

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

**TİYOKZANTON BAZLI FOTOBAŞLATICI SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL VE  
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**HASNİYE ÖZKAN**

**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 FOTOFİZİKSEL VE  
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hasniye ÖZKAN 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 imkanı sağladığından dolayı teşekkür ederim. Tez çalışmam sırasında bilgi, öneri ve desteği ile beni yönlendiren, bilgisiyle ufkumu genişleten ve bu tezin ortaya çıkmasında büyük katkısı olan tez danışmanım, çok değerli hocam Sayın Prof.Dr.Nergis ARSU'ya

Laboratuvara ilk girdiğim günden beri bana öğrendiğim herşeyi hiç sıkılmadan, usanmadan öğreten benim için hoca olmaktan daha fazlası; birer abla, birer arkadaş olan değerli hocalarım Doç.Dr.Meral AYDIN, Araş.Gör.Dr.Demet KARACA BALTA, Dr.Feyza KARASU KILIÇ, Duygu SEVİNÇ ESEN ve Nurcan KARACA'ya

Her zaman sakin, ılımlı ve yapıcı kişilikleri ile yanımda olan, bana bilmediklerimi öğreten, hep yanımda, bana birer abla ve abi olan değerli hocalarım Araş.Gör.Dr.Sevnur DOĞRUYOL ve Yrd.Doç.Dr.Zekeriya DOĞRUYOL'a

Değerli bilgileri ile deneylerime katkı sağlayan Yrd. Doç Dr. Gökhan Temel ve esprileri ile sürekli gülümseten değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Ümit AY'a

Tez çalışmalarımda büyük emeği bulunan değerli arkadaşım Murat IŞIK'a

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, beni ben yapan değerleri oluşturan canım annem Ayşe ÖZKAN ve babam Mehmet Emin ÖZKAN' a, her zaman yanımda oldukları için kendimi çok şanslı hissettiğim canım ablam Yasemin SARIGÜL, abim Ahmet SARIGÜL, yeğenim Yavuz Selim SARIGÜL' e ve ablasının biricik kızı kardeşim Pınar ÖZKAN ve üniversite hayatımın başlamasında büyük katkısı olan, her zaman ve özellikle de sınavlarım olduğunda dua eden canım halam Sebahat YEŞİL' e

İhtiyaç duyduğum her an yanımda olmaya çalışan, mutlu, huzurlu ve enerjik bir hayat yaşamaya karar verdiğimiz ruh eşim Mert Cenap GÖKÇEK'e sevgilerimi sunar ve teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs, 2012

Hasniye ÖZKAN

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ .....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xiii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT .....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1    Literatür Özeti.....	1
1.2    Tezin Amacı.....	4
1.3    Hipotez .....	5
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ .....	6
2.1    Işığın Doğası.....	6
2.2    Elektromanyetik Spektrum.....	7
2.3    Beer – Lambert Kanunu .....	12
2.4    Moleküler Orbital Kuramı.....	13
2.5    Jablonski Diyagramı .....	17
2.6    Işımasız Geçişler.....	18
2.6.1    İç Dönüşüm .....	19
2.6.2    Sistemler Arası Geçiş .....	21
2.6.3    Işımasız Geçiş Teorisi.....	22
2.7    Emisyon .....	23
2.7.1    Floresans.....	23
2.7.2    Fosforesans.....	29
2.8    Çift Moleküllü Deaktivasyon Süreci .....	33

2.8.1	Uyarılmış Hallerin Sönümlenmesi .....	34
2.8.1.1	Monomerle Sönümlenme .....	35
2.8.1.2	Aminle Sönümlenme .....	35
2.8.2	Sönümlenmenin Floresans İncelenmesi .....	37
2.8.2.1	Dinamik Sönümlenme .....	37
2.8.2.2	Statik Sönümlenme .....	38
2.8.3	Işımasız Enerji Aktarımı .....	39
2.8.4	Çift Moleküllü Fotofiziksel Süreçlerin Kinetiği .....	40
2.9	Oksijenin Geciktirici Etkisi .....	44
2.9.1	Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Uygulanan Fiziksel Yöntemler .....	47
2.9.1.1	Yüksek Işıma Ve Yüksek Enerji Yoğunluğu .....	47
2.9.1.2	Atmosferin İnert Hale Getirilmesi .....	47
2.9.1.3	Fiziksel Engeller .....	48
2.9.2	Oksijenin Geciktirici Etkisini Azaltmak İçin Uygulanan Kimyasal Yöntemler .....	48
2.9.2.1	Amin Sinerjistleri .....	48
2.9.2.2	Yüksek Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu .....	49
2.9.2.3	Akrilat Monomer Yapısı Ve Vizkozitesi .....	49
2.9.2.4	Yüksek Etkinlik .....	49
2.9.2.5	Formülasyon Vizkozitesi .....	50
2.9.2.6	Boya İle Oksijen Yakalama .....	50
2.10	UV İle Sertleştirme Teknolojisi Ve Uygulamaları .....	51
2.10.1	UV Kaplamaların Avantaj Ve Dezavantajları .....	55
2.10.2	UV İle Sertleştirme İşlemleri .....	57
2.10.3	Uygulama Alanları .....	58
2.11	Fotobaşlatılmış Sertleştirme Kimyası .....	60
2.12	UV İle Sertleştirme Reaksiyonları .....	62
2.13	Serbest Radikal Polimerizasyonu .....	63
2.13.1	Başlama .....	64
2.13.2	Çoğalma .....	65
2.13.3	Sonlanma .....	66
2.14	Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları .....	68
2.14.1	Orta Basıncılı Ark Lambaları .....	68
2.14.2	Ksenon Lambalar .....	70
2.15	Fotobaşlatıcı Sistemleri .....	71
2.15.1	I. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları .....	73
2.15.2	II. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları .....	74
2.15.2.1	Benzofenon / Amin Sistemleri .....	76
2.15.2.2	Tiyokzantonlar .....	76
2.15.3	Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcıları .....	77
2.15.3.1	2-Merkaptotiyokzanton .....	77
2.15.3.2	Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri .....	78

BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEMLER .....	80
3.1    Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	80
3.2    Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler.....	80
BÖLÜM 4	
DENEYSEL SONUÇLAR .....	82
4.1    3-merkpto-9-okso-9H-tiyokzanten-2-karboksilikasit (TX-TSA) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyon .....	82
4.1.1    Fotobaşlatıcısının Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi.....	84
4.1.2    TX-TSA' nın Fotolizi.....	87
4.2    Fotobaşlatılmış Polimerizasyon .....	88
4.3    Lazer Flaş Fotoliz Deneyleri ile Başlatıcının Triplet Absorpsiyonlarının ve Triplet Ömürlerinin Bulunması .....	91
4.4    TX-TSA' nın Foto-DSC Çalışmaları .....	93
BÖLÜM 5 .....	97
SONUÇ VE ÖNERİLER .....	97
KAYNAKLAR .....	100
ÖZGEÇMİŞ .....	104

## 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
HDDA	1,6 Hekzandioldiakrilat
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemlerarası geçiş
EB	Elektron bombardımanı
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
NMDEA	N-Metilen dietanolamin
NMR	Nükleer manyetik rezonans
TLC	İnce tabaka kromatografisi
PSt	Polistiren
PMMA	Poli(metilmetakrilat)
PI	Fotobaşlatıcı
TPGDA	Tripropilenglikoldiakrilat
TX	Tiyokzanton
PVAc	Poli(vinil asetat)
TX-NP	Tiyokzanton naftalen
TX-TSA	Tiyokzanton tiyosalisilik asit
Vis	Görünür
PPVK	Poli(fenil vinil keton)
PMVK	Poli(metil vinil keton)
MMA	Metilmetakrilat
TMPTAE	Trimetilol triallileter
UV	Ultraviyole

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Elektromanyetik dalga.....6
Şekil 2. 2	Elektromanyetik radyasyonun tüm dalgaboylarındaki spektrumu .....7
Şekil 2. 3	UV ve görünür bölge ışık spektrumu.....8
Şekil 2. 4	Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi .....12
Şekil 2. 5	Moleküler orbitaller ve foton absorpsiyonu sonucunda gerçekleşen elektronik geçişler.....14
Şekil 2. 6	Elektronların doluluk durumlarına göre moleküler orbitallerin sınıflandırılması .....15
Şekil 2. 7	Organik fotokimyasal reaksiyonların spin yapısına göre gösterimi (Turro [33]). .....16
Şekil 2. 8	Jablonski diyagramı .....18
Şekil 2. 9	Tek moleküllü fotofiziksel süreç boyunca oran sabiti, kuantum verimi ve ömür arasındaki ilişki.....20
Şekil 2. 10	Çift atomlu moleküllerde ışımsız dönüşümler .....22
Şekil 2. 11	Stokes kayması.....24
Şekil 2. 12	Anormal Stokes kayması.....25
Şekil 2. 13	Franck – Condon geçişi.....25
Şekil 2. 14	Antrasenin emisyon ve absorpsiyon spektrumu .....26
Şekil 2. 15	Benzenin benzvalenin üst titreşim seviyelerine olan ışımsız geçişi .....28
Şekil 2. 16	Organik moleküllerde en düşük singlet ve triplet hallerin eğilimleri için çeşitli olasılıklar .....30
Şekil 2. 17	Porfin molekülü .....31
Şekil 2. 18	Porfin molekülünün ışıması .....32
Şekil 2. 19	1,4-dibromonaftalenin ışımaya spektrumu .....32
Şekil 2. 20	Naftalen ve trifenilenin 1,2-dibromoetan çözeltisindeki spektrumu .....33
Şekil 2. 21	Statik ve dinamik sönmelenmenin gerçekleştiği Stern-Volmer eğrisi. ....38
Şekil 2. 22	Spektruma ilişkin örtüşme $J'$ nin şematik gösterimi ve yayınım soğurma spektrumu ile ilişkisi .....39
Şekil 2. 23	Yayınım, ışımsız bozunma ve sönmelenme ile etkisizleşme .....41
Şekil 2. 24	10-metilkridinum klorürün guanozin-5-monofosfat ile olan floresans sönmelenmesi, durağan ve hareketli sönmelenmelerin ayrımı.....42

Şekil 2. 25	Farklı piperilen konsatrasyonlarında benzaldehit ve 2,3-dimetil-2-bütenden oluşan okzetanın triplet sönümlenmesi ve Stern-Volmer grafiği .....	43
Şekil 2. 26	Valerofenonun 2,5-dimetil-2,4-hekzadiendeki triplet sönümlenmesinin $k_q$ değerinin $1/\eta'$ e karşılde edilen deneysel verilerinin teorik olarak elde edilmesi gereken değerlerle kıyaslanması.....	44
Şekil 2. 27	Oksijenin geciktirici etkisinin reaksiyon şeması .....	45
Şekil 2. 28	Aminin sinerjist davranışı (H-verici, başlatma ve oksijen giderimi) .....	48
Şekil 2. 29	Dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak bağ enerjilerinin gösterilmesi .....	51
Şekil 2. 30	UV sertleştirme sisteminin kullanıldığı alanların gösterimi .....	52
Şekil 2. 31	UV sertleştirme işleminin gösterimi ve UV kaynaklı çapraz bağ oluşumu ...	53
Şekil 2. 32	UV işlem parametrelerinin etkileşimi .....	60
Şekil 2. 33	Fotoindüklenmiş sertleşme olasılıkları.....	60
Şekil 2. 34	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması. ....	65
Şekil 2. 35	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma basamağı ve transfer reaksiyonu .....	66
Şekil 2. 36	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı..	67
Şekil 2. 37	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması .....	67
Şekil 2. 38	Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması. ....	68
Şekil 2. 39	Orta basınçlı civa lambası .....	69
Şekil 2. 40	Unimoleküler bağ bölünmesinde $\alpha$ ve $\beta$ bölünmeleri .....	72
Şekil 2. 41	Benzofenonun fotoindirgenmesi .....	73
Şekil 2. 42	Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması. ....	76
Şekil 2. 43	Ticari tiyokzanton türevleri. ....	77
Şekil 2. 44	TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması .....	78
Şekil 2. 45	Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması. ....	79
Şekil 4. 1	TX-TSA' nın sentezi .....	82
Şekil 4. 2	TX-TSA' nın DMSO' da alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	83
Şekil 4. 3	TX-TSA [ $1 \times 10^{-5}$ M]' nin DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları .....	84
Şekil 4. 4	TX-TSA' nın DMF içerisindeki floresans spektrumu ( $\lambda(\text{uyarma})=380$ nm) ...	85
Şekil 4. 5	TX-TSA' nın 2-metil THF' deki fosforesans spektrumu ( $77^0\text{K}'$ de).....	86
Şekil 4. 6	TX-TSA' nın 2-metil THF' deki fosforesans ömrü ( $77^0\text{K}'$ de) .....	86
Şekil 4. 7	TX-TSA' nın [ $1 \times 10^{-3}$ M]' nin NMDEA [ $3,3 \times 10^{-3}$ M] varlığında DMF içerisindeki çözeltisinin fotobeyazlaşması.....	87
Şekil 4. 8	TX-TSA [ $1 \times 10^{-3}$ M]' nin DMF içerisindeki çözeltisinin aminsiz ortamdaki fotobeyazlaşması .....	88
Şekil 4. 9	TX-TSA [ $1 \times 10^{-5}$ M]' nin ve TX-TSA ile sentezlenen metil metakrilat polimerinin DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları .....	90
Şekil 4. 10	TX-TSA' nın ve TX-TSA ile sentezlenen metil metakrilat polimerinin DMF içerisindeki floresans emisyon spektrumları .....	91
Şekil 4. 11	TX-TSA' nın argon ile doyurulmuş DMF' teki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns, O.D.= 0.3) 0,56 ve 4,96 $\mu\text{s}$ gecikmelerle elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu.....	92

Şekil 4. 12	TX-TSA' nın argon ile doyurulmuş DMF' teki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 <sup>0</sup> C' de 610 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetiği. ....	92
Şekil 4. 13	TX-TSA (%0.2 w/w) ve NMDEA (%0.2 w/w) beraberinde EA' ın Foto-DSC ile I=40 mW/cm <sup>2</sup> ' de gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı.....	93
Şekil 4. 14	TX-TSA (%0.2 w/w) ve NMDEA (%0.2 w/w) beraberinde EA' ın Foto-DSC ile I=40 mW/cm <sup>2</sup> ' de gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızı.....	94
Şekil 4. 15	TX-TSA (%0.2 w/w) ve NMDEA (%0.2 w/w) beraberinde EA' ın Foto-DSC ile I=40 mW/cm <sup>2</sup> ' de gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşüm yüzdesi.....	94
Şekil 4. 16	TX-TSA (%0.2 w/w) ve NMDEA (%0.2 w/w) beraberinde HDDA' nın Foto-DSC ile I=40 mW/cm <sup>2</sup> ' de gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı .....	95
Şekil 4. 17	TX-TSA (%0.2 w/w) ve NMDEA (%0.2 w/w) beraberinde HDDA' nın Foto-DSC ile I=40 mW/cm <sup>2</sup> ' de gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızı .....	96
Şekil 4. 18	TX-TSA (%0.2 w/w) ve NMDEA (%0.2 w/w) beraberinde HDDA' nın Foto-DSC ile I=40 mW/cm <sup>2</sup> ' de gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşüm yüzdesi.....	96
Şekil 4. 19	TX-TSA' nın oksijen varlığındaki olası fotobaşlatma mekanizması .....	98
Şekil 4. 20	TX-TSA' nın NMDEA varlığındaki olası fotobaşlatma mekanizması. ....	99

## ÇİZELGE LİSTESİ

---

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Tipik kromoforik gruplar .....9
Çizelge 2. 2	Elektron geçiş düzeni ve optik absorpsiyon .....14
Çizelge 2. 3	Foto ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyon ile sertleşen kaplamaların temel bileşenleri .....54
Çizelge 4. 1	MMA [4,68 mol L <sup>-1</sup> ]'nın TX-TSA fotobaşlatıcısı ile DMF'deki fotobaşlatılmış polimerizasyonu .....90

---

**TİYOKZANTON BAZLI FOTOBAŞLATICI SENTEZİ VE FOTOFİZİKSEL VE  
FOTOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hasniye ÖZKAN

KimyaAnabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU

Fotopolimerizasyon bilimi ve teknolojisi son yıllarda birçok uygulamada hem bilimsel hem de endüstriyel olarak önem kazanmıştır. Bu uygulamalar arasında kaplamalar, yapıştırıcılar ve matbaa mürekkepleri yer almaktadır. Son yıllarda katyonik polimerizasyonun önem kazanmasına rağmen serbest radikal polimerizasyonu halen en çok kullanılan yöntemdir. Fotobaşlatıcılar fotopolimerizasyonda en önemli bileşenlerdir. Araştırmaların birçoğu, uyarıldığında  $\alpha$ -bölünmesine uğrayan ve iki radikal üreten I. tip başlatıcılar üzerine yoğunlaşmıştır. II. tip fotobaşlatıcılarda, radikal oluşumu genellikle II. Tip fotobaşlatıcıların bir hidrojen verici etkileşimiyle meydana gelir. Radyasyonla sertleşme terimi, bir sıvının % 100 katıya dönüşmesi veya bir polimerin fiziksel özelliklerinin değişmesi olarak açıklanabilir. Bu teknoloji, uygun dalgaboyunda ışığı absorplayarak, çok fonksiyonlu monomeri çapraz bağlı yapıya dönüştürecek radikalleri meydana getirir. Yüksek kuantum verimine sahip serbest radikal fotobaşlatıcılarının geliştirilmesiyle, bu endüstriyel uygulamalar daha hızlı bir gelişim göstermiştir.

Bu çalışmada, 3-merkaptio-9-okso-9H-tiyokzanten-2-karboksilik asit (TX-TSA)' nın sentezi gerçekleştirilmiş ve (TX-TSA)' nın fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, (TX-TSA)' nın fotobaşlatma mekanizması açıklanmıştır ve triplet hal özellikleri lazer flaş fotoliz ve fosforesans spektroskopisi ile incelenmiştir. TX-TSA' nın görünür bölgede yüksek molar absorptivite katsayısına ( $\epsilon=20666 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) sahip olduğu, bununla birlikte düşük floresans kuantum verimine ( $\phi_F=0,009$ ) sahip olduğu,

olduğu bulundu. Fosforesans ömrü 115 ms bulunmuş olan TX-TSA' nın triplet hal konfigürasyonu  $n \rightarrow \pi^*$  olarak görülmekte olup, triplet ömrü lazer flaş fotoliz yöntemiyle 207 ns olarak bulundu. Elde edilen polimerin (PMMA) absorpsiyon spektrumu ve floresans emisyon spektrumu fotobaşlatıcının polimere takıldığını göstermektedir. Bu fotobaşlatıcının fotobaşlatma mekanizması gösteriyor ki bu mekanizma, polimerizasyon süresince büyük olasılıkla moleküller arası hidrojen abstraksiyonu ile gerçekleşmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Fotopolimerizasyon, fotobaşlatıcı, kürleşme, II. tip fotobaşlatıcı, Foto-DSC.

## ABSTRACT

---

# SYNTHESIS OF TIOXANTHENE BASED PHOTOINITIATOR AND INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES

Hasniye ÖZKAN

Department of chemistry

Master Thesis

Advisor: Prof. Dr.Nergis ARSU

Photopolymerization science and technology have become more important issue both scientifically and industrially in the recent years. Coatings, adhesives and printing inks are among these applications. Free radical polymerization is still the most used process despite the fact that cationic polymerization have currently become more important for last years. Photoinitiators are the most important components in photopolymerization. Many researches have concentrated upon Type I photoinitiators when exposed to radiation two radical produced from  $\alpha$ -cleavage of type I photoinitiators. In the case of type II photoinitiators, radical generation generally occurs by the interaction of Type II photoinitiator with a hydrogen donor. The term of curing by radiation can be explained as transforming a liquid to 100% solid or changing of physical properties of a polymer. This technology generates radicals at absorbing suitable wavelength which transform multifunctional monomer to cross-linked network. These industrial applications have shown more rapid improvement by developing free radical photoinitiators which have high quantum yield.

In this research, the synthesis of properties of 3-Mercapto-9-oxo-9H-tioxanthene-2-carboxylic acid (TX-TSA) was achieved and photophysical and photochemical properties of TX-TSA were investigated. In addition, explain the photoinitiation mechanism of TX-TSA, triplet state features were examined by laser flash photolysis and phosphorescence spectroscopy. It has been found that TX-TSA has a high molar absorptivity in the visible region ( $\epsilon=20666 \text{ mol. L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) however it has a low

fluorescence quantum yield ( $\phi_F=0,009$ ). Triplet state configuration of TX-TSA is appeared as  $n \rightarrow \pi^*$ , phosphorescence lifetime of TX-TSA was found as 115 ms and triplet lifetime was calculated as 207 ns by laser flash photolysis technique. Absorption spectrum and fluorescence emission spectrum of obtained polymer (PMMA) were confirmed that the photoinitiator was attached to polymer. Photoinitiation mechanism of this photoinitiator indicates that most probably by intermolecular hydrogen abstraction processes occurs during the polymerization reaction.

**Keywords:** Photopolymerization, photoinitiator, curing, type II photoinitiator, Photo-DSC

#### 1.1 Literatür Özeti

Bilimsel ve endüstriyel alanda son yıllarda fotopolimerleşme bilimi ve yeşil teknolojisi birçok uygulamada önem kazanmıştır (Mishra ve Yağcı [1]). UV ile sertleştirilebilen kaplamaların formülasyonları %100 sıvıdır ve amaç bu formülasyonları %100 katıya dönüştürmektir. Fotopolimerleşme ile sertleşme, en temel olarak bir sıvı (monomer) fazın katı (polimer) faza dönüşmesidir. Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun, ışık şiddetinin, film kalınlığının, fotobaşlatıcı tipinin polimerizasyon kinetiği üzerine etkisi vardır. Radikal oluşumunun kuvantum verimi, fotobaşlatıcının türüne bağlıdır. 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, yapıştırıcılarda, boya mürekkeplerinde, lenslerde, mikroelektronik, ilaç ve diş dolgularında kullanılır (Schwalm,[2]). (Anseth vd. [3]) (Pappas [4-5], Kloosterboer [6], Dietliker [7], Decker [8], Fouassier [9]).

Sertleşmenin başlaması için gerekli uyarma, ultraviyole (UV) veya görünür(vis) ışması ile oluşturulabilir. UV radyasyonun eldesinde günümüzde devamlı dalga lazerleri, 'ışık yayan diyotlar' (LED) ve çeşitli lamba türleri kullanılmaktadır (Davidson, [10]).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 ve Işın emisyonu diodu ışık kaynakları belirli uygulamalarda yer bulsalar da, civa, eksimer ve ksenon lambalar endüstriyel uygulamalarda en yaygın

olarak kullanılanlardır (Drobny [11]).Fotopolimerizasyon, polimerleşebilen bir sistemin ışık absorpsiyonu üzerine başlayan zincirleme reaksiyonlarla sentezi anlamına gelir. Özellikle ışık, başlatıcı bir araç olarak rol oynar. Zincirleme işlemin ilerlemesi veya sonlanması aşamalarına müdahale etmez. Hem radikal, hem de iyonik zincirleme polimerizasyonları uygun reaksiyon başlatıcı maddeler ve monomerlerkullanılması kaydıyla ışıkla başlayabilir. Formülasyonlara polimerleşebilmeleri için az miktarlarda fotobaşlatıcı eklenmesi gereklidir (Schnabel [12]).

Serbest radikal polimerizasyonuyla gerçekleşen sertleşme uygulamaları, İnfrared Spektroskopi (Decker ve Moussa [13]), Nükleer Manyetik Rezonans (Litvinov ve Dias [14], Guillot vd. [15]), Foto Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Tryson ve Shultz [16], Fan vd. [17]), Dielektrik Relaksasyon Spektroskopisi (McGettrick vd. [18]), Reolojik ölçümler (Mussatti ve Macosko [19]), Foto-reometre (Botella vd. [20]), Raman Spektroskopisi (Esen vd. [21]), Dinamik Mekanik Analizör (Steeman vd. [22]). Attenuated Reflaktans-Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (He vd. [23]) vb. gibi çok farklı tekniklerle izlenebilir. Özellikle, UV-görünür bölge radyasyon ile sertleşmedeki reaksiyon kinetiği en yaygın olarak Foto-DSC tekniğiyle izlenmektedir (Kloosterboer [6], Decker [8], Scott vd. [24], Lee vd. [25-26], Oh vd. [27], Doğruyol vd. [28-29]).

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. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının  $\alpha$ -bölünmesidir ki bu, I. tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır. Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I. tip bölünme reaksiyonu vermez çünkü; uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (sinerjist veya yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri oluşturur ve II. tip fotobaşlatıcıolarak 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 [9], Davidson [10]). Başlama aşaması bimoleküler reaksiyona dayandığı için II. tip başlatıcılar I. tiplerden daha yavaş çalışmaktadırlar. II. Tip fotobaşlatıcıların iyi optik özelliklere sahip olmaları ve düşük enerjili ışık kaynaklarıyla çalışabilmesi onlara ticari avantaj sağlamaktadır. I. Tip fotobaşlatıcılarla elde edilen polimerler, ışığa maruz kaldıklarında  $\alpha$ -bölünme mekanizması sonucu, uçucu yan ürünler oluşturduklarından kötü kokuya neden olurlar. II. tip fotobaşlatıcıların bu tür dezavantajlarının olmamasından dolayı daha çok tercih edilir. II. tip sistemlerde etkili bir başlatma olabilmesi için, hidrojen koparma reaksiyonu diğer yan reaksiyonlarla (uyarılmış fotobaşlatıcıların enerjilerini oksijen ya da monomere aktarmasıyla enerjinin boşa harcanması vb. reaksiyonlar) yarışabilmelidir (Dietliker [7]). 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 tersiyer aminler kullanılır (Lee vd. [26]). Triplet ketonlar, alkan, eter ve alkollerden hidrojen alırlar. Düşük iyonlaşma potansiyeline sahip atom ve gruplar içeren bileşikler, elektron transfer işlemiyle uyarılır ve singlet hal üzerinden reaksiyona girer. Bu durumda, proton transfer reaksiyonu sonucunda radikaller oluşur (Davidson [10]). 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 (Aydın vd. [30]). Tersiyer 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 (Aydın vd. [30], Çokbağlan vd. [31]).

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. (Doğruyol vd. [28]).

Fotobaşlatıcıların fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için floresans ve fosforesans gibi spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Uygun çözücü içerisinde çözölen fotobaşlatıcı belirli dalgaboyunda aydınlatılarak floresans yayılım spektrumu ve bu yayılım spektrumunun maksimumundan yararlanılarak fotobaşlatıcıya ait floresans uyarılma spektrumu elde edilir. Fosforesans ömrü genellikle fotobaşlatıcının triplet konfigürasyonu hakkında bilgi edinilmek amacıyla hesaplanmaktadır (Çokbağlan, [31]).

## **1.2 Tezin Amacı**

Fotopolimerleşmede kullanılan tek bileşenli II. tip 3-merkaptto-9-okso-9H-tiyokzanten-2-karboksilik asit (TX-TSA) yeni ve etkin başlatma kapasitesine sahip başlatıcı olarak, sentezlenmesi ve kullanılması amaçlanmıştır.

