesi .....	70
2.10.6	Boya İle Oksijen Yakalama .....	70
2.11	Singlet Oksijenin Reaksiyonları.....	71
2.11.1	Fotooksidasyon.....	71
2.11.2	Singlet Oksijen Ömrü .....	72
2.11.3	Singlet Oksijen Üretimi .....	73
2.11.4	Ozondan Singlet Enerji Üretimi .....	74
2.11.5	Fotosensitizasyonla Singlet Oksijen Üretimi .....	74
2.12	UV Spektroskopisi.....	74
2.13	Floresans Spektroskopisi .....	75
2.14	Sönümlenmenin Floresans İncelenmesi .....	75
2.14.1	Dinamik Sönümlenme .....	76
2.14.2	Statik Sönümlenme .....	76

2.15	İnfrared Spektroskopisi .....	77
2.16	Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Foto-DSC).....	78
2.17	Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları .....	79
2.17.1	Orta Basıncılı Ark Lambaları .....	80
2.17.2	Ksenon Lambaları .....	81
2.18	Oligotiyofenler ve Elektroaktif Malzemeler .....	84

### BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEMLER .....	87	
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	87
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler .....	87

### BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR .....	89	
4.1	10-bromo-12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on (TX-1-NpBr) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu .....	89
4.1.1	Fotobaşlatıcının Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi ve hesaplanması.....	91
4.1.2	TX-1-NpBr'nin Fotolizi.....	93
4.2	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon .....	95
4.3	Lazer Flaş Fotoliz Deneyleri ile Başlatıcının Triplet Absorpsiyonu ve Triplet Ömrünün Hesaplanması .....	96
4.4	TX-1-NpBr ile Yapılan Foto-DSC Çalışması .....	98
4.5	TX-1-NpBr Başlatıcısı ile Elde Edilen PMMA'nın Floresans ve UV Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	100
4.6	TX-1-NpBr Fotobaşlatıcısı İçeren Oligotiyofen Sentezi.....	102
4.6.1	2,5-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)'un Sentezi .....	102
4.6.2	10,10'-(tiyofen-2,5-diil)bis(12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on) Sentezi ve Karakterizasyonu .....	104

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER ..... 108

KAYNAKLAR ..... 111

ÖZGEÇMİŞ ..... 114

## SİMGE LİSTESİ

---

A	Absorbans
E	Fotonların enerjisi
f	Osilatör gücü
I	Işık yoğunluğu
k	Hız sabiti
L	Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı
M	Geçiş momenti
Q/s	Saniyedeki ısı akışı
R <sub>p</sub>	Polimerleşme hızı
R <sub>pmax</sub>	En yüksek polimerleşme hızı
S <sub>0</sub>	Temel singlet hal
S <sub>1</sub>	1. Singlet hal
S <sub>2</sub>	2. Singlet hal
T <sub>1</sub>	Triplet hal
T	Geçirgenlik (Transmitans)
T <sub>m</sub>	Erime sıcaklığı
t <sub>g</sub>	Camsı geçiş noktası
t <sub>max</sub>	Polimerleşmede en yüksek hıza ulaşması için gereken süre
x	Her bir monomer molekülündeki çifte bağ sayısı
y	Örnekteki monomer kütlesi
Ψ <sub>e</sub>	Elektronik dalga fonksiyonu
Ψ <sub>v</sub>	Titreşimsel dalga fonksiyonu
Ψ <sub>s</sub>	Elektron-spin dalga fonksiyonu
μ <sub>dp</sub>	Elektronik dipol moment operatörü
ε	Molar absorbtivite katsayısı
λ	Dalgaboyu
γ	Ortalama küme büyüklüğü üsteli
h	Planck sabiti
ν	Işığın frekansı
Φ	Kuantum verimi

## KISALTMA LİSTESİ

---

CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diklorometan
DMSO	Dimetilsülfoksid
DMF	N,N-Dimetil formamit
EA	Epoksidiakrilat
Foto-DSC	Foto-diferansiyel taramalı kalorimetre
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılaltı
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
İC	İç dönüşüm
ISC	Sistemlerarası geçiş
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
MMA	Metil metakrilat
NMDEA	N-Metilen dietanolamin
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PI	Fotobaşlatıcı
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PSt	Polistiren
PVAc	Poli(vinil asetat)
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TPGDA	Tripropilenglikoldiakrilat
TX	Tiyokzanton
TX-Np	Tiyokzanton naftalen
TX-1-NpBr	Tiyokzanton naftalenbromür
PMVK	Poli(metil vinil keton)
PPVK	Poli(fenil vinil keton)
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Molekül orbitaller ve foton absorpsiyonu sonucu gerçekleşen elektronik geçişler ..... 11
Şekil 2. 2	Elektronların doluluk durumlarına göre molekül orbitallerin sınıflandırılması ..... 12
Şekil 2. 3	Jablonski diyagramı ..... 13
Şekil 2. 4	Bazı doğrusal polimerlerin kimyasal yapıları ..... 14
Şekil 2. 5	Konjuge olmayan polimerlerin absorpsiyon spektrumu ..... 14
Şekil 2. 6	Bazı konjuge polimerler ve kimyasal yapıları ..... 15
Şekil 2. 7	Bazı konjuge polimerler ve absorpsiyon spektrumları ..... 15
Şekil 2. 8	Tek moleküllü fotofiziksel süreç boyunca oran sabiti, kuantum verimi ve ömür arasındaki ilişki ..... 17
Şekil 2. 9	Aromatik hidrokarbonlarda gerçekleşen sistemler arası geçişin oran sabitinin logaritmasının enerji boşluğu ile olan ilişkisi ..... 19
Şekil 2. 10	Çok atomlu moleküllerde ışımsız dönüşümler ..... 20
Şekil 2. 11	Stokes kayması ..... 22
Şekil 2. 12	Anormal Stokes kayması ..... 23
Şekil 2. 13	Benzen çözeltisi içerisindeki perilenin absorpsiyon ve emisyon spektrumu ..... 23
Şekil 2. 14	Antrasenin emisyon ve absorpsiyon spektrumu ..... 24
Şekil 2. 15	Benzenin benzivalenin üst titreşim seviyelerine olan ışımsız geçişi ..... 26
Şekil 2. 16	Organik moleküllerde en düşük singlet ve triplet hallerin eğilimleri için çeşitli olasılıklar ..... 28
Şekil 2. 17	Porfin molekülü ..... 29
Şekil 2. 18	Porfin molekülünün ışıması ..... 30
Şekil 2. 19	1,4-dibromonaftalenin ışımaya spektrumu ..... 30
Şekil 2. 20	Naftalen ve trifenilenin 1,2-dibromoetan çözeltisindeki spektrumu ..... 31
Şekil 2. 21	Spektruma ilişkin örtüşme J'nin şematik sunumu ve yayılım soğurum spektrumu ile ilişkisi ..... 34
Şekil 2. 22	Yayılım, ışımsız bozunma ve sönünleme ile etkisizleşme ..... 35
Şekil 2. 23	10-metilkridinyum klorürün guanozin-5'-monofosfat ile olan floresans sönümlemesi ve durağan ve hareketli sönümlenmelerin ayrımı ..... 37
Şekil 2. 24	Farklı piperilen konsantrasyonlarında benzaldehit ve 2,3-dimetil-2-bütenden oluşan okzetanın triplet sönümlemesi ve Stern-Volmer grafiği ..... 38

Şekil 2. 25	Valerofenonun 2,5-dimetil-2,4-hekzadiendeki triplet sönümlenmesinin $k_q$ değerinin $1/\eta'$ 'e karşı elde edilen deneysel verilerinin teorik olarak elde edilmesi gereken değerlerle kıyaslanması .....	39
Şekil 2. 26	Dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak bağ enerjilerinin gösterilmesi .....	40
Şekil 2. 27	UV sertleşme sisteminin kullanıldığı alanların gösterimi .....	41
Şekil 2. 28	UV sertleştirme işlemlerinin gösterimi ve UV kaynaklı çapraz bağ oluşumu .....	42
Şekil 2. 29	UV vernikleme fonksiyonu ve genel bileşimi .....	43
Şekil 2. 30	UV işlem parametrelerinin etkileşimi .....	48
Şekil 2. 31	Fotoindüklenmiş sertleşme olasılıkları .....	48
Şekil 2. 32	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması .....	53
Şekil 2. 33	Serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma basamağı ve transfer reaksiyonu .....	54
Şekil 2. 34	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı .....	55
Şekil 2. 35	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması .....	55
Şekil 2. 36	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması .....	55
Şekil 2. 37	Unimoleküler bağ bölünmesinde $\alpha$ ve $\beta$ bölünmeleri .....	57
Şekil 2. 38	Benzofenonun fotoindirgenmesi .....	57
Şekil 2. 39	Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması. ....	61
Şekil 2. 40	Ticari tiyokzanton türevleri. ....	61
Şekil 2. 41	TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması .....	63
Şekil 2. 42	Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması .....	64
Şekil 2. 43	Oksijenin geciktirici etkisinin reaksiyon şeması .....	65
Şekil 2. 44	Amin sinerjist davranışı(H-verici, başlatma ve oksijen giderimi) .....	68
Şekil 2. 45	Singlet oksijen üretimi .....	71
Şekil 2. 46	Moleküler oksijenin enerji diyagramı .....	72
Şekil 2. 47	Endoperoksit oluşumu ve termal dekompozisyonu .....	73
Şekil 2. 48	Ozondan singlet oksijen üretimi .....	74
Şekil 2. 49	Statik ve dinamik sönümlenmenin her ikisinde gerçekleştiği Stern-Volmer eğrisi .....	77
Şekil 2. 50	Foto-DSC cihazı ve ölçüm platformu .....	78
Şekil 2. 51	Orta basınçlı civa lambası .....	81
Şekil 2. 52	Yarı iletken molekül .....	84
Şekil 2. 53	Naftalen bisimid sentezi ve ayarlanabilir HOMO/LUMO pozisyonları .....	85
Şekil 2. 54	Okzadiazol ve oligotiyofen kopolimerlerinin sentezi .....	86
Şekil 4. 1	TX-1-NpBr'nin sentezi .....	89
Şekil 4. 2	TX-1-NpBr'nin $CDCl_3$ 'de alınan $^1H$ -NMR spektrumu .....	90
Şekil 4. 3	TX-1-NpBr'nin $CDCl_3$ 'de alınan $^{13}C$ -NMR spektrumu .....	90
Şekil 4. 4	TX-1-NpBr [ $2 \times 10^{-4}$ M]'nin ve TX [ $2 \times 10^{-4}$ M]'in DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları .....	91

Şekil 4. 5	TX-1-NpBr'nin DMF içerisindeki floresans spektrumu ( $\lambda_{uyarma}$ )=385 nm). .....	92
Şekil 4. 6	TX-1-NpBr'nin etanoldeki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü (77 K'de). .....	93
Şekil 4. 7	TX-1-NpBr [ $2 \times 10^{-4}$ M]'nin NMDEA [ $3,3 \times 10^{-3}$ M] varlığındaki fotolizi.....	94
Şekil 4. 8	TX-1-NpBr [ $2 \times 10^{-4}$ M]'nin aminsiz ortamdaki fotolizi.....	94
Şekil 4. 9	TX-1-NpBr'nin azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns, O.D.= 0,3) 2,91 $\mu$ s, 6,91 $\mu$ s ve 24,9 $\mu$ s gecikmelerle elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu .....	97
Şekil 4. 10	TX-1-NpBr'nin azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 23 °C'de 600 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.....	98
Şekil 4. 11	TX-1-NpBr beraberinde EA'ın Foto-DSC ile I: 40 mW/cm <sup>2</sup> 'de gerçekleştirilen polimerizasyonun ısı akışı .....	99
Şekil 4. 12	TX-1-NpBr beraberinde EA'ın Foto-DSC ile I: 40 mW/cm <sup>2</sup> 'de gerçekleştirilen polimerizasyonun hızı .....	99
Şekil 4. 13	TX-1-NpBr beraberinde EA'ın Foto-DSC ile I: 40 mW/cm <sup>2</sup> 'de gerçekleştirilen polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi.....	100
Şekil 4. 14	TX-1-NpBr başlatıcısı ile elde edilen PMMA'nın DMF'deki absorpsiyon spektrumu .....	101
Şekil 4. 15	TX-1-NpBr başlatıcısı ile elde edilen PMMA'nın DMF içerisindeki floresansı( $\lambda_{uyarma}$ )=385 nm) .....	101
Şekil 4. 16	2,5-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) tiyofen sentezi .....	102
Şekil 4. 17	2,5-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) tiyofen'in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 'deki absorpsiyon spektrumu .....	103
Şekil 4. 18	2,5-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) tiyofen'in IR spektrumu (ATR).....	103
Şekil 4. 19	2,5-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) tiyofen'in CDCl <sub>3</sub> 'de alınan <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	104
Şekil 4. 20	10,10'-(tiyofen-2,5-diil)bis(12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on)'un sentezi..... .....	105
Şekil 4. 21	10,10'-(tiyofen-2,5-diil)bis(12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on)'un IR spektrumu. ....	105
Şekil 4. 22	10,10'-(tiyofen-2,5-diil)bis(12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on) ve TX-1-NpBr'in DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları .....	106
Şekil 4. 23	10,10'-(tiyofen-2,5-diil)bis(12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on) ve TX-1-NpBr'in DMF içerisinde floresans yayılım spektrumları ( $\lambda_{uyarma}$ )=385 nm) .....	106
Şekil 5. 1	TX-1-NpBr'in fotopolimerizasyonu başlatma mekanizması.....	109
Şekil 5. 2	TX-1-NpBr'in amin eşliğinde fotopolimerizasyon başlatma mekanizması .....	110

## ÇİZELGE LİSTESİ

---

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Tipik kromoforik gruplar ..... 8
Çizelge 2. 2	Elektron geçiş düzeni ve optik absorpsiyon ..... 12
Çizelge 2. 3	Singlet oksijenin çözücüler içindeki yaşam ömrü..... 73
Çizelge 4. 1	MMA [4,68 mol L <sup>-1</sup> ]'nın TX-1-NpBr fotobaşlatıcısı ile DMF'deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu ..... 96
Çizelge 4. 2	TX-1-NpBr'in çeşitli dalga boylarında triplet ömürleri ..... 97

---

**TİYOKZANTON BAZLI FOTOBAŞLATICI SENTEZİ VE  
FOTOPOLİMERİZASYONUNDAKİ ETKİLEŞİMİN İNCELENMESİ**

Murat IŞIK

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU

Son yıllarda fotopolimerizasyona olan ilgi bu polimerleşme türünün birçok ekonomik ve ekolojik avantajından dolayı yeniden canlanmıştır. Fotopolimerizasyon 30 yılı aşkın süredir kaplamalar, mürekkepler, yapıştırıcıları, baskı kalıpları ve mikroelektronik malzemelerin temelini oluşturmaktadır. Bu endüstriyel uygulamalar serbest radikal fotobaşlatıcılarının geliştirilmesi ile birlikte daha hızlı bir şekilde gelişme kaydetmiştir. Katyonik polimerizasyonun önemi son zamanlarda artsa bile serbest radikal polimerizasyonuna olan ilgi halen sürmektedir.

Radikal polimerizasyonu fotobaşlatıcıları I. Tip bölünme ve II. Tip hidrojen abstraksiyonu yapanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. I. Tip fotobaşlatıcıların çoğu aromatik karbonil bileşikleridir. UV ışığın absorpsiyonu ile benzoin ve türevleri, benzil ketaller, aseton fenonlar, O-açıl- $\alpha$ -okzimino ketonlar,  $\alpha$ -hidroksialkil ketonlar ve açifosfin oksitlerin hepsi kendiliğinden alfa bölünmesi sonucu serbest radikaller üretirler. Tiyokzanton (TX) ve türevleri, benzofenon ve türevleri, benzil, kinonlar ve organik boyalar gibi II. tip fotobaşlatıcılar, alkoller, eterler, aminler ve tiyoller gibi hidrojen vericiler ile birlikte kullanılırlar. II. tip fotobaşlatıcılardan tiyokzanton türevleri üçüncül aminlerle birlikte kullanıldıklarında absorpsiyon karakteristiği olarak benzofenonlardan daha etkindirler.

Bu çalışmada oligotiyofen sentezinde kullanılması amaçlanan TX-1-NpBr'nin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ve floresans

spektroskopisi kullanılarak başlatıcının absorpsiyon karakteristiği, singlet hal özellikleri, floresans kuvantum verimi ve floresans yayılım spektrumu elde edildi. 77 K'de fosforesans ömrü ve triplet enerjisi  $\tau_p = 44$  ms ve  $E_T = 232$  kJ/mol olarak bulundu. Lazer flaş fotoliz tekniği ile triplet ömrü  $\tau_T = 3,76$   $\mu$ s bulundu. Fotobaşlatma reaksiyonu muhtemelen C-Br bağının görünür bölge ışık altında yardımcı bir başlatıcı olmaksızın kırılması ile oluşan tiyokzantonnaftenil radikalleri tarafından başlatılmaktadır. Yardımcı başlatıcı kullanılması durumunda fotobaşlatma mekanizması tipik II. Tip başlatma mekanizması üzerinde yürümektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Fotopolimerleşme, fotobaşlatıcı, floresans spektrumu, kuantum verimi, lazer flaş fotoliz, fotobaşlatma, H-abstraksiyonu, floresans.

## ABSTRACT

---

# SYNTHESIS OF THIOXANTHONE BASED INITIATOR AND EXAMINING OF POLYMERIZATION

Murat ISIK

Department of Chemistry

M. Sc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

In recent years, photoinitiated polymerization has received revitalized interest as it congregates a wide range of economic and ecological anticipations. For more than 30 years, photopolymerization has been the basis of numerous conventional applications in coatings, adhesives, inks, printing plates, optical waveguides, and microelectronics. These industrial improvements have been achieved as photoinitiators have been dramatically developed in the mean time. Though importance of cationic photopolymerization increases, still interests have focused on free radical polymerization.

Photoinitiators for radical polymerization are classified as  $\alpha$ -cleavage (type I) and H-abstraction type (type II) initiators. The majority of type I photoinitiators are aromatic carbonyl compounds with appropriate substitution. For example, upon absorption of light, benzoin and derivatives, benzil ketals, aceto-phenones, aminoalkyl phenones, O-acyl-R-oximino ketones, R-hydroxyalkyl ketones, and acyphosphine oxides all spontaneously undergo " $\alpha$ -cleavage", generating free radicals. Because of the high viscosity, they can be used by mixing certain ratios with reactive diluents like low molecular weight tripropylene glycol diacrylate. TX based photoinitiators and its derivatives are used with H-donors such as thiols and amines. When type II TX based photoinitiators

are used with tertiary amines they exhibit better absorption characteristics than benzophenone type photoinitiators.

In this study, synthesis and characterization of TX-Np-1-Br, which intended to be used for synthesising oligothiophenes, was successfully achieved. Fluorescence emission spectra and fluorescence quantum yield, singlet state features, absorption characteristic, of photoinitiator was observed using fluorescence and UV-Vis absorption spectra. Phosphorescence lifetime and triplet energy at 77 °K was determined as  $\tau_p=44$  ms and  $E_T= 232$  kJ/mol. Triplet lifetime of TX-Np-1-Br  $\tau_T= 3,76$  was found from laser flash photolysis studies. The photoinitiation mechanism is probably occurs cleavage of C-Br bond by irradiation at visible range of light in the absence of co-initiator and produced thioxanthonenaphthanyl radical initiates polymerization of acrylates. Otherwise typical Type II initiation mechanism operates in the presence of co-initiator.

**Key words:** Photopolymerization, photoinitiator, phosphorescence, fluorescence spectra, oligothiophenes, quantum yield, laser flash photolysis, photoinitiation, H-abstraction, fluorescence.

#### 1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda fotopolimerizasyona olan ilgi bu polimerleşme türünün birçok ekonomik ve ekolojik avantajından dolayı yeniden canlanmıştır. Fotopolimerizasyon 30 yılı aşkın süredir kaplamalar, mürekkepler, yapıştırıcıları, baskı kalıpları ve mikroelektronik malzemelerin temelini oluşturmaktadır (Fouassier [1]). Lazer video disklerin akrilat dış dolgularının sertleştirilmesi ve 3 boyutlu objelerin üretimi de ayrıca mümkündür (Sun ve Kawata [2]). Fotopolimerizasyon çalışmalarını içeren birçok çalışma son zamanlarda kemik ve doku mühendisliği, mikroçipler, optik reçineler, kayıt cihazları, anizotropik malzemeler, polimerik foto optik kontrol malzemeleri, kil ve metal nanokompozitler, ışığa duyarlı polimerler, sıvı kristal malzemeler, mikrolensler, çoklu tabakalar, yüzey modifikasyonu, blok ve aşırı kopolimerizasyonu, iki foton polimerizasyonu, mekânsal kontrollü polimerizasyonlar, topokimyasal polimerizasyon, katı hal polimerizasyonu, yaşayan kontrollü polimerizasyon, arayüzey polimerizasyonu, mekanik olarak farklı birleşme polimerizasyonları, yükseltilmiş lazer polimerizasyonu alanları için biyomalzeme bilimi tarafından gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ilgi polimerizasyon sonucu reaktif türleri floresans, fosforesans, elektron spin rezonans spektroskopisi ile inceleme ve polimerizasyonun kendisini bizzat gerçek zamanlı IR spektroskopisi çizgisel NIR yansıma spektroskopisi, DSC, in-situ dielektrik analiz ve son zamanlarda gelişen optik pirometre aracılığıyla görüntüleme çalışmalarına kaymıştır. Sıcaklığın artışına dayalı olan termal polimerizasyonun aksine fotopolimerizasyon oda sıcaklığında ve daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilir. Bu durum monofonksiyonel monomerlerin klasik polimerizasyonu ve modern sertleştirme uygulamaları için önemli bir avantajdır.

Monofonksiyonel monomerlerin polimerizasyonunda zincir reaksiyonları gibi yan reaksiyonlar meydana gelir. Termal polimerizasyonda zincir transferi olasılığının yüksek oluşundan dolayı oluşan polimerin dallanmış yapıda olma olasılığı da yüksek olur. Sonuç olarak düşük enerjili stereoseçimli bazı polimerler termal polimerizasyondan öte fotopolimerizasyon aracılığıyla sentezlenebilirler. Ayrıca düşük sıcaklıkta çalışan monomerler için diğer uygulamalarda mevcuttur. Bu polimerler yalnızca düşük sıcaklıklarda polimerleştirilebilirler aksi halde depolimerleşme polimerizasyon reaksiyonunda baskın hale gelir. Düşük sıcaklıklarda polimerizasyon sayesinde monomerler daha kolay şekilde polimerleşebilirler. Dahası enzimlerin immobilizasyonu gibi düşük sıcaklık gerektiren biyokimyasal uygulamalar fotopolimerizasyon aracılığıyla yapılabilir. Yüzeylerin veya kaplamaların sertleştirilmesinde termal başlatma genellikle uygulanabilir değildir. Eğer geniş veya düzgün yapıların yüzeyleri sertleştirilecekse veya dış dolgularının sertleştirilmesi gibi bir işlem yapılacaksa yüksek sıcaklıklara çıkmak uygulanabilir değildir (Fisher vd. [3]). Fotobaşlatılmış fotopolimerizasyon genellikle ışıkla başlatılan bir zincir sürecidir. Hem başlatılan tür hem büyüyen zincir radikal veya katyonlarla sona ererken bazı durumlarda ise anyonlar ve zayıf bazlar şeklinde sonlanır [4], [5], [6]. Moleküldeki fotobaşlatılmış polikondenzasyon süreci, küçük moleküllü malzemelerin basamaklı-büyüme katılması sonucu gerçekleşir [7], [8], [9], [10]. Çoğu durumda fotokondenzasyon süreci singlet ve triplet halleri boyunca konjuge olmayan olefinlerin dimerizasyonuna bağlıdır ve elde edilen makromolekül polyester, poliamit ve poliüretanlar gibi klasik polikondanse yapı özelliği göstermezler (Hizal vd. [11]). Bu yöndeki tek girişim alkoksipiridinyumun uç gruplarının tolüen diizosiyanat varlığında in situ poliüretan oluşturması ile ilgilidir. Piridinyum iyonlarının bozunması sonucu gerçekleşen alkoksi gruplarından H abstraksiyonu hidroksil gruplarının oluşumuna neden olur. Hidroksil grupları çözültideki izosiyanat ile etkileşir. Süreç kontrol edilemeyeceğinden ve ışınma olayı devam ettiğinden dolayı çözünmez bir ağyapı oluşur. Alofanat ve biüret bağlarına bu özellik izosiyanat fonksiyonu ve önceden oluşan üretan bağı tarafından kazandırılır. Bunun sebebi ise hidroksil fonksiyonunun yalnızca piridinyum iyonlarının ışıkla bozunması durumunda geçerli olmasındandır. Son zamanlarda basamaklı polimerizasyon diğer bir deyişle poliesterifikasyonun fotokimyasal olarak oluşan ve hidroksil grubuna sahip bir ketenden yararlanılarak

fotokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilebildiği bildirilmiştir (Kumbaraci vd. [12]). Konjuge polimerlerin fotoindüklenmiş basamaklı polimerizasyonu ayrıca bildirilmiştir (Yagci vd. [13]).

Serbest radikal fotopolimerizasyonu hala çok yaygın olmasına ve ilgiyi üzerine çekmesine rağmen katyonik polimerizasyonda son yıllarda önem kazanmıştır. Katyonik polimerizasyonun serbest radikal fotobaşlatılmış polimerizasyona göre birçok avantajı vardır. Serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilen polimerizasyonlar çifte bağa sahip olefinik monomerlere bağlıyken, değişik kimyasal yapıya sahip maddeler diğer bir deyişle epoksit veya vinil eter grubu içeren bileşikler fotobaşlatılmış katyonik polimerizasyonla polimerleştirilebilirler.

Fotobaşlatıcılar; Işık fotopolimerizasyonda çok önemli olsa ve sürece kendi adını verse de polimerizasyon olayı yine de başlatıcı türlere bağlıdır. Fotobaşlatıcı formülasyonda çok küçük oranlarda bulunsa dahi önemi çok büyüktür. Fotobaşlatıcı sistemleri fotobaşlatıcı molekülü ya da değişik türde moleküllerin birleşiminden oluşurlar ve ışığın absorpsiyonu ile birlikte polimerizasyonu başlatırlar (Monroe ve Weed [14]). Fotosertleşebilir sistemlerde fotobaşlatıcının türü polimerleşme hızını, sararmayı ve maliyeti etkiler (Decker [15]). Ayrıca ticari olarak uygunluk, monomerlerde çözünme, depolanabilme özelliği, düşük göç, az koku, düşük sararma özellikleri sertleşebilen filmlerde ayrıca göz önüne alınmalıdır. Ayrıca seçilen fotobaşlatıcının özellikleri ışık kaynağının yayılım dalgaboyu ile eşleşmelidir.

Serbest Radikal Sistemleri; Radikal polimerizasyonu fotobaşlatıcıları I. Tip bölünme ve II. Tip hidrojen abstraksiyonu yapanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar [16], [17]. I. Tip fotobaşlatıcıların çoğu aromatik karbonil bileşikleridir. UV ışığın absorpsiyonu ile benzoin ve türevleri, benzil ketaller, aseton fenonlar, O-açıl- $\alpha$ -okzimino ketonlar,  $\alpha$ -hidroksialkil ketonlar ve açifosfin oksitlerin hepsi kendiliğinden alfa bölünmesi sonucu serbest radikaller üretirler. Düşük absorpsiyon karakterinden dolayı diğer  $\alpha$  bölünmesine uğrayan azo, peroksi ve halojenli bileşikler fotobaşlatıcı olarak tercih edilmezler. Her fotobaşlatıcının kendine has avantajları ve dezavantajları vardır ancak fotobaşlatıcı seçimi yapılırken terci edilen uygulamanın özelliğine göre fotobaşlatıcı seçilmelidir. Benzoinler ve türevleri fotoindüklenmiş alfa ayrılması sonucu

oluşturdukları serbest radikallerin etkinliği dolayısıyla yüksek kuantum verimine sahiptirler ve dolayısıyla birçok alanda tercih edilirler. Dahası benzoin tipi fotobaşlatıcılar stirenin endüstriyel uygulamalı reaksiyonları çok fazla tercih edilmektedir (Kuhlmann ve Schnabel [18]). Sebebi ise bu fotobaşlatıcıların triplet sönmömlerinden etkilenmemesidir.

II. Tip fotobaşlatıcılarda ise başlama olayı bimoleküler reaksiyon temelli olduğundan dolayı serbest başlatıcı radikallerinin oluşumu I. Tip fotobaşlatıcılarda olduğundan daha yavaştır. Bunun sebebi ise I. Tip fotobaşlatıcıların serbest radikallerinin tek molekülle reaksiyonlar sonucu meydana gelmesidir. Bu yüzden bu sistemler fotobaşlatıcının triplet hallerinin sönmömlenmesine karşı daha hassastırlar. Bu yüzden oksijen veya monomerlerden dolayı sönmömlenme bu tip fotobaşlatıcıların reaksiyonlarında çok fazla görölmekte ve düşük sertleşme oranlarına neden olmaktadır. Benzofenon, tiyokzantonlar, benzil ve kinonlar gibi aromatik ketonların hidrojen vericilerin varlığında fotolizi sonucu karbonil bileşiginden ketil radikalleri oluşurken bir diğör radikal de hidrojen verici üzerinde oluşur [19], [20], [21]. Vinil monomerlerinin fotopolimerizasyonu genellikle hidrojen verici tarafından oluşturulan radikal aracılığıyla başlatılır.

Ketil radikalleri sahip oldukları eşleşmemiş elektron çiftlerinin delokalizasyonu ve sterik engeller dolayısı ile vinil monomerlerine karşı reaktif olamazlar. Ayrıca ketil radikalleri polimerizasyonda zincir sonlandırıcı olarak görev alırlar (Fouassier vd. [22]).

Verimli bir fotopolimerizasyon için iki molekülle H abstraksiyonu reaksiyonları oksijenin ve monomerin sönmömlenmesi gibi yan reaksiyonlarla yarış halindedir. H verici hızlı bir şekilde uyarılmış fotobaşlatıcı ile etkileşir ve reaktif, polimerizasyon başlatabilme özelliğine sahip radikal oluşturur. Tersiyer aminler alkoller ve eterlerden daha iyi H verici özelliktedirler (Dietliker, [23]).

Tiyokzantonlar; Tiyokzanton (TX) ve türevleri, benzofenon ve türevleri, benzil, kinonlar ve organik boyalar gibi II. tip fotobaşlatıcılar, alkoller, eterler, aminler ve tiyoller gibi hidrojen vericiler ile birlikte kullanılırlar. II. tip fotobaşlatıcılardan tiyokzanton türevleri üçüncül aminlerle birlikte kullanıldıklarında absorpsiyon karakteristiğı olarak benzofenonlardan daha etkindirler. Özellikle; TX ve türevleri vinil polimerizasyonunda

yaygın olarak kullanılan bimoleküler fotobaşlatıcılardandır. TX ve türevleri, fotobaşlatıcı ve aktivatör olarak doymamış bileşiklerin fotopolimerleşmelerinde, yüzey kaplamaların sertleştirilmesinde ve matbaa mürekkeplerinde kullanılırlar. Bu bileşiklerin fotobaşlatma etkinliği üçüncül aminler varlığında incelenir. Yapılan çalışmalar II. Tip fotobaşlatıcılardan TX ve 5-Thia-naphacen-12-one (TX-NP)'ın, uyarılmış hallerin bir yük transfer kompleksi oluşturmak üzere aminlerle tepkimeye girdiğini göstermektedir. Ancak üçüncül aminlerin kötü kokulu, zehirli, kolay uçucu olması, göçme gibi olumsuzlukları reaksiyonlarda büyük dezavantaj oluşturmaktadır. Kaplamalarda, bu olumsuz etkiyi gidermenin en etkin yollarından biri tersiyer aminlere ihtiyaç duymayan ve kendi üzerinde hidrojen verici bir grup bulunduran II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılarla çalışmaktır. Üçüncül bir aminin varlığına ihtiyaç duymadan kendi üzerindeki gruplardan protonu alarak reaksiyonu başlatabilen yeni II. Tip görünür bölge tek bileşenli fotobaşlatıcılar son yıllarda Arsu ve grubu tarafından sentezlenmektedir. Bunlardan 2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit (TX-SCH<sub>2</sub>COOH), 2-(karboksimetoksi) tiyokzanton (TX-OCH<sub>2</sub>COOH) ve 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH) etkin fotobaşlatma verimlerine sahiptirler.

Bilimsel ve teknolojik uygulamalara yönelik olarak tiyokzanton (TX) bazlı II. tip görünür bölge fotobaşlatıcıları ile başlatılmış akrilatların fotopolimerleşme süreçleri foto diferansiyel taramalı kalorimetri (foto-DSC) tekniği ile yaygın olarak incelenmektedir. Foto-DSC tekniği ile ekzotermik olarak gerçekleşen foto ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyonlarının ısı akış değerlerinden reaksiyon hızları ve monomer dönüşüm yüzdeleri hesaplanabilir (Dogruyol [24]).

## 1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada hava atmosferinden etkilenmeyen (oksijenin olumsuz etkisi) yüksek absorpsiyon özelliğine ve kuantum verimine sahip tiyokzanton türevli fotobaşlatıcı sentezi ve karakterizasyonunun incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın bir sonraki aşaması bu başlatıcıyı kullanarak iyi absorpsiyon özelliğine sahip oligotiyofeni sentezlemektir.

Oksijen atmosferinin olumsuz etkisinin az gözleneceği ve gelişmiş absorpsiyon özelliğinden dolayı bileşimin istenilen özelliklere sahip olacağı düşünölmektedir. Yapısı tamamlanmış oligotiyofenlerin sistematik incelenmesi sonucunda bu bileşiklerin yapı-özellik ilişkisi hakkında önemli bilgi sağlanması amaçlanmıştır.

Sentezlenen fotobaşlatıcının UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, floresans ve fosforesans spektroskopisi, lazer flaş fotoliz, foto-DSC ile özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

### **1.3 Hipotez**

Oligotiyofen sentezi için, absorpsiyon özelliğinin iyileşeceği düşünölen tiyokzanton bazlı fotobaşlatıcının sentezi karakterizasyonu ve fotofiziksel özelliklerinin UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, floresans ve fosforesans spektroskopisi, lazer flaş fotoliz ile incelenmesi.

Fotopolimerleşme reaksiyon kinetiklerinin foto-DSC ile incelenmesi. Bu başlatıcı ile oligotiyofenlerin sentezlerinin gerçekleştirilmesi.

#### 2.1 Işığın Absorplanması Sonrası Fotofiziksel Süreç

Fotonların absorpsiyonu yaklaşık  $10^{-15}$  saniyelik zaman diliminde gerçekleşen bir olaydır. Bu kısa süre boyunca ışığı absorplayan molekülün elektronik yapısı değişir, ancak  $10^{-12}$  saniyede titreşen bir atomun konumu değişmez. Bir molekül tarafından  $h\nu$  foton enerjisinin absorplanması için iki koşulun sağlanmış olması gerekir: (1) Molekül kromoforik gruplara sahip olmalı ve bu grupların uyarılmış enerji seviyeleri ile moleküle yollanan foton enerjisi aşağıdaki eşitliğe (2.1) uymalıdır.

$$h\nu = E_n - E_0 \quad (2.1)$$

$E_n$  ve  $E_0$  sırasıyla uyarılmış ve temel enerji seviyelerini gösterir. Tipik kromoforik gruplar Çizelge 1.1'de sıralanmıştır.

(2) İki enerji seviyesi arasında gerçekleşen geçiş moleküldeki yük dağılımında yani dipol momentte bir değişikliğe yol açmamalıdır. Kuantum mekaniği prensiplerine göre bir fotonun absorpsiyonu eğer geçiş momenti 'M' sıfırdan farklı bir değer alırsa gerçekleşmektedir. 'M', eşitlik üç koordinata paralel üç bileşenden oluştuğundan dolayı (2.2), en azından bir bileşen sıfırdan farklı bir değer almalıdır.

$$M = M_x + M_y + M_z \quad (2.2)$$

Çizelge 2. 1 Tipik kromoforik gruplar

Kromofor	Tipik Bileşik	$\lambda_{\text{maks.}}(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{maks.}}$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Geçiş Tipi
$\text{C}_2\text{H}_4$	Etilen	193	$10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{C}_2\text{H}_2$	Etin	173	$6 \times 10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_2\text{O}$	Aseton	187	$10^3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
		271	$10^5$	$n \rightarrow \pi^*$
$\text{N}_2\text{H}_2$	Azometan	347	5	$n \rightarrow \pi^*$
HNO	t-Nitrobütan	300	100	$\pi \rightarrow \pi^*$
		665	20	$n \rightarrow \pi^*$
HONO	Amil Nitrit	219	219	$\pi \rightarrow \pi^*$
		357	357	$n \rightarrow \pi^*$

M değeri yükseldikçe absorpsiyon daha verimli hale gelecektir. Eşitlik (2.1)'de gösterilmek üzere M üç değerden oluşmaktadır.

$$M = \int \Psi_v^* \Psi_v d\tau_v \int \Psi_e^* \mu_{dp} \Psi_e d\tau_e \int \Psi_s^* \Psi_s d\tau_s \quad (2.3)$$

$\Psi_v$ ,  $\Psi_e$  ve  $\Psi_s$  absorpsiyon gerçekleşen molekülde sırasıyla titreşimle ilgili, elektronik ve elektron-spin dalga fonksiyonlarını gösterir. Yıldız işareti uyarılmış durumları belirtir.  $\mu_{dp}$ , elektronik dipol moment operatörüdür.  $d_{tv}$ ,  $d_{te}$  ve  $d_{ts}$  sırasıyla üç koordinatı ifade eder;  $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ .

Şekil 2.1'deki üç integral bir geçişin yasaklı olup olmadığını belirleyen seçim kuralının temelini oluşturur.  $(\int \Psi_v^* \Psi_v d\tau_v)^2$ , Frank Condon faktörüdür ve  $\int \Psi_s^* \Psi_s d\tau_s$  bağıntısı uyarılmış ve temel hallerin spin özelliklerine uygulanır. Eğer Şekil 2.1'deki denklemdeki

integrallerden herhangi birisi sıfır olursa ilgili geçiş yasaklı olur. Bu durum singlet ve triplet seviyelerdeki yasaklı geçişler için geçerlidir. Frank Condon faktörünün büyüklüğü moleküler geometri ile alakalı geçişlerin olasılığını belirler. Bu kural gereği eğer uyarılmış hal ve temel hallerin geometrileri eşitse iki enerji düzeyi arasında geçiş olasılığı yüksektir. Elektronik geçiş olayının olasılığı, geçiş momentinin karesi ile orantılı olan 'f' osilatör gücü ile ifade edilir.

$$f = 8.75 \times 10^{-2} \Delta E |M|^2 \quad (2.4)$$

Burada  $\Delta E$ ,  $E_n - E_0$  değerine eşittir. Büyük f değerleri kuvvetli absorpsiyon bantlarını ve düşük yarılanma süresine sahip uyarılma hallerini gösterir. Ayrıca f değerinin alabileceği maksimum değer 1'e eşittir.

