

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİR FOTOBAŞLATICI OLAN 1-MERKAPTO-
4-METOKSİTİYOZANTON' UN SENTEZİ VE
POLİMERİZASYONUN İNCELENMESİ

Tezcan PARALI

FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı :Doç.Dr. Nergis ARSU

Jüri Üyeleri :Prof.Dr. Ayşen ÖNEN

Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM

İSTANBUL, 2004

154185

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	IV
KISALTIMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
GİRİŞ	1
2. Teorik Bölüm	2
2.1 Fotokimya' ya Giriş	2
2.2 Işığın Kuantum Mekaniksel Tanımı	2
2.3 Fotokimya Kanunları	4
2.3.1 Absorpsiyon	4
2.3.2 Kuantum Verimi Ve Etkinliği	6
2.3.3 Uyarılmış Moleküldeki Enerji Yayımı	6
2.4 Uyarılmış Haller	9
2.4.1 Hal Enerji Diagramları	9
2.5 Floresans	10
2.6 Franck - Condon Olayı	11
2.7 Sistem içi ve Sistemlerarası Geçişler	12
2.8 Kromofor Grupların Uyarılması	13
2.9 Fotofiziksel İşlemlerin Kinetiği	15
2.10 Uyarılmış Hallerin Söndürme İşlemleri	15
2.11 Serbest Radikal Polimerizasyonu	16
2.12 Fotobaşlatıcı Sistemleri	19
2.12.1 I. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları	19
2.12.2 II. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları	29
2.13 Oksijenin Geciktirici Etkisi	35
2.14 Tiyol-en Polimerizasyonu	37
2.15 Fotobaşlatıcı Seçimi ve Konsantrasyonu	41
2.16 Işık Kaynakları	42
2.16 Zamana Bağlı İnfrared Spektroskopisi (RTIR)	43

3. Deneysel Çalışma	45
3.1 Kimyasal Maddeler	45
3.2 Cihazlar	45
3.3 Fotobaşlatıcı Sentezi	45
3.4 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon	47
3.5 Singlet Ömür Ölçümleri	52
3.6 Zamana Bağlı (RT-FTIR) Spektroskopi Ölçüm Sonuçları	53
4. Sonuçlar	56
KAYNAKLAR	57
EKLER	60
Ek1 TX-MSH' IN NMR Ölçüm Sonuçları	60
ÖZGEÇMİŞ	61



SİMGE LİSTESİ

- c Işıık hızı
 λ Dalgaboyu
h Planck sabiti
 ϵ Molar absorbtivite katsayısı
 ϕ Kuvantum verimi
I Işıık şiddeti
 ν Işığın frekansı



KISALTMA LİSTESİ

TX-MSH	: 1-Merkapto-4-metoksitiyozanton
DMF	: N,N-Dimetil formamid
NMDEA	: N-Metilen dietanolamin
TMPTA	: Trimetilolpropantriakrilat
EA	: Epoksi akrilat
HDDA	: Hegzandioldiakrilat
St	: Stiren
UV	: Ultra viyolet
RT-FTIR	: Zaman bağılı Infrared Spektrofotometresi



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Bir Mol Fotonun Dalgaboyu ile Enerjisi Arasındaki İlişki.....	3
Şekil 2.2	Bir Molekülün Absorbsiyon Spektrumu.....	5
Şekil 2.3	Organik Fotokimyasal Reaksiyonların İzlediği Yol.....	7
Şekil 2.4	Organik Fotokimyasal Reaksiyonların Spin Konfigürasyonuna Göre Gösterimi...8	
Şekil 2.5	Jablonski Diagramı.....	9
Şekil 2.6	Hal Enerji Diagramı.....	10
Şekil 2.7	İki Atomlu Potansiyel Enerji Eğrileri ve Franck-Condon Geçişi.....	12
Şekil 2.8	Oksijenin Aminler Tarafından Yok edilmesi.....	37
Şekil 2.9	Lambaların Spektral Çıktıları.....	43
Şekil 2.10	RTIR Spekr. ile Kaydedilmiş bir Polimerizasyon Grafiği.....	44
Şekil 3.1	TX-MSH' nin IR Spektrumu.....	46
Şekil 3.2	TX-MSH' nin UV Spektrumu.....	47
Şekil 3.3	HDDA' ın Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu.....	52
Şekil 3.4	TX-MSH' in Floresans Spektrumu.....	53
Şekil 3.5	Zamana bağlı Ftr Spektroskopi ölçüm sonuçları.....	54
Şekil 3.6	Zamana bağlı Ftr Spektroskopi ölçüm sonuçları.....	55



ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Organik ve Polimerik Moleküllerdeki Uyarılmış Hal Reaksiyon Tipleri.....	13
Çizelge 2.2 Fotofiziksel İşlemler ve Hızları.....	14
Çizelge 2.3 Tiyozanton Örnekleri.....	30
Çizelge 3.1 DMF İçerisinde Akrilamid' in Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu.....	46
Çizelge 3.2 Akrilamid'in NMDEA ilavesinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu.....	47
Çizelge 3.3 Stiren' nin DMF İçerisindeki Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu.....	47



ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne bu çalışma için gerekli teçhizat ve imkanı sağladığından dolayı teşekkür ederim.

Bilimsel ve manevi desteğini her zaman yanımda bulduğum, çalışmalarımda gösterdiğim emeği her zaman onurlandıran değerli hocam Doç.Dr. Nergis Arsu'ya sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan ve manevi desteğini hiç esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Meral Aydın'a teşekkür ederim.

¹H-NMR ölçümlerinin yapılmasını sağlayan Prof.Dr.Yusuf Yağcı'ya, çok teşekkür ederim.

Yapmış olduğum sentezler esnasında bilgileriyle çalışmalarına destek olan Doç.Dr. Nüket Öcal'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Araştırma Görevlileri Demet Balta, Feyza Karasu ve Sevnur Keskin'e teşekkür ederim.

Kimya bölümündeki tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma ayrıca desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

ÖZET

1-Merkapto-4-metoksitiyozanton (TX-MSH), serbest radikal polimerizasyonunda hidrojen abstraksiyonu gerçekleştiren bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Akrilamid, stiren ve heksandioldiakrilat' ın fotobaşlatılmış polimerizasyonu TX-MSH ile birlikte hava atmosferinde incelenmiştir. TX-MSH' nun singlet life time' ı PTI Floresans spektrofotometresi kullanılarak $\tau = 3,175$ ns olarak bulunmuştur. TX-MSH' in çok fonksiyonlu akrilatlar (epoksi akrilat, trimetilolpropantriakrilat) varlığında ki başlatma etkinliği zamana bağlı infrared spektroskopisiyle incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: 1-Merkapto-4-metoksitiyozanton, fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu, hidrojen abstraksiyonu, oksijen inhibasyonu

ABSTRACT

1-Mercapto-4-methoxy-thioxanthone (TX-MSH), a complete hydrogen abstraction type photoinitiator for free radical polymerization was synthesized and characterized. Photoinduced polymerization of acrylamid, styrene and hexanedioldiacrylate were examined in the presence of TX-MSH in air atmosphere. Singlet life time of TX-MSH was determined by PTI Floresence spectrophotometer $\tau = 3,175$ ns. The efficiency of TX-MSH' in the presence of multifunctional acrylate (epoxyacrylate, trimetholpropanetriacrylate) were followed by using of Real Time Infrared Spectroscopy.

Keywords: 1-Mercapto-4-methoxy-thioxanthone, photoinitiated free radical polymerization, hydrogen abstraction, oxygen inhibition.



1.GİRİŞ

Fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonları, radyasyonla sertleştirme endüstrisinde, ahşap kaplama, yapıştırıcı, optik fiber, baskı plakaları, ve üç boyutlu modelleme alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

UV ile sertleştirme endüstrisinin %80'i serbest radikal polimerizasyon yöntemini kullanmaktadır. Hemen hemen tüm UV ile sertleşme işlemleri hava ortamında yürütüldüğünden, atmosferdeki oksijenin geciktirici etkisi, başlatıcı radikalleri ve büyüyen polimer radikallerini yok ederek kendini gösterir. Bu nedenle formülasyonlara amin ilave edilerek II.Tip fotobaşlatıcılar kullanılır, veya oksijenden daha az etkilenen I.Tip fotobaşlatıcılar tercih edilir.

Tiyol bileşiklerinin ilavesi de oksijenin geciktirici etkisini oluşturan peroksi radikallerinin tiyolden hidrojen abstrakte ederek tiyol radikalleri oluşturması ile gidermektedir.

Formülasyonlar, fotobaşlatıcı, sinerjist, oligomer ve reaktif seyreltici oluşur. Burada fotobaşlatıcının anahtar bir role sahip olduğu uzun süredir bilinmektedir. Fotobaşlatıcı sentezi ve geliştirilmesi genellikle güç ve iddialı bir iştir. Bu nedenle radyasyonla kürleştirme proseslerinde ürün ve market gelişimi açısından çok büyük öneme sahiptir.

Dünyada farklı endüstrilerde yaklaşık olarak tüketilen fotobaşlatıcı miktarı 25000 ton/ yıl civarındadır, ve her yılki artış miktarı %15 olarak düşünülmektedir. Bölünebilen bir fotobaşlatıcının sahip olması istenilen özellikleri arasında, ışık kaynağı ile uyum içinde olma, atmosferik oksijenin söndürme etkisinden kaçınmak için uyarılmış halinin ömrünün kısa olması, hızlı fotolize uğraması ve beyazlaşması, serbest radikallerinin monomere karşı etkinliği, formülasyonlarda iyi çözünür olması, ve renksiz, kokusuz ürünler oluşturması gelir. Bu çalışmada yeni bir fotobaşlatıcı olan merkapt-4-metoksitiyozanton sentezlenmiş ve fotobaşlatma etkinliği incelenmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Fotokimya'ya Giriş

Fotokimya, ışığın madde ile etkileşimini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal reaksiyonları inceler. Bununla beraber, kimyasal reaksiyonların genellikle fotofiziksel işlemlerle bir yarış halinde olduğu bilinmektedir. Işık, diğer elektromanyetik radyasyonlarda olduğu gibi, bir hıza sahiptir, vakumda bu değer $c=2.997 \times 10^8$ m/s dir. Oysa, ortamdaki herhangi bir biçimde bir madde varsa, ışık farklı hızda hareket eder (Guillet, 1985).

$$c' = c / (\epsilon / \eta)^{1/2} \quad (2.1)$$

ϵ = Ortamın dielektrik sabiti

η = Manyetik geçirgenlik

c = Işık hızı

2.2. Işığın Kuantum Mekaniksel Tanımı

Moleküller tarafından ışığın absorpsiyonu ve emisyonunu anlayabilmek için dalga teorisine ilave olarak ışığın, enerjileri kuantize olmuş fotonlardan oluştuğu dikkate alınmalıdır. Kuantum teorisinde herhangi bir elektromanyetik radyasyonun foton olarak adlandırılan partiküllerden oluştuğu göz önüne alınır ve fotonların her birinin enerjisi E ile gösterilir (Guillet, 1985).

$$E = h \nu = h c / \lambda = h c \bar{\nu} \quad (2.2)$$

$\bar{\nu}$ = Dalga sayısı

ν = Frekans

h = Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ Js)

Optik radyasyon üç kısma ayrılır; Ultraviyole (UV), Görünür (VİS), ve İnfrared (IR) radyasyonu. (Rabek, 1996)

Dalgaboyu (λ nm)	Enerji (ΔE kcal/mol)
100	28,6
280	102,1
315	90,8
400	71,5
GÖRÜNÜR BÖLGE	
800	35,75
İNFRARED	
10,000	2,86

Şekil 2.1 Bir fotonun dalgaboyu ile bir mol fotonun enerjisi arasındaki ilişki

Bir molekülün birinci uyarılmış hali (E_1) ve temel hali (E_0) arasındaki enerji farkı ise aşağıdaki eşitlik ile açıklanabilir; (Rabek, 1996)

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h.c / \lambda = 28600 / \lambda \quad (2.3)$$

Işığın rengi radyasyonun dalgaboyu ile hesaplanır. Dalgaboyu, uzayda dalgalar halinde yayılan elektromanyetik radyasyonun ardarda gelen tepe noktaları arasındaki doğrusal

uzaklıktır. Frekans ise belirli bir noktadan birim zamanda geçen dalga sayısıdır. Dalganın frekansı ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır. (Wayne, 1970)

2.3. Fotokimya Kanunları

İki temel fotokimya kanunu bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, Grotthus ve Draper tarafından açıklanmıştır. Bir molekül tarafından absorblanan ışık o moleküldeki fotokimyasal değişimi oluşturmak için etkin olabilir. İkinci kanun ise, 'bir molekül tarafından absorbe edilen ışık bir kuantum işlemidir ve başlangıç işlemleri için verilen ($\Phi_i = 1$) inci temel işlemin kuantum verimidir. Bu temel işlemler disosyasyon , izomerizasyon, floresans, fosforesans, ışımasız geçişler ve molekülün uyarılmış halinin deaktivasyonuna yol açacak diğer tüm reaksiyonlardır.'

2.3.1. Absorbsiyon

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu Beer ve Lambert'in kanunları ile birleştirilmiş 'Lambert – Beer Kanunu' ile açıklanır (Guillet, 1985);

$$I_t / I_o = 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l} = e^{-2,303 \epsilon \cdot c \cdot l} \quad (2.4)$$

$$A = \log_{10} (I_o / I_t) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.5)$$

A = Absorbans veya Optik Yoğunluk (OD)

I_t = Örnek çözeltilerden yansıyan radyasyon yoğunluğu

I_o = Örneğe gelen radyasyon yoğunluğu

ϵ = Molar absorbtivite katsayısı ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

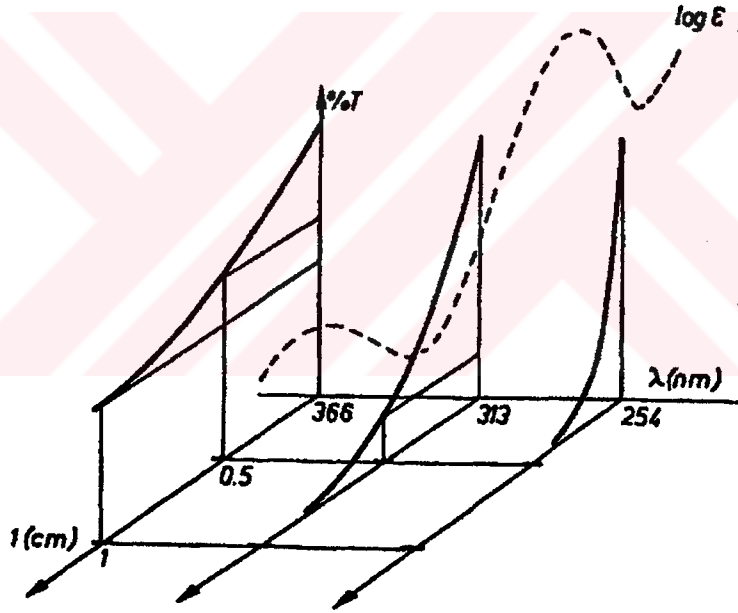
l = Örneğin kalınlığı

c = Molar konsantrasyon ($mol \cdot l^{-1}$)

Çözelti veya film halindeki absorblayıcı bir örnek tarafından absorblanan ışık yoğunluğu (I_a), aşağıdaki eşitlikle tanımlanır;

$$I_a = I_0 - I_t = I_0 (1 - 10^{-A}) = I_0 (1 - 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}) \quad (2.6)$$

Radyasyonun absorpsiyonu dalgaboyunun fonksiyonudur. Şekil 2.4' de bir molekülün absorpsiyonu $\log \epsilon = f(\lambda)$ olarak gösterilmektedir. Şekilde optik örnek kalınlığının bir fonksiyonu olarak, çeşitli dalgalarda yuzde geçirgenlik (%T) gösterilmiştir. (Rabek, 1996)



Şekil 2.2 Bir molekülün absorpsiyon spektrumu

Molar absorbtivite katsayısı, belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorblayacağı ışık kuantumunun olasılığının bir ölçüsüdür. Bir homojen karışımda birden fazla absorblayıcı parçacık bulunursa Beer-Lambert kanunu ; eşitlik (2.7) ile ifade edilir.

$$I/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_n c_n] l} \quad (2.7)$$

Deneyssel olarak gözlenen absorpsiyon A ile gösterilir.

$$A = \log_{10} (I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.8)$$

olarak verilir.

Lambert – Beer eşitliği sadece, absorblayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonda olması ve düşük radyasyon yoğunluğu durumlarında geçerlidir, çünkü yüksek radyasyon yoğunluğunda iki fotonun absorpsiyonu gerçekleşebilir. (Rabek, 1996)

2.3.2. Kuantum Verimi ve Etkinliği

Bir fotokimyasal reaksiyonda reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasında kantitatif ilişki, ve birim zamanda absorblanan foton sayısı 'kuantum verimi' olarak tanımlanır (Φ).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorblanan molekül sayısı}} \quad (2.9)$$

Kuantum verim değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından çok önemlidir. Eğer,

$\Phi = 1$ ise, absorblanan her bir kuvant (foton) bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

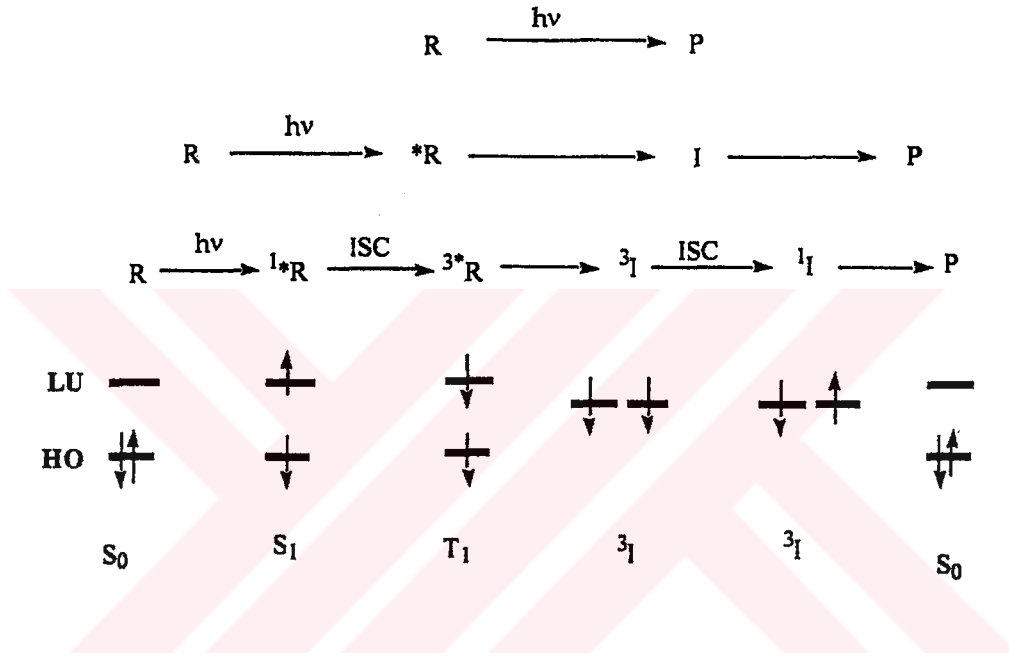
$\Phi < 1$ ise, diğer reaksiyonlar da ana reaksiyonla yarış halindedir.