TX-TSA' nın akrilat sistemlerinin polimerizasyonunu başlatma etkinliğini arttırmak için reaksiyonlar azot ve amin varlığında gerçekleştirilerek sıvı kaplama filmi içerisine atmosferik oksijen difüzyonunun azalması ve oksijen inhibisyonunun olumsuz etkisinin giderilmesi amaçlanmıştır.

TX-TSA' nın metal ve gözlük camı üzerlerinde, pencerelerin dış yüzeylerinde; soğutucular, çamaşır makineleri gibi aletlerde, ahşap ve mobilya endüstrisinde, DVD ve CD'ler için koruyucu olarak ve yapıştırıcılarda, cam fiber kablolar üzerinde koruyucu kaplamalar olarak ve en çok araba yüzeylerinin iyi şekilde kaplanmasında UV ile sertleştirilebilir kaplama uygulamalarında kullanılması amaçlanmıştır.

### **1.3 Hipotez**

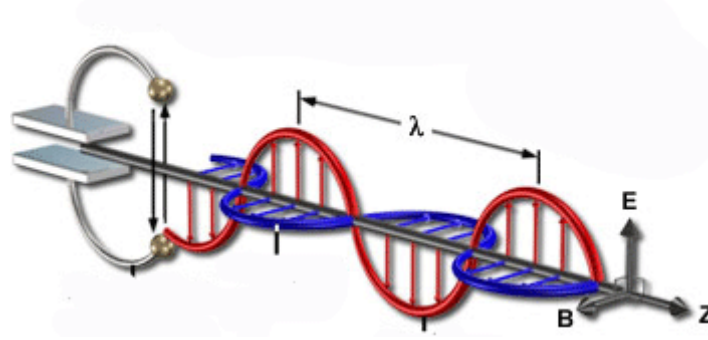
Tek bileşenli II. Tip yeni bir fotobaşlatıcı sentezi için, iyi absorpsiyon özelliğine sahip olduğu düşünülen tiyokzanton bazlı fotobaşlatıcının sentezi, karakterizasyonu ve fotofiziksel özelliklerinin UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, floresans spektroskopisi, fosforesans spektroskopisi ve lazer flaş fotoliz ile incelenmesi.

Fotopolimerleşme reaksiyon kinetiklerinin Foto-DSC ile incelenmesi.

#### 2.1 Işığın Doğası

Işık enerjisini taşıyan taneciklere Einstein 'foton' adını vermiştir. Tanecik modeline göre foton, ışık enerjisini taşıdığı kabul edilen ve kütlesi olmayan çok hızlı taneciklerdir.

De Broglie ve Scrödinger' e göre ışık hem dalga hem de parçacık özelliği gösteren bir yapıya sahiptir. Işık hakkındaki bugün kabul edilen görüş bu teoriye dayanmaktadır. Kısaca ışık, bazen dalga bazen de parçacık davranışı gösteren bir enerji türüdür (Wayne [32]).



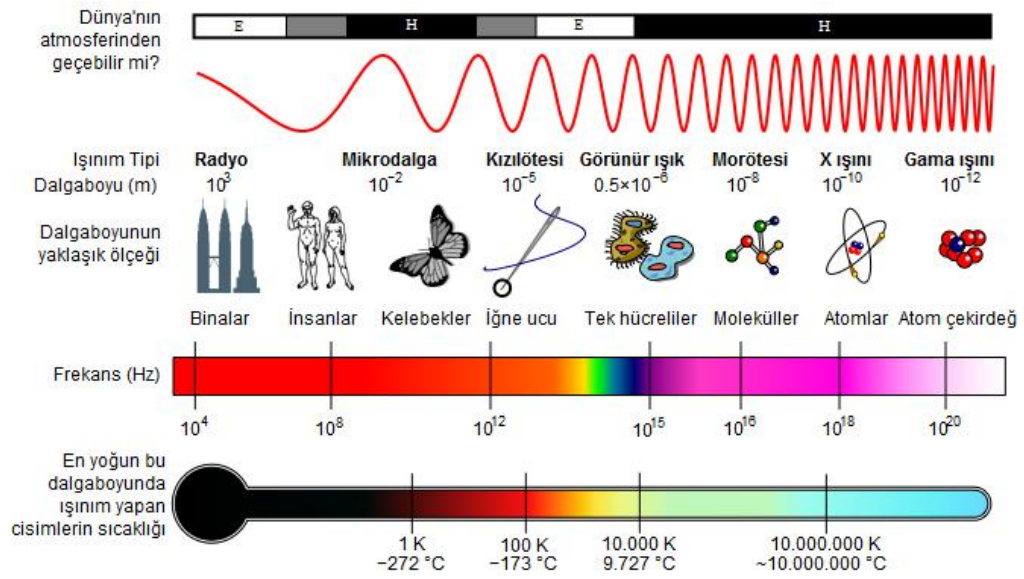
Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga

Işık, belirli bir enerjiye sahip olan elektromanyetik bir dalgadır. Bu dalga elektrik ve manyetik güçlere sahiptir. Işığın boşlukta dalga yönünde iki vektörü çizilebilir; elektrostatik gücü gösteren elektrik vektör 'E' v manyetik gücü gösteren manyetik vektör 'M'. E ve M'nin uzayda herhangi bir noktadaki büyüklükleri zamanın fonksiyonu olarak pozitiften negatif değerlere doğru çeşitlenir (Şekil 2. 1). (Turro [33]).

Herhangi bir dalganın iki temel özelliği dalgaboyu ve frekansıdır. Dalgaboyu, birbirine komşu iki dalganın tepe noktaları arasındaki mesafedir ve ' $\lambda$ ' ile gösterilir. Frekans ise belli bir noktadan belli bir zaman birimi içinde geçen dalga sayısıdır ve ' $\nu$ ' ile gösterilir. Dalgaboyu ile frekansın çarpımı ışığın 'yayıma hızını' verir. Işığın dalgaboyu, mavi ışık için yaklaşık 380 nm, kırmızı ışık için 760 nm' ye kadar uzanır (Guillet [35]).

## 2.2 Elektromanyetik Spektrum

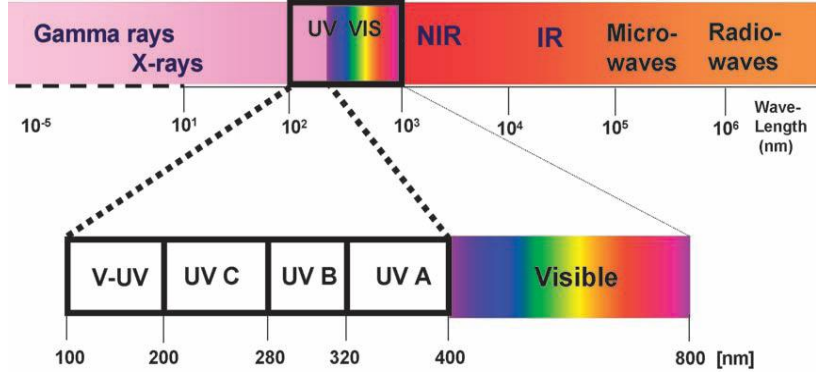
Işığın enerji miktarı frekansı ile orantılı olarak dalgaboyu geniş bir spektrum sunmaktadır (Şekil 2. 2).



Şekil 2. 2 Elektromanyetik radyasyonun tüm dalgaboylarındaki spektrumu

Şekil 2. 3'de ayrıntılı olarak gösterildiği gibi elektromanyetik spektrum dışında UV bölge, UV-A, UV-B ve UV-C ışınları olarak sınıflandırılır;

- UVA 315-380 nm
- UVB 315-280 nm
- UVC 280-100 nm
- Görünür 400-800 nm'dir (Davidson [10]).



Şekil 2. 3 UV ve görünür bölge ışık spektrumu

Bir fotonun içerdiği enerji 2. 1 eşitlikle tanımlanmıştır. Molar uyarma enerjisinin (E), ışığın dalgaboyu ( $\lambda$ ) ile ilişkisi şöyledir;

$$E = N \cdot h \cdot \nu = N \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

Enerji, frekansla ( $\nu$ ) doğru orantılı, dalgaboyu ( $\lambda$ ) ile ters orantılıdır ve  $c =$  ışık hızı,  $N =$  Avagadro sayısı'dır. Bu eşitlik bize daha kısa dalgaboyuna sahip fotonun daha fazla enerjiye sahip olduğunu göstermektedir. Bir ışık kuvantını absorplayan molekül uyarılmış hale geçer. Uygun dalgaboyu bölgesindeki absorpsiyon, absorplayıcının elektronik olarak uyarılmasına sebep olur. Daha uzun dalgaboylarındaki absorpsiyon ise, molekülün temel elektronik halinde titreşim ve dönme hareketlerinin uyarılmasına neden olur (Wayne [32]).

Foton absorpsiyonu yaklaşık  $10^{-15}$  saniyede gerçekleşir. Bu süre boyunca ışığı absorplayan molekülün elektronik yapısı değişirken,  $10^{-12}$  s de titreşen bir atomun molekülündeki çekirdeklerin konumu değişmez. Bir molekül tarafından  $h\nu$  foton enerjisinin absorplanabilmesi iki koşula bağlıdır: (1) Molekül kromoforik gruplara sahip olmalı ve bu grupların uyarılmış enerji seviyeleri ile moleküle yollanan foton enerjisi aşağıdaki eşitliğe (Eşitlik 2. 2) uymalıdır (Schnabel [12]).

$$h \cdot \nu = E_n - E_0 \quad (2.2)$$

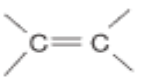
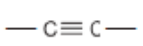
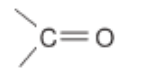

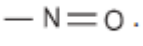
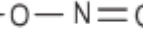
$E_n$ ; uyarılmış hal enerjisi,  $E_0$ ; temel hal enerjisi,  $h$ ; planck sabiti ve  $\nu$ ; ışık dalgası salınımının frekansıdır.

Tipik kromoforik gruplar çizelge 2. 1' de sıralanmıştır.

(2) İki enerji seviyesi arasında gerçekleşen geçiş, molekülün yük dağılımında yani dipol momentte bir değişikliğe neden olmalıdır (Schnabel [12]).

Eşitlik 2. 2' ye göre, uyarılmış bir elektronun söz konusu olduğu durumda, absorpsiyon ve yayınım spektrumları keskin çizgiler şeklinde değildir. Bu durum absorplanan ya da yayımlanan ışığın frekansına bağlıdır. Sadece atomların absorpsiyon ya da yayınım spektrumları keskin çizgiler şeklindedir. Bu keskinlik atomların elektronik seviyelerdeki valens elektronlarının orbitallerini ayrıntılı olarak açıklayarak anlaşılabilir. Temel halden uyarılmış hale atomik elektronik geçiş, enerjinin bir kuantına ihtiyaç duyar. Bu durumda absorpsiyon veya yayınım spektrumu yayvan bir banda sahiptir. Bir moleküldeki elektronik geçişin atomdaki gibi 'saf' olmamasının nedeni çekirdeğin öteleme, dönme ve titreşim hareketleri yapmasıdır (Turro [33]).

Çizelge 2. 1 Tipik kromoforik gruplar

Kromofor	Tipik Bileşik	$\lambda_{\text{maks.}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{maks.}}$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Geçiş Tipi
	Etilen	193	10 <sup>4</sup>	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Etin	173	6x10 <sup>3</sup>	$\pi \rightarrow \pi^*$
	Aseton	187 271	10 <sup>3</sup> 10 <sup>5</sup>	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	Azometan	347	5	$n \rightarrow \pi^*$
	t-Nitrobütan	300 665	100 20	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$
	Amil Nitrit	219 357	219 357	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$

Elektromanyetik radyasyon fonksiyonel monomer, oligomer ve polimerleri içeren birçok işlemde enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Yeni kimyasal bağların oluşmasını etkilemek için değerlendirilirler. Polimerik sistemlerde kullanılan ışık, bazı özel durumlarda gözle görünür aralıkta 750 nm' ye varan dalga boylarını içerse de, ultraviyole spektral aralığı 200 nm' den 400 nm' ye uzanan dalga boylarına sahiptir. Radyasyon enerjisi, artan frekans (veya azalan dalgaboyu) ile arttığı için, kısa dalgalar büyük miktarda enerji içerir. Bu enerji, ışığa duyarlı sistemlerde bazı kimyasal reaksiyonlara yol açarlar. Absorbe edilen enerji reaksiyonları polimerizasyon veya çapraz bağlama reaksiyonlarını başlatabilen türler oluşumuna yol açar. Gelen ışığın dalgaboyundaki moleküllerin hepsi fotonları absorplamazlar. Absorpsiyon işlemi gerçekleşse bile ürün olarak bir serbest radikal, katyon veya anyon oluşumu gerçekleşmeyebilir.

Pratik uygulamalarda UV veya görünür ışık dalga boylarındaki fotonların absorpsiyonu için uygun bir kromofora gerek vardır. Kromofor, ışığı absorplayabilen bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir (Davidson [10]).

Işık kuvantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar gerçekleşebilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı "kuvantum verimi" olarak tanımlanır ve 'Φ' ile gösterilir (Eşitlik 2. 3).

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

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

Φ = 1 ise, absorplanan her foton bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

Φ < 1 ise, diğer reaksiyonlar ana reaksiyonla yarış halindedir.

Φ > 1 ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir (Rabek [34]).

Enerjinin korunumu kanununa göre  $\Phi_{\text{toplam}} = \sum \Phi_i = 1'$  dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuvantum verimlerinin toplamı 1'e eşittir (Guillet [35]).

Kuantum mekaniği prensiplerine göre bir fotonun absorpsiyonu eğer geçiş momenti 'M' sıfırdan farklı bir değer alırsa gerçekleşmektedir. 'M', üç kordinata paralel üç bileşenden oluştuğundan dolayı (Eşitlik 2. 4), en azından bir bileşen sıfırdan farklı bir değer almalıdır.

$$M = M_x + M_y + M_z \quad (2.4)$$

M değeri yükseldikçe absorpsiyon daha verimli hale gelecektir. Eşitlik 2. 4' de gösterilmek üzere M üç değerden oluşmaktadır.

$$M = \int \Psi^* \Psi_V d\tau_V \int \Psi_e^* \mu_{dp} \Psi_e d\tau_e \int \Psi_s^* \Psi_s d\tau_s \quad (2.5)$$

Absorpsiyon gerçekleşen molekülde  $\Psi_v$ ; titreşim dalga fonksiyonu,  $\Psi_e$ ; elektronik dalga fonksiyonu ve  $\Psi_s$ ; elektron-spin dalga fonksiyonunu gösterir. Yıldız işareti uyarılmış durumları belirtir.  $\mu_{dp}$ , elektronik dipol moment operatörüdür.  $d_{tv}$ ,  $d_{te}$  ve  $d_{ts}$  sırasıyla üç kordinatı ifade eder;  $d\tau = dx. dy. dz$ .

Şekil 2. 5' deki üç integral bir geçişin yasaklı olup olmadığının 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. 5' de gösterilen denklemden herhangi birisi sıfır olduğunda 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, uyarılmış hal ve temel hallerin geometrileri eşitse iki enerji düzeyi arasında geçiş olasılığı yüksektir. Elektronik geçişin olma olasılığı, geçiş momentinin karesi ile orantılı olan 'f' osilatör gücü ile ifade edilir.

$$f = 8.75 \times 10^{-2} \Delta E |M|^2 \quad (2.6)$$

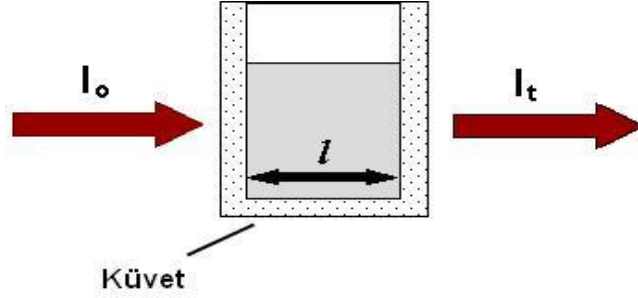
Burada  $\Delta E$ ,  $E_n - E_0$  değerine eşittir. Büyük f değerleri kuvvetli absorpsiyon bantlarını ve düşük yarılanma süresine sahip uyarılma hallerini gösterir. Ayrıca f değerinin alabileceği maksimum değer 1'e eşittir (Schnabel[12]).

### 2.3 Beer – Lambert Kanunu

Deneysel olarak ışığın absorpsiyonu, 1 cm uzunluğundaki bir örnek küvetinden ışın demeti geçirilerek şiddette meydana gelen değişimi 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. 7' deki gibidir.

$$A = \lg_{10}(I_0 / I) = \varepsilon cd \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte A; absorbansı, I<sub>0</sub>; absorpsiyon öncesi ışık şiddeti ve I; absorpsiyon sonrası ışık şiddetini ifade eder. Özel durumlarda I<sub>0</sub> ve I birbirine eşit olabilir.  $\varepsilon$ ; belirli bir dalga boyundaki molar absorpsiyon katsayısıdır.



Şekil 2. 4 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

Ayrıca Lambert-Beer kanunu yüksek ışık şiddetlerinde geçerliliğini kaybetmektedir. f, osilatör gücü ölçülen molar absorpsiyon katsayısının integrali ile bağlantılıdır. (Eşitlik 2. 8) Bu eşitlikte  $\varepsilon$ ; L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> ve  $\nu'$ ; cm<sup>-1</sup> birimlerinde olmalıdır.

$$f = (2.3 \times 10^3 c^2 m / Ne^2 \pi) F \int \varepsilon d\nu' \quad 4.32 \times 10^{-9} F \int \varepsilon d\nu' \quad (2.8)$$

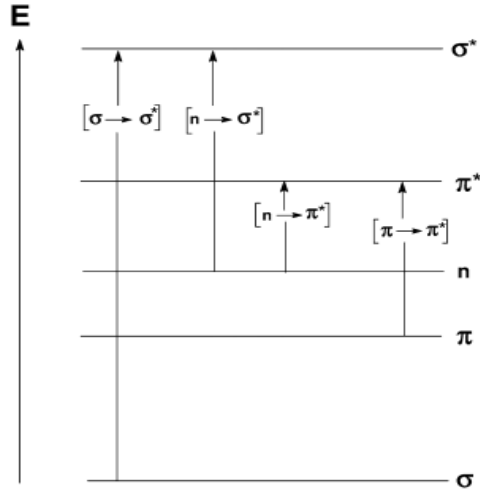
Burada c; ışık hızı, m; kütle, e; elektron yükü ve N; Avogadro sayısıdır. Çözücü etkisini yansıtan 'F faktörü' refraktif indekse bağlıdır ve maksimum absorpsiyon bandındaki molar absorpsiyon katsayısına yakındır. Ayrıca ilgili elektronik geçişin izin verilmişliğinin bir belirteci olarak kabul edilir (Schnabel [12]).

## 2.4 Moleküler Orbital Kuramı

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

Birbirinden farklı molekül orbital tipleri vardır ve bunlar; bağ yapan  $\sigma$  ve  $\pi$ , bağ yapmayan n orbitalleri ve bağ karşıtı orbitaller  $\sigma^*$  ve  $\pi^*$  dir.  $\sigma$  ve  $\sigma^*$  orbitalleri birbirlerine göre çekirdek arası ekseninde 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 molekül orbital kuramı birçok varsayıma dayanmaktadır. Örneğin  $\sigma$  ve  $\pi$  orbitallerinin etkileşmediği farzedilir. Dahası, moleküller her biri yalnızca iki çekirdeği örten lokalize orbitaller ile tanımlanırlar. Delokalize orbitallerin iki çekirdekten fazlasına sahip olması yalnızca konjuge sistemlerde  $\pi$  bağının varolması durumunda ortaya çıkacağı düşünülür. Temel haldeki bir molekül bir foton absorpladığında, n,  $\sigma$  veya  $\pi$  orbitallerinin birinde bulunan elektronlardan biri daha yüksek enerji seviyesindeki  $\sigma^*$  veya  $\pi^*$  orbitaline çıkar. İlkesel olarak  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişleri mümkündür (Şekil 2. 5).



Şekil 2. 5 Moleküler orbitaller vefoton absorpsiyonu sonucugerçekleşen elektronik geçişler

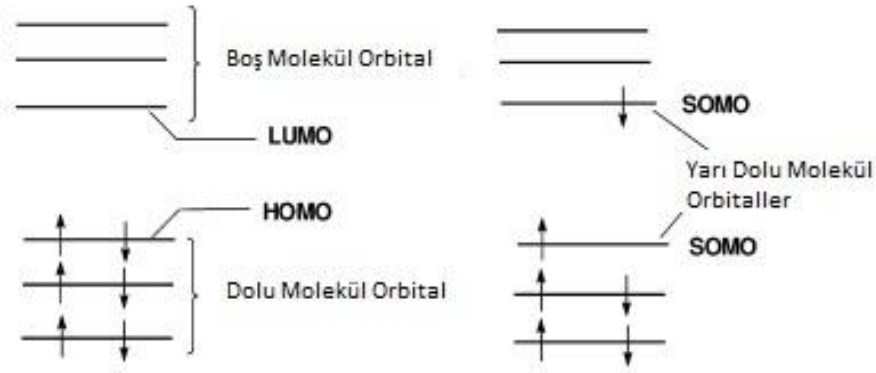
Şekil 2. 5' den de görüldüğü gibi orbital enerjileri  $\sigma < \pi < n < \pi^* < \sigma^*$  şeklinde artmaktadır. Orbital enerjilerindeki farklılıklara göre, çeşitli dalga boylarındaki ışığın absorplanması sonucu elektron geçişleri çizelge 2. 2' de açıklaması yapılmıştır.

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	$10^2-10^3$
$\pi \rightarrow \pi^*$		$10^2-10^4$
(İzole $\pi$ bağları)	180-250	
(Konjuge $\pi$ bağları)	220-IR	
$n \rightarrow \pi^*$		1-400
(İzole gruplar)	220-320	
(Konjuge kısımlar)	250-IR	

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. HOMO, en yüksek dolü ve LUMO en düşük boş moleküler orbital anlamına gelmektedir. SOMO ise yarı dolü orbitali belirtmek için kullanılan bir ifadedir (Şekil 2. 6) (Schnabel [12]).



Şekil 2. 6 Elektronların doluluk durumlarına göre moleküler orbitallerin sınıflandırılması

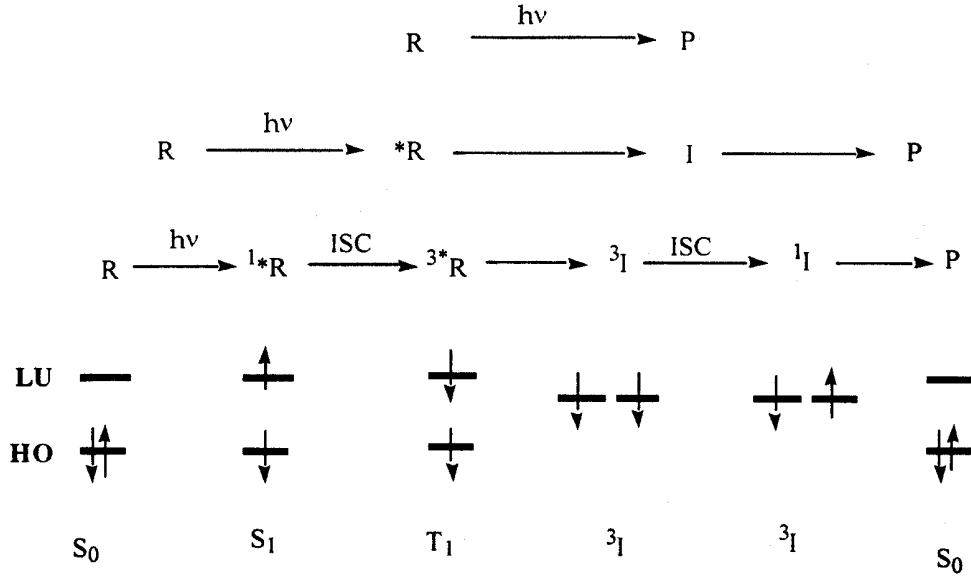
Bir molekül fotonu absorpladıktan sonra uyarılmış hale geçer ve uyarılmış haldeki atom/molekül kısa bir ömre sahip olur. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır. Fotofiziksel işlemler; ısısal enerjiye dönüşüm, haller arasında dönüşüm, enerji aktarımı ve ışımalı dağılımdır. Fotokimyasal işlemler ise; serbest radikal oluşumu, siklizasyon, intramoleküler düzenleme ve eliminasyondur (Cowan ve Drisko [36]).

Tüm organik fotokimyasal reaksiyonların bu yolu takip edebilmesi için moleküllerin kimyasal reaksiyonlara ait dört önemli kurala uyması gerekir. Bunlar; enerjinin korunumu, momentumun korunumu (orbital ve spin), kütleinin korunumu, yükün korunumu.

Işığın bir fotonunun ( $h\nu$ ), reaktan molekülü (R) tarafından, elektronik olarak uyarılmış molekülü (\*R) oluşturması için absorplanması. Uyarılmış halin (\*R), reaktif ara ürünü (I)

oluşturmak için verdiği ilk fotokimyasal reaksiyon. Reaktif ara ürünün, ürünü (P) oluşturmak için ısısal olarak başlayan reaksiyonu. \*R'nin direkt olarak P'ye dönüşümü ki bu durum fotokimyasal reaksiyonlarda özel koşullar için oluşur.

Herhangi bir organik molekül ailesi için (keton, alkan, enon, aromatik bileşikler v.b.) R, \*R, I ve P'nin moleküler orbital ve spin yapıları Şekil 2.7' de gösterilmektedir (Turro [33]).



Şekil 2. 7 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin yapısına göre gösterimi (Turro [33]).

R, \*R ve P'nin fotofiziksel ve fotokimyasal işlemlerinin analizi için öncelikle, en yüksek enerjili dolu orbital olan HOMO ve en düşük enerjili boş orbital olan LUMO'nun elektronik yapısını incelemek gerekir. Reaktif ara ürünler genellikle, iki elektronun aynı enerjili iki orbitalde biradikal veya radikal çifti olarak bulunabilmesine göre sınıflandırılırlar. \*R ve I, her iki orbitalinde çiftleşmiş veya çiftleşmemiş elektrona sahip olabilir.

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron yapısı, elektronların en düşük enerjili orbitallere 'Hund' kuralıyla yerleşimiyle ortaya çıkar. Bu durum, atomun veya molekülün temel enerji seviyesini veya temel halini oluşturur. İçindeki elektronları çiftleşmiş halde bulunan molekülün elektronik haline 'temel singlet hal' (S<sub>0</sub>) denir.

Temel hali singlet olan molekül uyarıldığında ‘uyarılmış singlet hal’ ( $S_1$ ) şekline geçer. Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekülün yapısı gereği uyarılmış elektron spin değiştirir. Molekülün içinde spinleri paralel iki elektron olursa, içinde ortaklanmamış elektron içeren atom veya molekülün bu haline ‘triplet hal’ ( $T_1$ ) denir. Uyarılmış her singlet hale karşılık gelen bir triplet hal vardır. Ayrıca triplet halin enerjisi singlet halden daha azdır, çünkü triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından ‘Pauli prensibi’ uyarınca birbirlerine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirinden uzakta olduğu için de elektronik itmede azalma ve sistemin enerjisinde düşüş meydana gelir (Cowan ve Drisko [36]).

Uyarılmış ara ürün (I) singlet ve triplet hallerinde olabilir. Eğer I, radikal çifti ise ara ürünler  $^1RP$  ( $^1I$ ) ve  $^3RP$  ( $^3I$ ) ile gösterilir (Turro [33]).