Deneysel olarak ışığın absorpsiyonu, 1 cm uzunluğundaki bir örnek küvetinden ışın demeti geçirilerek şiddette meydana gelen değişmeye ölçmeye dayanır ve sonuç  $\lambda$  dalgaboyunun fonksiyonu veya dalga sayısı  $\nu = \lambda^{-1}$  olarak kaydedilir. İzotropik, homojen ve ışığı absorplayan c (mol L<sup>-1</sup>) konsantrasyonundaki bir bileşik için ışığın absorpsiyonu eşitlik (2.5)'deki gibidir.

$$A = \lg_{10}(I_0 / I) = \epsilon cd \quad (2.5)$$

Bu eşitlikte A; absorbansı,  $I_0$  ve I sırası ile absorpsiyon öncesi ve sonrası ışık şiddetini temsil eder. Özel durumlarda  $I_0$  ve I birbirine eşit olabilir.  $\epsilon$ ; belirli bir dalga boyunda molar absorpsiyon katsayısını göstermektedir. Ayrıca Lambret-Beer yasası yüksek ışık şiddetlerinde geçerliliğini kaybetmektedir. f, osilatör gücü ölçülen molar absorpsiyon katsayısının integrali ile eşitlik (2.6)'daki gibi bağlantılıdır. Bu eşitlikte sırasıyla  $\epsilon$  ve  $\nu$  'parametrelerinin birimleri sırasıyla L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> ve cm<sup>-1</sup> olmalıdır.

$$f = (2.3 \times 10^3 c^2 m / N e^2 \pi) F \int \epsilon d\nu' \quad 4.32 \times 10^{-9} F \int \epsilon d\nu' \quad (2.6)$$

Burada c; ışık hızı, m; kütle, e; elektron yükü ve N; avagadro sayısıdır. Çözücü etkisini yansıtan F faktörü refraktif indekse bağlıdır ve maksimum absorpsiyon bandındaki molar absorpsiyon katsayısına yakındır ayrıca ilgili elektronik geçişin izin verimliliğinin bir belirteci olarak kabul edilir.

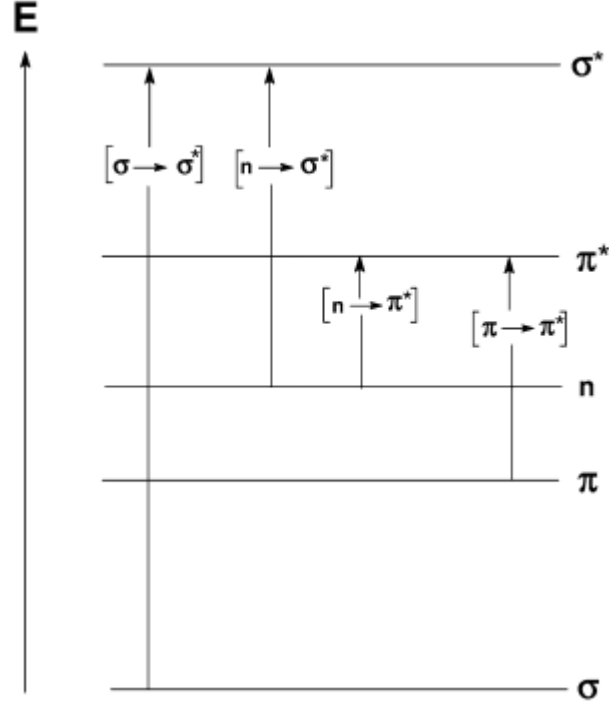
### 2.1.1 Moleküler Orbital Kuramı

Bir molekülün elektronik yapısındaki değişiklikler moleküler orbital kuramı yardımıyla açıklanabilir. Moleküler orbitallerin, bir molekül içindeki atomların değerlik kabuğundaki elektronlarının çizgisel olarak birleşmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. İki komşu atomun iki tek orbitalinin birleşmesi sonucu iki tane moleküler orbital oluşur. Bu moleküler orbitallerden biri önceki haline göre daha düşük enerjili hale geçerken diğeri daha yüksek enerjili hale gelir. Oluşan bu düşük enerjili orbital bağ orbitali olarak adlandırılır ve içerisinde birbirine zıt spinli olan elektron çiftini bulundurur. Yüksek enerjili orbital ise bağ karşıtı orbital olarak adlandırılır. Bu orbital temel halde boş olarak bulunur, fakat molekülün elektronik olarak uyarılması halinde elektronlar tarafından doldurulabilir.

Birbirinden farklı moleküler orbital tipleri vardır ve bunlar; bağ yapan  $\sigma$  ve  $\pi$ , bağ yapmayan n orbitalleri ve bağ karşıtı  $\sigma^*$  ve  $\pi^*$  orbitalleridir.  $\sigma$  ve  $\sigma^*$  orbitalleri birbirlerine göre çekirdek arası eksende tamamen simetrik iken,  $\pi$  ve  $\pi^*$  orbitalleri ise çekirdek arası eksenini içeren düzlemde birbirlerine karşı ters simetrik konumdadırlar. Oksijen, azot ve fosfor gibi heteroatomlarda yer alan n orbitali ise bağ yapmaz ve izole edilmiş atomlarla yaklaşık olarak aynı enerji seviyesinde bulunur. Eğer bir elektron çifti n orbitaline yerleşmiş durumda ise ortaklanmamış elektron çifti olarak adlandırılır.

Basit moleküler orbital kuramı birçok varsayıma dayanmaktadır. Örneğin  $\sigma$  ve  $\pi$  orbitallerinin etkileşmediği farz edilir. Dahası, moleküller her biri yalnızca iki çekirdeği örten lokalize orbitaller ile tanımlanırlar. Delokalize orbitallerin iki çekirdekten fazlasına sahip olması yalnızca konjuge sistemlerde  $\pi$  bağının var olması durumunda ortaya çıkacağı düşünülür.

Temel haldeki bir molekül bir foton absorplandığında, n,  $\sigma$  veya  $\pi$  orbitallerinin birinde bulunan elektronlardan biri daha yüksek enerji seviyesindeki  $\sigma^*$  veya  $\pi^*$  orbitaline çıkarlar. İlkesel olarak  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişleri mümkündür (Şekil 2.1).



Şekil 2. 1 Moleküler orbitaller ve foton absorpsiyonu sonucu gerçekleşen elektronik geçişler

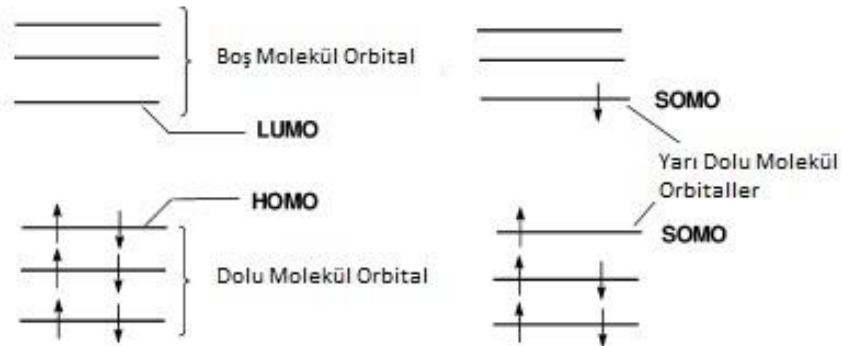
Şekil 2.1'den de görüleceği gibi orbital enerjileri  $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$  şeklinde artmaktadır. Orbital enerjilerindeki farklılıklara göre, çeşitli dalga boylarındaki ışığın absorplanması sonucu elektron geçişleri Şekil 2.1'de gösterilmiş ve Çizelge 2.2'de açıklaması yapılmıştır.

Çizelge 2. 2 Elektron geçiş düzeni ve optik absorpsiyon

Elektron Geçişi	Absorpsiyon Bölgesi (nm)	Absorpsiyon katsayısı (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	100-200	$10^3$
$n \rightarrow \sigma^*$	150-250	$10^2-10^3$
$\pi \rightarrow \pi^*$ (İzole $\pi$ bağları) (Konjuge $\pi$ bağları)	180-250 220-IR	$10^2-10^4$
$n \rightarrow \pi^*$ (İzole gruplar) (Konjuge kısımlar)	220-320 250-IR	1-400

Dalgaboyunun 200 nm'den büyük olduğu durumlarda foton absorpsiyonu  $\sigma$  yerine  $n$  veya  $\pi$  elektronlarının geçişlerini başlatır.

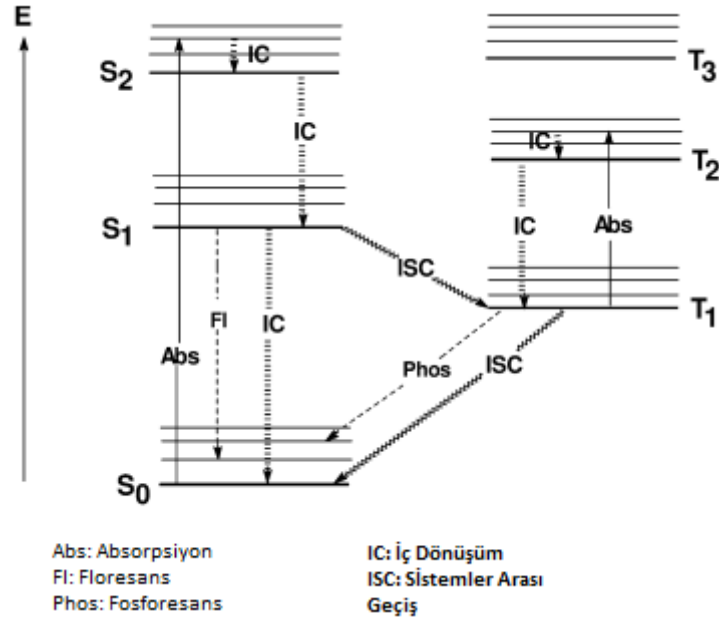
Genellikle moleküler orbitaller 'dolü', 'yarı dolü' ve 'boş' olarak sınıflandırılırlar. HOMO ve LUMO kısaltmaları sınır orbitalleri için kullanılır ve sırasıyla en yüksek dolü ve en düşük boş molekül orbital anlamına gelmektedir. SOMO ise yarı dolü orbitali belirtmek için kullanılan bir ifadedir (Şekil 2.2).



Şekil 2. 2 Elektronların doluluk durumlarına göre moleküler orbitallerin sınıflandırılması

### 2.1.2 Jablonski Diyagramı

Moleküllerin fotonlar tarafından uyarılması ayrıca çekirdekte bazı titreşimlere yol açar. Bu durum Şekil 2.3'deki Jablonski diyagramı ile açıklanabilir.

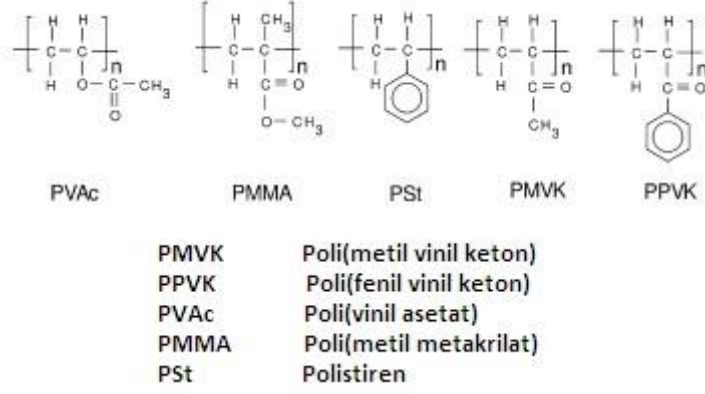


Şekil 2. 3 Jablonski diyagramı

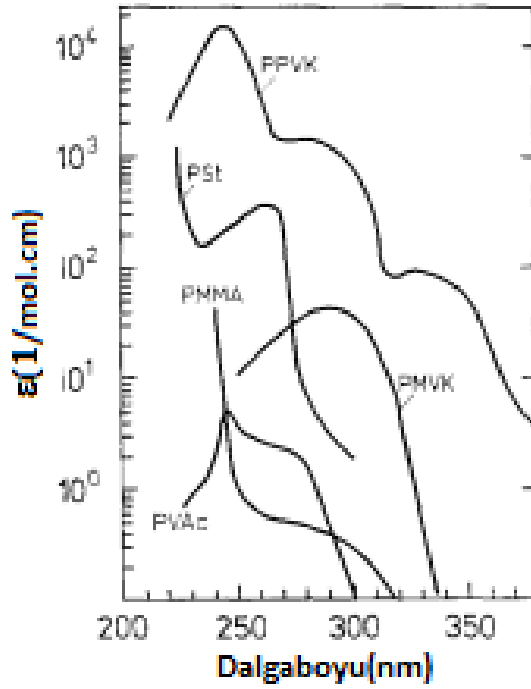
Diyagram moleküldeki çeşitli enerji hallerini ve uyarılmış hallerin oluşması ve yok oluşu esnasındaki geçişleri göstermektedir. Foton absorpsiyonu temel hal S<sub>0</sub> ve uyarılmış haller S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> arasında elektron geçişlerine neden olur. Foton enerjisinin E<sub>1</sub> iyonizasyon enerjisini geçtiği durumlarda ise elektronun kopması durumu gerçekleşir. Fakat bu olay dalgaboyunun UV ve görünür bölge arasında ( $\lambda = 200-800$  ve  $h\nu = 6.2-1.6$  eV) olduğu durumlarda gerçekleşmez.

### 2.1.3 Konjuge Olmayan Polimerlerde Absorpsiyon

Şekil 2.5 tipik konjuge olmayan bazı doğrusal polimerlerin absorpsiyon spektrumunu göstermektedir. Bu polimerlerin kimyasal yapıları Şekil 2.4'deki gibidir.



Şekil 2. 4 Bazı doğrusal polimerlerin kimyasal yapıları



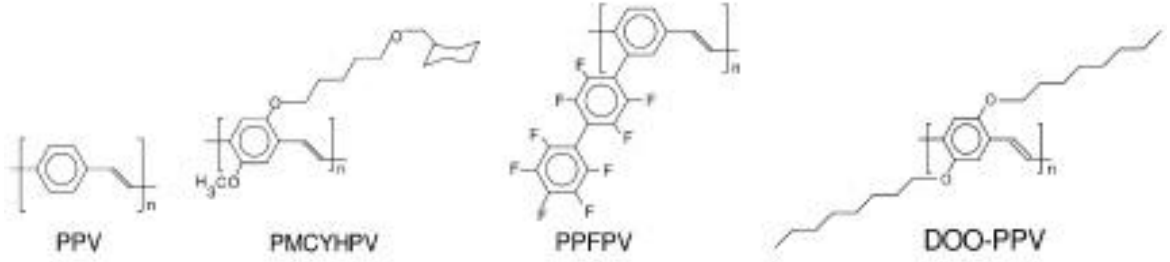
Şekil 2. 5 Konjuge olmayan polimerlerin absorpsiyon spektrumu

Elektronik geçişlerin titreşimsel ve dönele alt seviyeleri olmasından dolayı molekülün absorpsiyon spektrumu tek çizgilerden değil bantlardan oluşmuştur. Şekil 2.4’de de görüldüğü gibi absorpsiyon spektrumun maksimumu UV bölgede yer almaktadır. Bu polimerlerin molekülleri, singlet düzeylerindeki elektronik geçişler esnasında spinlerini korumaktadırlar yani moleküller temel haldeki enerji düzeyi  $S_0$ ’dan uyarılarak singlet haldeki  $S_n$  uyarılmış hale gelirler. Uzun dalgaboylarında gerçekleşen foton absorpsiyonu  $S_1$  halini oluşturur. Daha kısa dalgaboylarında  $S_2$  ve daha yüksek düzeyler uyarılır. Karbonil grubu bulduran polimerlerde, düşük absorpsiyon katsayılarına yani düşük

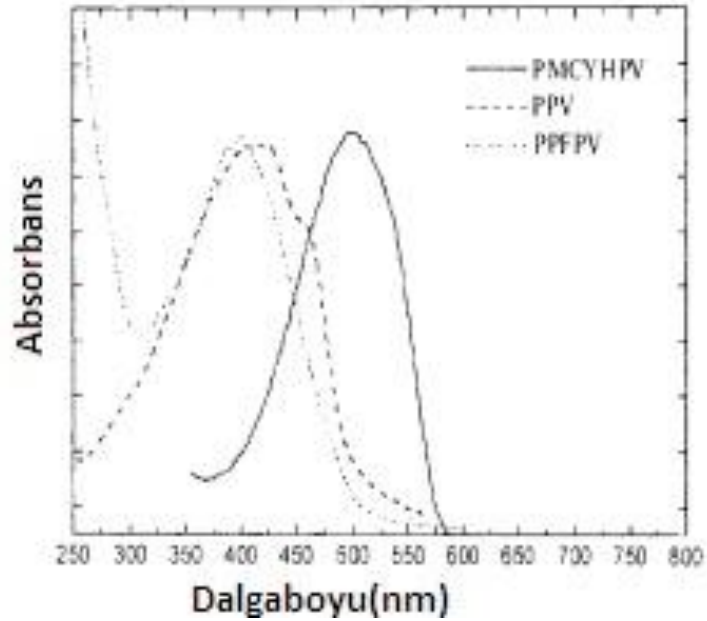
geçiş momentine sahip  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin absorpsiyon bantları uzun dalgaboylarında yer almaktadır. Düşük dalgaboylarında ise yüksek geçiş momentine sahip  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri gerçekleşmektedir. Çizelge 2.2’de çeşitli elektron geçişleri ve absorpsiyon katsayısının artışı sırasıyla verilmiştir.

#### 2.1.4 Konjuge Polimerlerde Absorpsiyon

Son yıllarda konjuge çift bağa sahip polimerler yani diğer bir deyişle konjuge polimerler sentezlenmiş ve elektrolüminesans (organik ışık yayan diyotlar) ve fotokimyasal elektrik (güneş ışığının enerjiye dönüşümü) alanlarındaki uygulamalar doğrultusunda ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Şekil 2.7’de Şekil 2.6’da verilen bazı konjuge polimerlerin tipik absorpsiyon spektrumları verilmiştir.



Şekil 2. 6 Poli(1,4-fenilen vinilen) ve üç PPV türünün kimyasal yapıları



Şekil 2. 7 Bazı konjuge polimerler ve absorpsiyon spektrumları

Bölüm 2.1'de anlatılan koşullar konjuge polimerler üzerine uygulanabilir değildir. Konjuge polimerleri açıklamak amacıyla orjinalinde anorganik yarı iletkenler ve dielektrikler için türetilen uyarım modelinden yararlanır. Bu modele göre bir konjuge polimer tarafından absorplanan bir foton elektronun temel halden bir üst uyarılmış hale geçmesine neden olur. Elektron ve boşluk birbirine bağlanır ve artık birbirinden ayrı hareket edemez hale gelirler bu şekilde oluşan hidrojen benzeri sisteme elektron/boşluk çifti denir. Bu boşluklar bir üst enerji seviyesi ile alt enerji seviyesi arasında bulunur ve elektronun bir alttaki enerji seviyesini düşmesini önlerler. Ayrıca uyarımların difüzlenebilir ve belirli şartlar altında serbest yük taşıyıcılarını ayrıştırıcı özellikte olduğu değerlendirilmiştir (Schnabel [25]).

## 2.2 Işımasız Deaktivasyon

Bir molekülün elektronik uyarımı genellikle molekülün temel hal denge geometrisinden farklı bir hal geometrisi almasına neden olur. Eğer uyarılma enerjisi yeteri kadar yüksekse en yüksek enerji seviyesinin moleküler titreşimleri de uyarılmış hale geçer. Bu şekilde sıcak moleküllerin reaksiyonları oluşur.

Çok atomlu bir molekül bir reaksiyona girmek üzereyken potansiyel enerji bariyerlerini geçmeden önce ilk olarak molekülün titreşim enerjisi normal titreşimler ve moleküler arası çarpışmalara paylaştırılmak üzere dağıtılır. Bu durum titreşim enerjilerinin çevreyle alış veriş edilebildiği ve termal dengenin  $10^{-11}$  gibi kısa zaman dilimlerinde kurulabildiği yoğun faz durumları için geçerlidir.

### 2.2.1 İç Dönüşüm

Şekil 2.8 iç dönüşüm kavramı  $v$  ve  $v'$  olarak gösterilen aynı enerjideki iki titreşim seviyeleri arasındaki  $S_n^v \rightarrow S_m^{v'}$  ve  $T_n^v \rightarrow T_m^{v'}$  geçişlerini göstermek için kullanılırken,  $n$  ve  $m$  ise ilgili denge geometrisinde birçok farklı değer alabilecek çarpanları göstermektedir. Genellikle iç dönüşümün tasarlanması titreşimsel gevşemeleri daha ayrıntılı olarak ifade etmek için kullanılır. Bu geçişler ışımasız geçişlerdir ve  $S_n \rightarrow S_l$  ve  $T_n \rightarrow T_l$  arasında gerçekleşmektedir ve sırasıyla bir üst triplet veya singlet seviyeden en düşük singlet veya triplet seviyeye olan geçişleri ifade etmektedirler. Ayrıca

$S_1 \rightarrow S_0$  arasındaki geçiş ise ilk uyarılmış singlet halden titreşimsel olarak dengede olan temel hale geçişi göstermektedir.

$$\begin{aligned}
 \Phi_F &= k_F / (k_F + k_{ST} + k_{IC}) = k_F \tau_S \\
 \eta_{IC} &= k_{IC} / (k_F + k_{ST} + k_{IC}) = k_{IC} \tau_S \\
 \eta_{ST} &= k_{ST} / (k_F + k_{ST} + k_{IC}) = k_{ST} \tau_S \\
 \Phi_P &= \eta_{ST} k_P / (k_P + k_{TS}) = \eta_{ST} k_P \tau_T \\
 \eta_{TS} &= \eta_{ST} k_{TS} / (k_P + k_{TS}) = \eta_{ST} k_{TS} \tau_T
 \end{aligned}$$

Şekil 2. 8 Tek moleküllü fotofiziksel süreç boyunca oran sabiti, kuantum verimi ve ömür arasındaki ilişki

$S_n \rightarrow S_1$  ve  $T_n \rightarrow T_1$  geçişleri çok hızlı olduğundan uyarılmış üst hallerin ömrü çok kısa ve emisyon kuantum verimi çok düşüktür. Çoğu durumda dedektörün hassaslığına bağlı olarak en düşük halde lüminesans gözlenir ve Kasha kuralına bağlı gerçekleşen bir durumdur. Azulenin  $S_2$  halinden floresans uzun zamandır bilinmesine rağmen benzenoid bileşikleri için yüksek ve en düşük uyarılmış hallerden floresans ilk defa 1969 yılında Geldorf tarafından gözlemlenmiştir.

Ayrıca ışımasız  $S_1 \rightarrow S_0$  geçişleri  $S_n \rightarrow S_1$  geçişlerinden daha uzun sürmektedir. Çoğu aromatik bileşikte floresan ve  $S_1 \rightarrow S_0$  iç dönüşümleri ilk uyarılmış singlet halin kısmen etkinliğinin ortadan kalkmasına neden olur. Bu yüzden kademeli olarak gerçekleşen yüksek uyarılmış hallerin iç dönüşümleri  $S_0$  yerine  $S_1$  düzeyine kadar sonlanır. Sonuç olarak iki ışımasız geçiş  $S_n \rightarrow S_1$  ve  $S_1 \rightarrow S_0$  birbirinden farklı iki oran sabitine sahiptir ve bunlar sırasıyla  $10^6$  ve  $10^7$ 'dir. Aromatik hidrokabronlar üzerinden yapılan deneyler sonucunda  $S_1$  ve  $S_0$  arasındaki farkın 60 kcal/mol'den fazla olması durumunda ışımasız  $S_1 \rightarrow S_0$  geçişinin ihmal edilebileceği sonucuna varılmıştır ve bu ilişkiden  $k_{IC} = 10^{13} e^{-\alpha \Delta E}$  bağıntısı elde edilmiştir. Bu denklem k oran sabitinin  $\Delta E(S_1 - S_0)$  enerji boşluğunu olan bağımlılığını ifade eder ve enerji boşluğu yasası olarak adlandırılır.  $\alpha$  ise orantılılık sabitidir. Bu kuralın bazı istisnai durumları azulen molekülünde gözlemlenmiştir ve sebebi ise  $S_2 \rightarrow S_1$  arası iç dönüşümlerin oran sabitinin  $7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  gibi çok küçük bir değere sahip olmasıdır. Bunun sebebi bir miktar enerji boşluğunun büyük ( $\Delta E(S_2 - S_1) = 40$

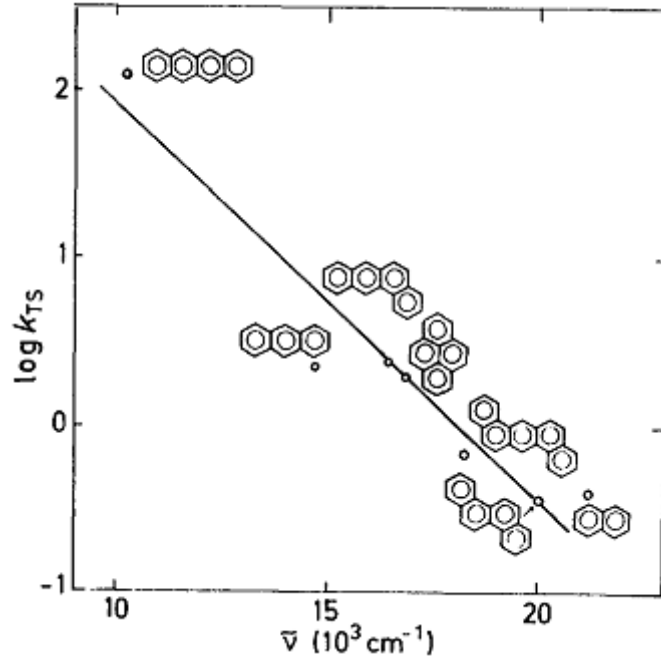
kcal/mol) olmasından ileri gelir. İlk uyarılmış singlet halden temel hale gerçekleşen ışımasız geçişler ise oldukça hızlı ve  $k_{IC}=10^{12}$  gibi bir değere sahiptir. Ancak enerji boşluğu  $\Delta E(S_1 - S_0)$  ise  $\Delta E(S_2 - S_1)$  ile yaklaşık olarak aynı değere sahiptir. Bilgisayarlarla elde edilen sonuçlar yardımıyla, bariyersiz Franck-Condon bölgesinden ulaşılabilen  $S_1-S_0$  konik kesişimin varlığı ispatlanmıştır. Diğer bir  $S_2-S_0$  floresanı veren bileşikler ise trikarbonil gruplarıdır.

### 2.2.2 Sistemler Arası Geçişler

Singlet halden triplet hale ve triplet halden singlet hale geçişler elektronların spinlerinin değişmesi ile mümkün bir durumdur. En düşük uyarılmış singlet ve triplet hallerin etkisizleştirilmesi önemli bir durumdur ve sistemler arası  $S_1 \rightarrow T_1$  ve  $T_1 \rightarrow S_0$  geçişleri ile olur bu geçişlerin oran sabitleri sırasıyla  $k_{ST}$  ve  $k_{TS}$ 'dir.  $S_1 \rightarrow T_1$  geçişi  $S_1$ 'in doğrudan spin-yörünge eşleşmesi sonucu üst  $T_1$ 'e geçmesiyle veya  $T_n \rightarrow T_1$  iç dönüşümünü takip eden  $T_n$ 'in üst hallerinden birine spin-yörünge eşleşmesiyle gerçekleşir. Oran belirleyici basamak spin yönünün değiştiği basamaktır ve oran sabiti  $k_{ST}$  değeri  $10^7-10^{11}$  arasında değişir ve bu değer geçişlerin gerçekleştiği seviyelerin enerji boşluklarının yanı sıra spin-yörünge eşleşmesinin büyüklüğüne de bağlıdır.

El Sayed kuralları olarak bilinen sistemler arası geçiş kurallarına göre  $^1(n, \pi^*) \leftrightarrow ^3(\pi, \pi^*)$  ve  $^3(n, \pi^*) \leftrightarrow ^1(\pi, \pi^*)$  geçişleri izinli iken,  $^1(n, \pi^*) \leftrightarrow ^3(n, \pi^*)$  ve  $^1(\pi, \pi^*) \leftrightarrow ^3(\pi, \pi^*)$  geçişleri yasaklıdır.

Bu seçimlilik kuralları Fermi golden kuralı yardımıyla spin-yörünge eşleşmesine ilişkilendirilebilir. Naftalen için  $k_{ST}= 10^6 \text{ s}^{-1}$  ve 1-bromonaftalen için  $k_{ST}= 10^9 \text{ s}^{-1}$  değerleri arasındaki fark ağır atom etkisi aracılığıyla açıklanabilir ve ayrıca spin-yörünge eşleşmesinin etkisinin bir göstergesidir. Oran sabitleri  $k_{ST}$  ve  $k_{TS}$  birbirinden yaklaşık  $10^9$  gibi bir değer kadar farklılık gösterebilir bu nedenle naftalen için  $k_{TS}$  değerinin  $0,41 \text{ s}^{-1}$  olması enerji boşluğu ile alakalıdır. Şekil 2.9'a bakıldığında aromatik hidrokarbonların  $T_1$  ve  $S_0$  halleri arasındaki enerji boşluğuna  $\Delta E(T_1-S_0)$  bağımlılık gösterdiği görülmektedir.

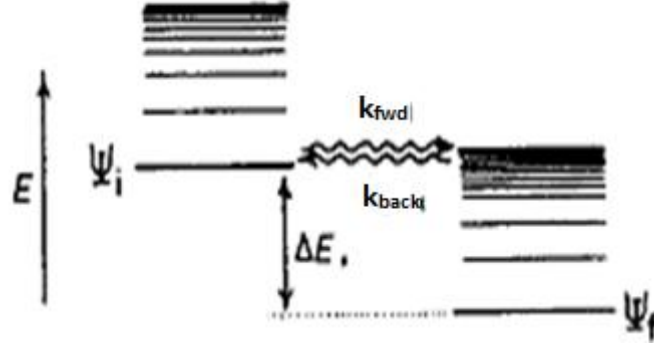


Şekil 2. 9 Aromatik hidrokarbonlarda gerçekleşen sistemler arası geçişin oran sabitinin logaritmasının enerji boşluğu ile olan ilişkisi

Sistemler arası geçiş oranı oksijen gibi paramanyetik moleküllerin varlığında veya halojenlerin veya organometalik maddelerin varlığıyla artırılabilir. Bunlar konsantrasyona bağlılık etkileridir.

### 2.2.3 Işımasız Geçişlerin Teorisi

Radyasyonsuz ışımaların gerçekleşme ihtimali, geçişin gerçekleşeceği haller arasındaki potansiyel enerji yüzeyleri birbirine yaklaştığında veya temas ettiğinde olması oldukça yüksek bir durumdur. Born-Oppenheimer yaklaşımı çerçevesinde bir yüzeyden diğerine geçişler imkansızdır. Bu yüzden bu tür geçişleri açıklamak için Born-Oppenheimer yaklaşımının ötesine geçip çekirdek hareketi açıklamaları yapılabilir. Şekil 2.10'da son halin enerji yoğunluklarının artışı, enerji boşluklarının artışı ile birlikte verilmiştir.



Şekil 2. 10 Çok atomlu moleküllerde ışımasız dönüşümler

Şekil 2.10'a göre son haldeki enerji yoğunluğu artan enerji boşluğu ile birlikte yükselmektedir. Çekirdeğin titreşim enerjisine dönüşmek zorunda olan elektronik uyarım enerjisi de aynı anda artmaktadır.  $\Psi_i$  ve  $\Psi_f$  sırasıyla ilk ve son dalga fonksiyonunu temsil etmektedirler. Titreşimsel kuantum sayılarındaki farkın büyümesi dalga fonksiyonlarının örtüşmesinde küçülmeye neden olur. Sonuç olarak, enerji boşluklarındaki istenmeyen Franck-Condon etkilerinden dolayı ışımasız geçişlerde k oran sabitinin ve enerji boşluğunun artışı beklenir. Teorik kaynaklar Franck-Condon etkisinin enerji boşluğuna üstel olarak bağımlı olduğunu öngörür.

Ayrıca bir üst seviyeden alta geçiş esnasındaki oran sabiti, alt seviyeden üst seviye için geçerli olan oran sabitinden daha büyüktür. Bunu sebebi ise alt seviyelerdeki enerji yoğunluklarının üst seviyelerden daha fazla olmasıdır. Ayrıca birbirine yakın duran hallerin yaklaşık olarak aynı enerjideki seviyelerinin arasındaki oran belirleyici geçişlerin ardından titreşimsel enerji çok hızlı bir şekilde yok olur. Bu durum aşağı hallere gerçekleşen ışımasız geçişleri geri dönüşümsüz kılar.

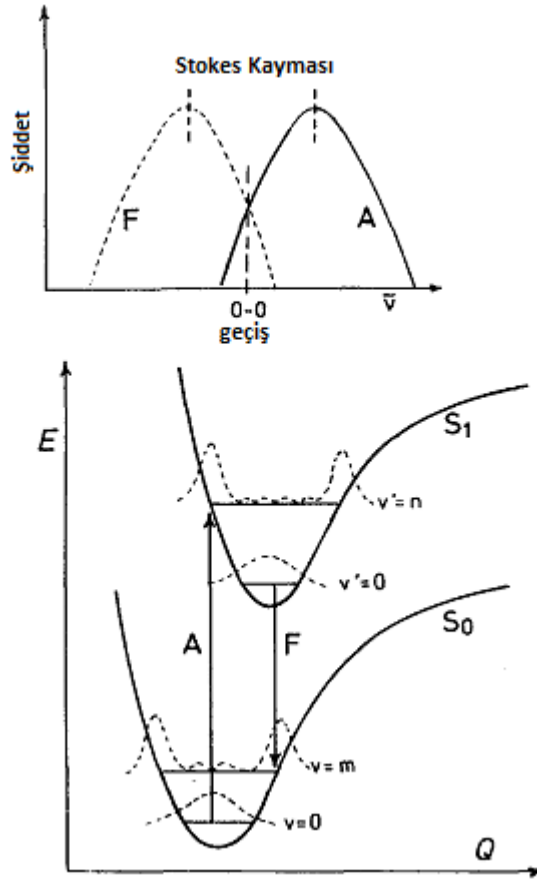
### 2.3 Emisyon

Elektronik olarak uyarılmış bir halden bir fotonun emisyonu durumu lüminesans olarak adlandırılır. Floresans ve fosforesans olayları birbirinden spin-izinli veya spin yasaklı geçişler olarak ya da başka bir deyişle aynı çokluktaki veya farklı çokluktaki haller arasındaki geçişler olarak adlandırılabilir. Singlet temel haldeki moleküller için floresans ışımaları uyarılmış singlet hallerin etkinliğini yok etmek için bir yol iken, fosforesans durumu ise triplet hallerin etkisizleşmesinde gözlemlenmektedir.

### 2.3.1 Organik Moleküllerin Floresansı

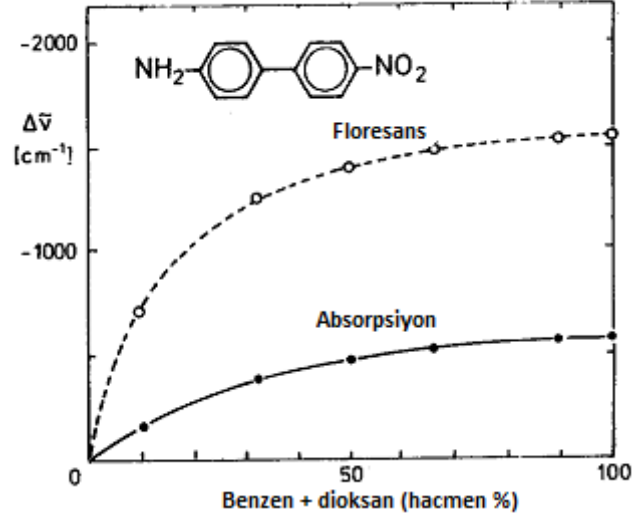
Bir molekülün foton enerjisini absorplaması sonucu elde ettiği enerjinin bir kısmı yoğunlaşmış fazların ışımasız etkisizleşmesi ve termal dengeye gelmesi ile çok hızlı bir şekilde yok olur. Genellikle en düşük uyarılmış singlet hal  $S_1$  ve en düşük triplet uyarılmış hal  $T_1$  için olan ışımasız etkisizleşme oranı emisyonla kaybedilen enerji oranı ile kıyaslanabilir durumdadır. Kural olarak ışıma yoluyla yayılan enerji, ışımasız olarak yok olan enerji ve absorplanmış ışının enerjisinden daha azdır. Bu da bir diğer deyişle yayılan enerjinin dalgaboyunun absorplanmış olan enerjiden daha büyük olması demek olur. Termal dengenin bir sonucu olarak floresans ve fosforesans spektrumundaki şiddet dağılımı uyarılan dalga boyundan bağımsız olur.

Absorpsiyon ve emisyon bantlarının şekilleri Franck-Condon etkilerindeki yolun aynısı ile belirlenir. Emisyon maksimumunun absorpsiyon maksimumuna göre kayması durumuna Stokes kayması denir ve temel hal ve uyarılmış haller arasındaki denge geometrisi farklarının artması ile orantılı olarak artar. Bu durum Şekil 2.11'de iki atomlu bir molekül için gösterilmiştir.