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

2.3.3. Uyarılmış Moleküldeki Enerji Yayımı

Bir molekül foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçer ve bu halde kısa bir ömre sahip olur. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır. Fotofiziksel işlemler; termal enerjiye dönüşüm, haller arasında dönüşüm, enerji transferi, ve ışımalı dağılımdır. Fotokimyasal işlemler ise;

Herhangi bir organik molekül ailesi için (keton, alkan, enon, aromatik bileşikler v.b.) R, *R, I ve P'nin moleküler orbital ve spin konfigürasyonları şekil 2.4'de gösterilmektedir. (Turro, 1991)



Şekil 2.4 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin konfigürasyonuna göre gösterimi

(ISC) Sistemlerarası geçiş

R, *R ve P'nin fotofiziksel ve fotokimyasal işlemlerinin analizi için öncelikle, en yüksek enerjili dolu orbital (HO) ve en düşük enerjili boş orbital (LU)' in 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 konfigürasyonu, elektronların en düşük enerjili orbitallere Hund kuralıyla yerleşimiyle ortaya çıkar. Bu durum, atomun veya molekülün temel enerji düzeyini veya temel halini oluşturur. İçindeki elektronları çiftleşmiş halde bulunan molekülün elektronik haline 'temel singlet hal' (S₀) denir

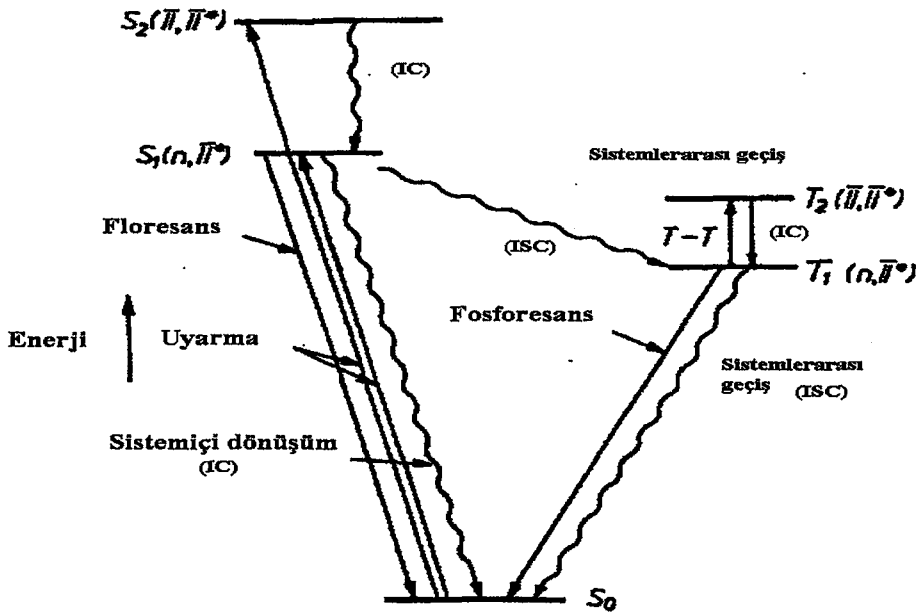
Temel hali singlet olan molekül uyarıldığında 'uyarılmış singlet hal' (S₁) şekline geçer. Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekülün yapısı gereği uyarılmış elektron

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 olur. (Cowan, Drisko, 1976) Uyarılmış ara ürün (I) singlet ve triplet hallerinde olabilir. Eğer I , radikal çifti ise ara ürünler 1RP (1I) ve 3RP (3I) ile gösterilir. (Turro, 1991)

2.4. Uyarılmış Haller

2.4.1. Hal Enerji Diagramları

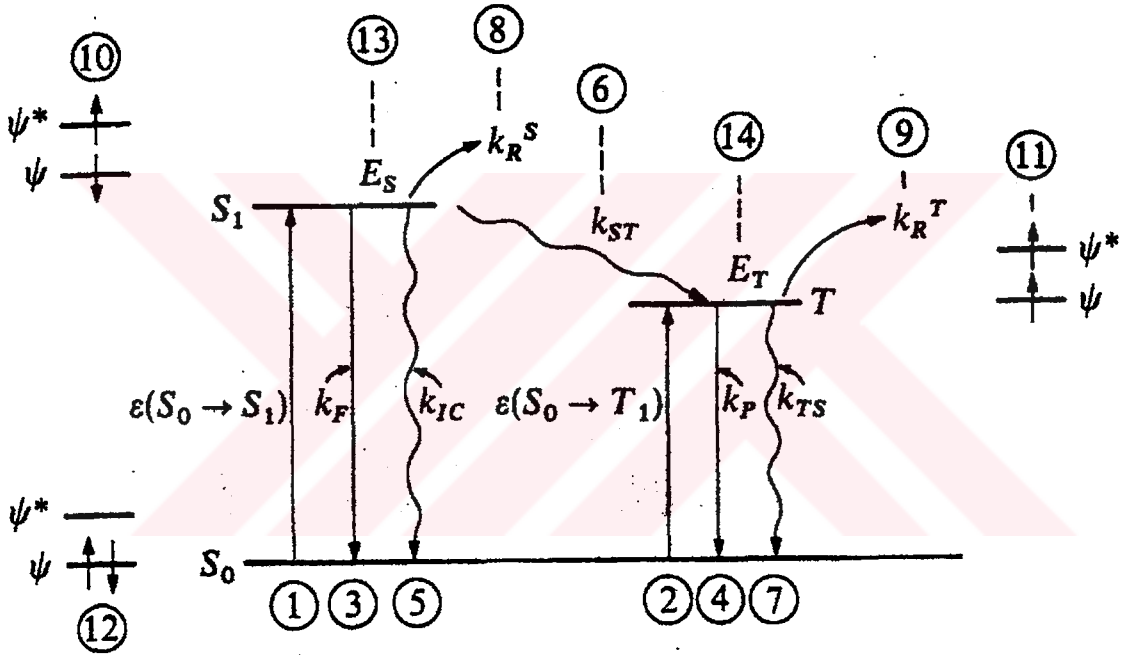
Enerji seviyeleri ve uyarılmış haldeki bir molekülde oluşabilecek fotofiziksel işlemler Jablonski Diagramı (Şekil 2.5) ve Hal Enerji Diyagramı'nda (Şekil 2.6) gösterilebilir.



Şekil 2.5. Jablonski Diagramı

Bu diyagramda dikey yön artmakta olan enerjiyi göstermektedir. S_0 , S_1 , S_2 ile sembolize edilmiş elektronik haller temel singlet, uyarılmış birinci ve ikinci singlet hali, T_1 ve T_2 ise triplet halleri göstermektedir. (Cowan, Drisko, 1976)

Jablonski diyagramında gösterilen ışıklı işlemler; ışık absorpsiyonu, floresans, ve fosforesans, ışımsız işlemler ise; sistemiçi dönüşüm (IC) ve sistemlerarası geçişlerdir (ISC). (Cowan, Drisko, 1976)



Şekil 2.6 Hal enerji diagramı; (1) Singlet-singlet absorpsiyonu (2) Singlet-triplet absorpsiyonu (3) Floresans (4) Fosforesans (5) İç dönüşüm (6), (7) Sistemlerarası geçiş (8) Singlet hal reaksiyon hız sabiti (9) Triplet hal reaksiyon hız sabiti (10) Singlet hal orbital konfigürasyonu (11) Triplet hal orbital konfigürasyonu (12) Temel hal orbital konfigürasyonu (13) Singlet hal enerjisi (14) Triplet hal enerjisi

2.5. Floresans

Elektronik olarak uyarılmış halde bulunan bir atom fazla enerjisini, radyasyon yayımı veya çarpışma ile deaktif olarak kaybedebilir. Çok atomlu bir organik molekülün floresans ışınması yayınlayabilmesi için molekülde herhangi bir kimyasal bozunmanın oluşmayacağı uzun bir dalgaboyunda absorpsiyon gerçekleşmelidir. $n \longrightarrow \pi^*$ geçişine sebep olan karbonil gruplarının floresans yayımı, $\pi \longrightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan aromatik

hidrokarbonlardan daha düşüktür. Aromatik halkalardaki π elektronlarının yoğunluğu da yüksek floresans verimleri için önemli bir faktördür. (Wayne, 1970)

2.6.Franck- Condon Olayı

Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili düzeye uyarılmasında absorblanan veya uyarılmış molekülün temel hale dönüşünde yayılan ışımaya enerjileri 200 – 600 kJ/mol' dür. Bundan dolayı moleküllerin elektronik spektrumları atomlarındaki gibi elektromanyetik spektrumun ultraviyole veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronik düzeyler arası geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir.

Fotokimyasal reaksiyonlar elektronik olarak uyarılmış haller aracılığıyla oluşur, ve her uyarılmış hal kesin bir ömre, yapıya ve enerjiye sahiptir. Uyarılmış bir sistemdeki bir molekülün toplam enerjisi;

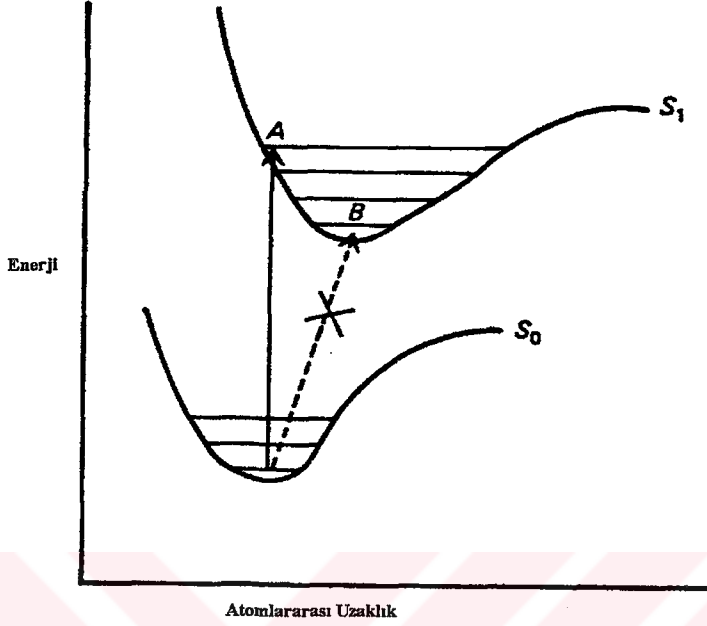
$$E = E_E + E_T + E_D \quad (2.9)$$

E_E : Elektronik enerji

E_T : Titreşim enerjisi

E_D : Dönme enerjisi

Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorblanması sonucu molekülün elektronik enerjisiyle beraber dönme ve titreşim enerjileri de değişebilir. Bu nedenle moleküllerin absorpsiyon spektrumları atomik absorpsiyon bantları gibi keskin değildir, ve spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme hareketi 10^{-10} saniyede, titreşim hareketi 10^{-2} saniyede gerçekleşirken, elektronun bir orbitalden diğerine geçişi 10^{-15} saniye gibi çok kısa bir sürede gerçekleşir. Bu süre molekülün geometrisinin değişmesi için çok kısadır, ayrıca oluşan uyarılmış düzey temel halle aynı geometrik yapıya sahip olmalıdır. Elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ışık absorpsiyonu ile geçişi esnasında atomlar arası uzaklık değişmez. Bu ilkeye “**Franck – Condon Olayı**” denir. (Cowen, Drisko, 1976)



Şekil 2.7 İki atomlu potansiyel enerji eğrileri ve Franck – Condon Geçişi

Şekilde gösterilen ‘Morse Eğrileri’, iki atomlu bir sistemin relatif enerjisini, atom çekirdekleri arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak göstermektedir. Eğrinin tüm noktaları boyunca molekülün çekirdeği hareketsizdir, yani enerji potansiyeldir. Potansiyel eğrilerdeki yatay çizgiler düzeylerin vibrasyonel seviyelerini göstermektedir. Bu çizgiler boyunca çekirdeğin enerjisi potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamıdır. 25° C sıcaklıkta birçok molekülün en düşük vibrasyonel seviyede olduğu bilinir ve uyarılma bu seviyeden başlar. Uyarılma sonrasında geometri değişmeyeceğinden molekül kendisine ışık absorpsiyonundan sonra da aynı çekirdekler arası mesafeyi bulmak zorundadır. (Franck – Condon Prensi) Şekilde görüldüğü üzere S_0 ve S_1 düzeyleri arasındaki bu geçiş “Franck – Condon Geçişi” olarak isimlendirilir. (Cowen, Drisko, 1976)

2.7. Sistem içi ve Sistemler arası Geçişler

Bir molekülün uyarılma işlemi oluştuktan sonra molekülün temel hale dönmesi için birçok yol bulunmaktadır. Şekil 2.7’ de görüldüğü üzere, uyarılma bölgesine A noktasından dikey

olarak geçiş yapan molekül, temel seviyeye dönerken minimum enerjisi üzerinde üç titreşimsel seviye bulunur. Moleküldeki aşırı titreşimsel enerji çözücü molekülleriyle bimoleküler çarpışmalar vasıtasıyla harcanır. Bu işlem “ Titreşimsel Relaksasyon” olarak adlandırılır, ve elektronik seviyeler arası geçişlerden daha hızlı bir işlemdir. (Cowan-Drisko, 1976)

Sistemiçi geçişler, singletten singlete veya tripletten triplet hale ışımsız geçişlerdir;



Sistemlerarası geçişler ise farklı seviyelerdeki geçişlerdir;



2.8. Kromofor Grupların Uyarılması

Belirli dalgaboylarındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplar “kromofor grup” olarak adlandırılır. Kromofor gruplar π ve n elektronlarına sahiptir. Radyasyonun absorplanması, kromofor grubun π ve n elektronlarının temel singlet halden (S_0) uyarılmış singlet (S_1) ve triplet (T_3) seviyelerine geçişi ile sonuçlanır, ve bu uyarılmış seviyelerden farklı tipte reaksiyonlar oluşabilir. (Tablo 2.1) (Rabek, 1996)

Çizelge 2.1 Organik ve polimerik moleküllerdeki uyarılmış hal reaksiyon tipleri

$\pi \longrightarrow \pi^*$ Singlet Haller

- Proton transfer reaksiyonları
- Çifte bağ etrafında bükülme
- Siklokatalıma ve sikloeliminasyon
- Sigmatropik düzenleme

- Nükleofilik ve elektrofilik katılma
- Siklik düzenlenme

$\pi \longrightarrow \pi^*$ Triplet Haller

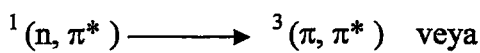
- Hidrojen atomu abstraksiyonu
- Doymamış bağlara katılma
- Radikalik düzenlenme

$n \longrightarrow \pi^*$ Halleri

- Atom abstraksiyonu
- Radikal katılma
- Elektron abstraksiyonu ve elektron transferi
- α ve β bölünmesi

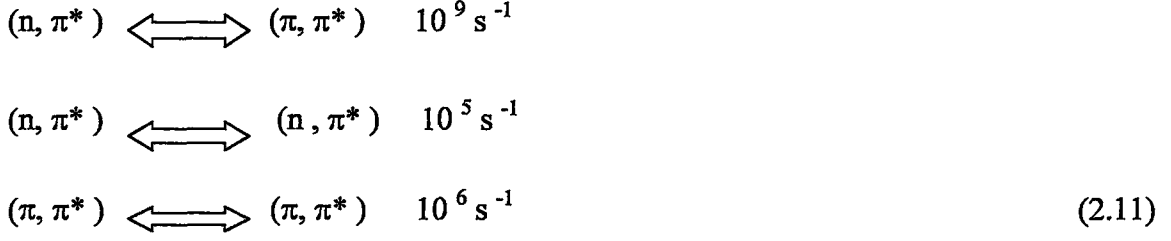
Alifatik ve aromatik ketonların $^3(n, \pi^*)$ hali, bir alkoksil veya ariloksil radikaline benzer, ve eğer uyarılmış molekül disosye olmazsa elektronca yetersiz oksijen atomunda tipik serbest radikal reaksiyonu verebilir. (Örneğin; moleküliçi veya moleküllerarası hidrojen abstraksiyonu.) (Rabek, 1996)

Sistemlerarası geçişin olasılığı ;



iki (π, π^*) veya iki (n, π^*) halleri arasındaki geçişten 10^3 kez daha büyüktür.

Sistemler arası geçişin hız sabitleri eşitlik 2.11'de gösterilmektedir; (Rabek, 1996)



2.9. Fotofiziksel İşlemlerin Kinetiği

Fotofiziksel işlemler, bir molekül tarafından fotonların absorpsiyonu sonucu gerçekleşir, ve tablo 2.2 ile özetlenebilir; (Rabek, 1996)

Tablo 2.2. Fotofiziksel işlemler ve hızları

Basamak		Hız
Uyarılma	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	I_a
Sistemiçi Dönüşüm	$S_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$	$k_{IC}[S_1]$
Sistemlerarası Geçiş	$S_1 \xrightarrow{\dots} T_1 + \text{ısı}$	$k_{ISC}[S_1]$
Sistemlerarası Geçiş	$T_1 \xrightarrow{\dots} S_0 + \text{ısı}$	$k_T[T_1]$
Floresans	$S_1 \xrightarrow{\dots} S_0 + h\nu_F$	$k_F[S_1]$
Fosforesans	$T_1 \xrightarrow{\dots} S_0 + h\nu_P$	$k_P[T_1]$

Burada, I_a radyasyon absorpsiyonunun hızı, k_{IC} , k_{ISC} , k_T , k_F ve k_P verilen proseslere ait hız sabitleri, ve $[S_1]$ ve $[T_1]$ uyarılmış singlet ve triplet hallerin konsantrasyonudur.

2.10. Uyarılmış Hallerin Söndürme İşlemleri

Uyarılmış singlet (S_1), ve/veya triplet (T_1) halleri, uyarılmış moleküller ile sistemi oluşturan bileşenlerin etkileşimi sonucunda deaktive olabilirler, ve bu işlem bimoleküler olarak kabul edilebilir. Söndürme işlemleri tiplerine göre beş sınıfa ayrılırlar;

- (1) arpışmayla söndürme (difüzyon kontrollü veya difüzyon kontrolsüz)
- (2) Konsantrasyonla söndürme
- (3) Oksijenle söndürme
- (4) Enerji transferi
- (5) Işımalı g (kendi kendine söndürme)

Söndürme işlemleri ayrıca; viskoziteye bağlı (dinamik tip), ve viskoziteden bağımsız (statik tip) olarak da sınıflandırılabilir. (Rabek, 1996)

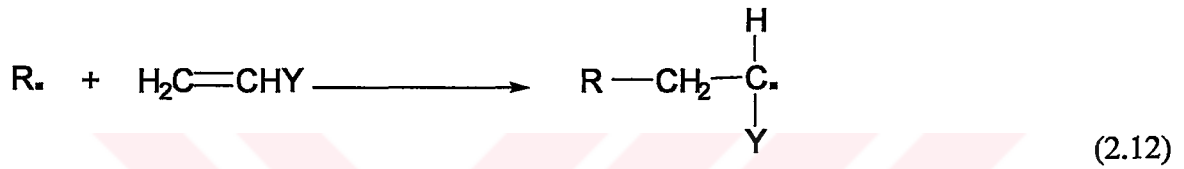
2.11.Serbest Radikal Polimerizasyonu

Fotopolimerleşen formülasyonlarda reaksiyonu başlatan parçacıkların oluşumunu sağlayan ilk adım bir fotokimyasal reaksiyondur. Fotopolimerizasyon reaksiyonunun toplam aktifleşme enerjisi kimyasal yöntemle başlatılmış polimerizasyonun aktifleşme enerjisinden çok daha azdır. Bundan dolayı polimerizasyon daha düşük sıcaklıklarda bile gerçekleşebilir. Bu yöntem radyasyon polimerizasyonuna benzer ve stereogler polimerlerin eldesin de kullanılmaktadır (Teiji Tsuruta).