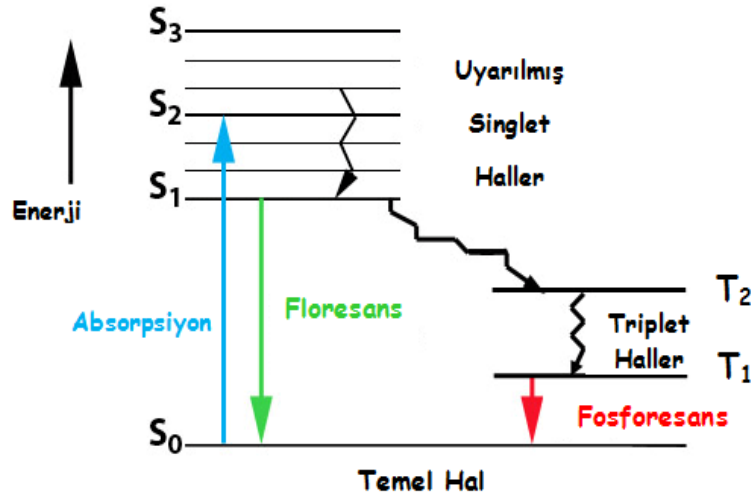
## 2.5 Jablonski Diyagramı

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

Lüminesans, elektronik olarak uyarılmış türlerden ultraviyole, görünür ve infrared fotonların yayılmasıdır. Latince *lūmen* = ışık’ tan gelen ışıldama kelimesi, ilk olarak fizikçi ve fen tarihçisi Eilhart Wiedemann tarafından 1888 yılında *luminescenz* adıyla tanımlanmış ve akkor ışımının tersine, sadece ısıdaki değişim koşuluna bağlı olmayan tüm ışık olaylarını tanımlamıştır. Işıldama soğuk ışık, akkor ışıma ise sıcak ışıktır.

Floresans ve fosforesans, lüminesansın özel durumlarıdır. Uyarılma şekli foton absorpsiyonudur ki, bu da soğuran türü elektronik olarak uyarılmış hale getirir. Atomların düşük enerji seviyesine taşınmasına eşlik eden foton emisyonları da ‘fotolüminesans’ olarak adlandırılır. Fotolüminesans, ışığın madde ile etkileşimi sonucunda ortaya çıkan, olası fiziksel etkilerden biridir (Valeur [38]).

Moleküllerin fotonlar tarafından uyarılması ayrıca çekirdekte bazı titreşimlere yol açar. Bu durum şekil 2. 8' deki Jablonski diyagramı ile açıklanabilir.



Şekil 2. 8 Jablonski diyagramı

Diyagram moleküldeki çeşitli enerji hallerini, uyarılmış hallerin oluşması ve yok oluşu esnasındaki geçişleri göstermektedir. Foton absorpsiyonu temel hal  $S_0$  ve uyarılmış haller  $S_1$ ,  $S_2$  arasında elektron geçişlerine neden olur. Foton enerjisinin  $E_1$  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 (Schnabel [12]).

## 2.6 Işımasız Geçişler

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 titreşimlerinde uyarılmış hale geçer. Bu şekilde sıcak moleküllerin reaksiyonları oluşur.

Çift atomlu bir molekül bir reaksiyona girmek üzereyken potansiyel enerji bariyerini 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  $10^{-11}$  s gibi kısa zaman dilimlerinde kurulabildiği yoğun faz durumları için geçerlidir (Schnabel [12]).

### 2.6.1 İç Dönüşüm

İç dönüşüm, aynı spin çokluğundaki iki elektronik hal arasındaki ışımsız geçiştir. Çözeltide bu prosesi, en son elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesine doğru titreşimsel gevşeme takip eder. Fazla titreşimsel enerji, uyarılmış molekülün çevresindeki çözücü molekülleri ile çarpışması sırasında çözücüye transfer edilebilir.

Bir molekül birinci elektronik halin en düşük titreşimsel seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa, titreşimsel gevşeme (ve singlet uyarılmış hal  $S_1'$ 'den yüksekse iç dönüşüm) uyarılmış molekülleri,  $S_1$  singlet halin 0 titreşimsel seviyesine doğru  $10^{-13} - 10^{-11}$  saniyelik bir zaman ölçeğiyle yönlendirir.

$S_1'$  den  $S_0'$ a iç dönüşüm mümkündür, ancak  $S_1$  ile  $S_0$  arasındaki daha büyük enerji aralığından dolayı  $S_2'$  den  $S_1'$  e olan dönüşümden daha az elverişlidir. Bu nedenle  $S_1'$  den  $S_0'$ a iç dönüşüm fotonların emisyonu (floresans) ve foton emisyonlarının (fosforesans) gözlenebileceği triplet hale sistemler arası geçişle rekabet edebilir (Valeur [38]).

Şekil 2. 9' 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.  $S_n \rightarrow S_l$  ve  $T_n \rightarrow T_l$  arasında gerçekleşen geçişler ışımsız geçişlerdir. Sırasıyla bir üst triplet veya singlet seviyeden en düşük singlet veya triplet seviyeye olan geçişleri ifade etmektedirler. Ayrıca  $S_l \rightarrow S_0$  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. 9 Tek moleküllü fotofiziksel süreç boyunca oran sabiti, kuantum verimi ve ömür arasındaki ilişki

$S_n \rightarrow S_l$  ve  $T_n \rightarrow T_l$  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 ışısız  $S_l \rightarrow S_0$  geçişleri  $S_n \rightarrow S_l$  geçişlerinden daha uzun sürmektedir. Çoğu aromatik bileşikte floresan ve  $S_l \rightarrow S_0$  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 ışısız 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 ışısız  $S_1 \rightarrow S_0$  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

ışımsız geçişler ise oldukça hızlıdır 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-Condo bölgesinden ulaşılabilen  $S_1-S_0$  konik kesişimin varlığı ispatlanmıştır. Diğer bir  $S_2-S_0$  floresanı veren bileşikler ise trikarbonil gruplarıdır.

### 2.6.2 Sistemler Arası Geçiş

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. Bu değer geçişlerin gerçekleştiği seviyelerin enerji boşluklarının yanı sıra spin-yörünge eşleşmesinin büyüklüğüne de bağlıdır.

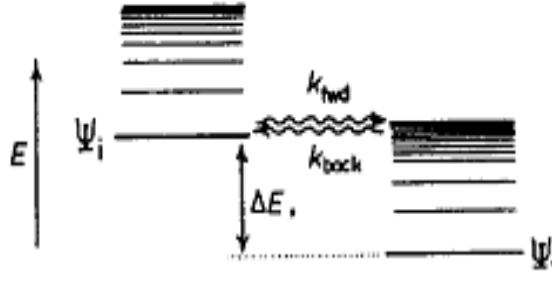
El Sayed kuralları olarak bilinen sistemler arası geçiş kurallarına göre  $^1(n, \pi^*) \leftrightarrow ^3(\pi, \pi^*)$  ve  $^3(n, \pi^*) \leftrightarrow ^1(\pi, \pi^*)$  geçişleri izinli iken,  $^1(n, \pi^*) \leftrightarrow ^3(n, \pi^*)$  ve  $^1(\pi, \pi^*) \leftrightarrow ^3(\pi, \pi^*)$  geçişleri yasaktır. Bu seçimlik 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. Ayrıca spin-yörünge eşleşmesinin etkisinin bir göstergesidir. Oran sabitleri  $k_{ST}$  ve  $k_{TS}$  birbirinden yaklaşık  $10^9$  gibi bir değer kadar farklılık gösterebilir.

Sistemler arası geçiş oranı oksijen gibi paramanyetik moleküllerin varlığında veya halojenlerin veya organometalik maddelerin varlığıyla artırılabilir. Bunlar konsantrasyona bağlı olan etkilerdir.

### 2.6.3 Işımasız Geçiş Teorisi

Radyasyonsuz ışımaların gerçekleşme ihtimali, geçişin gerçekleşeceği haller arasındaki potansiyel enerji yüzeyleri birbirine yaklaştığında veya temas ettiğinde olması oldukça yüksek bir durumdur. Born-Oppenheimer yaklaşıması çerçevesinde bir yüzeyden diğerine geçişler imkansızdır. Bu yüzden bu tür geçişleri açıklamak için Born-Oppenheimer yaklaşımının ötesine geçip çekirdek hareketi açıklama yapılabilir. Şekil 2. 10' da son halin enerji yoğunluklarının artışı, enerji boşluklarının artışı ile birlikte verilmiştir.



Şekil 2. 10 Çift 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 enerjiside 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 doğru gerçekleşen ışımasız geçişleri geri dönüşümsüz kılar.

## 2.7 Emisyon

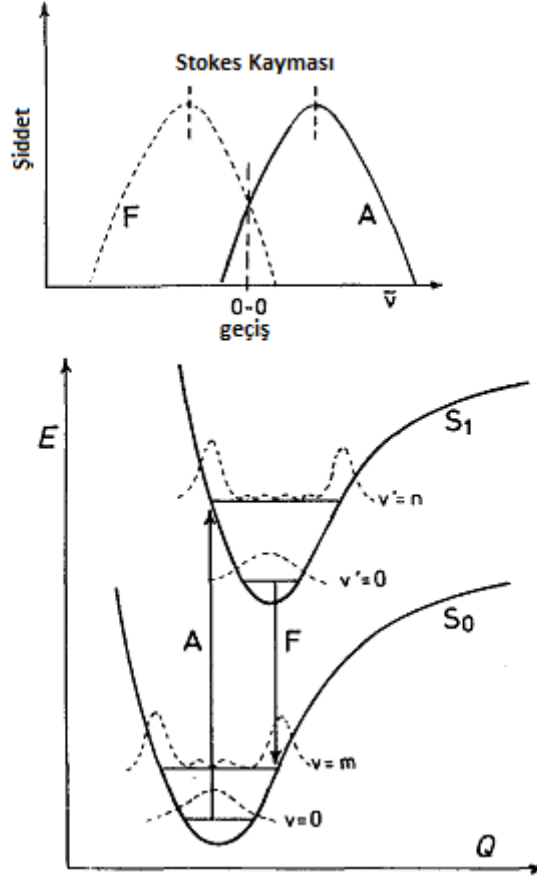
Elektronik olarak uyarılmış bir halden bir fotonun emisyonu durumu lüminesans olarak adlandırılır. Floresans ve fosforesans olayları birbirinden spin-izinli veya spin yasaklı geçişler olarak ya da başka bir deyişle aynı çokluktaki veya farklı çokluktaki haller arasındaki geçişler olarak adlandırılabilir. Singlet temel haldeki moleküller için floresans ışımaları uyarılmış singlet hallerin etkinliğini yok etmek için bir yol iken, fosforesans durumu ise triplet hallerin etkisizleşmesinde gözlemlenmektedir (Klessinger [37]).

### 2.7.1 Floresans

$S_1 \rightarrow S_0$  gevşemesine eşlik eden foton emisyonu *floresans* olarak adlandırılır. Birkaç istisna dışında, floresans emisyon  $S_1'$  den ortaya çıkar, bundan dolayı karakteristikleri (polarizasyon dışında) uyarılma temel halde sadece bir türün olması kaydıyla dalgaboyuna bağlı değildir (Valeur [38]).

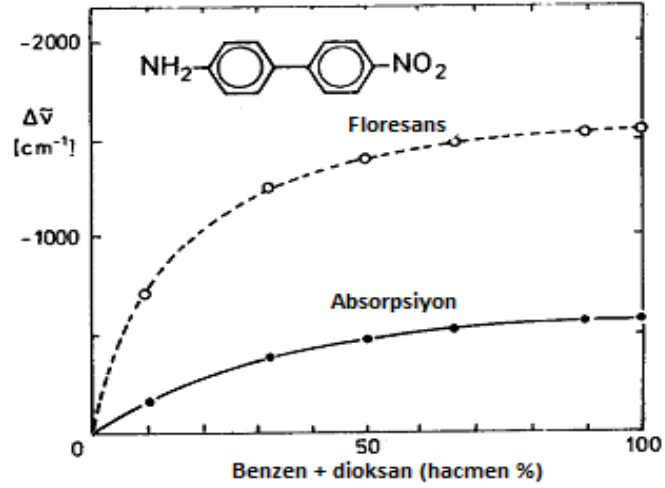
Bir molekülün foton enerjisini absorplaması sonucu elde ettiği enerjinin bir kısmı yoğunlaşmış fazların ışımasız etkisizleşmesi ve termal dengeye gelmesi ile çok hızlı bir şekilde yok olur. Genellikle en düşük uyarılmış singlet hal  $S_1$  ve en düşük triplet uyarılmış hal  $T_1$  için olan ışımasız etkisizleşme oranı emisyonla kaybedilen enerji oranı ile kıyaslanabilir durumdadır. Kural olarak ışınım 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. 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

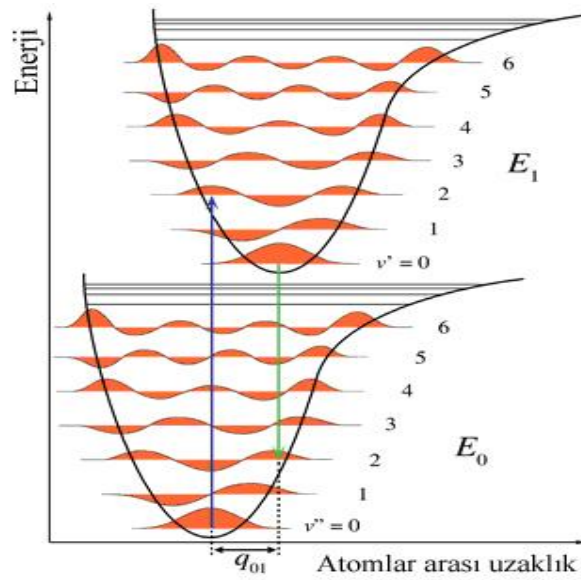
Maksimum şiddet absorpsiyonu  $v = 0 \rightarrow v' = n$  yatay geçişi arasında gerçekleşirken, emisyon olayı en yüksek ihtimalli  $v' = 0 \rightarrow v = m$  geçişi yani titreşimsel rahatlamadan ardından gerçekleşecektir. Genellikle absorpsiyonun ve emisyonun 0-0 geçişleri çakışmaz ve bir 0-0 boşluğu oluşur ve bu durum anormal Stokes kayması olarak adlandırılır. Bu durumun nedeni uyarılmış ve temel hallerdeki farklı moleküller arası etkileşimlerin meydana gelişidir. Uyarılmış moleküllerin enerjisi ömürleri zamanla düştüğü için floresans spektrumu daha uzun dalga boylarına kayar.



Şekil 2. 12 Anormal Stokes kayması

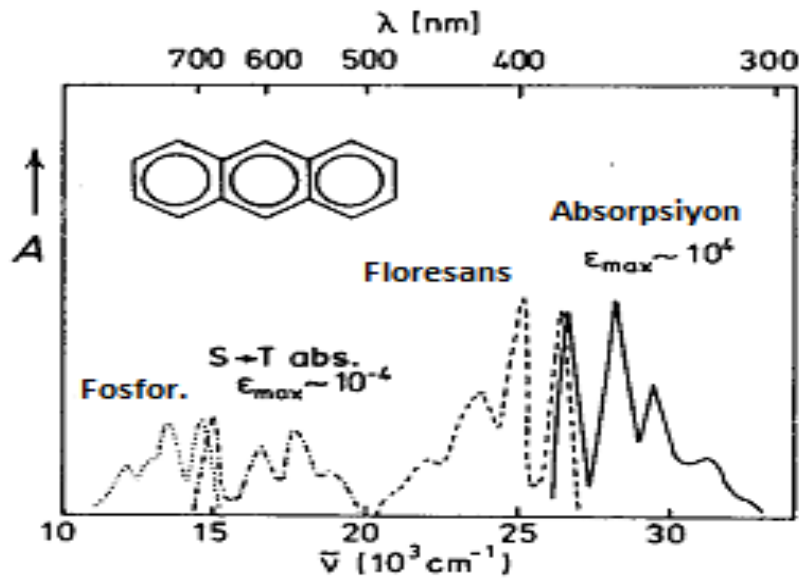
Şekil 2. 12' de p-amino-p<sup>1</sup>-nitrofenilin çözücü fonksiyonalitesine bağlı olarak absorpsiyonundaki ve emisyonundaki 0-0 geçişlerinin farklılığı bir örnek olarak verilmiştir.

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



Şekil 2. 13 Franck – Condon geçişi.

Genellikle floresans spektrumu absorpsiyon spektrumunun ayna görüntüsüdür. 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 2.13' 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 delokalize  $\pi$  sistemlerindeki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri için geçerlidir. Merkez çifte bağ uyarılmış halde normal hale göre daha az kıvrık olduğu bifenilde absorpsiyon ve floresans spektrumları kayda değer ölçüde birbirinden farklılık gösterirken, titreşimsel yapı yalnızca emisyonda gözlenir. Floresan ve absorpsiyon spektrumları arasındaki ayna görüntüsü ilişkisine örnek olarak 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.

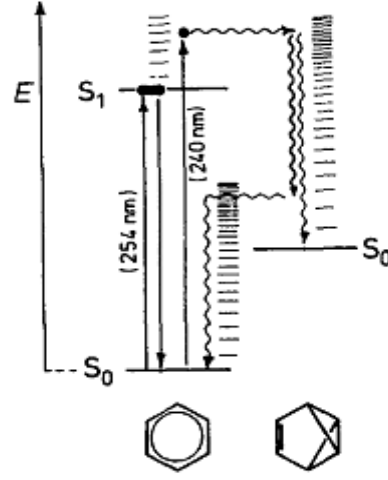
Sonuç olarak kuantum verimi 0.01 ile 1 arasında değişmekte olan çoğu katı aromatik bileşiğin floresansı rahatlıkla gözlemlenmektedir. Bu durum ışımsız geçişler için Franck-Condon etkisinin küçük olması ile açıklanmaktadır ve sebebi ise uyarım durumundaki denge geometrisinde meydana gelen değişikliklerin çok küçük olmasıdır. Sonuç olarak iç dönüşüm olayı oldukça düşük hızlarda gerçekleşmektedir.

Floresans kuantum verimini etkileyen bir diğer etken en düşük uyarılmış halin doğasıdır. 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 süstitüsyon dolayısı ile büyük olursa buna bağlı olarak floresans verimi de artar.

En düşük uyarılmış singlet hali ( $n, \pi^*$ ) 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, 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 değilse 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 öngörülmüştür. 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 metoddur.  $I_A$  ve  $I_F$  sırasıyla floresans absorpsiyonunun ve emisyonunun şiddetlerini ifade etmektedirler.

$$I_F = \Phi_F I_A = \Phi_F I_0 (1 - e^{-2.303 \epsilon c d}) \quad (2.9)$$

$I_0$ ; uyarın ışığın şiddeti,  $\epsilon$ ; absorpsiyon katsayısı,  $c$ ; örneğin konsantrasyonu ve  $d$ ; optik yolun uzunluğudur. Eğer absorbans  $A = \epsilon c d$  değeri 0.2-0.3 aralığından küçükse üstel bir fonksiyonun açılımı olan  $e^{-x} = 1 - x + \dots$  serisinde  $x$  değerinin 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.

### 2.7.2 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, sıvı ve gazların fosforesansını gözlemek oldukça zordur. Ancak çok kısa  $T_1$  ömürlü biasetil bu duruma istisnadır. Fosforesans spektrumları genellikle katı 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. 11' e göre gözlenen ömür ve floresans veya fosforesansın kuantum verimleri aracılığıyla hesaplanabilir.

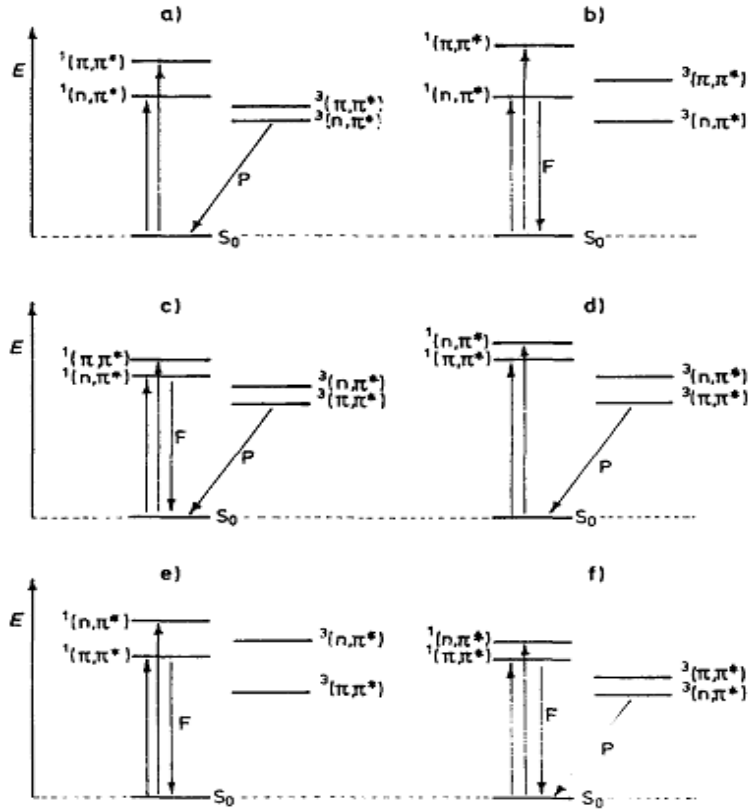
$$\Phi_P = \eta_{ST} \frac{\tau_P}{\tau_0^P} \text{ veya } \tau_0^P = \frac{\eta_{ST}}{\Phi_P} \tau_P \quad (2.10)$$

Eğer iç dönüşüm, fotokimyasal reaksiyonlar ve tüm enerji-değişim süreci ihmal edilebilir ise,  $\eta_{ST} = 1 - \Phi_F$  olur ve eşitlik 2. 11 elde edilir.

$$\tau_0^P = \tau_P \frac{1 - \Phi_F}{\Phi_P} \quad (2.11)$$

Doğal ömür  $\tau_0^P$ ,  $10^{-6}$  ve birkaç saniye arasında değişir. Oran sabiti  $k_{ST}$  sistemler arası geçişi triplet ve singler 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 olmasındaki çok büyük rol oynar. Ancak yinede aromatik hidrokarbonların floresans kuantum verimi değeri karbonil bileşikleri ile uyum içerisindedir. Enerji boşluğunun sistemler arası geçiş

oranına bağlılığını ele alırken bilinmesi gereken 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.



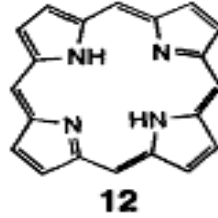
Şekil 2. 16 Organik moleküllerde en düşük singlet ve triplet hallerin eğilimleri için çeşitli olasılıklar

Şekil 2. 16' da hallerin enerji düzeyi sırasına göre sırayla  $(\pi, \pi^*)$ ,  $(n, \pi^*)$  gerçekleşebilecek geçişlerin olasılıkları 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.

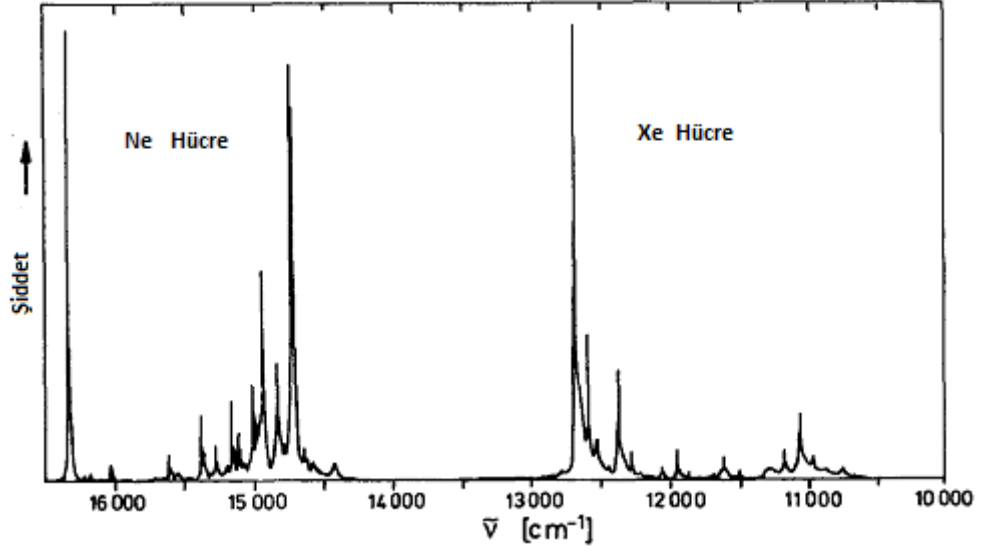
Benzofenonun uyarılmış haline göre olan yerleşme şekil 2.16.a' da gösterilmiştir. Sistemler arası geçiş  $^1(n, \pi^*)$  halinden  $^3(\pi, \pi^*)$  haline olarak gerçekleşir. Bu tür geçişler spin-yörünge eşleşmesi yardımı aracılığıyla gerçekleşir, ilgili geçiş için  $\Phi_{ST} \approx 1'$  e eşittir ve floresans gözlenmez. Eğer  $S_1$  ve  $T_1$ ,  $(n, \pi^*)$  halleri şekil 2.16.b' ye 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 etkisiyle 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.d ve şekil 2.16.e' deki 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. Denklem 2. 10' 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 ksenon hücrede fosforesans göstermektedir (Şekil 2. 18).

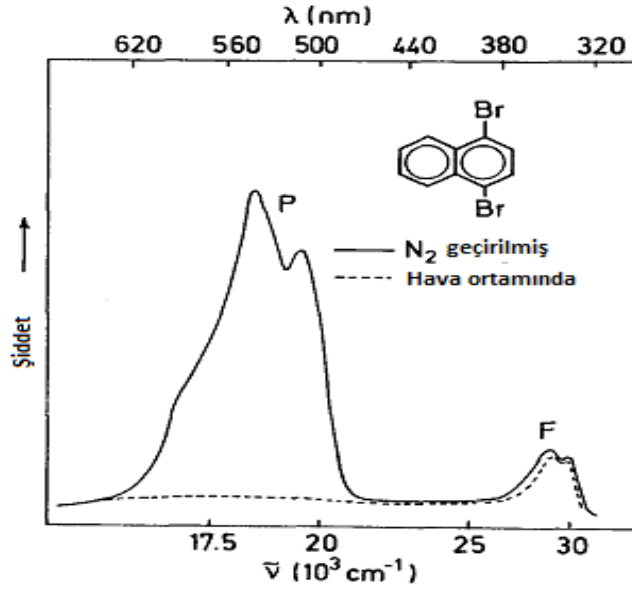


Şekil 2. 17 Porfin molekülü



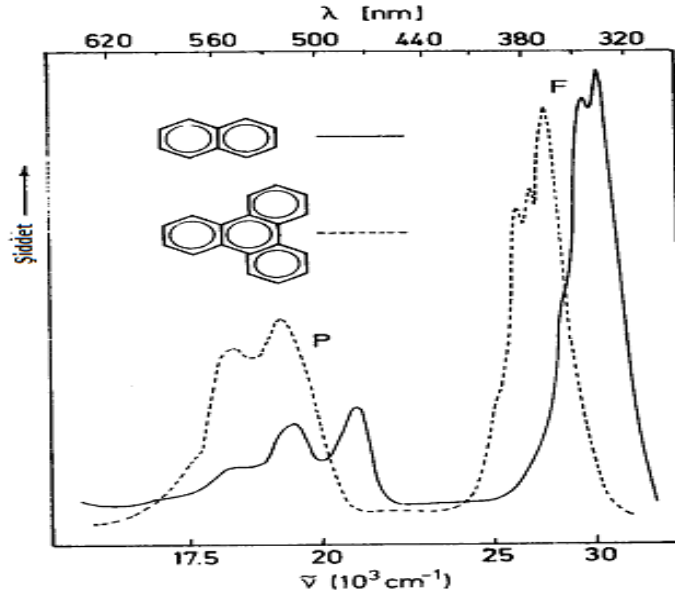
Şekil 2. 18 Porfin molekülünün ışması

Fosforesans oran sabitinin ağır atom etkisi yüzünden en az iki basamak arttığı sonucuna varılmıştır. 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  $S_0 \rightarrow T_1$  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.