Şekil 2. 11 Stokes kayması

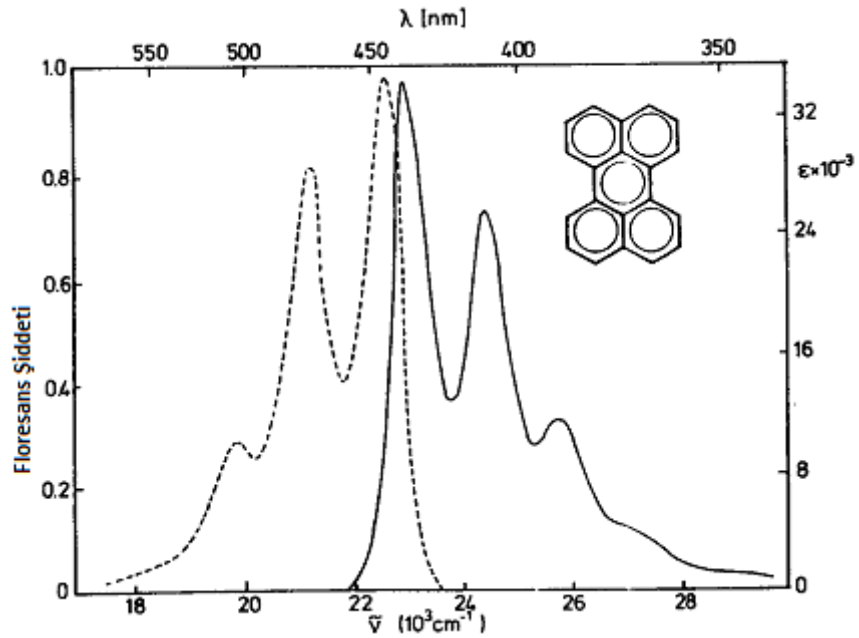
Üstteki şekil Stokes kaymasını gösterirken alttaki şekil ise uyarılmış ve temel haldeki denge geometrilerinin aralarındaki farkı göstermektedir. Maksimum şiddet absorpsiyonu  $\nu = 0 \rightarrow \nu' = n$  yatay geçişi arasında gerçekleşirken, emisyon olayı en yüksek ihtimalli  $\nu' = 0 \rightarrow \nu = m$  geçişi yani titreşimsel rahatlamadan sonra gerçekleşecektir. Genellikle absorpsiyonun ve emisyonun 0-0 geçişleri çakışmaz ve bir 0-0 boşluğu oluşur ve bu durum anormal Stokes kayması olarak adlandırılır. Bu durumun nedeni uyarılmış ve temel hallerdeki farklı moleküller arası etkileşimlerin meydana gelişi. Uyarılmış moleküllerin enerjisi ömürleri zamanla düştüğü için floresans spektrumu daha uzun dalga boylarına kayar. Şekil 2.12'de p-amino-p'-nitrofenilin çözücü fonksiyonlitesine bağlı olarak absorpsiyonundaki ve emisyonundaki 0-0 geçişlerinin farklılığı bir örnek olarak verilmiştir.



Şekil 2. 12 Anormal Stokes kayması

Düşük sıcaklıklardaki katı çözeltilerin çözücü molekülleri öyle bir duruma gelirler ki yeniden düzenlenme olayı gözlemlenmez ve anormal Stokes kayması durumu ortadan kaybolur.

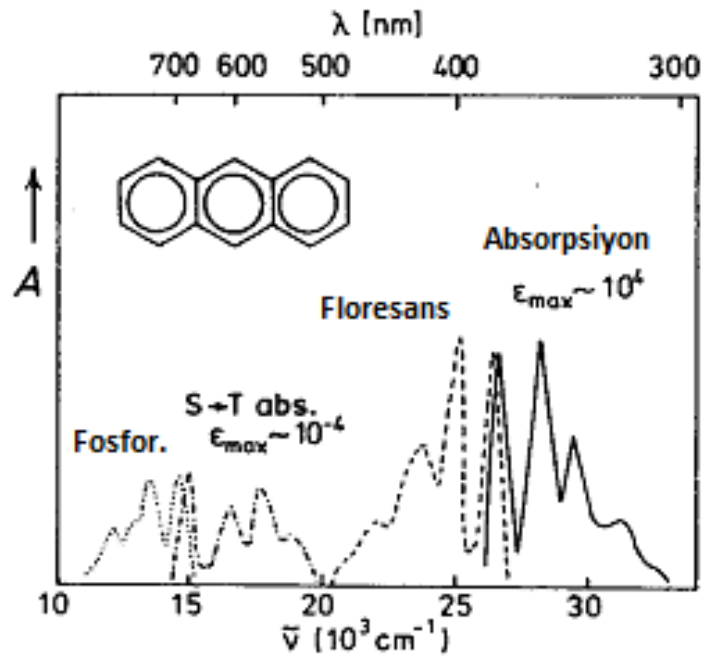
Genellikle floresans spektrumu absorpsiyon spektrumunun ayna görüntüsüdür. Şekil 2.13'de bu durum ile ilgili bir örnek perilen molekülü için verilmiştir.



Şekil 2. 13 Benzen çözeltisi içerisindeki perilenin absorpsiyon ve emisyon spektrumu

Bu spektrumsal simetrisinin nedeni, absorpsiyon bandının yapısının güzel olmasını sağlayan uyarılmış halin titreşimsel frekanslarından ileri gelmektedir. Ayrıca floresans bandının üstünde ortaya çıkan temel hal titreşimsel frekansları genellikle uyarılmış halin titreşimsel frekansları ile oldukça birbirine benzerlerdir. Şekil 2.11’de absorpsiyon ve emisyonu Franck-Condon etkileri ve şiddet dağılımı verilmiş ve kıyaslanmıştır. Bu durum özellikle temel hal ve uyarılmış haller arasındaki denge geometrisinin farkının fazla olmadığı örneğin delocalize  $\pi$  sistemlerindeki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri için geçerlidir. Merkez çifte bağın uyarılmış halde normal hale göre daha az kıvrık olduğu bifenilde absorpsiyon ve floresans spektrumları kayda değer ölçüde birbirinden farklılık gösterirken, titreşimsel yapı yalnızca emisyonunda gözlenir.

Floresan ve absorpsiyon spektrumları arasındaki ayna görüntüsü ilişkisine bir diğer örnek Şekil 2.14’de antrasen molekülü verilmiştir.



Şekil 2. 14 Antrasenin emisyon ve absorpsiyon spektrumu

$^1L_a$  ve  $^1L_b$  bantları absorpsiyon spektrumunda çakışır ve  $^1L_b$  bandının başlangıç bölgesi MCD spektrumundaki süstitüent etkisi aracılığıyla tespit edilmiştir.

Floresans kuantum verimi ve maddenin molekül yapısı arasındaki ilişkinin büyük bir kısmı birbiri ile yarışmakta olan fotofiziksel ve fotokimyasal süreç sayesinde belirlenir. Sonuç olarak kuantum verimi 0,01 ile 1 arasında değişmekte olan çoğu katı aromatik

bileşiğin floresansı rahatlıkla gözlemlenmektedir. Bu durum ışımsız geçişler için Franck-Condon etkisinin küçük olması ile açıklanmaktadır ve sebebi ise uyarım durumundaki denge geometrisinde meydana gelen değişikliklerin çok küçük olmasıdır. Sonuç olarak iç dönüşüm olayı oldukça düşük hızlarda gerçekleşmektedir.

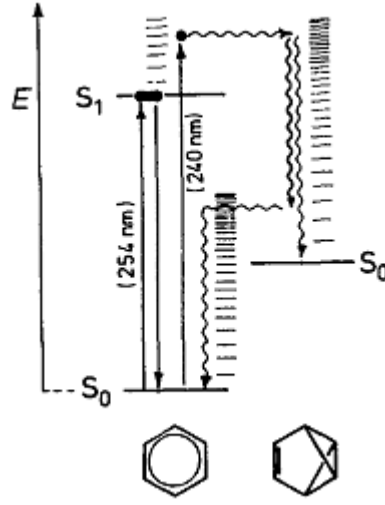
Floresans kuantum verimini etkileyen bir diğer etken en düşük uyarılmış halin doğasıdır yani diğer bir deyişle  $S_0$  ve  $S_1$  halleri arasında gerçekleşen geçişin momentinin büyüklüğüdür. Eğer  $S_0 \rightarrow S_1$  arasındaki geçiş benzen molekülündeki gibi simetrik olarak yasaklı ise  $k_F$ ,  $\sum_i k_i$ 'ye göre küçük olur bu da floresans kuantum veriminin küçük

olmasına yol açar. Eğer anilin molekülündeki gibi  $S_0 \rightarrow S_1$  geçişleri arasındaki şiddet sübstitüsyon dolayısı ile büyük olursa buna bağlı olarak floresans verimi de artar.

En düşük uyarılmış singlet hali ( $n, \pi^*$ ) hali olan çoğu bileşik zayıf floresans verir. Durumun sebebi ise spin-yörünge eşleşmesi yani enerji olarak daha düşük triplet hale sistemler arası geçiştir. Bromonaftalen gibi moleküllerde veya metil iyodür gibi çözücülerde ağır atomların bulunması sistemler arası ( $\pi, \pi^*$ ) geçişlerinin floresans ışımalarına baskın olmasına yol açar. Düşük sıcaklıklarda fotokimyasal etkisizleşme ve çarpışmalar ve yayılmaların dahil olduğu enerji-aktarım aşamaları önemsiz hale gelirken bükülmeye bağlı olan düşük frekanslı titreşimler ışımsız etkisizleşmede daha önemli hale gelir ve baskın rol oynar. Bundan dolayı floresans kuantum verimi artar. Örneğin oda sıcaklığındaki trans-stilben için  $\Phi_F = 0,05$  iken 77 K'de bu değer  $\Phi_F = 0,75$ 'dir. Eğer bu molekül trans bir yapıda değil de moleküler olarak daha esnek olmayan bir yapıda olsaydı floresans kuantum verimi sıcaklıktan bağımsız olarak 1'e eşit olurdu.

Eğer yüksek singlet halden ötürü gerçekleşen fotokimyasal reaksiyonlar veya sistemler arası geçiş iç dönüşüm ile yarışır halde ise bu durumda doymamış bileşikler için floresans kuantum verimi uyarılan dalga boyundan bağımsızdır. Düşük basınçtaki benzenin gaz hali  $S_1$  düzeyinde 254 nm'de uyarıldığında floresans kuantum verimi  $\Phi_F = 0,4$  olur. Eğer bu halin üst düzey titreşim seviyeleri uyarılırsa floresans kuantum verimi düşmeye başlar ve artık  $\lambda < 240$  nm olduğu yerde madde floresans vermez. Benzenin  $S_1$  halinin üst titreşim seviyelerinden, benzivalen izomerinin temel halinin en üst uyarılmış

titreşim seviyelerine ışısız geçişler yapabildiği varsayılmaktadır ve bu durum Şekil 2.15’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 15 Benzenin benzivalenin üst titreşim seviyelerine olan ışısız geçişi

Benzivalen titreşimsel gevşeme yoluyla veya sıcak zemin hal reaksiyonuna maruz kalarak temel hale geçebilir. Hesaplamalara göre  $S_1$  ve  $S_0$ ’ın koni şeklinde kesişimi izomerizasyona küçük bir engel ile dikey geometriden ayrılmış ve molekül yeterli düzeyde titreşimsel enerji elde ettiği anda çok hızlı bir şekilde  $S_0$  düzeyine inmesi öngörölmüştür. Bu yüzden kanal 3 etkisi, ışısız bozunmalara özel bir mekanizma sunmaz. Yeterince seyreltik çözeltilerin floresans şiddetini ölçerek, uyarılan dalga boylarının bir fonksiyonu olan floresans uyarım spektrumu elde edilir. Bu şekilde alınan ölçümler absorpsiyon spektrumunu incelemek açısından oldukça duyarlı bir metottur.  $I_A$  ve  $I_F$  sırasıyla floresans absorpsiyonunun ve emisyonunun şiddetlerini ifade etmektedirler.

$$I_F = \Phi_F I_A = \Phi_F I_0 (1 - e^{-2.303 \epsilon c d}) \quad (2.7)$$

$I_0$ ; uyarın ışığın şiddeti,  $\epsilon$ ; absorpsiyon katsayısı,  $c$ ; örneğin konsantrasyonu ve  $d$ ; optik yolun uzunluğudur. Eğer absorpsans  $A = \epsilon c d$  değeri 0,2-0,3 aralığından küçükse üstel bir fonksiyonun açılımı olan  $e^{-x} = 1 - x + \dots$  serisinde  $x$  değerin üstleri ihmal edilir ve sonuç olarak  $I_F = \Phi_F I_0 2,303 \epsilon c d$  denklemi elde edilir. Sonuç olarak verilen  $\Phi_F$  ve  $I_0$  değerleri aracılığıyla floresans şiddeti absorpsiyon şiddeti  $\epsilon$ ’nin birimine bağlı olarak dalga boyu veya dalga sayısı cinsinden elde edilir.

### 2.3.2 Fosforesans

İç dönüşüm ve titreşimsel gevşeme olayları çok hızlı olduğundan dolayı, sıcaklık olarak dengede olan en düşük triplet hal  $T_1$ 'den zemin hal  $S_0$ 'a gerçekleşen geçişlerin fosforesansı,  $S_0 \rightarrow T_1$  absorpsiyon spektrumunun ayna görüntüsüdür. Bu ayna görüntüsü simetrisi Şekil 2.14'de gösterilen antrasen için fosforesans ve singlet-triplet absorpsiyonu spektrumunun bir kanıtıdır. Genellikle  $T_1$  hali enerji olarak  $S_1$  halinden düşük bir konumda ve Şekil 2.14'deki gibi fosforesansı, floresansından daha uzun dalga boyundadır.

$T_1 \rightarrow S_0$  yasaklı geçişinin geçiş momenti çok küçük olduğundan dolayı triplet halin doğal ömrü ' $\tau_0^P$ 'uzundur. Bu yüzden ışımsız geçişler  $T_1$  halini etkisiz hale getirmek için fosforesans ile yarışabilirler. Özellikle çarpışma nedenli çift moleküllü süreçler ve sıvı ve gazların fosforesansını gözlemek oldukça zordur. Ancak çok kısa  $T_1$  ömürlü biasetil bu duruma istisnadır. Fosforesans spektrumları genellikle cam küvetler içinde çözücü karışımları veya çözücü kullanılarak ölçülür. Bu çözücü karışımı sistemlere bir örnek olarak EPA, eter-pentan-alkol karışımı gösterilebilir.

Triplet halin doğal ömrü  $\tau_0^P = 1/k_p$  eşitlik (2.8)'e göre gözlenen ömür ve floresans veya fosforesansın kuantum verimleri aracılığıyla hesaplanabilir.

$$\Phi_P = \eta_{ST} \frac{\tau_P}{\tau_0^P} \text{ veya } \tau_0^P = \frac{\eta_{ST}}{\Phi_P} \tau_P \quad (2.8)$$

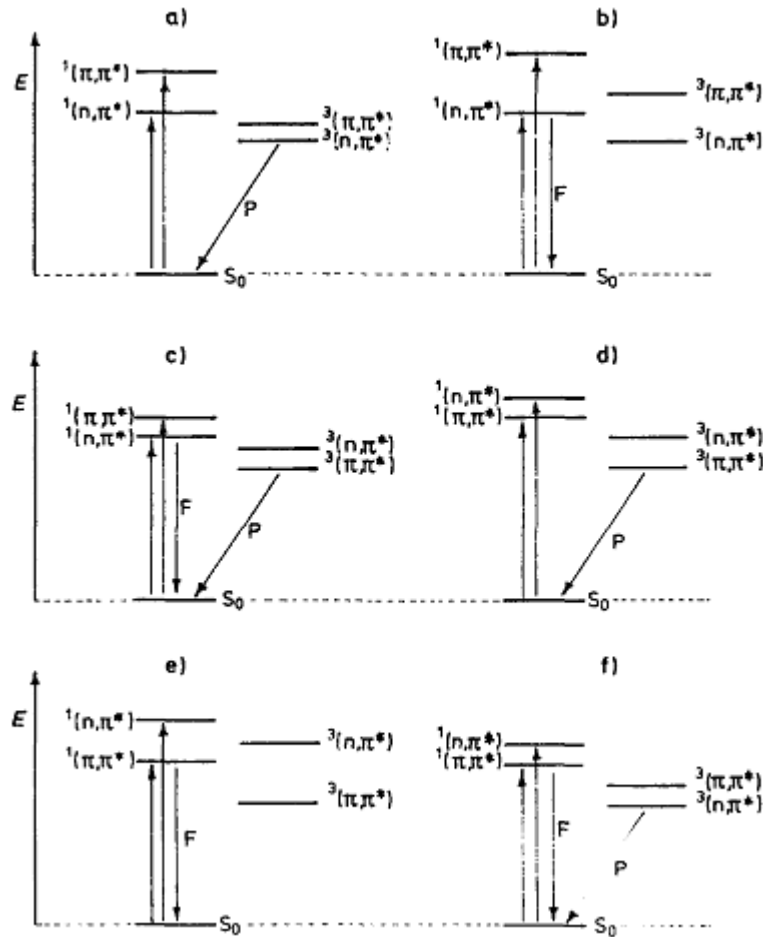
Eğer iç dönüşüm, fotokimyasal reaksiyonlar ve tüm enerji-değişim süreci ihmal edilebilir ise,  $\eta_{ST} = 1 - \Phi_F$  olur ve aşağıdaki eşitlik (2.9) elde edilir.

$$\tau_0^P = \tau_P \frac{1 - \Phi_F}{\Phi_P} \quad (2.9)$$

Doğal ömür  $\tau_0^P$ ,  $10^{-6}$  ve birkaç saniye arasında değişir.

Oran sabiti  $k_{ST}$  sistemler arası geçişi triplet ve singlet halleri arasındaki enerji boşluğu  $\Delta E_{ST}$  ve spin-yörünge eşleşmesine bağlıdır. Spin-yörünge eşleşmesindeki büyüklük farkı, aromatik hidrokarbonların triplet oluşumunun kuantum verimi  $\Phi_{ST}$ 'nin küçük olmasında çok büyük rol oynar. Ancak yine de aromatik hidrokarbonların floresans

kuantum verimi değeri karbonil bileşikleri ile uyum içerisindedir. Enerji boşluğunun sistemler arası geçiş oranına bağlılığını ele alırken bilinmesi gerek önemli bir bilgi  $S_1$  haline en yakın triplet halin en yüksek  $T_n$  hallerinden biri olabileceğidir. Bu durum antrasen molekülündeki örneğe çok benzemekle birlikte  $T_1$  veya  $T_n$ 'in yalnız elektron çiftleri,  $S_1$ 'e benzer bir konumda bulunabilirler. Şekil 2.16'da ayrıntılı bilgi verilmiştir.

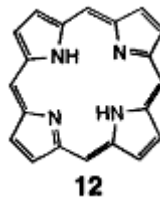


Şekil 2. 16 Organik moleküllerde en düşük singlet ve triplet hallerin eğilimleri için çeşitli olasılıklar.

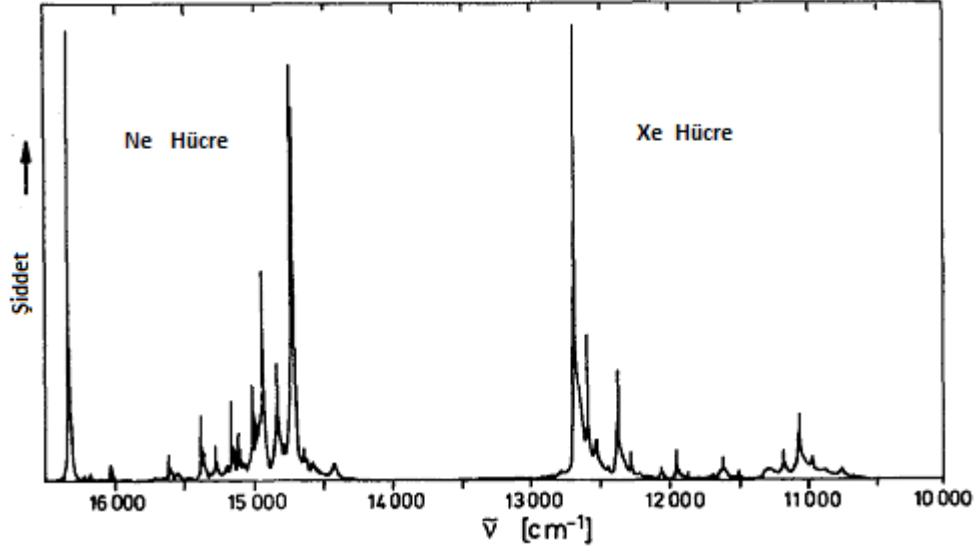
Şekil 2.16'da hallerin enerji düzeyi sırasına göre sırayla  $(\pi, \pi^*)$ ,  $(n, \pi^*)$  gerçekleşebilecek geçişlerin olasılıkları verilmiştir ve şematik olarak gösterilmiştir. Gösterilen bütün geçişlerin olasılıkları aynı değildir. Örneğin  $(n, \pi^*)$  halinin singlet-triplet yarılmasının olma olasılığı  $(\pi, \pi^*)$  hallerinde olmasından daha azdır ve Şekil 2.16'nın f seçeneğinde gösterilmiştir.

Benzofenonun uyarılmış haline göre olan yerleşme Şekil 2.16 a şıkında gösterilmiştir. Sistemler arası geçiş  $^1(n,\pi^*)$  halinden  $^3(\pi,\pi^*)$  haline olarak gerçekleşir. Bu tür geçişler spin-yörünge eşleşmesi yardımı aracılığıyla gerçekleşir ve ilgili geçiş için  $\Phi_{ST} \approx 1$ 'e eşittir ve floresans gözlenmez. Eğer  $S_1$  ve  $T_1$ ,  $(n,\pi^*)$  halleri Şekil 2.16 b şıkına göre konumlanırlarsa,  $\Phi_{ST}$  değeri çok küçük olacağından dolayı molekülün  $(n,\pi^*)$  geçişi olsa dahi fosforesans gözlenemez.  $(n,\pi^*)$  ve  $(\pi,\pi^*)$  hallerinin eğilimleri çözücü etkisi ile veya yönü değiştirilebilen çeşitli fotokimyasal ve fotofiziksel süreçlerin oran sabitleri aracılığıyla değiştirilebilir. Kinolin gibi moleküllerde eşleşmemiş elektron çiftleri su içeren çözeltiler aracılığıyla kararlı hale getirilebilir ve  $(n,\pi^*)$  halleri bir bakıma Şekil 2.16 a şıkı ve Şekil 2.16 e şıkındaki gibi  $(\pi,\pi^*)$  hallerinden daha yüksek enerjili duruma gelirler. Fosforesans ilk durumda öncelikli gelirken floresans sonra fosforesansı takip eder.

Ağır atomların veya paramanyetik moleküllerin etkilerinin bir sonucu olarak  $S_0 \rightarrow T_n$  absorpsiyonu ve  $T_1 \rightarrow S_0$  fosforesansı artarken sistemler arası geçişin oran sabitleri  $k_{ST}$  ve  $k_{TS}$ 'de artmış olur. Eşitlik (2.8)'e göre  $\eta_p$ 'nin artış veya azalışı triplet halin etkinliğini yitirmesi veya fosforesans gibi iki sürece bağlıyken,  $\eta_{ISC}$ 'deki artışın gerçekleşmesi daha olasıdır. Sonuç olarak ağır atom etkisinin floresans kuantum verimini artırdığı gözlenir. Örneğin Şekil 2.17'deki serbest baz porfin molekülü neon hücre içerisinde yalnızca floresans özellik gösterirken zenon hücrede fosforesans göstermektedir (Şekil 2.18).

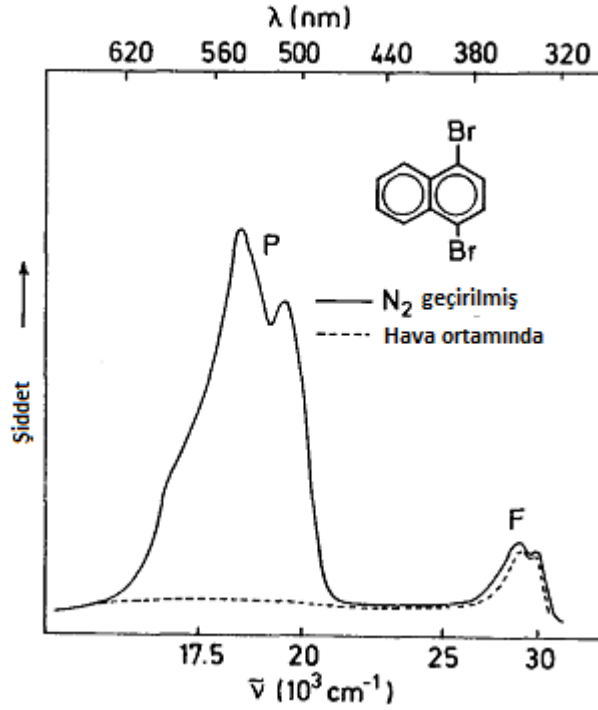


Şekil 2.17 Porfin molekülü



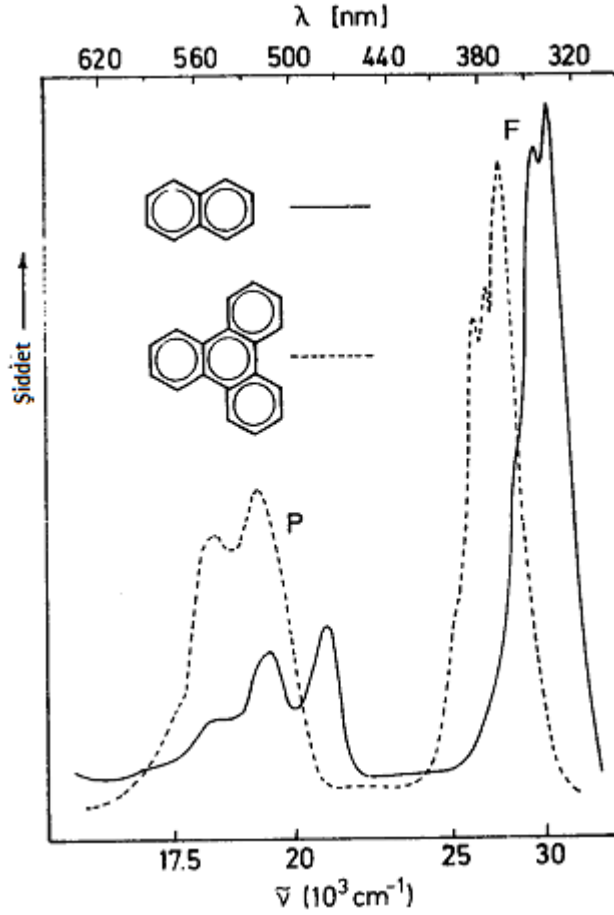
Şekil 2. 18 Porfin molekülünün ışması

Fosforesans oran sabitinin ağır atom etkisi yüzünden en az iki basamak arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Aşağıda verilen örnekte asetonitril çözeltisi içerisinde 1,4-dibromonaftalen'in fosforesans spektrumu çekilmiştir ve bu sayede ağır atom etkisi gözlenebilmiştir.



Şekil 2. 19 1,4-dibromonaftalenin ışma spektrumu

Örnekte iç ağır atom etkisi gözlenmektedir. Şekil 2.20’de naftalen ve trifenilenin spektrumu yer almaktadır ve 1,2-dibromoetan çözücüsünden dolayı dış ağır atom etkisi gösterilmektedir.



Şekil 2. 20 Naftalen ve trifenilenin 1,2-dibromoetan çözeltisindeki spektrumu

$\Phi_p$  uyarılan dalga boyundan bağımsız olduğunda, emisyon spektrumuna bağlı aşırı duyarlılıktan yararlanılarak fosforesans uyarım spektrumu aracılığıyla  $S_0 \rightarrow T$  absorpsiyon spektrumu elde edilir. Yöntemin temel ilkeleri floresans uyarım spektrumu ile aynıdır. Etil iyodür gibi ağır atomlu çözücülerin ve şiddetli ışığın kullanımı  $S_0 \rightarrow T_1$  geçişlerinin ölçümüne izin verir. Bu yöntem ayrıca fosforesans özellikte olmayan bileşiklerin enerji alışverişi ile fosforesansız tripletlerden fosforesans veren alt triplet seviyelerine uyarılmasında kullanılır.

## 2.4 İki Moleküllü Deaktivasyon Süreci

Emisyon ve ışımasız etkisizleşme gibi tek moleküllü süreçler dışında çok önemli iki moleküllü deaktivasyon reaksiyonları vardır ve bu süreçler uyarılma enerjisinin bir molekülden diğerine enerji aktarımına dayanmaktadır. Bu süreçler genellikle sönmleme süreçleri olarak adlandırılırlar. Emisyonun enerji aktarımı ile yok edilmesi ışımanın bastırılması olarak isimlendirilir. Eğer iki moleküllü süreç boyunca deaktivasyon yerine enerji kabul eden molekülün uyarılması meydana geliyorsa süreç duyarlılaştırma olarak adlandırılır.

### 2.4.1 Uyarılmış Hallerin Sönümlenmesi

Floresans sönmlemesi birçok çeşitli mekanizmalar yoluyla gerçekleşen çok yaygın bir olaydır. Uyarılmış haldeki bütün molekülleri içeren reaksiyonlar lüminesans sönmlemesi olarak gözlenebilirler.

Kimyasal boşluklara yol açmayan fotofiziksel sönmleme süreci genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir.



M' hali temel hali veya bir diğer uyarılmış hali gösterir. Q sönmlemeyi gerçekleştiren moleküldür ve M ile aynı molekül veya farklı bir molekül olabilir. Eğer M, Q ile aynı moleküle kendi kendine sönmleme, M ve Q farklı moleküller ise konsantrasyon sönmlemesi ismini alır.

Çoğu moleküller arası etkisizleşme süreci uyarılmış  $M^*$  ve sönmleyici Q arasındaki çarpışmalara dayalıdır. Gerçekleşen reaksiyonlar boyunca Wigner-Witmer spin korunumu kuralına göre toplam spin değişmez.

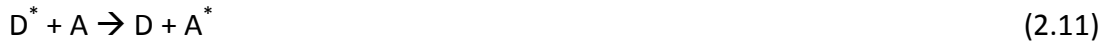
Uzun mesafeli elektron aktarımı ve enerji aktarımı mekanizmaları hariç, çok moleküllü etkisizleşme ( $M^* \dots Q$ ), ( $MQ^*$ ) veya ( $MM^*$ ) komplekslerini içerir. ( $MQ^*$ ) veya ( $MM^*$ )  $(3/2)kT'$  den büyük bir ortalama bağ enerjisine sahiptir ve uyarılmış hal potansiyel enerji yüzeyinde minimuma sahip iyi bilinen bir geometrik yapı ve yeni kimyasal boşluklar sergilerler.

Ancak ( $M^* \dots\dots Q$ ) kompleksleri daha farklı özellik gösterir ve daha geniş alanlara daha gelişigüzel yayılırlar.

Yukardaki üç kompleksin hepsi uyarılma enerjilerini floresans, fosforesans ile veya enerji aktarımına dayalı olan kompleksin  $M + Q^*$ 'ya bozunmasıyla,  $M^+ + Q^-$  veya  $M^- + Q^+$  ile sonuçlanan elektron aktarımı ile veya iç dönüşüm, sistemler arası geçiş olaylarından herhangi birisiyle kaybedebilir. Bu süreçlerden hepsi  $M^*$  uyarılmış halin sönmelenmesine yol açtığı için sönmleme süreçleri olarak adlandırılırlar.

#### 2.4.2 Işımasız Enerji Aktarımı

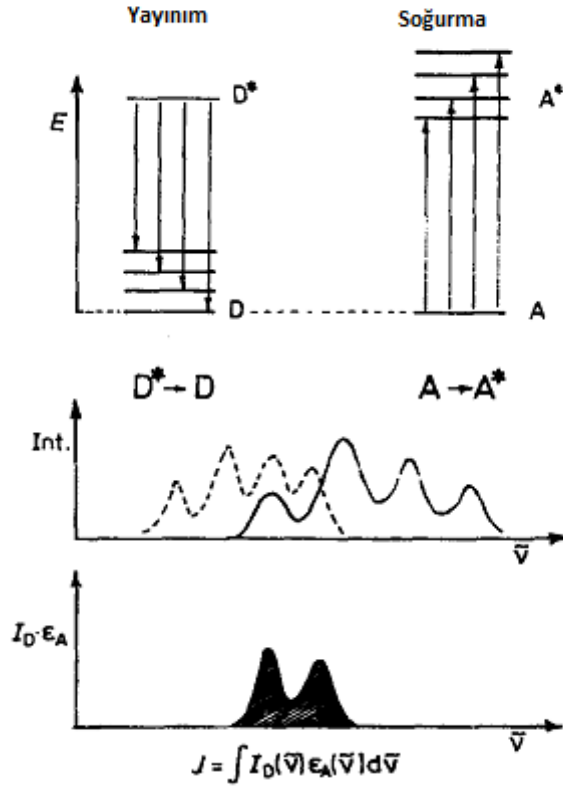
Işımasız enerji aktarımı



aynı enerji seviyesinde ve uygun verici-alıcı etkileşimi ile eşleşmiş olan  $D^* \rightarrow D$  ve  $A \rightarrow A^*$  geçişlerini gerektiren tek basamaklı süreçtir. Eğer uyarılmış halin titreşimsel gevşemesi enerji aktarımından hızlıysa ve enerji akışı Franck-Condon ilkesindeki gibi yatay bir işlemse spektrum ile ilgili örtüşme aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$J = \int_0^{\infty} I_D(\nu) \mathcal{E}_A(\nu) d\nu \quad (2.12)$$

Bağıntıya göre spektrumsal örtüşme alıcının absorpsiyon spektrumu ile vericinin yayılım spektrumundaki yankılanan geçişleri orantılıdır.



Şekil 2. 21 Spektruma ilişkin örtüşme  $J$ 'nin şematik sunumu ve yayınım soğurma spektrumu ile ilişkisi

Spektrumsal dağılımlar  $\bar{I}_D(\bar{\nu})$ , verici emisyonunun  $\bar{\epsilon}_A(\bar{\nu})$  değeri ve alıcı emisyonu sırasıyla bir dalga-numara birimine normalize edilirler ve  $\int_0^{\infty} \bar{I}_D(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 1$  bağıntısı elde edilir. Bu denkleme göre  $J$  değerinin gerçekleşen geçişlerin osilatör gücüne bağlı olmadığı anlaşılır.

Gerçekleşen eşleşme geçişleri aşağıdaki etkileşim integrali ile ifade edilir.

$$\beta = \langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle = \int \Psi_f H \Psi_i d\tau \quad (2.13)$$

$H$  bütün elektronların ve çekirdeğin etkileşimlerini,  $\Psi_f$  ve  $\Psi_i$  sırasıyla başlangıç ve son halin asimetric dalga fonksiyonlarını gösterir.  $\beta$  ise toplam etkileşimdir ve coulomb ve değişim terimi tarafından ifade edilir. Yasaklı olan alıcı ve verici geçişleri için Coulomb terimi geçersiz kalır ve yalnızca değişim terimi geçerli olur. Eğer geçişler izinle ve aradaki mesafe çok uzun değilse dipol-dipol etkileşimleri baskın hale gelir. Daha yüksek

çok kutuplu terimler çok kısa mesafelerde önemlidir ve kısa mesafelerde değişim spin simetrisi dolayısı ile değişim etkileşimleri ortadan kalkmazsa bunlardan çok kutuplu terimlere önemli ölçüde katkılar gelir. Zamana bağlı düzensizlik teorisi ışımsız enerji akışı için geçerlidir ve aşağıdaki bağıntı ile birbirleri ile ilişkilidirler.

$$K_{p^* \rightarrow A} = 2\pi\beta^2\sigma_E/h \quad (2.14)$$

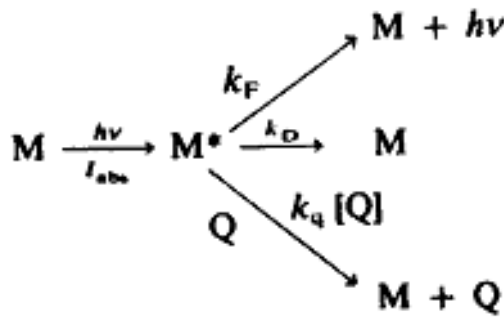
Hallerin yoğunluğu  $\sigma_E$  spektrumlarla ilgili gerçekleşen örtüşmeler 'J' ile bağlantılıdır. Yukarıda  $\beta$  için verilmiş ifadelerden yola çıkarak Forster ve Dexter, Coulomb ve değişim mekanizmasına ilişkin enerji akışının oran sabitiyle ilgili bir bağıntı elde etmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$k_{ET}(\text{Coulomb}) \approx \frac{f_D f_A}{R_{DA}^6 V^2} J \quad \text{ve} \quad k_{ET}(\text{değişim}) \approx e^{-2R_{DA}/L} J \quad (2.15)$$

$f_D$  ve  $f_A$  ve verici alıcı geçişlerinin osilatör güçlerini ifade eder ve L ise elektronik alıcı ve verici hallerinin dahil olduğu ortalama etkin orbitalin yarıçapını, J harfi spektrumlarla ilgili örtüşmeleri gösterir.

### 2.4.3 İki Moleküllü Fotofiziksel Süreçlerin Kinetiği

Fotokimyasal reaksiyonların yokluğunda bir uyarılmış hal molekülü ' $M^*$ ' ışımsız bozunma, yayılım veya sönmüleme ile etkinliğini yitirebilir.



Şekil 2. 22 Yayılım, ışımsız bozunma ve sönmüleme ile etkisizleşme

Buna göre kuantum verimi eşitlik (2.16)'daki gibi olur.

$$\Phi_F^Q = \frac{k_F}{k_F + k_D + k_q [Q]} \quad (2.16)$$

Sönümleyici eksikliğinde ise eşitlik aşağıdaki şekli alır.

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_D} \quad (2.17)$$

Sonuç olarak sönümleyicili floresan kuantum verimi ve sönümleyicisiz floresan kuantum verimlerinin birbirine oranı aşağıdaki gibi yazılır.

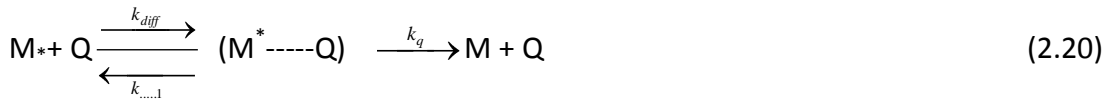
$$\frac{\Phi_F}{\Phi_F^Q} = \frac{k_F + k_D + k_q \bar{P}_-}{k_F + k_D} = 1 + \frac{k_q \bar{P}_-}{k_f + k_D} = 1 + \tau_F k_q \bar{P}_- \quad (2.18)$$

$\tau_F$ ; Sönümleyici yokluğunda uyarılmış halin yarı ömrüdür. Eşitlik (2.18) Stern-Volmer eşitliği olarak bilinir. Eğer  $\frac{\Phi_F}{\Phi_F^Q}$  sönümleyici konsantrasyonu  $\bar{P}_-$ 'ya karşı grafiğe geçirilirse  $k_q \tau_F$ 'nin eğimi elde edilir. Böylece eğer  $\tau$  biliniyorsa sönümleme oran sabiti  $k_q$  bulunabilir.

Günümüzde ömürlerin direk ölçümü kolaylıkla gerçekleştirilebildiğinden dolayı Şekil 2.18'deki Stern-Volmer eşitliğini aşağıdaki şekle dönüştürmekte oldukça kullanışlıdır.

$$\frac{\tau_F}{\tau_F^Q} = 1 + \tau_F k_q \bar{P}_- \quad (2.19)$$

Çoğu sistem için  $k_q$   $10^{10}$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>'dir. Bu değer dağılım kontrollü oran sabiti  $k_{diff}$ 'e yakındır. Buradan yola çıkılarak sönümlemenin çok hızlı olduğu ve oran belirleyici basamağın moleküllerin çarpışma kompleksine dağıldığı basamak olduğu anlaşılır.