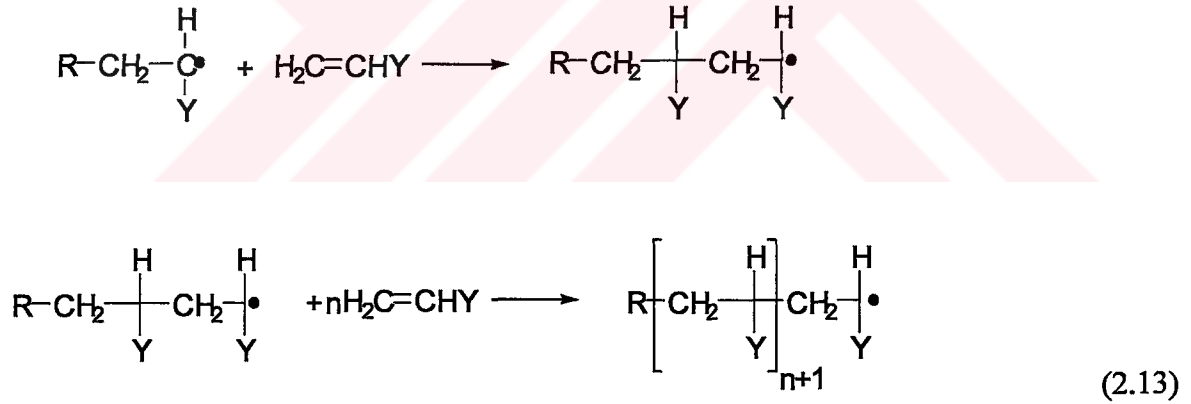
Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları zincir (katılma) reaksiyonu şeklinde oluşurlar. Burada temel adım bir radikalın (aktif varlık), akrilatın ifte bağına katılmasıdır. Formlasyonlardaki polimerleşen bileşenler fotoaktif olmadığı için, ışığı absorblayarak uyarılmış halden reaksiyonu başlatacak bir bileşene ihtiyaç duyulur. Bu komponent ışık veya ısı etkisiyle parçalanarak radikalleri üretir. Zincir reaksiyonunda radikalın ifte bağa katılması, bir başka ifte bağa katılacak yeni radikallerin oluşmasını sağlar. Daha sonra aktifleşmiş moleküle arka arkaya monomer molekülleri katılır ve zincir büyür. Monomer moleküllerinin aktifleşmiş moleküle hızla katılması aşamasına 'büyüme aşaması' denir. Aktif zincirlerin aktifliği bitince veya ortamda monomer kalmayınca polimerizasyon durur ve sona erer ki buna 'sonlanma aşaması' denir.

Başlama :Uyarılmış moleküller radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonların, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (Oğian, 1981).

Serbest radikal parçacıkların simetrik olmayan sübstitüye alkene katılımı en kararlı radikalın oluşumuna katkıda bulunur. Radikallerin kararlılığı; primer > sekonder > tersiyer şeklindedir, başlama işleminin ikinci kısmı radikal parçacığın monomerin çifte bağına katılarak, monomer üzerinde yeni bir radikal merkezi oluşturur.

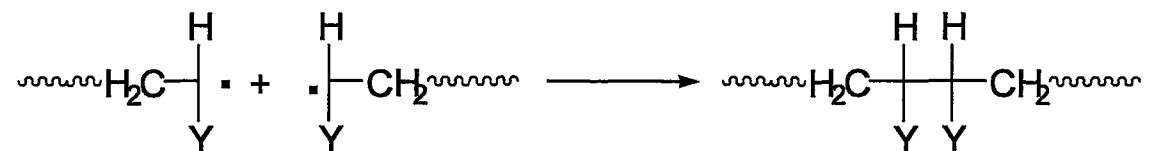


Büyüme:Bu aşamada monomer birimleri aktif radikallere bağlanırlar.

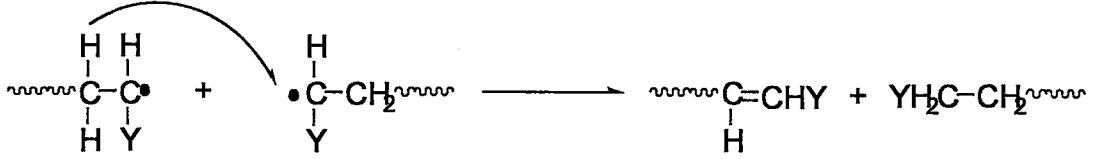


Sonlanma :Büyüyen bir polimer zincirinin sonlanması, iki polimer radikalinin bimoleküler bir reaksiyonunu kapsar. Sonlanma adımı, iki mekanizma yolu ile ilerler.

Birleşme ile Sonlanma : Bir polimer zincirini oluşturmak için iki radikal çifti içindeki katılmalarıdır.



Orantısız Sonlanma : Doymamış sonlu bir grubun doymuş sonlu bir grup ile birlikte, iki polimer zincirinin içindeki hidrojen transferi sonucu oluşur (Oğian, 1981).

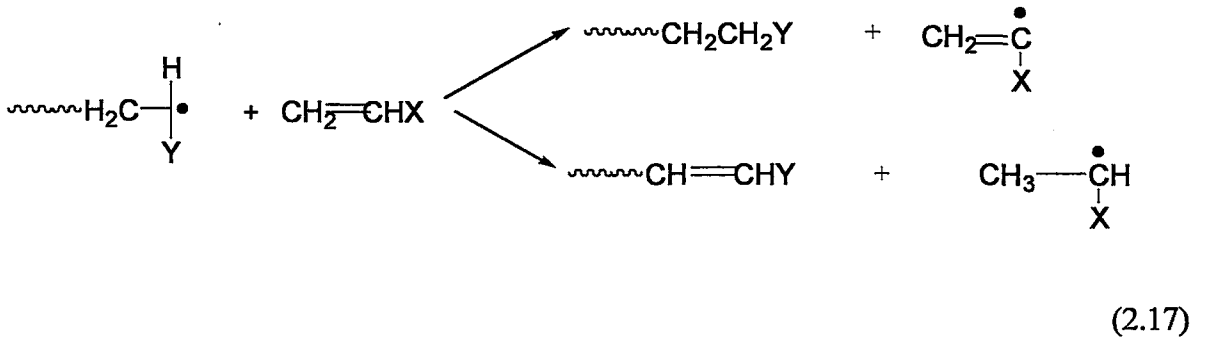


(2.15)

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



(2.16)



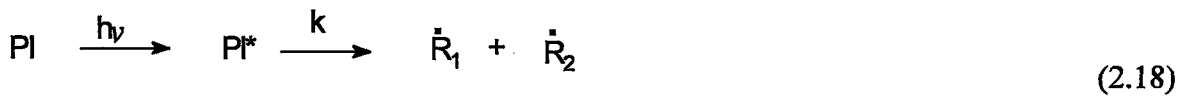
2.12. Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre, serbest radikal, kationik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler aracılığıyla oluşan polimerizasyon reaksiyonlarını da başlatmak için kullanılabilirler. Kationik başlatıcılardan olan iyodonyum tuzları, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri, serbest radikal mekanizmasıyla da polimerizasyonu başlatabilirler. (Davidson, 1999)

Serbest radikal başlatıcıları başlatıcı radikalın oluştuğu prosese göre I. tip ve II. tip sistemler olarak sınıflandırılır.

I. Tip Fotobaşlatıcılar:

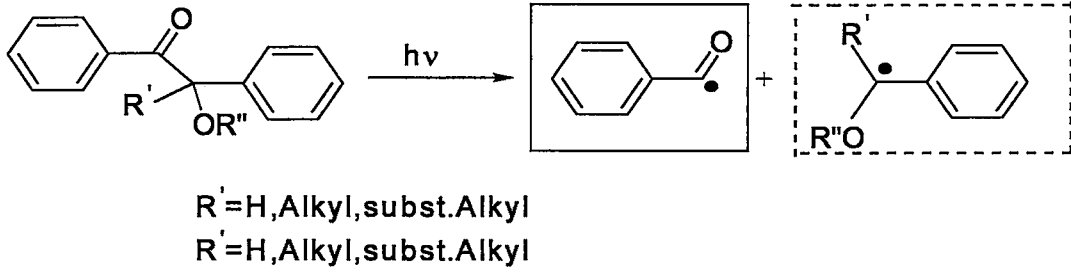
Aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrarlar Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Yağcı, 1998).



$$\frac{d[\dot{\text{R}}_1]}{dt} = \frac{d[\dot{\text{R}}_2]}{dt} = k [\text{PI}^*] \quad (2.19)$$

Bu başlatıcıların çoğunluğu uygun sübstitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda

ketonun, karbon-karbon bağının α - bölünmesidir ki bu birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.

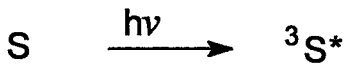


(2.20)

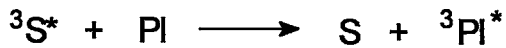
α -bölünme reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığından genellikle biri reaktiftir. Bölünme reaksiyonu ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur. $k_{dis} > 10^9 \text{ sn}^{-1}$. Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez (Davidson, 1999). Stiren gibi düşük triplet enerjiye sahip ($E_t = 259 \text{ kJmol}^{-1}$) monomerlerin söndürücü etkisi bazen görülür (Yağcı, 1998).

Bölünebilen bir bileşiğin absorpsiyon karakteristiği istenilen özellikte değilse (çok düşük dalgaboyunda absorblama gibi), "sensitizer" kullanılması önerilir. Sensitizer gelen ışığı absorblar ve triplet enerjisi fotobaşlatıcıya transfer edilir (Yağcı, 1998).

Bu olay ekzotermiktir yani, sensitizerin triplet enerjisi başlatıcınınkinden büyük olmalıdır.



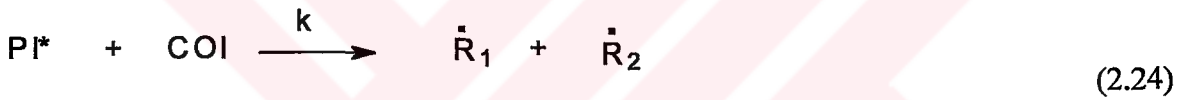
(2.21)



(2.22)

II. Tip Fotobaşlatıcılar

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

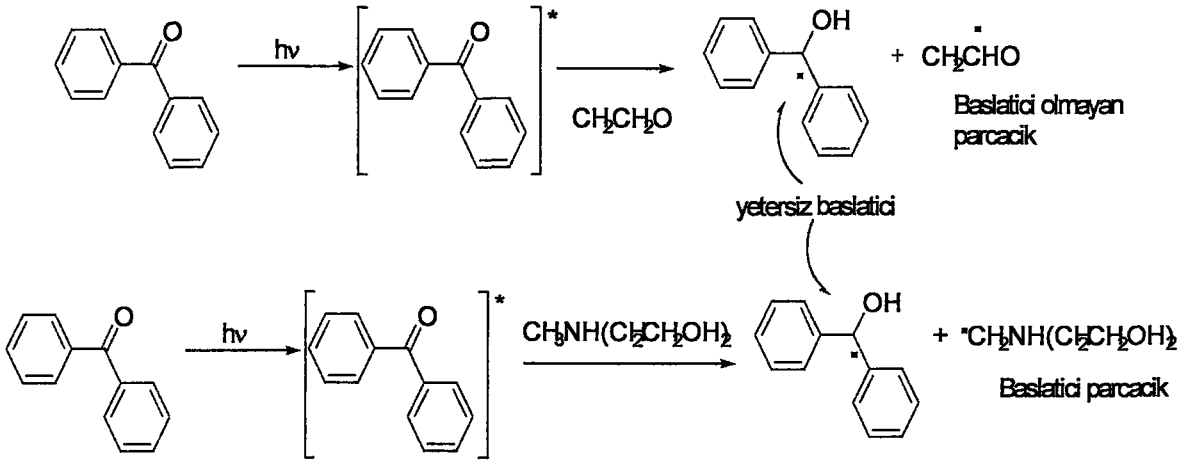


$$\frac{d [\dot{R}_1]}{dt} = \frac{d [\dot{R}_2]}{dt} = k [P I^*] [C O I] \quad (2.25)$$

II. Tip başlatma sistemiyle radikal oluşumu için iki temel reaksiyon bulunmaktadır.

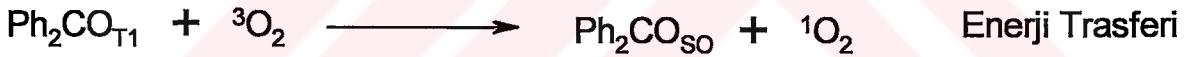
- 1- Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu, veya
- 2- Fotoindüklenmiş elektron transferi.

Hidrojen abstraksiyonu üç temel faktöre bağlıdır; ketonun triplet hal konfigürasyonu, ketonun triplet hal enerjisi, ve karbon-hidrojen bağının kuvveti. Triplet enerjinin, kırılacak karbon-hidrojen bağ disosiyasyon enerjisini yenebilmesi için yeterince yüksek olması gerekir. Şekil (2.26) hidrojen vericiler (alkoller, aminler) ile uyarılmış ketonların (benzofenon) hidrojen abstraksiyon reaksiyonu gösterilmektedir.(Davidson,1999)



(2.26)

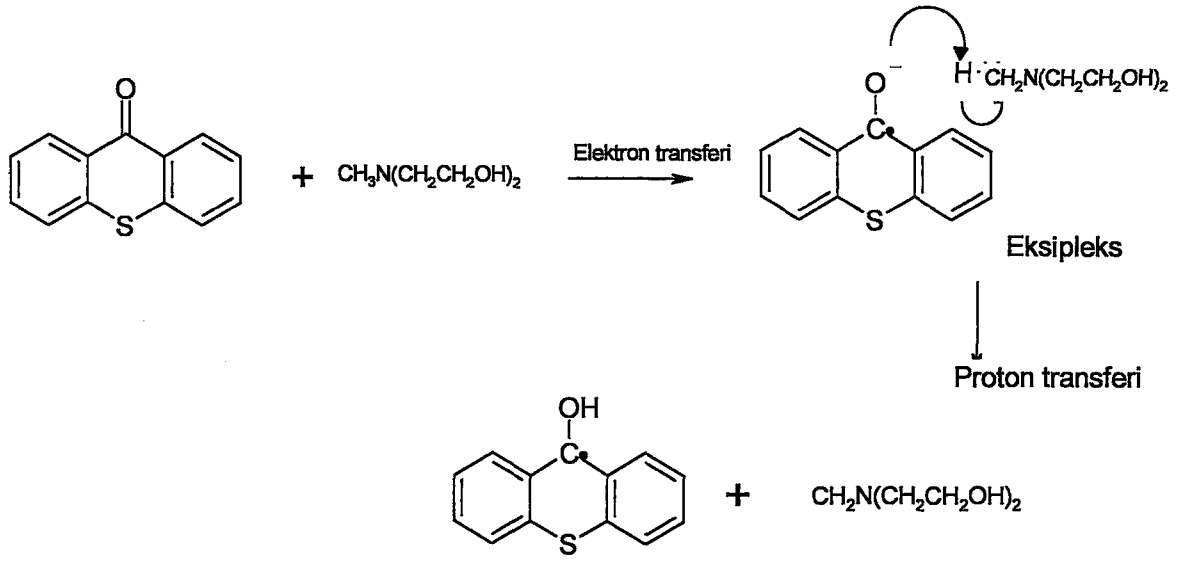
Yukarıda görüldüğü üzere radikal başlatıcı olarak kullanılan benzofenon uzun triplet ömre (10^{-3} sn^{-1}) sahiptir ve H veya elektron abstraksiyonu ile indirgenir. Ayrıca, oksijene enerji transferiyle deaktive olur.



(2.27)

Gerçekte bütün II.tip başlatıcılarda, sinerjist ile reaksiyon verme ile oksijene enerji transferi arasında bir yarış vardır. Hatta akrilat , metakrilat grupları ve stiren yüksek enerjili triplet halleri benzofenonda olduğu gibi söndürürler. II tip sistemlerde sinerjist önemli bir role sahiptir. Genellikle tersiyer aminler sinerjist olarak kullanılır. Çünkü; hem triplet haller ile çok etkin reaksiyon verirler, hem de oksijenin küreleşmedeki negatif etkisini geciktirirler (Davidson,1999).

Triplet ketonlar alkanlar, eterler ve alkolleri içeren çeşitli maddelerden H atomu ayırırlar. Düşük iyonlaşma potansiyeline sahip atom veya grupları içeren bileşikler, elektron transfer işlemiyle uyarılmış veya singlet hallerle reaksiyon verebilirler. Bu da proton transferi reaksiyonuna dönüşerek radikalik reaksiyon oluşturur (Hageman, 1989).



(2.28)

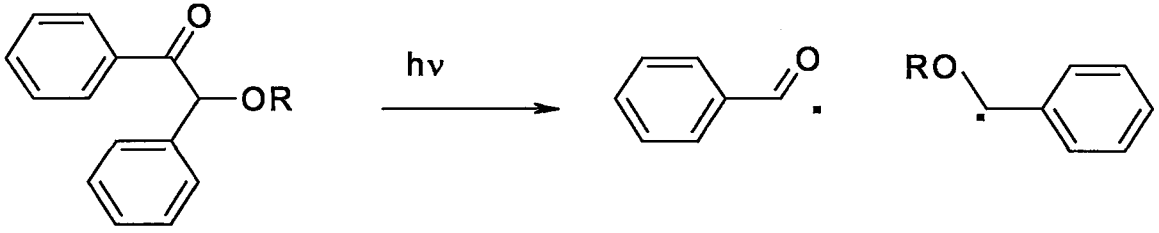
2.12.1 I.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

A. Aromatik karbonil bileşikleri

1. Benzoin ve türevleri;

İlk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindedir ve radyasyonla kürleştirmede 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⁻¹cm⁻¹) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahiptirler. Radikal oluşumunda yüksek kuantum verimine sahiptirler. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür, böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Davidson,1999, Fouassier, 1995).

Ürün analizi, radikal yakalanması, ^1H NMR spektrumu ve kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyonu gibi tekniklerle yapılan incelemeler sonucunda, aydınlatma ile ele geçen ürünlerin benzoil ve α -süstitüe benzoil radikali olduğu saptanmıştır (Dietliker, 1991),



R = H veya alkil

Benzoil radikal

α -süstitüentli benzil radikali

(2.29)

Oluşan benzoil radikali akrilatların, metakrilatların ve stirenin polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. α -süstitüe benzoil radikalının başlatmadaki rolü tartışılrsa da bu radikalın reaktif olmadığı, ve akrilatların küreleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışına sahip olduğu gözlenmiştir (Davidson, 1999).