## 2.8 Çift Moleküllü Deaktivasyon Süreci

Emisyon ve ışımasız etkisizleşme gibi tek moleküllü süreçler dışında çok önemli çift moleküllü etkisizleşme reaksiyonları vardır ve bu süreçler uyarılma enerjisinin bir molekülden diğerine enerji aktarımına dayanmaktadır. Bu süreçler genellikle sönmüleme süreçleri olarak adlandırılırlar. Emisyonun enerji aktarımı ile yok edilmesi ışımanın bastırılması olarak isimlendirilir. Eğer çift moleküllü süreç boyunca etkisizleşme

yerine enerji kabul eden molekülün uyarılması meydana geliyorsa, süreç duyarlılaştırma olarak adlandırılır.

### 2.8.1 Uyarılmış Hallerin Sönümlenmesi

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

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



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

Çoğu moleküller arası etkisizleşme süreci uyarılmış M\* ve sönümleyici 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\*.....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\*.....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<sup>+</sup> + Q<sup>-</sup> veya M<sup>-</sup> + Q<sup>+</sup> ile sonuçlanan elektron aktarımı ile veya iç dönüşüm, sistemler arası geçiş olaylarından herhangi birisiyle kaybedebilir. Bu süreçlerden hepsi M\* uyarılmış halin

sönümlenmesine yol açtığı için sönümlenme süreçleri olarak adlandırılırlar (Klessinger [37]).

### **2.8.1.1 Monomerle Sönümlenme**

Monomer, başlatıcının triplet uyarılmış hali ve başlatıcı radikali ile etkileşime girerek ilk monomer radikalini oluşturur. Bimoleküler sönümlenme hız sabitleri  $k_q$  klasik Stern-Volmer eğrilerinden elde edilen triplet hal ömrünün veya radikal ömrünün iki taraflı değerlerinden monomer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak hesaplanmaktadır.  $k_q$  değerleri, monomer tarafından gerçekleştirilen triplet deaktivasyonu ve radikalin monomere olan reaktivitesinin etkinliği hakkında bilgi vermektedir.

Ketonlar ve doymamış bileşikler arasındabilinen pek çok etkileşim mevcuttur: 1,4-biradikallerinin oluşumu, H abstraksiyonu, enerji transferi ve yük transfer etkileşimleri. En önemli proses son prosestir. Bu prosesi takiben bir biradikal, bir ketil türü radikal ve bir oksetan oluşumu gerçekleşir veya başlangıç molekülü geri elektron transfer reaksiyonu ile tekrar oluşturulur. Genellikle karşılaşılan bir durum olan kimyasal sönümlenmenin gerçekleşmemesi durumunda(örneğin; fotoliz ürünlerinin önemli bir miktarının yokluğunda), triplet halin radikal türleri oluşmaksızın deaktivasyonuna sebep olan bir fiziksel sönümlenme işlemi açığa çıkar (bununla birlikte, MMA' nın polimerizasyonu bazı durumlarda benzofenon tek başına kullanıldığında etkilidir, ancak dönüşüm benzofenon-amin kullanılan durumdan daha düşük kalmaktadır). Elektronca zengin doymamış monomerler kullanıldığında, keton bir elektron alıcı olarak davranırken elektronca fakir monomerler kullanıldığında elektron verici olarak davranır.

### **2.8.1.2 Aminle Sönümlenme**

Fotobaşlatılmış elektron transfer reaksiyonları fotokimyada yaygın bir şekilde kullanılıp çalışılmaktadır ve literatürde iyi bir şekilde yer almaktadır. Araştırmaların büyük bir kısmı keton ile amin arasındaki etkileşim mekanizmasına yoğunlaştırılmıştır; mekanizma ile ilgili bazı noktalar hala araştırılmaktadır. İlk model H transferinin, yük transfer kompleksi (CTC) vasıtasıyla iki basamakta gerçekleştiğini öne sürmektedir.

Günümüzde ise ilk basamağın, bir kontak iyon çifti (CIP) ve çözücü tarafından ayrılmış bir iyon çiftinin (SSIP) (her iki çift de dengededir) oluşumuna sebep olan kısa ömürlü CTC' nin oluştuğu basamak olduğu düşünülmektedir. Orjinal olarak, polar çözücülerde ilk oluşturulan çiftin SSIP ve alkollerde ilk oluşturulan çiftin CIP olduğu iddia edilmekteydi. Daha yenilenmiş bir işlem CIP' ye benzer bir ara ürünün oluşumuna dayalıydı: apolar çözücülerde ketil radikali üretilir; polar aprotik çözücülerde SSIP, CIP' den oluşturulur. Yeni bir araştırma üç farklı tipte radikal çiftinin oluştuğunu gösterdi. Geri elektron transferi ve/veya serbest iyon oluşumu SSIP çiftinden meydana gelmektedir; proton transferi CIP çiftinde gerçekleşmekte ancak ayrıca serbest iyonlardan da gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, yük transfer kompleksinin proton transferini etkili bir şekilde gerçekleştirme yeteneği çözücü veya monomer matrisi (hidrojen bağlanma karakteri, polarite), baziklik ve aminin kimyasal yapısı tarafından etkilenmektedir.

Elektron transfer hız sabiti  $k_e$ , lazer spektroskopisi kullanılarak kolaylıkla bulunmaktadır ve  $k_e$  aminin iyonizasyon potansiyeline bağlıdır. Triplet benzofenonun elektron vericiler vasıtasıyla sönmelenmesi hakkında elde edilen bilgilerden Rehm-Weller eşitliğinden iki denklem, bir tane alifatik vericiler ve bir tane aromatik vericiler için, çıkarılmaktadır. Daha kesin bir uygulama  $n'$  in doğasının veya elektronun çifte bağının ( $\pi$ ) hesaba katılması gerektiğini doğrulamaktadır. Bu da en düşük iyonizasyon potansiyeline sahip bir elektron vericinin neden en iyi sönmüleyici olmadığına sebebidir. Diğer yandan, sonraki proton transfer basamağı hakkındaki bilgiler reaktivitelerin sınıflandırılmasından öte daha da yetersizdir.

Esas çalışmalar yapılmış olsa da radyasyonla sertleştirme için elverişli olan sistemler (benzofenon, tiyokzanton, benzil ve antrakinin) hakkında çok az şey bilinmektedir. UV-sertleştirme alanında tersiyer alifatik veya aromatik aminlerin diğerlerinden daha iyi olduğunu bilmek gibi bazı kalitatif tanımlar ve trendlerle yetinmeyi bilmemiz gerekmektedir. Bazen, fotopolimerizasyon aktivitesi (verilen bir zamandaki % dönüşüm olarak tanımlanan) ve iyonizasyon potansiyeli arasında, 2-hidroksietil metakrilatın suda çözünebilir bir benzofenon varlığındaki polimerizasyonunda gösterildiği gibi, doğru bağıntılar bulunmaktadır: N-metildietanolamin (7,20 eV; % 2,3); tribütül amin (7,40 eV;

% 2); trietilamin (7,85 eV;% 0,1); dietilamin (8,40 eV; % 0,03); ve disikloheksilamin (9,20 eV; % 0,01).

Ketonlar ve aminler arasındaki etkileşimin mekanizmasının hala kompleks olduğunu gösteren pek çok başka çalışma gerçekleştirilmiştir.

## 2.8.2 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.

### 2.8.2.1 Dinamik Sönümlenme

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

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

$$F_0 / F = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.13)$$

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

$$K_{SV} = K_q \tau_0 \quad (2.14)$$

$K_q$ = Bimoleküler sönümlenme hız sabiti

$\tau_0$ : Sönümleyicinin yokluğunda uyarılmış hal ömrü

Saf çarpışmayla sönümlenme halinde, dinamik sönümlenme de;

$$F_0 / F = \tau_0 / \tau \quad (2.15)$$

eşitliği ile verilir.

Bu durumda,

$$T_0 / \tau = 1 + K_{SV} [Q] \quad (2.16)$$

olur.

### 2.8.2.2 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:

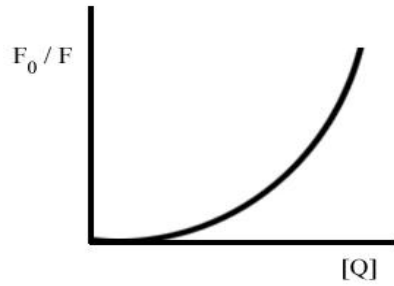
$$F_0 / F = 1 + K_a [Q] \quad (2.17)$$

$K_a$ : 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 ikisinde oluşuyorsa eşitlik aşağıdaki şekilde olur.

$$F_0 / F = (1 + K_q \tau [Q]) (1 + K_a [Q]) \quad (2.18)$$

Bu durumda eğri,



Şekil 2. 21 Statik ve dinamik sönümlenmenin gerçekleştiği Stern-Volmer eğrisi.

şeklinde olur (Fouassier [9]).

### 2.8.3 Işımasız Enerji Aktarımı

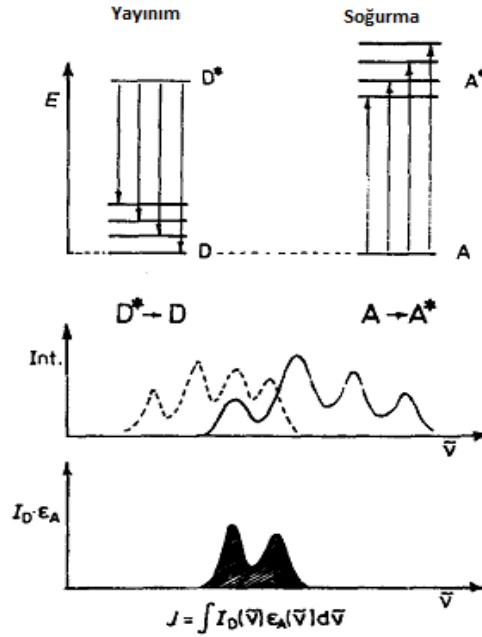
Işımasız enerji aktarımı;



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.

$$J = \int_0^{\infty} I_D(\nu) \mathcal{E}_A(\nu) d\nu \quad (2.20)$$

Bağıntıya göre spektrumsal örtüşme, alıcının absorpsiyon spektrumu ile vericinin yayınım spektrumunda yankılanan geçişleri orantılıdır.



Şekil 2. 22 Spektruma ilişkin örtüşme  $J'$  nin şematik gösterimi ve yayınım soğurma spektrumu ile ilişkisi

Spektrumsal dağılımlar  $I_D(\nu)$ , verici emisyonunun  $\mathcal{E}_A(\nu)$  değeri ve alıcı emisyonu

sırasıyla bir dalga-numara birimine normalize edilirler ve  $\int_0^{\infty} I_D(\nu) d\nu = 1$  bağıntısı elde

edilir. Bu denkleme göre J değerinin gerçekleşen geçişlerin osilatör gücüne bağlı olmadığı anlaşılır.

Gerçekleşen eşleşme geçişleri aşağıdaki etkileşim integrali ile ifade edilir.

$$\beta = \langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle = \Psi_f H \Psi_i d\tau \quad (2.21)$$

H bütün elektronların ve çekirdeğin etkileşimlerini,  $\Psi_f$  ve  $\Psi_i$  sırasıyla başlangıç ve son halin asimetrik dalga fonksiyonlarını gösterir.  $\beta$  ise toplam etkileşimdir, 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 (Eşitlik 2. 22).

$$K_{p^* \rightarrow A} = 2\pi\beta^2\sigma_E/h \quad (2.22)$$

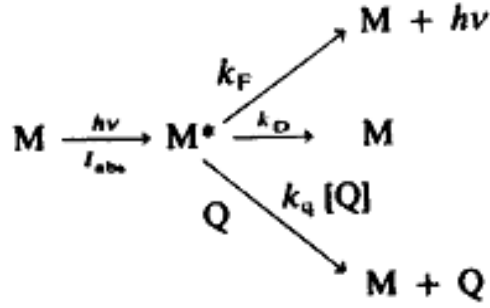
Hallerin yoğunluğu  $\sigma_E$  spektrumlarla ilgili gerçekleşen örtüşmeler 'J' ile bağlantılıdır. Yukarıda  $\beta$  için verilmiş ifadelerden yola çıkarak Forster ve Dexter, Coulomb ve değişim mekanizmasına ilişkin enerji akışının oran sabitiyle ilgili bir bağıntı elde etmiştir (Eşitlik 2. 23).

$$k_{ET}(\text{Coulomb}) \approx \frac{f_D f_A}{R_{DA}^6 V^2} J \text{ ve } k_{ET}(\text{değişim}) \approx e^{-2} R_{DA}^L J \quad (2.23)$$

$f_D$  ve  $f_A$  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.

#### 2.8.4 Çift Moleküllü Fotofiziksel Süreçlerin Kinetiği

Fotokimyasal reaksiyonların yokluğunda bir uyarılmış hal molekülü 'M\*' ışımsız bozunma, yayınım veya sönmüleme ile etkinliğini yitirebilir.



Şekil 2. 23 Yayımlım, ışımasız bozunma ve sönümleme ile etkisizleşme

Buna göre kuantum verimi eşitlik 2. 24' deki gibi olur.

$$\Phi_F^Q = \frac{k_F}{k_F + k_D + k_q [Q]} \quad (2.24)$$

Sönümleyici ekiskliğinde ise eşitlik aşağıdaki şekli alır.

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_D} \quad (2.25)$$

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

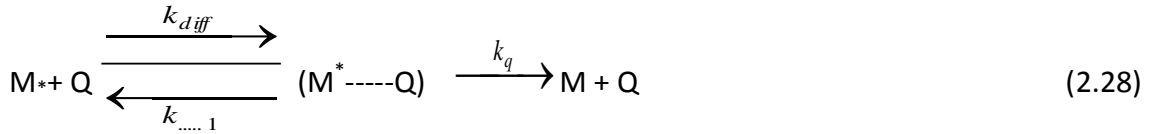
$$\frac{\Phi_F}{\Phi_F^Q} = \frac{k_F + k_D + k_q [Q]}{k_F + k_D} = 1 + \frac{k_q [Q]}{k_f + k_D} = 1 + \tau_F k_q [Q] \quad (2.26)$$

$\tau_F$ ; Sönümleyici yokluğunda uyarılmış halin yarı ömrüdür. Eşitlik 2. 26 Stern-Volmer eşitliği olarak bilinir. Eğer  $\frac{\Phi_F}{\Phi_F^Q}$  sönümleyici konstrasyonu  $[Q]$ ' ya karşı grafiğe geçirilirse  $k_q \tau'$  nin eğimi elde edilir. Böylece eğer  $\tau$  biliniyorsa sönümleme oran sabiti  $k_q$  bulunabilir.

Günümüzde ömürlerin direk ölçümü kolaylıkla gerçekleştirilebilir (Eşitlik 2. 27).

$$\frac{\tau_F}{\tau_F^Q} = 1 + \tau_F k_q [Q] \quad (2.27)$$

Çoğu sistem için  $k_q 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dir. Bu değer dağılım kontrollü oran sabiti  $k_{\text{diff}}$  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 sönmleme katsayısıdır. Uygun şartlar altında

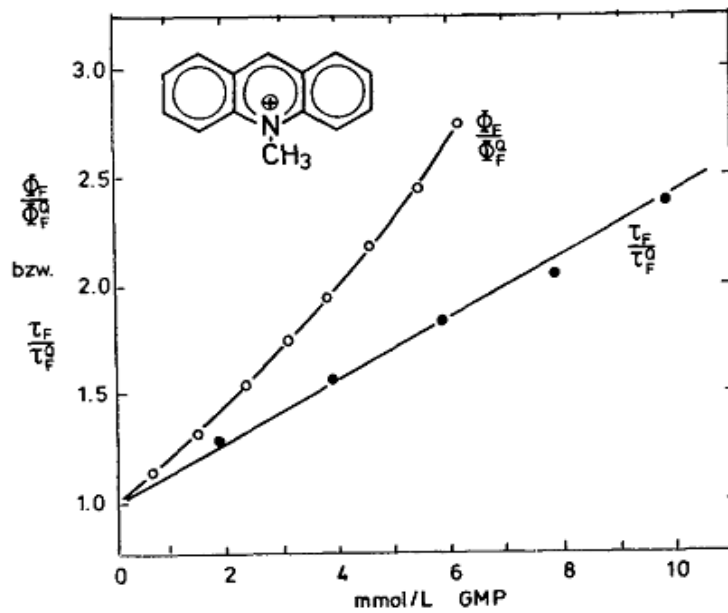
$$k_{diff} [M^*] [Q] = [M^* \cdots Q] (k_q + k_{-1}) \Rightarrow k_q obs = \frac{k_q k_{diff}}{k_q + k_{\dots 1}} \quad (2.29)$$

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

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

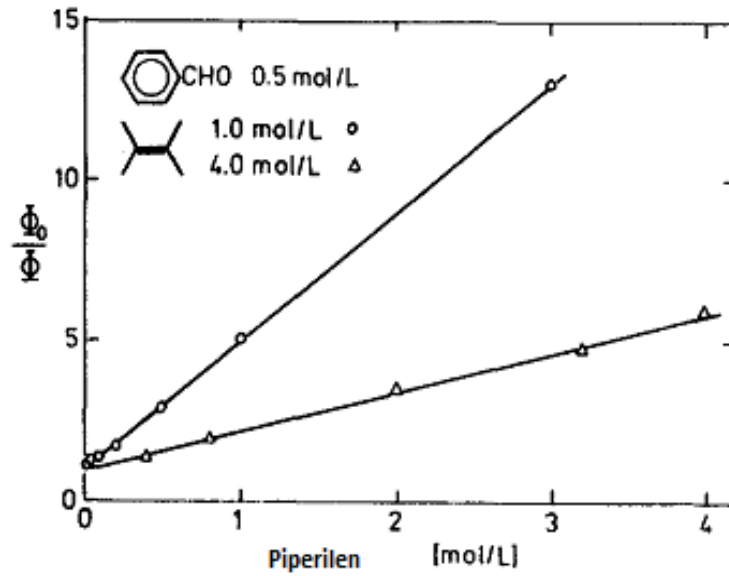
Son olarak  $k_q$  ve  $k_{-1}$ ' in aynı mertebede olması durumunda ise  $k_q(obs) < k_{diff}$  olacaktır.

İki uyarılmış halin sönmlemesi bir Stern-Volmer grafiği verecektir ve bu grafik düz çizgi yerine x eksenine doğru kavisli olarak gözlenecektir. Eğer hareketli ve durağan sönmlemeler birlikte gözlenirse Stern-Volmer çizgisi bu sefer şekil 2. 24' deki gibi y eksenine doğru kavislenmiş olacaktır.



Şekil 2. 24 10-metilkrinyum klorürün guanosin-5-monofosfat ile olan floresans sönmlemesi, durağan ve hareketli sönmlemelerin ayrımı

Durağan sönümlenme olayı floresans veren bir madde ile sönümleyici arasında, floresans ışması 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  $K=[MQ]/[M][Q]$  ve  $\tau_F/\tau_F^0=1$  olacaktır. Bunu sebebi ise kompleksleşmemiş molekülün ömrünün sönümleyicinin varlığından etkilenmemesidir. 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.

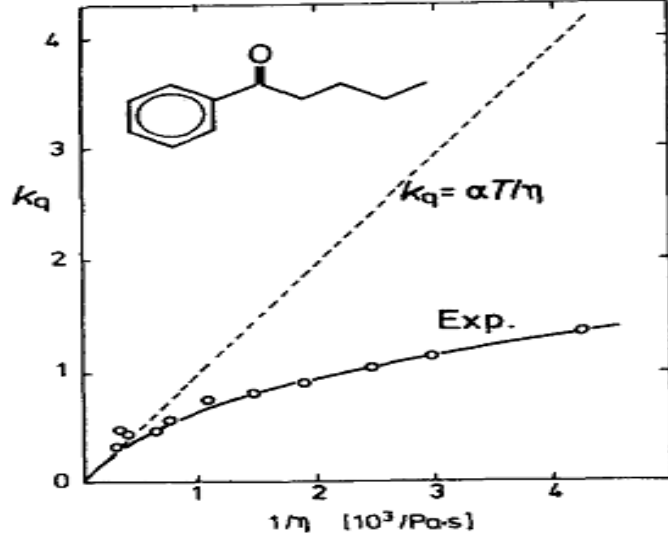


Şekil 2. 25 Farklı piperilen konsantrasyonlarında benzaldehit ve 2,3-dimetil-2-bütenden oluşan okzetanın triplet sönümlenmesi ve Stern-Volmer grafiği

Şekil 2. 25' de oluşan okzetanın sönümleyicili ve sönümleyicisiz ortamdaki kuantum verimleri oranı sönümleyici madde olan piperilen konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmiştir. Benzaldehitin, 2,3-dimetil-2-büten ve piperilen arasındaki çözeltiye fotokimyasal olarak katılması ve gerçekleşen triplet sönümlenme sonucunda elde edilen Stern-Volmer grafiği verilmiştir. Grafikte elde edilen doğrudan reaksiyonun bir tek etkin hal yani  $^3(n,\pi^*)$  hali üzerinden yürüdüğü sonucuna varılır.

Dağılıma kontrollü sönümlenme durumunda ise  $k_q$  tıpkı  $k_{diff}$  gibi çözücü vizkozitesine bağlı ve  $k_q=\alpha T/n'$  dir. Valerofenonun 2,5-dimetil-2,4-hekzadiendeki triplet

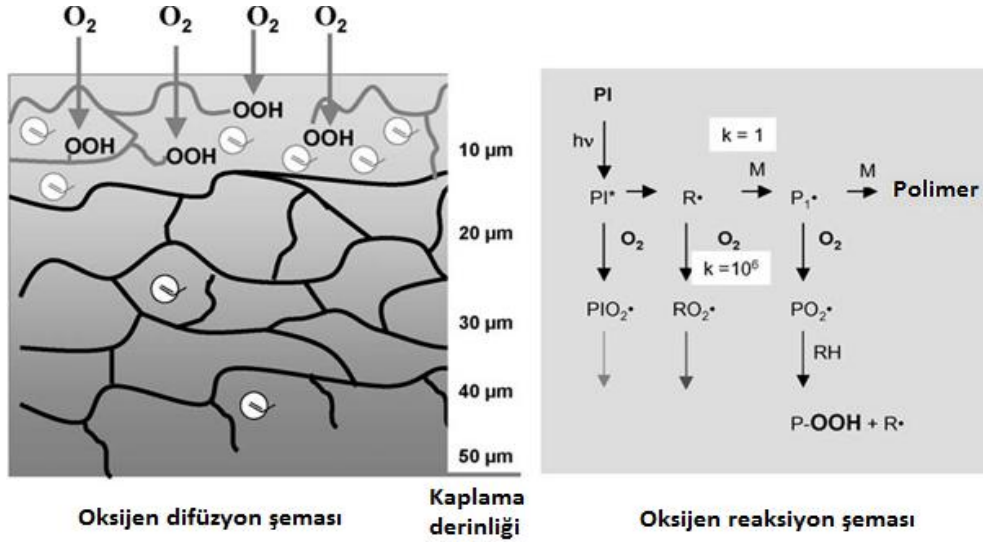
sönümlemesinin  $k_q$  değerinin  $1/\eta'$  e karşı Şekil 2. 26' daki gibi grafiğe geçirildiğinde yine grafik düz çizgi yerine eğri olarak elde edilir. Bu yüzden bu durumda enerji akışı tamamen dağılım kontrollü olamaz. Bu durum uyarılmış verici moleküller ve alıcı moleküller arasında oluşan çarpışma komplekslerinde her zaman enerji transferi olmayacağını gösterir (Klessinger [37]).



Şekil 2. 26 Valerofenonun 2,5-dimetil-2,4-hekzadiendeki triplet sönümlemesinin  $k_q$  değerinin  $1/\eta'$  e karşı elde edilen deneysel verilerinin teorik olarak elde edilmesi gereken değerlerle kıyaslanması

## 2.9 Oksijenin Geciktirici Etkisi

Fotopolimerizasyon sırasında oluşan farklı türlerle oksijenin reaksiyonu ve bir kaplamanın film kalınlığının her yerinde bulunan ağın oluşumu üzerine etkileri Şekil 2. 27' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 27 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 kararlıdır ve oluşan bu peroksi radikalleri akrilat polimerizasyonunu başlatmaz, bunun yerine bir inhibitör olarak davranır. Polimerizasyonun indüksiyon kısmındaki inhibisyon sonuna kadar tüm oksijen tüketilir. Bu nedenle ince filmlerde polimerizasyon geciktirilmiştir. 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.

$$d = [6D(\Delta t)]^{1/2} \quad (2.30)$$

$d$  =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 polieterakrilat, çifte bağ dönüşümünü yaklaşık 10  $\mu\text{m}$  kadar tabaka kalınlığına bağlıdır ve çok düşük olarak kalır. Daha derin tabakalara doğru gittikçe dönüşüm 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,
- Etkinliği yüksek formülasyonlar
- Yüksek ışık yayılması

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

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

### **2.9.1.1 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 yoğunluğudur. Radikaller oksijen etkisini sönmeler ve sonunda hızlı bir sertleşme gerçekleşir. Bu yöntemle ilgili dezavantaj, kalanın büyük kısmının sertleşmesi için ihtiyaç duyulan enerji yoğunluğu ile karşılaştırılan kaplamanın çokça maruz bırakılmasıdır.

### **2.9.1.2 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 yanısıra 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 kaptan 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.

### 2.9.1.3 Fiziksel Engeller

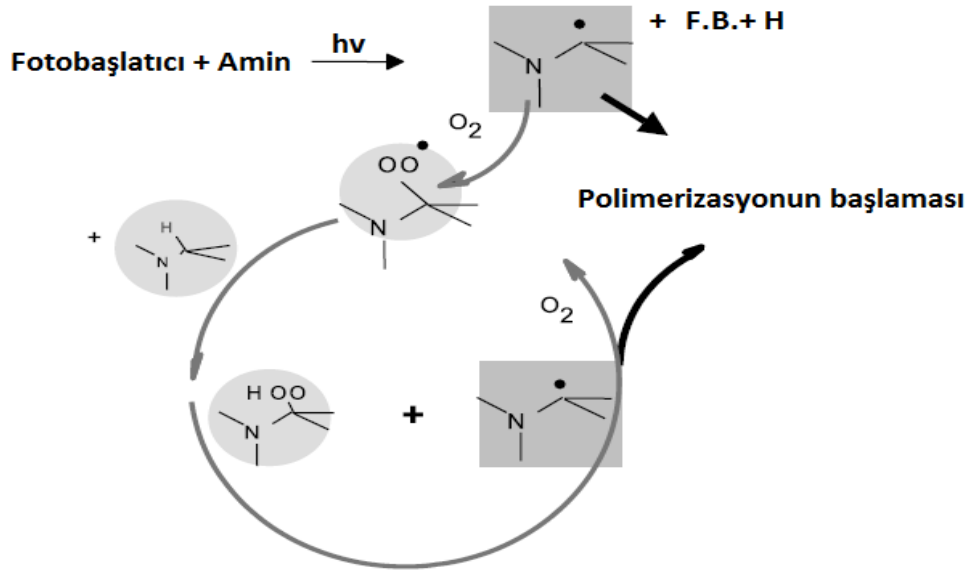
UV sertleştirilen Stiren/UP reçine sistemleri ile düşük güçteki  $30\text{W}/\text{m}^2$  lambalar beraber kullanıldığı gibi, oksijen katılmasını önlemek için basit fakat; çokça kullanılmayan bir olanak olarak vakalarda kullanılmaktadır. İzolasyon için kaplanan yüzeyi şeffaf bir koruyucu folyo ile kapatmak gerekebilir.