$k_q$ , kompleks içerisindeki gerçek sönümleme katsayısıdır. Uygun şartlar altında

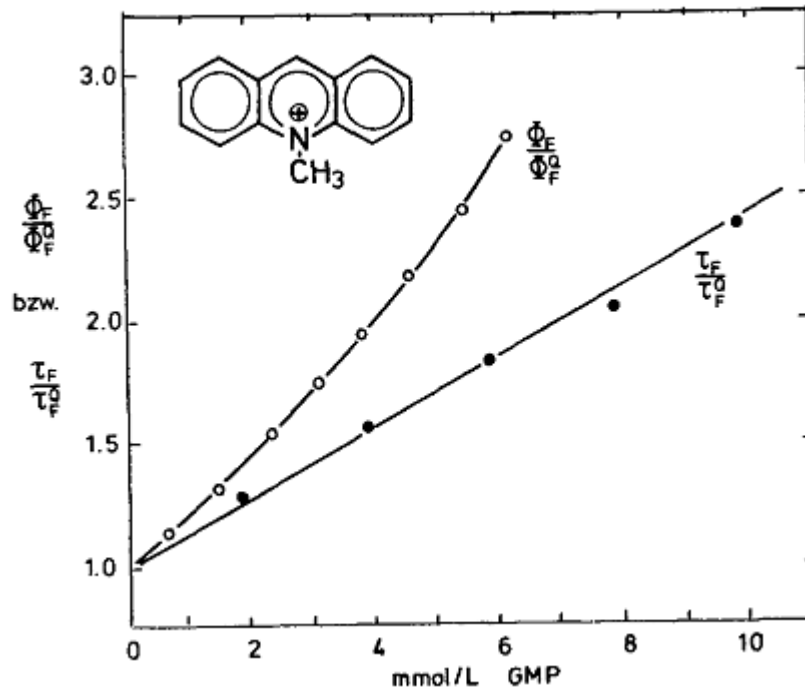
$$k_{diff} \bar{M}^* \bar{P}_- = \bar{M}^* \bar{Q}_- (k_q + k_{...1}) \Rightarrow k_{q, obs} = \frac{k_q k_{diff}}{k_q + k_{...1}} \quad (2.21)$$

eşitliği elde edilir. Eğer  $k_q > k_{...1}$  ise gözlenen sönümleme oranı yayılma oranına eşit ve çözücü viskozitesine bağlı olacaktır.

Eğer  $k_q < k_{-1}$  ise o zaman kompleks oluşumu için 'K'denge sabiti çözeltinin viskozitesinden bağımsız olacaktır.

Son olarak  $k_q$  ve  $k_{-1}$ 'in aynı mertebede olması durumunda ise  $k_q(\text{obs}) < k_{\text{diff}}$  olacaktır.

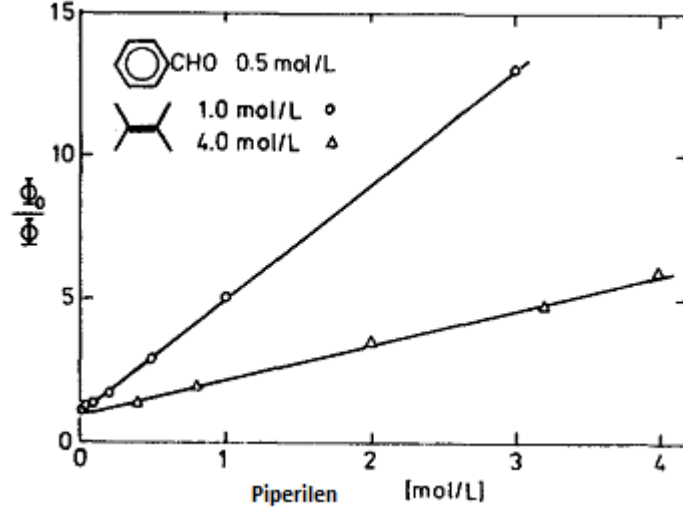
İki uyarılmış halin sönümlenmesi bir Stern-Volmer grafiği verecektir ve bu grafik düz çizgi yerine x eksenine doğru kavisli olarak gözlenecektir. Eğer hareketli ve durağan sönümlenmeler birlikte gözlenirse Stern-Volmer çizgisi bu sefer Şekil 2.23'deki gibi y eksenine doğru kavislenmiş olacaktır.



Şekil 2. 23 10-metilkridinyum klorürün guanozin-5'-monofosfat ile olan floresans sönümlenmesi ve durağan ve hareketli sönümlenmelerin ayrımı

Durağan sönümlenme olayı floresans veren bir madde ile sönümleyici arasında, floresans ışıması vermeyen temel hal kompleksi oluşması durumunda veya sönümleyicinin uyarılmış moleküle komşu halde bulunmasından kaynaklanır. Tamamen durağan sönümlenme durumunda Stern-Volmer grafiği düz bir çizgi halinde elde edilirken denge sabiti  $K = \frac{[MQ][M]}{[M][P]}$  ve  $\tau_F / \tau_F^0 = 1$  olacaktır. Bunu sebebi ise kompleksleşmemiş molekülün ömrünün sönümleyicinin varlığından etkilenmemesidir.

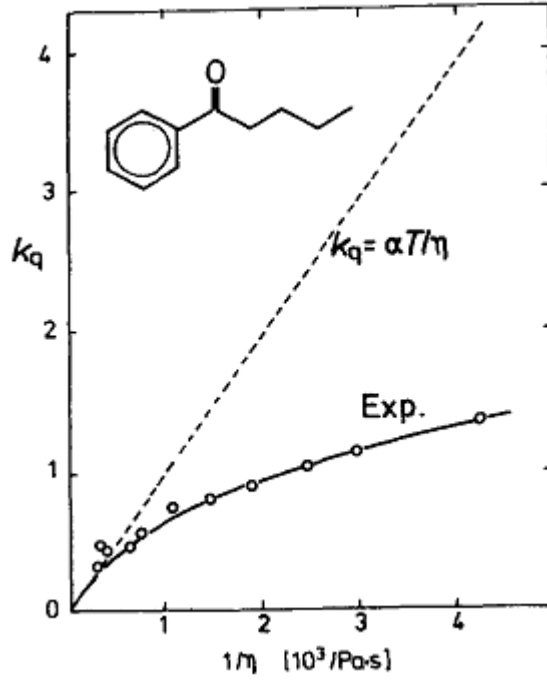
Şekil 2.24’de Benzaldehitin, 2,3-dimetil-2-büten ve piperilen arasındaki çözeltiyeye fotokimyasal olarak katılması ve gerçekleşen triplet sönmleme sonucunda elde edilen Stern-Volmer grafiği verilmiştir.



Şekil 2. 24 Farklı piperilen konsantrasyonlarında benzaldehit ve 2,3-dimetil-2-bütenden oluşan okzetanın triplet sönmlemesi ve Stern-Volmer grafiği

Şekil 2.24’de oluşan okzetanın sönmleyicili ve sönmleyicisiz ortamdaki kuantum verimleri oranı sönmleyici madde olan piperilen konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikte elde edilen doğrudan reaksiyonun bir tek etkin halden yani  $^3(n,\pi^*)$  hali üzerinden yürüdüğü sonucuna varılır.

Dağılma kontrollü sönmleme durumunda ise  $k_q$  tıpkı  $k_{diff}$  gibi çözücü viskozitesine bağlı ve  $k_q = \alpha T/n'$  dir. Valerofenonun 2,5-dimetil-2,4-hekzadiendeki triplet sönmlemesinin  $k_q$  değerinin  $1/\eta'$  e karşı Şekil 2.25’deki gibi grafiğe geçirildiğinde yine grafik düz çizgi yerine eğri olarak elde edilir. Bu yüzden bu durumda enerji akışı tamamen dağılım kontrollü olamaz yani buda uyarılmış verici moleküller ve alıcı moleküller arasında oluşan çarpışma komplekslerinde her zaman enerji transferi olmayacağını gösterir.



Şekil 2. 25 Valerofenonun 2,5-dimetil-2,4-hekzadiendeki triplet sönümlenmesinin  $k_q$  değerinin  $1/\eta$ 'e karşı elde edilen deneysel verilerinin teorik olarak elde edilmesi gereken değerlerle kıyaslanması

Şekil 2.23'deki floresans kuantum verimleriyle ilgili Stern-Volmer grafiği hareketli ve durağan sönümlenme için verilmiş çok güzel bir örnektir. Ömür ölçümleri yapabilmek mümkün olduğu için durağan halin katkısı tamamen grafikten soyutlanabilir ve elde edilen  $\tau_F / \tau_F^0$  kullanılarak tamamen hareketli sönümlenmeye ait Stern-Volmer grafiği elde edilir (Klessinger [26]).

## 2.5 UV ile Sertleştirme Teknolojisi ve Uygulamaları

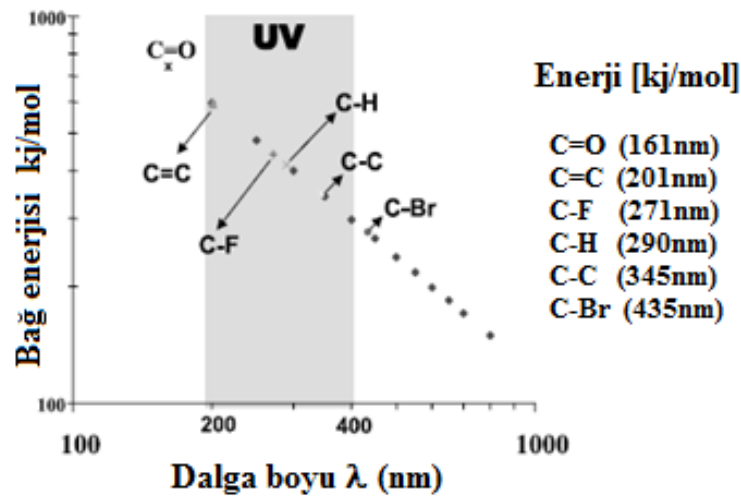
UV sertleştirme, sadece sıcaklığa duyarlı malzemeleri, ahşapları, kâğıtları ve plastikleri sertleştirmek için düşünülürken artık termal sertleştirme alanında alternatif sertleştirme mekanizması haline gelmiştir.

Bu alternatif sertleştirme teknolojileri radyasyon kaynaklarının foton enerjisini, elektromanyetik spektrumun kısa dalgaboyu bölgesinde kullanır ve bu da, reaktif türler için hızlı bir büyüyen zincir reaksiyonuna neden olur (Şekil 2.26).

Doğrudan parçalanma işlemleri yeteri kadar etkili olmadığından UV ışığına maruz bırakma işlemlerinde çoğunlukla fotobaşlatıcılar kullanılmıştır. Ancak, UV ışığına maruz

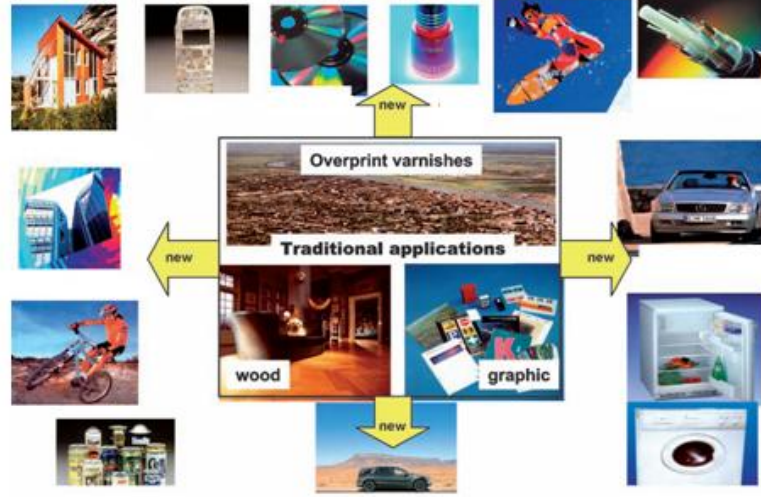
birakılma halinde, doğrudan bölünme işlemlerinin yeteri kadar etkin olmamasından dolayı fotobaşlatıcılar yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotobaşlatıcılar uyarılmış durumdadır ve istenilen türdeki radikal reaksiyonlarının bir basamağından sonra oluşurlar. Uzun dalgaboyuna maruz bırakma halinde, daha karmaşık enerji aktarım reaksiyonları gereklidir.

Kullanılabilir ışık enerji kaynaklarının spektrumunda, UV teknolojisi bugüne kadar kullanılan en yaygın uygulamalardan birisidir. Daha yüksek enerjili ışık kaynaklarından, e- bombardımanı teknolojisi kaplama teknolojileri için keşfedilmiştir. Yüksek hacimli sanayi uygulamaları için halen kullanılan ekonomik bir teknolojidir.



Şekil 2. 26 Dalga boyunun bir fonksiyonu olarak bağ enerjilerinin gösterilmesi

Ancak e-demeti teknolojisini kullanmak için gerekli olan güvenlik önlemleri ve büyük yatırım maliyetleri bu uygulamanın dünya çapında yaygın olmasına hala engel oluşturmaktadır. Bu bilinçlenmenin bir nedeni, fleksografik baskı mürekkepleri, kaplamalar ve yapıştırıcılarda yeni ve avantajlı formülasyon ve daha ucuz EB (elektron bombardımanı) donanımlarının geliştirilmesidir. Özellikle, EB teknolojilerinin yiyeceğe temas eden uygulamaları için ambalajların basılmasında, fotobaşlatıcılara ihtiyaç duyulmadığından dolayı UV kaplamalardan daha fazla avantajlara sahiptirler. Çünkü kaplama yeteri kadar sertleşmemişse yüzeyde göç gerçekleşebilir.



Şekil 2. 27 UV sertleşme sisteminin kullanıldığı alanların gösterimi

UV ile sertleştirilebilir kaplamalar genellikle sıcaklığa duyarlı malzemeler üstünde, ahşaplarda, kağıtlarda ve plastiklerde, örneğin parkeler için şeffaf kaplamalarda, vinil zemin döşemelerinde, plastikler malzemeler üstünde, CD’lerde ve projektör camlarında kullanılır (Şekil 2.27).

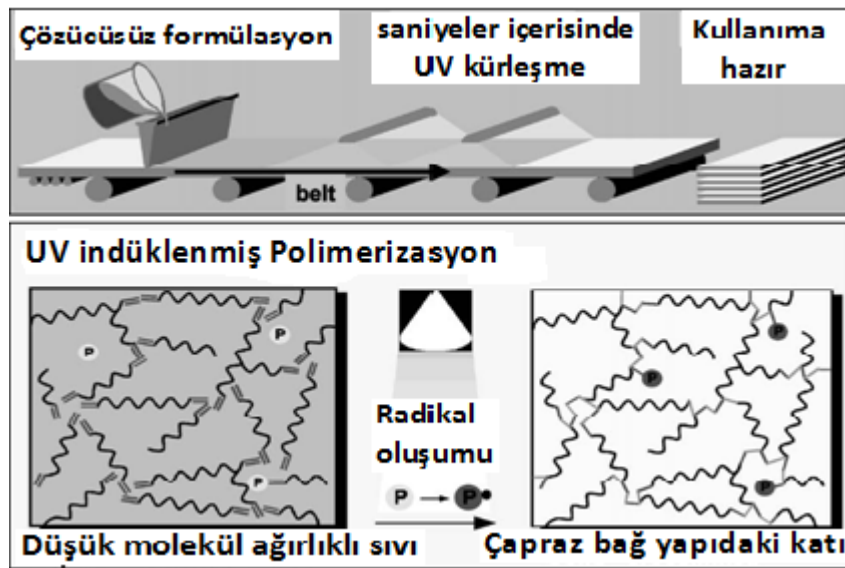
Ancak, kaplamalar hemen hemen her yerde kullanıldığından dolayı ve geleneksel ısı ile sertleştirme sistemlerindeki iş yükünden dolayı UV kaplama sektörü daha geniş alanlarda uygulanmaktadır. Metal ve gözlük camı üzerlerinde, pencerelerin dış yüzeylerinde; soğutucular, çamaşır makineleri gibi aletlerde ve en çok araba yüzeylerinin iyi şekilde kaplanmasında UV ile sertleştirilebilir kaplamalar geniş uygulama alanlarına sahiptir.

Kaplama uygulamalarının çokluğu, çoğu kez dikkatten kaçmaktadır. Örneğin, DVD ve CD’ler için koruyucu olarak ve yapıştırıcılarda, cam fiber kablolar üzerinde koruyucu kaplamalar olarak, meşrubatların iç ve dış yüzeylerinde, far ve ayna gibi otomotiv parçalarda ve çok fonksiyonlu elektronik parçalara kadar geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Bu liste kolaylıkla daha da uzatılabilir.

Genellikle UV ile sertleştirilebilen kaplamaların formülasyonları %100 sıvıdır. (Sıvı formda kullanılsalar bile hiç çözücü içermemelerinden dolayı %100 katı olarak tabir edilirler). Bununla birlikte, ısısal sertleşmeye alternatif bir yol olan UV sertleştirme göz önüne alındığında, formülasyonun vizkozitesini düşürmek amacıyla az miktardaki

çözücü kullanımı, su bazlı UV ile sertleştirme formülasyonlarının ve UV ile sertleştirilebilen toz boyaların geliştirilmesi çalışmaları sürdürülmektedir.

UV kaplamaların piyasa girmesi şimdiye kadar yeni bir teknoloji olarak kabul edilmiştir. Bunun birkaç sebebi vardır. En önemlisi, sadece düzlemsel substratları kullanmak mümkün olduğundan dolayı bu sertleştirme tekniğinin iki boyutlu düzlemsel yüzeylerde uygulamalarının kabul görmüş olmasıdır. Bu zamana kadar 3 boyutlu nesnelere kapsayan birkaç uygulama vardır. Bu uygulamalar Şekil 2.28’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 28 UV sertleştirme işlemlerinin gösterimi ve UV kaynaklı çapraz bağ oluşumu İki boyutlu yüzeylerdeki uygulama işlemleri, endüstriyel uygulama bazlıdır. Önce yüzey formülasyonla kaplanır, daha sonra yüzey lamba altından geçirilerek yoğun ışığa maruz bırakılır. Saniyeden daha küçük bir zaman diliminde düşük moleküler ağırlıklı sıvı, uyarılmış fotonların radikal polimerizasyonu ile çapraz bağlı ağ yapıda bir katıya dönüşür. Böylece yüzey tam olarak sertleşerek kaplanır ve kuru substrat istiflenir, daha ileri işlemler sürdürülür. Bu bileşimler, film formülasyonu ve temel kaplama özelliklerinden sorumludur (Şekil 2.29).

Bileşen	İçerik (%)	İşlev
Oligomerik Reçine	25-90	Film oluşumunun temel özellikleri
Etkin Seyrelticiler	15-60	Vizkozitenin ayarlanması (çapraz bağ yoğunluğu)
Fotobaşlatıcı	1-8	Başlatma
Katkı maddeleri	1-50	Yüzey aktif madde, boyar madde, dolgu maddesi vb.

Şekil 2. 29 UV vernikleme fonksiyonu ve genel bileşimi

Reaktif seyrelticiler, polimer ağıyla birleşen ve uygulama işlemlerinin bir gereksinimi olarak vizkoziteyi azaltmak için çözücülerin yerine kullanılan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Karakteristik uygulamaların vizkozite aralığı, silindir uygulamalar için 3000-5000MPa s (Pascal × second)'dan spreyci uygulamaları için 100 -200 mPa s'a kadardır. UV ile sertleştirilebilir laklarda, %1-8 aralığında fotobaşlatıcı, %1-50 aralığında diğer katkı maddeleri (stabilizatörler, düzeltirici ajanlar, UV absorblayıcılar, radikal tutucular ve pigmentler gibi) formüle edilip kullanılırlar. UV ile sertleştirilebilen kaplamaların genel bileşimi, katyonik sertleştirilebilen sistemler ve EB sertleştirilebilen kaplamalara olduğu gibi radikalle polimerize edilebilen kaplamalara da uymaktadır ve bu sistemler fotobaşlatıcıya ihtiyaç duymazlar.

### 2.5.1 UV Kaplamaların Avantajları ve Dezavantajları

Ekonomik avantajlar; Enerji kazancı(oda sıcaklığında hızlı sertleşme), üstün ürün hızı, az yer kaplaması, hızlı sertleştirme sonrası işlem olanağıdır.

Çevreye sağladığı avantajlar; Genellikle çözücü içermeyen formülasyonlar (VOC düşüşü), kolay geri dönüşüm imkânı, enerji tasarrufudur.

Verim avantajları; Uygulama kolaylığı, düşük yüzey ısısı, yüksek mukavemet verimi, çizilmeye karşı direnç ve kimyasal direnç, olağanüstü aşınma, kir ve çözücü direnci, üstün dayanıklılıktır.

Dezavantajları; Alkidler, poliesterler ve epoksilerden daha yüksek fiyatta oluşu, 3 boyutlu sertleşme malzemelerinin gelişiminin azlığı, yavaşlatılmış UV stabilizatörlerin

UV sertleşme de bulunması, neme karşı hassaslık(katyonik sertleşme sisteminde), yüzeydeki oksijenin geciktirici etkisi (çoğu radikal sertleşme sistemlerinde), pigment içeren kaplamaların sertleşmesinin zorluğudur (kalınlık>5 µm).

Zayıf yönlerini ortadan kaldırmak için; Metal ve plastiklere adezyonun geliştirilmesi, bazı reaktif uçucular tarafından oluşan cilt tahrişini azaltma, formülasyonlarda kokunun azalması, sertleştirilen kaplamaların ekstraksiyonlarının azalması, yiyeceklerle doğrudan temas eden paketlerin uygunluğu, fotobaşlatıcıların geliştirilmesi(maliyet, uçuculuk, göç etme) gerekmektedir.

Bu teknolojinin karakteristik performansı ve avantajları açık olsa da yüksek ölçekteki kaplama işlemlerinde uygulama sınırlamalarından dolayı bazı büyük dezavantajları bulunmaktadır. Bu sınırlamaların büyük nedeni, üç boyutlu sertleştirme donanımlarının sınırlandırılmış olmasıdır. UV ile sertleşebilen kaplamaların kullanımı harici uygulamalarda çok sınırlıdır. Bunun sebebi UV harici kararlılık sağlayıcıları eksikliğinde UV sertleştirmenin mümkün olmaması ve geleneksel kaplamalarla karşılaştırıldığında daha yüksek fiyata mal olmasıdır.

İki boyutlu sertleştirme sistemlerinde ayrıcalıklı UV sertleşme uygulamalarının ayrıcalıklı olmasının en büyük nedenlerinden biri ışık yayan lambanın enerjisinin uzaklığın karesi ile azalmasıdır.

Sonuç olarak, üç boyutlu bir yüzeyin her noktasında sertleştirmeye kaplama yapmak için gerekli olan enerjinin kontrolünü yapmak zordur. Üç boyutlu sertleştirme donanımları radyometrik kontrolü ve tasarımlarındaki gelişmeler çok uzun zamandır başarılı olmuştur fakat halen geliştirilmesi gerekmektedir.

UV sertleşmenin ayrıcalıklı uygulamalarının gelişimi daha önceleri ilgi görmemiştir. Bunun sebebi eskiden beri uygulanan kaplamaların, uzun süre stabilizasyonu sağlamak amacıyla UV absorblayıcılar ve radikal tutucular (HALS türü) ile stabilize olmalıdır. Bu önyargıdan dolayı, UV ile başlatılmış radikal polimerizasyonu radikal tutucular ve UV absorblayıcıların varlığında mümkün değildir. Bu önyargı çürütüldüğünden beri, harici uygulamaların bütün alanları UV kaplamaya açılmıştır.

UV ile sertleştirilmiş kaplamaların yer parkelerinde yüksek çizik mukavemeti elde edilebilmesi kanıtlanmıştır. Bu yüksek mukavemet otomobil şirketlerinin ilgisini çekmiştir, sebebi ise UV ile sertleştirilmiş kaplamaların araba yıkama ünitelerinde de tipik çizik problemleri için çok iyi mukavemet göstermesidir. Araba ekipmanları gibi karmaşık yapıların sertleştirilmesi düşünüldüğü zaman çok açıktır ki, üç boyutlu yapılardaki sertleştirme işlemlerinde çözeltiler kullanım alanı bulmaktadır. Üç boyutlu karmaşık yapıdaki cisimlerin ışık görmeyen kısımları için çift taraflı sertleştirme tekniği geliştirilmiştir.

Bu teknik, UV sertleştirme teknolojisiyle birlikte, ısı ile sertleştirme kimyasının kullanılabilir olduğu tüm alanlarda da (izosiyanatlar veya karbamat grupları gibi) ikinci bir fonksiyonalitye olarak kullanılabilir.

Cihazdan kaynaklanan ışık görmeyen kısımları sertleştirme sorunu UV sertleştirme işleminin inert atmosfer altında veya işlemin plazma çemberi altında gerçekleştirilmesi sayesinde çözülmüştür. Daha sonraki gelişmeler yapışkan yüzeylerin ayrılmasına neden olan oksijenin geciktirici etkisini gidermek, amacıyla geliştirilmiş ve başarılı olmuştur. Sertleştirme zincir reaksiyonunun devam etmesine izin vermeye bu etki, etkin olmayan peroksi radikallerinin oluşumu ve radikal türleri ile oksijenin yüksek etkinliğinden kaynaklanır.

Bu nedenle, bütün oksijen tükenene kadar çapraz bağlanma reaksiyonları ve sert ağ yapıları geciktirilir. Yüksek enerjili ışık yoğunluğunun kullanımının istenilmemesinden dolayı birkaç alternatif ölçüm ele alınacaktır. Özellikle otomotiv ve endüstriyel uygulamalar için bu teknolojinin kullanım avantajları mekanik ve çiziğe dirençli özelliklerle ilgili olarak oluşturulmuştur.

Özel yüzey kaplamaları için kaplama sistemi seçilmelidir. İlk günden bu yana ekonomik verimlilik ile kaplanacak bir yüzeyin işlemlerinin tümü karşılaştırılarak en iyi kaplama olacak şekilde bir işlem tercih edilir.

### **2.5.2 UV ile Sertleştirme İşlemleri**

UV sertleştirme işlemleri genellikle istenilen özellikteki kaplamalar tarafından belirlenmiştir. Tasarlanan son ürün yüzeyin kaplanmasını belirler. Saydam aşınma direnci parkenin döşemesini hazır hale getirmek için veya kâğıttan kartların kaplanarak cilalanması için, silindirik metallerin veya plastik otomotiv parçalarından esnek koruyucu pencere çerçevelerine kadar boya bazlı kaplama ve saydam kaplama yapılmasını sağlar.

Kaplama fonksiyonu, örneğin bir bölümünün boyanması, korozyona ve çiziğe karşı, kimyasal madde etkisine veya hava etkisi ile bozunmaya karşı korumasında gereken kaplama çeşidini belirler ve istenen özellikteki kaplamalarda kaplamanın kalınlığının belirlenmesini sağlar. Hedeflenen özellikler görünümdeki yüksek parlaklık, aşınma direnci, renk etkileri, elastikiyet, kimyasallara veya çizilmeye karşı direnç gibi hedeflenen özellikler kimyasal formülasyon, reçineler, seyrelticiler, fotobaşlatıcılar ve çeşitli katkı maddeleri tarafından sağlanmak zorundadır.

Buna ek olarak, etkili bir sertleştirme için uygun bileşenlerin seçimi olmak zorundadır; Örneğin, UV ışık stabilizör veya pigment içeren kaplamalarda, fotobaşlatıcının spektral absorbanı pigmentler ve UV absorblayıcıların oldukça saydam olduğu spektral bölgeye ayarlanmalıdır. Bu iyi ayarlama, ekonomik bir kür işlemi sağlamak için lamba sistemleri ile kaplama kimyasının özelliklerinin eşleşmesi için gereklidir. Ayrıca, elde edilen sertleşmiş maddenin fiziksel özellikleri, kaplama işlemlerinin ekonomik boyutu çok önemli bir değişkendir. Bu değişken kullanılan kaplamanın türünü belirler.

Bu yüzden farklı kaplama proseslerini birbiriyle kıyaslamak için, sadece materyallerin değil aynı zamanda bütün prosesin dizayn ve ekipman kurulum maliyetleri de düşünülmelidir. UV sertleştirilebilen kaplamalar, klasik çözücü tipi, su bazlı veya toz yapıdaki kaplamaların termal sertleştirme sistemleriyle her zaman yarış içindedir.

### **2.5.3 Uygulama Alanları**

Uygulama açısından UV sertleştirilebilen kaplamalar, başlıca endüstriyel uygulamalarda kullanılırlar. Termal sertleşme ve sıcaklığa duyarlı malzemeleri kaplamada, ahşaplarda,

plastik ve kağıtlarda, fotorezist ve polimer baskı plakaları gibi sadece seçilen alanlarda polimerleşme istenen görüntüleme uygulamalarında tercih edilir.

Fotosertleşebilen kaplamaların spesifik uygulamaları, parkeler, mobilyalar, plastik malzemeler, CD'ler, vinil döşemeleri, projektör camları, üst baskı verniklemeleri, yapıştırıcılar, optik elyaf için koruyucu kaplamalar ve elektronik parçalar için belirgin bir kaplama uygulamaları olmaktadır. Metaller üzerine fotosertleşebilen kaplamaların uygulamaları ve harici kullanımları yeni geliştirilmektedir. Bu uygulamalar geniş özellikleri kapsamaktadır. Kaplamanın işlevi ve istenen son ürün özellikleri, gereken uygulamaları yerine getirmek amacıyla kullanılacak yapıyı belirler.

Örneğin, kitap kapaklarının üzerine üst baskı vernikleri için, sanat baskıları, kart postallar, fotoğraflar vb. baskı görüntüsünü korumak için kullanılmış ve parlak yüzey görünümü artmıştır. Baskı verniklerinin tabaka kalınlığı 8-10 µm aralığındadır ve baskı vernikleri yaklaşık 60–80 m/min. hızla sertleşmektedir.

Orta kalınlıktaki bir kaplama, standart akrilat reçineleri ve seyrelticilerden oluşabilir. Sadece fotobaşlatıcı sistemi, yüksek sertleştirme sistemi ile uyumlu olacak şekilde seçilmelidir. Sertleştirme standart bir civa lambası ile gerçekleştirilebilir. Ahşap üzerine UV kaplama, lifli levhalar, kontrplak veya kaplama farklı işlevlere sahiptir. Öncelikle UV boyası, adezyonu sağlamak ve ahşap desteği stabilize etmek zorundadır. Bu tabaka, standart donanımlarla sertleştirilmeli ve çok ince olmalıdır. Ahşap süsleme bir folyo üzerine veya boya üzerine baskı yapılmış ve sunta üzerine kaplanmıştır. Bu süsleme tabakası pigmentleri içerir. Bu yüzden fotobaşlatıcı pigmentin geçirgen alanı ile uygun olması için daha uzun dalga boyunda absorplamak için seçilmiş olmalıdır. Bu durumda seçilen lamba sistemi, uzun dalga boyu aralığında dikkate değer bir emisyonu sahiptir.

Aynı uygulamalar, dış uygulamalar için şeffaf bir kaplama (polikarbonat farları) kullanılması durumunda da geçerlidir. Bir UV ışık absorplayicisi kullanılmak zorundadır ve UV ışık absorplayicisi en az UV-B aralığında olmalıdır.

UV baskı mürekkepleri; düz baskılar, fleksografik ve gravür baskı işlemlerinde 2 µm tabaka kalınlığı aralığında kullanılmaktadır. Bu mürekkepler oldukça az kalınlıkta, bir hayli pigment içerir. Sertleştirmenin gerçekleşmesi oldukça zordur. Kanıtlamak için

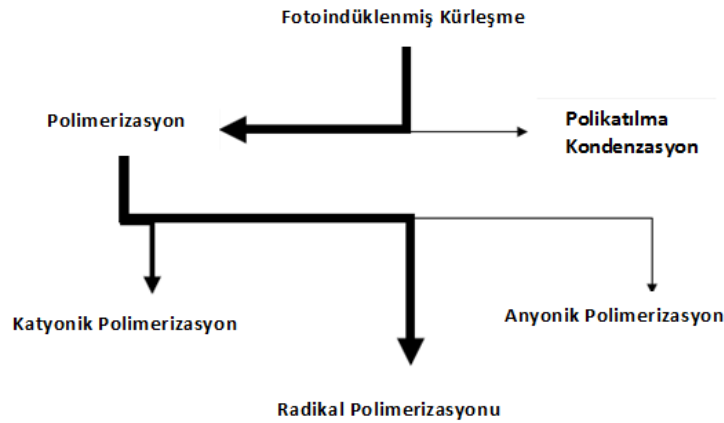
birkaç örnek seçilmiştir. Fotokimya ve maruz bırakma donanımları, etkili sertleşme işlemlerinde hedeflenen özellikleri elde etmek için ayarlanmak zorundadır (Şekil 2.30).



Şekil 2. 30 UV işlem parametrelerinin etkileşimi

#### 2.5.4 Fotobaşlatılmış Sertleştirme Kimyası

Foto başlatılan sertleştirme, lineer polimerlerin basamaklı polimerizasyonla hazırlanmasında kullanılabilir. Bu süreç polikatılma ve polikondenzasyon reaksiyonlarında olduğu gibi ya da polimerizasyon reaksiyonlarında gerçekleşen zincir reaksiyonları ile gerçekleşebilir.



Şekil 2. 31 Fotoindüklenmiş sertleşme olasılıkları

Fotoindüklenmiş polikatılma teknolojisi, fotorezist teknolojisi için uzun zamandır önemli hale gelmiştir. Çapraz bağlı reçineler, sinematların fotoindüklenmiş

dimerizasyonları ile başarılmıştır. Bu foto dimerizasyon doğrudan bir foto reaksiyon örneğidir. Polimer oluşumunun her basamağı absorbe edilmiş foton tarafından başlatılır. Her bir reaksiyon basamağı foto reaksiyonun kuantum verimine bağlıdır. Kuantum verimi genellikle 1'den çok küçüktür. Öte yandan, polimerizasyon reaksiyonları ışık tarafından uyarılır, sadece başlangıç basamağı fotoreaksiyona bağlıdır. ( $\Phi < 1$ ). Fotopolimerizasyon reaksiyonu bir zincir reaksiyonudur. Oluşan başlatıcı radikali birkaç bin monomer ünitesine katılır. Toplam reaksiyonun kuantum verimi birden daha büyüktür.

Fotoindüklenmiş radikal polimerizasyonu en revaçtaki teknolojiyen fotoindüklenmiş iyonik sertleştirme teknolojisi çok fazla araştırılmış ve geliştirilmiş değildir. Bunun sebebi de fotobaşlatıcıların kolaylıkla elde edilememesidir. Son yıllarda, yeni katyonik fotobaşlatıcıların geliştirilmesi ile kayda değer ilerlemeler görülmüştür. Buna karşılık, sadece birkaç anyonik fotobaşlatıcı tanımlanmıştır.

Sertleştirmenin temel prensipleri ve ağ yapı oluşumu, radikal ve katyonik indüklenmiş sertleştirmede benzerdir. Katyonik sertleştirme sistemi, oksijenden etkilenmeyen sertleştirmede ve katyonik sertleştirilebilir epoksi sistemleriyle metallere başarılı şekilde iyi adezyon ya da yapışma oluşturma da büyük avantaja sahiptir.

UV sertleştirme teknolojisi, reaktif sıvı haldeki formülasyonun katı bir filme hızlı şekilde dönüşmesi temeline dayanır. Başlatıcı türleri anyonik, katyonik ya da radikal olabilir. UV sertleştirilebilir kaplamaların büyük çoğunluğu, radikal üreten fotobaşlatıcı bazlıdır. Radikal polimerizasyon bazlı formülasyonların ana bileşenleri:

\*Reaktif reçineler: Çok sayıda polimerleşebilen çifte bağ içeren reaktif reçineler, nihai kaplamanın esas olarak istenen özelliklerini oluşturur.

\*Kopolimerleşebilen monomerik seyrelticiler: Bilinen formülasyonlardaki çözücülerin bir özelliği de polimerin vizkozitesini düşürmeden ya da vizkoziteyi ayarlamadan sorumlu olmalarıdır.

\*Fotobaşlatıcılar veya fotobaşlatma sistemi içeren fotobaşlatıcılar ve ışığa duyarlı parçalar veya yardımcı başlatıcılar: İhtiyaç duyulduğu takdirde kullanılan diğer kaplama

maddeleri, yüzey aktif maddeleri, dolgu maddeleri, boyar maddeler, pigmentler, ışık stabilizatörleri vb. (Schwalm [27]).

### **2.5.5 UV ile Sertleştirme Reaksiyonları**

Birçok polimer ışıkla uyarılmış kimyasal proseslerle sentezlenebilir ki bu teknik yaygın olarak fotopolimerizasyon adı ile ifade edilir. Yaygın olarak kabul gören terminoloji uyarınca polimerizasyon bir zincirleme reaksiyonu gösterir, bundan dolayı da fotopolimerizasyon, polimerlerin polimerleşebilen bir sistemin ışık absorpsiyonu üzerine başlayan zincirleme reaksiyonlarla sentezi anlamına gelir. Özellikle ışık bir başlatıcı araç olarak rol oynar. Zincirleme işlemin ilerlemesi veya sonlanması aşamalarına müdahale etmez. Hem radikal, hem de iyonik zincirleme polimerizasyonları uygun reaksiyon başlatıcı maddeler ve monomerler kullanılması kaydıyla ışıkla başlayabilir. Formülasyonlara polimerleşebilmeleri için küçük miktarlarda fotobaşlatıcılar eklenmesi yaygın bir uygulamadır. Fotobaşlatıcılar termal olarak kararlı bileşiklerdir ve ultraviyole ve/veya gözle görünebilir dalgaboyu aralıklarında oldukça yüksek absorpsiyon katsayılarıyla ışığı absorbe etme özelliğine sahiptirler. Endüstriyel alanda kullanılan polimerizasyon işlemleri büyük bir çoğunlukla 300-400 nm dalgaboyu aralığında ışık yayan, kolaylıkla bulunabilen ultraviyole ışık kaynaklarına dayanır. Aslında piyasada birçok yüksek derecede etkin ve ışık almadığı sürece kararlı olan fotobaşlatıcılar mevcuttur. Birçok durumda, fotobaşlatma termo-kimyasal veya elektro-kimyasal başlatma gibi diğer başlatma tekniklerinin de yerine geçebilir. Fotobaşlatma, polimerizasyon reaksiyonlarını  $\gamma$ - radyasyonu veya elektron bombardımanı gibi yüksek enerjili ışıkla paralel gerçekleştirir. Yüksek enerjili ışıkla başlatmada, başlama aşaması, başlatıcının yokluğunda devam eder. Ancak bu UV ışıkla fotobaşlatma kadar belirli değildir çünkü yüksek enerjili radyasyon aynı zamanda serbest iyonlar ve değişik reaktiflikte serbest radikaller de üretir.