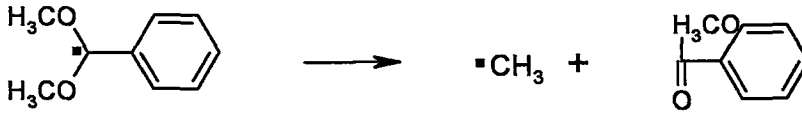
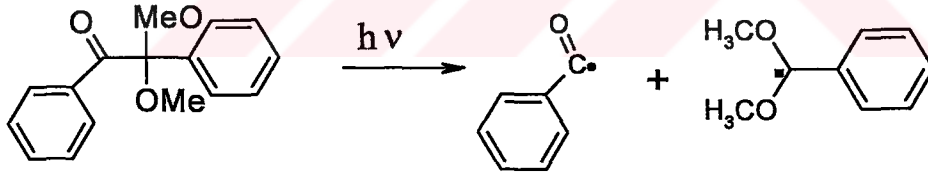
Benzoin türevlerinin α -bölünmesi sonucu benzoil ve eter radikalleri oluşur. Monomerin yokluğunda hidrojen abstraksiyonu meydana gelir ve sonuçta benzaldehit, benzil ve pinakol türevleri oluşur. Benzoil ve benzil eter radikallerin reaktivitesi, radikalın konsantrasyonu düşük monomerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman hemen hemen aynı bulunur. Diğer taraftan, eğer radikal konsantrasyonu yüksek, monomerin konsantrasyonu düşük ise benzoil radikalleri monomere karşı daha reaktiftir (Yağcı, 1998).

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

2. Benzil Ketaller

Vinil polimerizasyonu için geliştirilmiş ve sanayide en çok kullanılan I. Tip başlatıcılardandır. Benzil ketaller, benzilik hidrojenin yokluğundan dolayı benzoin bileşiklerine göre daha yüksek termal kararlılığa sahiptirler. Bunda dolayı uzun süre dayanırlar. Benzil ketallerin en bilinen örneği ticari olarak da bulunabilen 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenondur (DMPA). Hızlı fotokimyasal reaksiyon vermeleri, radikallerinin etkin başlatma yükü üstlenmesi, ve yüksek verimle kolay sentezlenebilir olmaları bu başlatıcının en önemli özellikleridir (Yağcı, 1998).

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



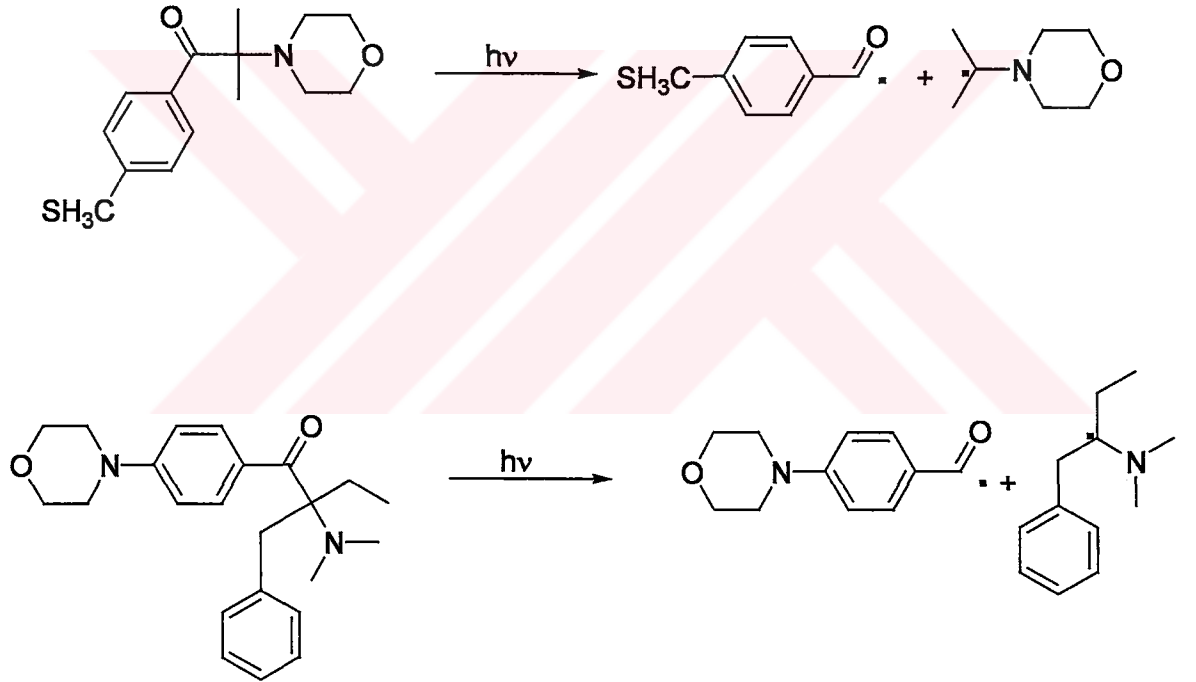
başlatıcı

(2.30)

3. α -Amino asetofenon türevleri:

α -Bölünmesine uğrayarak tersiyer hidroksi alkil radikalleri veren en yeni fotobaşlatıcılardandır. En etkinleri, benzoil kısmına kuvvetli elektron verici sübstitüentlerin yani alkil tiyo veya dialkil amino gruplarının takıldığı türevleridir (Dietliker, 1991; Davidson, 1995; Turro, 1998; Arsu, 1999).

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



(2.31)

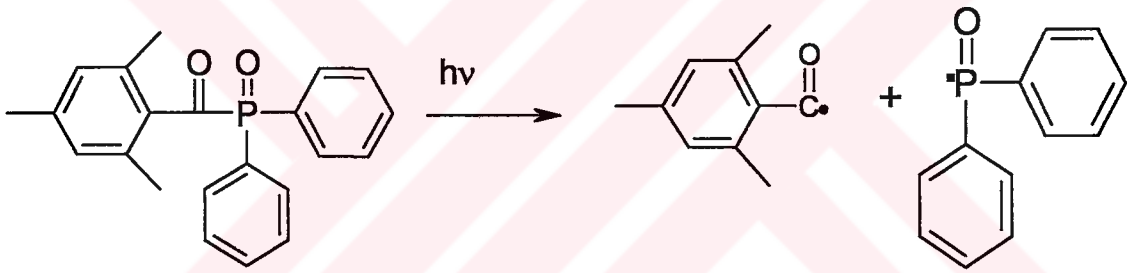
Bu bileşikler tiyozanton veya diğer sensitizerler ile sensitize edilebilirler. Böylece spektrumun yakın-UV ve hatta görünür bölgesine kadar çıkılabilir (Yağcı, 1998).

Son zamanlarda amonyum grubu içeren benzoil eterlerin , trimetilpropantriakrilat ın polimerizasyonunda suda çözünebilen fotobaşlatıcılar olarak etkili olduğu anlaşılmıştır. (Yağcı, 1998)

4. Açıl fosfin oksitler ve açıl fosfonatlar

Değişik yapılarıyla serbest radikalik fotopolimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılırlar. Bunlar sübstitüe benzoil radikalleri ve fosfor merkezli radikalleri verecek şekilde karbon-fosfor (C-F) bağ bölünmesine uğrarlar.

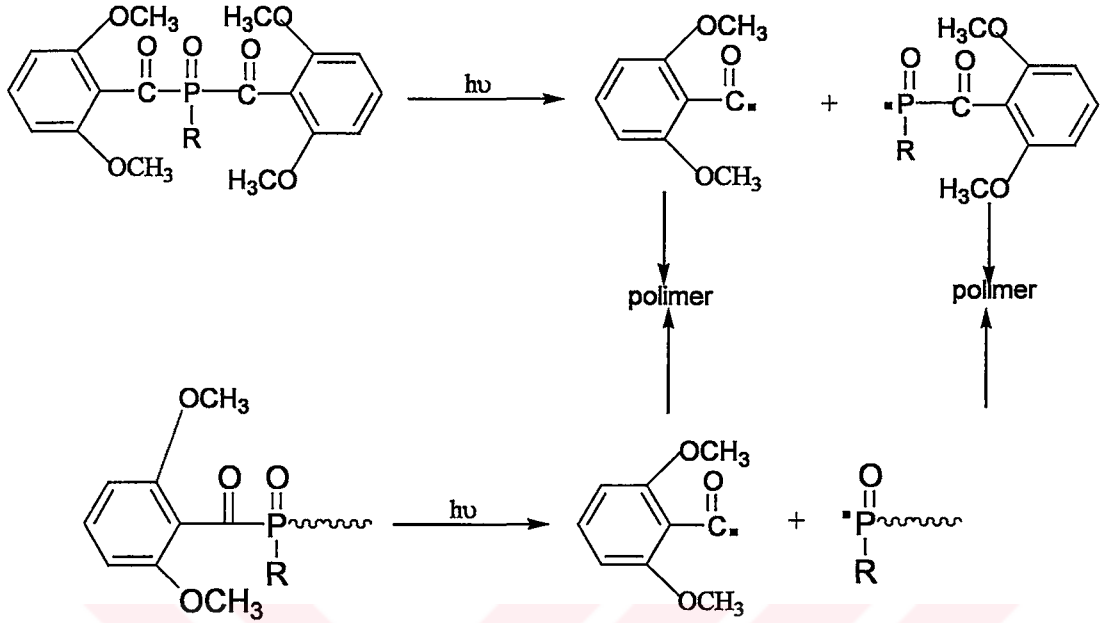
380 nm ve üzerindeki UV/görünür bölgesine yakın absorpsiyon bantlarına sahiptirler ve aydınlatma sonucunda renksizleşirler. Uzun dalgaboyunda absorpsiyon özellikleri ile stiren ve akrilat tipi monomerlerin polimerizasyonunda kullanılabilirler. Her iki radikal de akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonunu başlatırlar. (Dietliker, 1991; Fouassier, 1995; Davidson, 1999)



(2.32)

Açıl fosfin oksitlerin yüksek verimlerle bölünme vermektedir. Ayrıca fosfonil radikalleri vinil monomerlere karşı oldukça reaktiftir.

Bisaçilfosfin oksitin fotodekompozisyonu sonucu oluşan benzoil ve fosfonil radikallerinden, fosfonil radikalinin benzoil radikalinden en az 3 kat daha reaktif olduğu saptanmıştır (Davidson, 1999, Jockush Turro, 1998).



(2.33)

Fosfonil radikalının bu mükemmel reaktivitesi fosfor atomundaki yüksek elektron yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca piramit şeklindeki yapısıyla radikalın monomerle reaksiyon vermesi için uygun sterik ortam sağlanmış olmaktadır (Yağcı, 1998).

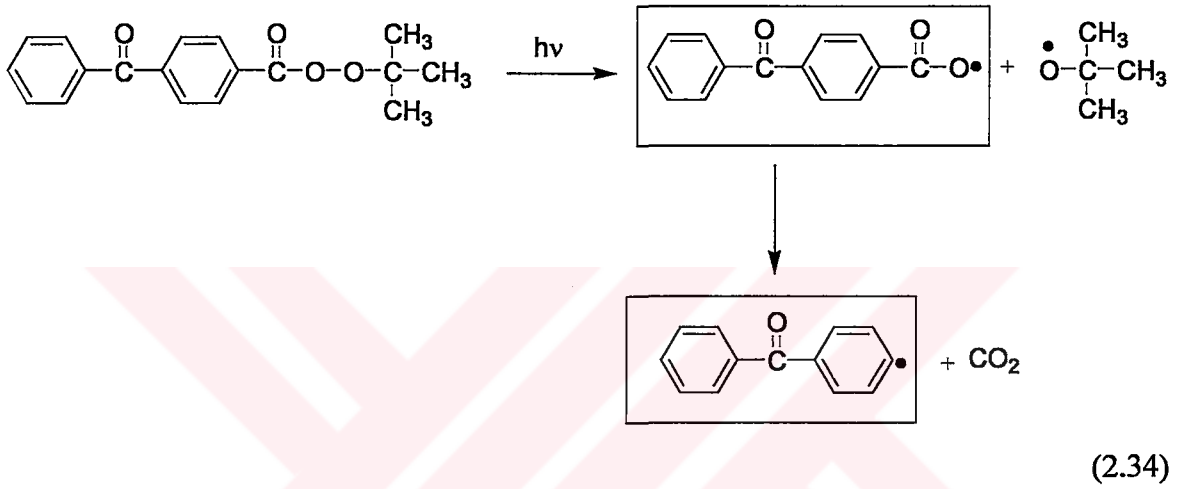
B. Peroksi Bileşikler

Peroksitlerin vinil polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmaktadırlar. Peroksitlerin, paylaşılmamış bir değerli elektron çifti orbitallerinin üst üste bindirilmesiyle oluşan birbirine yakın iki oksijen atomunu içerir. O-O bağının ortalama bağ enerjisi yaklaşık olarak 143 kJmol⁻¹ dir ve bu bağ oldukça zayıftır.

Hidrojen peroksit, akrilonitrilin serbest radikal polimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Ancak, hidrojen peroksit özellikle apolar monomerlerin varlığında zayıf absorpsiyona sahiptir.

Organik peroksitler, benzoil peroksitlere benzer ve bilindiği gibi termal başlatıcılardır. Bunların fotobaşlatıcı gibi serbest radikal polimerizasyonunda kullanımı, 300 nm dalga boyunun üzerindeki düşük absorpsiyonları ve termal kararsızlıkları nedeniyle zorluklar yaşanır. Fotopolimerizasyon için $\lambda > 320$ nm üzerinde kromofor grupların absorpsiyonunda

benzoil peroksit veya perbenzoik asit ester'lerden herhangi biri takılır. Bu sistemlerde, uyarılma enerjisi ışık absorblayan aromatik karbonil bileşiğinden, perester bileşiğine transfer edilir. Organik peroksitler vinil polimerizasyonun başlatılmasında verimlidir. Buna rağmen fotobaşlatıcı olarak kullanılmaları çok yüksek termal kararlılığa sahip olmalarından dolayı az kullanılırlar.



II. Tip Serbest Radikalik Başlatıcılar

A-Aromatik Keton –Sinerjist / Yardımcı Başlatıcı sistemi

Benzofenon gibi aromatik ketonların hidrojen verici grupların (alkol, amin veya tiyoller) varlığında fotolizi radikal oluşumuna neden olur. Bu radikallerden biri karbonil bileşiğinden (ketil- tipi radikal), diğeri ise H verici molekülden oluşur. Ortamda bir vinil monomeri varsa, ikinci radikal bir zincir reaksiyonunu başlatır. Karbonilden oluşan radikal ise genelde reaktif değildir (Yağcı, 1998).

Benzofenonlardan başka tiyozanton, antrakinonlar, ketokumarinler ve bazı 1,2-diketonlar yardımcı başlatıcılar (sinerjist) ile beraber vinil polimerizasyonu başlatmada kullanılırlar. II. tip başlatıcılarda, elektron veya hidrojen transferi ile radikaller oluşmaktadır. Başlatıcının ve sinerjistin tipine bağlı olarak reaksiyon bu iki yoldan birini izler. Bazı sistemlerde ikisi birden kullanılmaktadır (Yağcı, 1998). Alkoller, eterler, tiyoller ve

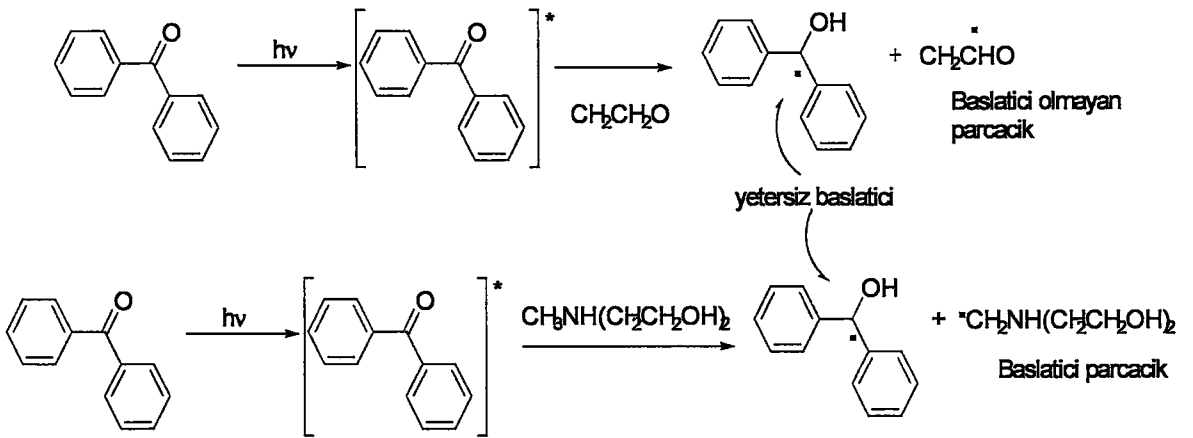
aminler, fotoindirgenme sırasında uyarılmış ketonla reaksiyona girebilirler (Davidson, 1999).

Bimoleküler bir reaksiyon olduğundan dolayı, II.tip başlatıcılar diğer I.tip başlatıcılara göre polimerizasyonu daha yavaş başlatırlar. Bu sistemler, uyarılmış triplet halin 'quench' edilmese karşı daha hassastırlar. Düşük triplet enerjiye sahip monomerlerle (örnek, stiren veya N-vinil karbazol) veya oksijen ile söndürme işlemi sonucunda kürleşme hızlarının azaldığı görülür (Yağcı, 1998).

Uygulamalarda sinerjist (yardımcı başlatıcı) seçimi çok önem taşır. Uygun fiyatlarda olmaları ve yüksek etkiye sahip olmaları nedeniyle genellikle **aminler** kullanılır. Uyarılmış karbonil tripletleri, alkol veya eterlerden ziyade aminlere karşı iki, üç kez daha reaktiftir (Yağcı, 1998).

1.Benzofenonlar

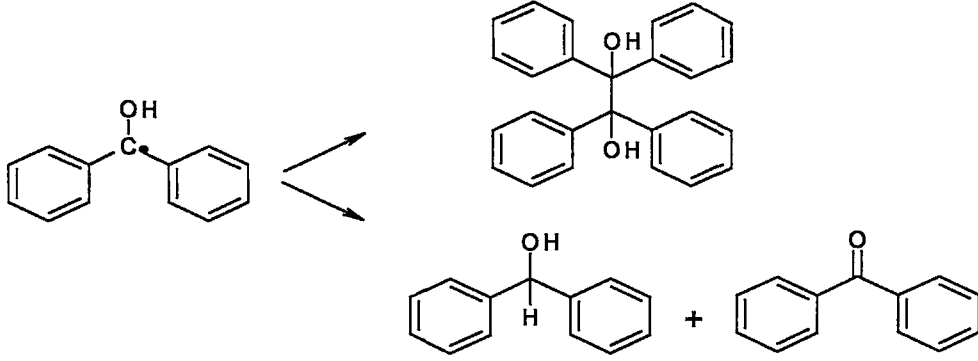
En ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonudur. Genellikle sinerjist olarak bir alifatik amin kullanılır. Çünkü, ketil radikalının sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bunu için N-metil grubu içeren aminler kullanılır ve bunlar çok reaktiftir(Dietliker, 1991) Benzofenonun triplet halinin tersiyer aminlerden proton ayırması reaksiyonda verilmiştir.