### 2.9.2 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.

#### 2.9.2.1 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 inhibasyon etkisinin üstesinden gelir. Yardımcı sinerjist-aminin önerilen mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2. 28 Aminin 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 sararması, kötü ortam şartlarına dayanıklılık, plastikleştirme etkisi gibi kullanım alanlarını kısıtlayan bazı dezavantajlara sahiptirler.

### **2.9.2.2 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 kuvantum verimi, fotobaşlatıcının türüne bağlıdır.

### **2.9.2.3 Akrilat Monomer Yapısı Ve Vizkozitesi**

Oksijenin geciktirici etkisini azaltmak amacıyla etkili monomer yapıları, aminlerin olması halinde kararsız hidrojen atomu sağlamak veya vizkoziteyi arttırmakta etkilidir.

Seyrelticilerin ve reçinelerin, yapı ve türleri istenen uygulamaya göre seçilmektedir. Ancak, istenen uygulama, etilen ya da propilen glikol veya tiyoeter türevlerinin kullanımına olanak verirse oksijenin geciktirici etkisi önemli derecede azalır. Önerilen mekanizma 2. 28' de verilen mekanizmaya benzerdir. Ancak, -O-CH- grubu yerine -N-CH- grubunun substitüsyonu (yerdeğiştirme reaksiyonu) ile reaksiyon mekanizması gerçekleşir.

### **2.9.2.4 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. Oksijenin başlatma radikallerine katılması için, monomer oksijenle başarılı şekilde yarışabilir.

#### **2.9.2.5 Formülasyon Vizkozitesi**

Sertleşmemiş sıvı filme oksijen difüzyonunun hızı, UV sertleştirilebilen formülasyonların vizkozitesiyle belirlenir. Vizkozitenin etkisi, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak üretilen reçine filmleri polimerizasyon hızlarını karşılaştırarak gösterilmiştir ve vizkozite büyük oranda değişmiştir. 5 µm film kalınlığı, oksijenin geciktirici etkisi en belirgin bu aralıkta seçilmiştir. Sıcaklığın artması formülasyonun vizkozitesinin 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 vizkozitenin azalmasından ve oksijen difüzyonundan kaynaklanmaktadır, bu da polimerizasyon hızının düşmesine neden olur. Benzer sonuçlar foto-DSC ölçümleriyle elde edilebilmektedir.

#### **2.9.2.6 Boya İle Oksijen Yakalama**

Bir boya duyarlaştırıcısının varlığında çözünmüş oksijenin singlet oksijene dönüşümü, 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.

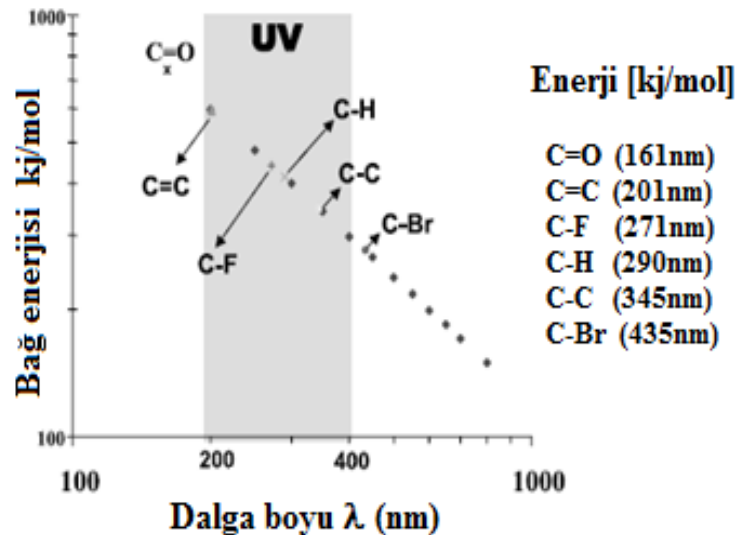
Son yıllarda singlet oksijen üreticinin yeni geliştirilmiş sistemi(zinc 2,9,16,23-tetra-*tert*-butyl- 29*H*,31*H*-phthalocyanine (Zn-ttp)) ve singlet oksijen tutucu(dimethylantracene (DMA)) yayımlanmıştır. Zn-ttp/DMA'nın birleşimi ve aydınlatma öncesi sistemdeki çözülmüş moleküler oksijen etkin bir şekilde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

## 2.10 UV İle Sertleştirme Teknolojisi Ve Uygulamaları

UV sertleştirme, sadece sıcaklığa duyarlı malzemeleri, ahşapları, kağıtları 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.

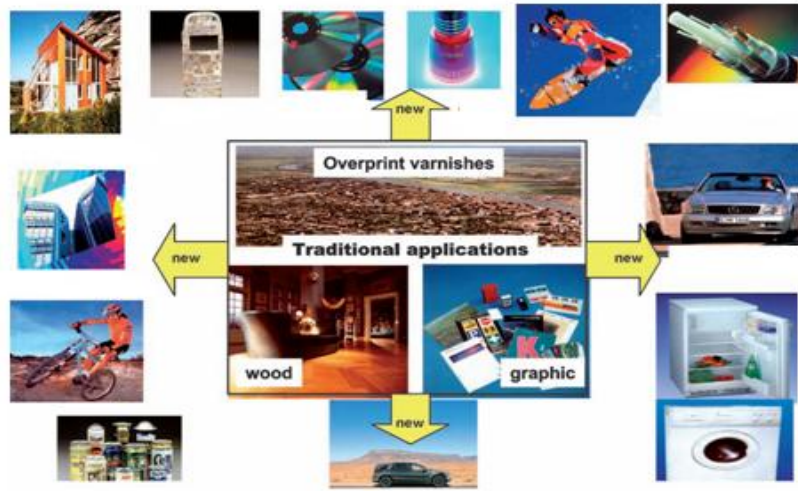
Doğrudan parçalanma işlemleri yeteri kadar etkili olmadığından UV ışığına maruz bırakma işlemlerinde çoğunlukla fotobaşlatıcılar kullanılmıştır. Ancak, UV ışığına maruz bırakılma halinde, doğrudan bölünme işlemlerinin yeteri kadar etkin olmamasından dolayı fotobaşlatıcılar yaygın olarak kullanılmaktadır. 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-bombardmanı teknolojisi kaplama teknolojileri için keşfedilmiştir. Yüksek hacimli sanayi uygulamaları için halen kullanılan en ekonomik teknolojidir.



Şekil 2. 29 Dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak bağ enerjilerinin gösterilmesi

Ancak e-demeti taknolojisini 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. 30 UV sertleştirme sisteminin kullanıldığı alanların gösterimi

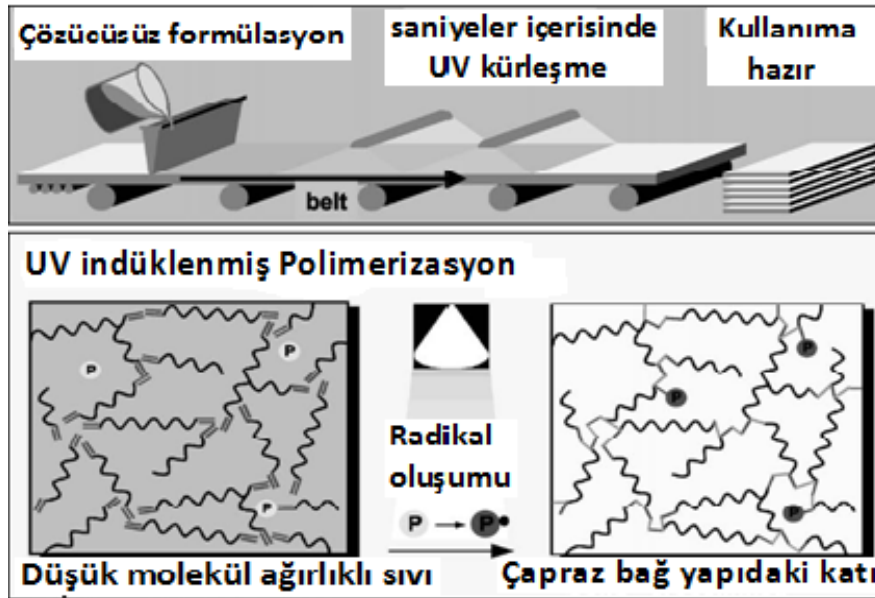
UV ile sertleştirilebilir kaplamalar genellikle sıcaklığa duyarlı malzemeler üstünde, ahşaplarda, kağıtlarda ve plastiklerde, örneğin parkeler için şeffaf kaplamalarda, vinil zemin döşemelerinde, plastikler malzemeler üstünde, CD' lerde ve projektör camlarında kullanılır.

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 üç boyutlu nesnelere kapsayan birkaç uygulama vardır. Bu uygulamalar şekil 2. 31' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 31 UV sertleştirme işleminin 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 (Çizelge 2. 3).

Çizelge 2. 3 Foto ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyon ile sertleşen kaplamaların temel bileşenleri

Bileşenler	Yüzde	Fonksiyon
Prepolimer veya oligomer	25-85	Film oluşturma ve temel özellikler
Fotobaşlatıcı	1-4	Polimerizasyonu başlatma
Reaktif seyreltici	15-60	Film oluşturma ve viskozite kontrol
Katkılar ve pigmentler	1-50	Stabilizasyon, akışkanlık kontrolü, yüzey özelliklerinin kontrolü, vb.

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

Karakteristik uygulamaların viskozite aralığı, silindir uygulamalar için 3000-5000MPa s (Pascal × second)' dan sprej uygulamaları için 100-200 mPa s' a kadardır. UV ile sertleştirilebilir laklarda, %1-8 aralığında fotobaşlatıcı, %1-50 aralığında diğer katkı maddeleri (stabilizatörler, düzleştirici 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.

## 2.10.1 UV Kaplamaların Avantaj Ve Dezavantajları

### Ekonomik avantajlar

- Enerji kazancı (oda sıcaklığında hızlı sertleşme)
- Üstün ürün hızı
- Az yer kaplaması
- Hızlı sertleştirme sonrası işlem olanağı

### Çevreye sağladığı avantajlar

- Genellikle çözücü içermeyen formülasyonlar (VOC düşüşü)
- Kolay geri dönüşüm imkanı
- Enerji tasarrufu

### Verim avantajları

- Uygulama kolaylığı
- Düşük yüzey ısısı
- Yüksek mukavemet verimi
- Çizilmeye karşı direnç ve kimyasal direnç
- Olağanüstü aşınma, kir ve çözücü direnci
- Üstün dayanıklılık

### Dezavantajları

- Alkidler, poliesterler ve epoksilerden daha yüksek fiyatta oluşu
- Üç boyutlu sertleşme malzemelerinin gelişiminin azlığı
- Yavaşlatılmış UV stabilizatörlerin UV sertleşme de bulunması
- Yüzeydeki oksijenin geciktirici etkisi (çoğu radikal sertleşme sistemlerinde)
- Neme karşı hassaslık (katyonik kürleşme sisteminde)
- Pigment içeren kaplamaların kürleşmesinin zorluğu (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
- Fotobaşlatıcıların geliştirilmesi (maliyet, uçuculuk, göç etme)
- Yiyeceklerle doğrudan temas eden paketlerin uygunluğu

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 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 sertleştirilme 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 fonksiyonellik 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 peroksiradikallerinin oluşumu ve radikal türleri ile oksijenin yüksek etkinliğinden kaynaklanır. Bu nedenle, bütün oksijen tükenene kadar çapraz bağlanma reaksiyonları ve sert ağ yapıları geciktirilmiştir. Yüksek enerjili ışık yoğunluğunun kullanımının istenilmemesinden dolayı birkaç alternatif ölçüm ele alınacaktır. Özellikle otomotiv ve endüstriyel uygulamalar için bu teknolojinin kullanım avantajları mekanik ve çizilme 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.

### **2.10.2 UV İle 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 kağıttan 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 çizilmeğe 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, reçinler, seyrelticiler, fotobaşlatıcılar ve çeşitli katkı maddeleri tarafından sağlanmak zorundadır.

Buna ek olarak, etkili bir sertleştirme için uygun bileşenler seçilmelidir. Buna ek olarak, etkili bir kürleştirme için uygun bileşenlerin seçimi olmak zorundadır; örneğin, UV ışık stabilizör veya pigment çeren kaplamalarda, fotobaşlatıcının spektral absorbanı pigmentler ve UV absorblayıcıların oldukça saydam olduğu spektral bölgeye ayarlanmalıdır. Bu iyi ayarlama, ekonomik bir sertleşme 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 sertleşme sistemleriyle her zaman yarış içindedir.

### **2.10.3 Uygulama Alanları**

Uygulama açısından UV sertleştirilebilen kaplamalar, başlıca endüstriyel uygulamalarda kullanılırlar. Termal sertleşme 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 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.

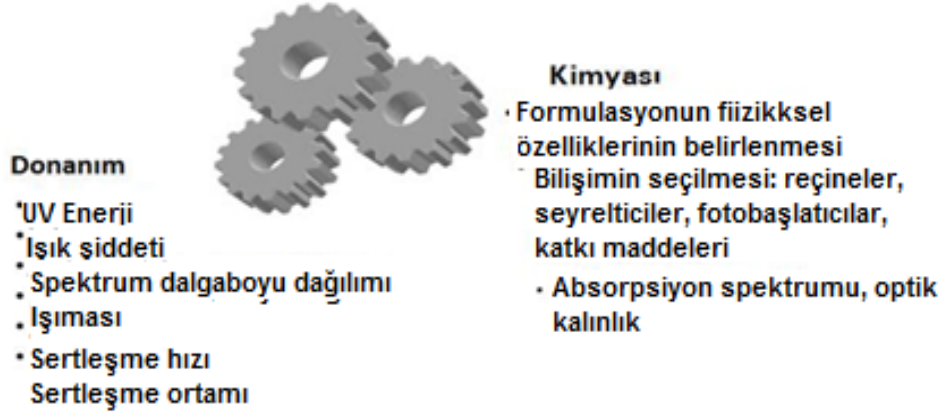
Orta kalınlıktaki bir kaplama, standart akrilat reçineleri ve seyrelticilerden oluşabilir. Sadece fotobaşlatıcı sistemi, yüksek sertleştirme sistemi ile uyumlu olacak şekilde seçilmelidir. Sertleştirme standart bir civa lambası ile gerçekleştirilebilir. Ahşap üzerine UV kaplama, lifli levhalar, kaplama 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 absorblayıcısı kullanılmak zorundadır ve UV ışık absorblayıcısı 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. Fotokimya ve maruz bırakma donanımları, etkili sertleşme işlemlerinde hedeflenen özellikleri elde etmek için ayarlanmak zorundadır (Şekil 2. 32).

### Uygulama

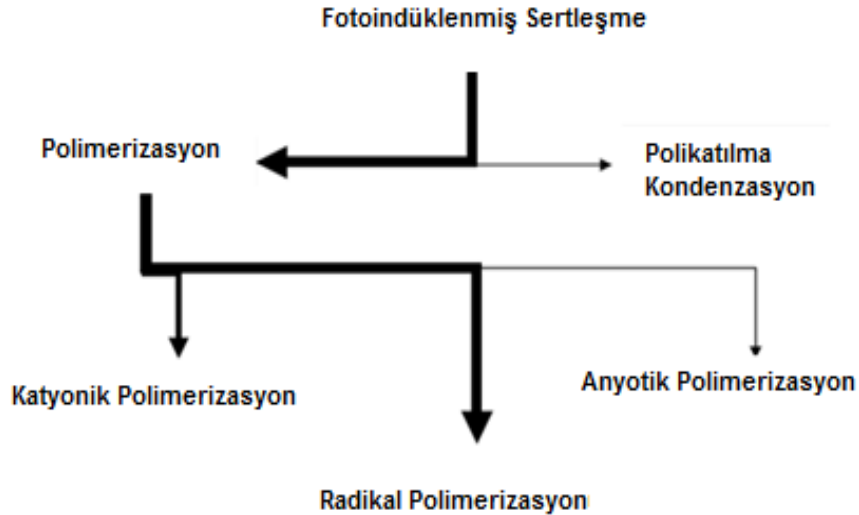
İstenen son ürünün belirlenmesi: malzeme, amaç kaplamanın işlevselliğinde uygulanan metod, film kalınlığı ve işlemin hızı



Şekil 2. 32 UV işlem parametrelerinin etkileşimi

### 2.11 Fotobaşlatılmış Sertleştirme Kimyası

Fotobaşlatılan 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. 33 Fotoindüklenmiş sertleşme olasılıkları

Çapraz bağılı 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 teknolojiyken 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 fotobaşlatıcıbazlıdır. Radikal polimerizasyonbazlı 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 solventlerin bir özelliğide 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 [2]).

## 2.12 UV İle Sertleştirme Reaksiyonları

Birçok polimer ışıkla uyarılmış kimyasal proseslerle sentezlenebilir, ki bu teknik yaygın olarak fotopolimerizasyon olarak ifade edilir. Yaygın olarak kabul gören terminoloji uyarınca polimerizasyon bir zincirleme reaksiyonu gösterir. Bundan dolayı da fotopolimerizasyon, polimerleşebilen bir sistemin ışık absorpsiyonu üzerine başlayan zincirleme reaksiyonlarla sentezi anlamına gelir. Özellikle ışık, başlatıcı bir 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 300-400nm dalgaboyu aralığında ışık yayan ve 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 da 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 (Schnabel [12]).

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. Kaplamalarda UV ışığı kullanılarak serbest radikal üretmek için fotobaşlatıcıların kullanılması gerekmektedir. Bu fotobaşlatıcılar zincir reaksiyonunu başlatırlar. Aktive edilmiş başlatıcının oksijen tarafından sönmülmesi ya da deaktivasyonu mümkündür. Ayrıca büyüyen polimer radikalleride oksijenle reaksiyon oluşturabilirler. Bu oksijen inhibasyonu kısa polimer zincirlerinin oluşumuna neden olur. Bu da kalitesiz yüzeylerin oluşmasına veya kaplamanın zayıf fiziksel özellikleri göstermesine neden olur. Birçok başlatıcı sisteminde çoğalma hızı yüksektir ve oksijen sönmülmesi ile yarışmalı reaksiyonlar çok azdır.

### **2.13 Serbest Radikal Polimerizasyonu**

Serbest radikal polimerizasyonu; serbest radikal parçacıkları tarafından başlatılan bir zincir reaksiyonudur. Foto sertleştirmede uygulanan UV enerjisi, C-C ve C-H bağlarını kırma bile genellikle kullanılan monomerler düşük absorban ve zayıf parçalanmadan dolayı yeterli sayıda başlatıcı türleri oluşturmazlar. Bu nedenle, özel bir fotobaşlatıcı kullanılır. Bu fotobaşlatıcılar uyarılmış ve sistemler arası geçiş aracılığıyla oluşan ürünlerdir. Aynı zamanda çeşitli deaktivasyon reaksiyonları ile oluşmuştur. Radikalın oluşumu ileradikalpolimerizasyonu 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 dönüşümü 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 haldendaha 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.

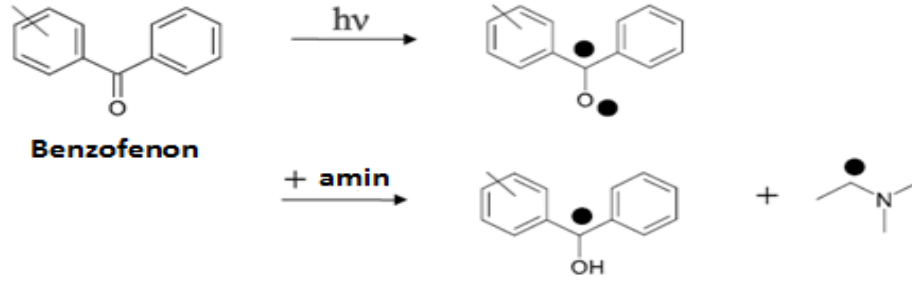
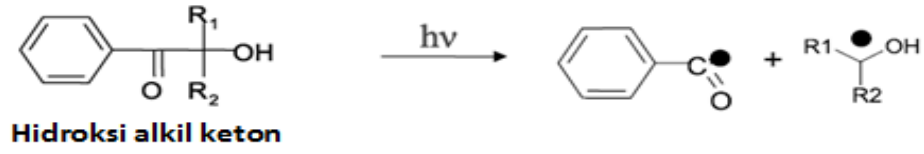
Triplet haldeki iki temel reaksiyon, başlatıcı türlerinin oluşumuna, bir  $\alpha$ - bağının molekül içi bölünmesine veya moleküller arası bir H atomu abstraksiyonuna neden olabilir.

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 etkinliği, farklı kuvantum veriminin bir fonksiyonudur bunun nedeni her basamakta birçok yan reaksiyon meydana gelmesidir (Schwalm[2]).

### **2.13.1 Başlama**

Uyarılmış moleküller radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonlar, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (O'dian [39], [40]).

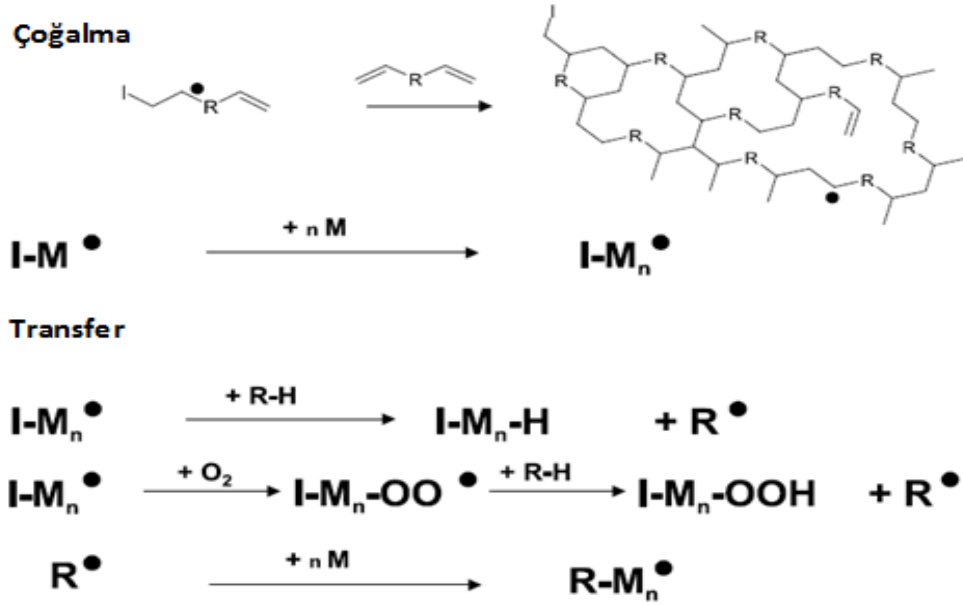
İyi bir başlatıcı demek, aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bileşik demektir. Radikallerin, monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez oluşturmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Başlama aşamasının ikinci reaksiyonu da, radikalın birinci monomere katılması ile oluşur ve zincir taşıyıcı meydana gelir. Başlamanın veriminin tümü, farklı kuvantum verimlerinin karmaşık bir fonksiyonudur. Alfa bölünmesine uğrayan fotobaşlatıcı ve bir H abstraksiyonu yapacak türdeki fotobaşlatıcı şekil 2. 34' de gösterilmiştir.



Şekil 2. 34 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması.

### 2.13.2 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.



Şekil 2. 35 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma basamağı ve transfer reaksiyonu

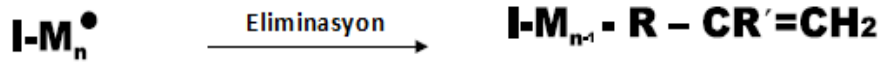
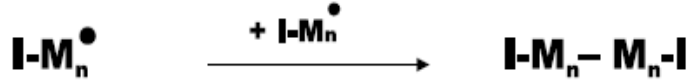
Kaplama sistemlerindeki temel farklılık, oligomer veya çok fonksiyonlu monomerlerin kullanılmasıyla oluşur ve çapraz bağlı yapının oluşumuna yol açar. Çoğalma reaksiyonunda transfer reaksiyonları da ayrıca önemli bir rol oynamaktadır. Çoğalma reaksiyonlarında büyüyen radikal zincir diğer monomer ünitesine eklenmez; fakat bir komşu R-H grubundan H 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 kaplamamın sertleşmesi atmosferik koşullar altında gerçekleştirilir ve oksijen etkileşimi büyük bir rol oynar (Schwalm [2]).

### 2.13.3 Sonlanma

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

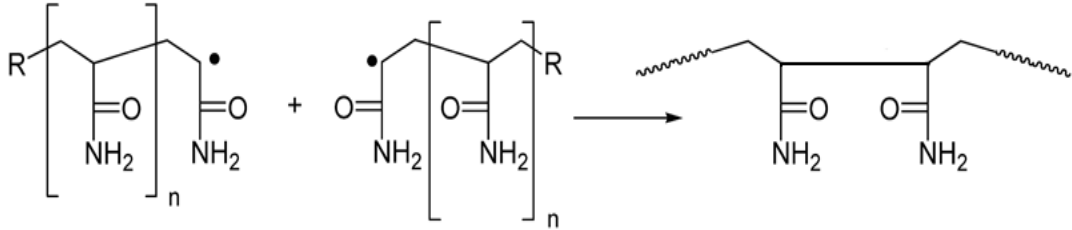
Sonlanma



Şekil 2. 36 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun sonlanma basamağı

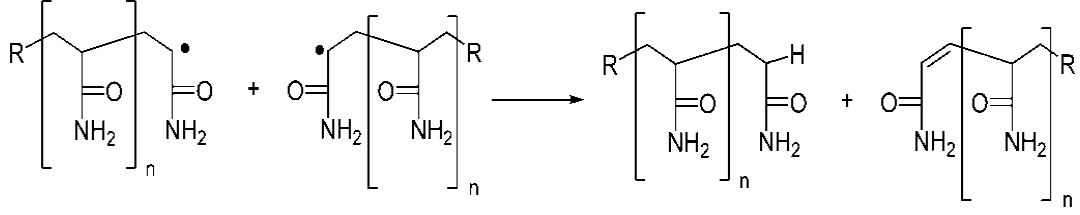
Sonlanma adımı, birleşme ile sonlanma (Şekil 2. 37) ve orantısız sonlanma (Şekil 2. 38) olmak üzere iki farklı mekanizma üzerinden gerçekleşir. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen çok hızlı bir işlemdir.

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



Şekil 2. 37 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması

Orantısız sonlanmada bir radikal zinciri sonundaki radikal, ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomuyla etkileşerek bir hidrojen abstrakte eder. İki radikalik polimer zincirinde ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2. 38 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantsız sonlanma aşaması.

## 2.14 Fotopolimerizasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Işık Kaynakları

Bir seri lamba, polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Bunlar;

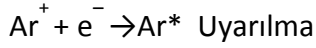
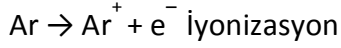
- Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı)
- Elektrotsuz lambalar
- Eksimer lambalar
- Ksenon lambaları (Serbest çalışan ve pulslu)
- Spot sertleştirme lambaları
- Devamlı dalga (c.w.) ve pulslu lazerler
- Işın emisyonu diodlarıdır.

Yukarıda yazılan kaynaklar belirli uygulamalarda yer bulsalar da, civa, eksimer ve ksenon lambalar endüstriyel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılanlardır (Drobny [11]).

### 2.14.1 Orta Basınçlı Ark Lambaları

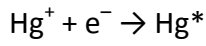
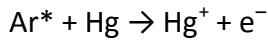
UV ile sertleştirme işlemi için en sıklıkla kullanılan lamba türü, orta basınçlı civa lambalarıdır. Emisyon spektrumu, yaygın biçimde kullanılan başlatıcıların uyarılması için bilgi verir. Bundan başka, bu tip lambaların oldukça basit bir tasarımı vardır ve üretim için kolayca uyarlanabilirler. Genellikle kullanılan güç seviyeleri 40 ile 200W/cm<sup>2</sup> aralığında olup, özel uygulamalar için daha yüksek enerji seviyesinde olanlarda mevcuttur.

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



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

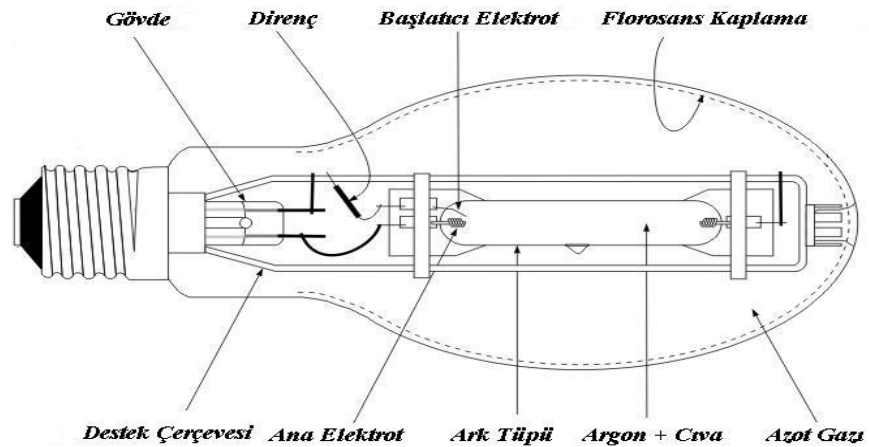
İyonize edilen elektronun argon katyonu ile birleşimi, bir civa atomuna enerji veren ve sonradan onu iyonize eden, elektronik olarak uyarılmış civa atomu üretir:



$\text{Hg}^*$  :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.

Isı, civa metalinin bir kısmını buharlaştırır. Civa katyonları iletkendir ve elektrodlardan geçen akım, kararlı hale ulaşıncaya kadar artar. Şekil 2. 39' da bu tür bir lamba örneği gösterilmiştir.



Şekil 2. 39 Orta basınçlı civa lambası

Orta basınçlı lambanın spektral çıktısı, katkılama yani gaz karışımına küçük bir miktar metal halojenür 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.

### **2.14.2 Ksenon Lambalar**

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

Darbeli ksenon lambaların avantajları şunlardır:

- Darbeler kısadır; böylelikle belirgin bir ısı birikimi oluşmaz,
- Civayı 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 süreçleri 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 cihazların, elektronik aletlerin, yarı iletkenlerin ve optik fiberlerin üretiminde yaygın olarak kullanılırlar. Darbeli ksenon lambaları, 360° aydınlatma gibi, belirli gereksinimleri karşılamak için çok değişik şekillerde üretilirler (Drobny [11]).

### **2.15 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, I.tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.

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

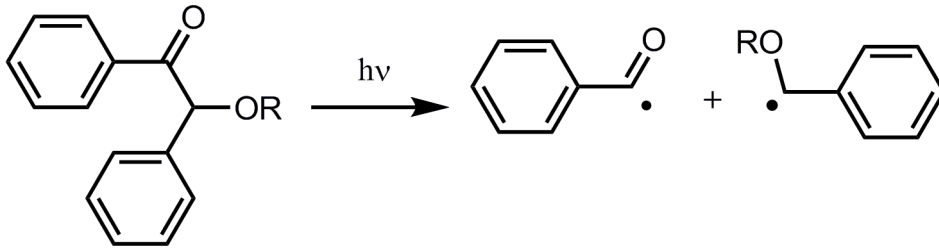
Fotopolimerleşme işlemlerinde, hazırlanan formülasyonlar tarafından ışığın absorpsiyonu genellikle başlatıcı radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bu nedenle formülasyonlara, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üreten fotobaşlatıcıların ilave edilmesi 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 [7]).

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.

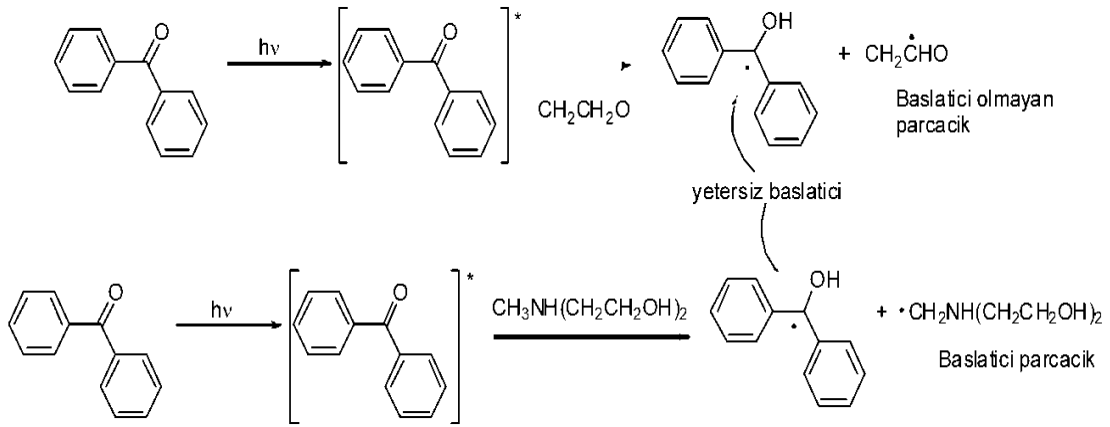
Serbest radikal başlatıcıları başlatıcı radikalın oluştuğu işlemlere göre I. tip ve II. tip sistemler olarak sınıflandırılabilir. I.tip başlatıcılar, aydınlatmayla unimoleküler bağ bölünmesine uğrarlar. Bu başlatıcılar, iki radikal oluşturmak üzere  $\alpha$  ve  $\beta$  bölünmesine uğrarlar. Başlatıcıların çoğu uygun substituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa  $\alpha$  bölünmesi, eğer bağ  $\beta$  pozisyonunda ise  $\beta$  bölünmesi gerçekleşir (Şekil 2. 40).



Şekil 2. 40 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. 41 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. 41). Ayrıca oksijene olan enerji transferi sonucunda deaktive olur (Eşitlik 2. 31).



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 (Lee vd. [26]). Triplet ketonlar, alkan, eter ve alkollerden hidrojen alırlar. Düşük iyonlaşma potansiyeline sahip atom ve gruplar içeren bileşikler, elektron transfer işlemiyle uyarılır ve singlet halle reaksiyona girer. Bu durumda, proton transfer reaksiyonu sonucunda radikaller oluşur (Davidson [10]).

### 2.15.1 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 (Yağcı vd. [1]).

Bu başlatıcıların çoğunluğu uygun substitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa ' $\alpha$ -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 I. 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 [9], Davidson [10]). Benzil ketaller,  $\alpha$ -amino asetofenon türevleri,  $\alpha$ -hidroksi ketonlar, açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitler yaygın olarak kullanılan I. tip fotobaşlatıcılardır.

### 2.15.2 II. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları

Benzofenon gibi diaril ketonların foto-indirgenmesi pinokol tipi ürünler verir. Diaril ketonlar zayıf C-C bağları içermemelerinden dolayı uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların foto-indirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar farklı tipteki hidrojen vericilerle reaksiyona girerek karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere 'uyarıcı (sensitizer)' denir (Liska [41], Keskin vd. [42]). 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 gerçekleşebilir; 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 alkol, eter, tiyol ve aminler gibi birçok bileşik 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, antrakinon ve ketokumarinler gibi görünür bölge uygulamalarında kullanılan başlatıcılardır (Dietliker [7]).

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 oluşur, 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 dimetilamininden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolin de trimetilamininden daha etkindir ( $\beta$ -gruplar).

Sterik etkiler ve delokalizasyondan dolayı ketil radikali polimerizasyonu başlatmada etkin değildir. Diğer yandan  $\alpha$ -aminoalkil radikalleri akrilatlar için etkin başlatıcılardır.

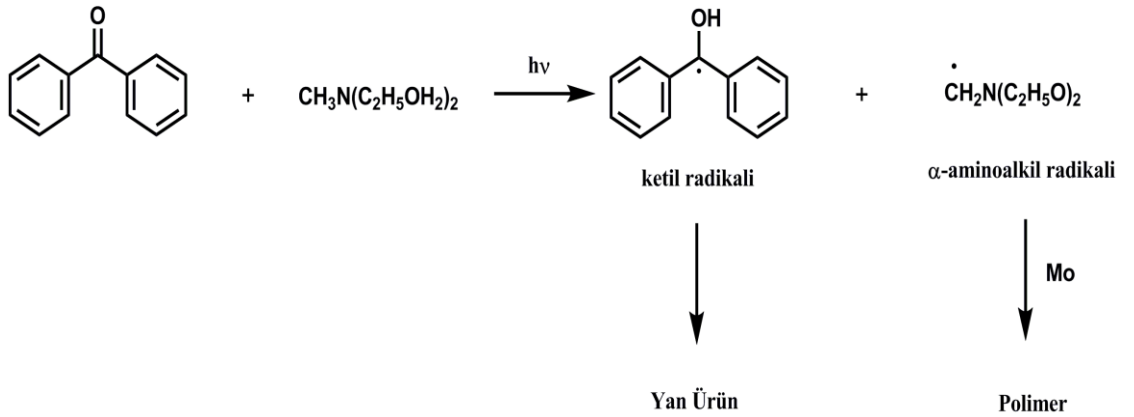
4,4'Bis(dimetilamino) benzofenon (Mişler ketonu), amino gruplarına sahip aromatik bir ketondur ve 365 nm'de benzofenondan daha güçlü absorbanza sahiptir. Mişler ketonunun benzofenonla beraber kullanılması sinerjistik bir etki oluşturarak etkin bir başlatıcı sistemi sağlar. Antrakinonlar da yardımcı başlatıcı ile kullanılan yüksek aktiviteye sahiptirler (Dietliker [7]).

### 2.15.2.1 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  $\beta$ 'daki gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler, dimetilanilinden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolamin de trimetilaminden daha etkindir ( $\beta$ -gruplar).

Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir (Şekil 2. 42) (Fouassier [9], Davidson [10]).

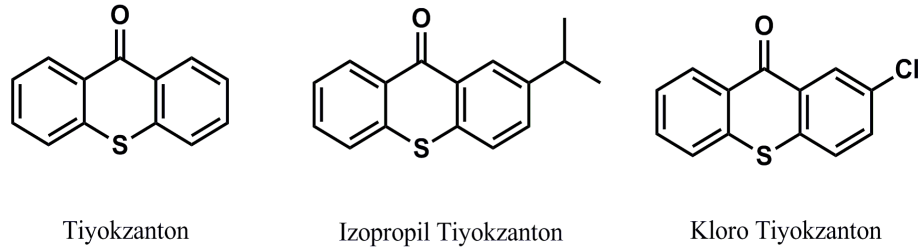


Şekil 2. 42 Benzofenonun N- metildietanolamin varlığında fotobaşlatma mekanizması.

### 2.15.2.2 Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle beraber kullanıldıklarında etkili olan fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak, absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve lazer flaş fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzofenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler (Yağcı

vd. [1]). Çözünürlüğünün arttırılması için aromatik halkalara çeşitli gruplar bağlanmış olan tiyokzanton türevleri ticari olarak bulunmaktadır (Şekil 2. 43).



Şekil 2. 43 Ticari tiyokzanton türevleri.

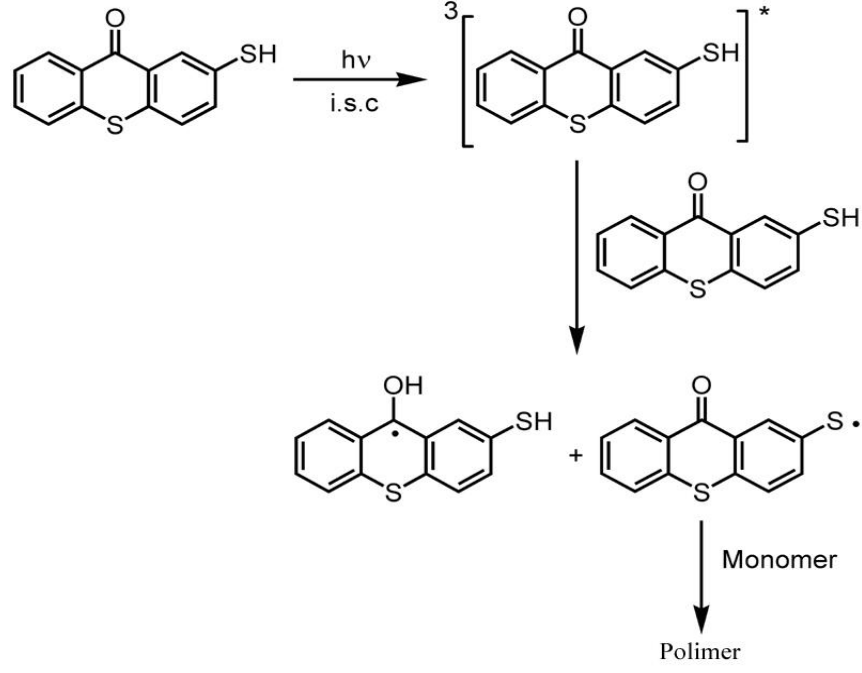
Bunun yanı sıra, sulu sistemlerin polimerizasyonu için iyonik yapıda tuz haline getirilmiş tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Tiyokzantonların UV görünür bölgeye yakın olan absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip karakterine sahip oldukları için mutlaka bir yardımcı başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu yüzden tek bileşenli başlatıcılar UV ile sertleştirme yöntemlerinde daha da önem kazanmaktadır.

### 2.15.3 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.

#### 2.15.3.1 2-Merkaptotiyokzanton

TX-SH fotobaşlatıcısının tek bileşenli doğası, TX-SH' in hem triplet foto hassaslaştırıcısı hem de hidrojen verici olarak kullanılmasına olanak tanır. Bu yüzden TX-SH reaksiyonun başlatılması için herhangi bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duymaz. Bu fotobaşlatıcı ile başlayan polimerizasyon mekanizması, temel haldeki TX-SH' in ışık ile uyarılarak  $^3\text{TX-SH}^*$  triplet haline geçmesi, artan enerjisiyle kendi üzerinden H alınımıyla beraber tiyil radikalini oluşturması ve ardından da monomere katılmasıyla oluşur (Çokbağlan vd. [31]).

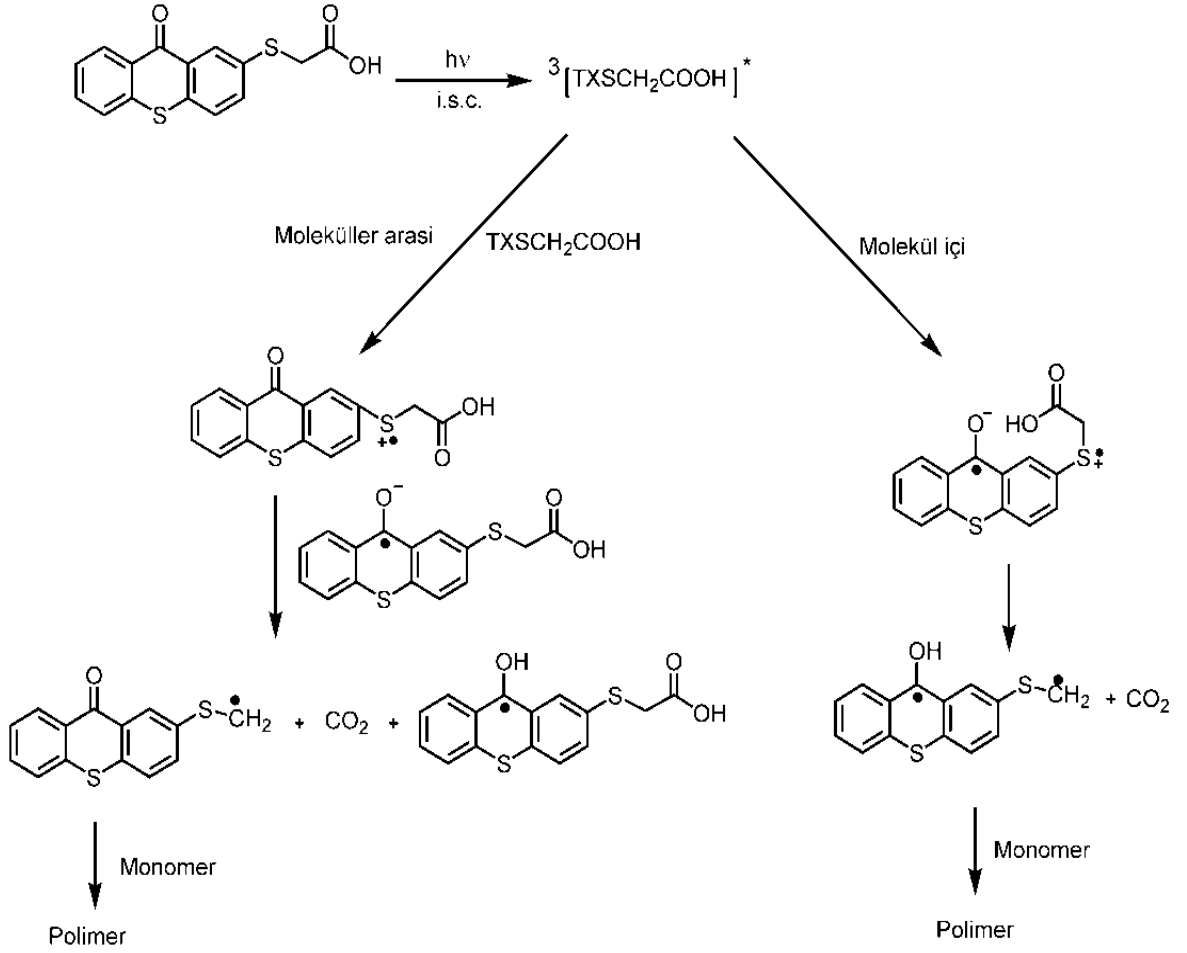


Şekil 2. 44 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

### 2.15.3.2 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. [30]). 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 edilmişlerdir.



Şekil 2. 45 Tiyokzanton-tiyoasetik asit fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.

Mekanizmada, uyarılmış başlatıcının kükürt ve oksijen atomu ile fotobaşlatıcının temel hali arasındaki elektron-transfer reaksiyonunu dekarboksilasyon izler ve oluşan alkil radikalleri polimerizasyonu başlatır (Aydın vd. [30]) (Şekil 2. 45).

### MATERYAL VE YÖNTEMLER

#### 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit (98%, Merck), sülfürikasit ( $H_2SO_4$ , %98, Merck), metanol ( $\geq 99\%$ , Merck), hekzan (99,5%, Carloerba), *N*-metildietanolamin (MDEA, 99%, Aldrich), etilasetat (99,5%, HPLC saflıkta, Acros), tetrahidrofuran (THF,  $\geq 99,9\%$ , Merck), *N,N'*-dimetilformamid (DMF, 99,8%, Merck), etanol ( $\geq 99\%$ , Merck), dimetilsülfoksit (DMSO,  $\geq 99,5\%$ , Sigma), deuteriumoksit ( $D_2O$ , 99,96%, Merck), 2-metiltetrahidrofuran ( $\geq 98\%$ , Merck), dietileter (99,7%, Merck) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı.

1,6 heksandioldiakrilat (HDDA) Cognis France firmasının ve Epoksidiakrilat (EA) (tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA, %20) içeren) Eternal Chemical firmasının ürünleridir ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

Metilmetakrilat (MMA,  $\geq 99\%$ , Merck), % 5 sulu NaOH çözeltisi ile yıkandı ve  $CaCl_2$  ile kurutuldu.

#### 3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-görünür bölge absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları Varian Cary 50 Conc spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir, infrared spektrum ölçümleri Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edildi.  $^1H$ -NMR ölçümleri, Bruker 250 Mhz cihazında çözücü olarak DMSO-*d*6 kullanılarak alındı. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, 0,3 ml/dak akış hızında elüent olarak THF ile birlikte üç yüksek

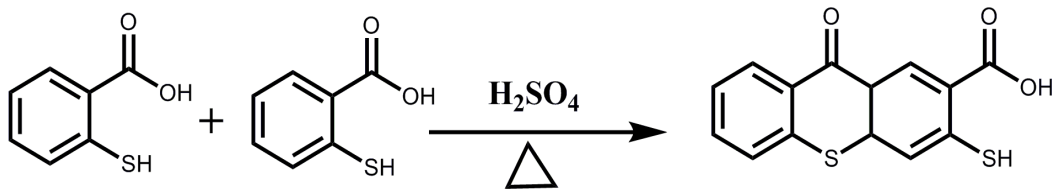
özünürlüklü kolon (60S, 300S ve 1000S) kullanılarak, bir pompa (Agilent1100) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent1100s) varlığında yapıldı. Molekül ağırlıkları için standart olarak polistiren standartları kullanıldı. Floresans ve fosforesans spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazı, Foto-DSC ölçümleri ise orta basınçlı civa lambası (PCA ünitesi) içeren TA-DSCQ100 cihazı ile gerçekleştirildi. PCA ünitesi 250-650 nm aralığında radyasyon yayar ve UV radyometre ile ölçülebilen 0-80 mW/cm<sup>2</sup> arası ışık şiddeti sağlar. Lazer flaş fotoliz ölçümleri, Applied Photophysics firmasından sağlanan, 355 nm'de 5 ns laser uyarma pulsuna sahip LKS.60 nanosaniye lazer flaş fotoliz spektrometresi ile gerçekleştirildi.

**DENEYSEL SONUÇLAR****4.1 3-merkpto-9-okso-9H-tiyokzanten-2-karboksilikasit (TX-TSA) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu**

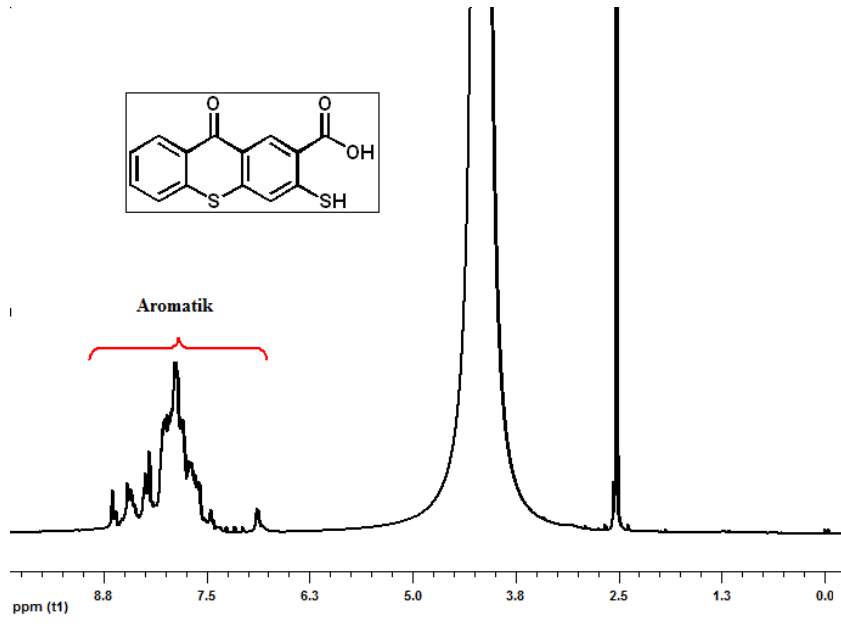
Reaksiyon balonu içerisinde 15 mL derişik sülfürik asit, tiyosalisilik asit (1 g, 65 mmol) üzerine yavaşça ilave edildi. Reaksiyon karışımı 75<sup>0</sup>C' de 4 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı hacimce daha fazla kaynar suya dökülerek süzgeç kağıdından süzöldü. Elde edilen ürün etanol-hekzan' dan kristallendirildi ve daha sonra metanolla kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı (Verim: % 80) (Şekil 4.1) (Çokbağlan vd. [31]).

MA (C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>): 288 g mol<sup>-1</sup>.

IR (ATR): 3413 (O-H), 3059 (aromatik), 1618 (C=O), 1578 (C=C) cm<sup>-1</sup>.

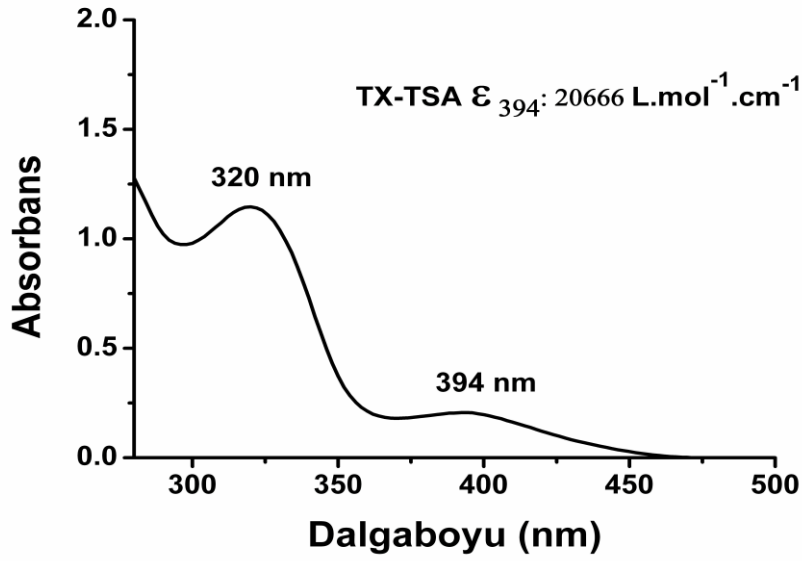


Şekil 4. 1 TX-TSA' nın sentezi



Şekil 4. 2 TX-TSA' nın DMSO' da alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Fotobaşlatıcının fotofiziksel özellikleri UV, floresans ve fosforesans spektroskopisi ile incelendi. TX-TSA' nın absorpsiyon spektrum özelliğinin tiyokzatonu benzer olduğu görüldü (Şekil 4. 3). TX-TSA fotobaşlatıcısının görünür bölge civarında 394 nm' de çok iyi absorpsiyon karakteristiğine sahip olduğu görüldü ve 394 nm' de 20666 mol. L<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup> gibi oldukça yüksek molar absorptivite katsayısına sahip olduğu bulundu ( $\lambda_{\max(394\text{ nm})}(\epsilon)$ : 20666 mol. L<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>).