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

1- Başlama

2- Çoğalma

3- Sonlanma

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

## **2.6 Serbest Radikal Polimerizasyonu**

Serbest radikal polimerizasyonu; serbest radikal parçacıkları tarafından başlatılan bir zincir reaksiyonudur. Serbest radikal polimerizasyonu; serbest radikal parçacıkları tarafından başlatılan bir zincir reaksiyonudur.

Foto sertleştirmede uygulanan UV enerjisi, C-C ve C-H bağlarını kırsa bile genellikle kullanılan monomerler düşük absorpsiyon ve zayıf parçalanmadan dolayı yeterli sayıda başlatıcı türleri oluşturmazlar. Bu nedenle, özel bir fotobaşlatıcı uygulanır. Bu fotobaşlatıcılar uyarılmış ve sistemler arası geçiş aracılığıyla oluşan ürünlerdir. Aynı zamanda çeşitli deaktivasyon reaksiyonları ile oluşmuştur. Radikalin oluşumu ile radikal polimerizasyonu başlatılabilir. Radikal polimerizasyon evresi, bir fotobaşlatıcı molekülü tarafından bir fotonun absorpsiyonu ile başlar ve uyarılmış haldeki elektronun daha yüksek enerjili hale geçmesiyle sonuçlanır. Bu uyarılmış halleri çeşitli prosesler takip edebilir. İlk olarak, deaktivasyon ışısız iç dönüşümle ve ısı dönüşümü ile temel hale döner veya floresans emisyonuyla devam edebilir. İkinci olarak, sistemler arası geçiş (ISC) tarafından bir elektron spin çevrilmesi uyarılmış triplet hale yol açar. Fotokimyasal işlemler, istenen serbest radikaller gibi aktif türlerin oluşumuna yol açar ve molekül

singlet halden daha çok iki ortaklaşmamış elektron çiftinin bulunduğu triplet halde bulunur.

Serbest radikal olarak adlandırılan reaktif türlerin oluşumu, monomer sönümlenmesi, oksijen sönümlenmesi ve fosforesans gibi deaktivasyon işlemleri ile yarış halindedir. Uyarılmış haldeki fotobaşlatıcının direkt oksijen sönümlenmesi,  $\alpha$ -bölünebilen türdeki fotobaşlatıcıların çok kısa ömürlü triplet halleri olması durumunda çok olası değildir; fakat nispeten uzun ömürlü triplet hallerden dolayı H- abstraksiyonunda çok daha fazla gerçekleşmektedir.

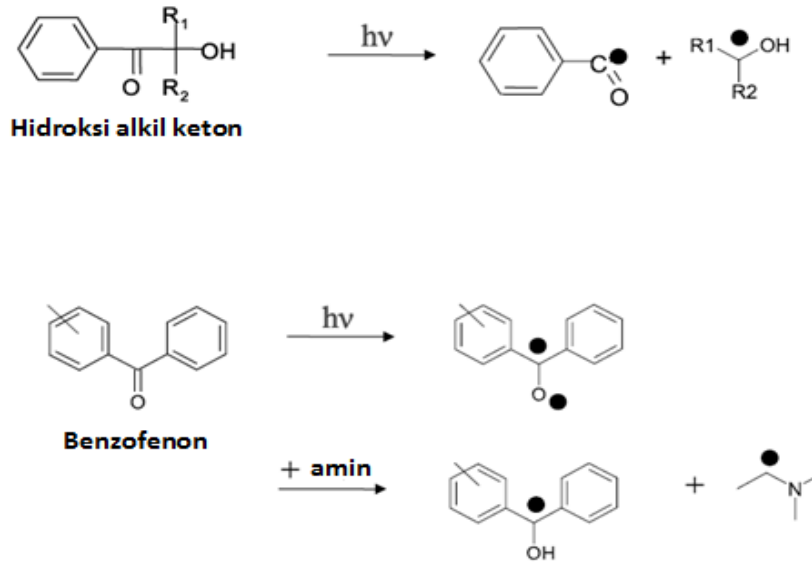
Triplet haldeki iki temel reaksiyon, başlatıcı türlerinin oluşumuna, bir  $\alpha$ - bağının molekül içi bölünmesine veya moleküller arası bir H- atomu abstraksiyonuna neden olabilir.

Molekül içi bölünme radikallerin oluşumu için en etkin yöntemdir. Çünkü H- abstraksiyonu bimoleküler türde olan bir reaksiyondur. H- abstraksiyonu difüzyonu kontrollüdür ve birkaç deaktivasyon reaksiyonuyla beraber gerçekleşebilir. Fotobaşlatıcının kuantum verimi, her bir absorplanmış foton aracılığıyla büyüyen zincirin sayısı, belirtilen deaktivasyon işlemlerinin tümü başlatmaya yol açan işlemin önemini gösterir. Fotobaşlatıcının etkinliği, farklı kuantum veriminin bir fonksiyonudur bunun nedeni her basamakta birçok yan reaksiyon meydana gelmesidir (Schwalm [27]).

### **2.6.1 Başlama**

Uyarılmış moleküller radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonlar, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (O'dian [14, 15]). İyi bir başlatıcı demek aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir. Radikallerin monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da radikal birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir. Başlamanın veriminin tümü, farklı kuantum verimlerinin karmaşık bir

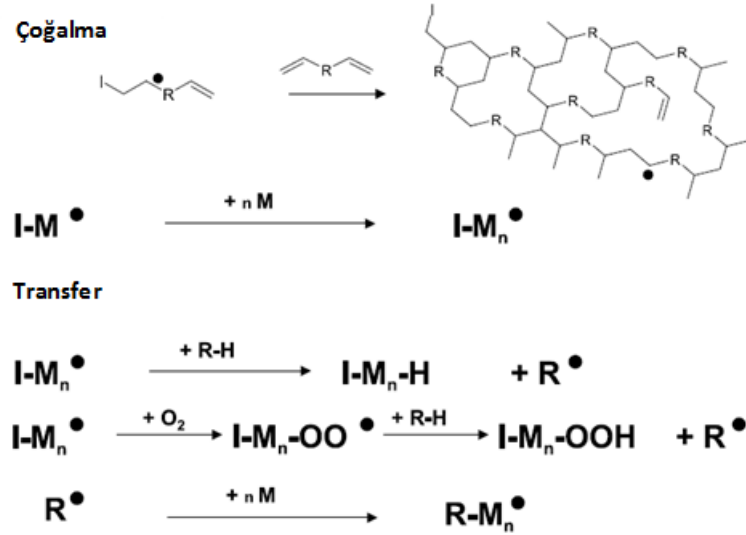
fonksiyonudur. Alfa bölünmesine uğrayan fotobaşlatıcı ve bir H abstraksiyon yapacak türdeki fotobaşlatıcı Şekil 2. 32’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 32 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması

### 2.6.2 Çoğalma

Çoğalma basamağı etkili sertleşmenin sağlanmasında en önemli basamağı oluşturmaktadır. Çoğalma basamağı bir zincir reaksiyonudur ve bu reaksiyonun çoğalma basamağında üretilen bir radikal, saniyenin çok küçük bir kısmında 1000 monomer ünitesinden daha fazlasına katılabilir. Başlangıç basamağından sonraki basamaklar, polietilen, polistiren veya polipropilen gibi termoplastik polimerlerin sentezinde yaygın olarak kullanılmakta olan tek fonksiyonlu monomerin radikal polimerizasyonuna benzemektedir. Bu basamaklar, polietilen, polistiren veya polipropilen gibi termoplastik polimerlerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2. 33 Serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma basamağı ve transfer reaksiyonu

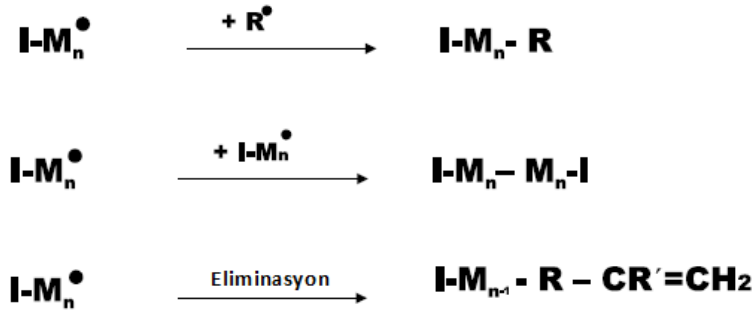
Kaplama sistemlerindeki temel farklılık, oligomer veya çok fonksiyonlu monomerlerin kullanılmasıyla oluşur ve çapraz bağlı yapının oluşumuna yol açar. Çoğalma reaksiyonunda transfer reaksiyonları da ayrıca önemli bir rol oynamaktadır. Çoğalma reaksiyonlarında büyüyen radikal zincir diğer monomer ünitesine eklenmez; fakat bir komşu R-H grubundan H radikali abstrakte eder. Kalan R- radikali daha sonra başka bir büyüyen zincir başlatabilir, büyüyen polimer zincirinin sonlanmasına yol açabilir; fakat zincir reaksiyonunu sona erdirmez.

Radikallerin oksijen ile reaksiyonu, lineer polimer reaksiyonlarında genellikle inert şartlar altında gerçekleştirilmesinden dolayı önemli bir rol oynamaz. Ancak kaplamanın sertleşmesi atmosferik koşullar altında gerçekleştirilir ve oksijenin müdahalesi büyük rol oynar (Schwalm [27]).

### 2.6.3 Sonlanma

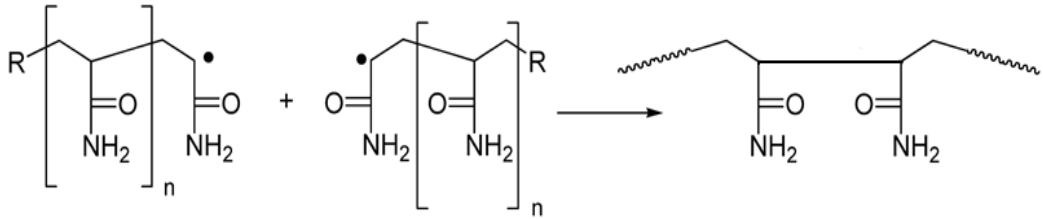
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. Sonlanma reaksiyonları çeşitlidir.

Sonlanma



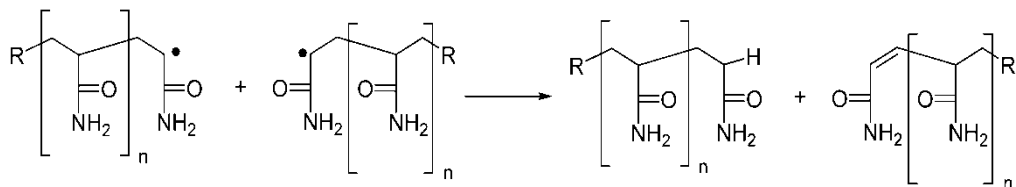
Şekil 2. 34 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı Sonlanma adımı, birleşme ile sonlanma (Şekil 2.40) ve orantısız sonlanma (Şekil 2.41) olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen çok hızlı bir işlemdir.

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



Şekil 2. 35 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması

Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikalın ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomuyla etkileşmesiyle hidrojen abstrakte eder. İki radikalik polimer zincirinde de ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir (Drobny [28]).



Şekil 2. 36 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma

## 2.7 Fotobaşlatıcı Sistemleri

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

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

Fotopolimerleşme işlemlerinde, hazırlanan formülasyonlar tarafından ışığın absorpsiyonu genellikle başlatıcı radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bu nedenle formülasyonlara, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üreten fotobaşlatıcıların ilave edilmesi gerekir. Işığın etkin bir şekilde absorplanması ve fotokimyasal reaksiyonun meydana gelebilmesi için, tamamlanması gereken bazı kriterler vardır;

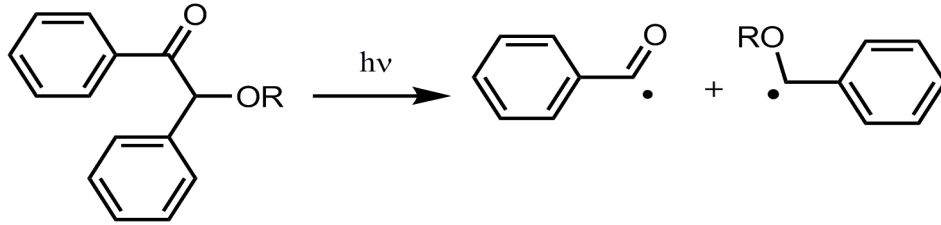
- » Molekül, istenilen dalga boylarında absorpsiyon yapabilecek bir kromoforik gruba sahip olmalıdır.
- » Absorpsiyondan sonra, enerji transferi ile molekül uyarılmış hale geçebilmelidir.
- » Bu olay, sadece belirtilen dalga boylarında gerçekleşmelidir.
- » Formülasyondaki diğer bileşenler tarafından absorpsiyon olmamalıdır. Bu yüzden formülasyonlara, diğer bileşenlerin absorpsiyon yapamadığı dalga boylarında ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar ilave edilmelidir (Dietliker [29]).

Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Örneğin; iyodonyum, sülfonyum tuzları ve

demir aren kompleksleri katyonik başlatıcılardır, ancak bu başlatıcılar serbest radikal mekanizması ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

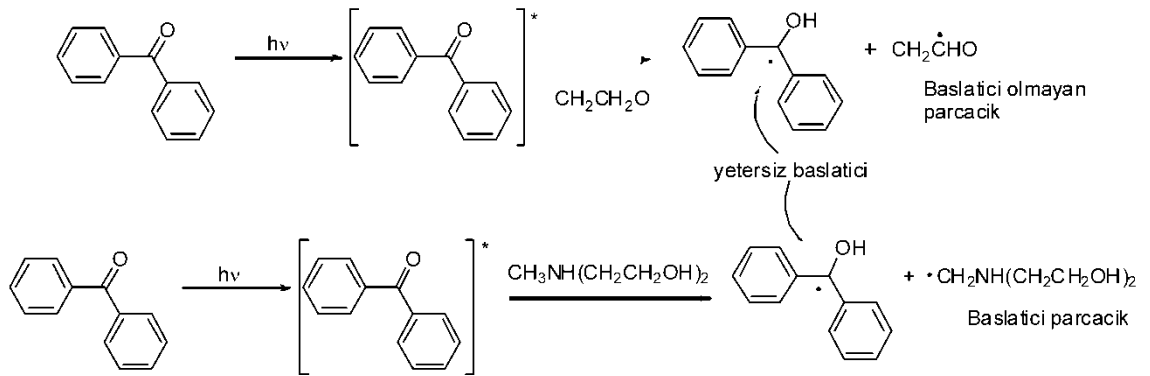
Serbest radikal başlatıcıları başlatıcı radikalın oluştuğu işlemlere göre I. tip ve II. tip sistemler olarak sınıflandırılabilir. I. tip başlatıcılar aydınlatmayla unimoleküler bağ bölünmesine uğrarlar. Bu başlatıcılar iki radikal oluşturmak üzere  $\alpha$  ve  $\beta$  bölünmesine uğrarlar.

Başlatıcıların çoğu uygun sübstituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa  $\alpha$  bölünmesi, eğer bağ  $\beta$  pozisyonunda ise  $\beta$  bölünmesi gerçekleşir (Şekil 2.37).



Şekil 2. 37 Unimoleküler bağ bölünmesinde  $\alpha$  ve  $\beta$  bölünmeleri

Bölünme reaksiyonları sonucunda oluşan iki radikalden genellikle bir tanesi etkindir. Bölünme reaksiyonu ketonun uyarılmış triplet halinden hızlı bir şekilde oluşur. I. tip başlatıcılar kısa triplet ömrüne sahiptirler ( $\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$ ), böylece bölünme reaksiyonu oksijenin söndürme etkisinden etkilenmez. II. tip başlatıcı sistemlerinde uyarılmış bileşikler uygun bir verici molekülünden (yardımcı başlatıcı) proton veya elektron alır. Böylece polimerizasyon işleminde başlatıcı olarak görev yapan karbon merkezli bir radikal oluşur.



Şekil 2. 38 Benzofenonun fotoindirgenmesi

Bu örnekteki fotoaktif parçacık benzofenondur. Bu bileşik uzun bir triplet ömrüne ( $\sim 10^{-3}$  s) sahiptir ve hidrojen veya elektron alınımı sonucunda indirgenir (Şekil 2.38). Ayrıca oksijene olan enerji transferi sonucunda deaktive olur (2.21).



II. Tip sistemlerde oksijene enerji transferi ve yardımcı başlatıcı ile olan reaksiyon arasında bir yarış söz konusudur. Bu sistemlerde yardımcı başlatıcının önemli bir rolü vardır. Genellikle oksijenin olumsuz etkisini gidermesi ve düşük enerjili triplet hallerle reaksiyon vermesi açısından üçüncül aminler kullanılır. Triplet ketonlar, alkan, eter ve alkollerden hidrojen alırlar. Düşük iyonlaşma potansiyeline sahip atom ve gruplar içeren bileşikler elektron transfer işlemiyle uyarılmış ve singlet halle reaksiyona girer. Bu durumda proton transfer reaksiyonu sonucunda radikaller oluşur (Davidson [30]).

### 2.7.1 I. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları

Tipik I. tip fotobaşlatıcılar çoğu kromofor vazifesi gören aromatik karbonil gruplar içerirler.

Aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrarlar. Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Mishra ve Yağcı [31]).

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

Benzoin ve türevleri ilk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindedir ve radyasyonla sertleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak UV

bölgede  $\lambda = 300-400$  nm ( $\epsilon \geq 100-200$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuvantum verimine sahiplerdir. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür. Böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Fouassier [32], Davidson [30]). Benzil ketaller,  $\alpha$ -amino asetofenon türevleri,  $\alpha$ -hidroksi ketonlar, açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitler en yaygın olarak kullanılan I. tip fotobaşlatıcılardır.

### 2.7.2 II. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları

Benzofenon gibi diaril ketonların foto-indirgenmesinin pinokol tipi ürünler verdiği uzun zamandır bilinmektedir. Zayıf C-C bağlarının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların foto-indirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerler ve karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere "uyarıcı (sensitizer)" denir (Liska, Keskin vd.). Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki değişik reaksiyon yolu mümkündür; hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı ve uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

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

Sistemlerin sertleşme hızları, yardımcı başlatıcı eklenmediğinde birçok uygulama için çok yavaş kalabilir. Yardımcı başlatıcının uyarılmış ketonun deaktivasyon işlemleriyle yarışması açısından fotokimyasal basamakta etkin olması gerekir. Yardımcı başlatıcı tarafından üretilen radikal başlatıcı etkinliği çok önemlidir. Benzofenon ve ürünleri bimoleküler başlatıcı sistemlerinde en çok kullanılan aromatik ketonlardandır. Diğer keton tipleri ise; tiyokzanton, antrakinin ve ketokumarinler gibi görünür bölge uygulamalarında kullanılan başlatıcılardır (Dietliker [29]).

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

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

Sterik etkiler ve delokalizasyon nedeniyle ketil radikali polimerizasyonu başlatmada etkin değildir. Diğer yandan  $\alpha$ -aminoalkil radikalleri akrilatlar için etkin başlatıcılardır (Dietliker [29]).

4,4'Bis(dimetilamino) benzofenon (Mişler ketonu), amino gruplarına sahip aromatik bir ketondur ve 365 nm'de benzofenondan daha güçlü absorbansa sahiptir.

Mişler ketonunun benzofenonla beraber kullanılması sinerjistik bir etki oluşturarak etkin bir başlatıcı sistemi sağlar (Dietliker [29]).

Ksantonlar tiyokzantonlara benzer şekilde kullanılabilirler. Akridonlar da genellikle yardımcı başlatıcı varlığında kullanılan fotobaşlatıcı tiplerindedir. Antrakinonlar da yardımcı başlatıcı ile kullanılan yüksek aktiviteye sahiptirler (Dietliker [29]).

### **2.7.3 Benzofenon / Amin Sistemleri**

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

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşiğin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca



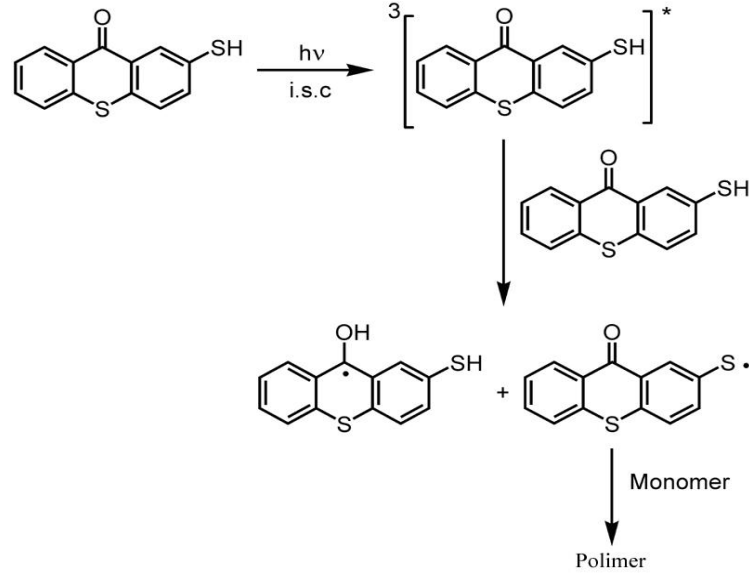
olan absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip karakterine sahip oldukları için mutlaka bir yardımcı başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu yüzden tek bileşenli başlatıcılar UV ile sertleştirme yöntemlerinde daha da önem kazanmaktadırlar.

#### **2.7.5 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcıları**

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

#### **2.7.6 2-Merkaptotiyokzanton**

TX-SH fotobaşlatıcısının tek bileşenli doğası onu hem triplet foto hassaslaştırıcısı hem de hidrojen verici olarak kullanılmasına olanak tanır. Bu yüzden bu fotobaşlatıcı reaksiyonun başlatılması için yardımcı herhangi bir başlatıcıya gereksinim duymaz. Bu fotobaşlatıcı ile başlayan polimerizasyon mekanizması, temel haldeki TX-SH'ın ışık ile uyarılarak  $3TX-SH^*$  triplet haline geçmesi, artan enerjisiyle kendi üzerinden H alınımıyla beraber tiyil radikalini oluşturması ve ardından da monomere katılmasıyla oluşur (Çokbağlan vd. [33]).

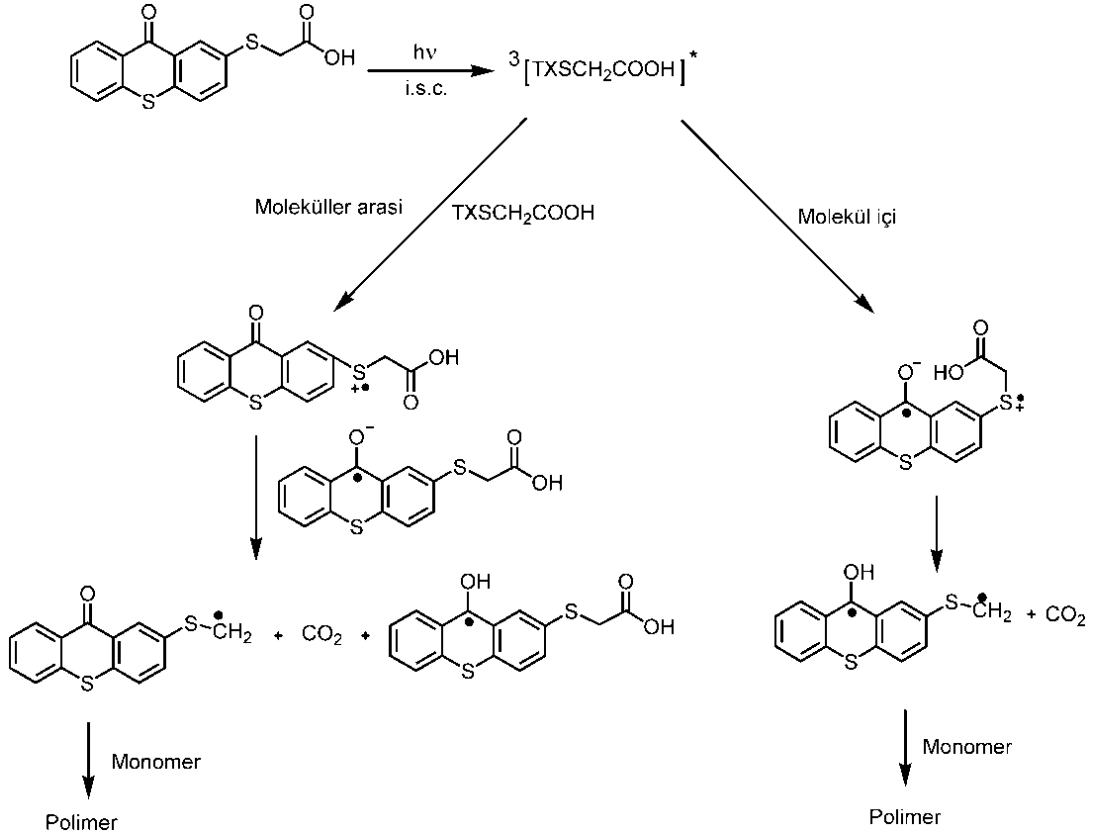


Şekil 2.41 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

### 2.7.7 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

Tiyokzanton asetik asit türevleri II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılardandır. Bu fotobaşlatıcılarda ışık absorplama, elektron ve hidrojen veren kısımlar aynı molekülde bulunur. Tiyokzantonun asit türevleri serbest radikal polimerizasyonu için kullanılan başlatıcılardır (Aydın vd. [34]). Dekarboksilasyon işlemi ile molekül içi ve moleküller arası hidrojen alımını gerçekleştirirler.

2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit (TX-S-CH<sub>2</sub>-COOH) ve 2-(karboksimetoksi) tiyokzanton (TX-O-CH<sub>2</sub>-COOH) bileşikleri serbest radikal polimerizasyonu için bimoleküler fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

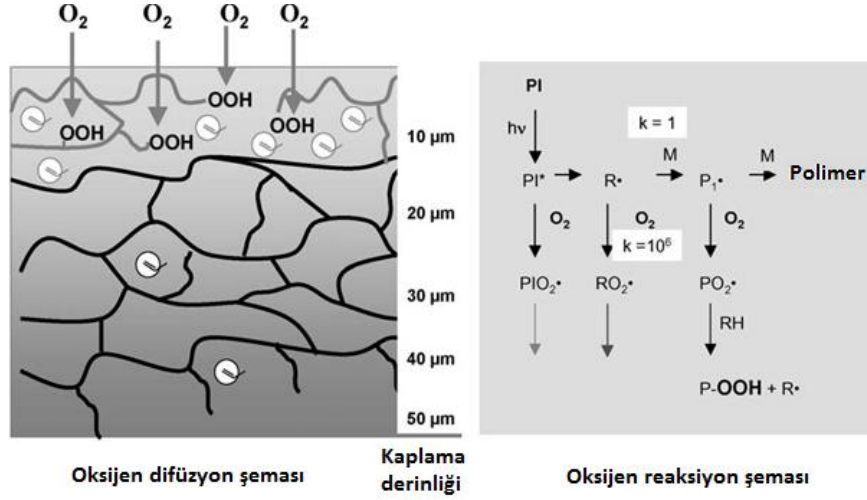


Şekil 2. 42 Tiyokzanton-tiyooasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

Mekanizmada, uyarılmış başlatıcının kükürt ve oksijen atomu ile fotobaşlatıcının temel hali arasındaki elektron-transfer reaksiyonunu dekarboksilasyon izler (Şekil 2.42). Sonuçta oluşan alkil radikalleri polimerizasyonu başlatır (Aydın vd. [34]).

## 2.8 Oksijenin Geciktirici Etkisi

Fotopolimerizasyon sırasında oluşan farklı türlerle oksijenin reaksiyonu ve bir kaplamanın film kalınlığının her yerinde bulunan ağın oluşumu üzerine etkileri Şekil 2.43'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 43 Oksijenin geciktirici etkisinin reaksiyon şeması

Hidroperoksitler tarafından reaksiyonun sonlanması, yüzeyde tamamlanmayan ağ yapısı ve kalan akrilat çifte bağları genellikle oksijenin geciktirici etki problemi olarak adlandırılır. Çok fonksiyonlu monomerlerin fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonunda, çapraz bağlanmanın verimliliği çoğalma basamağının verimliliğine bağlıdır. Hava ortamında, oksijen diradikalleri fotobaşlatıcılarla daha hızlı tepkime verir veya büyüyen radikal zincirleri peroksi radikallerinden daha karardır ve oluşan bu peroksi radikalleri akrilat polimerizasyonunu başlatmaz bunun yerine bir inhibitör olarak davranır. Polimerizasyonun indüksiyon kısmındaki bu inhibisyon sonucuna kadar tüm oksijen tüketilir. Polimerizasyonun indüksiyon kısmındaki inhibisyon sonuna kadar tüm oksijen tüketilir. Bu nedenle ince filmlerde polimerizasyon geciktirilmiştir ve daha kalın filmlerdeki akrilat dönüşümleri hava ortamındaki kaplamaların arayüzeyinde çok düşüktür ve bu durum yapışkan yüzeyler olarak sonuçlanır.

İnhibe edilmiş tabaka kalınlığının boyutu, kaplama içine doğru oksijenin difüzyonuna bağlıdır. Kaplama tabakasındaki oksijenin nüfuzu veya yayılma gücü birkaç faktöre bağlıdır. Birkaç faktöre örnek olarak, kullanılan materyalin polaritesi ve türünün yanı sıra etkileyen bir faktör olarak vizkozite verilebilir. Film içerisine oksijenin nüfuzu, Fick'in difüzyon eşitliğinin yaklaşık olarak değerlendirilmesinden türetilmiş olabilir.

$$d = [6D(\Delta t)]^{1/2} \quad (2.22)$$

$d$  =uzaklık (cm),  $D$  =oksijenin yayılma gücü ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ve  $t$  =maruz kalma süresi

Su gibi sıvılardaki oksijenin yayılma gücü (vizkozite 1 mPa s) yaklaşık olarak  $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ 'dir ve UV reçinelerinde artan vizkoziteyle  $10^{-6}$  'dan  $10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ 'ye kadardır. UV polimerizasyon zamanları 0,5'den 5s'ye kadar değişerek, oksijen molekülleri 0,1-10  $\mu\text{m}$  mesafeye nüfuz edebilir. Bir polieter akrilat fotopolimerize edilmiş ve kalan çifte bağların konsantrasyonu tabaka kalınlığının bir fonksiyonu olarak eş odaklı Konfokal Raman mikroskopisiyle belirlenmiştir. Modifiye edilmemiş reçinelerin sertleşmesi süresince, bir polieter akrilat, çifte bağ dönüşümünü yaklaşık 10  $\mu\text{m}$  kadar tabaka kalınlığına bağlıdır ve çok düşük olarak kalır. Daha derin tabakalara doğru gittikçe dönüşümüm önemli şekilde artar. Aminlerle reçinenin modifiyesiyle veya vaks ilavesine başvurarak, dönüşüm yüzeyde nerdeyse hacimli bölgelerde olduğu kadar yüksektir.

Sıvı kaplama filmi içerisine atmosferik oksijen difüzyonunun azalmasıyla, oksijen inhibisyonunun olumsuz etkisi azalmıştır. Sıvı kaplama filmi içerisine atmosferik oksijen difüzyonunun azalması;

\*Atmosferdeki oksijen konsantrasyonunun azalması

\*Formülasyonun vizkozitesinin arttırılması

\*Örnek sıcaklığının azaltılması ve sertleşme hızının arttırılması

\*Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve/veya etkili fotobaşlatıcı,

\* Reaktifliği yüksek formülasyonlar

\*Yüksek ışık yayılması

Akrilat bazlı formülasyonların fotopolimerizasyonundaki oksijenin inhibisyon etkisi, seçilen fotobaşlatıcının konsantrasyonuna ve türüne, formülasyonun reaktivitesine ve ışık şiddetine bağlıdır. Bowman grubu fotopolimerizasyon kinetikleri üzerine oksijen etkisini incelemişler. İnhibisyon hız sabitinin, ilerleme hız sabitinden  $\sim 10^6$  kat daha büyük olduğunu bulmuştur. Filmin mekanik özelliklerinde çözünmüş oksijen etkisini incelediler. Sonlanmış kısa zincir türlerindeki oksijenin konsantrasyonu, çapraz bağlı polimer zincirleri ile karşılaştırıldığında çok düşük olduğundan modülüs ve camsı geçiş sıcaklığına etkisinin ihmal edilebilir olduğunu buldular. Oksijenin inhibisyon etkisini azaltmak için bilinen birkaç yöntem vardır.

## **2.9 Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Uygulanan Fiziksel Yöntemler**

### **2.9.1 Yüksek Işıma ve Yüksek Enerji Yoğunluğu**

Oksijen inhibisyonunun üstesinden gelmek için en çok uygulanan metod yüksek ışıma kullanılması ve konsantrasyonu yüksek radikaller üretmek için yüksek enerji yoğunluğu. Radikaller oksijen etkisini sönmeler ve sonunda hızlı bir sertleştirme gerçekleşir. Bu yöntemle ilgili dezavantaj, kaplamanın büyük kısmının sertleşmesi için ihtiyaç duyulan enerji yoğunluğu ile karşılaştırılan kaplamanın çokça maruz bırakılmasıdır.

### **2.9.2 Atmosferin İnert Hale Getirilmesi**

Uygulanan atmosferi inert hale getirilerek atmosferik oksijenin olumsuz etkilerinin, üstesinden başarılı bir şekilde gelinebilir. İnert ortam olarak azot, argon, karbondioksit ya da diğer inert gazların uygulanması çok önemli bir rol oynamaz. Oksijen içermesi, örnek sıcaklığı, monomer vizkozitesi, film kalınlığı, fotobaşlatıcının konsantrasyonu ve türü, monomer etkinliği, ışık şiddeti gibi farklı etki faktörlerinin yanı sıra azot ve karbondioksitin karşılaştırılması değerlendirilmiştir. İnert atmosfer olarak karbon dioksitin önemi belirtilmiştir. Karbondioksit, azottan daha çok avantaja sahiptir;

\*Kolay elde edilmesi ve azottan daha ucuz olması

\*Havadan daha ağır olması ve herhangi bir kayıp olmadan bir kapta korunması

Son yıllarda, inert gaz uygulamalarda daha çok kullanılmaktadır. Özellikle folyo kaplamalarında ve baskı sektöründe kullanılmaktadır. Bunun nedeni, daha hızlı sertleşmeye imkan sağlaması, fotobaşlatıcı içeriğini düşürmesi, kullanılan lambanın sayısının azalması ve oluşan ürünün niteliğinin artmasıdır.

Bölge sistemlerinde inert atmosfer üretimi ve maliyet fotobaşlatıcılar için dengelenmiştir. Bu tasarım kalitenin geliştirilmesinde başlı başına değerlidir.

### **2.9.3 Fiziksel Engeller**

UV sertleştirilen Stiren/UP reçine sistemleri ile düşük güçteki 30W/cm lambalar beraber kullanıldığı gibi, oksijen katılmasını önlemek için basit fakat çokça

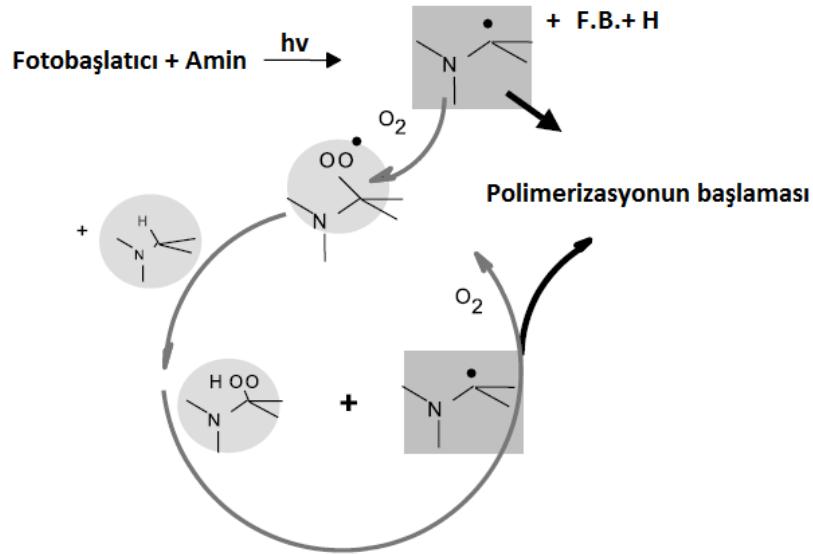
kullanılmayan bir olanak olarak vakslarda kullanılmaktadır. İzolasyon için kaplanan yüzeyi şeffaf bir koruyucu folyo ile kapatmak gerekebilir.

## 2.10 Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Uygulanan Kimyasal Yöntemler

Hoyle, Fotosertleşmedeki oksijenin geciktirici etkisinin olumsuz etkilerini azaltmak için bu yöntemlerin birkaçını kapsayan açıklamalar yayınlamıştır. Hoyle, aynı zamanda akrilatlarla birlikte hava ortamında foto DSC ile gerçekleştirilen polimerizasyonlara katkı maddeleri ilave edilerek polimerizasyon ekzotermelerindeki değişimi kanıtlamış ve bunları nitrojen atmosferi altındaki tekrarlayıp kıyaslamıştır göstermiştir.

### 2.10.1 Amin Sinerjistleri

Formülasyona amin ilave edilmesi, oksijenin geciktirici etkisinin üstesinden gelmek için sıkça kullanılan ve iyi bilinen bir yöntemdir. Katkı ekleme veya Michael katılmasıyla akrilatlarla kimyasal olarak bağlanma oksijenin inhibisyon etkisinin üstesinden gelir.



Şekil 2. 44 Amin sinerjist davranışı(H-verici, başlatma ve oksijen giderimi)

Temel etki, azota komşu C-H grubunun iyi hidrojen verici atom sebebiyle aminin oksijen tutma reaksiyonudur. Büyüyen akrilat radikali veya fotobaşlatıcının bir hidrojen abstrakte etmesiyle C-merkezli radikal hemen oluşur. Oksijen molekülü parçalanarak

peroksi radikali üretir, diğer aminden bir hidrojen abstrakte eder veya polimerizasyonu doğrudan başlatır.

Aminlerin mükemmel şekilde oksijen tutmasına rağmen, aminler kaplamanın sararmaması, kötü ortam şartlarına dayanıklılık, plastikleştirme etkisi gibi kullanım alanlarını kısıtlayan bazı dezavantajlara sahiptirler.

### **2.10.2 Yüksek Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu**

Oksijen, fotobaşlatıcıyla veya büyüyen radikalle kolaylıkla reaksiyon verdiği için dolayısıyla sistemdeki yüksek radikal konsantrasyonu oksijeni tüketir ve oksijenin malzemenin daha derin tabakalarına difüzyonunu önler. İnert atmosfer ve hava altında sertleşmenin etkisinin karşılaştırılması olarak, fotobaşlatıcı konsantrasyonunun polimerizasyon kinetiği üzerine etkisi vardır. Radikal oluşumunun kuantum verimi, fotobaşlatıcının türüne bağlıdır.