(2.35)

Amin' den oluşan karbon merkezli radikal, uygun monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunu başlatabilir. α -Aminoalkil radikalleri özellikle akrilatların polimerizasyonu için uygundur. Stiren polimerizasyonunda az etkilidir.

Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir.



(2.36)

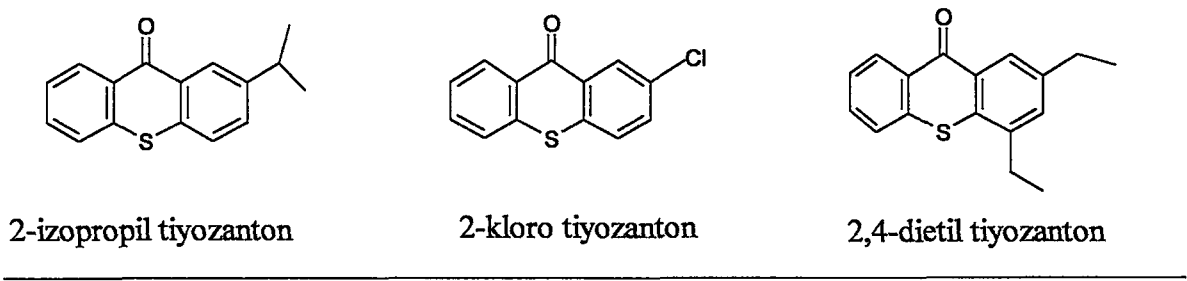
Hatta zincir sonlandırıcı olarak da rol oynar. Zincirin ketil radikali tarafından sonlandırılmasına engel olmak için onium tuzları veya bazı bromo bileşikler katılabilir (Yağcı, 1998).

Benzofenon aromatik halkasına sübstitüentlerin takılması ile absorpsiyon spektrumu kırmızıya kayar. İyi derecede küreleştirme oranı ve hacmine sahip olan 4,4-difenoksi benzofenon da olduğu gibi, 4 pozisyonundaki alkoksi sübstitüentler absorpsiyonu kırmızıya kaydırırlar. Sülfür sübstitüentinin varlığı temel absorpsiyon bandını kırmızıya daha fazla kaydırır (Davidson,1999, Dietliker, 1991).

2.Tiyozantonlar

Tiyozantonlar tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm ($\epsilon=10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve laser flash fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzofenon amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler (Yağcı, 1998).

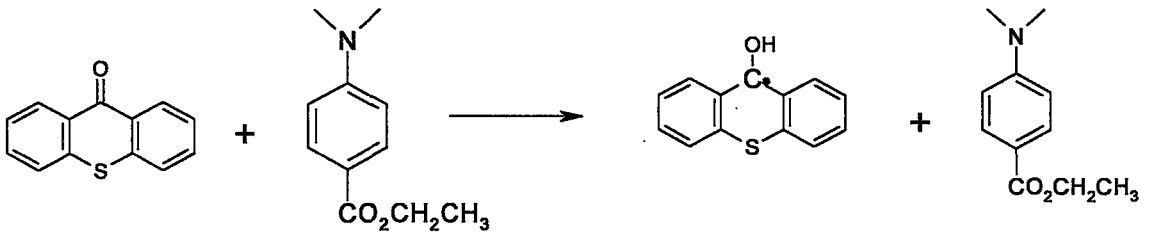
Çizelge 2.3



En yaygın kullanıma sahip olan ticari türevleri 2-kloro tiyozanton ve 2-izopropil tiyozanton' dur. İyonik tiyozanton türevleri de geliştirilmiştir ve bunlar su bazlı kürleşme formülasyonlarında kullanılmaktadır. Tiyozantonların renksiz olmaları ve son üründe sarılaşmaya neden olmamaları büyük bir avantajdır. Kullanırken diğer II.tip başlatıcılarda olduğu gibi, düşük triplet enerjili monomerlerin söndürücü etkisi göz önüne alınmalıdır.

N-etoksi-2-metil pridinyum tuzu, tiyozanton ve monomer (metilmetakrilat) içeren karışıma eklendiğinde reaksiyon hızında bir artış olduğu gözlenir. Bu etki, tiyozanton dan oluşan ketil radikalinin pridinyum tuzu ile reaksiyon verip, başlatıcı özelliğe sahip etoksi radikallerini oluşturmasıyla olur (Yağcı, 1998).

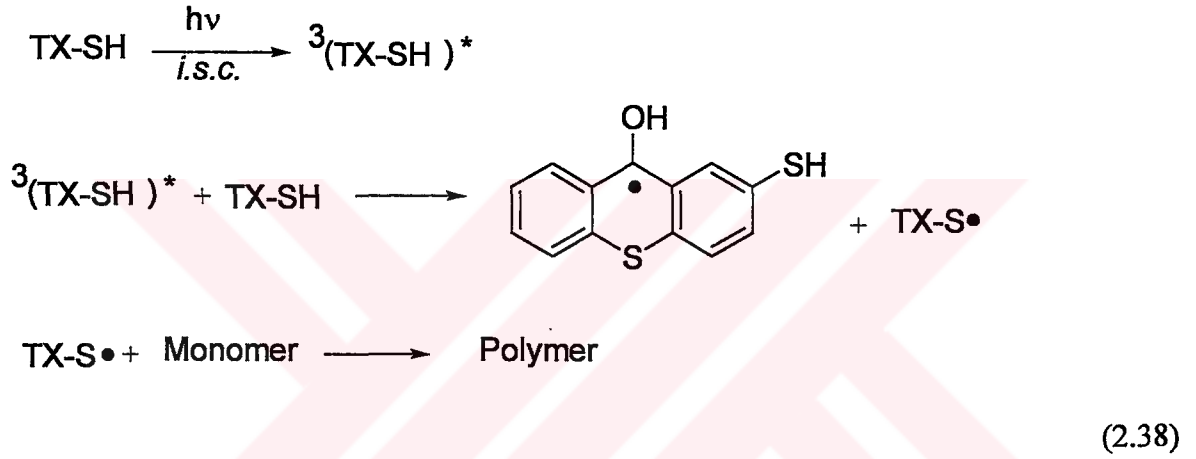
Son zamanlarda 400 nm de absorpsiyon veren tiyozantonlar sentezlenmiştir. Tiyozantonlar alifatik aminlerle olduğu gibi aromatik aminlerle de kullanılabilirler. Örneğin; etil-4 – dimetil amino benzoat ve ilgili esterleri sinerjist olarak kullanılırlar (Davidson, 1999).



(2.37)

2-Merkapto tiyozanton:

Serbest radikal polimerizasyonun da tiyozantonun tiyol türevinin fotobaşlatıcı olarak kullanımı incelenmiştir. Bu fotobaşlatıcının en büyük avantajı herhangi bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duymamasıdır. Bu nedenle tek bileşenli II. Tip fotobaşlatma sistemi olarak ele alınabilir. MMA, St ve çok fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak davranma etkinliği incelenmiştir.



Fotobaşlatıcının başlatma mekanizması, temel haldeki TX-SH'nin tiyol kısmı ile ${}^3\text{TX-SH}^*$ 'in triplet halinin intermoleküler reaksiyonuna dayanmaktadır. TX-SH, bir monomer varlığında aydınlatıldığında, triplet fotosentizer ve hidrojen verici olarak davranır ve tiyil radikalleri polimerizasyonu başlatır.

Intramoleküler hidrojen abstraksiyonunun, laser flash fotoliz deneylerinin sonucunda elimine edilmiştir. Seyreltik TX-SH'nin flash fotolizi sonucunda 1.dereceden kinetik doğru ve ömrü 20 μs olarak bulunmuştur.

TX ve TX-SH'nin fosforesans spektrumları başlatma mekanizmasını açıklamak için gereken ilave bilgiyi sağlamıştır. 2-metiltetrahidrofuran' da ki TX-SH ve polimerin fosforesans spektrumlarının birbirine çok benzer olduğu görülmüştür. 77 K' de ölçülen fosforesans ömürleri de benzer olarak 147 ms ve 145 ms olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar polimere TX grubunun takıldığını göstermektedir.

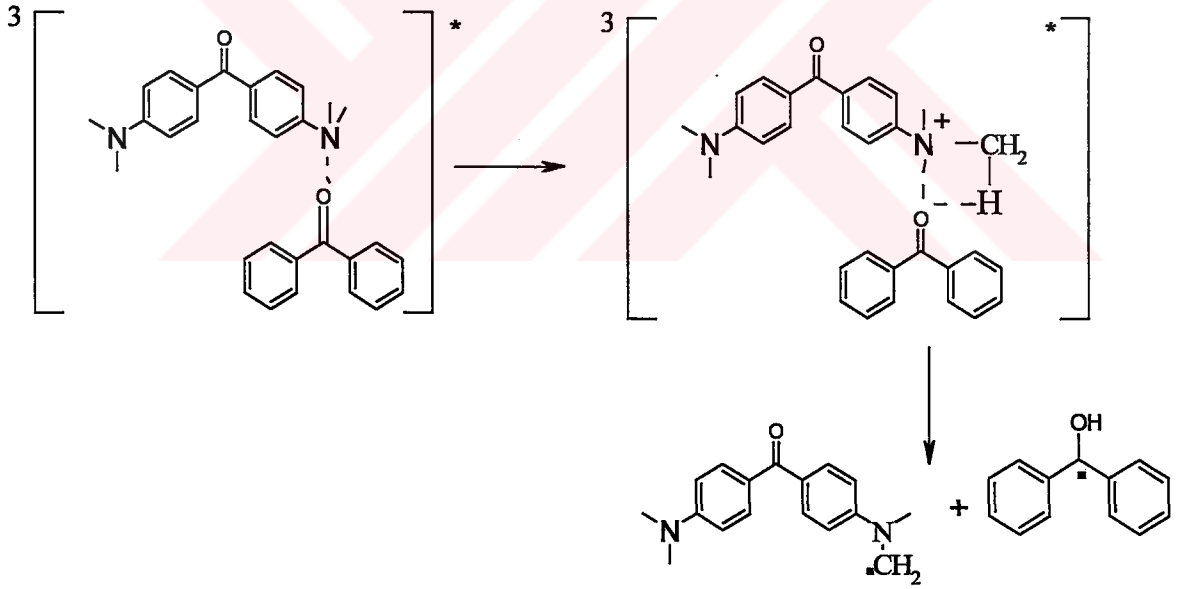
$n-\pi^*$ tripletlerinin fosforesans ömürleri, $\pi-\pi^*$ ömrü ile kıyaslandığında çok daha kısa olduğu bilinmektedir (100 ms'den fazla). TX-SH için en düşük triplet hal $\pi-\pi^*$ olarak

bulunmuştur. Bu sonuç tiyozantonun kendisi içinde en düşük triplet halinin $\pi-\pi^*$ ile uyum içinde olduğunu göstermektedir.

3. Michler Ketonu

Michler Ketonu olarak bilinen 4,4'-bis (dimetil amino) benzofenon diğer bir etkili, proton abstrakte eden fotobaşlatıcı tipidir. Bu başlatıcı yapısında hem kromoforik aromatik keton, hem de tersiyer amin grubu içerir. Benzofenonun 365 nm de ışığı daha fazla absorbe eder.

Bazen, temel hal moleküllerinden fotoindüklenmiş proton alma reaksiyonları verir ki bunlar göreceli olarak düşük verime sahiptir. Tersine çoğu zaman benzofenonlar ile birlikte kullanılır ve proton verici olarak hizmet eder. Reaksiyon mekanizması elektron transferi ve proton abstraksiyonundan oluşur (Yağcı, 1998).



4. Ketokumarinler

Tersiyer aminlerle yüksek verim veren II.tip bir başlatıcıdır. Uygun sübstituent seçimiyle spektrumun visible bölgesinde çeşitli dalgaboylarına kadar gidilebilir. Yine takılan bileşiklere göre kumarin elektron-verici veya elektron-alıcı olarak davranır. 5- ve 7-konumuna alkoksi grupları takılı olan 3-ketokumarinler iyi elektron-alıcılar dır ve yakın-

UV bölgesinde iyi absorpsiyon verirler. Sinerjist olarak alkilaril aminler en uygun olanlarıdır (Yağcı, 1998).

B-Benzil ve Kinonlar

Benzil ve Kinonlar (9,10- fenantren kinon ve kamfor kinon gibi) Hidrojen-verici gruplarla UV ve görünür bölgede fotobaşlatıcı olarak kullanılır. MMA'nın benzil ile fotopolimerizasyonu Hutchinson ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Sonuçta, THF gibi H- verici bir çözücü kullanıldığında polimerizasyon hızının 3 kat daha arttığı gözlemlenmiştir (Yağcı, 1998).

2.13. Oksijenin Geciktirici Etkisi

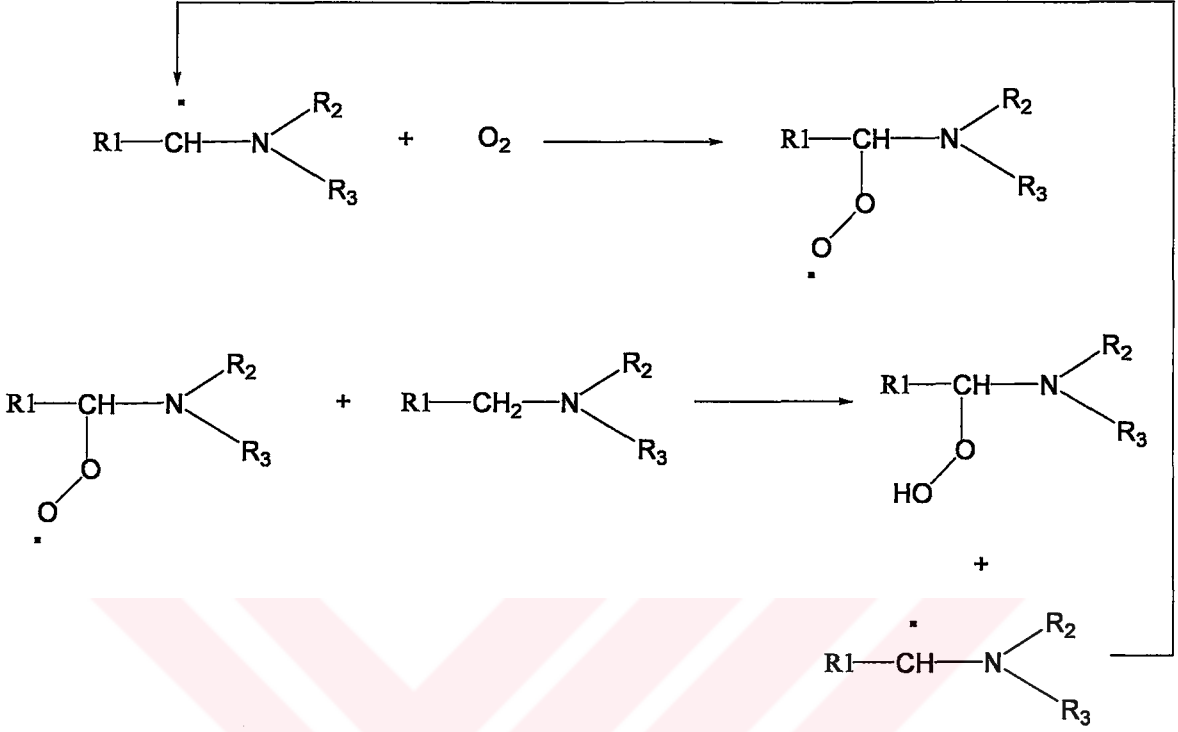
Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi, ve bununla bağlantılı olarak kısmen kürleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır. Oksijenin etkisi özellikle ince filmlerde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Havada veya formülasyonda çözünmüş olarak bulunan oksijen, fotopolimerizasyon işlemini şu şekilde etkileyebilir; Fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder, bu yüzden primer radikallerin oluşumunu etkiler, yada; karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

Birçok ticari I.Tip fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet seviyelerine sahiptir, bu durumda bimoleküler triplet söndürmesi ihmal edilebilir değerdedir. Ancak birçok I.Tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($> 10^9 s^{-1}$).Böylece, triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürülmesi oksijen konsantrasyonunun ($[O_2] \leq 2 \times 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$) olduğu durumda ihmal edilebilir. (Dietliker, 1991)

Oksijenin I.Tip fotobaşlatıcılara olan geciktirici etkisi söndürme işlemi ile değil, etkin radikallerin veya büyüyen polimer zincirindeki radikallerin yok olması şekilde gözlenir. II.Tip fotobaşlatıcıların ise, alkol ve eterler ile beraber kullanımı onları oksijene daha duyarlı hale getirir, çünkü bu ketonlar uzun ömürlü triplet seviyelerine sahiptir. Eğer

yardımcı başlatıcı olarak aminler kullanılırsa primer radikaller bir eksipleks şeklinde oluşur. Eksipleks yapısı oksijenden etkilenmemektedir.

Işıklıla kürleşirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak, veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I.Tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen abstraksiyonu ile α - aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.9' da gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen abstrakte ederek yeni bir α - aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen proses, tersiyer aminlerin oksijen inhibasyonunda ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (Dietliker,1991).



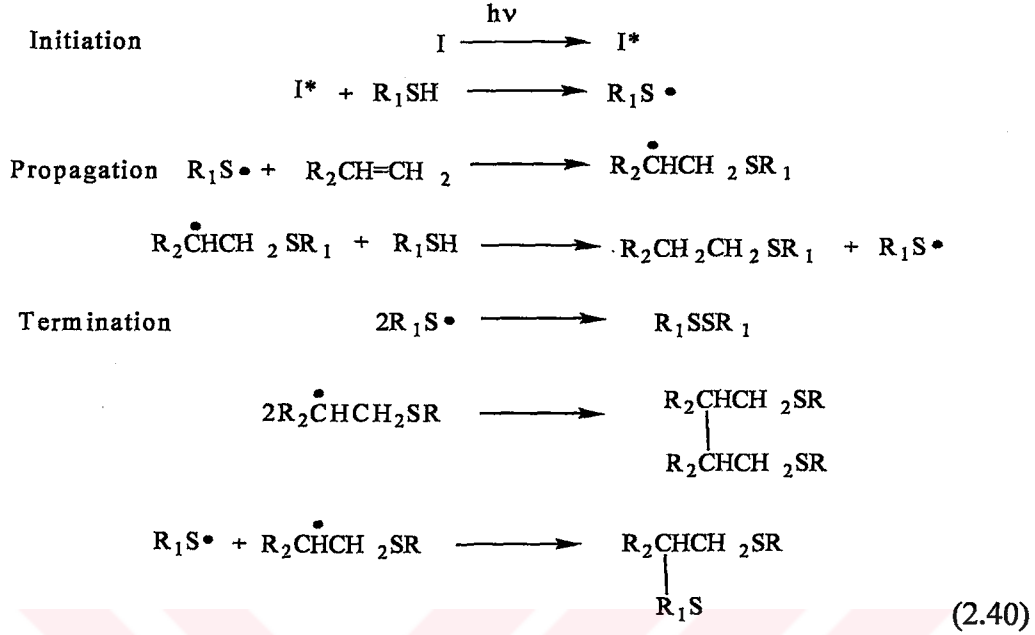
Şekil 2.8 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi

Sinerjist olarak davranan bir aminin etkinliği ve oksijen inhibasyonunu gidermedeki yeteneği onun α -C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir. (Davidson, 1999)

Tiyol-en polimerizasyonu

Fotobaşlatılmış tiyol-en polimerizasyonları ile yapılan çalışmalar 20 yıldan daha fazla süredir sürmektedir. Bu çalışmalarda elde edilen ana bulgular Jacobine tarafından son zamanlarda geniş bir biçimde ele alınmıştır. Bu çalışmalara göre polimerizasyon, tiyil radikalleri (RS \cdot) kapsayan bir zincir transfer reaksiyonu tarafından gerçekleştirilen basamak-büyüme katılma mekanizması ile ilerler (Decker ve Viet, 2000).