Şekil 4. 3 TX-TSA [ $1 \times 10^{-5}$  M]' nın DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları

#### 4.1.1 Fotobaşlatıcının Floresans ve Fosforesans Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen fotobaşlatıcının fotofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için floresans ve fosforesans spektroskopisi yöntemleri kullanıldı. Uygun çözücü içerisinde çözülen fotobaşlatıcı belirli dalgaboyunda aydınlatılarak 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.

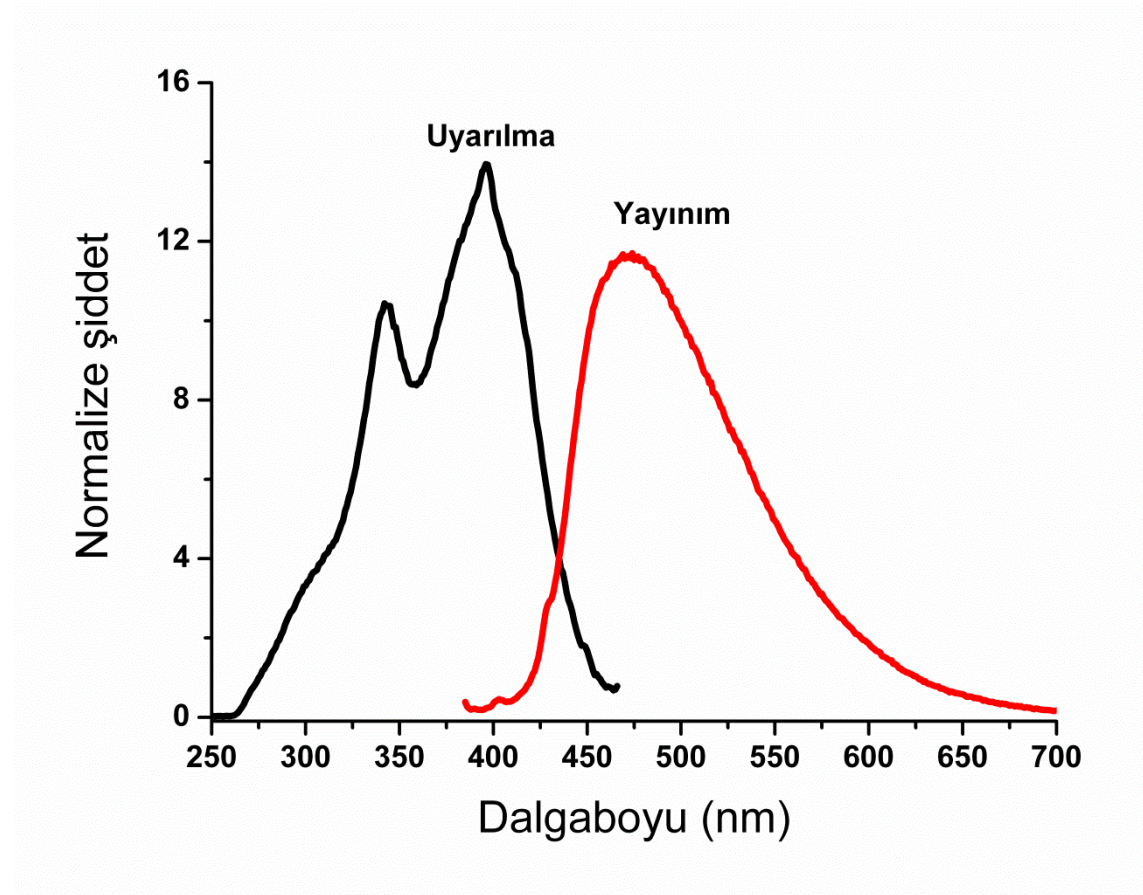
$\Phi_{f(\text{standart})}$  = 9,10-difenil antrasenin floresans kuvantum verimi ( $\Phi_{f} = 0,95$ ) (Morris vd., 1976).

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

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

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

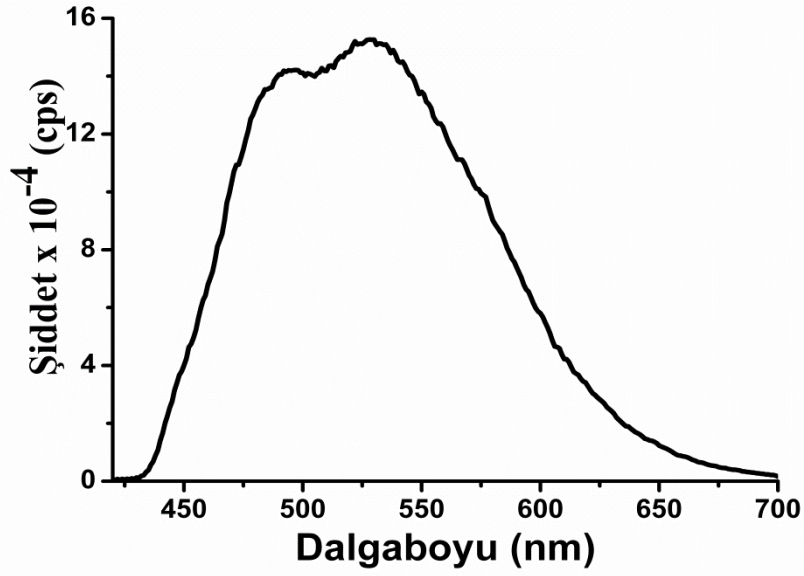
TX-TSA için en uygun çözücü DMF olarak seçildi ve TX-TSA' nın DMF' teki çözeltisi 443 nm' de uyarılarak Şekil 4. 4' de verilen floresans uyarılma ve yayılım spektrumu elde edildi. Floresans kuvantum verimi için çözücü olarak etanol kullanıldı ve eşitlik 4.1' e göre;  $\phi_f = 0.009$  olarak hesaplandı.



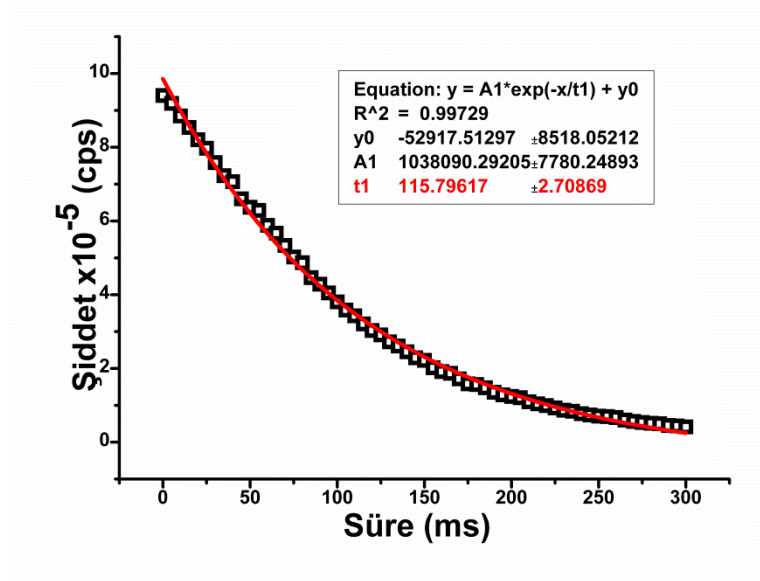
Şekil 4. 4 TX-TSA' nın DMF içerisindeki floresans spektrumu ( $\lambda(\text{uyarma})=380 \text{ nm}$ )

TX-TSA' nın uyarılmış singlet hal enerjisi floresans uyarılma ve yayılım spektrumlarının 432 nm' deki kesişim noktasından yararlanılarak  $277 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak bulundu.

TX-TSA' nın triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla 2-metil THF çözeltisi içerisinde  $77 \text{ }^0\text{K}$ ' de fosforesans ölçümleri gerçekleştirildi.



Şekil 4. 5 TX-TSA' nın 2-metil THF' deki fosforesans spektrumu (77°K' de)

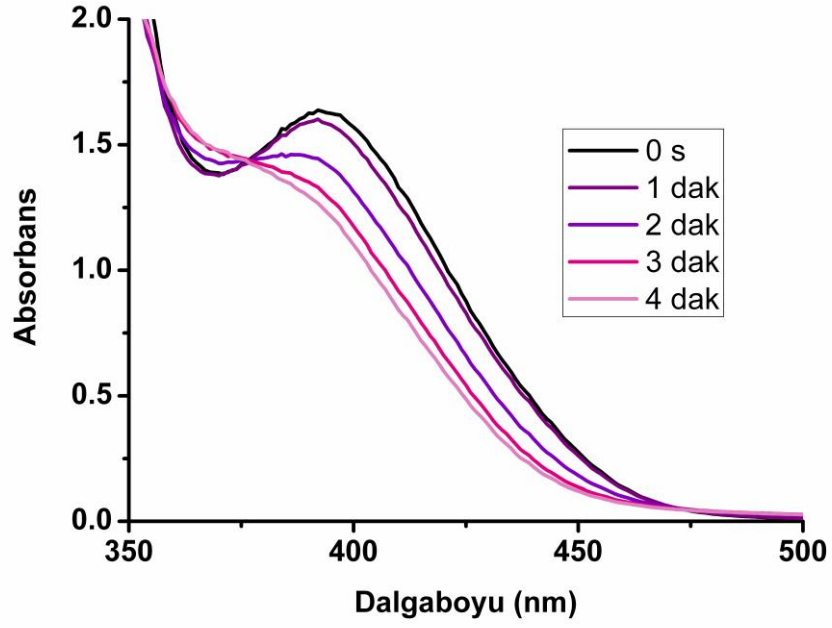


Şekil 4. 6 TX-TSA' nın 2-metil THF' deki fosforesans ömrü (77°K' de)

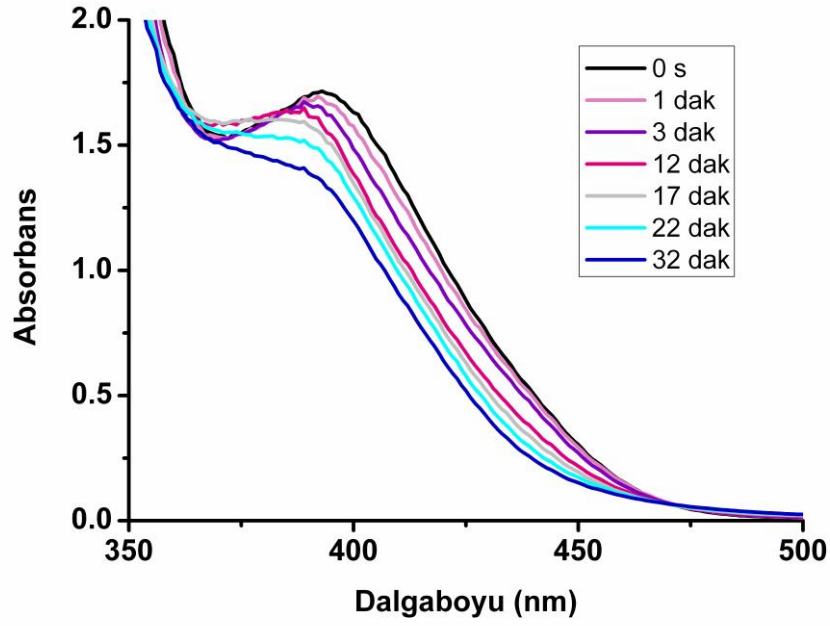
Fosforesans yayılım spektrumunun (0,0) maksimum pikine ( $\lambda_{maks}= 495$  nm) karşı gelen triplet enerjisi  $E_T= 242$  kJ/mol olarak ve 528 nm' deki fosforesans ömrü, sönüm grafiğinden 115 ms olarak hesaplandı. Fosforesans ömrü TX-TSA' nın triplet halinin  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  karışımı olduğunu işaret etmektedir.

#### 4.1.2 TX-TSA' nın Fotolizi

TX-TSA [ $1 \times 10^{-3}$  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] 240 s' lik aydınlatma süresi sonunda dekompoze olduğu görülürken, amin kullanılmadığında yaklaşık 32 dakika sonunda başlatıcının dekompoze olduğu görüldü (Şekil 4. 7, Şekil 4. 8 ).



Şekil 4. 7 TX-TSA'nın [ $1 \times 10^{-3}$  M]' nin NMDEA [ $3,3 \times 10^{-3}$  M] varlığında DMF içerisindeki çözeltisinin fotobeyazlaşması



Şekil 4. 8 TX-TSA [ $1 \times 10^{-3}$  M]' nın DMF içerisindeki çözeltisinin aminsiz ortamdaki fotobeyazlaşması

#### 4.2 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

TX-TSA' nın fotobaşlatma etkinliği, metilmetakrilatın fotopolimerizasyonu ile incelendi. Başlatının DMF içerisindeki farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri monomer olarak metilmetakrilat (MMA) kullanılarak hazırlandı. Fotopolimerizasyon reaksiyonları 350 nm dalga boyunda ışık yayan 8 adet 11 W' lık mor lamba bulunan hava soğutmalı fotoreaktör içinde aydınlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra örnekler, metanol içerisinde çöktürülerek krozelerden süzüldü. Elde edilen polimerler sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde kurutuldu ve gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri aşağıdaki eşitlik 4. 2' ye göre hesaplandı.

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

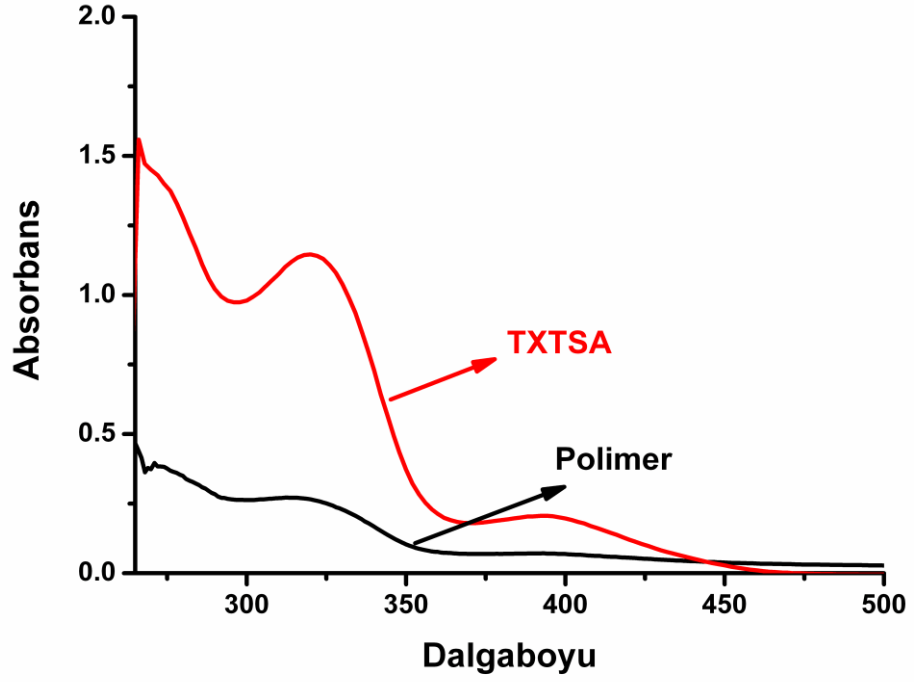
Metil metakrilatın (MMA) TX-TSA beraberindeki polimerizasyonu sonucunda elde edilen dönüşümler Çizelge 4. 1' de verildi. Fotopolimerizasyon hem hava hem de azot atmosferinde gerçekleştirildi. Çizelge 4. 1' den de görülebileceği gibi TX-TSA, NMDEA varlığında etkin bir fotobaşlatıcı davranışı gösterdi ve TX-TSA' nın bir yardımcı başlatıcı olmadan da polimerizasyonu başlattığı gözlemlendi.

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

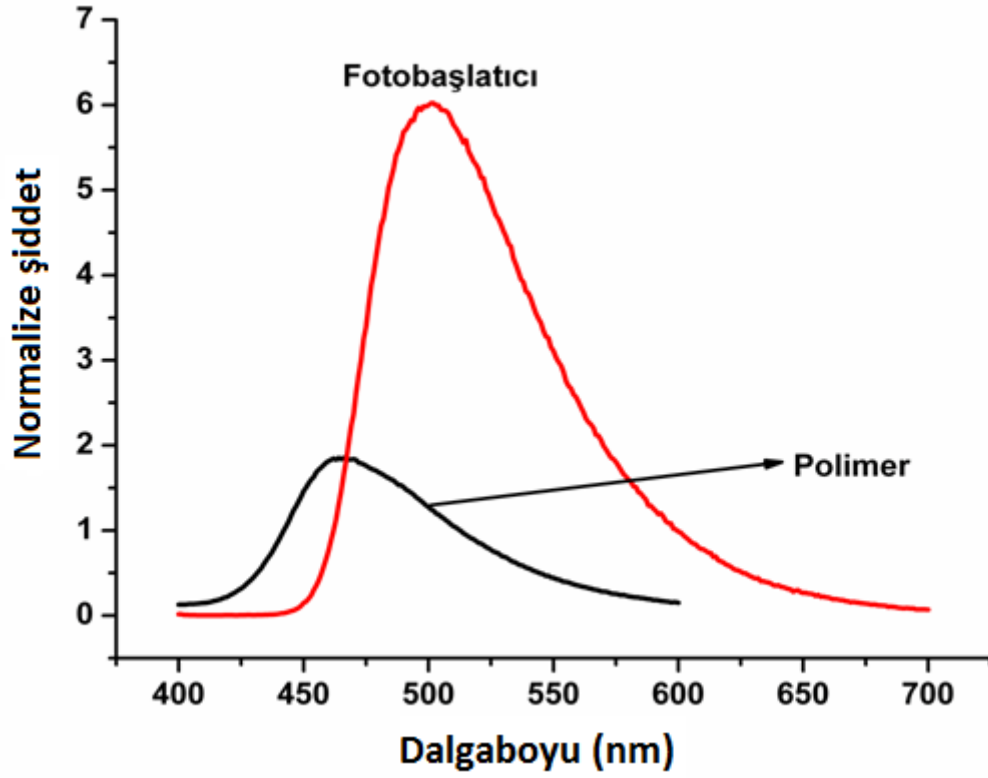
	[TX-TSA] (mol.L <sup>-1</sup> )	NMDEA (mol.L <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub>	Dönüşüm (%)	M <sub>n</sub> x10 <sup>-4</sup> (g/mol)	D
1	1x10 <sup>-2</sup>	-	-	4.91	-	-
2	1x10 <sup>-3</sup>	-	-	3.35	17.6	2.2
3	1x10 <sup>-3</sup>	+	-	12.20	3.2	1.43
4	1x10 <sup>-3</sup>	-	+	4.23	8.5	2.44
5	1x10 <sup>-3</sup>	+	+	11.32	4.0	1.36
6	2.5x10 <sup>-4</sup>	-	-	1.09	16.6	2.07
7	2.5x10 <sup>-4</sup>	+	-	9.1	9.3	1.76
8	1x10 <sup>-5</sup>	+	-	0.15	-	-
9	1x10 <sup>-5</sup>	-	+	0.9	-	-
10	1x10 <sup>-5</sup>	+	+	7.14	-	-

t aydınlatma : 60 dk, a [MMA]: 4.68 mol.L<sup>-1</sup>, Işık yoğunluğu (UVA) : 18 W/m<sup>2</sup>

TX-TSA fotobaşlatıcısının [ $5 \times 10^{-3}$  M] konsantrasyonunda hazırlanan formülasyonunun mor UV lamba sistemiyle 1 saat aydınlatılması sonucu elde edilen poli(metilmetakrilat) polimerinin DMF' de UV spektrumu ve floresans emisyonu alındı. Şekil 4. 9 ve Şekil 4. 10' da verilen UV spektrumuna ve floresans emisyon spektrumuna bakıldığında TX-TSA fotobaşlatıcısının polimerin ucuna takıldığı görüldü.



Şekil 4. 9 TX-TSA [ $1 \times 10^{-5}$  M]' nın ve TX-TSA ile sentezlenen metil metakrilat polimerinin DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları

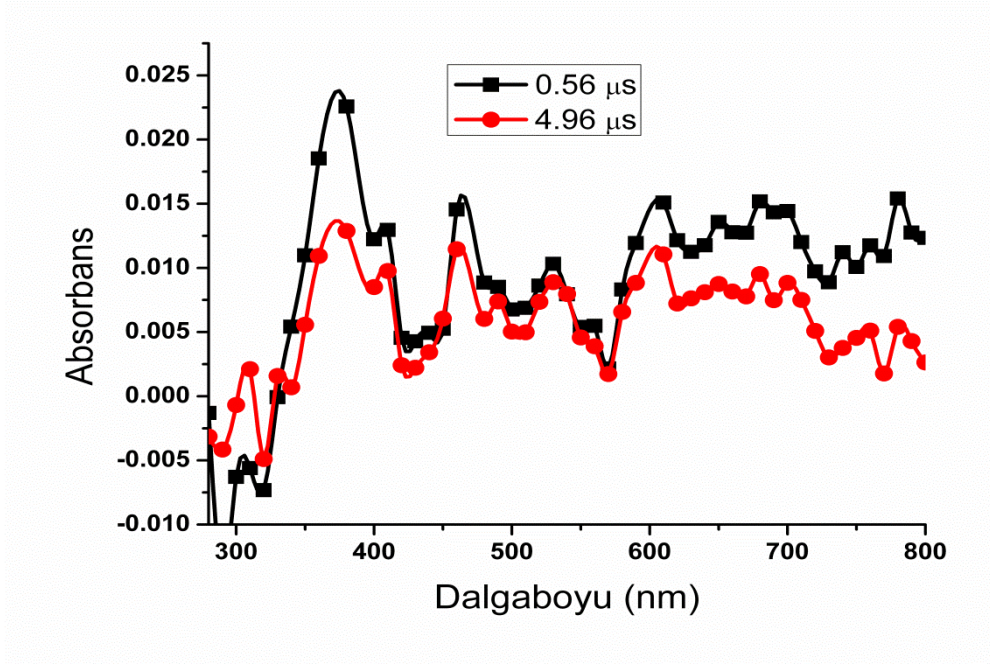


Şekil 4. 10 TX-TSA' nın ve TX-TSA ile sentezlenen metil metakrilat polimerinin DMF içerisindeki floresans emisyon spektrumları

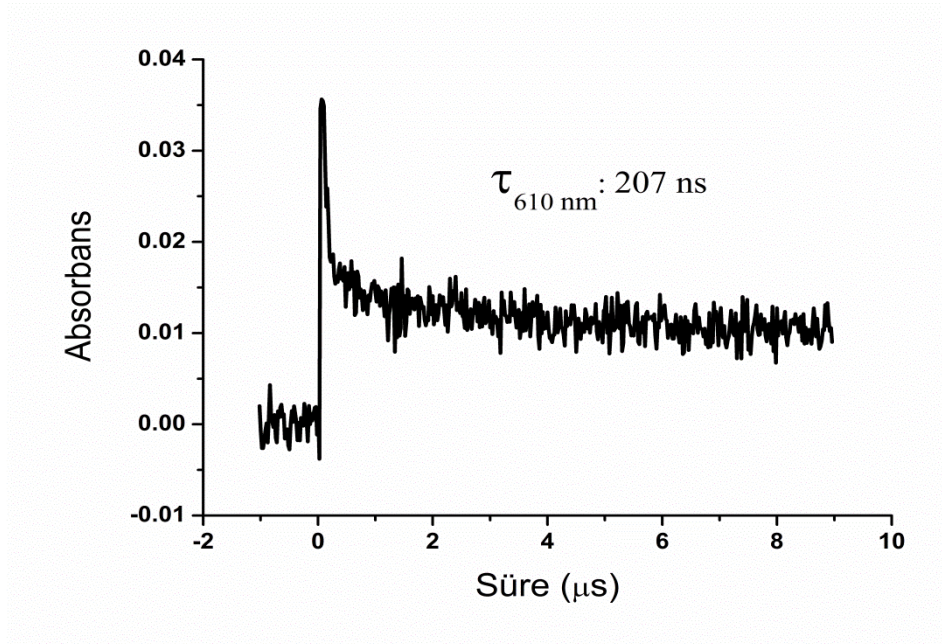
#### 4.3 Lazer Flaş Fotoliz Deneyleri ile Başlatıcının Triplet Absorpsiyonlarının ve Triplet Ömürlerinin Bulunması

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

Şekil 4.11' de 23 °C' de azot ile doyurulmuş DMF' de 0,56-4,96 µs gecikme aralığında uyarılan TX-TSA' nın triplet-triplet absorpsiyon spektrumu görülmektedir. TX' in 610 nm' de gözlemlenen triplet-triplet absorpsiyonu TX-TSA yapısında gözlemlendi (Şekil4. 11).



Şekil 4.11 TX-TSA' nın argon ile doyurulmuş DMF' teki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns, O.D.= 0.3) 0,56 ve 4,96  $\mu$ s gecikmelerle elde edilen triplet absorpsiyon spektrumu.

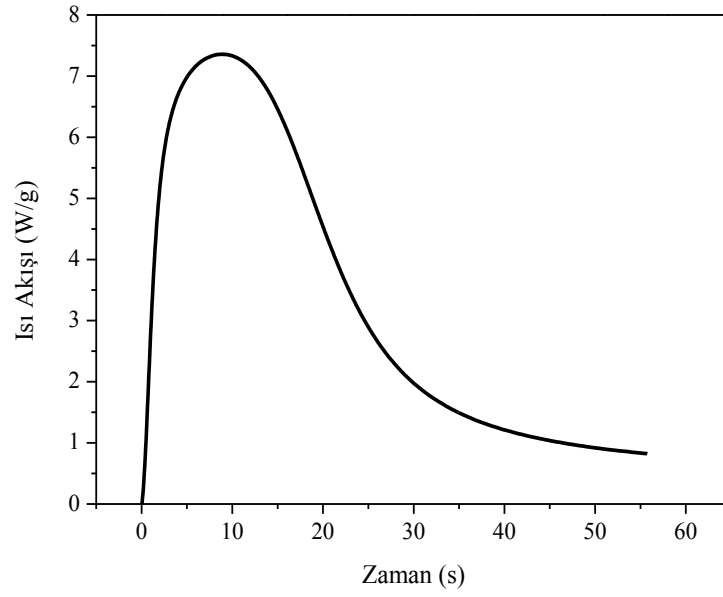


Şekil 4. 12 TX-TSA' nın argon ile doyurulmuş DMF' teki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25<sup>0</sup>C' de 610 nm' de elde edilen absorpsiyon kinetiği.