### **2.10.3 Akriyat Monomer Yapısı ve Vizkozitesi**

Oksijenin geciktirici etkisini azaltmak amacıyla etkili monomer yapıları, aminlerin olması halinde kararsız hidrojen atomu sağlamak veya vizkoziteyi arttırmak için temel konulardır.

Seyrelticilerin ve reçinelerin, yapı ve türleri istenen uygulamaya göre seçilmektedir. Ancak, eğer istenen uygulama, etilen yada propilen glikol veya tiyoeter türevlerinin kullanımına olanak verirse Oksijenin geciktirici etkisi önemli derecede azalır. Önerilen mekanizma Şekil 2.44'de verilen mekanizmaya benzerdir. Ancak, -O-CH- grubu yerine -N-CH- grubunun süstitüsüyonu (yer değiştirme reaksiyonu) ile reaksiyon mekanizması gerçekleşir.

### **2.10.4 Yüksek Etkinlik**

Monomerlerin ya da oligomerlerin aktifliği, sertleşme hızını ve dolayısıyla reaksiyon süresince oksijenin örneğe nüfuz edebilmesini etkiler. Eğer oksijen difüzyonu çok yüksek ise reçinenin etkinliği çok yüksek olsa bile örnekteki çözünmüş oksijen konsantrasyonu iki kat oranında düşene kadar fotopolimerizasyon meydana

gelmeyecektir. Başlatma radikallerine katılması için, monomer oksijenle başarılı şekilde yarışabilir.

#### **2.10.5 Formülasyon Vizkozitesi**

Sertleşmemiş sıvı filme oksijen difüzyonunun hızı, UV sertleştirilebilen formülasyonların viskozitesiyle belirlenir. Vizkozitenin etkisi, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak üretilen reçine filmleri polimerizasyon hızlarını karşılaştırarak gösterilmiştir ve vizkozite çok büyük oranda değişmiştir. 5 µm film kalınlığı, oksijenin geciktirici etkisi en belirgin bu aralıkta şekilde bu aralıkta seçilmiştir. Sıcaklığın artması formülasyonun viskozitesinin düşmesine neden olur. -19 °C 'de vizkozite oldukça yüksektir. Polimerizasyon hızı yaklaşık 1'dir ve sertleşme sıcaklığının 6, 25, 50 °C ve 80 °C'ye yükselmesiyle birlikte durmaksızın 0'a düşer. Hava altındaki davranışı sertleşmenin azalmasından ve oksijen difüzyonundan kaynaklanmaktadır, bu da polimerizasyon hızının düşmesine neden olur. Benzer sonuçlar foto-DSC ölçümleriyle elde edilmiştir.

#### **2.10.6 Boya ile Oksijen Yakalama**

Bir boya duyarlılaştırıcısının varlığında çözülmüş oksijenin singlet oksijene dönüşümü ve 1,3-difenilsobenzofuran tarafından 1,2-dibenzoil-benzene oluşturmasıyla tanımlanan bir fotobaşlatıcı olarak çalışabilir. Ancak, bu boyanın kullanımı ile kaplama biraz renklenmiştir. Renkli kaplamalar için sınırlı uygulama alanları nedeniyle yaklaşım yaygın olarak kullanılmamaktadır.

Son yıllarda singlet oksijen üreticinin yeni geliştirilmiş sistemi (zinc 2,9,16,23-tetra-tert-butyl- 29H,31H-phthalocyanine (Zn-ttp)) ve singlet oksijen tutucu(dimethylantracene (DMA)) yayımlanmıştır. Zn-ttp/DMA'nın birleşimi ve aydınlatma öncesi sistemdeki çözülmüş moleküler oksijen etkin bir şekilde tüketilebilir. Sonuç olarak, geciktirici etki süreci önemli şekilde azalmıştır ve polimerizasyon hızı önemli ölçüde artmıştır (Kardush ve Stevens [10]).

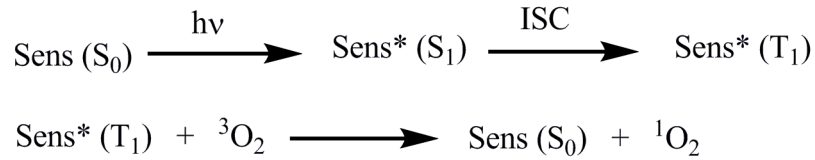
## 2.11 Singlet Oksijen Reaksiyonları

Singlet oksijen astrofizikçiler tarafından 1924'de bulundu ve az rastlanan uyarılmış parçacık olarak adlandırıldı. 1963 yılında, Khan & Kasha & Ogryzlo vd. kararlı moleküler oksijeni tanımladılar.

Singlet oksijen ile ilgili spektroskopi, kinetik çalışmalar, organik ve inorganik kimyasal reaksiyonlar, biyokimya, endüstriyel polimerler gibi çok farklı alanlarda her yıl yüzlerce yayın yayınlanmaktadır.

### 2.11.1 Fotooksidasyon

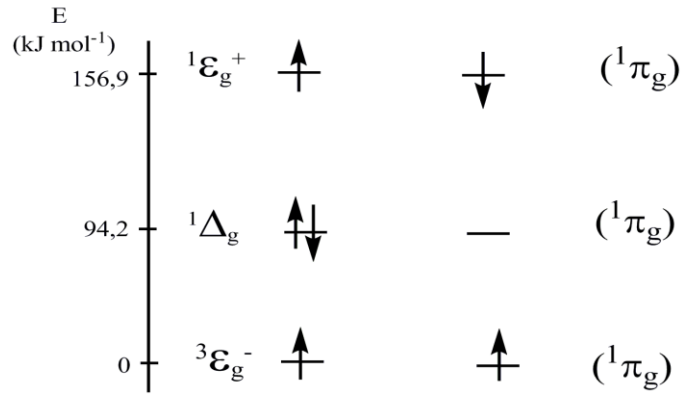
Plastik malzemelerin bozunması ve biyolojik maddelerin parçalanmasına yol açan temel işlemler arasında fotooksidasyon reaksiyonları da yer alır. Bu olayın gerçekleşebilmesi için ışık ve oksijenin birleştirilmiş etkisinin olması zorunludur. Ayrıca fotooksidasyon çok önemli bir sentez metodudur. Fotooksidasyon reaksiyonlarının büyük bir kısmında reaktif ara ürün "singlet oksijen" dir. Moleküler oksijenin aktif parçacığı olan singlet oksijen, fotosensitizasyonla üretilir, genellikle bir boyar maddeden (ki buna sensitizer denir) uyarılmış triplet halinden enerji transferi ile oluşur.



Şekil 2.45 Singlet oksijen üretimi

Bazı deneylerde, fotooksidasyon reaksiyonlarının bir kısmının süperoksit anyonu ( $\text{O}_2^-$ ) ile oluştuğunu göstermektedir.

Moleküler oksijenin ( ${}^3\text{O}_2$ ) temel hali, iki çiftleşmemiş elektronlu triplet haldir. Moleküler oksijenin temel hal ve birinci uyarılmış hal arasındaki enerji farkı  $94,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve temel hal ile ikinci uyarılmış hal arasındaki enerji farkı  $156,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir (Şekil 2.46).



Şekil 2.46 Moleküler oksijenin enerji diyagramı

$^1\Delta_g$  de yani birinci uyarılmış halde iki elektronun spinleri çift halinde olduğundan, bu halin enerjisini ikinci uyarılmış hale göre düşürmektedir.

Triplet hal ve uyarılmış singlet haller arasındaki elektronik geçişler spin yasaklıdır. Oksijenin absorpsiyon katsayısı oldukça zayıftır ve direkt uyarılma ile singlet oksijen oluşumu sadece özel koşullarda geçerlidir.

### 2.11.2 Singlet Oksijen Ömrü

Oksijenin uyarılmış singlet halinin deaktivasyonuna neden olan elektronik geçişler spin yasaklı geçişlerdir. Bunun sonucunda da  $^1\Delta_g$  ve  $^1\varepsilon_g^+$  uyarılmış hallerin ömürleri oldukça uzundur. Gaz fazında  $^1\Delta_g$  halinin ömrü 45 dakika iken  $^1\varepsilon_g^+$ 'nin ömrü 7-12 saniye aralığındadır.  $^1\varepsilon_g^+$ 'nin ömrünün diğerine göre daha kısa olmasının nedeni spin izinli geçiş olmasıdır.

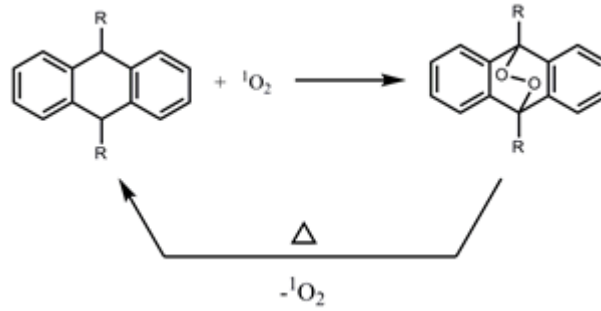
Singlet oksijenin ömrü çözücünün yapısına göre değişmektedir. Özellikle dötoro çözücülerde ve özellikle perflor içeren çözücülerde çok daha uzundur (Çizelge 2.3).

Çizelge 2. 3 Singlet oksijenin çözücüler içindeki yaşam ömrü

Aseton	34-65 $\mu\text{s}$
Aseton-d <sub>6</sub>	588-838 $\mu\text{s}$
Kloroform	160-265 $\mu\text{s}$
Kloroform-d <sub>1</sub>	640-9400 $\mu\text{s}$
Pentakloroetan	480 $\mu\text{s}$
Pentafloroetileter	1100 $\mu\text{s}$

### 2.11.3 Singlet Oksijen Üretimi

Endoperoksitlerin termal bozunması Şekil 2.47’de gösterilmektedir.



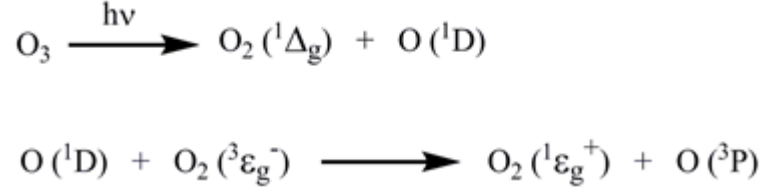
Şekil 2.47 Endoperoksit oluşumu ve termal dekompozisyonu

Endoperoksit genellikle düşük sıcaklıklarda hazırlanırlar ve ısıtmayla bozunurlar. Singlet oksijenin üretimindeki diğer kimyasal metodlar şunlardır:

- Organik perasitlerin dekompozisyonu,
- Hidrojenperoksit tarafından nitrillerin dekompozisyonu,
- Potasyum perkromatın dekompozisyonu.

#### 2.11.4 Ozondan Singlet Oksijen Üretimi

UV aydınlatmasıyla ozonun dekompozisyonu gaz sisteminde  $^1\Delta_g$  ve  $^1\varepsilon_g^+$  oksijen üretimi için kullanılan önemli metotlardandır.



Şekil 2. 48 Ozondan singlet oksijen üretimi

#### 2.11.5 Fotosensitizasyonla Singlet Oksijen Üretimi

Fotosensitizasyon ( $^1\Delta_g$ ) oksijen üretiminde en pahalı ve en çok kullanılan metottur.

1930 yılında Kautsky, bir boyar maddenin (sensitizer) oksijen varlığındaki fotooksidasyonunda gözlemlemiştir. Boyar madde tarafından absorplanan enerji Şekil 2.48'de gösterildiği gibi oksijene transfer edilir.

Sensitizer ışık absorpsiyonu ile uyarılır. Triplet halin ömrü singlet halden çok daha uzundur ve sensitizasyon genellikle sensitizerin triplet halinden gerçekleşir.

#### 2.12 UV Spektroskopisi

UV/görünür bölgede ışık absorpsiyonu ile başlatılan reaksiyonlarda formülasyondaki tüm bileşenlerin absorpsiyon özelliklerinin ve kaplama ve lamba arasına konulan malzemenin geçirgenlik özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Fotobaşlatılmış serbest radikal reaksiyonlarında fotobaşlatıcının yok olması, UV/görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile zamana bağlı olarak izlenebilir. Fotobaşlatıcı beyazlaştıkça örnek çözeltinin rengi yok olur ve şeffaflaşır. Ayrıca kromofor grupların yok olmasıyla ilerleyen polimerizasyon işlemi de bu yöntemle izlenebilir. UV/görünür reflektans spektroskopisi, şeffaf örneklerin sertleştirilmesi esnasında oluşan sarılaşmanın miktarını tespit etmek için kullanılır. Oluşan filmler gün ışığına maruz bırakıldığında yapıdaki amin sarılaşmaya neden olur. Sarılaşma, sarılaşma indeksinin ölçülmesi ile saptanır (Davidson [30]).

### 2.13 Floresans Spektroskopisi

Birinci uyarılmış elektronik enerji seviyesinden taban durumuna yapılan geçiş ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) “floresans” olarak adlandırılır (Şekil 2.7). Eğer emisyon işlemi sırasında geçiş yapan elektronun spin yönelimi değişmiyorsa bu ışıklı geçiş de floresans olarak bilinmektedir. Floresans emisyonu birtakım özelliklere sahiptir. Buna göre floresans spektrumu uyarma dalgaboyu ile değişmez. Floresans spektrumu  $S_0 \rightarrow S_1$  absorpsiyon spektrumunun simetrisidir.

Fotoaktif kromofor gruplar uyarıldıklarında floresans yayımlarlar. Floresans spektroskopisi yardımı ile fotobaşlatılmış polimerizasyon işlemleri izlenebilir. Buradaki örnek bileşikler, floresans veren uyarılmış singlet haldeki komplekslerin, temel haldeki molekül ile uyarılmış bir dimer (ekzimer) vermesidir. Polimerizasyonun oluşmasıyla floresandaki değişmeler günümüzdeki cihazlar yardımıyla incelenebilmektedir. Katyonik sistemlerin sertleştirilmesi, floresans ajanları olarak aminler kullanıldığında izlenemez. Pigment içeren radikal ve katyonik sistemler de bu yöntemle incelenebilir (Davidson [30]).

Floresans teknik kullanılarak, polimerleşme, kimyasal jel oluşumu, metal iyon tayini ve polimerik jellerin hacimsel faz geçişleri gibi deneyler yapılmıştır. Floresans teknikte ortamda bulunan floresans moleküller sistemin yapısal 4 özelliklerine son derece duyarlı olup, içinde buldukları çevre hakkında bilgi verirler (Dogruyol [24]).

### 2.14 Sönümlenmenin Floresans İncelenmesi

Bir seri işlem floresans şiddetinde azalmaya yol açabilir. Bu işlemler uyarılmış hal sürecinde oluşur; örneğin, çarpışmayla sönümlenme, enerji transferi, yük transfer reaksiyonları veya fotokimya ya da temel halde kompleks oluşumundan da kaynaklanabilir.

Sönümlenme olayının iki önemli sebebi, dinamik (çarpışma) ve statik (kompleks oluşumu) sönümlenmedir.

### 2.14.1 Dinamik Sönümlenme

Çarpışma ile sönümlenme uyarılmış floroforun bir atom veya molekülle teması sonucunda oluşur ve temel hale ışımsız geçişi sağlar.

Çarpışmayla sönümlenmenin en basit hali, *Stern-Volmer* eşitliği ile verilir.

$$F_0 / F = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.23)$$

$K_{SV}$ = Stern-Volmer sönümlenme katsayısı ise aşağıdaki eşitlikten elde edilir:

$$K_{SV} = K_q \tau_0 \quad (2.24)$$

$K_q$ = Bimoleküler sönümlenme hız sabiti

$\tau_0$ : Sönümleyicinin yokluğunda uyarılmış hal ömrü

Saf çarpışmayla sönümlenme halinde, dinamik sönümlenme de;

$$F_0 / F = \tau_0 / \tau \quad (2.25)$$

eşitliği ile verilir.

Bu durumda,

$$\tau_0 / \tau = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.26)$$

olur.

### 2.14.2 Statik Sönümlenme

Bazı durumlarda, florofor diğer bir molekülle kararlı kompleks oluşturur. Eğer bu termal hal floresans değilse, floroforun statik olarak sönümlendiğini söyleyebiliriz. Böyle bir durumda, sönümleyicinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak floresansa bağlılık aşağıdaki eşitlikle verilir:

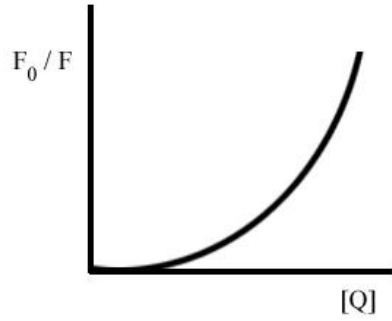
$$F_0 / F = 1 + K_a [Q] \quad (2.27)$$

$K_a$ : Kompleksin assosiasyon sabiti

Statik sönümlenmede örneğin ömrü azalmayacaktır, çünkü floroforlar kompleks oluşturmayacağından – böylece uyarılmadan sonra yayımlarlar – normal uyarılmış hal özelliğine sahip olacaktır. Eğer statik ve dinamik sönümlenmenin her ikisi de oluşuyorsa eşitlik aşağıdaki şekilde olur.

$$F_0 / F = (1 + K_q \tau [Q]) (1 + K_a [Q]) \quad (2.28)$$

Bu durumda eğri, Şekil 2.49'daki gibi olur (Fouassier [32]).



Şekil 2. 49 Statik ve dinamik sönümlenmenin her ikisinin de gerçekleştiği Stern-Volmer eğrisi

## 2.15 İnfrared Spektroskopisi

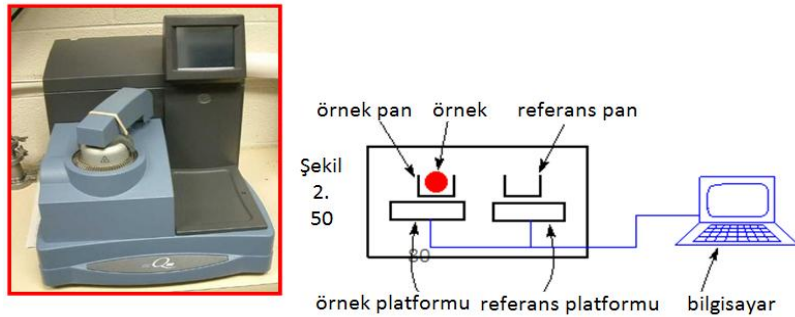
İnfrared spektroskopisi ile akrilat, epoksi ve vinil eterlerin absorpsiyon bantlarının kaybolması zamana karşı hızı izlenebilir. Denemeler örneklerin sodyum klorür peletlere uygulanması veya ATR spektroskopisi ile yapılabilir. Son yıllarda zamana bağlı infrared spektroskopisi (RT-FTIR) tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte örnek UV ışığı ile aydınlatılırken aynı zamanda ilgili grubun absorpsiyonundaki azalma izlenir (Davidson [30]). Zamana bağlı infrared spektroskopisi (RTIR) metodu, fotopolimerleşen sistemlerde polimerizasyon hızını ve kısa sürede oluşan kuantum verimini ölçmek için kullanılır.

Bu metod özetle; örnek, UV veya lazer ışığıyla aydınlatılırken aynı anda reaktif çifte bağ absorpsiyonundaki düşüşün infrared spektroskopisiyle kayıt edilmesidir. Akrilik monomerler için çifte bağın yoğun absorpsiyon gösterdiği değer  $810 \text{ cm}^{-1}$ 'dir. RTIR'nin

en belirgin avantajlarından biri, fotopolimerleşmenin en önemli kinetik parametrelerinin tek bir deneyle hesaplanabilir olmasıdır. Aynı zamanda bu tekniğin cevap süresi oldukça iyi olduğundan, hızlı gerçekleşen fotopolimerleşme süreçlerini izlemede üstünlük sağlarlar.

## 2.16 Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Foto-DSC)

Gerçek zamanlı IR ve Raman spektroskopilerinin pahalı oluşu reolojik tekniklerin sadece yavaş reaksiyonlarda etkin olması ve ölçüm sürelerinin uzun olmasından dolayı izotermal polimerizasyon kinetiklerini izlemek için farklı metotlar gerekmektedir. Foto-DSC, polimerleşme kinetiğinin incelenmesi, sertleşmenin bir ölçüsü olan monomer dönüşüm yüzdeleri ve özellikle fotobaşlatıcı performansının belirlenmesine yönelik etkin bir metottur. Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansını hızlı bir şekilde ölçmek için kullanılan etkin bir yöntemdir (Şekil 2.50). Bu teknik, ekzoterm polimerleşme formlarında ortaya çıkan ısının izlenmesi sağlar. Foto-DSC tekniğiyle elde edilen ısı akış değerleri polimerizasyon hızı ve monomer dönüşüm yüzdesi grafiklerine dönüştürülür ve bu değerlerden reaksiyonların kinetiği hakkında bilgi edinilebilir (Doğruyol [24]).



Şekil 2. 50 Foto-DSC cihazı ve ölçüm platformu

Bu yöntemde sabit sıcaklıkta çalışan bir taramalı kalorimetre mevcuttur, örnek aydınlatıldığında oluşan reaksiyonun hızı ve ısıdaki değişimin hızı uyarma zamanına bağlı olarak saptanabilir. Foto-DSC birçok kullanıma sahiptir;

- Değişik ışık kaynaklarının reaksiyon üzerindeki etkisi saptanabilir,
- Uyarma dalgaboyunun reaksiyon üzerindeki değişiminin etkisi saptanabilir,
- İşık yoğunluğunun reaksiyon üzerindeki etkisi saptanabilir,

d) Azot gazının etkisi gözlenebilir,

e) Sıcaklığın reaksiyon üzerine etkisi saptanabilir ve sertleşme işlemi üzerine pigmentin etkisi gözlemlenebilir (Davidson [30]).

Foto-DSC'de ısı akışı, sabit sıcaklıkta reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak elde edilir. Polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzdesi zamanın fonksiyonu olarak hesaplanır. Akrilat çifte bağları için reaksiyon ısı değeri teorik olarak  $\Delta H_p^{teor.} = 86$  kJ/mol olarak kullanılmıştır.

Sabit sıcaklıkta, foto-DSC'den ısı akışı ( $H_t$ ), reaksiyon süresine karşı elde edilir. Polimerizasyon hızı ( $R_p$ ) ve monomer dönüşüm yüzdeleri (C), zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıda belirtilen formüller ile elde edilir.

Polimerizasyon hızı;

Q/s: Saniyedeki ısı akışı, M: Monomerin molar kütlesi, x: Her bir monomer molekülündeki çifte bağ sayısı, y: Örnekteki monomer kütlesi olmak üzere,

$$R_p = (Q/s)M/x \Delta H_p \quad (2.29)$$

2.16 ile gösterilen eşitlikle hesaplanır. Monomer dönüşüm yüzdesi direkt ısı akışı eğrilerinden  $C = \Delta H_t / \Delta H_p$ , formülü ile Eşitlik 2.17'deki gibi de hesaplanabilmektedir (Doğruyol [24]).

$$R_p = dC/dt = (dH_t/dt)/\Delta H_p \quad (2.30)$$

## 2.17 Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları

Bir seri lamba polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Bunlar;

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

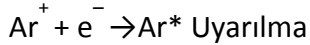
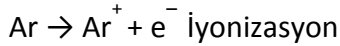
- Işın emisyonu diyotlarıdır.

Yukarıda yazılan kaynaklardan belirli uygulamalarda yer bulsalar da, civa, eksimer ve ksenon lambalar endüstriyel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılanlardır (Drobny [28]).

### 2.17.1 Orta Basınçlı Ark Lambaları

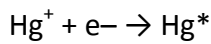
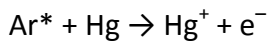
UV ile sertleştirme işlemi için en sıklıkla kullanılan lamba türü orta basınçlı civa lambalarıdır. Emisyon spektrumu, yaygın biçimde kullanılan başlatıcıları uyarmak için kullanılmaktadır. Bundan başka, bu tip lambanın oldukça basit bir tasarımı vardır ve üretim için kolayca uyarlanabilir. Genellikle kullanılan güç seviyeleri 40 ile 200 W/cm aralığında olup, özel uygulamalar için daha yüksek seviyeleri de mevcuttur (Drobny [28]).

Orta basınçlı civa lambaları, her ucunda tungsten elektrotları olan silindirik bir kuvarz tüpten oluşur. Tüp az bir miktar civa metali, buhar ve bir başlatıcı gaz (genellikle argon) içerir. Elektrotlara yüksek voltaj uygulandığı zaman, başlatıcı gaz iyonize olur.



$\text{Ar}^*$  : Argonun uyarılmış hali

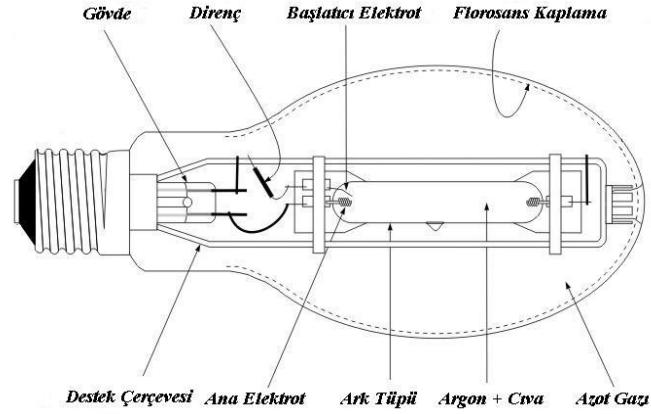
İyonize edilen elektronun argon katyonu ile birleşimi, bir civa atomuna enerji veren ve sonradan onu iyonize eden, elektronik olarak uyarılmış civa atomu üretir:



$\text{Hg}^*$  : Civanın uyarılmış hali

Civa katyonunun bir elektron ile birleşiminden ortaya çıkan, elektronik olarak uyarılmış civa atomu, enerjisini ışımali olarak kaybeder. Yukarıdakiler, lambada meydana gelen proseslerin sadece ufak bir bölümüdür ancak birleşik etkisi, UV ve gözle görünür bölgede ışık emisyonu ile ısı oluşumudur (Drobny [28]). Isı, civa metalinin bir kısmını

buharlaştırır. Civa katyonları iletkendir ve elektrotlardan geçen akım, kararlı hale ulaşıncaya kadar artar. Şekil 2. 51’de bu tür bir lamba örneği gösterilmiştir.



Şekil 2. 51 Orta basınçlı civa lambası

Orta basınçlı lambanın spektral çıktısı katkılana yani gaz karışımına küçük bir miktar metal halojen ur eklenmesiyle değiştirilebilir. Genellikle katkılanan lambalar demir ve galyum lambalarıdır. Yayılan ışığın yoğunluğu ile spektral çizgilerin göreceli yoğunluklarının zaman içinde değişmesine rağmen, orta basınçlı civa lambaların uzun yaşam süreleri vardır (genellikle 3000 saatten fazla). Bu da performansı etkiler, öyle ki lamba yanabilir ancak çıktı o kadar düşüktür ki reaksiyonu başlatamaz. Bu nedenle ışık yoğunluğunun bir radyometre kullanılarak periyodik olarak kontrol edilmesi gerekir (Drobny [28]).

### 2.17.2 Ksenon Lambaları

Ksenon lambalar tüp biçimli ve noktasal kaynak ampüller olarak bulunurlar. Bu tür bir lambanın ürettiği radyasyon, 400 nm'nin altındaki dalgalı boylarında özellikle zengin ve canlı değildir, bundan dolayı da uygulamaları biraz sınırlıdır. Bununla birlikte, ksenon lambaları darbeleri hale getirmek mümkündür, bu da onların en üst değer parlaklık, aydınlığı elde etmelerini sağlar. Ticari olarak mevcut olan darbeleri ksenon lambalarının, UV ve görünür spektral aralıkta emisyonları vardır. Gaz dolgusunu değiştirmek UV açısından zengin bir çıktı meydana getirir.

Darbeleri ksenon lambaların avantajları şunlardır:

Darbeler kısadır; böylelikle belirgin bir ısı birikimi oluşmaz,

Cıvayı buharlaştırmak için dereceyi artırmak gerekmez; bu nedenle ksenon lambalar oldukça düşük ısılarda çalışırlar,

Lambalar mikrosaniyeler içinde kapatılabilir, böylece sürekli infrared radyasyon ve ışık kesici panjur montajı gerekmez,

Araya azot gazı eklemeye gerek yoktur,

Yüksek değerdeki gücü ile darbeli ışık opak malzemelerin içinden, sürekli ışıktan daha etkin bir şekilde geçer,

Darbeler arasındaki soğuma periyodu nedeniyle, bu lambalar oldukça düşük ısılarda çalışırlar ve böylelikle de ürünün yüksek ısıları tolere etmediği imalat prosesleri için uygundur.

Ksenon lambalar ozon gazı üretmezler ama malzemelerin ozona karşı duyarlı olduğu proseslerde kullanılabilirler. İlave bir avantajı da ozonun kaldırılması için fabrika havalandırma sistemine gereksinim duyulmamasıdır.

Darbeli sertleştirme sistemleri tıbbi cihazlar, elektronik, yarı iletkenler ve optik fiberlerin üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Darbeli ksenon lambaları, 360° aydınlatma gibi, belirli gereksinimleri karşılamak için çok değişik şekillerde üretilirler (Drobny [28]).

Bu lambalar kullanılırken alınması gereken önlemler şunlardır:

Lambalar çıplak elle tutulmamalıdır, çünkü bu sonradan, lamba çalışırken karbonlaşan proteinlerin ve başka maddelerin kuvarz zarfının üzerinde birikmesine yol açar. Bu tortular ışık filtresi gibi davranırlar.

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

Işık ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyon süreçleri ve kinetikleri temel olarak formülasyonu oluşturan bileşenlerin (fotobaşlatıcı, monomer, seyreltici, katkı maddeleri vd.) oranları, kimyasal yapıları ve dış (ışık şiddeti, sıcaklık, vd.) etkenlerden

etkilenir. Fotobaşlatıcının optimum miktarı ve kullanım koşulları arasındaki ilişki karmaşıktır. Optimum miktar birçok faktöre bağlıdır; lambanın tipi, başlatıcının absorpsiyon karakteristiği, oksijenin varlığı, kaplanan yüzeyin kalınlığı, sinerjist, çapraz bağ yoğunluğu ve formülasyon tipi.

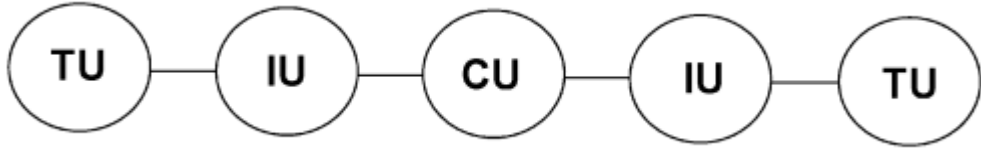
Işık ile sertleşen formülasyonlarda fotobaşlatıcı, monomer ve oligomerlere göre en pahalı bileşenlerden biridir. Fotobaşlatıcının formülasyonda miktarının artması son ürünün fiyatının artması demektir. Bu yüzden yüksek reaktiviteye sahip karışımlar (pahalı) veya az etkin ama ucuz fotobaşlatıcılar kullanılır. Bu yolla yüksek sertleşme hızında az maliyetli kaplamalar elde edilir (Dietliker [29]).

Bir fotobaşlatıcı sisteminin sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Fouassier [32]);

- Sertleşme sisteminde 300-400 nm dalgaboyu aralığında iyi absorpsiyon karakterine sahip olmalıdır,
- Vinil monomerlerinin olefinik çifte bağlarına katılabilecek serbest radikalleri etkin bir şekilde üretebilmeli,
- Prepolimer/polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalı,
- Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğramalı ve kuantum verimi ideal olarak '1' olmalı,
- İyi bir ısıl dayanıklılığa sahip olmalı, yüksek sıcaklıklarda dahi 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 olmamalıdır,
- Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolay çözünmesi kullanımı açısından tercih edilir.

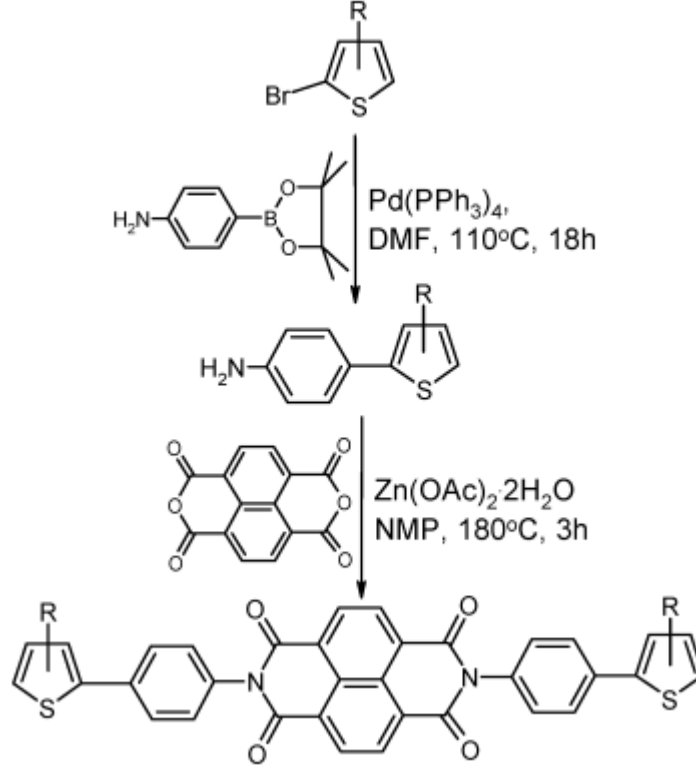
## 2.18 Oligotiyofenler ve Elektroaktif Malzemeler

20. yüzyılın ikinci yarısında elektronik alanında büyük ilerlemeler gözlenmiştir. Bunda hiç şüphesiz anorganik yarı iletken teknolojisinin payı büyüktür ki bu da organik elektriğin son zamanlarda gelişmesine yol açmıştır. Konjuge polimerler ve fulerenlerdeki moleküler kompozitlerin foto indüklenmiş yük transferinin keşfedilmesiyle birlikte 1990'lı yıllarda polimerik ışık yayan diyotların fabrikasyonuna başlanmıştır. Bu olaydan sonra gelen süreçte FET (alan etki transistörü) ve OFET (Organik alan etki transistörü) konusunda birçok çalışma yapılmış, malzemeler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Yarı iletken malzemeler bunlardan birisidir. Yarı iletken moleküller bir tane merkez (CU) ünitesine eşlik eden ara birimlerden (IU) oluşurlar (Blok inşası). Bu ara birimler merkezdeki birimin  $\pi$  elektronu yoğunluğunu artırır. İki uçta bulunan birimler (TU) uzun alkil sübstitüentlerinden oluşurlar. Bu uç birimler molekülün çözünürlüğünü artırır (Şekil 2.52). Yarı iletken malzemeler bazı durumlarda polimerleştirilerek polimerik yarı iletken malzeme haline getirilebilirler.



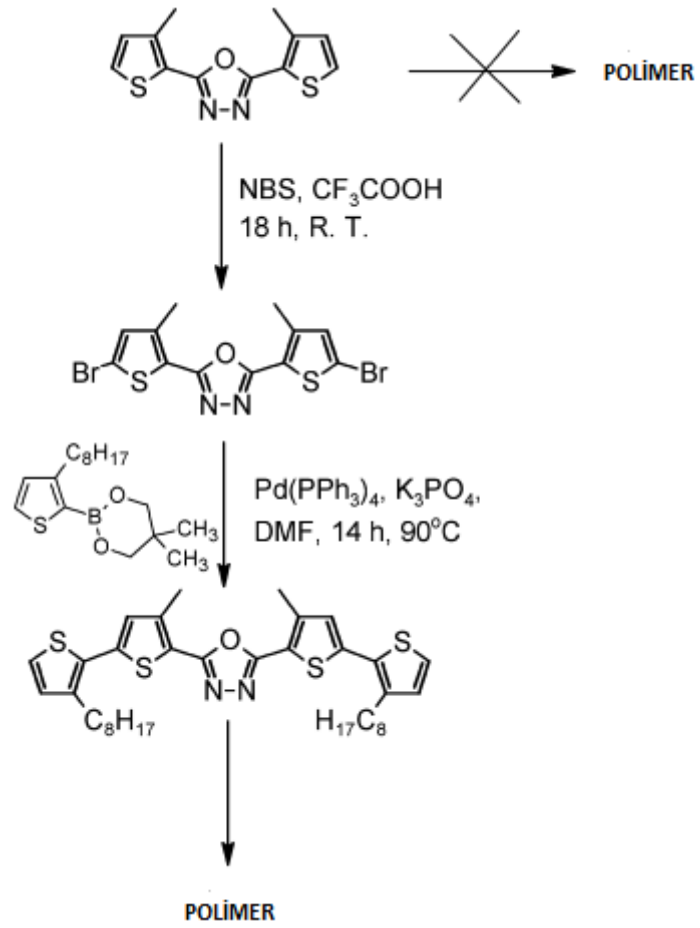
Şekil 2. 52 Yarı iletken molekül

Yarı iletken naftalen bisimidler ayarlanabilir HOMO ve LUMO seviyelerine sahip ve blok inşası yaklaşımına uygun moleküllerdir. Bu molekülde naftalenbisimid sahip olduğu alkiltiyenil grupları sayesinde merkez naftalen birimin elektron yoğunluğunu arilen bisimid gruplarından iki elektron alarak azaltır (IU). Bunun sonucunda molekülün LUMO seviyesi düşer. Uç taraflarda bulunan alkiltiyenil grupları (TU) molekülün çözünürlüğünü azaltır ve HOMO seviyesini yükseltir. Bu sayede HOMO seviyesi molekülün tiyofen halkasında yer alır (Şekil 2.53).



Şekil 2. 53 Naftalen bisimid sentezi ve ayarlanabilir HOMO/LUMO pozisyonları

Son zamanlarda yarı iletken polimer elde etmek için Suzuki eşlemesi gibi birçok oksidatif polimerizasyon metotları kullanılmaktadır. Tiyofen halkasının  $\alpha$  pozisyonunda radikal oluşturularak polimerizasyon başlatılır. Güçlü elektron alıcı merkez ünitelerinin (CU) -1,3,4-okzadiazol oluşu polimerizasyon bölgesinde  $\pi$  elektron yoğunluğunu azaltır ve katyon radikali oluşumunu artırır. Bu durum elektrokimyasal polimerizasyonunu imkânsız hale getirir. Suzuki eşlemesi ile iki tane daha alkiltiyenil grubunun moleküle eklenmesi merkez birimine kalkan etkisi yaratır ve yarı iletken elektrokimyasal polimerizasyon ile Şekil 2.54'deki gibi ele edilir (Pron vd. [35]).



Şekil 2. 54 Okzadiazol ve oligotiyofen kopolimerlerinin sentezi

### MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sülfirik asit (%95-97), diklorometan Merck firmasından temin edilmiş ve temin edildiği gibi kullanılmıştır. Tiyosalisilik asit, 2-Bromonaftalen ve tetrakis(trifenilfosfin)palladyum (%99,9) ABCR firmasından, N-metildietanolamin (NMDEA, %99), N,N-dimetil formamit (DMF, %99,8) Aldirch firmasından alınmıştır.

Etanol (%99), Metanol (%99,5), Dioksan (%99), Asetontiril (%99,8) Merck firmasından temin edilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır. Difenilantrazen (DFA, %99) ve Metilmetakrilat (%99) Alfa Aesar firmasından sağlanmış ve sağlandığı gibi kullanılmıştır.

Epoksidiakrilat (P-3016, %80) ve tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA, %20) karışımı (Photomer 3038), Cognis France firmasından sağlanmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

2,5-dibromotiyofen (%96) ve n-Butil Lityum (n-BuLi, 1,6 M) Alfa Aesar firmasından sağlanmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

#### 3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-görünür bölge absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları Varian Cary 50 Conc spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir, Foto-DSC ölçümleri ise orta basınçlı civa lambası (PCA ünitesi) içeren TA-DSCQ100 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. PCA ünitesi 250-650 nm aralığında radyasyon yayar ve UV radyometre ile ölçülebilen 0-80 mW/cm<sup>2</sup> şiddeti sağlar.

Floresans ölçümleri JOBIN YVON HORIBA Fluoromax-3P Floresan Spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  ölçümleri, 500 MHz Varian Inova NMR cihazında çözücü olarak  $\text{CDCl}_3$  kullanılarak alınmıştır.

Polimer ağırlıkları ve dispersiteleri Waters sitirajel(HR series 2,3, 5E) kolonlu, akışkan fazı THF olup dakikada 0,3 mL akış hızına sahip, Waters 410 diferansiyel refraktometre dedektörlü Agilent 1100 Series marka GPC kullanılarak alınmıştır.

Ultrasonik banyo olarak 160 W gücünde  $80\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklığa çıkabilen Ultrasonic Cleaner VWR marka cihaz kullanılmıştır.

IR spektrumunu Smart Orbit Diamond  $30.000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında çalışabilen Nicolet 6700 marka FT-IR cihazı ile alınmıştır.

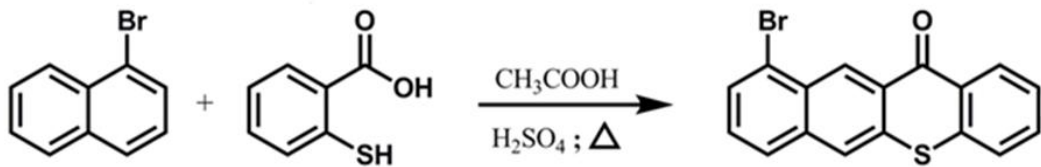
Soğutma gerektiren tiyofen sentezi reaksiyonunda Julabo FT902 daldırmalı soğutucu kullanılmıştır.

**DENEYSEL SONUÇLAR****4.1 10-bromo-12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on (TX-1-NpBr) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu**

Reaksiyon balonu içerisinde 25 mL derişik sülfürik asit, tiyosalisilik asit (0,240g, 1mmol) üzerine yavaşça ilave edildi. 5 dakika boyunca karıştırılan karışımın üzerine 1-bromonaftalen (0,341g, 1,5 mmol) 15 dakikalık periyod içerisinde yavaşça ilave edildi. Reaksiyon mikrodalga cihazında 80 °C, 400 W'da ve 2 saat süreyle gerçekleştirildi. 2 saatin sonunda reaksiyon karışımı hacimce daha fazla kaynar suya dökülerek süzgeç kağıdından süzöldü. Elde edilen ürün dioksan-su karışımından kristallendirildi (Verim: % 75) (Şekil 4.1).

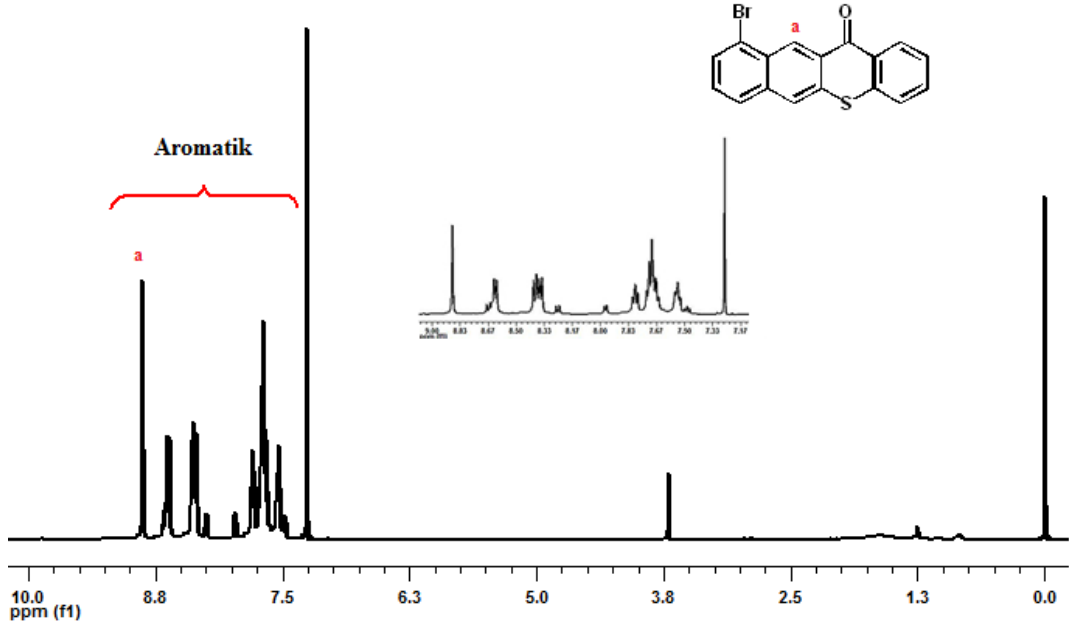
MA (C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>BrOS): 341 g mol<sup>-1</sup>, GC-MS, m/z (%): 341 ( M<sup>+</sup>).

IR (ATR): 3059 (aromatik), 1686 (C=O), 1578 (C=C) cm<sup>-1</sup>.

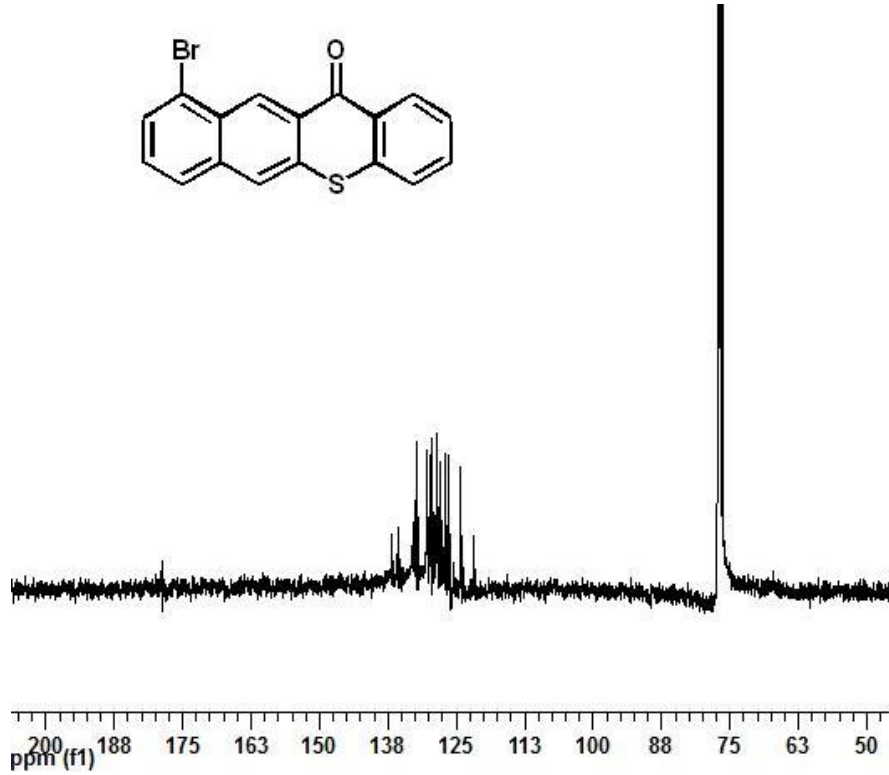


Şekil 4. 1 TX-1-NpBr'nin sentezi

TX-1-NpBr fotobaşlatıcısının sentezi yukarıda verilen prosedüre göre gerçekleştirildi. Elde edilen örneğin karakterizasyonu GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR teknikleriyle gerçekleştirildi. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR grafikleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de sırasıyla verildi.



Şekil 4. 2 TX-1-NpBr'nin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

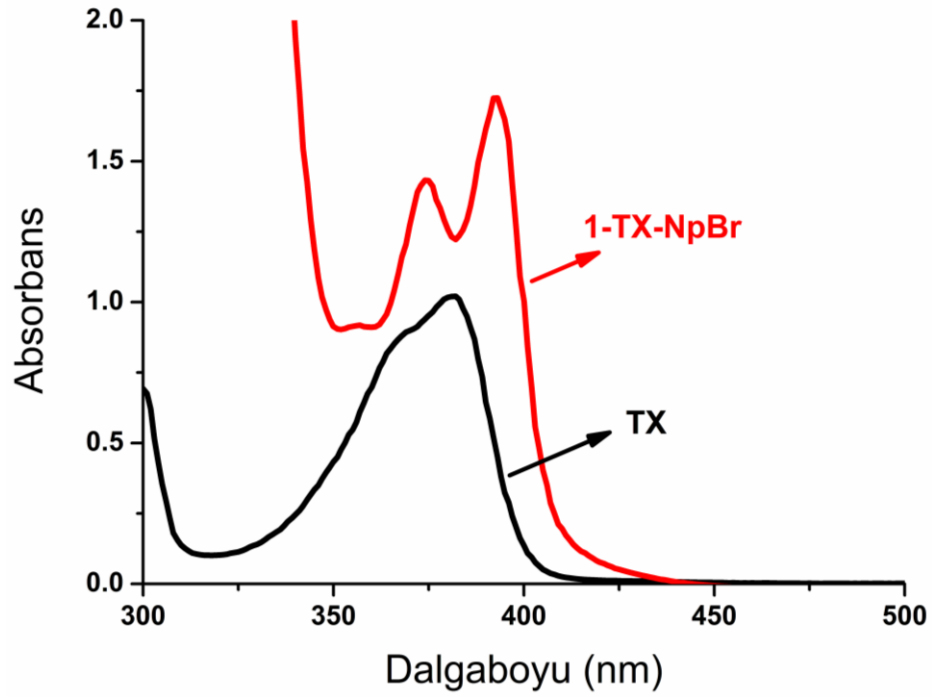


Şekil 4. 3 TX-1-NpBr'nin  $\text{CDCl}_3$ 'de alınan  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

TX-1-NpBr fotobaşlatıcısının absorpsiyon spektrumu DMF çözücüsü kullanılarak alındı.

TX-1-NpBr'nin absorpsiyon spektrumu tiyokzanton molekülü ile büyük benzerlik göstermektedir. Ancak molar absorptivite değeri TX ile kıyaslandığında çok daha yüksektir (Tiyokzanton için  $\epsilon_{376}$ : 4900 L. mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup> ve  $\epsilon_{394}$ : 1621 L. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). TX-1-NpBr'nin molar absorptivite değerleri her iki dalga boyunda oldukça yüksek olarak hesaplandı.

Fotobaşlatıcının fotofiziksel özellikleri UV, floresans ve fosforesans spektroskopisi ile incelendi. ( $\lambda_{\max}$  (376 nm) ( $\epsilon$ ):10900 L. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>;  $\lambda_{\max}$  (394 nm) ( $\epsilon$ ):12800 L. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)



Şekil 4. 4 TX-1-NpBr [ $2 \times 10^{-4}$  M]'nin ve TX [ $2 \times 10^{-4}$  M]'in DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları

#### 4.1.1 Fotobaşlatıcının Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi ve Hesaplanması

Fotobaşlatıcının floresans uyarma ve yayılım spektrumları, floresans spektroskopisi fosforesans ömrü ve triplet enerji değeri fosforesans spektroskopisi yöntemleriyle hesaplandı. Uygun çözücü içerisinde çözülen fotobaşlatıcı belirli dalgaboyunda uyararak floresans yayılım spektrumu ve bu yayılım spektrumunun maksimumundan yararlanılarak fotobaşlatıcıya ait floresans uyarılma spektrumu elde edildi. Floresans

kuvantum verimini hesaplamak için, standart olarak 9, 10-difenil antrasen kullanıldı ve eşitlik (4.1) yardımıyla hesaplamalar yapıldı.

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

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

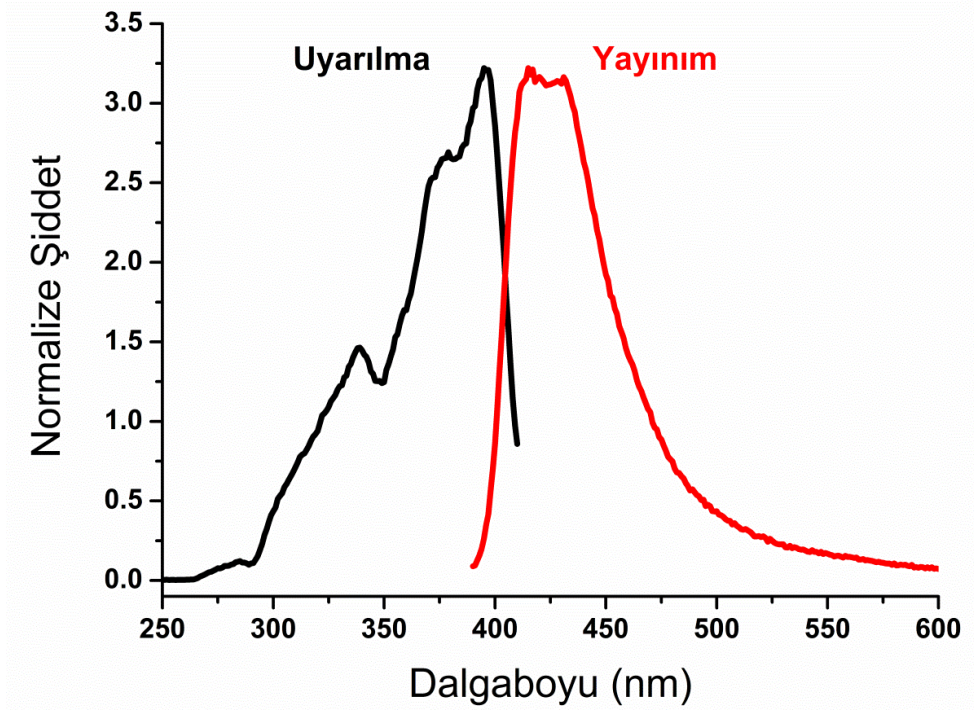
$\Phi_{f(\text{standart})}$  = 9,10-difenil antrasenin floresans kuvantum verimi ( $\Phi_{f} = 0,95$ ).

Alan (örnek) = Örneğin floresans yayılım grafiğinin altında kalan alan.

Alan (standart) = 9,10-difenil antrasenin floresans yayılım grafiğinin altında kalan alan.

Fotobaşlatıcıların singlet enerjileri (ES), floresans uyarma ve yayılım spektrumlarının çakıştığı dalgaboyuna karşılık gelen enerji değeri bulunarak saptandı.

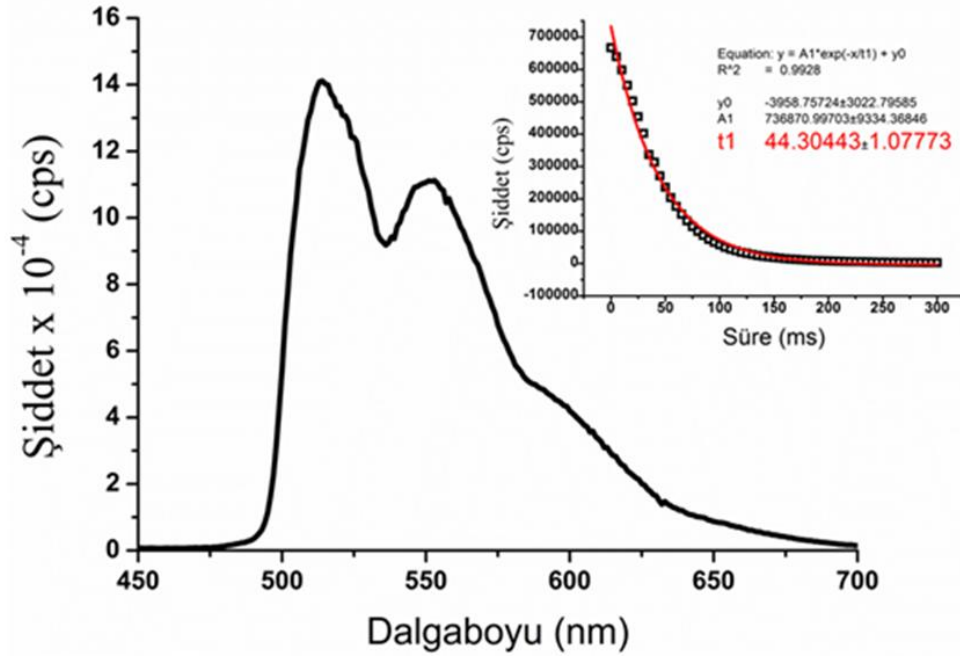
TX-1-NpBr'nin DMF'deki çözeltisi 405 nm'de uyarılarak Şekil 4. 5'de verilen floresans uyarılma ve yayılım spekturumu elde edildi. Floresans kuvantum verimi için çözücü olarak etanol ve standart olarak 9,10-Difenilantrasen kullanıldı ve Eşitlik 2.1'e göre;  $\phi_f = 0,0064$  olarak hesaplandı. Tiyokzantonun kuvantum verimi etanolde  $\phi_f = 0,12$  olarak bulundu.



Şekil 4. 5 TX-1-NpBr'nin DMF içerisindeki floresans spektrumu ( $\lambda_{uyarma} = 385$  nm)

TX-1-NpBr'nin uyarılmış singlet hal enerjisi floresans uyarılma ve yayınım spektrumlarının 404 nm'deki kesişim noktasından yararlanılarak  $296 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak bulundu.

TX-1-NpBr'nin triplet konfigürasyonu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla etanol çözeltisi içerisinde 77 K'de fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi.

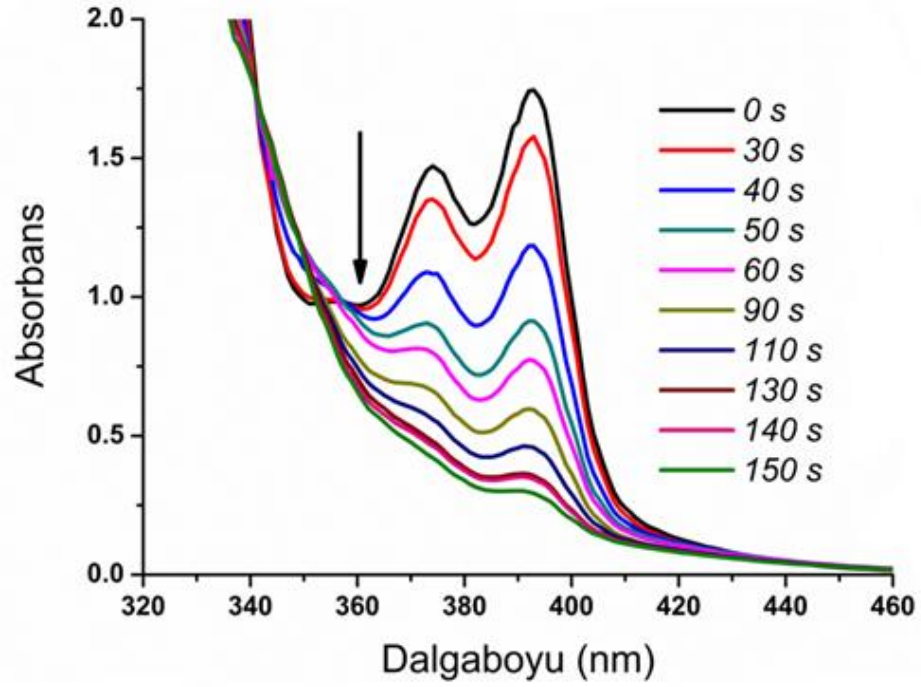


Şekil 4. 6 TX-1-NpBr'nin etanoldeki fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü (77 K)

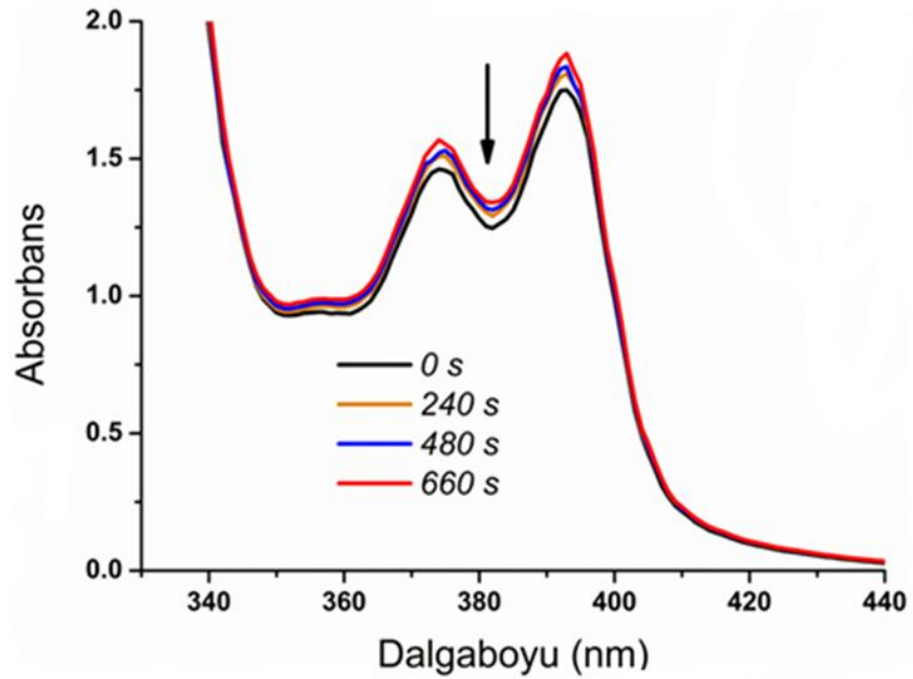
Fosforesans yayınım spektrumunun (0,0) maksimum pikine ( $\lambda_{maks}$ = 515 nm) karşı gelen triplet enerjisi  $E_T = 232$  kJ/mol olarak ve 515 nm'deki fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 44 ms olarak hesaplandı. Fosforesans ömrü TX-1-NpBr'nin triplet halinin ağırlıklı olarak  $\pi \rightarrow \pi^*$  olduğu ve çok az oranda  $n \rightarrow \pi^*$  içerdiğini göstermektedir.

#### 4.1.2 TX-1-NpBr'nin Fotolizi

TX-1-NpBr [ $2 \times 10^{-4}$  M]'nin DMF ile hazırlanan çözeltisinin fotolizi sonucunda zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlendi. Aydınlatma, 400 W'lık orta basınçlı civa lambası içeren Fleksi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Başlatıcının N-metildietanolamin (NMDEA) varlığında [ $3,3 \times 10^{-3}$  M] 150 s'lik aydınlatma süresi sonunda dekompoze olduğu görülürken, amin kullanılmadığında fotobaşlatıcının dekompozisyonunun çok yavaş ilerlediği 660 s'lik aydınlatma sonunda başlatıcının dekompoze olmadığı görüldü (Şekil 4.7), (Şekil 4.8).



Şekil 4. 7 TX-1-NpBr [2 x 10<sup>-4</sup> M]'nin NMDEA [3,3 x 10<sup>-3</sup> M] varlığındaki fotolizi



Şekil 4. 8 TX-1-NpBr [2 x 10<sup>-4</sup> M]'nin aminsiz ortamdaki fotolizi

#### 4.2 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

Uygun konsantrasyonlarda hazırlanan başlatıcı, yardımcı başlatıcı, çözücü ve monomer karışımları homojen halde pyreks tüplerde hazırlandıktan sonra 350 nm dalgaboyunda

ışık yayan 8 adet 11 W/m<sup>2</sup>'lik mor lamba bulunan hava soğutmalı fotoreaktör içinde aydınlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra örnekler, metanol içerisinde çöktürülerek krozelere süzüldü. Elde edilen polimerler sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde kurutuldu ve gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri aşağıdaki eşitlik (4. 2)'ye göre hesaplandı.

$$Dönüşüm \% = \frac{Eld e \text{ edilen polimer ağırlığı}}{Monomer Ağırlığı} \times 100 \quad (4.2)$$

Metil metakrilatın (MMA) TX-1-NpBr beraberindeki polimerizasyonu sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.1'de verildi. Fotopolimerizasyon hem hava hem de azot atmosferinde gerçekleştirildi. Çizelge 4. 1'den de görüldüğü gibi TX-1-NpBr, NMDEA varlığında oldukça etkin başlatıcı davranışı gösterdi. Formülasyonda NMDEA'nın bulunmadığı durumlarda da başlatıcı MMA'nın polimerizasyonunu başlatmıştır (1,5 ve 9 nolu deneyler). Ancak amin ve azotun bulunduğu formülasyonlara kıyasla oldukça düşüktür. Polimerizasyon oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacıyla N<sub>2</sub> atmosferi altında yürütüldüğünde monomerin polimere dönüşüm yüzdesi oksijen ortamında (1,5 ve 9 nolu deneyler) yürütülen reaksiyona kıyasla çok az arttığı görülmektedir. Oysaki yardımcı başlatıcı olarak tersiyer amin olan N-metildietanolamin ilavesinin monomerin polimere dönüşüm yüzdesini en az 10 kat arttırdığı görülmektedir (1 ve 2 nolu deneyler).

Başlatıcı konsantrasyonundaki azalma ile bu etkinin azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4. 1 MMA [4,68 mol L<sup>-1</sup>]'nın TX-1-NpBr fotobaşlatıcısı ile DMF'deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

İşlem <sup>a</sup>	[TX-1-BrNp] (mol L <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub>	[NMDEA] (mol L <sup>-1</sup> )	Dönüşüm %	M <sub>n</sub> x10 <sup>-4</sup>	D
1	1x10 <sup>-2</sup>	-	-	3,30	11,9	1,47
2	1x10 <sup>-2</sup>	-	1x10 <sup>-2</sup>	32,5	2,1	1,17
3	1x10 <sup>-2</sup>	+	-	5,60	15,8	1,76
4	1x10 <sup>-2</sup>	+	1x10 <sup>-2</sup>	19,6	2,7	1,33
5	1x10 <sup>-3</sup>	-	-	2,10	-	-
6	1x10 <sup>-3</sup>	-	1x10 <sup>-2</sup>	11,7	3,6	1,65
7	1x10 <sup>-3</sup>	+	-	3,20	21,4	1,52
8	1x10 <sup>-3</sup>	+	1x10 <sup>-2</sup>	10,9	5,3	1,93
9	1x10 <sup>-4</sup>	-	-	2,00	22,8	1,47
10	1x10 <sup>-4</sup>	-	1x10 <sup>-2</sup>	2,40	4,6	1,92
11	1x10 <sup>-4</sup>	+	-	2,70	13,8	1,83
12	1x10 <sup>-4</sup>	+	1x10 <sup>-2</sup>	6,20	9,0	2,17

t<sub>aydınlatma</sub>: 60 dakika

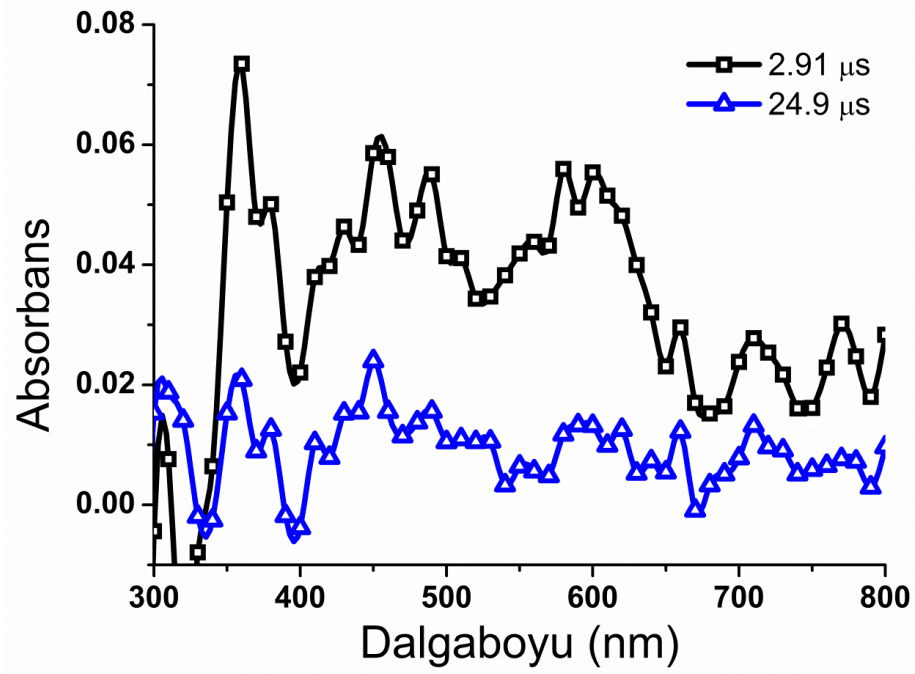
a [MMA]: 4.68 M, Işık yoğunluğu : 13 W/m<sup>2</sup>

#### 4.3 Lazer Flaş Fotoliz Deneyleri ile Başlatıcının Triplet- Triplet Absorpsiyonu ve Triplet Ömrünün Hesaplanması

Lazer flaş fotoliz deneyinde fotobaşlatıcının asetonitrildeki çözeltisi 355 nm'deki UV spektrumundaki absorpsiyonu 0,3 olacak şekilde ayarlandı ve kuvarz laser küvetine aktarıldı. Çözeltiden 30 dakika azot geçirilerek çözelti içerisindeki oksijen uzaklaştırıldı. Triplet-triplet absorpsiyon spektrumu 280-800 nm dalgaboyu aralığında elde edildi ve elde edilen bu spektrumun maksimum noktalarındaki triplet ömürleri de hesaplandı.

Şekil 4.10'da 23 °C'de azot ile doyurulmuş asetonitrilde 2,91-24,9 µs gecikme aralığında uyarılan TX-1-NpBr'nin triplet-triplet absorpsiyon spektrumu görülmektedir. TX-1-

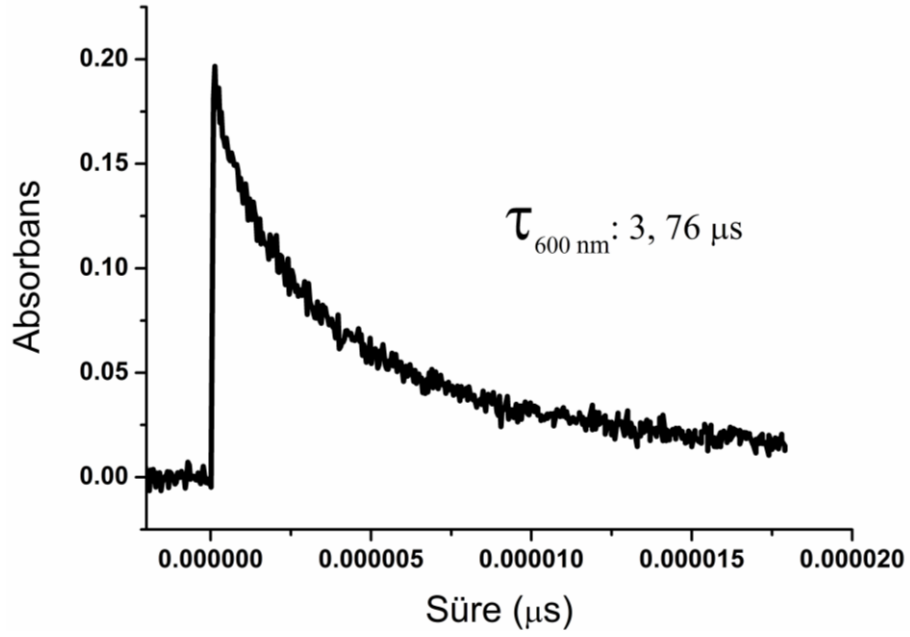
BrNp, 410 ve 430 nm’de görülen saf naftalenin karakteristik pikine benzer 420 ve 460 nm’de iki pik verdi. Bununla beraber, TX’in 610 nm’de gözlemlenen triplet-triplet absorpsiyonu da TX-1-NpBr yapısında gözlemlendi (Şekil 4.9).



Şekil 4. 9 TX-1-NpBr’nin azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns, O.D.= 0,3) 2,91 µs, 6,91 µs ve 24,9 µs gecikmelerle elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu

Çizelge 4. 2 TX-1-NpBr’in çeşitli dalga boylarında triplet ömürleri

$\lambda_{nm}$	$\tau_{(\mu s)}$
360	2,53
450	1,15
490	1,33
700	4,00
770	3,73

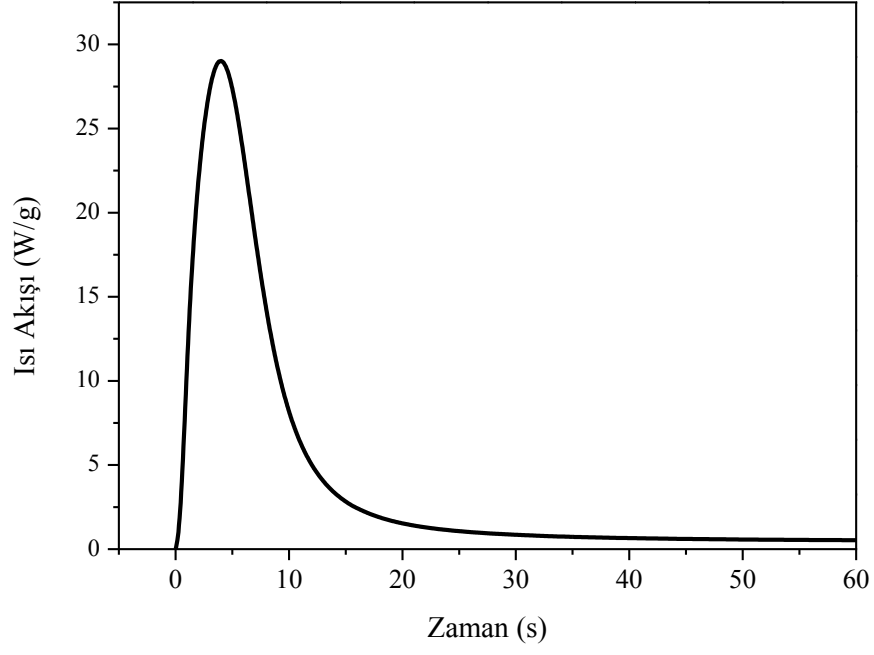


Şekil 4. 10 TX-1-NpBr'nin azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 23 °C'de 600 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği

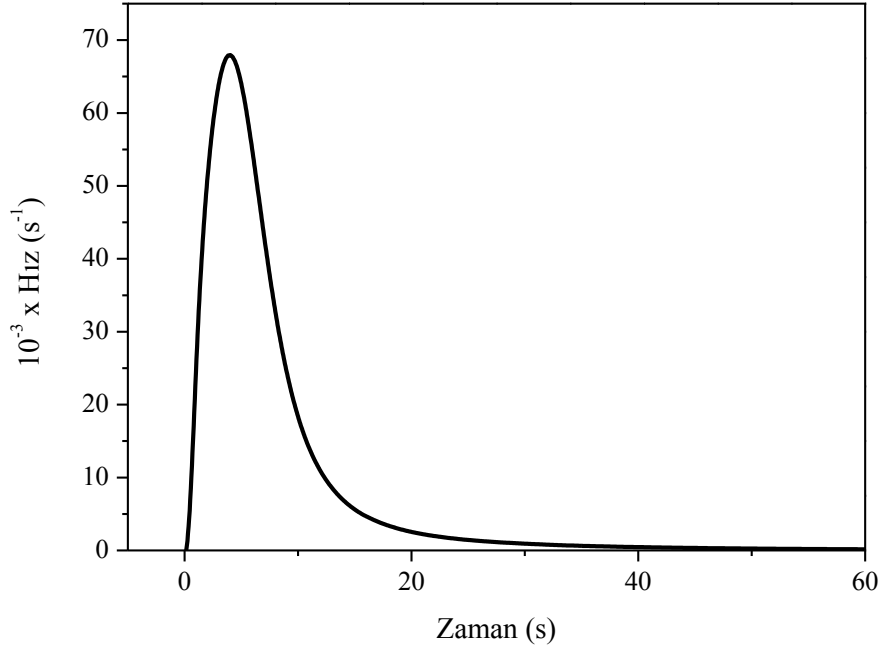
TX-1-NpBr'nin 600 nm'de triplet-triplet absorpsiyonu 1. derece kinetiğe göre 3,76 µs ömründe azalmaktadır (Şekil 4. 10).

#### 4.4 TX-1-NpBr ile Yapılan Foto-DSC Çalışması

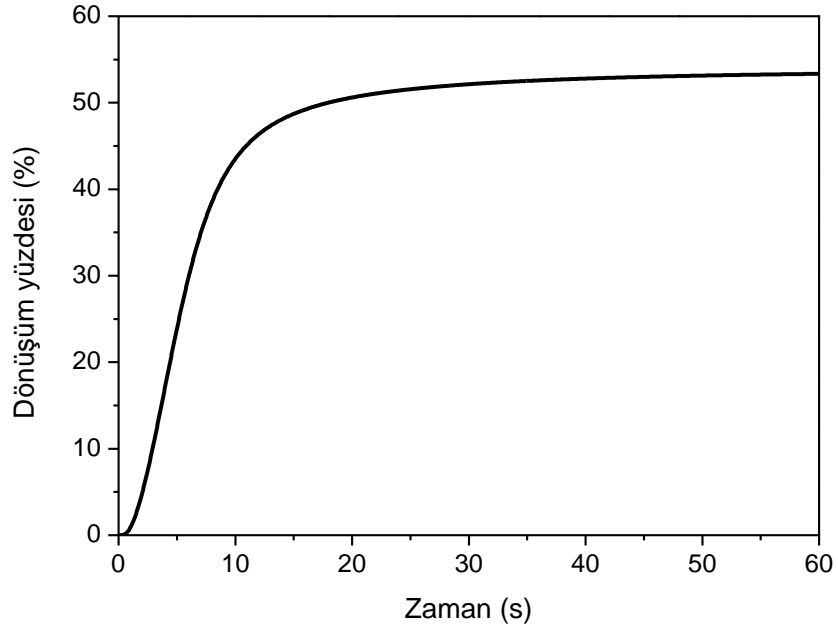
Sentezlenen TX-1-NpBr fotobaşlatıcısı ve epoksi akrilat ile hazırlanan ve kütlece %1'lik fotobaşlatıcı içeren formülasyon 40 mW/cm<sup>2</sup>'de aydınlatıldı. Fotopolimerizasyon reaksiyonu sabit sıcaklıkta (25 °C) gerçekleştirildi. Foto-DSC çalışması sonucunda neticesinde elde edilen verilerle polimerizasyon reaksiyonunun ve fotokimyasal özelliği ve fotobaşlatıcının etkinliği incelendi.



Şekil 4. 11 TX-1-NpBr (%0,1) ve NMDEA (%0,15) beraberinde EA'ın Foto-DSC ile I: 40 mW/cm<sup>2</sup>'de gerçekleştirilen polimerizasyonun ısı akışı



Şekil 4. 12 TX-1-NpBr beraberinde EA'ın Foto-DSC ile I: 40 mW/cm<sup>2</sup>'de gerçekleştirilen polimerizasyonun hızı

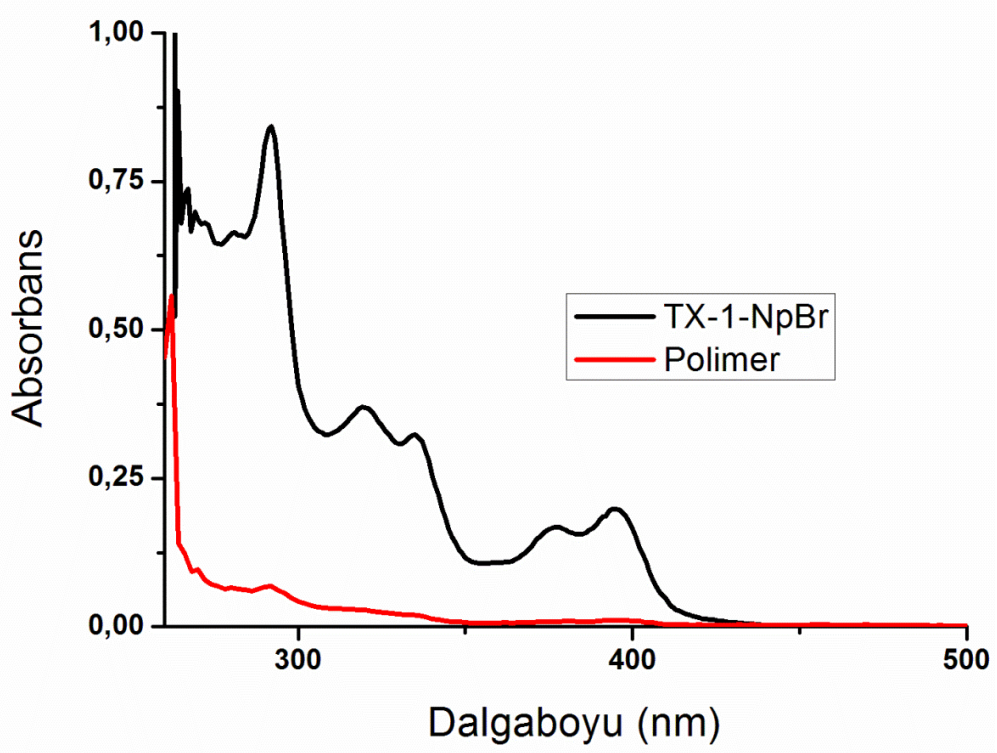


Şekil 4. 13 TX-1-NpBr beraberinde EA'ın Foto-DSC ile I: 40 mW/cm<sup>2</sup>'de gerçekleştirilen polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi

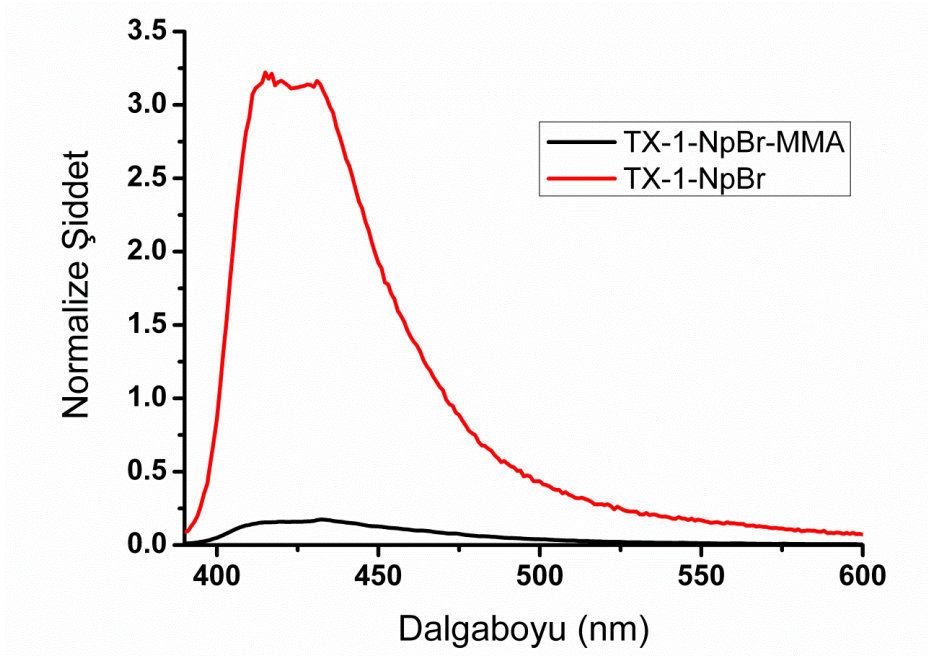
Formülasyonun 10 s lik aydınlatma süresi sonunda yaklaşık %50 lik dönüşüm yüzdesine sahip olduğu bulunmuştur.

#### 4.5 TX-1-NpBr Başlatıcısı ile Elde Edilen PMMA'nın Floresans ve UV Absorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

PMMA polimerinin fotofiziksel özelliklerini incelemek amacıyla DMF çözücüsü içerisinde UV ve Floresans spektrumları alındı. Alınan spektrumlar fotobaşlatıcının UV ve floresans spektrumları ile kıyaslandı. TX-1-NpBr fotobaşlatıcısının polimere takıldığı gözlemlendi.



Şekil 4. 14 TX-1-NpBr başlatıcısı ile elde edilen PMMA'nın DMF'deki absorpsiyon spektrumu



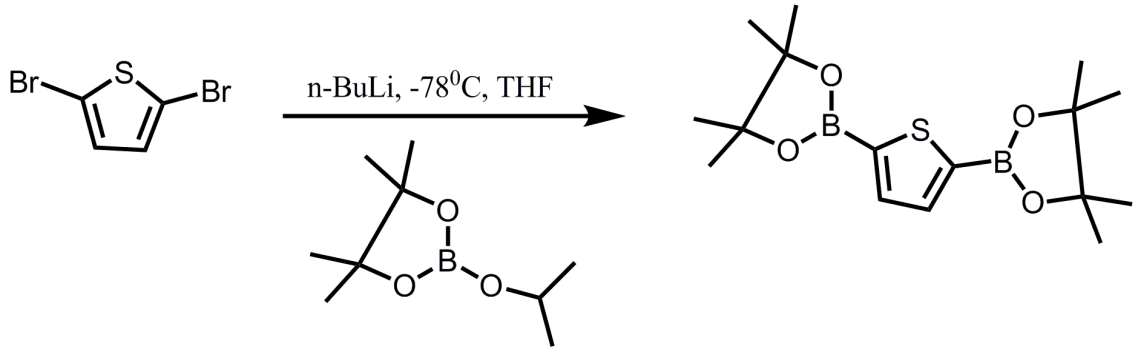
Şekil 4. 15 TX-1-NpBr başlatıcısı ile elde edilen PMMA'nın DMF içerisindeki floresansı ( $\lambda_{uyarma}=385$  nm)

## 4.6 TX-1-NpBr Fotobaşlatıcısı İçeren Oligotiyofen Sentezi

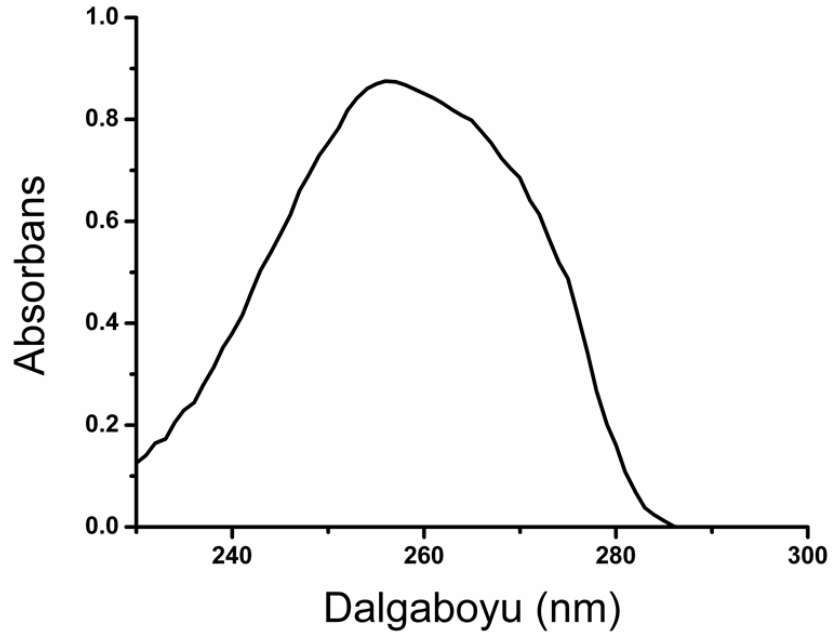
### 4.6.1 2,5-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) tiyofen'in Sentezi ve Karakterizasyonu

1.6 M n-BuLi'un (12.8 mL, 20.5 mmol) 40 mL THF içerisindeki 2,5-dibromotiyofen (1.1 mL, 10 mmol) üzerine  $-78^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırılarak damla damla ilave edilmesinden sonra beyaz çökelti oluşumu gözlemlendi.  $-78^{\circ}\text{C}$ 'de yarım saat karışan reaksiyon karışımı üzerine 2-isopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan (4.28 mL, 21 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı  $-78^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirilen reaksiyon karışımı azot atmosferinde 1 gece boyunca karışmaya bırakıldı.

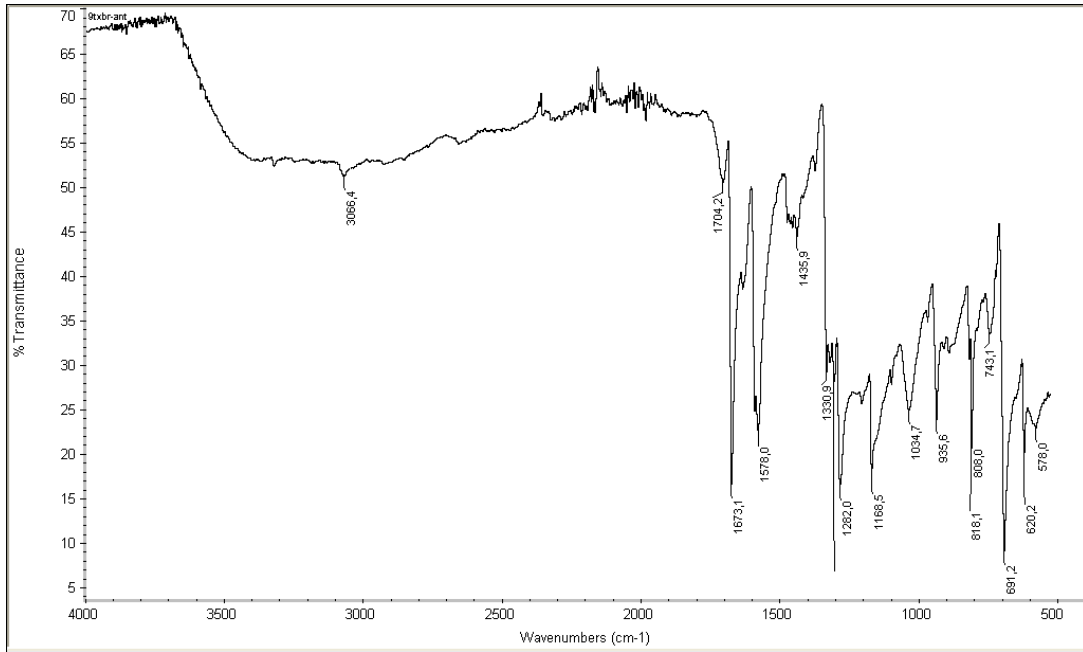
Elde edilen ürün karışımı 5 N'lik HCl çözeltisi ile muamele edilerek  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ile ekstrakte edildi. Organik faz uçurularak elden edilen ürün etanol ile yıkanarak saflaştırıldı ve karakterize edildi (Şekil 4.19), (Wei vd. [36]).



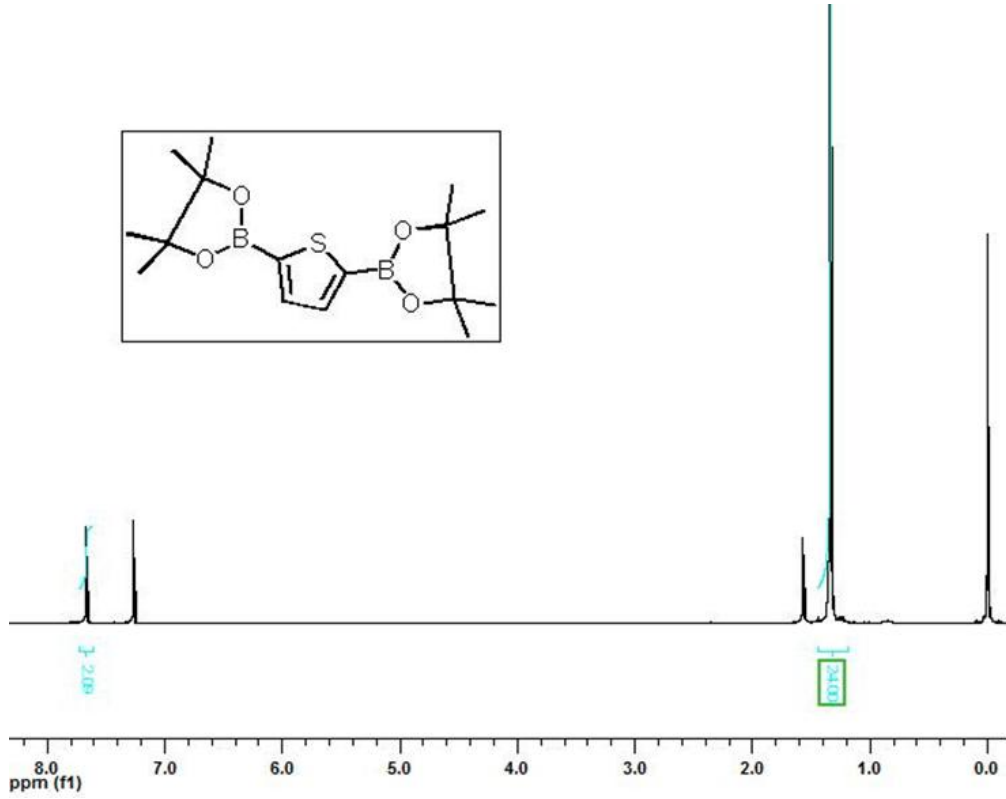
Şekil 4. 16 2,5-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) tiyofen sentezi



Şekil 4. 17 2,5-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) tiyofen'in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 'deki absorpsiyon spektrumu



Şekil 4. 18 2,5-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) tiyofen'in IR spektrumu (ATR)



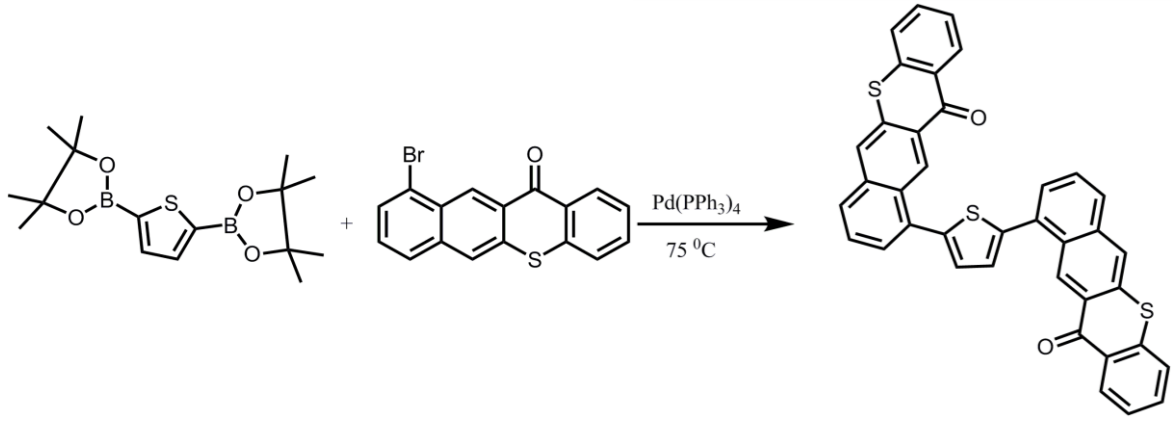
Şekil 4. 19 2,5-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) tiyofen'in  $CDCl_3$ 'de alınan  $^1H$ -NMR spektrumu

#### 4.6.2 10,10'-(tiyofen-2,5-diil)bis(12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on)'un Sentezi ve Karakterizasyonu

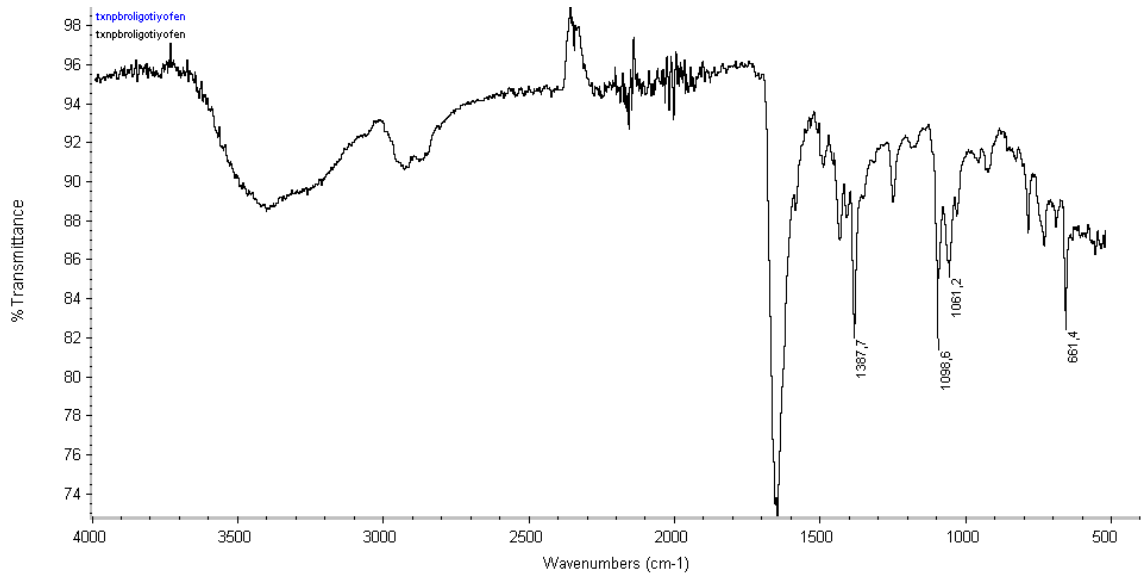
Elde edilen 2,5-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) tiyofen ile sentezlenen brom uçlu fotobaşlatıcının kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirildi.

Şlenk tüpü içerisinde reaksiyonda  $2.2 \times 10^{-3}$  mol TX-1-BrNp ve  $1.1 \times 10^{-3}$  mol 2,5-bis (4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il) tiyofen,  $2.2 \times 10^{-5}$  mol  $Pd(PPh_3)_4$  varlığında kuru DMF içerisinde çözülerek  $75^\circ C$ 'de 3 gün boyunca karıştırıldı (Şekil 4. 20) (Geng vd. [37]).

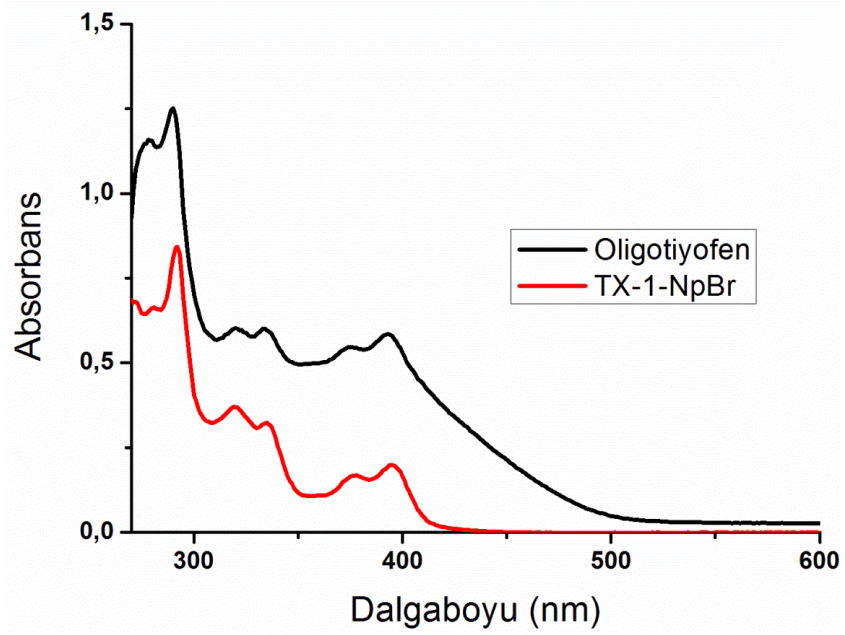
IR (ATR): 3059 (aromatik), 1686 (C=O), 1578 (C=C)  $cm^{-1}$ .



Şekil 4. 20 10,10'-(tiyofen-2,5-diil)bis(12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on)'un sentezi

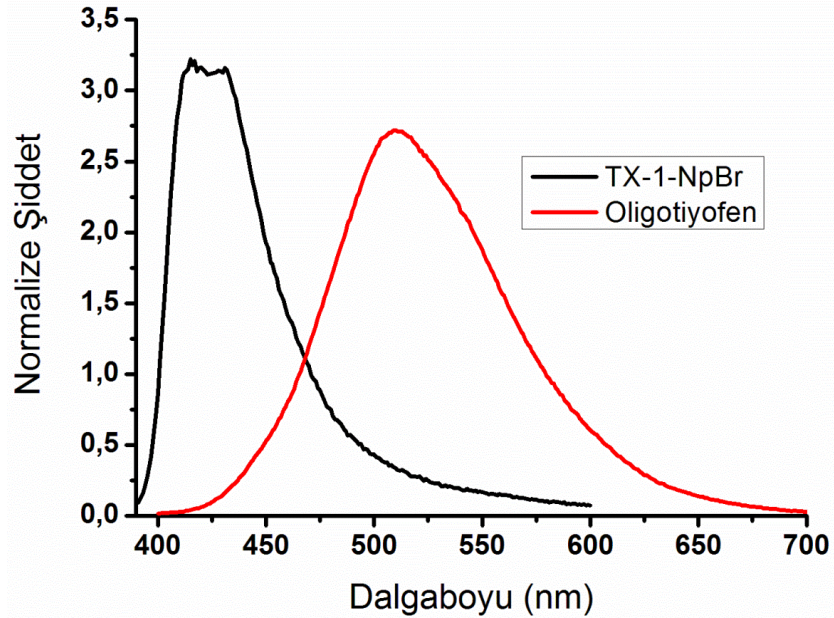


Şekil 4. 21 10,10'-(tiyofen-2,5-diil)bis(12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on)'un IR spektrumu



Şekil 4. 22 10,10'-(tiyofen-2,5-diil)bis(12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on) ve TX-1-NpBr'in DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları

Oligotiyofenin fotofiziksel özelliği UV spektroskopisi aracılığı DMF çözücüsü içerisinde incelendi. Oligotiyofenin absorpsiyon spektrumu fotobaşlatıcı ile kıyaslandı. Oligotiyofenin absorpsiyon spektrumunun fotobaşlatıcıya kıyasla daha fazla görünür bölgeye kaydığı gözlemlendi.



Şekil 4. 23 10,10'-(tiyofen-2,5-diil)bis(12H-benzo[b]tiyokzanten-12-on) ve TX-1-NpBr'in DMF içerisinde floresans yayılım spektrumları ( $\lambda_{uyarma}$ )=385 nm)

Sentezlenen oligotiyofenin fotofiziksel özelliğinin belirlenmesi için floresans spektroskopisi yöntemi kullanıldı. DMF içerisinde çözülen TX-1-NpBr bağlı oligotiyofen belirli dalga boyunda uyarılarak floresans yayılım spektrumu elde edildi. Elde edilen spektrum TX-1-NpBr fotobaşlatıcısı ile kıyaslandı.

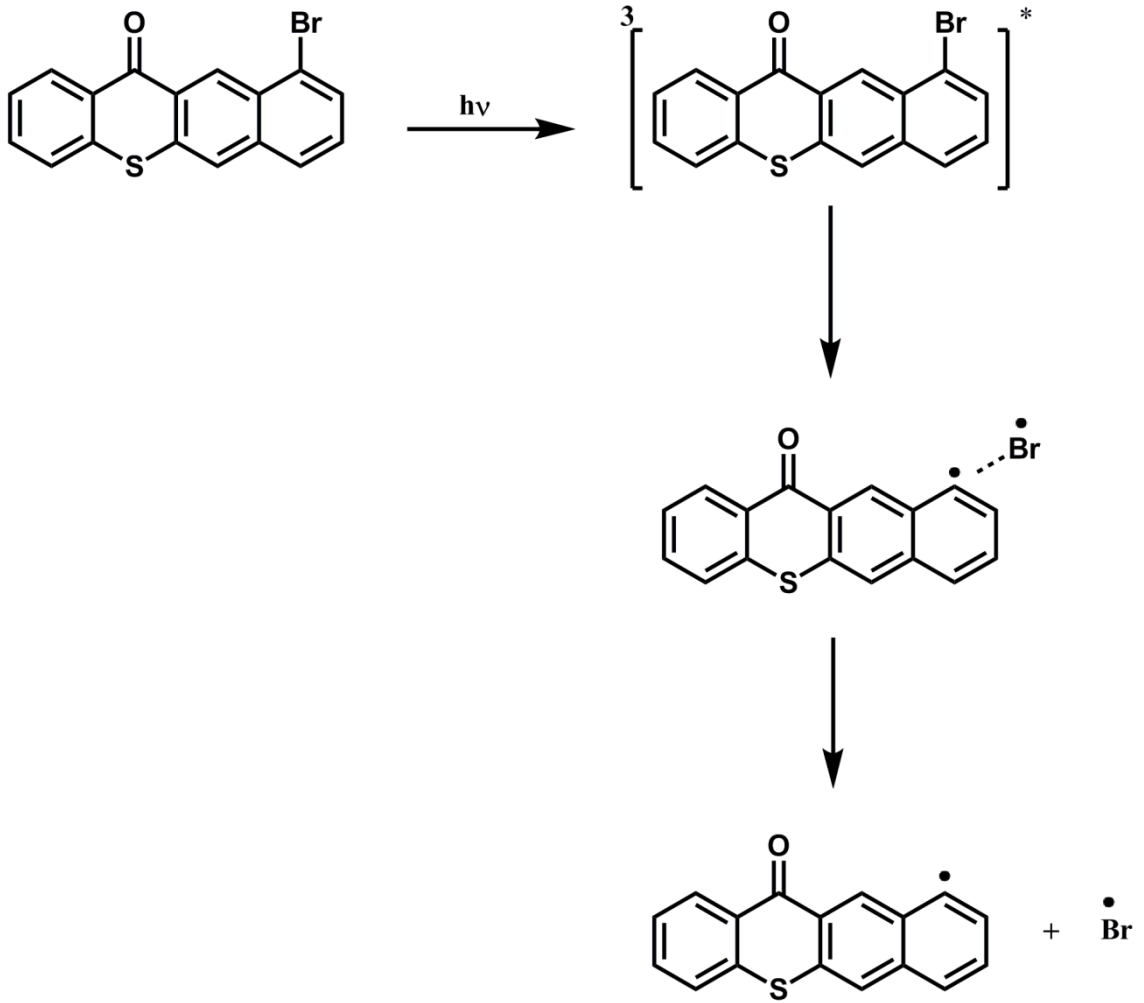
### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, TX-1-NpBr fotobaşlatıcısının sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu başlatıcı kullanılarak başlatıcı takılı oligotiyofen sentezi gerçekleştirildi ve karakterize edildi.

Fotobaşlatma mekanizmasını aydınlatmak için fotofiziksel ve fotokimyasal yöntemler kullanıldı. Fotobaşlatıcı Tiyokzanton fotobaşlatıcısı ile kıyaslandığında TX-1-NpBr'ün molar absorptivitesinin çok yüksek olduğu bulundu ki etkin ışık absorplama özelliği bir fotobaşlatıcı için en önemli özelliklerden birisidir. Düşük floresan kuvantum verimi  $\phi_f = 0.0064$  başlatıcının triplet hal üzerinden reaksiyon verme özelliğine işaret eder. 44 ms'lik fosforesans ömrü ise fotobaşlatıcının  $\pi \rightarrow \pi^*$  triplet hal konfigürasyonuna sahip olduğuna işaret ederken  $n \rightarrow \pi^*$  triplet hal konfigürasyonuna katkısının çok düşük olduğunu göstermektedir.

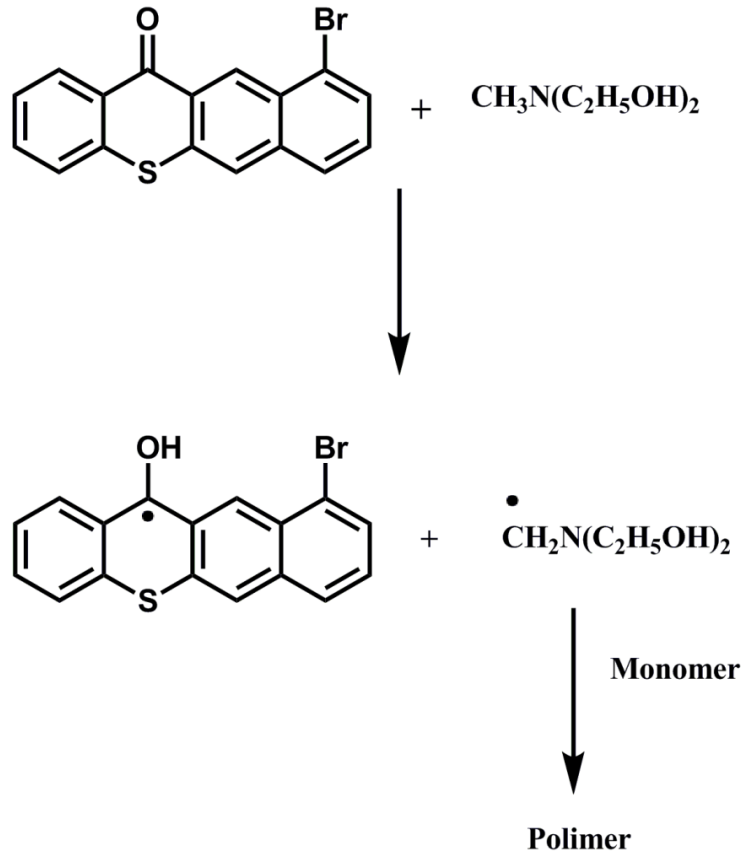
600 nm'de tiyokzantona ait triplet-triplet ömrü 3,76  $\mu$ s olarak gözükmektedir.

Başlatıcının fotobaşlatma mekanizmasına bakıldığında aromatik C-Br bağının kırılmasıyla oluşan tiyokzanton naftenil radikalinin fotobaşlatmayı gerçekleştirdiği düşünülmektedir. Elde edilen polimerin UV, Floresans analiz ölçüm sonuçlarının bunu doğruladığı görülmüştür. Olası fotobaşlatma mekanizması Şekil 5.1'de verildi [38], [39].



Şekil 5. 1 TX-1-NpBr'in fotopolimerizasyonu başlatma mekanizması

Amin varlığında gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonu başlatıcının tipik II. Tip fotobaşlatıcı davranışına işaret etmektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5. 2 TX-1-NpBr'in amin eşliğinde fotopolimerizasyon başlatma mekanizması

Sentezlenen TX-1-NpBr fotobaşlatıcı kullanılarak oligotiyofen sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Başlatıcı takılı oligotiyofenin fotofiziksel özellikleri belirlendi.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Fouassier, J.P., (1995). "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, Hanser Publications", New York
- [2] Sun, H.B., Kawata, S. (2004). "Adv. Polym. Sci", 170:169-273.
- [3] Fisher, J.P., Dean, D., Engel, P.S. ve Mikos, A.G., (2001). "Photoinitiated Polymerization of Biomaterials", Annual Review of Materials Research, 31:171-181.
- [4] Arsu, N., Reetz, I., Yagci, Y. ve Mishra, M.K., (2009). "Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization in Handbook of Vinyl Polymers, Process, and Technology", Boca Raton, FL.
- [5] Yagci, Y., Reetz, I., (1998). "Prog. Polym. Sci", 23:1485-1538.
- [6] Kutal, C., Grutsch, P.A. ve Yang, D.B., (1991). Macromolecules, 24:6872-6873.
- [7] Alimoglu, A.K., Bamford C.H., Ledwith, A. ve Yagci, Y., (1992). Makromol. Chem., 193:1551-1556.
- [8] Bamford, C.H., Ledwith, A., (1978). "Polymer", 19:354-356.
- [9] DeSchyver, F.C, Anand, L., Smets, G. ve Switten F., (1971). "J., J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys", 9:777-780.
- [10] Kardush, N. ve Stevens, M.P. (1972). "J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.", 10:1093-1096.
- [11] Hizal, G., Sarman, A. ve Yagci, Y., (1995). "Polym. Bull", 33:567-573.
- [12] Kumbaraci, V., Talinli, N. ve Yagci, Y., (2006). "Macromolecules", 39:6031-6035.
- [13] Yagci, Y., Yilmaz, F., Kiralp, S. ve Toppare, L., (2005). "Macromol. Chem. Phys.", 206:1178-1182.
- [14] Monroe, B.M. ve Weed, G.C., (1993). "Macromolecules", 93:435-448.
- [15] Decker, C., (2002). "Macromol. Rapid Commun.", 23:1067-1093.
- [16] Gruber, H.F., (1992). "Prog. Polym. Sci. ", 17:953-1044.
- [17] Hageman, H.J., (1985). "J. Prog. Org. Coat.", 13:123-150.

- [18] Kuhlmann, R. ve Schnabel, W., (1978). "Angew. Makromol. Chem", 70:145-157.
- [19] Ledwith, A. ve Purbrick, M.D., (1973). "Polymer", 14:521-522.
- [20] Ledwith, A., Purbrick, M.D. ve Bosley J.A., (1978). "J. Oil Colour Chem. Assoc.", 61:95-104.
- [21] Davidson, R.S., (1983). "Adv. Phys. Org. Chem.", 19:1-130.
- [22] Fouassier, J.P., Lougnot, D.J., Paverne, A. ve Wieder, F., (1987). "Chem. Phys. Lett.", 135:30-34.
- [23] Dietliker, K., (1991). "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints; SITA Technology", Vol 3, London.
- [24] Dogruyol, Z., (2012). "Tiyokzanton Türevli Başlatıcılarla Gerçekleştirilen Jelleşme Ve Polimerizasyon Mekanizmalarının İncelenmesi Ve Matematik Modellenmesi", YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25] Schnabel W., (2007). "Polymers and Light, Fundamentals and Technical Applications", Wiley –VCH Verlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim.
- [26] Klessinger, M., (1995). "Excited States and Photochemistry of Organic Molecules", 5. Kısım, Colorado.
- [27] Schwalm, R., (2007). "UV Coatings Basics, Recent Developments and New Applications, Elsevier, Amsterdam.
- [28] Drobny, J.G., (2003). "Radiation Technology for Polymers", CRC Press LLC.
- [29] Dietliker, K., (1991). Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints, Vol.III, "Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization", Ed:P.T., Oldring, SITA.
- [30] Davidson, R.S., (1999). Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing, SITA Technology Ltd., London.
- [31] Mishra, M.K. ve Yağcı, Y., (1998). Handbook of Radical Vinyl Polymerization, 7. Kısım, New York.
- [32] Fouassier, J.P., (1995). "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring", Munich: Hanser Publishers.
- [33] Çokbağlan, L., Arsu, N., Yağcı, Y., Jockusch, S. ve Turro, N.J., (2003). "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization", Macromolecules, 36:2649-2653.
- [34] Aydın, M., Arsu, N., ve Yağcı, Y., (2003). "Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", Macromolecular Rapid Communications, 24:718-723.
- [35] Pron, A., Gawrys, P., Zagorska, M., Djurado, D. ve Demadrille, R., (2010). "Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques", Chemical Society Reviews, 39:2577-2632.

- [36] Wei, Y., Yang, Y. ve Yeh, J.-M., (1996). "Synthesis and Electronic Properties of Aldehyde End-Capped Thiophene Oligomers and Other  $\alpha$ ,  $\omega$ -Substituted Sexithiophenes", American Chemical Society, 11:1996-2661.
- [37] Geng, G., Hongkun, T., Shi J., He, B., Hu, N., Dong, S., Yan D., Zhang J. Ve Wang, F., (2007). "Naphthyl and Thionaphthyl End-Capped Oligothiophenes as Organic Semiconductors: Effect of Chain Length and End-Capping Groups", Advanced Functional Materials, 17:1940-1951.
- [38] Turro, J.N., (2004). "Mechanistic Organic Photochemistry", Sayfa 44, New York.
- [39] Scaino, J.C., Arnold, B.R. ve McGimpsey, W.G., (1994). "Two Laser, Two-Color Photochemistry from Upper Triplet States of 2-Bromonaphtalene and 9-Bromophenanthrene in Benzene", The Journal of Physical Chemistry, 98: 5431-5434.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Murat Işık  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 21.11.1986 / İSTANBUL  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : murat\_b.isik@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya	Balıkesir Üniversitesi	2009
Lise	Fen	Hüseyin Bürge Lisesi	2003

## **İŞ TECRÜBESİ**

<b>Yıl</b>	<b>Firma/Kurum</b>	<b>Görevi</b>
2011-2012	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırmacı
2008-2008	Senka Metal	Stajyer Kimyager

## **Proje**

1. Heteroaromatik Grup İçeren Oligotiyofen Türevlerinin Sentezi, Termal Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi (110T767, Tübitak 2011-2012).