Genelde kabul edilen mekanizma Kharasch tarafından önerilmiştir (2.40).



C. Decker ve T.Nguyen Thi Viet yapmış oldukları çalışmalarda tiyol-en reaksiyonlarını değişik yönleriyle ele almışlardır. Bu konuda yapılan çalışmalardan biri termoplastik stiren-bütadien elastomerlerinin yüksek hızdaki fotoçapraz bağlanmaları üzerinedir. Bu konu üzerine daha önce yapılmış olan çalışmalarda görülmüştür ki fotobaşlatılmış tiyol-en polimerizasyonu termoplastik SBS kauçuğunu çapraz bağlamak için en verimli yoldur (Decker ve Viet, 2000).

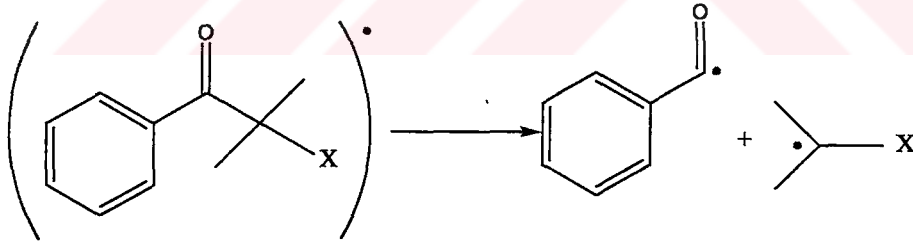
Multifonksiyonel monomerle multifonksiyonel tiyoller arasındaki fotobaşlatılmış reaksiyonlar, yapıştırıcılarda ve kaplamalarda kullanılabilir. Multifonksiyonel monomerlerin ortalama fonksiyonlitenleri ikiden büyük olduğu zaman yüksek çapraz bağlı polimer yapısı mekanizmanın büyüme basamağı yoluyla oluşur. Termoplastik elastomer, SBS ile doymuş vinil (%59)'ler trifonksiyonel tiyol ve bir açıl fosfin oksid fotobaşlatıcının UV aydınlatılmasıyla diğer bir fraksiyon haricinde çapraz bağlanır. Elastomerik faz içerisinde aydınlatılmayla oluşan polimer yapısı vinil grubun ($\nu(\text{cm}^{-1})=1826$) pikinden takip edilir.

Çapraz bağlanma prosesleri doymamış polibütadien ile birlikte kopolimerize olan multifonksiyonel akrilat veya tiyol monomerlerinin katılımı ile hızlandırılabilir. Tiyol-en polimerizasyonu, oksijenin geciktirici etkisine karşı çok duyarlı değildir.

Benzofenon ve türevleri tiyol-en sistemleri için fotobaşlatıcı gibi görev alır. Fotobaşlatıcı tiplerinin bölünmeleri örneğin; 2,2 dimetoksi-2-fenil asetofenon tiyol-ene polimerizasyonunu kolayca başlatır (maleimid'lerde kullanılabilir). Tiyol-en polimerizasyonunun diğer önemli bir yanı da başlatıcının olmadığı durumlarda reaksiyonun kolayca ilerlemesidir. Bir tiyol monomeri, vinil eter, allil, akrilat, metakrilat ve vinilbenzen monomerleriyle kopolimerleştiği görülmüştür. Tiyol-vinil eter ve tiyol-allil polimerizasyonları, tiyol-akrilat, metakrilat ve vinilbenzen polimerizasyonları büyüme basamağının kombinasyonu ve vinil homopolimerizasyon reaksiyonlarının ilerlemesi stokiyometrik olarak gösterilmiştir. 365 nm aydınlatılmasıyla polimerizasyon ilerlemesine rağmen 254 nm de aydınlatılması daha hızlıdır.

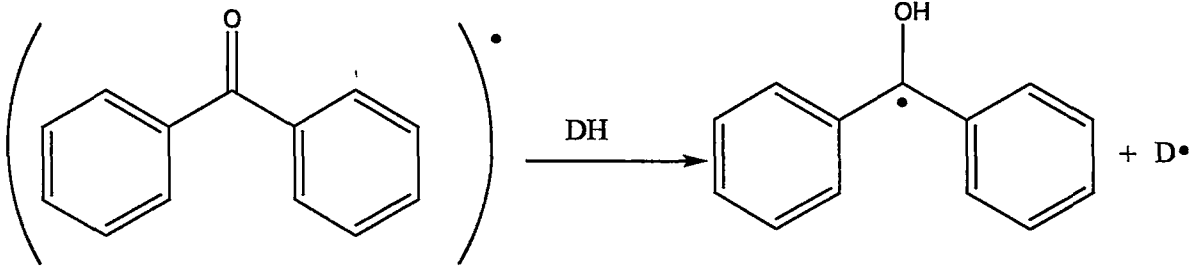
Tiyol-SBS sisteminin fotoçaprazlanma reaksiyonunda fotobaşlatıcının etkisi Decker ve Viet tarafından incelenmiştir. Fotobaşlatıcılar, serbest radikal polimerizasyonda başlatıcı parçacık oluşturma mekanizmalarına göre ikiye ayrılmaktadır (Decker ve Viet, 2000).

Uyarılmış fotobaşlatıcı fotobölünme ile,



(2.42)

Uyarılmış fotobaşlatıcının hidrojen abstraksiyonu ile verdiği reaksiyon şekil 2.43 da gösterilmektedir.



II.tip fotobaşlatıcılarla, güçlü hidrojen verici görev üstlenen tiyoller, tiyol-en fotopolimerizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotobölünme reaksiyonu ile üretilen benzoil radikali de tiyolden hidrojen atomu abstrakte ederek çoğalan tiyil radikalini üretir (Decker ve Viet,2000).

2.14. Fotobaşlatıcı Seçimi ve Konsantrasyonu

UV ile kürleşebilen sistemlerin en önemli unsuru fotobaşlatıcılardır. Bir fotobaşlatıcı sisteminin sahip olması gereken özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir; (Fouassier, 1995)

- Kür sisteminde 300-400 nm dalgaboyu aralığında iyi absorpsiyon karakterine sahip olmalıdır,
- Vinil monomerlerinin olefinik çifte bağlarına katılabilecek serbest radikalleri etkin bir şekilde üretebilmeli,
- Prepolimer/ polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalı,
- Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğramalı ve kuvantum verimi ideal olarak 1 olmalı,
- Termal dayanıklılığa sahip olmalı, yüksek sıcaklıklarda dahi sistemin viskozitesini olumsuz yönde etkilememeli,
- Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalı,
- Film üzerinde sarılaşmaya ve istenmeyen kokulara yol açmamalı,

- Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolay çözünmesi kullanımı açısından tercih edilir.

Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun kür hızına olan etkisi yapılan çeşitli araştırmalar sonucunda açıklanmıştır. Buna göre, kür hızı ve polimerizasyon derecesi önce artan fotobaşlatıcı konsantrasyonu ile artar, maksimum ve optimum konsantrasyon değerine ulaşıldıktan sonra bu etki azalır. Bu etki geniş anlamda, fotobaşlatıcının ve UV ile kürleşen karışımın absorpsiyon karakterine ve gelen ışığın yoğunluğuna bağlıdır. Kür hızında gerçekleşen önemli değişiklikler özellikle çok ince ve çok kalın filmlerde gözlenmektedir.

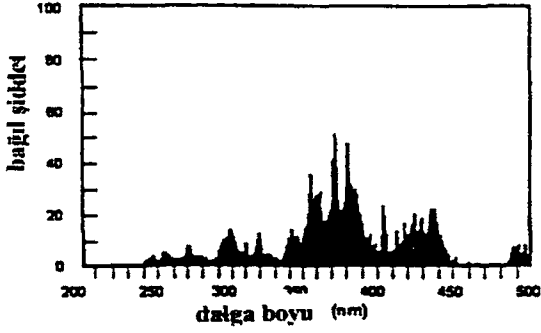
Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında UV ışığının absorblanması ile, film yüzeyine yakın bölgelerde serbest radikal üretimi daha yoğun olarak oluşur. Böylece yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve bundan dolayı oluşan serbest radikaller ışığı tutarak 'filtre etkisi' gösterirler ve ışığın film içerisine geçmesini önlerler. Dolayısıyla polimerizasyonun hızı azalır. Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu birçok faktöre bağlıdır, bunlar; lambanın tipi, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, ortamda oksijenin bulunması, kürleştirilen tabakanın kalınlığı, oluşan çapraz bağ yoğunluğu, ve formülasyonun tipidir. Optimum konsantrasyonun sağlanmasının en önemli sebeplerinden biri de, fotobaşlatıcıların ışıkla sertleştirilen formülasyonlarda kullanılan bileşenlerin en pahalılarından olmasıdır. (Dietliker, 1991; Holman, 1984)

2.15. Işık Kaynakları

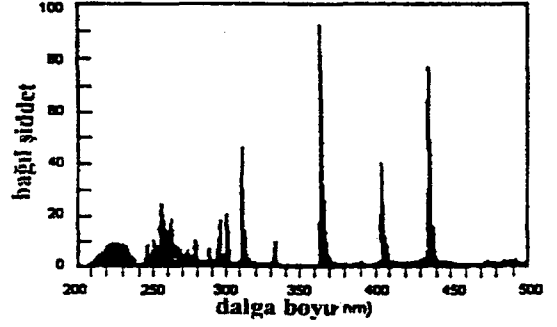
UV ile kürleştirme işlemlerinde fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak için birçok lamba çeşidi mevcuttur. Bu lambalar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler;

Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı), Elektropsuz lambalar, Eksimer lambalar, Ksenon lambaları (Pulsu ve serbest çalışan), Spot kürleştirme lambaları, Devamlı dalga ve pulslu lazerler, Işın emisyonu diyotları UV ile kürleştirme uygulamalarında en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu lambaların yaygın olarak kullanılmasının nedenleri, başlatıcıları uyarmak için kullanılabilen emisyon spektrumuna sahip olması, lambayı çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin basit ve ucuz olmasıdır. Genel olarak 40- 200 Watt/cm enerji aralığındaki lambalar kullanılır , özel uygulamalar için ise daha yüksek enerjili lambalar kullanılmaktadır. Orta basınçlı bir civa lambası,

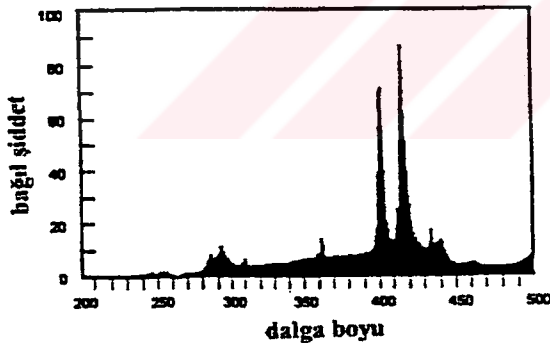
kapalı silindir biçiminde, her iki ucu tungsten elektrodlarıyla donatılmış, civa metali ve buharı, başlatıcı gaz olarak da argon içeren bir sistemdir. Lambaların spektral çıktıları şekil (2.9)' da gösterilmektedir.



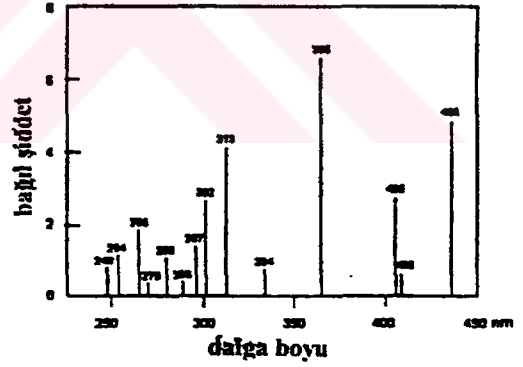
(A)



(B)



(C)



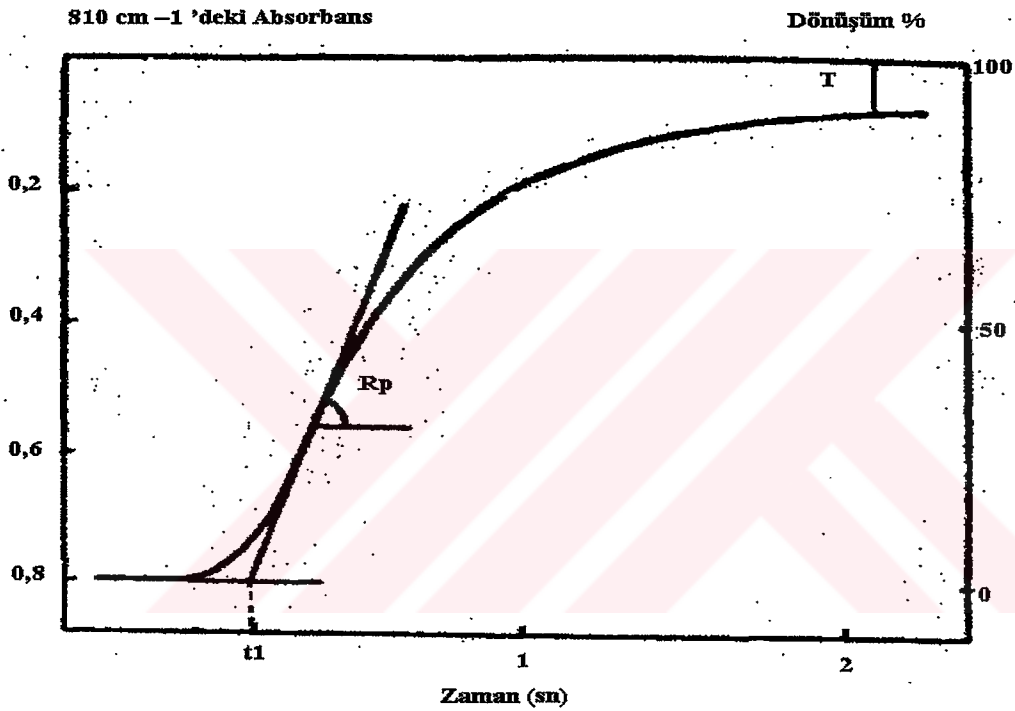
(D)

Şekil 2.9 UV ile kürleştirmede kullanılan lambaların spektral çıktıları. (A) Elektrod Lambası (D-Bulb), (B) Elektrod Lambası (H-Bulb), (C) Elektrod Lambası (V-Bulb), (D) Orta Basıncılı Civa Lambası

2.16. Zamana Bağlı İnfrared Spektroskopisi (RTIR)

Zamana bağlı infrared spektroskopisi (RTIR) metodu, fotopolimerleşen sistemlerde polimerizasyon hızını ve kısa sürede oluşan kuvantum verimini ölçmek için kullanılır. Bu metod özetle; örnek, UV veya lazer ışığıyla aydınlatılırken aynı anda reaktif çifte bağ

absorbansındaki düşüşün infrared spektroskopisiyle kayıt edilmesidir. Akrilik monomerler için çifte bağın yoğun absorpsiyon gösterdiği değer 810 cm^{-1} 'dir (Decker, 1980,1987). Şekil 2.10'da akrilik bir monomer için RTIR spektroskopisi tarafından kaydedilmiş tipik bir polimerizasyon grafiği gösterilmektedir.



Şekil 2.10 RTIR Spektroskopisi ile kaydedilmiş bir polimerizasyon grafiği

RTIR'nin en belirgin avantajlarından biri, fotopolimerizasyonun en önemli kinetik parametrelerinin tek bir deneyle hesaplanabilir olmasıdır. Reaksiyon hızı, polimerizasyonun kuvantum verimi, fotoduyarlılık ve oluşan polimerin doymamışlık içeriği bu yöntemle saptanabilir. (Decker, 1980,1987)

DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit Fluka firmasının ürünü olup doğrudan kullanılmıştır. Sülfürik asit Riedel firmasının ürünü olup sentez sırasında doğrudan kullanılmıştır. Dioksan ve DMF Merck firmasından alınmış ve direkt kullanılmışlardır. Metanol Merck firmasının ürünüdür, ve distillenerek saflaştırıldıktan sonra Na_2SO_4 ile kurutulmuştur. Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve N-metildietanolamin (NMDEA) Aldrich firmasının ürünleridir ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Stiren (St) %5'lik NaOH ile yıkandıktan sonra, Na_2SO_4 ile kurutulmuştur ve vakum distilasyonunda saflaştırıldıktan sonra monomer olarak kullanılmıştır. Akrilamid, Riedel firmasının ürünü olup direkt olarak kullanılmıştır. HDDA Fluka firmasının ürünü olup doğrudan kullanılmıştır.

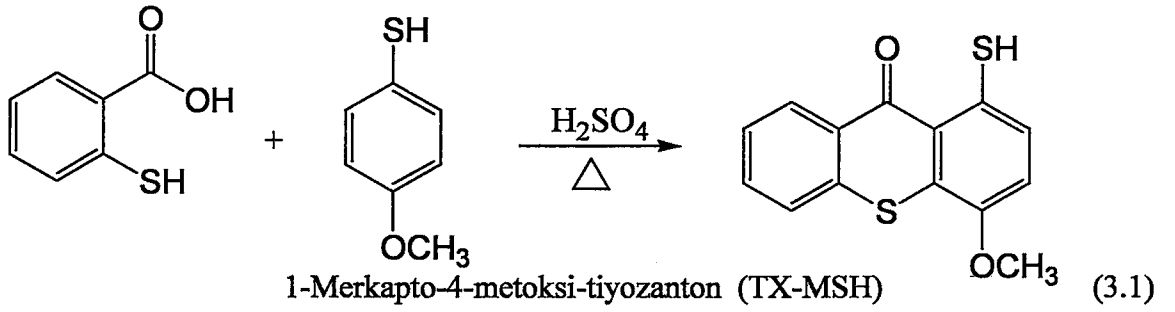
3.2 Cihazlar

UV-Vis spektrumları, Unicam UV2-100 UV/Vis spektrofotometresinde, çözücü olarak DMF kullanılarak elde edilmiştir. İnfrared spektrum ölçümleri için ATİ Unicam Mattson 1000 FTIR Spektrofotometresi kullanılmıştır. Floresans spektrumları, PTI Time Master C71 zaman ayarlı spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ ölçümleri, Bruker 250 MHz cihazında çözücü olarak DMSO kullanılarak alınmıştır. Macam Flexicure cihazı, iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır.