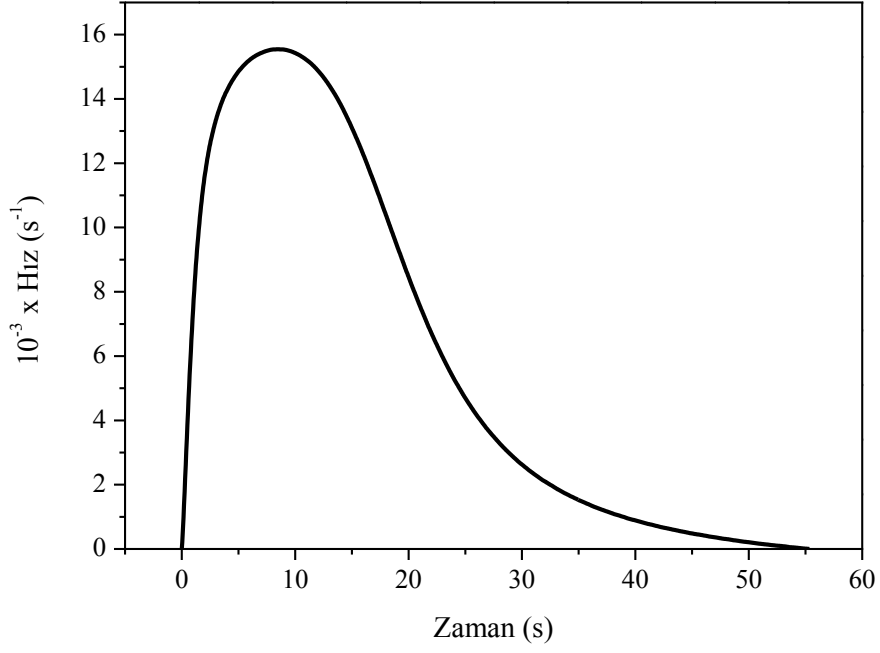
TX-TSA' nın 610 nm' de triplet-triplet absorpsiyonu 1. derece kinetiğe göre 207 ns ömründe azalmaktadır.

#### 4.4 TX-TSA' nın Foto-DSC Çalışmaları

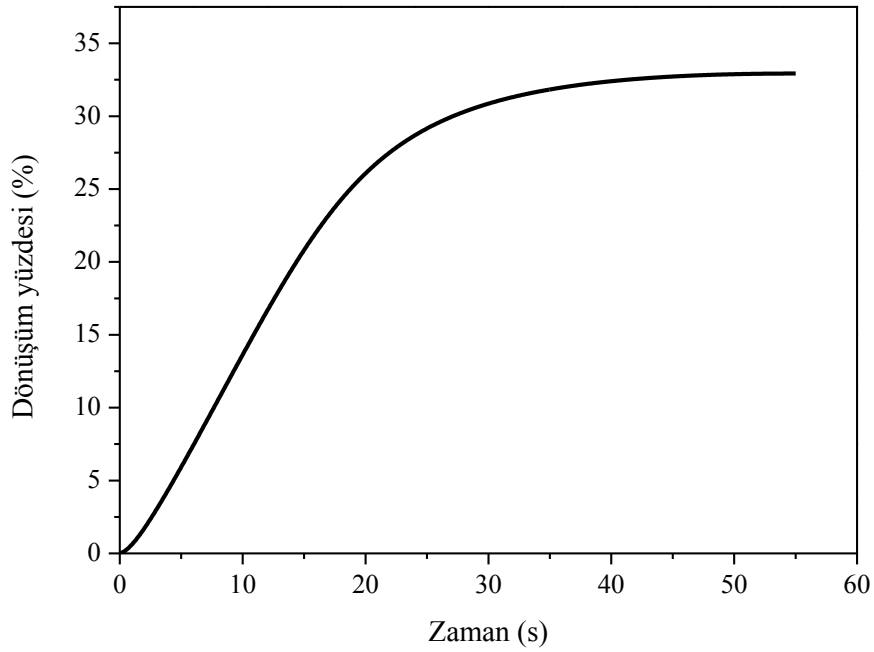
TX-TSA fotobaşlatıcısının çok fonksiyonlu akrilatların fotopolimerizasyonundaki rolünü belirlemek amacıyla farklı iki monomer sistemi aynı ışık yoğunluğu seçilerek kullanılmıştır. EA+TPGDA monomer formülasyonuna TX-TSA (%0.2) ve N-metildietanolamin (%0.2) ilave edilerek formülasyonun fotopolimerizasyonu 40 mW/cm<sup>2</sup> ışık yoğunluğunda gerçekleştirildi ve sonuçlar şekil 4.13, 4.14, 4.15' lerde verildi.



Şekil 4. 13 TX-TSA (%0.2 w/w) ve NMDEA (%0.2 w/w) beraberinde EA' ın Foto-DSC ile  $I=40 \text{ mW/cm}^2$  de gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı

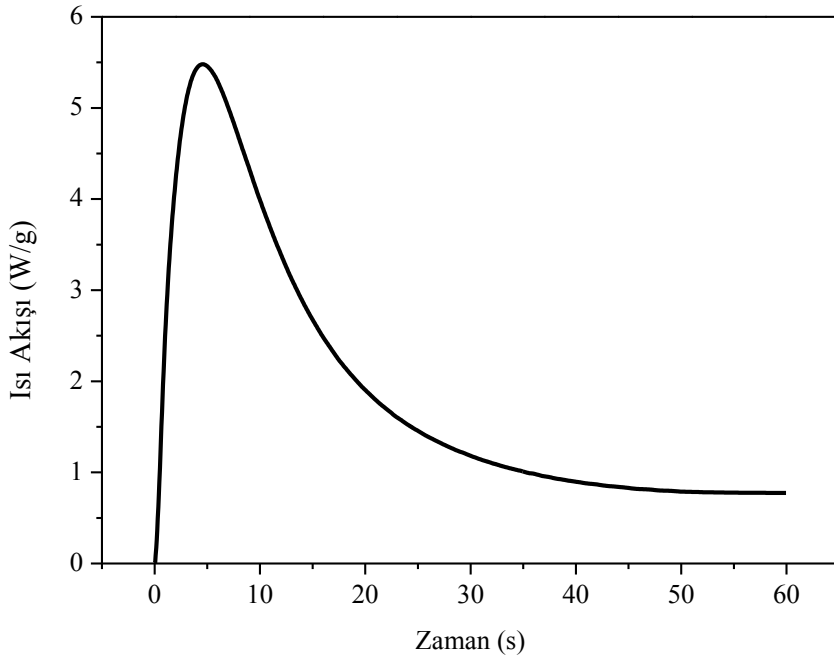


Şekil 4. 14 TX-TSA (%0.2 w/w) ve NMDEA (%0.2 w/w) beraberinde EA' ın Foto-DSC ile  $I=40 \text{ mW/cm}^2$ ' de gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızı

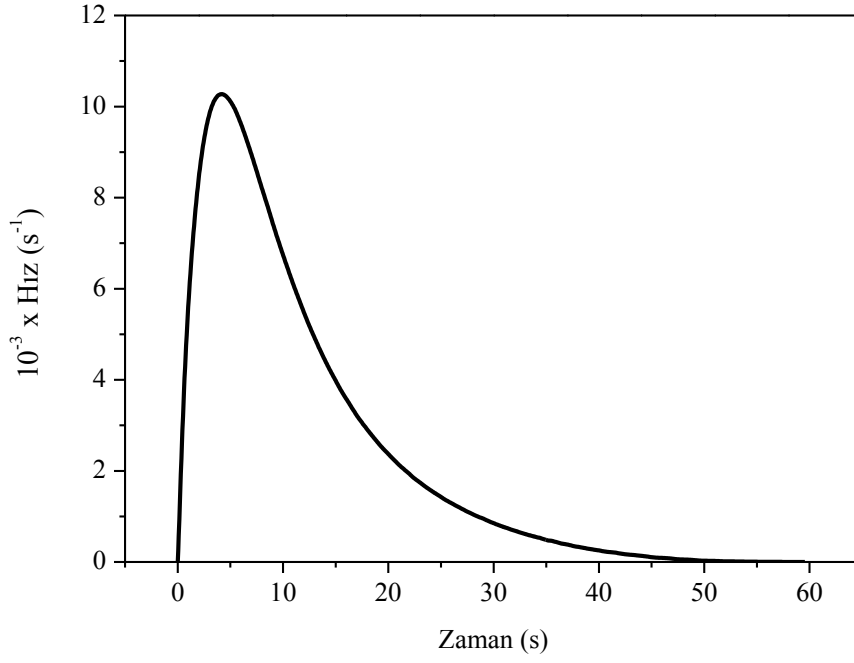


Şekil 4. 15 TX-TSA (%0.2 w/w) ve NMDEA (%0.2 w/w) beraberinde EA' ın Foto-DSC ile  $I=40 \text{ mW/cm}^2$ ' de gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşüm yüzdesi

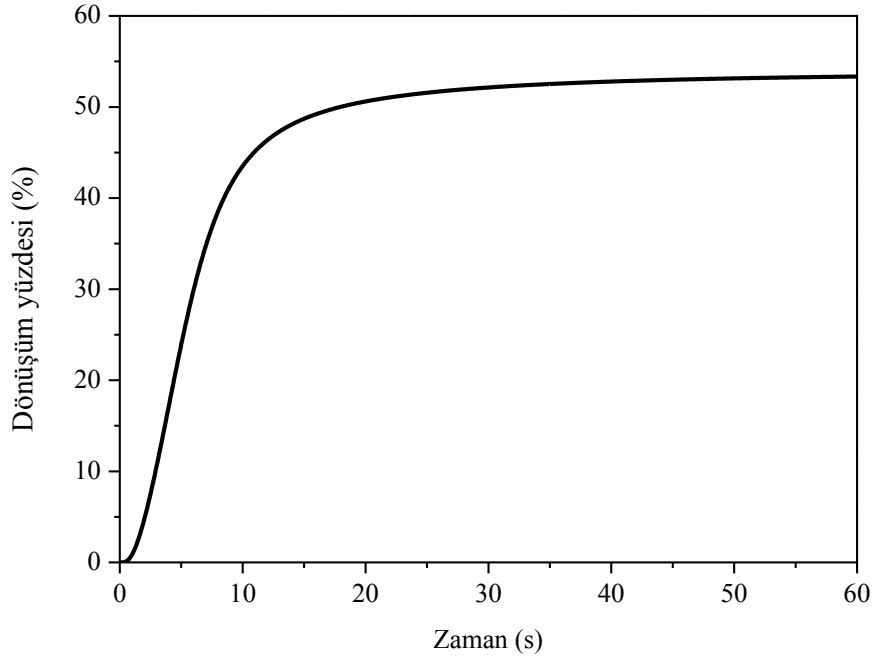
Benzer formülasyon Epoksiakrilat yerine HDDA kullanılarak hazırlandığında polimerizasyon hızının EA+TPGDA formülasyonuna göre daha yavaş olmasına karşın elde edilen dönüşüm yüzdesi (%52), EA+TPGDA monomer sisteminden (%32) daha yüksek bulundu (Şekil 4.16, 4.17, 4.18).



Şekil 4. 16 TX-TSA (%0.2 w/w) ve NMDEA (%0.2 w/w) beraberinde HDDA' nın Foto-DSC ile  $I=40 \text{ mW/cm}^2$  de gerçekleştirilen polimerizasyonunun ısı akışı



Şekil 4. 17 TX-TSA (%0.2 w/w) ve NMDEA (%0.2 w/w) beraberinde HDDA' nın Foto-DSC ile  $I=40 \text{ mW/cm}^2$ ' de gerçekleştirilen polimerizasyonunun hızı



Şekil 4. 18 TX-TSA (%0.2 w/w) ve NMDEA (%0.2 w/w) beraberinde HDDA' nın Foto-DSC ile  $I=40 \text{ mW/cm}^2$ ' de gerçekleştirilen polimerizasyonunun dönüşüm yüzdesi

## BÖLÜM 5

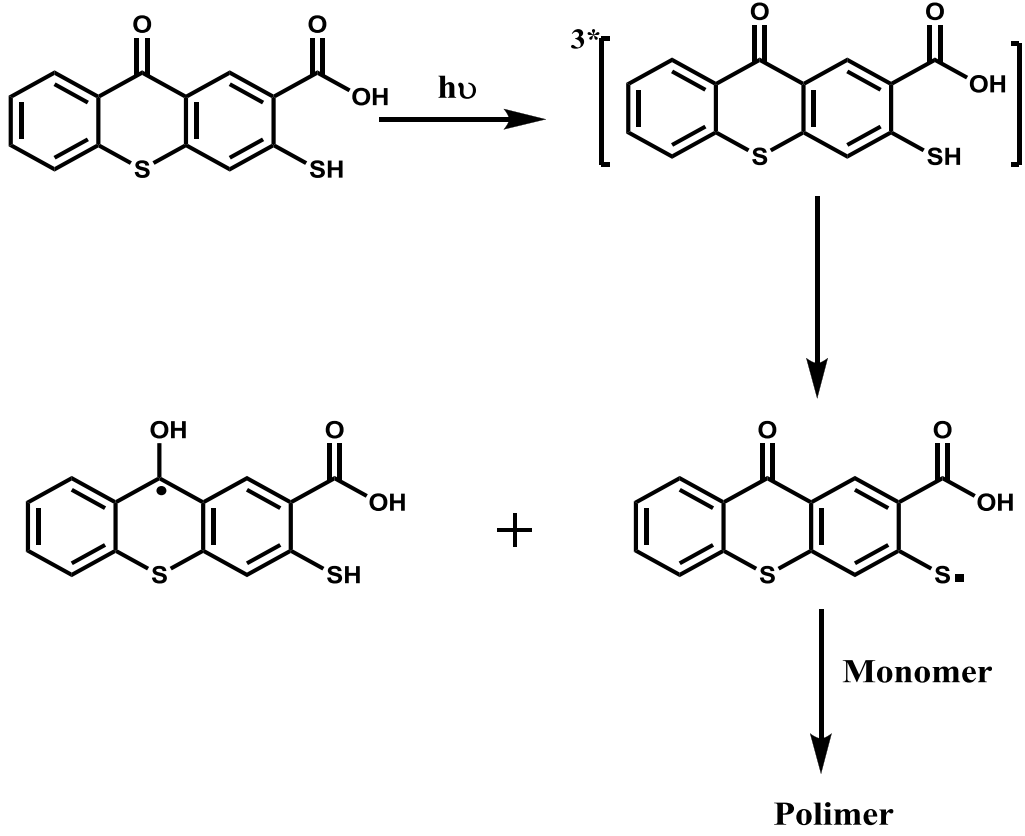
### SONUÇ VE ÖNERİLER

TX-TSA, Tiyokzanton kromofor grubu ve hidrojen verici etkisinin olduğu düşünülen –SH grubu nedeniyle tek bileşenli başlatıcı özelliğine sahip olacağı düşünülmekte ve karakterize edildi. TX-TSA' nın görünür bölgedeki yüksek molar absorptivite özelliğinden dolayı ticari olarak çok büyük öneme sahip olacağı düşünülmektedir. TX-TSA' nın uyarma ve yayılım spektrumları, DMF içindeki çözeltisinin 380 nm' de uyarılmasıyla elde edilmiştir. Standart olarak 9,10-difenilantrazen kullanılarak floresans kuvantum verimi  $\phi_f = 0,009$  olarak hesaplandı. Tiyokzanton molekülünün floresans kuvantum verimi ( $\phi_f = 0.12$ ) TX-TSA' ya göre 13 kat daha fazladır.

Fosforesans ömrü genellikle fotobaşlatıcının triplet konfigürasyonu hakkında bilgi edinilmek amacıyla hesaplanır. 115 ms fosforesans ömrüne sahip olan TX-TSA  $n \rightarrow \pi^*$  triplet konfigürasyonuna sahiptir ( $E_T = 242$  kJ/mol ).

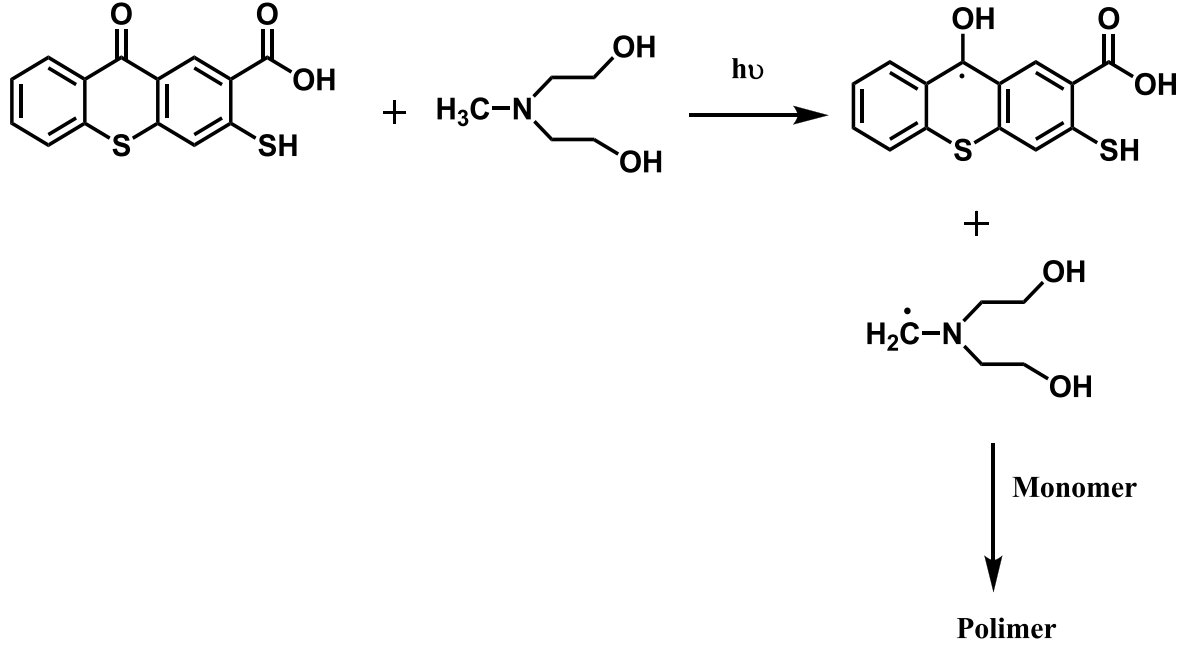
Lazer flaş fotoliz denemeleri sonucunda 207 ns' lik triplet ömrüne sahip olduğu bulunan TX-TSA' nın triplet ömrü TX-SH' dan ( $\tau_t = 20\mu s$ ) daha kısadır.

Ayrıca, TX-TSA takılı PMMA' nın UV absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumları, intermoleküler hidrojen abstraksiyonu mekanizmasını doğrulamaktadır (Şekil 4. 19).



Şekil 4. 19 TX-TSA' nın oksijen varlığındaki olası fotobaşlatma mekanizması

Ortama ilave edilen amin ise, oksijenin olumsuz etkisini azaltırken aynı zamanda sinerjistik bir etki yaratarak oluşan  $\alpha$ -amino alkil radikalleri tarafından polimerizasyonu başlatmaktadır.



Şekil 4. 20 TX-TSA' nın NMDEA varlığındaki olası fotobaşlatma mekanizması.

Oluşan  $\alpha$ -amino alkil radikallerinin polimerizasyonu başlatmadaki etkinliği, polimerizasyonu amin ve azot varlığında gerçekleştirilmesiyle görülmüştür (Çizelge 4.1).

Etkin absorpsiyon karakterisliğine sahip olan TX-TSA' nın, UV ile sertleştirme teknolojisinde, özellikle görünür bölge fotobaşlatıcılarına olan ilgiden dolayı uygulama alanı bulacağı düşünülmektedir. Ayrıca, bu fotobaşlatıcının etkin fotofiziksel özelliklerinden dolayı oligotiyofen sentezinde kullanılması planlanmıştır.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Mishra, M.K. ve Yağcı, Y., (1998). Handbook of Radical Vinyl Polymerization, 7. Kısım, New York
- [2] Schwalm, R., (2007). UV Coating Basics, Recent Developments and Applications, Elsevier, Amsterdam
- [3] Anseth, K.S., Newman, S.M. ve Bowman, C.N., (1995). "Polymeric Dental Composites: Properties and Reaction Dental Restorations", Advances in Polymer Science, 122:177-217.
- [4] Pappas, S.P., (1985). UV Curing: Science & Technology Volume II. Technology Marketing Corporation, Norwalk, CT, USA.
- [5] Pappas, S.P., (1992). Radiation Curing Science and Technolgy, Plenium Press, Newyork.
- [6] Kloosterboer, J.G., (1988). "Network Formation by Chain Crosslinking Photopolymerization and its Applications in Electronics", Advance Polymer Science, 84:1-61.
- [7] Dietliker, K., (1991). Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints, "Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization", Ed:P.T., Oldring, SITA.
- [8] Decker, C., (1994). "Photoinitiated Curing of Multifunctional Monomers", Acta Polymer, 45:333-347.
- [9] Fouassier, J.P., (1995), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring", Munich: Hanser Publishers.
- [10] Davidson, R.S., (1999). Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing, SITA Technology Ltd., London.
- [11] Drobny, J.G., (2003), "Radiation Technology for Polymers", CRC Press LLC.
- [12] Schnabel W., (2007), "Polymers and Light, Fundamentals and Technical Applications", Wiley –VCH Verlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim.

- [13] Decker, C. ve Moussa, K., (1988). "A New Method for Monitoring Ultra-Fast Photopolymerizations by Real-Time Infra-Red (RTIR) Spectroscopy", *Die Makromolekulare Chemie*, 189:2381-2394.
- [14] Litvinov, V.M. ve Dias, A.A., (2001). "Analysis of Network Structure of UV-Cured Acrylates by H-1 NMR Relaxation, C-13 NMR Spectroscopy, and Dynamic Mechanical Experiments", *Macromolecules*, 34:4051-4060.
- [15] Guillot, G., Nunes, T.G., Ruaud, J.P. ve Polido, W., (2004). "Aspects of the Photopolymerization of a Commercial Dental Resin Studied by H-1 Magnetic Resonance Imaging", *Polymer*, 45:5525-5532.
- [16] Tryson, G.R. ve Shultz, A.R., (1979). "Calorimetric Study of Acrylate Photopolymerization", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 17:2059-2075.
- [17] Fan, S., Boey, F.Y.C. ve Abadie, M.J.M., (2008). "The Application of Thiol-ene Reaction on Preparing UV Curable Bismaleimide-containing Liquid Formulations", *European Polymer Journal*, 44:2123-2129.
- [18] McGettrick, B.P., Vij, J.K. ve McArdle, C.B., (1994). "Characterization of Model Anaerobic Adhesive Cure using Real-time Fourier-Transform IR Spectroscopy and Dielectric Spectroscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, 52:737-746.
- [19] Mussatti, F. G. ve Macosko, C. W., (1973). "Rheology of Network Forming Systems", *Polymer Engineering and Science*, 13:236-240.
- [20] Botella, A., Dupuy, J., Roche, A.-A., Sautereau, H. ve Verney, V., (2004). "Photorheometry/NIR spectrometry: An in situ Technique for Monitoring Conversion and Viscoelastic Properties During Photopolymerization", *Macromolecular Rapid Communications*, 25:1155-1158.
- [21] Esen, C., Kaiser, T. ve Schweiger, G., (1996). "Raman Investigation of Photopolymerization Reactions of Single Optically Levitated Microparticles", *Applied Spectroscopy*, 50: 823-828.
- [22] Steeman, P.A.M., Dias, A.A., Wienke, D. ve Zwartkruis, T., (2004). "Polymerization and Network Formation of UV-Curable Systems Monitored by Hyphenated Realtime Dynamic Mechanical Analysis and Near-Infrared Spectroscopy", *Macromolecules*, 37:7001-7007.
- [23] He, H., Li, L. ve Lee, L.J., (2008). "Photopolymerization and Structure Formation of Methacrylic Acid Based Hydrogels: The Effect of Light Intensity", *Reactive & Functional Polymers*, 68:103-113.
- [24] Scott, T.F., Cook, W.D. ve Forsythe, J.S., (2002). "Photo-DSC Cure Kinetics of Vinyl Ester Resins. I. Influence of Temperature", *Polymer*, 43:5839-5845.
- [25] Lee, J., Prud'homme, R. ve Aksay, I., (2001). "Cure Depth in Photopolymerization: Experiments and Theory", *Journal of Materials Research*, 16:3536-3544.

- [26] Lee, T.Y., Guymon, C.A., Jönsson, E.S. ve Hoyle, C.E., (2006). "The Effect of Monomer Structure on Oxygen Inhibition of (Meth)acrylates Photopolymerization", *Polymer*, 45:6155-6162.
- [27] Oh, S.J., Lee, S.C. ve Park, S.Y., (2006). "Photopolymerization and Photobleaching of N-Butyl Acrylate/Fumed Silica Composites Monitored by Real Time FTIR-ATR Spectroscopy", *Vibrational Spectroscopy*, 42:273-277.
- [28] Doğruyol, Z., Karasu, F., Balta, D.K., Arsu, N. ve Pekcan, Ö., (2008). "Universality in Gelation of Epoxy acrylate with Various Photoinitiators: A Photo Differential Scanning Calorimetric Study", *Phase Transitions*, 81:935-947.
- [29] Doğruyol, Z., Karasu, F., Temel, G., Balta, D.K., Aydın, M., Keskin, S., Pekcan, Ö. ve Arsu, N., (2010). *Basics and Applications of Photopolymerization Reactions*, Chapter XI, Research Signpost, Kerala, India.
- [30] Aydın M., Arsu N. ve Yağcı Y., (2003), "Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecular Rapid Communications*, 24:718-723.
- [31] 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.
- [32] Wayne, R.P., (1970). *Photochemistry, University Lectures*, London.
- [33] Turro, N.J., (1991). *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, N.Y.
- [34] Rabek, J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and NewYork.
- [35] Guillet, J., (1985), "Polymer Photophysics andPhotochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- [36] Cowan, D.O. ve Drisko, R.L., (1976). *Elements of Organic Photochemistry* Plenum Press, NewYork and London.
- [37] Klessinger, M., (1995). "Excited States and Photochemistry of Organic Molecules", 5. Kısım, Colorado
- [38] Valeur, B., (2001), "Molecular Fluorescence, Principles and Applications", Wiley –VCHVerlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim.
- [39] Odian, G., (1991). *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience Press, New York.
- [40] Odian, G., (2004). *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons Press, IV. Baskı, New York.
- [41] Liska, R., (2004). "Photoinitiators with Functional Groups. VI. Chemically Bound Sensitizers", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42:2285-2301.

- [42] Keskin, S., Jockusch, S., Turro, N. J. ve Arsu, N., (2008). "2-Mercaptothioxanthone as Sensitizer and Coinitiator for Acylphosphine Oxide Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 41:4632-4634.
- [43] Valeur, B., (2001), "Molecular Fluorescence, Principles and Applications", Wiley –VCHVerlag GmbH&Co.KGAa, Weinheim.
- [44] Li, Y. ve Tanaka, T., (1992). "Phase Transitions of Gels", *Annual Review Material Science*, 22:243-277.
- [45] Andrzejewska, E., Linden, L.A. ve Rabek J.F., (1997). "Modelling of Kinetics of Photoinitiated Polymerization of Di(Meth)Acrylates", *Polymer International*, 42:179-187.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** :Hasniye ÖZKAN  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 15.12.1987 / İSTANBUL  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** :[hasniye\\_ozkan@hotmail.com](mailto:hasniye_ozkan@hotmail.com)

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya	Balıkesir Üniversitesi	2010
Lise	Fen	Eyüp Lisesi	2005

## **İŞ TECRÜBESİ**

<b>Yıl</b>	<b>Firma/Kurum</b>	<b>Görevi</b>
2011-2012	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırmacı
2010-2011	Sentez Dershanesi	Öğretmen

## **Proje**

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