3.3 Fotobaşlatıcının Sentezi

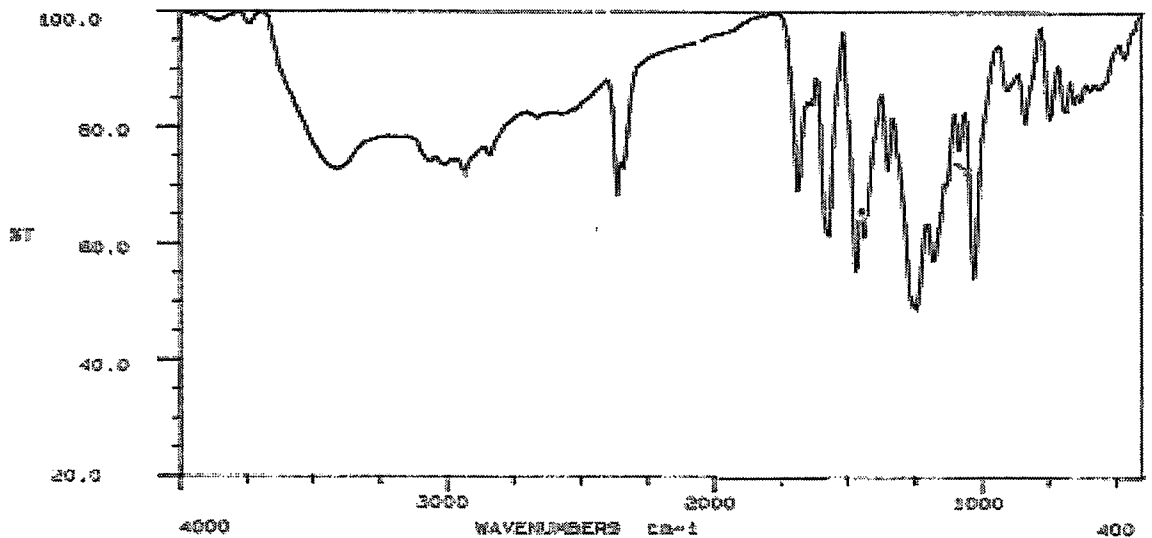
Tiyosalisilik asit (1,6 g, 0,0103 mol) 20 ml benzen içerisinde çözülür. Üzerine konsantre sülfürik asit (15) ml ayırma hunisi yardımıyla azar azar ilave edilir ve 5 dakika karıştırılır. 30 dakika içerisinde, 4-merkaptan anisol (5,5 g, 0,0044 mol) karışıma dikkatlice ilave edilir. Daha sonra oda sıcaklığında 1 saat, 80°C ' de 13 saat geri soğutucu altında ısıtılır. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletilir. Reaksiyon karışımı 10 katı hacimdeki kaynayan suya yavaşça dökülür ve 5 dakika daha karıştırılır. Solüsyon soğutulur ve filtre

edilir. Kalıntı su ve dioksanda (20:80) kristallendirilir. Bu şekilde 1-merkpto-4-metoksi-tiyozanton elde edilir.

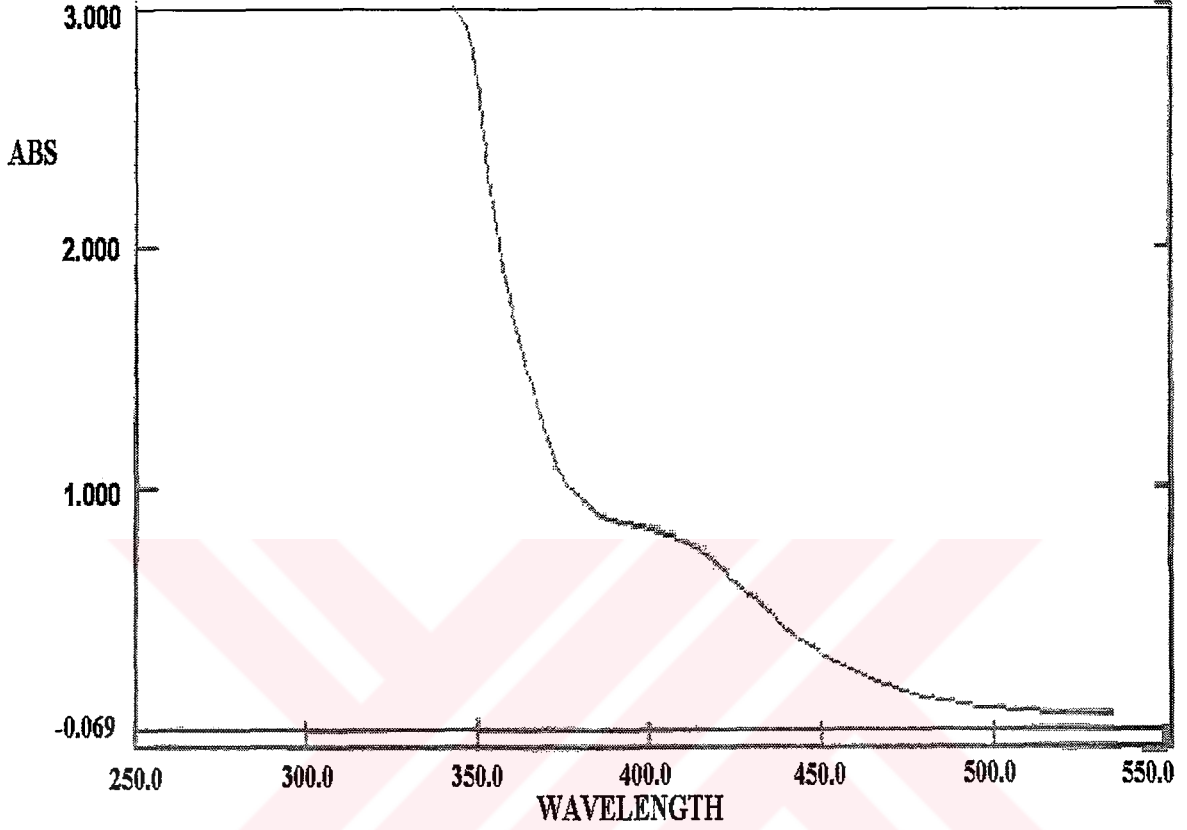


Verim:%85, en:163°C

IR (KBr) : $\nu = 3438$ (OH ve SH gerilmeleri), 3029 (aromatik, C=C gerilimi), 2953 ve 2851 (alifatik C-H gerilmeleri), 1702 (C=O gerilimi), 1574 (aromatik, C=C gerilimi), 1472 ve 1344 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1240 ve 1191 (C-O salınımı), 1038 (C-S salınımı), 836 (aromatik substitue halka düzlem dışı C-H eğilimi) cm^{-1}



Şekil 3.1 TX-MSH' in IR spektrumu



Şekil 3.2 TX-MSH' UV spektrumu

^1H NMR (DMSO, 250 MHz) δ = 3,60 (s, 3H, OCH₃), 5,01 (brs, 1H, SH), 6,83 (m, 2H, aromatik), 7,36 - 8,41 (m, 4H, aromatik)

3.4 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

Akrilamid, Stiren ve HDDA fotobaşlatılmış polimerizasyonu, TX-MSH' ın başlatıcı olarak farklı konsantrasyonlarda, orta basınçlı civa lambasından oluşan bir fotoreaktör içinde değişen sürelerde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan civa lambası soğutma suyu ile soğutuldu. Fotopolimerizasyon deneyleri hava, azot ve amin varlığında olmak üzere farklı koşullarda incelenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra örnekler metanol içinde çöktürüldü ve krozelerde süzülüp vakum etüvünde kurutulduktan sonra, gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları (R_p) eşitlik (3.2) ve(3.3)'e göre hesaplandı.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Elde Edilen Polimer Ağırlığı}}{\text{Monomer Ağırlığı}} \times 100 \quad (3.2)$$

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

M : Monomerin molekül ağırlığı (g),

W : Polimerin ağırlığı (g),

V : Çözelti Hacmi (ml),

t : Polimerizasyon Zamanı (dak.).

Akrilamid [$4,67 \text{ mol.l}^{-1}$], polimerizasyonu TX-MSH' bir seri konsantrasyon değerinde DMF' in çözücü olarak kullanıldığı hava ortamında yürütülmüş ve sonuçlar çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 DMF içinde Akrilamid'in hava ortamında fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[Fotobaşlatıcı] $\times 10^3$ (mol.l^{-1})	% Dön.	$R_p \times 10^3$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l.s}^{-1}$)
0,5	70,42	3,6
1	85,03	4,3
2	92,88	4,8
3	90,74	4,7

[Akrilamid] = $4,67 \text{ mol.L}^{-1}$, aydınlatma süresi = 60 s

Oksijenin geciktirme etkisini saptamak amacıyla deneyler NMDEA beraberinde gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.2). Çizelge 3.2' den görüldüğü gibi en düşük fotobaşlatıcı konsantrasyonunda bile dönüşüm yüzdesi %100 olarak bulunmuştur. Hava ortamında yürütülen ve aynı aydınlatma süresinde dönüşüm yüzdesi %70 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 3.2 DMF içinde Akrilamid'in NMDEA ilavesinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[Fotobaşlatıcı]×10 ³ (mol.l ⁻¹)	% Dön.	R _p x 10 ³ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)
0,125	100	5,1
0,25	100	5,1
0,5	100	5,1
1	100	5,1

[NMDEA]= 5×10⁻³ mol.L⁻¹, [Akrilamid]= 4,67 mol.L⁻¹, aydınlatma süresi = 60 s

Çizelge 3.3 DMF içerisinde Stiren'in fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

[Fotobaşlatıcı] ×10 ³ (mol.l ⁻¹)	% Dön ^a .	R _p ^a x 10 ⁴ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)	% Dön ^b .	R _p ^b x 10 ⁴ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)	% Dön ^c .	R _p ^c x 10 ⁴ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)
0,25	1,79	0,86	0,89	0,43	4,11	1,99
1	2,03	0,97	3,03	1,46	6,25	3,02
3	2,88	1,38	3,84	1,85	7,06	3,41
5	3,48	1,67	5,32	2,56	8,54	4,13
10	3,69	1,77	5,23	2,52	8,45	4,10

Aydınlatma süresi= 30 dak

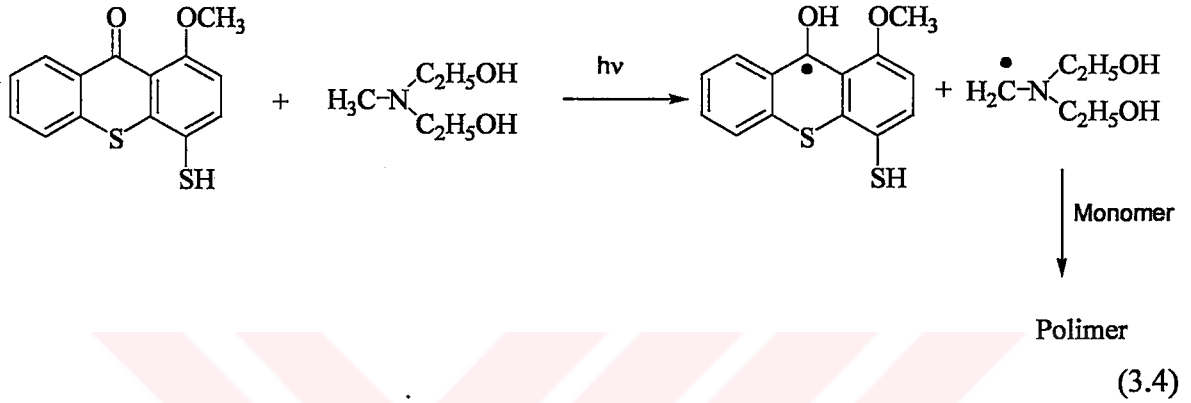
(a) → Hava ortamında,

(b) → Azot ortamında,

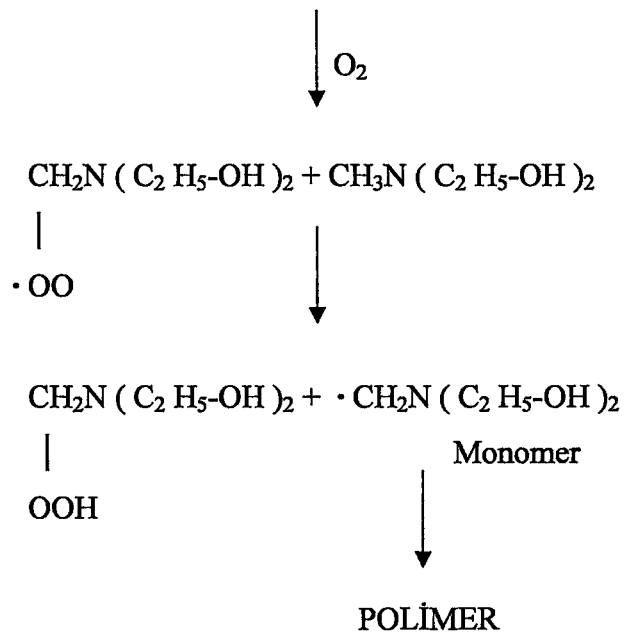
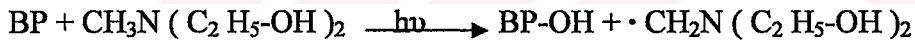
(c) → [NMDEA]= 5×10⁻³ mol.L⁻¹

TX-MSH, stirenin polimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak hava, azot ve amin beraberinde kullanılmıştır. Polimerizasyonun dönüşüm yüzdeleri Çizelge 3.3 de verilmiştir.

Oksijenin olumsuz etkisi azot ortamında ve amin ilavesiyle gerçekleştirilen polimerizasyon sonuçlarıyla belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak fotobaşlatıcı hava ortamında da başlatıcı radikal üreterek polimerizasyonda fotobaşlatma etkinliği göstermektedir.



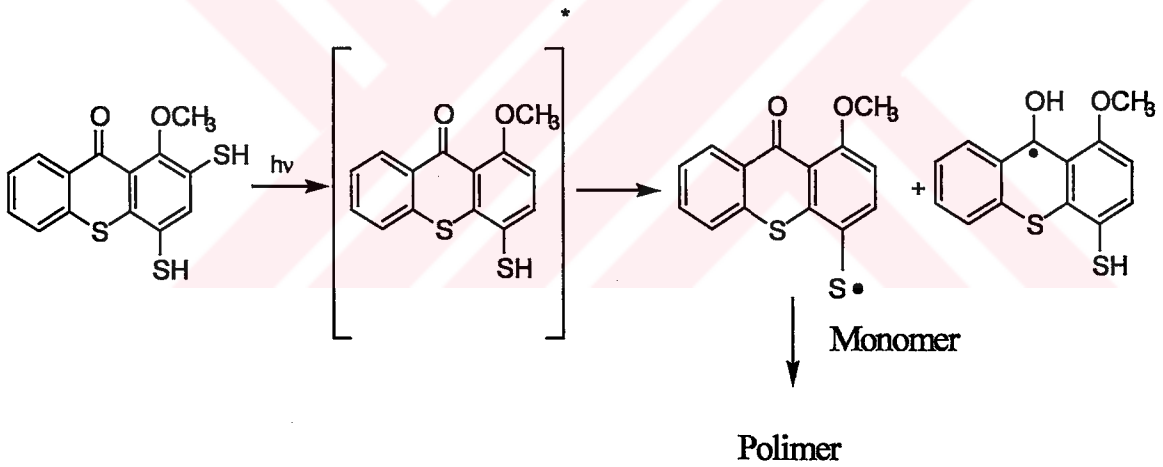
II. tip fotobaşlatıcılara yardımcı başlatıcı olarak ilave edilen aminler oksijen konsantrasyonunu reaksiyon ortamında azaltırken aynı zamanda oluşan α -aminoalkil radikalleri de polimerizasyonda başlatıcı radikal görevi görmektedir.



(3.5)

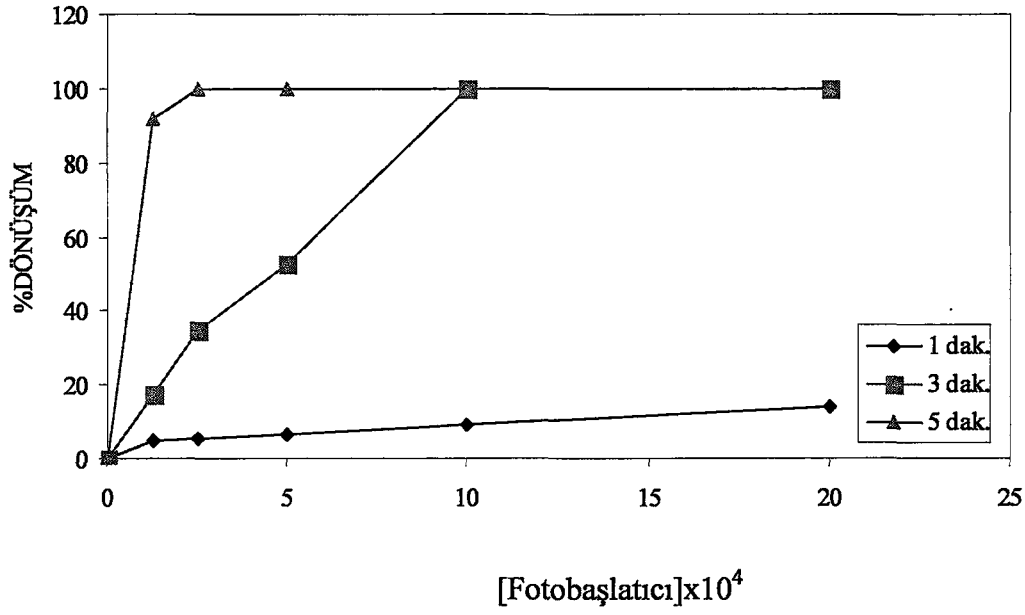
Çizelge 3.3' den görülmektedir ki azot ortamındaki polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri artan fotobaşlatıcı konsantrasyonuyla en yüksek değere ulaşmaktadır. α - Amino-alkil radikallerinin başlatma etkisinin çok az olduğu görülmektedir. Aromatik karbonil – amin bileşimi akrilatlar için etkin bir fotobaşlatıcı sistemi olmasına rağmen, stirene karşı daha az reaktiftir. Bunun nedeni, monomerin yüksek söndürme hızı ve stiren ile α - amino alkil radikallerinin düşük reaktivitesidir.

TX-MSH' ın fotobaşlatılmış polimerizasyondaki başlatma mekanizması, TX-SH' ın başlatma mekanizmasına benzer olarak düşünülmektedir (Şekil 3.6). Uyarılan $^3\text{TX-MSH}^*$ 'in triplet halinin intermoleküler reaksiyonuna dayanmaktadır. TX-MSH, bir monomer varlığında aydınlatıldığında, triplet fotosentizer ve hidrojen verici olarak davranır ve tiyil radikalleri polimerizasyonu başlatır.



(3.6)

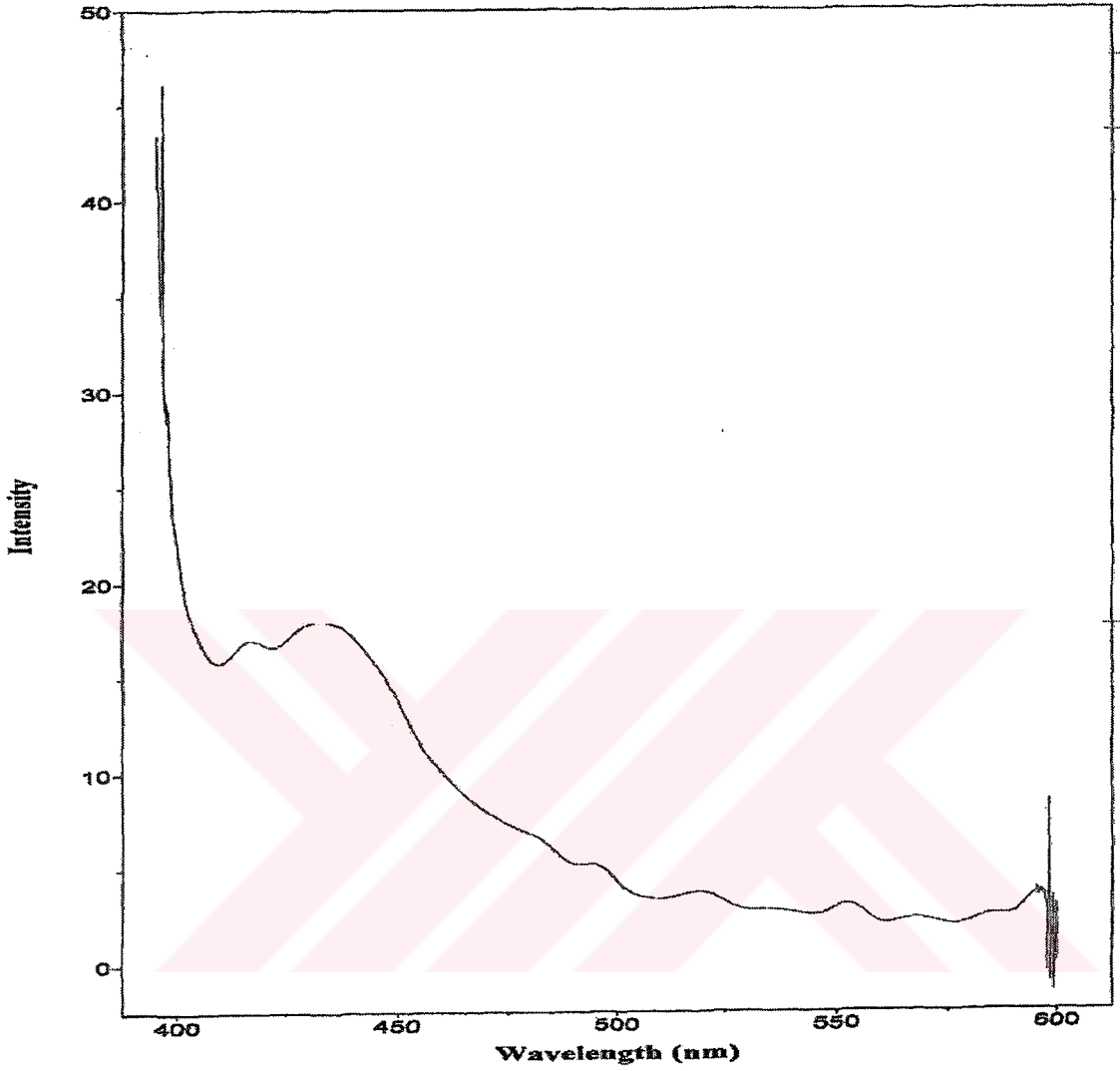
Difonksiyonel polar bir akrilat olan HDDA' ın bir seri fotobaşlatıcı konsantrasyonunda ve farklı zaman periyodundaki polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri şekil 3.3 gösterilmiştir. En düşük fotobaşlatıcı konsantrasyonu $[1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}]$ değerinde 5 dakikalık aydınlatma süresinde %92' lere varan dönüşüm yüzdesi elde edilmiştir. 3 dakikalık aydınlatma süresinde elde edilen maksimum dönüşüm $[1 \times 10^{-3}]$ M konsantrasyonunda elde edilmiştir.



Şekil 3.3 HDDA' tın DMF içerisinde farklı zaman ve farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonlardaki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

3.5 Singlet Ömür Ölçümleri

Floresans spektrum ölçümleri için, TX-MSH' in DMF' deki çözeltisi, $[1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}]$ konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Ölçümler, PTI Time Master C71 zaman ayarlı spektrofotometresinde, $1 \times 1 \text{ cm}$ Suprasil kuvarz hücrelerde $\lambda_{\text{eksitasyon}} = 387 \text{ nm}$ de spektrumları alınmıştır. TX-MSH' in singlet ömrü $\tau = 3,175 \text{ ns}$ olarak bulunmuştur. TX-MSH' in floresans spektrumu Şekil 3.4' de gösterilmiştir.



Şekil 3.4 TX-MSH' in floresans spektrumu

3.6 Zamana Bağlı (RT-FTIR) Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları

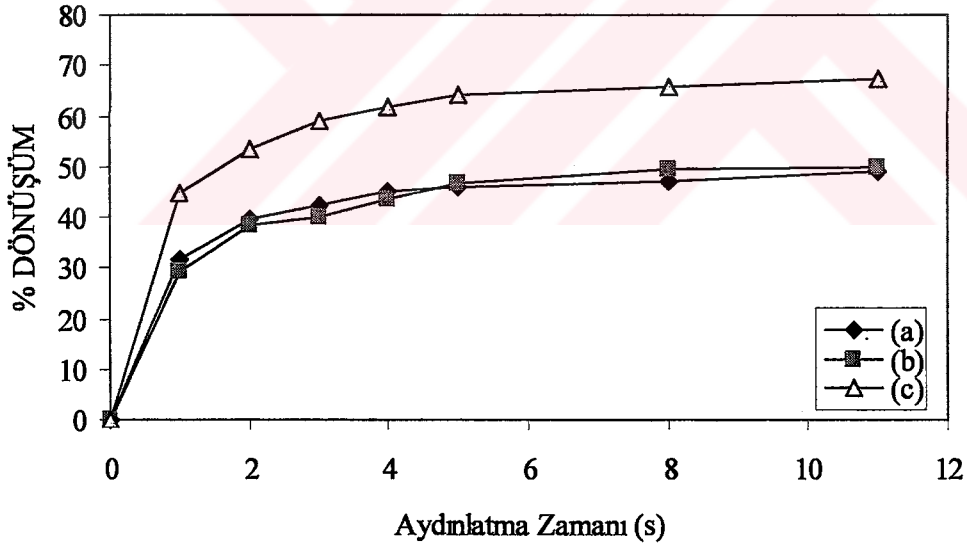
TX-MSH' nin HDDA, TMPTA ve EA içerisinde değişik konsantrasyonlarda hazırlanan formülasyonlarının, potasyum bromür (KBr) ile hazırlanmış tabletler üzerine damlatılarak, aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra FTIR spektrofotometresi ile spektrumları alınmıştır. Aydınlatma, Flexi-kür spot aydınlatma cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, cihaz orta basınçlı bir civa lambası ve kuvarz uçlu fiber optik esnek bir kablodan oluşmaktadır. Aydınlatmalar örnek hücrelerinde yapılmıştır. Formülasyonların farklı sürelerde aydınlatılması ile, 810 cm^{-1} 'de akrilatlar için $[-\text{CH}_2 = \text{CH}_2-]$ karakteristik bükülme bandındaki değişim izlenmiştir. Dönüşüm derecesi IR absorpsiyonunun azalması ile

ilişkilidir. (Arsu ve Davidson, 1994) Polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi (3.4) gösterilmiştir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100 \quad (3.4)$$

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

$(A_{810})_t$ = t aydınlatma zamanından sonra 810 cm^{-1} 'deki absorbans değeri



Şekil 3.5 Zamana bağlı FTIR spektroskopi ölçüm sonuçları

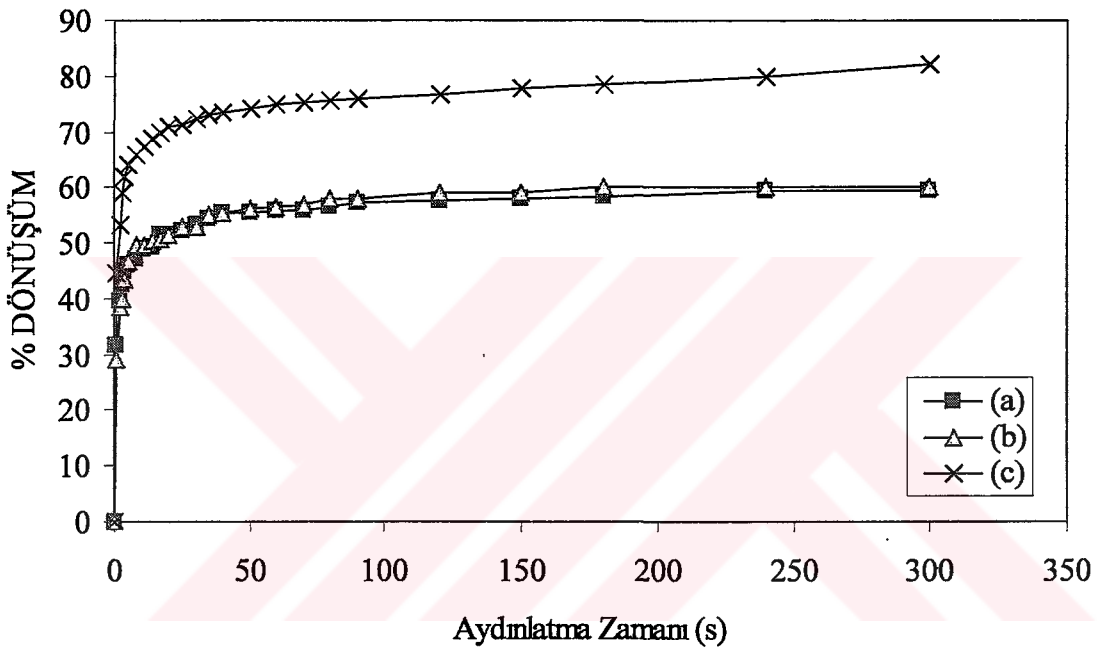
(a) = %1 PI + %99 HDDA

(b) = %1 PI + %49,5 HDDA + %49,5 TMPTA

(c) = %1 PI + %49,5 HDDA + %49,5 (EA + TMPTA)

Şekil 3.5' deki grafik incelendiğinde %1' lik TX-MSH konsantrasyonunda ilk 1 saniyelik aydınlatma süresinde epoksi akrilat TMPTA ve HDDA formülasyonunun %44' lük bir dönüşüme ulaştığı görülmektedir. HDDA tek formülasyonun tek oluşturmanı olduğu

durumdaki dönüşüm yüzdesi 32 olarak bulunurken, üç fonksiyonlu bir akrilat olan TMPTA' nin ilavesiyle bu dönüşüm değeri %29 olarak hesaplanmıştır. Aydınlatma süresi uzatıldığında şekil 3.6 sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 3.6 Zamana bağlı FTIR spektroskopi ölçüm sonuçları

(a) = %1 PI + %99 HDDA

(b) = %1 PI + %49,5 HDDA + %49,5 TMPTA

(c) = %1 PI + %49,5 HDDA + %49,5 (EA + TMPTA)

Formülasyon (a) ilk 50 s' lik aydınlatma süresinde %55' lik dönüşüme ulaşırken aydınlatma zamanı 300 s'ye ulaştığında %59' luk bir dönüşüme ulaşmaktadır. Formülasyon (b) 50 s aydınlatıldığında dönüşüm yüzdesi 57, 150 s de %60' lara ulaşırken, 300 s' ye uzatıldığında dönüşümün değişmediği görülmektedir. En yüksek dönüşüm yüzdesi formülasyon (c)' den elde edilmiştir. 50 s sonunda %75' lik dönüşüme ulaşırken 300 s sonunda %94' lük bir dönüşüme ulaşılmıştır.

4. Sonuç

1-Merkapto-4-metoksitiyozanton fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve akrilamid, stiren ve HDDA' nın fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda fotobaşlatma etkinliği incelenmiştir. Çok fonksiyonlu akrilatların beraberinde fotobaşlatma etkinliği zamana bağlı FT-IR spektrofotometresi ile izlenmiştir.

1-Merkapto-4-metoksitiyozanton' nun hava ortamında fotobaşlatma etkinliğine sahip olduğu yapılan deneyler sonucunda grlmştir.



KAYNAKLAR

Arsu, N., (1993) "Some Aspects of Free Radical Polymerisation in UV-Curing" City University, London, UK.

Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., (1995), *J.Photochem. Photobiol A: Chem*, 87, 169-29.

Arsu, N., Davidson, R.S., (1994), *J.Photochem & Photobiol A: Chem*, 84, 291-297.

Aydın, M., Arsu, N., Die, A., (1999), *Makromol.Chem.* 266, 70.

Baxter, J.E., Davidson, R.S., Hagemen, H.J., McLauchlan, K.A., Stevens, D.G., (1987) *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 73.

Baxter, J.E., Davidson, R.S., Hagemen, H.J., Overeem, T., (1987) *Makromol. Rapid. Commun.*, 8,311.

Baxter, J.E., Davidson, R.S., Hagemen, H.J., Overeem, T., (1987) *Makromol. Chem.*, 189,2769.

Catalina, F.; Tercero, J.M.; Peinado, C.; Sastre, R.; Mateo, J.L.; Allen, N.S.; (1989), *J.Photochem & Photobiol, A: Chem.*, 50, 249.

Calvert, J.G., Pitts, J.N., (1996), "Photochemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York and London.

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

Davidson, R.S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing ", SITA Technology Ltd., London.

Decker, C., Fizet, M., (1980), *Macromol. Chem.Rapid.Comm.* 1, 637.

Decker, C., (1987), *Radiation Curing of Polymer*, Ed, Randell, D.R., *Roy.Soc.Chem.* 16, 64.

Decker, C., Thi, Viet, T.N., (2000), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 77, 1902-1912.

Decker, C., Thi, Viet, T.N., (2000), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, 2204-2216.

Decker, C., Thi, Viet, T.N., (2000), Journal of Applied Polymer Science, Vol. 41, 3905-3912,

Decker, C., Thi, Viet, T.N., (2000), Macromol. Chem. Phys., No.8.

Dietliker, K., (1991), "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.3 "Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polymerization", Ed.P.T.Oldring, SITA.

Endo, K., Shiroy, T., Murata, K., (2001), Journal of Applied Polymer Science, Vol. 39, 145-151

Fouassier, J.P., (1995), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications", Henser Publishers.

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

Hagemen, H.S., (1989), "Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology" Allen, N.S.(Ed.) Elsevier Applied Science; London.

Holman, R., (1984), "UV and EB Formulation for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Tech.

Jockush, S., Turro, N.J., (1998), J. Am. Chem. Soc., 120, 11773-11777.

Jockush, S., Turro, N.J., (1999), J. Am. Chem. Soc., 121, 3921-3925.

Levis, F.D., Lauterbach, R.T., Heine, H.G., Hartmann, W., Rudolph, H.J., J. (1975), Am. Chem. Soc., 97,1519

Odian, G., (1981), "Principles of Polymerization", Wiley-Interscience Press.

Papas, S.P., (1978), "UV Curing Science and Techn.", Vol.I., Tech.Marketing Corp., Stanford; CA.

Paul, S., (1986), "Surface Coatings Science and Technology", Wiley-Interscience.

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

Roffey, G.G., (1982), "Photopolymerization of Surface Coating" Wiley-Interscience.

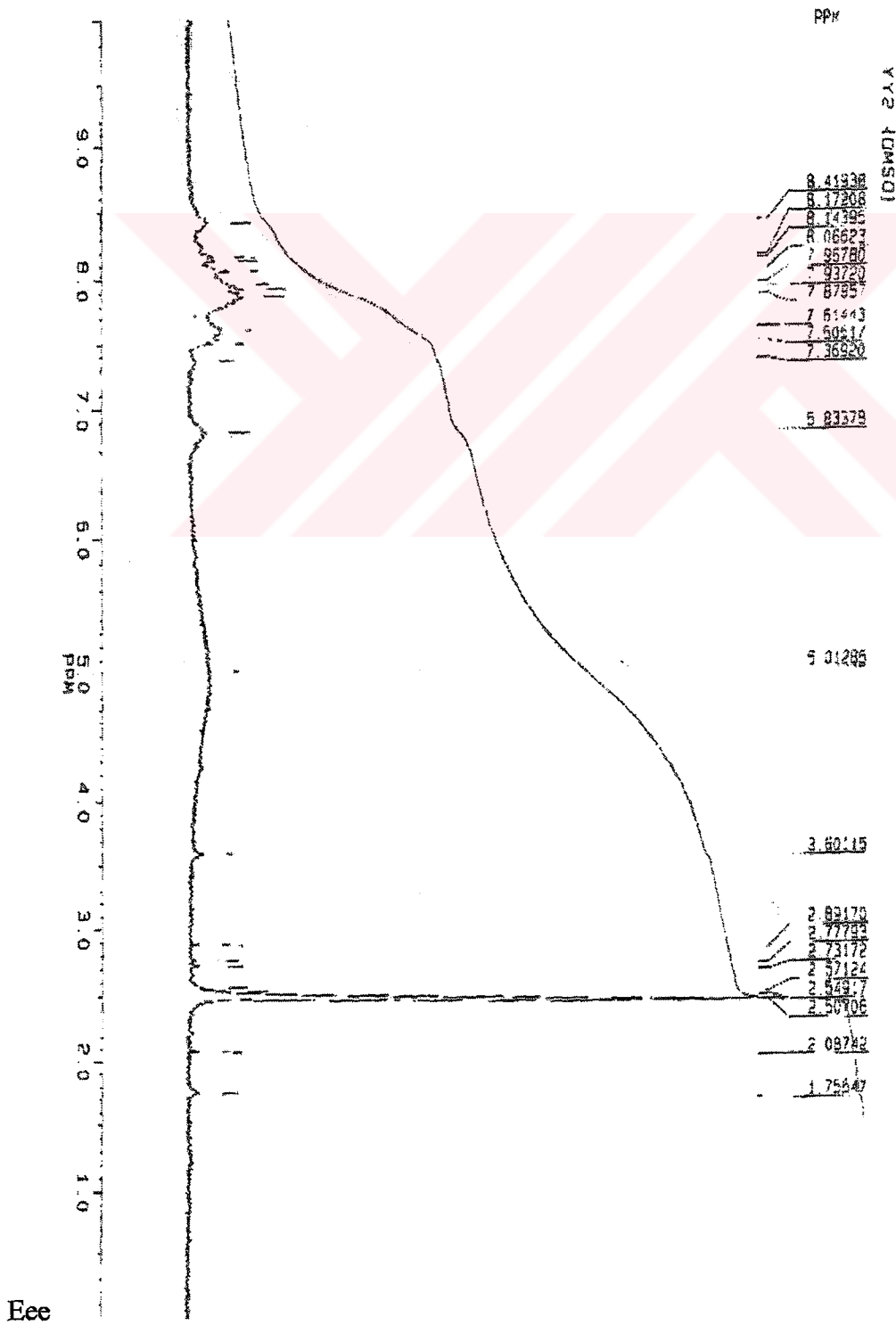
Tsuruta, T., (2001), "Polimer Kimyası" Seç Yayın, İstanbul.

Turro, N.J., (1991), "Modern Molecular Photochemistry", University Science Books, N.Y.

Wayne, R.P., (1970), "Photochemistry", University Lectures, London.

Yagci, Y, Mishra, M.K., (1998), "Handbook of Radikal Vinil Poly.", Marcel Decker, N.Y. 149-203.



EK1: TX-MSH ¹H NMR Ölçümü

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 13.01.1978

Doğum yeri Konya

Lise 1992-1996 Muhittin Güzelkılınç Lisesi

Lisans 1997-2001 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2002-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Ens.
Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilimdalı