

168322

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

2-METOKSİFENOKSİTİYOKSANTON ASETİK ASİT' İN SENTEZİ VE FOTOPOLİMERİZASYONU

Kimyager Mehmet Melih ATAMAN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

Prof.Dr. Zekiye Çınar

Prof.Dr. Metin H. Acar

ekil

İSTANBUL, 2005

SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. FOTOKİMYA PRENSİPLERİ	2
2.1 Genel Bilgi.....	2
2.2 Işık Absorpsiyonu.....	2
2.2.1 Işık ve Uyarılma Enerjisi.....	2
2.2.2 Beer-Lambert Yasası.....	4
2.3 Elektronik Olarak Uyarılmış Haller.....	5
2.3.1 Elektronik Geçiş.....	5
2.3.2 Singlet ve Triplet Haller.....	6
2.3.3 $\pi^* \rightarrow \pi$ ve $\pi^* \rightarrow n$ Elektronik Geçişleri.....	7
2.4 Absorpsiyon Spektrumları.....	9
2.4.1 Franck-Condon Prensibi.....	9
2.4.2 Absorpsiyon Bantları.....	10
2.4.3 Absorpsiyon Spektrumlarının Karakteristikleri.....	10
2.5 Uyarılmış Hal Deaktivasyonunun Fotofiziksel İşlemleri.....	11
2.5.1 Giriş.....	11
2.5.2 Radyasyonsuz Deaktivasyon.....	11
2.5.3 Radyasyonlu Deaktivasyonlar.....	14
2.5.4 Uyarılmış Hallerin Ömürleri.....	15
2.6 Fotokimyasal Dönüşümler.....	16
2.6.1 Giriş.....	16
2.6.2 Potansiyel Enerji yüzeyleri.....	17
2.6.3 Adyabatik Fotoreaksiyonlar.....	17
2.6.4 Adyabatik Olmayan Fotoreaksiyonlar.....	18
2.6.5 Fotobaşlatılmış Reaksiyonlar.....	19
2.7 Kuantum Verimi.....	19
3. IŞIKLA BAŞLATILMIŞ POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ.....	20
3.1 Genel Bilgi.....	20
3.2 Lambalar.....	20
3.3 Monomerler.....	22
3.4 Fotobaşlatıcılar.....	24
3.4.1 I.Tip Fotobaşlatıcılar.....	24
3.4.1.1 I.Tip Serbest Radikal Başlatıcı Çeşitleri.....	25
3.4.2 II.Tip Fotobaşlatıcılar.....	30
3.4.2.1 II. Tip Serbest Radikal Başlatıcı Çeşitleri.....	31
3.4.3 Fotobaşlatıcı Seçimi.....	36

3.4.4	Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu.....	36
3.4.5	Oksijenin Geciktirici Etkisi.....	37
3.5	Radikalik Katılma Polimerizasyonu.....	40
3.5.1	Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	42
4.	DENEYSEL BİLGİ.....	46
4.1	Kimyasal Maddeler.....	46
4.2	Cihazlar.....	46
4.3	1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyoksanton' un (2-Metoksi-fenoksitiyoksanton asetik asit) Sentezi.....	47
4.4	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon.....	49
4.5	Zamana Bağlı Infrared Spektroskopisi (RT-FTIR)	50
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	51
5.1	Fotopolimerizasyon Sonuçları.....	51
5.2	Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları.....	54
5.3	Fotobeyazlaşma.....	59
6.	SONUÇ VE ÖNERİ.....	60
	KAYNAKLAR.....	61
	ÖZGEÇMİŞ.....	63

SİMGE LİSTESİ

E	Bir foton tarafından taşınan enerjinin büyüklüğü
h	Planck sabiti
c	Işık hızı
λ	Işığın dalga boyu
ν	Işığın frekansı
ν	Dalga sayısı
N_o	Avogadro sayısı
I	Geçen ışık yoğunluğu
I_0	Gelen ışık yoğunluğu
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
[c]	Molar konsantrasyon
l	cm olarak uzunluk (ışık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı)
A	Absorpsiyon
ΔE	Fotonun absorpladığı enerji
π	Bağ yapan orbital
π^*	Anti-bağ orbitali
n	Bağ yapmayan orbital
S	Singlet hal
S_0	Temel haldeki singlet
S_1	Birinci uyarılmış singlet hal
T	Triplet hal
T_1	Birinci uyarılmış triplet hal
λ_{max}	Maksimum dalga boyu
τ	Ömür
[ES]	t zamanındaki ES uyarılmış halin konsantrasyonu
k_i	Deaktivasyon işleminin birinci dereceden hız sabiti
[ES] ₀	ES uyarılmış halinin başlangıç konsantrasyonu
τ_L^0	Lüminesans emisyonunun hız sabitinin tersi
$\int \epsilon d\nu$	Absorpsiyon bandının yoğunluğu
P	Ürün
P^*	Uyarılmış ürün
R	Reaktan
Φ	Kuantum verimi
R'	H, Alkil, Sübstitüe alkil
k_{tc}	Birleşerek sonlanma hız sabiti
k_{td}	Ayrı-ayrı sonlanma (orantısız sonlanma) tepkimesinin hız sabiti
A ve E	Arrhenius sabitleri
W	Polimerin ağırlığı
M	Monomerin molekül ağırlığı
V	Çözelti hacmi
t	Polimerizasyon süresi
$(A_{810})_0$	Aydınlatmadan önce 810 cm ⁻¹ ' deki absorbands değeri
$(A_{810})_t$	t aydınlatma zamanından sonra 810 cm ⁻¹ ' deki absorbands değeri
T	Transmitans

KISALTMA LİSTESİ

UV	Ultra-viole
VIS	Görünür
IR	İnfra-red
MO	Moleküler orbital
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
IC	İç dönüşüm (internal conversion)
ISC	Sistemler arası geçiş (intersystem crossing)
ES	Uyarılmış hal (excited state)
GS	Temel hal (ground state)
PI	Fotobaşlatıcı (photoinitiator)
NMR	Nükleer manyetik rezonans
DMPA	2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon
TMPTA	Trimetilpropantriakrilat
TX	Tiyoksanton
THF	Tetrahidrofuran
MPA	(2-Metoksifenoksi)-asetik asit
DMF	N,N-Dimetilformamid
NMDEA	N-metildietanolamin
PEG-MA	Polietilenglikolmonoakrilat
TPGDA	Tripropilenglikoldiakrilat
P 3038	Epoksi akrilat + % 25 TPGDA
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
MMA	Metilmetakrilat
DMSO	Dimetilsülfoksit
MCM-TX	1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyoksanton
RT-FTIR	Zamana bağlı infrared spektroskopisi
TX-OCH ₂ COOH	2-(karboksimetoksi)tiyoksanton
KBr	Potasyum bromür

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1a	Etilenin temel haldeki moleküler orbitallerinin enerji diyagramı bu halin elektronik konfigürasyonu.....	5
Şekil 2.1b	Temel hal GS (ground state) ve uyarılmış halin ES (excited state) enerji diyagramı.....	5
Şekil 2.2	S_0 ve S_1 singlet hallerinin ve T_1 triplet halin spin konfigürasyonları [ISC: iç dönüşüm (intersystem crossing)].....	6
Şekil 2.3	Bir etilen bağında π ve π^* orbitallerinin oluşumu.....	7
Şekil 2.4	Bir karbonil grubunun moleküler orbitalleri.....	8
Şekil 2.5	AB gibi bir molekülün temel ve uyarılmış halinin potansiyel enerji diyagramları; dikey elektronik geçiş (absorpsiyon).....	9
Şekil 2.6a	AB gibi bir molekülün S_0 temel hali ve uyarılmış S_1 hali arasındaki elektronik geçiş.....	10
Şekil 2.6b	Bu geçişe karşılık gelen absorpsiyon bandı.....	10
Şekil 2.7	Jablonski diyagramı.....	12
Şekil 2.8a	Etanol içindeki benzofenonun absorpsiyon spektrumu.....	13
Şekil 2.8b	Benzofenonun S_0 , S_1 ve S_2 hallerinin elektronik konfigürasyonunun şematik sunumu.....	13
Şekil 2.8c	Bu hallerin enerji diyagramı.....	13
Şekil 2.9	AB molekülünün S_0 temel hal ve S_1 ve T_1 uyarılmış hallerinin potansiyel enerji eğrileri: absorpsiyon için dikey geçiş ($h\nu$), floresans ($h\nu'$) ve fosforesans ($h\nu''$) emisyonu.....	14
Şekil 2.10	Bir molekülün absorpsiyon ve emisyon spektrumları arasındaki karşılaştırma.	15
Şekil 2.11	Adyabatik bir fotokimyasal reaksiyonun temel ve uyarılmış hallerinin potansiyel enerji eğrileri.....	17
Şekil 2.12	Temel ve uyarılmış halin potansiyel enerji eğrileri.....	18
Şekil 2.13	Reaksiyon şemaları (a) fotokimyasal reaksiyon (b) fotobaşlatılmış reaksiyon..	19
Şekil 3.1	Işıkla başlatılmış serbest radikal polimerizasyonu şeması.....	20
Şekil 3.2	Tipik bir civa lambası (orta basınçlı).....	21
Şekil 3.3	Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı.....	22
Şekil 3.4	Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi.....	39
Şekil 4.1	1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyoksanton (MCM-TX) sentezinin şeması.....	47
Şekil 4.2	MCM-TX' in IR Spektrumu.....	48
Şekil 4.3	MCM-TX' in UV spektrumu.....	48
Şekil 4.4	MCM-TX' in ^1H NMR spektrumu.....	49
Şekil 5.1	MCM-TX' in başlatıcı radikalleri oluşturma mekanizması.....	54
Şekil 5.2	MCM-TX' in PEG-MA, PEG-MA+P-3038+TPGDA, PEG-MA+ TPGDA, PEG-MA+TMPTA, Sartomer 259, Sartomer 344 içinde hazırlanmış formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi 1. saniyedeki polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri.....	55
Şekil 5.3	MCM-TX' in PEG-MA, PEG-MA+P-3038+TPGDA, PEG-MA+ TPGDA, PEG-MA+TMPTA, Sartomer 259, Sartomer 344 içinde hazırlanmış formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi 5 saniye aydınlatma sonundaki polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri.....	56

Şekil 5.4	MCM-TX' in PEG-MA, PEG-MA+P-3038+TPGDA, PEG-MA+ TPGDA, PEG-MA+TMPTA, Sartomer 259, Sartomer 344 içinde hazırlanmış formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi 240 saniye aydınlatma sonundaki polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri.....	57
Şekil 5.5	MCM-TX ve TX-CH ₂ COOH' ın PEG-MA+P-3038+TPGDA içinde hazırlanmış formülasyonlarının 1 saniye aydınlatma sonucunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri.....	57
Şekil 5.6	MCM-TX ve TX-CH ₂ COOH' ın PEG-MA+P-3038+TPGDA içinde hazırlanmış formülasyonlarının 5 saniye aydınlatma sonucunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri.....	58
Şekil 5.7	MCM-TX ve TX-CH ₂ COOH' ın PEG-MA+P-3038+TPGDA içinde hazırlanmış formülasyonlarının 180 saniye aydınlatma sonucunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri.....	58
Şekil 5.8	MCM-TX' in fotobeyazlaşması.....	59



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Çeşitli dalga boyundaki fotonların bir <i>einstein</i> lerinin enerjisi.....	3
Çizelge 3.1 Bazı homopolimerler, yapı birimleri ve monomerleri.....	23
Çizelge 3.2 Tiyoksanton türevleri.....	33
Çizelge 3.3 Radikalik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler.....	40
Çizelge 5.1 MCM-TX varlığında MMA' nın hava ortamında DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....	51
Çizelge 5.2 TX+MPA ve MCM-TX'in aynı konsantrastonda hava ortamındaki polimerizasyon sonuçlarının karşılaştırılması.....	52
Çizelge 5.3 MCM-TX ve TX-OCH ₂ COOH' in değişik konsantrastonda hava ortamındaki polimerizasyon sonuçlarının karşılaştırılması.....	53



ÖNSÖZ

Bundan altı sene önce “sen kimyada yüksek lisans yapacaksın” deseler güler geçerdim ama lisans bitti, yüksek lisansa başladım ve onun da sonuna geldik. Kimyaya biraz geç ısındım galiba, ancak tam ısındım. Yüksek lisansı hep bir alışma aşaması olarak gördüm. Asıl amaç ilerde polimer sektöründe fark yaratmak olunca gelişmeye açık bir sektör olan ısıklı polimerizasyon sektörü ile ilgili bir konuyla çalışmam ve bu konuda bilgilenmem benim için bir şans oldu. Elbette ki burada bana bu altyapıyı sağlayan, danışmanlığında çalışmaktan büyük zevk aldığım, her durumda bana hoşgörölü ve pozitif yaklaşan, yardımını ve bilgisini esirgemeyen değerli insan, hocam Doç. Dr. Nergis Arsu’ ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca laboratuarda bocaladığım ilk zamanlarda ve daha sonraki çalışmalarım da bildiği her şeyi benimle paylaşıp her zaman yanımda olan pozitif insan, Arş. Gör. Feyza Karasu’ya; başım her sıkıştığında tecrübelerini bana aktaran, iyi ki varsınız dedirten Arş. Gör. Demet Karaca Balta ve Yar. Doç. Dr. Meral Aydın’a; manevi desteklerinden dolayı dostlarım Fatih Çakar, Murat Kılıç, Gökhan Temel ve fizikokimya bölümündeki bütün arkadaşlarıma sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca bana her koşulda maddi ve manevi destek olan aileme ve onu tanıdığım günden beri gönlündeki sevgiyi benden hiç esirgemeyen kader ortağım Tuba Dursun’ a en içten sevgi ve teşekkürlerimle...

Mehmet Melih Ataman

ÖZET

Bir fotokimyasal reaksiyon bir fotonun molekül tarafından absorpsiyonunu içerir (Grotthus-Draper kuralı). Absorplanan bu fotonun enerjisiyle molekülün elektronik olarak uyarılmış hali yaratılır ve bu molekül kararlı bir ürün oluşturmak üzere kimyasal bir dönüşüm yaşar ya da termal bir reaksiyon başlatma kapasitesine sahip geçiş reaktanı haline gelir. Alternatif olarak böyle bir hal uyarılma enerjisini kimyasal bir değişime uğramadan boşaltır yani fotofiziksel bir işlem (radyasyonlu ve radyasyonsuz) ile deaktivasyona uğrar.

Işıkla başlatılmış polimerizasyon (fotopolimerizasyon) sistemlerinde en önemli bileşenlerden biri fotobaşlatıcılardır. Bir fotobaşlatıcı, absorpsiyon karakteristiğine uygun olan elektromanyetik spektrum bölgesindeki (genellikle 250-550 nm) ışının enerjisini alarak (uyarıldıktan sonra) ya kendisi α -parçalanmasına uğrayıp başlatıcı radikallerini oluşturan ya da diğer bir madde ile etkileşerek (yardımcı başlatıcı) başlatıcı radikallerinin oluşmasını sağlayan organik yapılu madde olarak tanımlanabilir. Bu oluşan radikaller de fotopolimerizasyon işlemlerinin başlatılmasında aktif rol oynarlar.

Tiyoksantonlar normalde hidrojen abstrakte eden ve hava ortamında tek başlarına çalışmayarak reaksiyon başlatmak için bir hidrojen donöre ihtiyaç duyan çok önemli fotobaşlatıcılardır. Fakat günümüzde hidrojen donörünü de için de barındıran tek bileşenli tiyoksanton türevleri sentezlenmektedir.

2-Metoksifenoksiteiyoksanton asetik asit ya da bir başka deyişle 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyoksanton (MCM-TX) kendi molekülleri arasında hidrojen abstraksiyonunu takiben dekarboksilasyona uğrayıp başlatıcı radikalleri oluşturan tek bileşenli bir tiyoksanton türevi olarak sentezlenmiştir. Etkinliğinin incelenmesi amacıyla MCM-TX çeşitli mono, di ve triakrilatlar içinde kullanılmış. Hava ortamında polimerizasyon reaksiyonlarını tek başına başlattığı görülmüştür. Hem metilmetakrilatın DMF içindeki çözelti polimerizasyonu sonuçları hem de epoksi akrilat içindeki RT-FTIR kullanılarak yapılan polimerizasyon sonuçları daha önce sentezlenmiş olan 2-(Karboksimetoksi)tiyoksantonun (TX-OCH₂COOH) sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: 2-Metoksifenoksiteiyoksanton, 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyoksanton, 2-(Karboksimetoksi)tiyoksanton, fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu, fotokimya, fotobaşlatıcı.

ABSTRACT

A photochemical reaction requires a photon absorption by a molecule. An electronically excited state of the molecule is thus created and may subsequently undergo a direct chemical transformation into a stable product, or become an intermediate chemical reactant capable of initiating a thermal reaction. Alternatively, such a state may simply dissipate its energy of excitation without chemical change, undergo a photophysical process of deactivation (radiative and non-radiative).

One of the most important components in photoinitiated polymerization systems is the photoinitiator. A photoinitiator can be defined as a molecule which absorbs light in the ultraviolet-visible spectral range, generally 250-550 nm, and convert this light energy into chemical energy in the form of reactive intermediates that undergo unimolecular bond cleavage or interact with a second molecule (coinitiator) to generate free radicals. Subsequently these free radicals initiate polymerization in the presence of monomers.

Normally, thioxanthenes are among the most important hydrogen-abstracting photoinitiators that do not work alone and require H-donor in order to initiate a reaction. But today one component thioxanthone derivatives including the H-donor are being synthesized.

2-Methoxyphenoxythioxanthone acetic acid or in other words 1-Methoxy-2-carboxymethoxythioxanthone has been synthesized as a one component thioxanthone derivative that undergoes a decarboxylation process following hydrogen abstraction. In order to determine its efficiency, MCM-TX has been used in several acrylate systems like mono, di and triacrylates and it has been found that it is capable of initiating the polymerization in air atmosphere without any aid from another H-donor. Both the results of methylmetacrylate polymerization in DMF and epoxyacrylate polymerization by using RT-FTIR have been compared with the results of previously synthesized (2-Carboxymethoxy)thioxanthone.

Key Words: 2-Methoxyphenoxythioxanthone, 1-Methoxy-2-carboxymethoxythioxanthone, (2-Carboxymethoxy)thioxanthone, photoinitiated free radical polymerization, fotochemistry, photoinitiator.

1. GİRİŞ

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarının temelini anlamak için ilk önce fotokimya prensiplerini bilmek gereklidir. Fotokimya prensipleri ışık ile maddenin etkileşimini yani bir molekülün fotonu absorplaması ve bunu izleyen olayları irdeler. Bu olaylar fotokimyasal ve fotofiziksel işlemler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Fotofiziksel işlemler yeni kimyasal bileşikler üretmezler, sadece uyarılmış halleri birbiri arasında veya uyarılmış hallerle temel halleri birbirlerine dönüştürürler. Fotokimyasal işlemler ise başlangıç maddelerinden farklı yeni kimyasal varlıklar üretirler.

Günümüzde ışıkla başlatılmış polimerizasyon sistemleri veya radyasyonla sertleştirme sistemleri kurulum maliyetlerinin düşüklüğü, uçucu organik madde (VOC) ve hava kirletici zehirli maddeler içermemesi, hızlı üretimin gerçekleştirilebilmesi, enerji tüketiminin az olması ve güvenilir olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Fotopolimerizasyonun en çok kullanıldığı alanlar baskı, paketlenme, kaplama, yapıştırıcı, optik fiber sektörleridir.

Fotopolimerizasyon sistemlerinin vazgeçilmez unsurlarından biri olan fotobaşlatıcılardan istenen özellikler kısaca kolay sentezlenebilir olmaları, düşük maliyetli, kokusuz, zehirsiz olmaları, yüksek absorpsiyona, mükemmel raf ömrüne ve monomere karşı mükemmel reaktiviteye sahip olmalarıdır.

Bu çalışmada tek bileşenli bir başlatıcı olan 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyoksanton (MCM-TX) sentezlenmiş ve karakterize edilerek fotobaşlatma etkinliği incelenmiştir.

2. FOTOKİMYA PRENSİPLERİ

2.1 Genel Bilgi

Bir fotokimyasal reaksiyon uygun dalga boyundaki elektromanyetik radyasyonun bir molekül tarafından absorpsiyonunu içerir (Grotthus-Draper kuralı). Böylece molekülün elektronik olarak uyarılmış hali yaratılır ve bu molekül kararlı bir ürün oluşturmak üzere kimyasal bir dönüşüm yaşar ya da termal bir reaksiyon başlatma kapasitesine sahip geçiş reaktanı haline gelir. Alternatif olarak böyle bir hal uyarılma enerjisini kimyasal bir değişime uğramadan boşaltır yani fotofiziksel bir işlem ile deaktivasyona uğrar. (Braun vd., 1991)

2.2 Işık Absorpsiyonu

2.2.1 Işık ve Uyarılma Enerjisi

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, foton olarak adlandırılan partiküllerden oluşur. Bir foton tarafından taşınan enerjinin büyüklüğü Planck denklemi ile verilir (Guillet, 1985):

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad [\text{J.foton}^{-1}] \quad (2.1)$$

h = Planck sabiti ($6,6256 \times 10^{-34}$ J.s.foton⁻¹)

c = Işık hızı ($2,9979 \times 10^8$ m.s⁻¹)

λ = Işığın dalga boyu (m)

ν = Işığın frekansı (s⁻¹)

$\bar{\nu}$ = Dalga sayısı (m⁻¹)

Bir foton ve molekülün etkileşimi elektronik olarak uyarılmış hali yaratmak üzere (* ile belirtilir) fotonun bu molekül tarafından absorpsiyonu ile sonuçlanabilir. Uyarılma enerjisi genellikle bir *einstein* başına kJ (ya da kilokalori) olarak ifade edilir ve burada bir *einstein* (N_0) aynı dalga boyundaki fotonların bir molünü gösterir. Diğer bir deyişle reaktan tarafından absorbe edilen enerjinin birimi reaktanın bir molü (N_0 tane molekül) başına düşen kJ olarak verilir. (Braun vd., 1991)

(2.2) bu enerjilerin elektromanyetik radyasyonun dalga boyundan (λ) hesaplanmasını sağlar:

$$E = N_0 \cdot hc/\lambda = 1197 \times \frac{10^{-4}}{\lambda} \quad [\text{kJ.mol}^{-1}] [\text{kJ.einstein}^{-1}] \quad (2.2)$$

Burada N_0 Avogadro sayısıdır ($6,023 \times 10^{23}$).

Değişik dalga boylarının fotonlarının bir *einstein* için enerji büyüklükleri Çizelge 2.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Çeşitli dalga boyundaki fotonların bir *einstein*lerinin enerjisi (Braun vd., 1991)

Kaynak	λ	ν	$\bar{\nu}$	E		
	[nm]		[cm ⁻¹]			
	[10 ⁻⁹ m]		[10 ² m ⁻¹]	[kkal.mol ⁻¹]	[kj.mol ⁻¹]	[eV]*
γ -ışını	10 ⁻³	3,0x10 ²⁰	10 ¹⁰	2,9x10 ⁷	1,2x10 ⁸	1,3x10 ⁶
x-ışını	10 ⁻¹	3,0x10 ¹⁸	10 ⁸	2,9x10 ⁵	1,2x10 ⁶	1,3x10 ⁴
	30	1x10 ¹⁶	333.333	953,3	3984,8	41,3
Ultra-viole (UV)	200	1,5x10 ¹⁵	50.000	143,0	597,7	6,2
	250	1,2x10 ¹⁵	40.000	114,4	478,2	5,0
	300	1x10 ¹⁵	33.333	95,4	398,4	4,1
	350	8,7x10 ¹⁵	28.571	81,7	341,5	3,5
Görünür (VIS)	400	7,5x10 ¹⁴	25.000	71,5	298,9	3,1
	450	6,6x10 ¹⁴	22.222	63,5	265,4	2,8
	500	6,0x10 ¹⁴	20.000	57,2	239,1	2,5
	550	5,4x10 ¹⁴	18.182	52,0	217,4	2,3
	600	5,0x10 ¹⁴	16.666	47,7	199,4	2,1
	650	4,6x10 ¹⁴	15.385	44,0	183,9	1,9
	700	4,2x10 ¹⁴	14.286	40,9	170,9	1,8
İnfr-red (IR)	1000	3,0x10 ¹⁴	10.000	28,6	119,5	1,2
	5000	6,0x10 ¹³	2.000	5,7	28,8	2,5x10 ⁻¹
	10 ⁴	3,0x10 ¹³	1.000	2,9	12,0	1,3x10 ⁻¹
Mikrodalga	10 ⁷	3,0x10 ¹⁰	1	2,9x10 ⁻³	1,2x10 ⁻²	1,3x10 ⁻⁴
	10 ⁹	3,0x10 ⁸	10 ⁻²	2,9x10 ⁻⁵	1,2x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻⁶
Radyo dalga	10 ¹¹	3,0x10 ⁶	10 ⁻⁴	2,9x10 ⁻⁷	1,2x10 ⁻⁶	1,3x10 ⁻⁸

* 1 eV = 23,06 kkal.mol⁻¹

Fotokimyada kullanılan en önemli dalga boyları 200 nm ve 700 nm (ultraviole ve görünür) aralığındadır. Bu yaklaşık 600 kJ.mol^{-1} ($140 \text{ kkal.mol}^{-1}$) ve 170 kJ.mol^{-1} (40 kkal.mol^{-1}) arasındaki enerjilere denk gelir.

Genel olarak yakın-infrared bölgesindeki ışın tek bir foton absorpsiyonu ile elektronik olarak uyarılmış hal yaratacak enerjiye sahip değildir. (Braun vd., 1991)

2.2.2 Beer-Lambert Yasası

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu genellikle Beer – Lambert kanunu ile açıklanır (Guillet, 1985).

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.3)$$

I = Geçen ışık yoğunluğu

I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

$[c]$ = Molar konsantrasyon (mol.l^{-1})

l = cm olarak uzunluk (ışık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı)

Bu eşitlik, örneğin içinden geçen ışık şiddetinin (I), yol uzunluğu (l) ve örnek konsantrasyonunun (c) artması ile azalacağını gösterir. Eşitliğin düzenlenmesi ile I/I_0 oranını veren daha genel bir ifade elde ederiz:

$$-\ln(I/I_0) = -\log T = \epsilon \cdot c \cdot l = A \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte A , absorbans olarak ifade edilir. T ise transmittans olarak adlandırılır.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.5)$$

Molar absorpsiyon katsayısı (ϵ), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Bir homojen karışımda birden fazla absorplayıcı parçacık bulunursa Beer – Lambert kanunu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

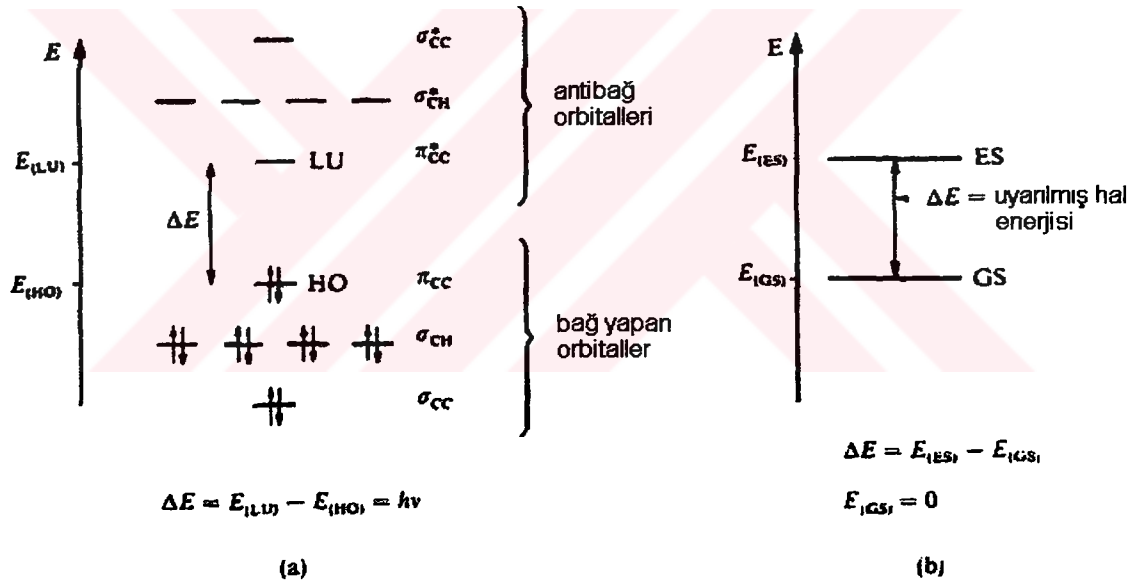
$$I/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i] \cdot l} \quad (2.6)$$

Beer – Lambert kuralı sadece fototermal ve elektromekanik sistemlerin minimum koşulları altında yani absorplayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonunda ve düşük radyasyon yoğunluğu durumlarında monofotonik ışığın absorpsiyonunu açıklamaya yarar (Rabek, 1996).

2.3 Elektronik Olarak Uyarılmış Haller

2.3.1 Elektronik Geçiş

Bir molekül uyarılmadan önce temel hal olarak bilinen en düşük enerji seviyesinde bulunur. Bu hal elektronların en düşük enerjili moleküler orbitallere (MO) yerleşmesiyle karakterize edilir (Dewar ve Dougherty, 1975); her bir moleküler orbital en çok iki elektron içerir ve ters spinli olmalıdır. Bir moleküldeki elektronlar *Pauli dışlama prensibine* uyarlar: aynı atomda bulunan iki elektronun dört kuantum sayısı bütünüyle birbirinin aynı olamaz. Genel olarak organik moleküller çift sayılı elektronlara sahiptirler, bu yüzden bütün elektronları temel halin elektronik konfigürasyonunda dizilmişlerdir (Şekil 1.1 (a)). Elektronik olarak uyarılmış hal oluşturmak üzere bir molekül en az en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip bir fotonu absorplamalıdır (Şekil 1.1) (Braun vd., 1991).



Şekil 2.1(a) Etilenin temel haldeki moleküler orbitallerinin enerji diyagramı bu halin elektronik konfigürasyonu; (b) temel hal GS ve uyarılmış halin ES enerji diyagramı (Braun vd., 1991).

Fotonun enerjisi absorplandığı sırada,

$$h\nu = \Delta E = E_{(LU)} - E_{(HO)} \quad (2.7)$$

bir elektron HOMO' dan LUMO' ya çıkar: molekülün temel halinden uyarılmış haline elektronik geçiş gerçekleşir. Böyle bir uyarılmış hal bir enerjiye, bir yapıya ve bir ömre

sahiptir. Elektronik olarak uyarılmış halin enerjisi uyarılmış hal enerjisi ile temel hal enerjisi arasındaki farktır (Braun vd., 1991).

2.3.2 Singlet ve Triplet Haller

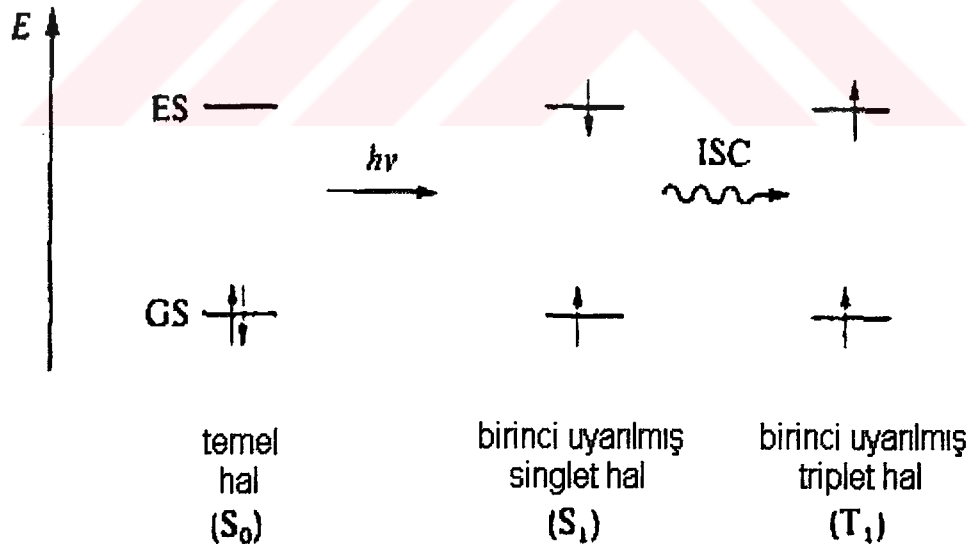
Bir elektronik halin spin çoğalabilirliği (multiplicity) spinin (S) toplam manyetik momenti ile ilişkilidir ve (2.8) ile belirlenir.

$$\text{çoğalabilirlik} = 2S + 1 \quad (2.8)$$

‘Spin çoğalabilirliği’ ve ‘spin konfigürasyonu’ ifadeleri birbiriyle eşanlamlıdır. Çoğalabilirlik aynı toplam spin açısal momentumuna sahip olası yönelmelerin sayısına eşittir.

Bütün elektronların çiftleştiği konumda (genellikle temel haldeki organik moleküllerde olduğu gibi) spin moment S sıfır olur, spin çoğalabilirliği 1’e eşit olur ve molekül singlet haldedir. Temel haldeki singlet S_0 ile belirtilir.

Elektronik geçiş durumunda (enerji absorpsiyonu) bir elektron HOMO’ dan LUMO’ ya toplam spininde bir değişiklik olmadan geçmiş ise uyarılmış hal de singlet olmalıdır ve bu S_1 ile belirtilir (en düşük uyarılmış singlet hal ya da birinci uyarılmış singlet hal) (Şekil 2.2). Singlet-singlet geçişleri sonuç spin moment S' i korurlar ve izinli geçiş olarak adlandırılırlar.

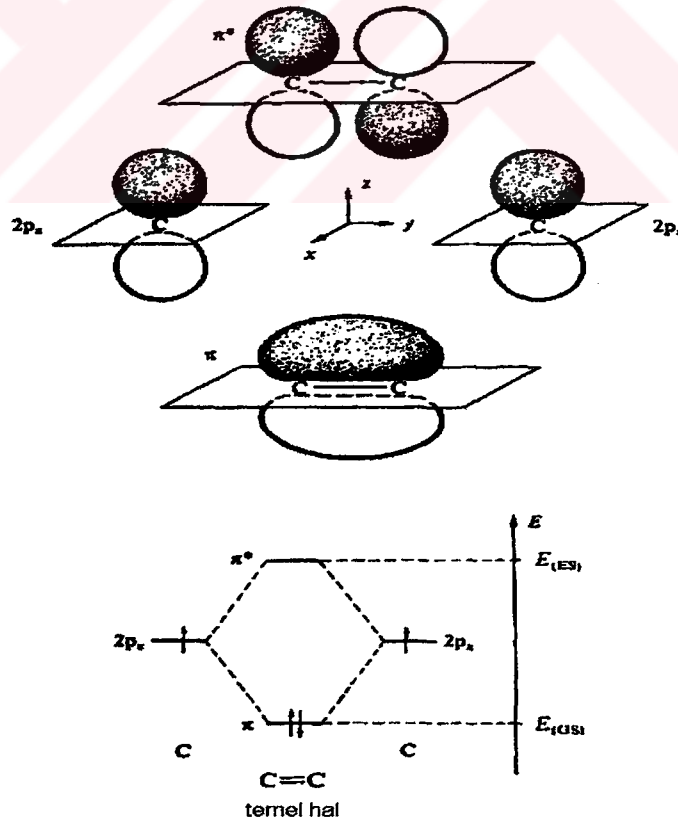


Şekil 2.2 S_0 ve S_1 singlet hallerinin ve T_1 triplet halin spin konfigürasyonları (ISC: Sistemler arası geçiş) (Braun vd., 1991).

Eğer uyarılmış halde iki çiftleşmemiş elektron paralel spine sahipse o zaman $S = 1$ ve dolayısıyla spin çoğalabilirliği de 3 olur. Böyle bir uyarılmış hal triplet hal olarak adlandırılır ve T ile belirtilir (Şekil 2.2). Singlet ve triplet arasındaki geçişler izinsiz geçişlerdir. Bu yüzden örneğin temel hal (S_0) ve birinci uyarılmış triplet hal (T_1) arasındaki elektronik geçiş (S_0-T_1) yani T_1' in direk olarak bir foton absorpsiyonu ile oluşması çok düşük bir ihtimaldir. Triplet hal T_1' e birinci singlet hal S_1 üzerinden ulaşılabilir [spin-orbital çiftleşmesi (spin-orbit coupling)] (McGlynn vd.,1969). LUMO üzerindeki elektronların spin yönlenmesi daha önce HOMO' da olduğunun tersine döner. Farklı spin çoğalabilirliğine sahip iki farklı elektronik hal arasındaki böyle bir radyasyonsuz geçişin ya da sistemler arası geçişin olma olasılığı spin-orbital çiftleşmesinin yoğunluğu ile doğru orantılı, singlet hal S_1 ve triplet hal T_1 arasındaki enerji farkıyla ters orantılıdır. Uyarılmış triplet halin (T_1) enerjisi uyarılmış singlet hal (S_1) enerjisinden daha düşüktür (Braun vd., 1991). Bunun nedeni paralel spinli elektronların birbirlerinin enerjilerini düşürmeleridir (Hund kuralı).

2.3.3 $\pi^* \rightarrow \pi$ ve $\pi^* \rightarrow n$ Elektronik Geçişleri

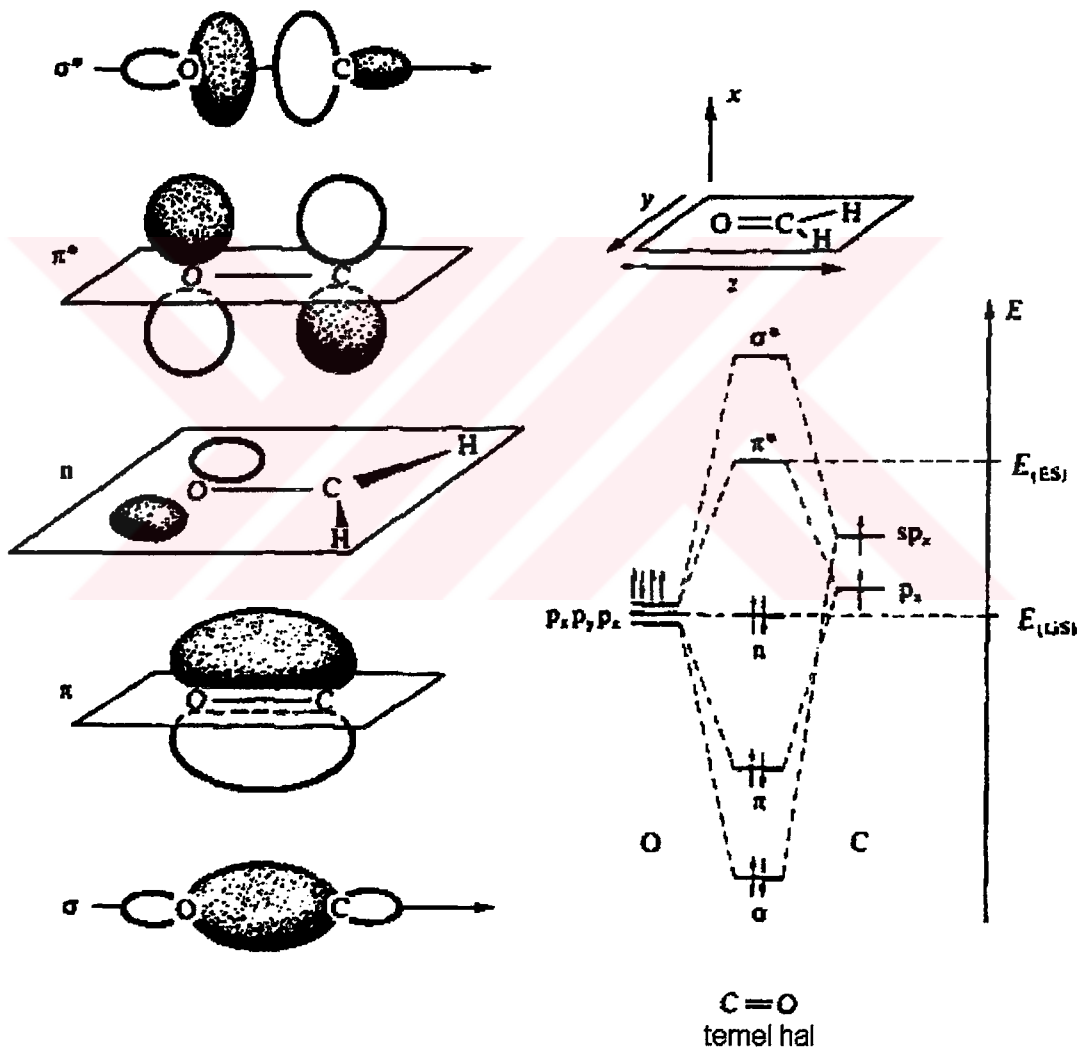
Fotokimyadaki geçişler iki temel tipe ayrılabilir: (1) $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişleri (Şekil 2.3); (2) $\pi^* \rightarrow n$ geçişleri (Şekil 2.4).



Şekil 2.3 Bir etilen bağında π ve π^* orbitallerinin oluşumu (Braun vd., 1991).

$\pi^* \rightarrow \pi$ geçişi bir bağ yapan π orbitali ve bir anti-bağ π^* orbitali arasında oluşur. Bu tip bir geçişe örnek olarak etilenik (olefinik) ve aromatik karbon bileşiklerindeki geçişler gösterilebilir.

Bir $\pi^* \rightarrow n$ geçişi ise bir bağ yapmayan n orbitali ve bir anti-bağ π^* orbitali arasında oluşur. Buna örnek olarak çiftleşmemiş elektronlara sahip heteroatomları (oksijen, azot) yapısında bulunduran ketonlar ve aromatik aminlerdeki geçişler gösterilebilir. Şekil 2.4 bir karbonil grubunun bağ yapan, bağ yapmayan ve anti-bağ orbitallerinin oluşumunu ve enerji hiyerarşisini göstermektedir (Dewar ve Dougherty, 1975).



Şekil 2.4 Bir karbonil grubunun moleküler orbitalleri (Braun vd., 1991).

Delokalize olmuş π elektronları ve bağ yapmayan n elektronları kolayca uyarılabilirler ve bu durum onların organik fotokimyadaki önemlerini artırır.

Bir π ve bir π^* orbitali arasında oluşan elektronik geçişler ile yaratılan uyarılmış singlet ya da triplet halleri $^1(\pi, \pi^*)$ ve $^3(\pi, \pi^*)$ şeklinde gösterilir. Aynı şekilde bir n orbitali ve bir π^* orbitali

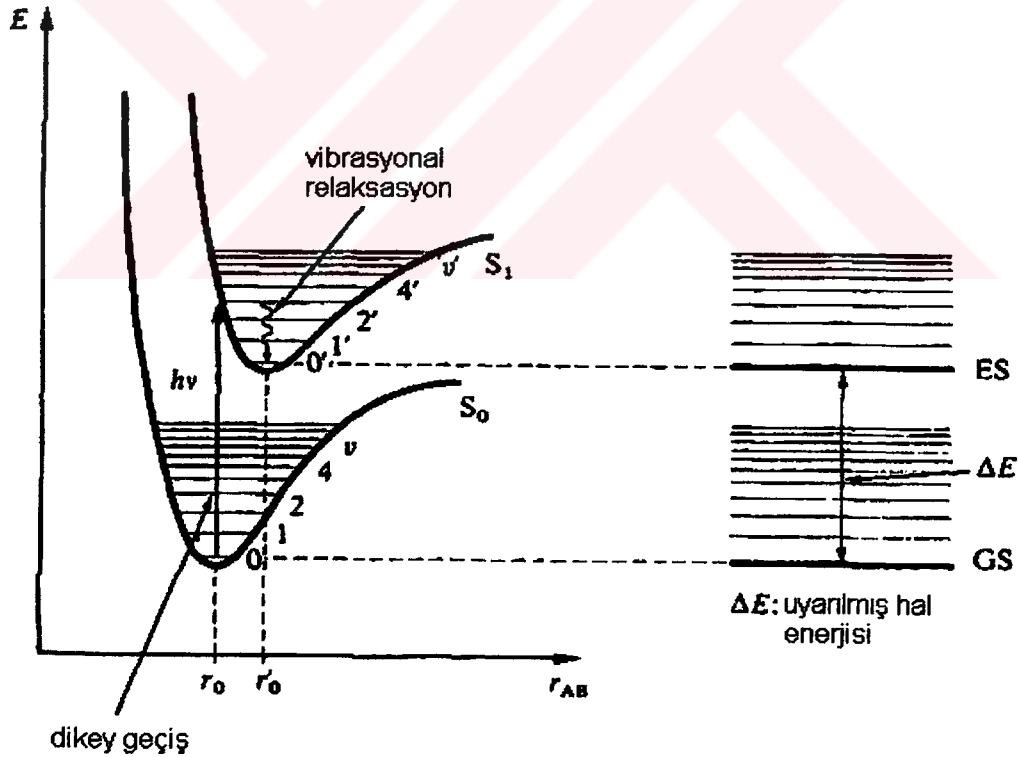
arasındaki elektronik geçiş tarafından türetilen uyarılmış haller $^1(n, \pi^*)$ ve $^3(n, \pi^*)$ şeklinde belirtilir.

$\pi^* \rightarrow n$ tipinin $S_0 \rightarrow S_1$ geçişleri yapma olasılığı $\pi^* \rightarrow \pi$ tipinin $S_0 \rightarrow S_1$ geçişi yapma olasılığından daha düşüktür, bunun nedeni n ve π^* orbitalleri arasındaki orbital çakışmasının zayıf olmasıdır (Braun vd., 1991) (Şekil 2.4).

2.4 Absorpsiyon Spektrumları

2.4.1 Franck-Condon Prensibi

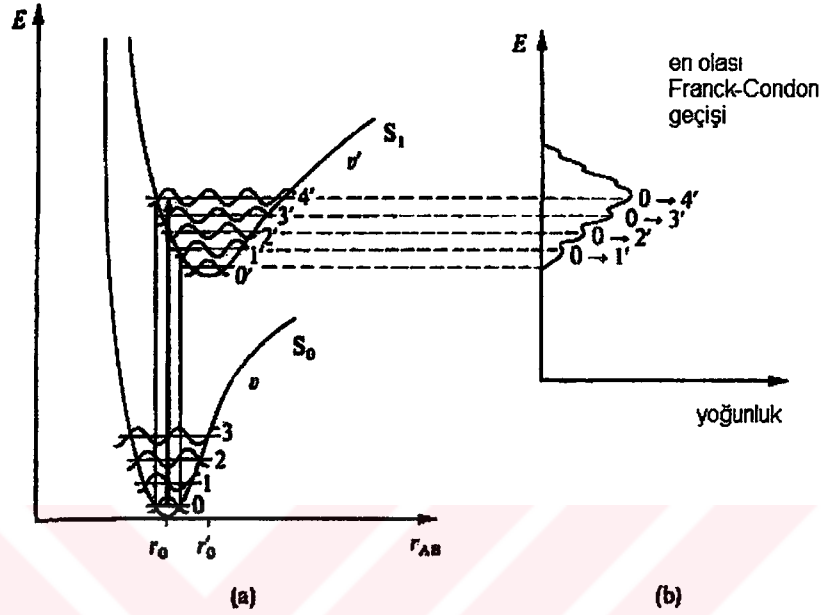
Franck-Condon prensibine göre bir elektronik geçiş sırasında çekirdeklerin göreceli pozisyonları ve kinetik enerjileri değişmez. Yani elektronlar çok hızlı hareket ettikleri ve çekirdeklere oranla daha hafif oldukları için bir seviyeden diğer bir seviyeye geçerken çekirdekleri rahatsız etmezler. Elektronik geçiş esnasında moleküler geometri değişmez ve moleküler geometriyi değiştirmeyen dikey geçiş en olası geçiştir (Braun vd., 1991) (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 AB gibi bir molekülün temel ve uyarılmış halinin potansiyel enerji diyagramları; dikey elektronik geçiş (absorpsiyon) (Braun vd., 1991).

2.4.2 Absorpsiyon Bantları

Şekil 2.6' da çizilen yatay çizgilerin (titreşim enerji seviyeleri) üstünden geçen sinüzoidal eğriler bir harmonik osilatörün kuantize olmuş titreşim seviyelerinin dalga fonksiyonlarını belirtir.



Şekil 2.6 (a) AB gibi bir molekülün S_0 temel hali ve uyarılmış S_1 hali arasındaki elektronik geçiş; (b) bu geçişe karşılık gelen absorpsiyon bandı (Braun vd., 1991).

Temel hal (titreşim seviyesi 0) ve elektronik olarak uyarılmış halin bir v' seviyesi arasındaki geçiş ihtimali bu iki halin titreşim dalga fonksiyonlarının çarpımının değeri ile belirlenir: geçiş ihtimali bu çarpımın büyüklüğü ile artar yani titreşim dalga fonksiyonları maksimum çakışma ve birbirine uyum göstermelidir. Örnek olarak Şekil 2.6'da S_0 ve S_1 arasındaki dikey geçiş en büyük olasılıkla $0 \rightarrow 4'$ geçişidir.

Bir molekül tarafından ışığın absorpsiyonu sırasında uyarılmış halin bir çok titreşim seviyesine farklı geçiş olasılıkları ile ulaşılır. Sonuçta en olası Franck-Condon geçişi en yoğun olanıdır (Braun vd., 1991) (Şekil 2.6).

2.4.3 Absorpsiyon Spektrumlarının Karakteristikleri

Ultraviole ve görünür bölgelerdeki absorpsiyon spektrumları genellikle dalga boyu, frekans ya da dalga sayısının bir fonksiyonu olarak absorpsiyonları gösteren eğrileri çizen spektrofotometreler tarafından kaydedilir. Çoğu durumda spektrofotometreler ayrıca geçirgenlik faktörü ya da molar absorpsiyon katsayısının kaydedilmesine de izin verir. Bu

farklı nicelikler absorpsiyonun yoğunluğunun ölçüleridir. Sadece molar absorpsiyon katsayısı maddenin konsantrasyonundan bağımsızdır (Beer-Lambert yasası, denklem (2.5)).

Bir absorpsiyon spektrumu ona karşılık gelen molar absorpsiyon katsayısının ($\epsilon_{\max}$) maksimumunun dalga boyları ($\lambda_{\max}$) ile karakterize edilir.

Belirli bir spektral bölgedeki (görünür veya ultraviyole) ışığı absorplayan bir fonksiyonel grup ya da bir molekül parçası kromofor olarak adlandırılır. Bir kromoforun temel absorpsiyonu diğer kromoforlar veya fonksiyonel gruplarla olan etkileşimi ile kaydırılabilir. Kısa dalga boylarına doğru kayma hipsokromik etki, uzun dalga boylarına doğru kayma ise batokromik etki olarak adlandırılır (Braun vd., 1991).

2.5 Uyarılmış Hal Deaktivasyonunun Fotofiziksel İşlemleri

2.5.1 Giriş

Elektronik olarak uyarılan bir molekül tarafından alınan enerji bir fotokimyasal reaksiyondan başka yollarla da harcanabilir. Uyarılmış bir molekülün enerjisini harcamasına izin veren iki tip fotofiziksel işlem vardır:

1. Radyasyonsuz deaktivasyon işlemleri.
2. Radyasyonlu deaktivasyon işlemleri (örn: lüminesans)

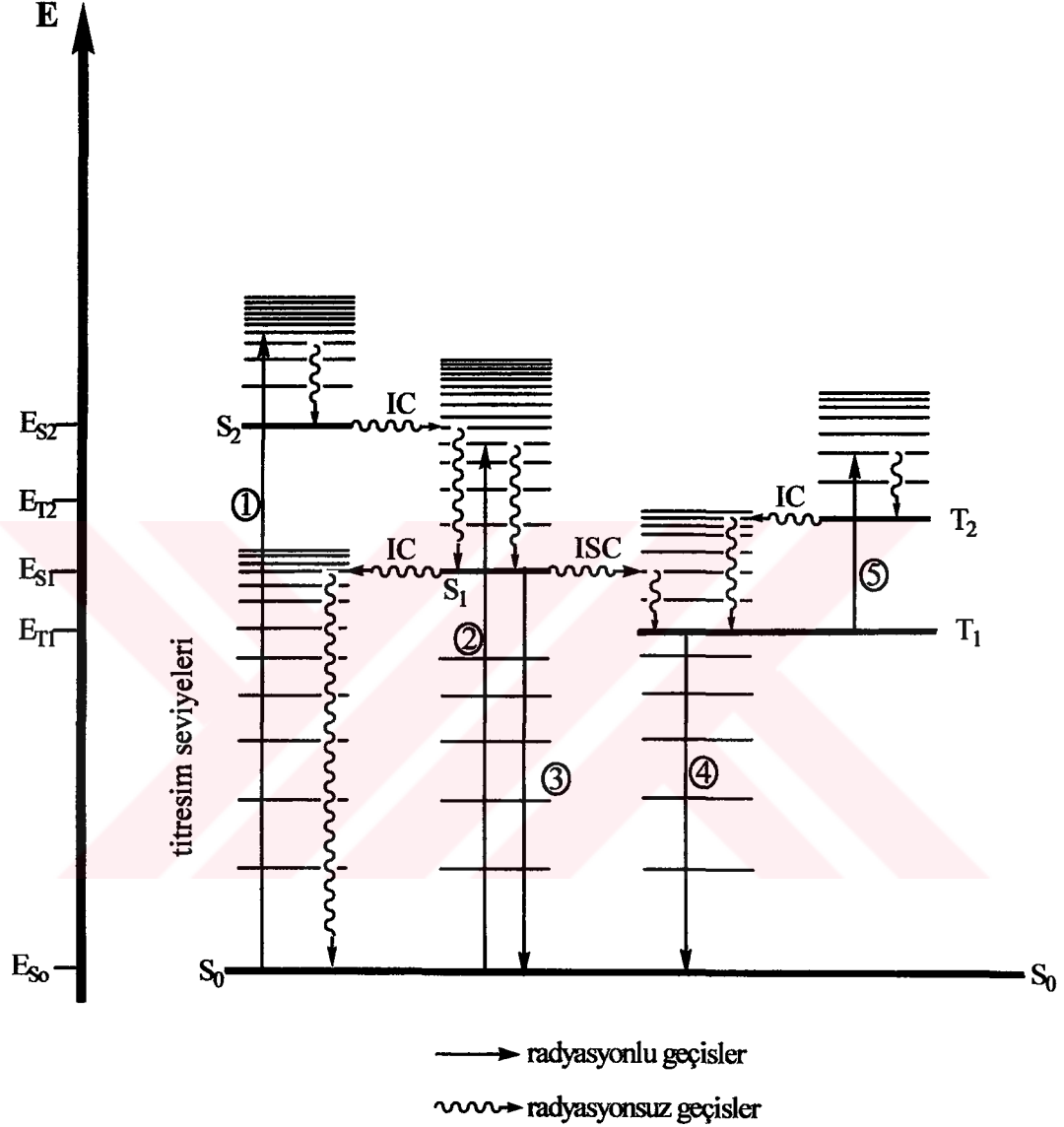
Jablonski diyagramı (Şekil 2.7) uyarılma ve deaktivasyon işlemlerinin şematik bir sunumudur (Braun vd., 1991).

2.5.2 Radyasyonsuz Deaktivasyon

Molekül uyarılıp dikey bir geçişle uyarılmış hal S_1 ' in yeni bir titreşim seviyesine çıktıktan sonra reaksiyondan önce titreşim enerjisini kaybeder ve uyarılmış halin denge konfigürasyonuna iner (titreşim seviyesi 0') (Şekil 2.5 ve 2.7). Sıvı fazda bu *vibrasyonel relaksasyon* oldukça hızlı bir işlemdir (10^{-13} - 10^{-12} s). Uyarılmış bir halin (S_1 ya da T_1) ömrü vibrasyonel relaksasyona oranla daha uzundur. Bu yüzden uyarılmış halin denge konfigürasyonunun ömrü bu halin ömrü olarak düşünülebilir (Braun vd., 1991).

İç dönüşüm (IC) uyarılmış bir hal ile aynı çoğalabilirliğe sahip daha düşük enerjili bir halin arasındaki radyasyonsuz geçiştir. Bir molekül S_1 ' den daha yüksek enerjili bir singlet seviyeye S_2 (ya da S_n) uyarılmış olabilir. Genelde S_2 - S_1 arasındaki enerji farkı düşük olduğundan bu iki seviyenin titreşim seviyeleri kısmen çakışır. İç dönüşüm (IC) olarak bilinen bir gevşeme işlemi S_2 ve S_1 arasında oluşur ve bu olay sonrasında olan her şey molekül sanki gerçekte S_1

haline uyarılmış gibi gerçekleşir (Kasha kuralı) (Kahsa, 1950). Bu arada eğer S_2 ve S_1 arasındaki enerji farkı yeterince fazla ise (S_1 ve S_0 arasında olduğu gibi) S_2 halinden radyasyonlu deaktivasyon (floresans emisyonu) iç dönüşümle yarış halinde olabilir. Bazı durumlarda S_2 halinden başlayan fotokimyasal reaksiyon gözlenebilir.

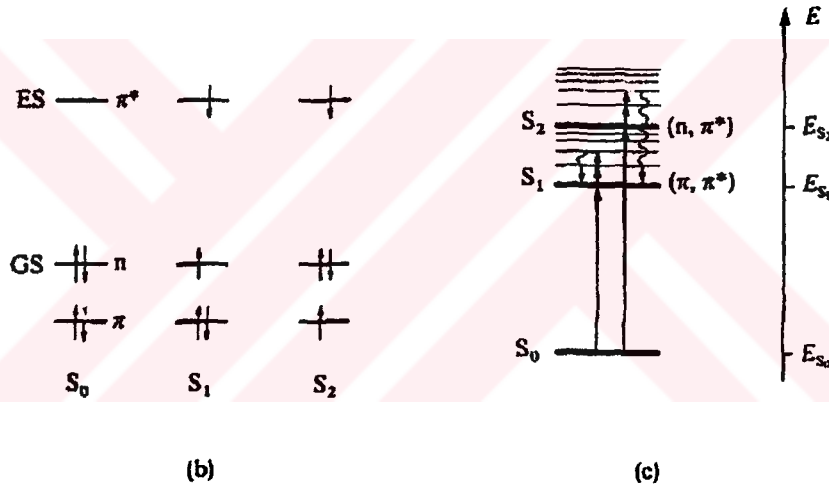
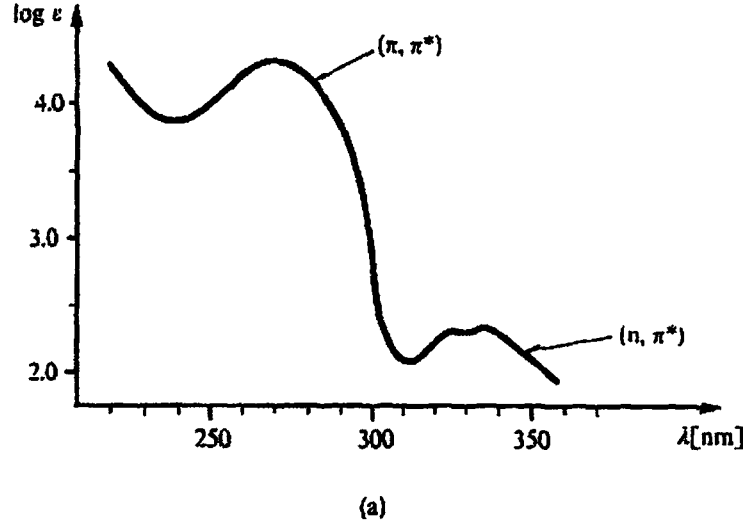


Şekil 2.7 Jablonski diyagramı: (1) $S_0 \rightarrow S_2$ absorpsiyonu; (2) $S_0 \rightarrow S_1$ absorpsiyonu; (3) floresans; (4) fosforesans; (5) triplet-triplet absorpsiyonu

Uyarılmış seviye S_2 ya da S_n' e ya HOMO' dan LUMO enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip bir anti-bağ orbitaline elektronik geçiş ile ya da HOMO enerjisinden düşük enerjiye sahip bir orbitalden LUMO seviyesine elektronik bir geçişle ulaşılabilir.

Benzofenon bu duruma güzel bir örnek oluşturur (Şekil 2.8). Bu bileşiğin absorpsiyon spektrumu iki bant içerir: biri HOMO ve LUMO arasındaki ($S_0 \rightarrow S_1$) $\pi^* \rightarrow n$ geçişine karşılık

gelir, diğeri de HOMO' dan düşük enerjili π orbitali ve LUMO arasındaki ($S_0 \rightarrow S_2$) $\pi^* \rightarrow \pi$ geçişine karşılık gelir.



Şekil 2.8 (a) Etanol içindeki benzofenonun absorpsiyon spektrumu; (b) benzofenonun S_0 , S_1 ve S_2 hallerinin elektronik konfigürasyonunun şematik sunumu; (c) bu hallerin enerji diyagramı

Bir S_1 singlet halden S_0 temel hale iç dönüşüm yüksek hallerdeki aynı işlemten daha yavaştır (10^{-12} - 10^{-6} s). Bunun nedeni S_0 ve S_1 arasındaki enerji farkının çok olması ve titreşim seviyelerinin birbirleri ile çakışmasının küçük olmasıdır. Farklı triplet haller arasındaki iç dönüşüm hızı singlet hallerde gözlenen ile aynı düzendedir.

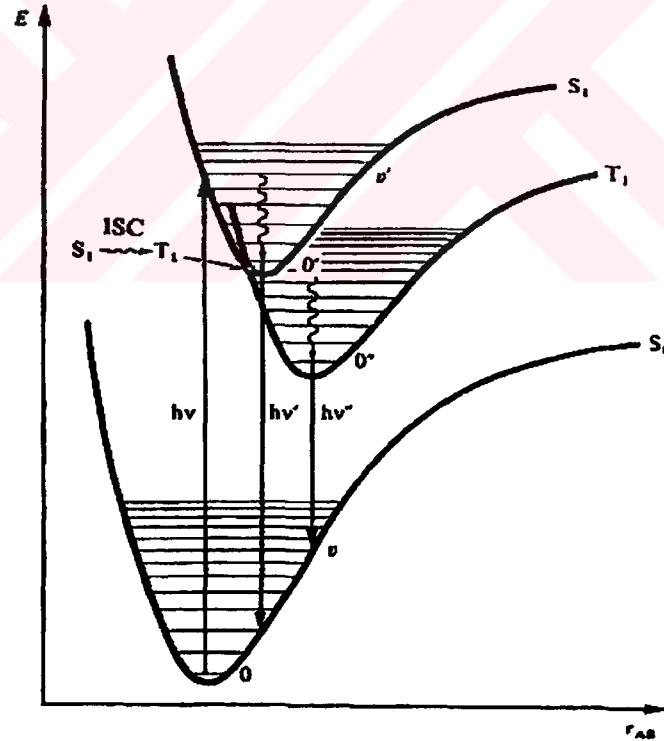
Sistemler arası geçiş (ISC) farklı çoğalabilirliğe sahip haller arasında görülen radyasyonsuz bir geçiştir ($S_1 \rightarrow T_1$ ve $T_1 \rightarrow S_0$ gibi). Böyle bir işlem spinde değişim gerektirdiği için sistemler arası geçiş iç dönüşüme göre daha yavaştır (10^{-11} - 10^{-6} s $S_1 \rightarrow T_1$ için; 10^{-7} - 10 s $T_1 \rightarrow S_0$ için). Fakat $S_1 \rightarrow T_1$ sistemler arası geçişi genellikle S_1 uyarılmış halin diğer deaktivasyon işlemleri

ile yarışacak yeterli hıza sahiptir. $T_1 \rightarrow S_0$ sistemler arası geçişi $S_1 \rightarrow S_0$ iç dönüşümünden yavaştır, T_1 triplet halinin ömrü S_1 singlet halinkine oranla uzundur ve neredeyse bütün bimoleküler fotokimyasal reaksiyonlar en düşük triplet halden (T_1) oluşur (Braun vd., 1991).

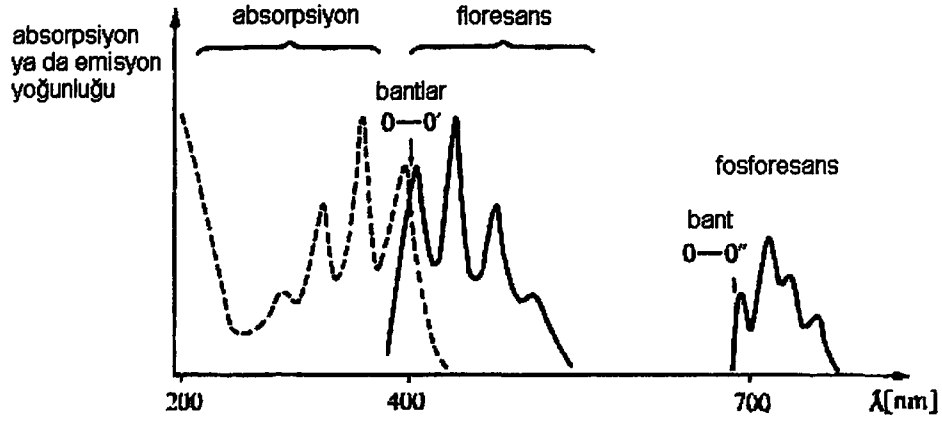
2.5.3 Radyasyonlu Deaktivasyonlar

Elektronik olarak uyarılmış bir hal emisyon yaparak deaktive olabilir ve bu işleme lüminesans adı verilir. Eğer bu emisyon aynı çoğalabilirliğe (multiplicity) sahip iki hal arasında oluyorsa, örnek olarak S_1 ve S_0 arasında, bu fosforesans olarak bilinir. Bu emisyonlar uyarılmış halin sıfırıncı titreşim seviyelerinden başlarlar çünkü titreşim seviyeleri arasındaki boşalma (vibrasyonel relaksasyon) çok hızlıdır.

Franck-Condon prensibi absorpsiyona olduğu gibi emisyonla da uygulanabilir (dikey geçiş). Bundan dolayı emisyonla karşılık gelen en olası dikey geçiş temel hal potansiyel enerji eğrisine uyarılmış bir titreşim seviyesinde ulaşır (Şekil 2.9). Bu yüzden yayılan ışık enerjisi uyarılma enerjisinden küçük ve emisyon spektrumları absorpsiyon spektrumları ile karşılaştırıldığında daha uzun dalga boylarına kaymış durumdadır (Stoke yasası).



Şekil 2.9 AB molekülünün S_0 temel hal ve S_1 ve T_1 uyarılmış hallerinin potansiyel enerji eğrileri: absorpsiyon için dikey geçiş ($h\nu$), floresans ($h\nu'$) ve fosforesans ($h\nu''$) emisyonu (Calvert ve Pitts Jr, 1966)



Şekil 2.10 Bir molekülün absorpsiyon ve emisyon spektrumları arasındaki karşılaştırma

Fosforesans spektrumları floresans spektrumlarından da daha ileri kaymış durumdadır çünkü triplet halin enerjisi ona karşılık gelen uyarılmış singlet halden daha küçüktür (Şekil 2.10).

Floresans emisyonu birçok organik bileşik için oda sıcaklığında gözlenebilir. Floresans ömrü (lifetime) 10^{-12} den 10^{-6} saniyeye kadar değişir.

$T_1 \rightarrow S_0$ geçişi izinsiz bir geçiş olduğu için fosforesans emisyonu floresansa göre daha yavaştır (10^{-7} - 10 s). $^3(n, \pi^*)$ uyarılmış halinin fosforesans ömrü $^3(\pi, \pi^*)$ uyarılmış halinden daha kısadır. Örnek vermek gerekirse, saf (n, π^*) olarak düşünülebilecek aseton triplet halinin ömrü saf (π, π^*) olan naftalen tripletinin ömründen yaklaşık 500 kat daha kısadır.

Organik moleküllerin fosforesans emisyonları düşük sıcaklıkta (77 K) gözlenebilir çünkü oda sıcaklığında diğer deaktivasyonlar fosforesans emisyonundan daha hızlıdır (Braun vd., 1991).

2.5.4 Uyarılmış Hallerin Ömürleri

Uyarılmış bir halin ömrü τ tanım olarak uyarılmış moleküllerin konsantrasyonlarının başlangıç değerinin $1/e$ ' sine düşmesi için gereken zamandır. Bu yüzden bir uyarılmış hal ES' nin deaktivasyon hızı aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$-\frac{d[ES]}{dt} = \sum k_i [ES] \quad (2.9)$$

Burada $[ES] = t$ zamanındaki ES uyarılmış halin konsantrasyonu ve k_i = deaktivasyon işleminin birinci dereceden hız sabitidir (örn: lüminesans, iç dönüşüm, vs...). Bu denklemin integrali alınırsa

$$[ES] = [ES]_0 e^{-\sum k_i t} \quad (2.10)$$

Burada $[ES]_0$ ES uyarılmış halinin başlangıç konsantrasyonudur. O zaman ömür τ (2.11)' deki gibi gösterilir.

$$\tau = \frac{1}{\sum k_i} \quad (2.11)$$

Uyarılmış bir halin intristik rasyasyon ömrü τ_L^0 lüminesans emisyonunun hız sabitinin tersi olarak tanımlanır ve τ_L^0 bu emisyon dışında diğer deaktivasyon işlemlerinin hiçbirini içermez. τ_L^0 'nin miktarı ona karşılık gelen absorpsiyon bandının yoğunluğu ile ters orantılıdır.

$$\tau_L^0 \cong \frac{3.33 \times 10^8}{\bar{\nu}_{\max}^2 \int \epsilon d\bar{\nu}} \text{ [s]} \quad (2.12)$$

Burada $\bar{\nu}$ = absorpsiyon bant maksimumunun dalga sayısı [cm^{-1}] ve $\int \epsilon d\bar{\nu}$ = absorpsiyon bandının yoğunluğu.

Bir uyarılmış triplet halin ömrünü hesaplamak zordur çünkü $S_0 \rightarrow T_1$ geçişi izinsizdir ve buna bağlı olarak absorpsiyon bandının yoğunluğu çok zayıftır.

İzinsiz bir geçiştten kaynaklanan uyarılmış bir hal (uyarılmış triplet hal) izinli halden kaynaklanandan daha uzun ömre sahip olacaktır. Triplet hal ömrü 10^{-7} s ile birkaç s arasındadır. Uyarılmış singlet hal ömrü ise 10^{-12} - 10^{-6} s' dir (Braun vd., 1991).

2.6 Fotokimyasal Dönüşümler

2.6.1 Giriş

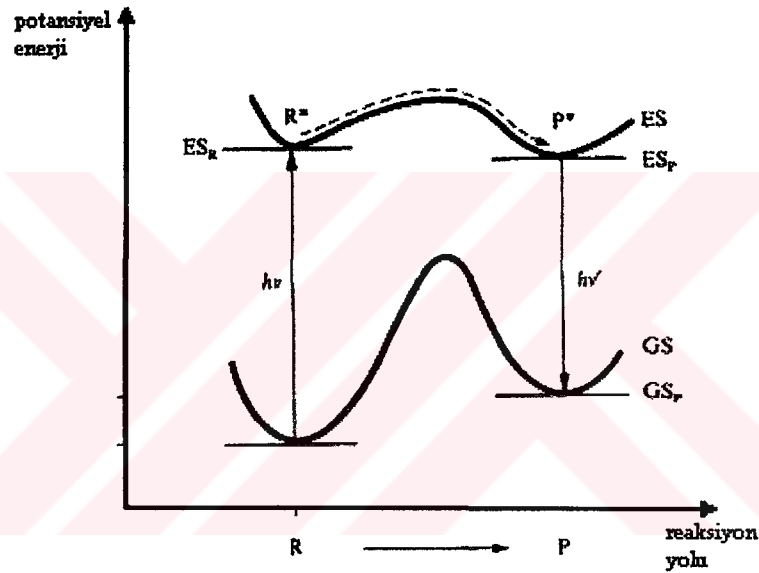
Fotokimyasal reaksiyonlar uyarılmış hallerin temel deaktivasyon işlemini temsil ederler. Fotokimyasal bir dönüşüm eğer uyarılmış halin diğer deaktivasyon işlemleri ile yarışabiliyorsa oluşur. Bundan dolayı bir fotokimyasal reaksiyon yeterli uzunlukta ömre sahip en düşük singlet veya triplet halden oluşur.

Elektronik olarak uyarılmış moleküller deaktivasyonun bir takım birincil fotokimyasal işlemlerine uğrarlar: tekrar düzenlenme, radikallerin oluşumu, izomerleşme, iyonlaşma vb... Birincil ürünler genellikle artık enerjiyle oluşurlar: elektronik (uyarılmış haldeki geçiş ürünü), titreşim ve dönme. Birçok durumda fotokimyasal reaksiyonların son ürünleri birincil ürünlerden doğan ikincil termal işlemler ya da karanlık reaksiyonlardan oluşur (Braun vd., 1991).

2.6.2 Potansiyel Enerji yüzeyleri

Uyarılmış haldeki bir molekülün dönüşümü çok boyutlu potansiyel enerji yüzeyi ile veya iki boyutta potansiyel enerji eğrisiyle gösterilebilir. Bu yüzey ya da eğri, verilen elektronik halde, dönüşümün reaksiyon yolunda ilerlemesiyle sistemin potansiyel enerji değişimini verir (Şekil 2.11 ve 2.12). Temel hal GS eğrisi termal reaksiyon yolunu gösterir. Fotokimyasal reaksiyonlar, substratın uyarıldığı zaman temel hal eğrisinden uyarılmış hal eğrisine çıkışını ve son ürün P' nin geometrisini gösteren noktada temel hal eğrisine geri dönüşünü gösterir (Braun vd., 1991).

Potansiyel enerji yüzeylerinin topolojisine bağlı olarak iki tip fotokimyasal reaksiyon oluşabilir: adyabatik ve adyabatik olmayan reaksiyonlar (Turro, 1978) (Şekil 2.11 ve 2.12).



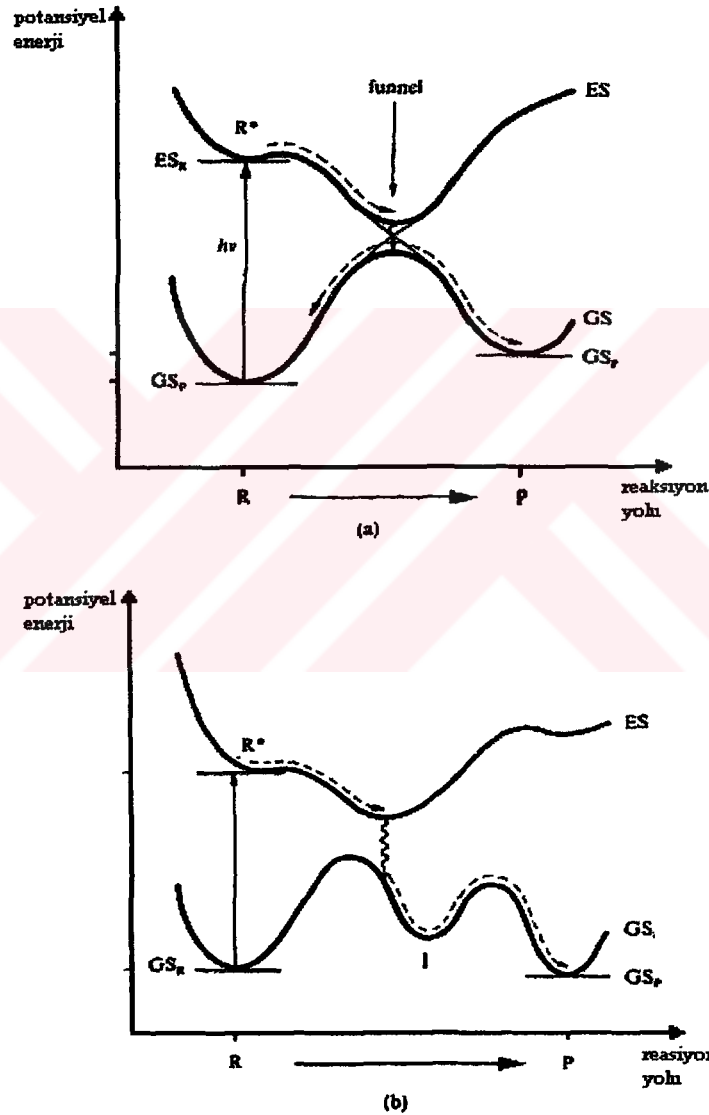
Şekil 2.11 Adyabatik bir fotokimyasal reaksiyonun temel ve uyarılmış hallerinin potansiyel enerji eğrileri (Turro, 1978)

2.6.3 Adyabatik Fotoreaksiyonlar

Bir reaksiyonun adyabatik olarak adlandırılabilmesi için, reaktan R tarafından ışık absorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra reaksiyonun tamamen uyarılmış hal potansiyel eğrisi üzerinden olması ve ürün P' nin uyarılmış halinin (P^*) denge konfigürasyonuna karşılık gelen eğrinin ikinci bir minimumuna erişmesi gerekir (Şekil 2.11). Bu (çok nadir) durumda P^* dan lüminesans emisyonu gözlenebilir. Eğer R^* ve P^* arasında bir enerji engeli bulunuyorsa R^* da deaktive olabilir (emisyon veya radyasyonsuz deaktivasyonla) (Braun vd., 1991).

2.6.4 Adyabatik Olmayan Fotoreaksiyonlar

Genellikle uyarılmış ve temel halin potansiyel enerji eğrileri birbirlerine belirli bir konfigürasyonda yaklaşırlar (reaktan R ve ürün P arasında bir geçiş hali). Bu konfigürasyonda, uyarılmış hal eğrisinden temel hal eğrisine bir radyasyonsuz geçiş ihtimali vardır ve bundan sonra reaksiyon temel hal potansiyel enerji eğrisi boyunca devam eder. Bu adyabatik olmayan reaksiyon olarak bilinir (Şekil 2.12 (a)). Bu durum fotokimyasal reaksiyonların önemli bir çoğunluğunda böyledir. Örnek olarak etilenik çifte bağların cis-trans fotoizomerizasyonları gösterilebilir.



Şekil 2.12 Temel ve uyarılmış halin potansiyel enerji eğrileri; (a) adyabatik olmayan reaksiyon için; (b) 'hot' temel hali içeren adyabatik olmayan reaksiyon için (Turro, 1978)

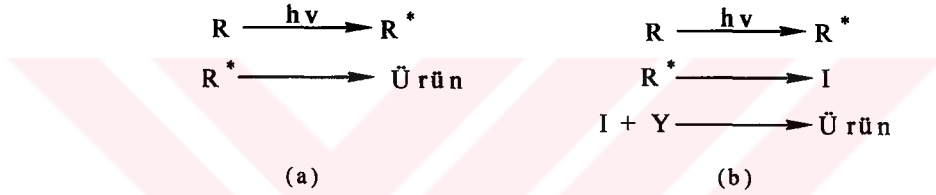
Temel hal eğrisine geçiş bu eğrinin maksimumundan olur. GS eğrisinin maksimumunun ve ES eğrisinin minimumunun göreceli pozisyonlarına bağlı olarak (Şekil 2.12 (a)) reaktan R'

nin denge konfigürasyonuna kısmi veya tamamen geri dönüş gözlemlenebilir. Bazı durumlarda fotokimyasal reaksiyon olmadan bütün enerjinin boşalma işlemi oluşabilir.

Şekil 2.12 (b), ES eğrisinden GS eğrisine geçişi I geçiş hali oluşumu ile birlikte gösterir. Bu varlıklar (I) yüksek titreşim enerji fazlasına sahip olarak meydana gelirler ve P ürününü yapmak üzere enerji bariyerinin üstünden geçebilirler (Braun vd., 1991).

2.6.5 Fotobaşlatılmış Reaksiyonlar

Fotokimyasal olarak üretilen reaktif geçiş hali I, çoğunlukla Y bileşiğinin termal reaksiyonunu başlatmak üzere görevlendirilir (Şekil 2.13). Bu ikinci reaksiyon aslen temel reaksiyondur. Bu durumda sadece başlatıcıyı üreten fotokimyasal basamak fotobaşlatılmış reaksiyon olarak adlandırılır. Fotobaşlatma çoğunlukla fotopolimerizasyon işlemlerinde kullanılır.



Şekil 2.13 Reaksiyon şemaları (a) fotokimyasal reaksiyon (b) fotobaşlatılmış reaksiyon

2.7 Kuantum Verimi

Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı “kuantum verimi” olarak tanımlanır (Φ).

$$\Phi_i = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan foton sayısı}} \quad (2.13)$$

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

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

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

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

Enerjinin korunumu kanununa göre $\Phi_{\text{toplam}} = \sum \Phi_i = 1$ 'dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuantum verimlerinin toplamı 1'e eşittir (Guillet, 1985; Wayne, 1970; Cowan, 1976).

3. IŞIKLA BAŞLATILMIŞ POLİMERİZASYON SİSTEMLERİ

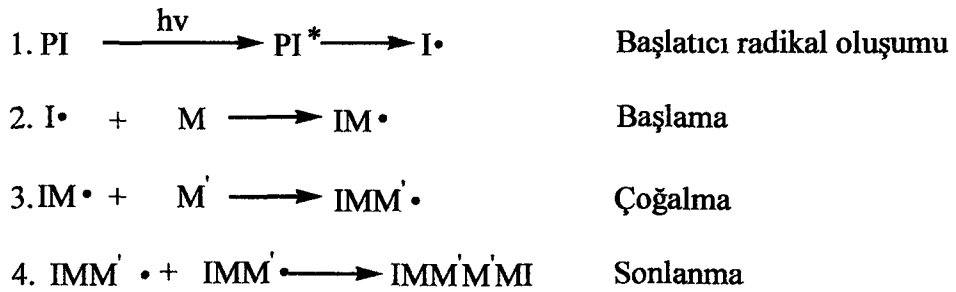
3.1 Genel Bilgi

Işıklı başlatılmış polimerizasyon (fotopolimerizasyon) sistemlerinde temel unsurlar ışık kaynağı (lambalar), monomer (ya da oligomer), fotobaşlatıcılar olarak düşünülebilir.

Polimerizasyon reaksiyonları bağ oluşumuna göre esas olarak iki tip mekanizma ile yürütülür. Bunlar; basamaklı-büyüme (kondensasyon) ve zincir-katılma polimerizasyonlarıdır. Işıklı başlatılmış polimerizasyon reaksiyonlarında (fotopolimerizasyon) kullanılan en yaygın metot ise dört aşamadan oluşan, zincir-katılma reaksiyonu mekanizmasını içeren serbest radikal polimerizasyonudur:

- 1- Başlatıcı radikal oluşumu
- 2- Başlama
- 3- Çoğalma
- 4- Sonlanma

Reaksiyon, bir fotobaşlatıcı (PI) ve reaktif monomerler kullanılarak şekil 3.1' de gösterilmiştir. Fotopolimerizasyon sistemlerinde serbest radikal üretmek için fotobaşlatıcıların kullanılması gerekmektedir. Bu fotobaşlatıcılar zincir reaksiyonunu başlatırlar. Aktive edilmiş başlatıcının oksijen tarafından söndürülmesi ya da deaktivasyonu mümkündür ve ayrıca büyüyen polimer radikalleri de oksijenle reaksiyon oluşturabilirler. Bu oksijen inhibasyonu kısa polimer zincirlerine neden olur. Neyse ki, birçok başlatıcı sisteminde çoğalma hızı yüksektir ve oksijen tarafından söndürülme gibi yarışmalı reaksiyonlar çok azdır.



Şekil 3.1 Işıklı başlatılmış serbest radikal polimerizasyonu şeması

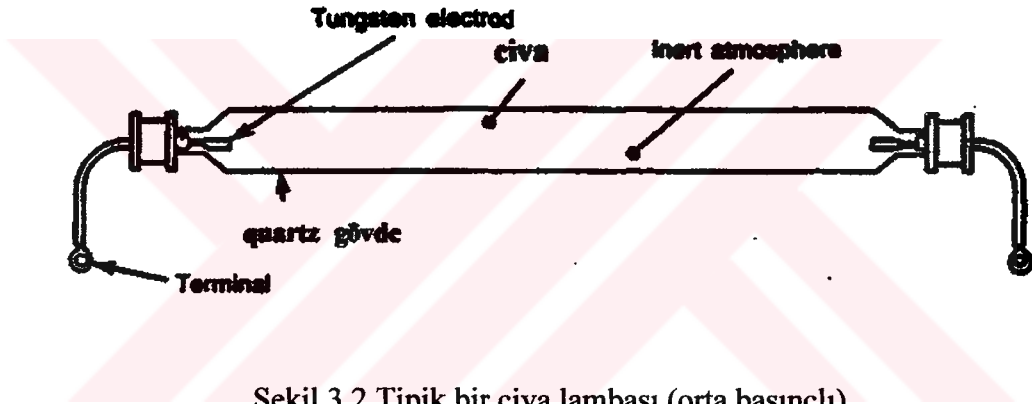
3.2 Lambalar

Bir seri lamba, polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Bunlar;

- Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı)

- Elektrotsuz lambalar
- Ekzimer lambalar
- Ksenon lambaları (Serbest çalışan ve pulslu)
- Spot kürleştirme lambaları
- Devamlı dalga ve pulslu lazerler
- Işın emisyonu diodları

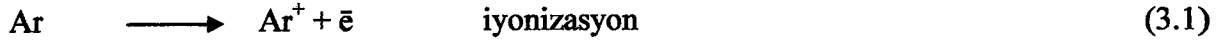
Fotopolimerizasyon uygulamaları için en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu lambanın yaygın olarak kullanılmasının nedeni sadece başlatıcıları uyarmak için kullanılan emisyon spektrumuna sahip olması değil, aynı zamanda lambayı çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin de kolay bulunabilmesi ve çok ucuz olmasıdır. Şekil 3.2’ de tipik bir civa ark lambası şekli vardır.



Şekil 3.2 Tipik bir civa lambası (orta basınçlı)

Her iki ucunda da elektrotları olan, uçları lehimle kapatılmış cam silika ya da kuartz tüptür. UV ışığını geçirir. Tüp az miktarda civa ve inert gaz, -gaz olarak genellikle argon kullanılır-, ile doldurulmuştur. Lambanın içinde ark oluşumunu sağlayabilmek için, elektrotlar genellikle alkalin metal karışımı ve tungsten’ den yapılır. Elektrotlara doğru yüksek voltaj eklenmesiyle gaz boşalımı yaptırılır. Boşalımla uyarılan civa buharı düşük enerji haline döndüğünde UV ışığı lambadan yayılır. İnert gaz olarak genellikle argon kullanılır; çünkü argon, lambanın çalışmaya başlamasına, elektrotların ömrünün uzamasına ve termal kayıpları en aza indirmeye yardımcı olur.

Orta basınçlı civa lambaları 25 ile 70 cm arasında çeşitli uzunluklardadır ve çapı da yaklaşık olarak 2,2 cm’ dir. Lamba yapımı sırasında, lambanın içine yaklaşık olarak 1,4 – 15 mg.Hg.cm⁻¹ ark ağırlığında civa eklenir. Civa lambasının içindeki basınç 10² ile 10⁴ Torr arasındadır (760 Torr = 1 atm.). Yüksek bir voltaj, elektrotlara karşı uygulandığı zaman işletilen gaz iyonlaşır.

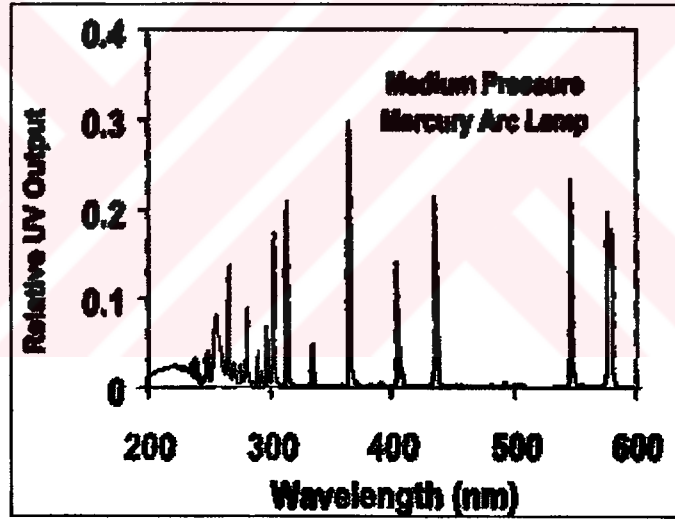


Ar^* : Argonun uyarılmış hali.

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



Orta basınçlı lambanın içinde yüksek plazma sıcaklığı nedeniyle, buharlaşmış civa birkaç uyarılmış halde bulunur. Uyarılmış halden düşük enerji seviyelerine geçiş çeşitli dalga boylarında ışığın serbest bırakılması ile sonuçlanır. Bu nedenle, orta basınçlı lambanın UV spektral çıktısı, 245 nm' nin altında UV' nin devamlılığı ile çok sayıda pik içerir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı

3.3 Monomerler

Bir polimerin (veya oligomerin) yapısal birimlerinden birini veya daha fazlasını oluşturan moleküllere “monomer” denilmektedir. Monomer küçük bir moleküldür, aynı cins veya başka cins monomerlerle kimyasal bağlar yaparak polimer zincirlerini (makromoleküller) oluşturur. Tipik bir polimer zincirinde yüzlerce veya binlerce monomer molekülü bulunur. Etilen, vinil klorür, izobutilen, stiren, kaprolaktam, metilmetakrilat tipik monomerler; polietilen, poli(vinil

klorür), poliizobütülen, polistiren, polikaprolaktam ve polimetilmetakrilat bunların polimerleridir.

En basit ve genel şekliyle bir polimerdeki polimer zincirleri, monomere çok benzeyen atomlardan oluşan tek bir karakteristik grubun zincir boyunca tekrarlanmasıyla meydana gelir; böyle bir polimere “homopolimer” denir. Karakteristik grup “yapı birimi” veya “tekrar birimi”dir ve monomerin polimer zinciri içindeki konstitüsyonunu gösterir. Yapı birimi bir homopolimerin temel niteliğini oluşturur, polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Çizelge 3.1’ de bazı homopolimerler, yapı birimleri ve üretildikleri monomerler verilmiştir.

Çizelge 3.1 Bazı homopolimerler, yapı birimleri ve monomerleri (Beşergil, 2003).

Polimer	Monomer	Tekrar birimleri
Polietilen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
Poli(vinil klorür)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$
Poliizobütülen	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$
Polistiren	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}-$
Polikaprolaktam (6-Naylon)	$\text{H}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OH}$	$-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-(\text{CH}_2)_5-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-$
Poliizopren (doğal kauçuk)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_2-$
Polimetilmetakrilat	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}-\text{OCH}_3}{\underset{ }{\text{O}}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}-\text{OCH}_3}{\underset{ }{\text{O}}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$

Polimer iki veya daha çok tipte monomerden üretilirse “kopolimer” adını alır. Kopolimerizasyonda monomerlerin reaktivite oranları ($r_1, r_2, \dots$) önemli değerlerdir. Kopolimerler teknolojiye büyük önem taşırlar. İçerdikleri monomerlerin yapıları ve miktarları kopolimerin özelliklerini belirler. Örneğin, bir homopolimer olan polistiren kolay kırılabilir ve çözücülere karşı dayanıksız olmasına karşın, stiren ve akrilonitril monomerlerinden elde edilen stiren-akrilonitril kopolimeri darbe direnci yüksek ve çözücülere dayanıklı bir maddedir (Beşergil, 2003).

3.4 Fotobaşlatıcılar

UV/Görünür bölge fotobaşlatıcıları, absorpsiyon karakteristiklerine uygun olan elektromanyetik spektrum bölgesindeki ışının enerjisini alarak (uyarıldıktan sonra) ya kendileri α -parçalanmasına uğrayıp başlatıcı radikallerini oluşturan ya da diğer bir madde ile etkileşerek (yardımcı başlatıcı) başlatıcı radikallerinin oluşmasını sağlayan organik yapıları maddelerdir. Bu oluşan radikaller de fotopolimerizasyon işlemlerinin başlatılmasında aktif rol oynarlar (Dietliker, 1991 ve Pappas, 1992).

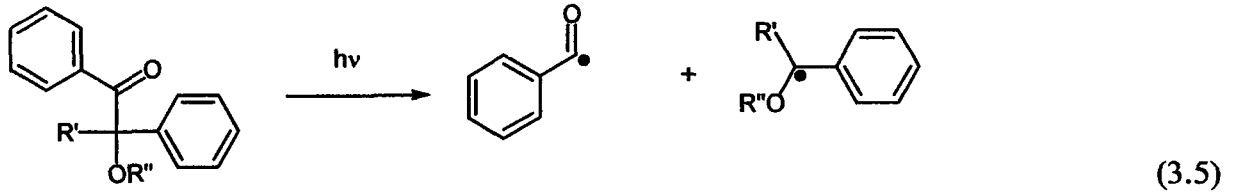
3.4.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar

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



$$d[R_1\cdot]/dt = d[R_2\cdot]/dt = k[PI^*] \quad (3.4)$$

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 α -bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β -bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon bağının α -bölünmesidir, ki bu birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.



$\text{R}' = \text{H}, \text{Alkil}, \text{Sübstiütö alkil}$

$\text{R}'' = \text{H}, \text{Alkil}, \text{Sübstiütö alkil}$

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 ($k_{\text{dis}} > 10^9 \text{ sn}^{-1}$). Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1\text{-}50 \text{ s}^{-1}$) 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 dalga boyunda absorblama gibi) “sensitizer” kullanılması önerilir. Sensitizer gelen ışığı absorplar ve triplet enerjisi fotobaşlatıcıya transfer edilir. Bu olay ekzotermiktir, yani sensitizerin triplet enerjisi başlatıcınınkinden büyük olmalıdır (Yağcı, 1998).



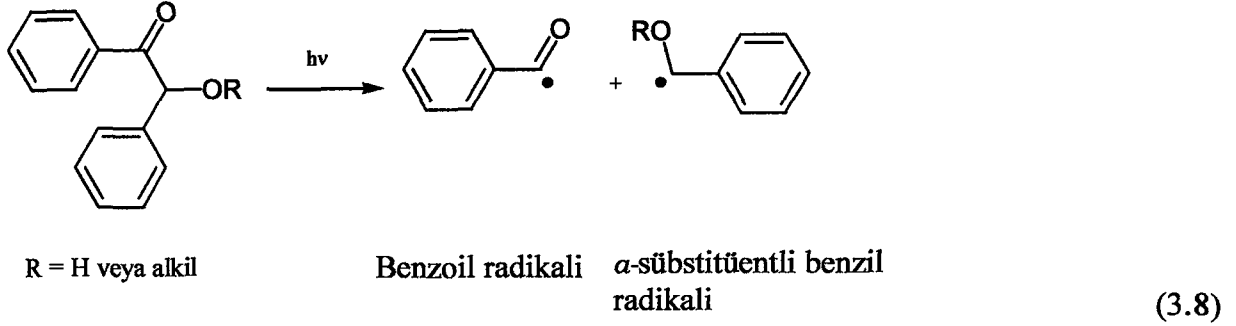
3.4.1.1 I. Tip Serbest Radikal Başlatıcı Çeşitleri

A. Aromatik karbonil bileşikleri

1. Benzoin ve türevleri

İlk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindendir ve radyasyonla kürleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak-UV bölgede $\lambda=300\text{-}400 \text{ nm}$ ($\epsilon \geq 100\text{-}200 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve 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).



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

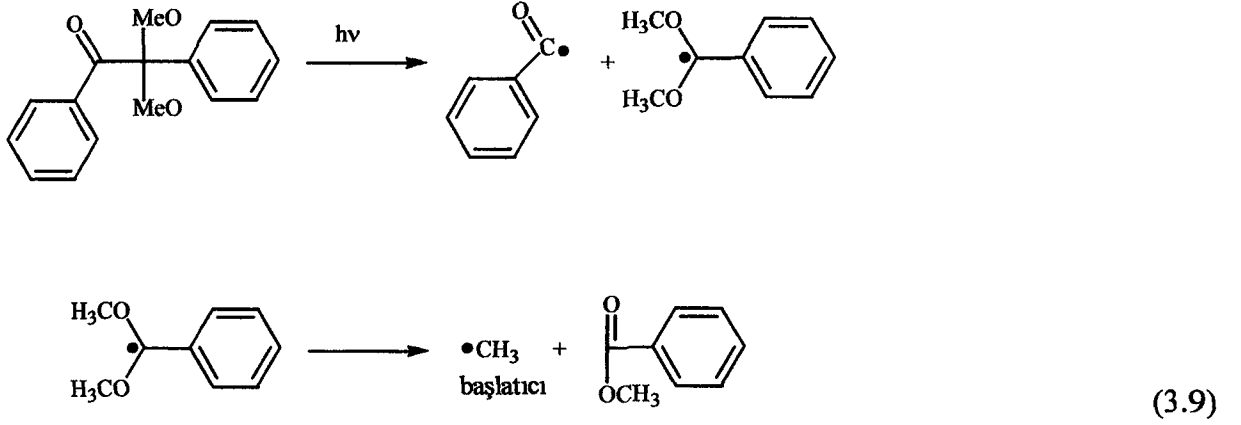
Benzoin türevleri α -bölünmesi sonucu benzoil ve eter radikallerini oluşturur. Monomerin yokluğunda hidrojen abstraksiyonu meydana gelir ve sonuçta benzaldehit, benzil ve pinakol türevleri oluşur. Benzoil ve benzil eter radikallerinin reaktivitesi radikalin konsantrasyonu düşük, monomerin konsantrasyonu 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. Bu nedenle uzun süre dayanırlar. Benzil ketallerin en bilinen örneği ticari olarak da bulunabilen 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenondur (DMPA). Hızlı fotokimyasal reaksiyon vermeleri, radikallerinin etkin başlatma yükü üstlenmesi ve yüksek verimle kolay sentezlenebilir olmaları bu başlatıcının en önemli özelliklerindendir (Yağcı, 1998).

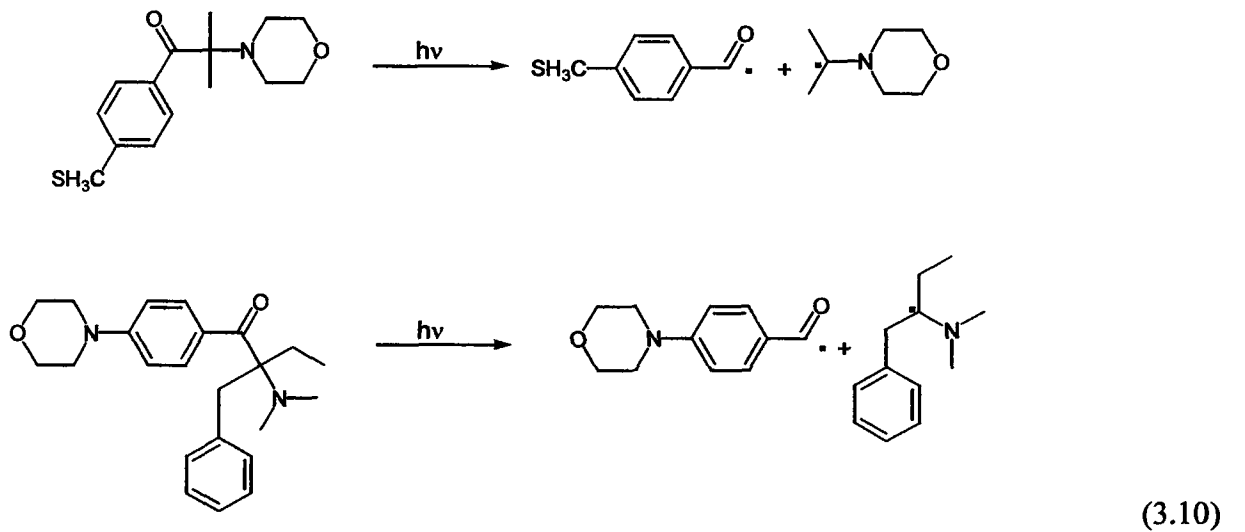
Benzoin eterler gibi benzil ketaller de α -bölünmesi sonucunda bir benzoil radikali ve bir de dialkoksi radikali oluştururlar. Benzoil radikali vinil monomerlerin olefinik bağlarıyla hızlı reaksiyon verirken, dialkoksi radikalinin reaktivitesi düşüktür. Aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi dimetoksi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



3. α -Amino asetofenon türevleri

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

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



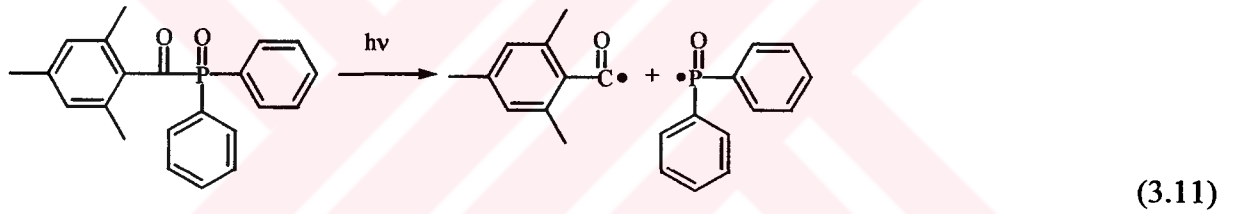
Bu bileşikler tiyoksanton veya diğer yardımcı başlatıcılar ile sensitize edilebilirler. Böylece spektrumun yakın UV ve hatta görünür bölgesine kadar çıkılabilir (Yağcı, 1998).

Son zamanlarda amonyum grubu içeren benzoin eterlerin, trimetilpropantriakrilat (TMPTA)'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 süstitüe benzoil radikalleri ve fosfor merkezli radikalleri verecek şekilde karbon-fosfor (C-P) bağ bölünmesine uğrarlar.

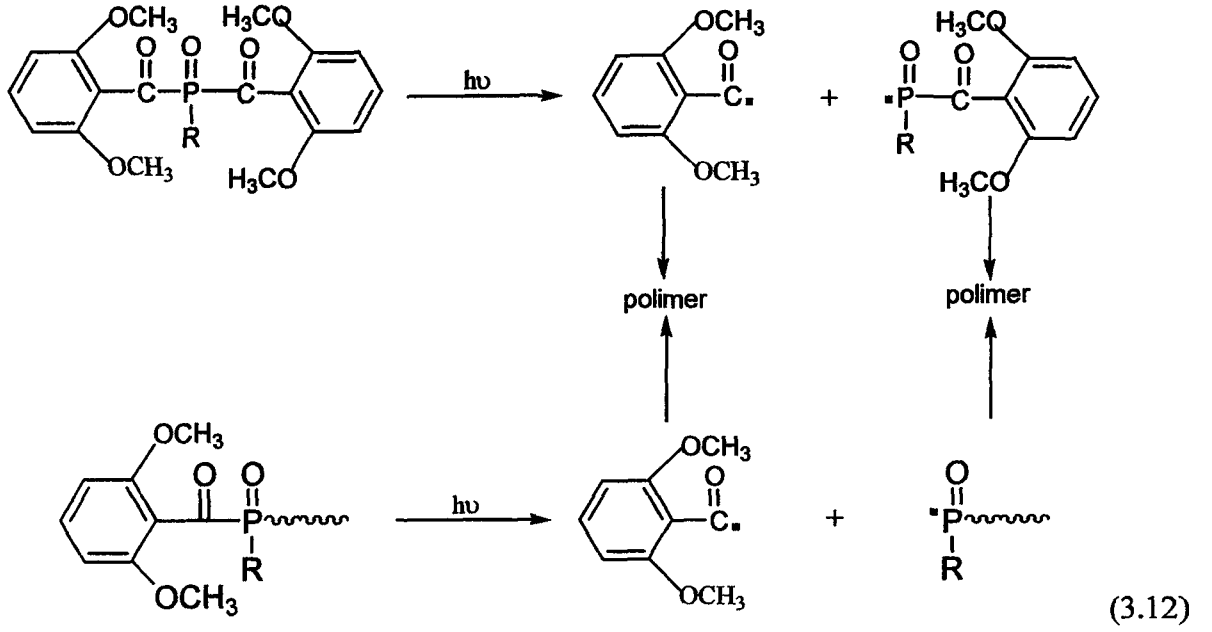
380 nm ve üzerindeki UV-görünür bölgesine yakın absorpsiyon bantlarına sahiptirler ve aydınlatma sonucunda renksizleşirler. Uzun dalga boyundaki absorpsiyon özellikleri ile stiren ve akrilat tipi monomerlerin polimerizasyonunda kullanılabilirler. Her iki radikal de, akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonunu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



Açıl fosfin oksitler yüksek verimlerle bölünme vermektedir. Ayrıca fosfonil radikalleri vinil monomerlere karşı oldukça reaktiftir (Yağcı, 1998).

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

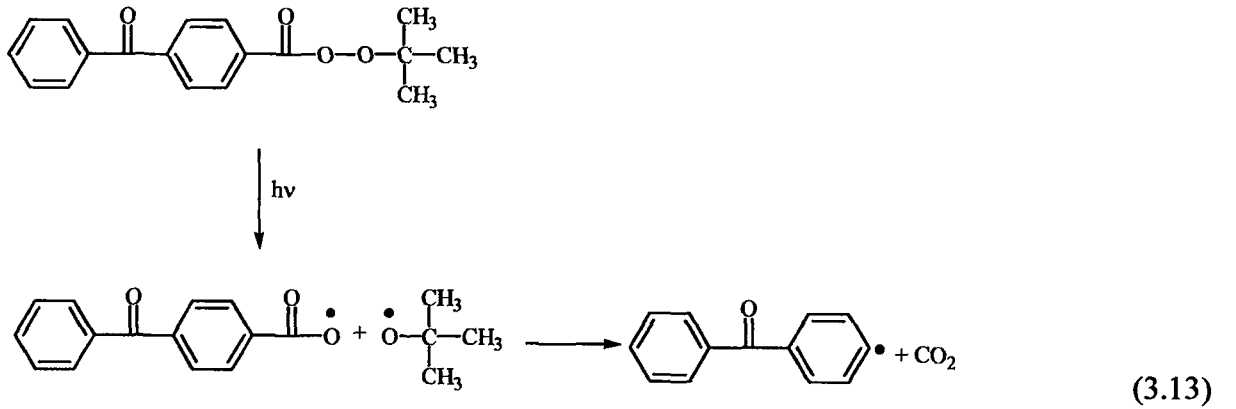
Fosfonil radikalının bu mükemmel reaktivitesi fosfor atomundaki yüksek elektron yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca piramit şeklindeki yapısıyla, radikalın monomerle reaksiyon vermesi için uygun sterik ortam sağlanmış olmaktadır (Yağcı, 1998).



B. Peroksi Bileşikleri

Peroksitler vinil polimerizasyonda başlatıcı olarak kullanılmaktadırlar. Peroksitlerin, paylaşılmamış bir değerlikli elektron çifti, orbitallerinin üst üste bindirilmesiyle oluşan birbirine yakın iki oksijen atomunu içerir. O-O bağının ortalama bağ enerjisi yaklaşık olarak 143 kJmol^{-1} ’dür 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 kullanımında, 300 nm dalga boyunun üzerindeki düşük absorpsiyonları ve termal kararsızlıkları nedeniyle zorluklar yaşanır. Fotopolimerizasyon için $\lambda > 320 \text{ nm}$ üzerinde kromofor grupların absorbansında benzoil peroksit veya perbenzoik asit esterlerden herhangi biri takılır. Bu sistemlerde,

uyarılma enerjisi ışık absorplayan aromatik karbonil bileşiğinden perester bileşiğine transfer edilir. Organik peroksitler vinil polimerizasyonun başlatılmasında verimlidir (Yağcı, 1998).

3.4.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

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



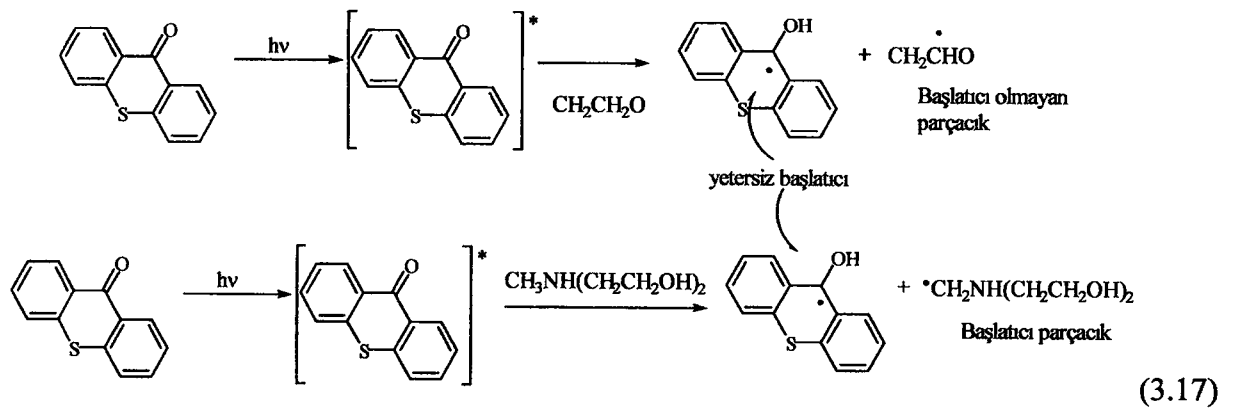
$$d[R_1\cdot] / dt = d[R_2\cdot] / dt = k[PI^*][CoI] \quad (3.16)$$

II. tip başlatma sistemiyle radikal oluşumu için iki temel reaksiyon bulunmaktadır;

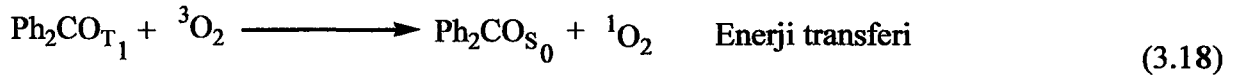
1- Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu

2- Fotoindüklenmiş elektron transferi

Hidrojen abstraksiyonu üç temel faktöre bağlıdır. Bunlar; ketonun triplet hal konfigürasyonu, ketonun triplet hal enerjisi, ve karbon-hidrojen bağının kuvvetidir. Triplet enerjinin, kırılacak karbon-hidrojen bağ disosiyasyon enerjisini yenebilmesi için yeterince yüksek olması gerekir. Eşitlik 2.47' de hidrojen vericiler (alkoller, aminler) ile uyarılmış ketonların (tiyoksanton) hidrojen abstraksiyon reaksiyonu gösterilmektedir (Davidson,1999).



Yukarıda görüldüğü gibi, radikalik başlatıcı olarak kullanılan benzofenon 10^{-3} sn^{-1} gibi uzun triplet ömre sahiptir ve H veya elektron abstraksiyonu ile indirgenirken, oksijene enerji transferiyle de deaktive olur.



Gerçekte bütün II.tip başlatıcılarda, sinerjist ile reaksiyon verme ve oksijene enerji transferi arasında bir yarış vardır. Hatta stiren, akrilat ve metakrilat grupları 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 kürleşmedeki negatif etkisini geciktirirler (Davidson, 1999).

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

3.4.2.1 II. Tip Serbest Radikal Başlatıcı Çeşitleri

A. Aromatik Keton –Sinerjist / Yardımcı Başlatıcı Sistemi

Benzofenon gibi aromatik ketonların hidrojen verici gruplar (alkol, amin veya tiyoller) varlığında fotolizi radikal oluşumuna neden olur. Bu radikallerden biri karbonil bileşiğinden, 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 tiyoksanton, antrakınonlar, ketokumarinler ve bazı 1,2-diketonlar yardımcı başlatıcılar (sinerjist) ile beraber vinil polimerizasyonu başlatmada kullanılırlar. II. tip başlatıcılarda, başlatıcının ve sinerjistin tipine bağlı olarak elektron veya hidrojen transferi ile radikaller oluşmaktadır. 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 söndürülmesine (quench edilmesine) karşı daha hassastırlar. Düşük triplet enerjiye sahip monomerlerle (örnek

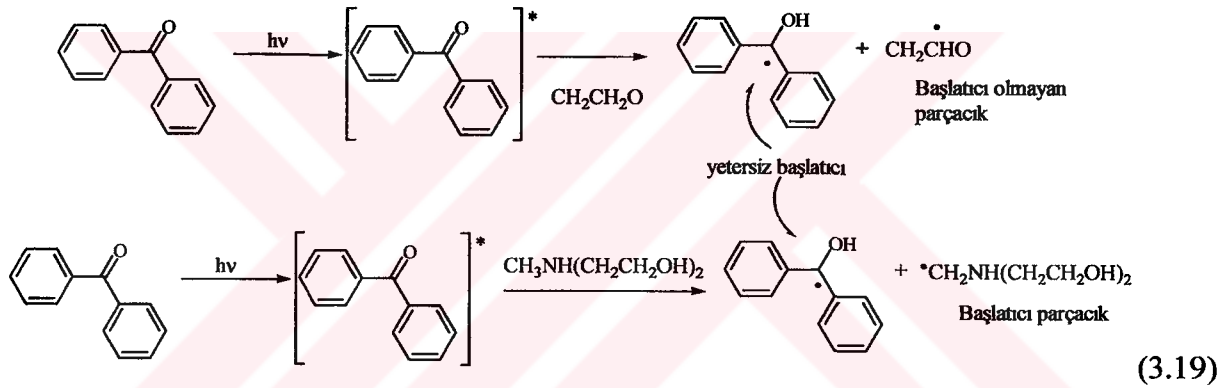
olarak; stiren veya N-vinil karbazol) veya oksijen ile söndürme işlemi sonucunda kürleşme hızlarının azaldığı görülür (Yağcı, 1998).

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

1. Benzofenonlar

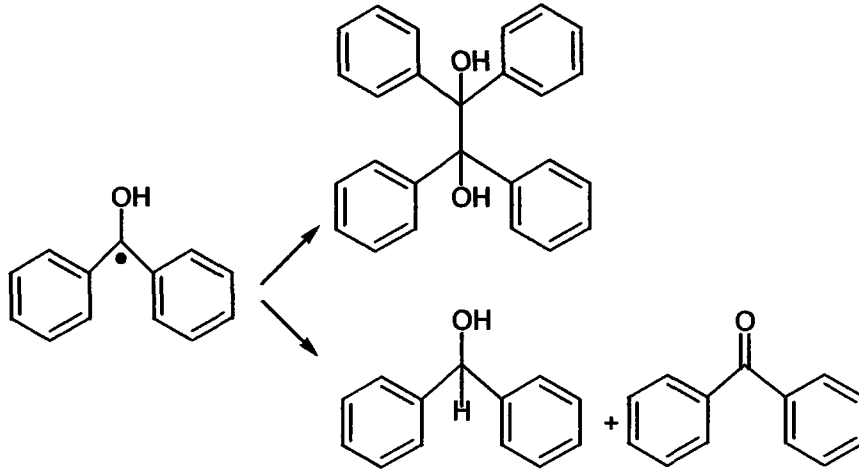
En ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonudur. Genellikle sinerjist olarak bir alifatik amin kullanılır. Çünkü ketil radikalının sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bunun için N-metil grubu içeren aminler kullanılır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

Benzofenonun triplet halinin tersiyer aminlerden H koparması aşağıdaki reaksiyonda verilmiştir:



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

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



(3.20)

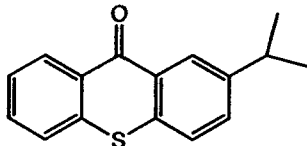
Ayrıca ketil radikalleri zincir sonlandırıcı olarak da rol oynar. Zincirin ketil radikali tarafından sonlandırılmasına engel olmak için onyum tuzları veya bazı bromo bileşikleri kullanılabilir (Yağcı, 1998).

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

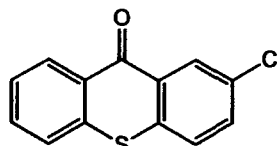
2. Tiyoksantonlar

Tiyoksantonlar 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 lazer flaş fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzofenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler (Yağcı, 1998).

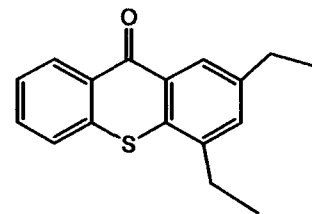
Çizelge 3.2 Tiyoksanton türevleri



2-İzopropil tiyoksanton



2-Kloro tiyoksanton



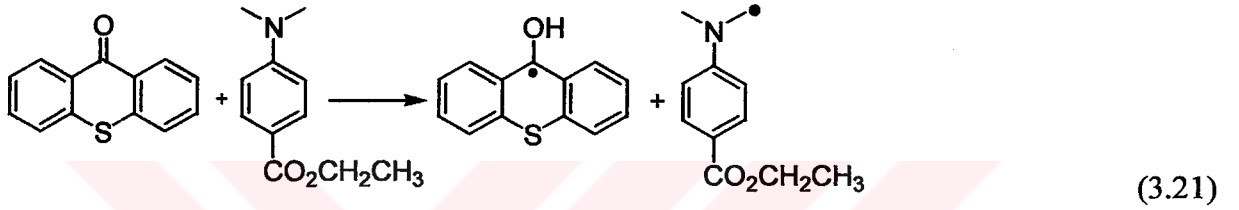
2,4-Dietil tiyoksanton

En yaygın kullanıma sahip olan ticari türevleri 2-kloro tiyoksanton ve 2-izopropil tiyoksanton' dur. İyonik tiyoksanton (TX) türevleri de geliştirilmiştir ve bunlar, su bazlı küreleşme formülasyonlarında kullanılmaktadır. Tiyoksantonların 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.

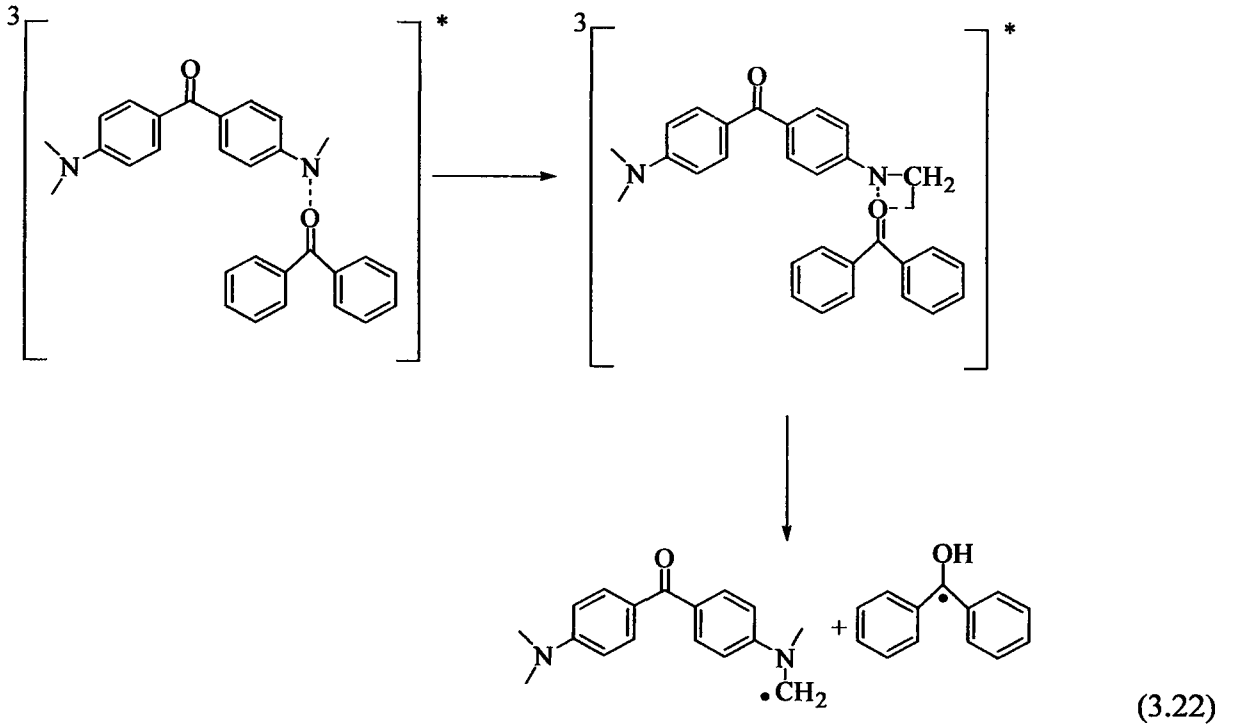
N-etoksi-2-metil piridinyum tuzu, tiyoksanton ve monomer (metilmetakrilat) içeren karışıma eklendiğinde reaksiyon hızında bir artış olduğu gözlenir. Bu etki, tiyoksantondan oluşan ketil radikalinin piridinyum tuzu ile reaksiyon verip başlatıcı özelliğe sahip etoksi radikallerini oluşturmasıyla olur (Yağcı,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

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



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. 365 nm de benzofenonun absorbe ettiğinden daha fazla ışığı absorbe eder.

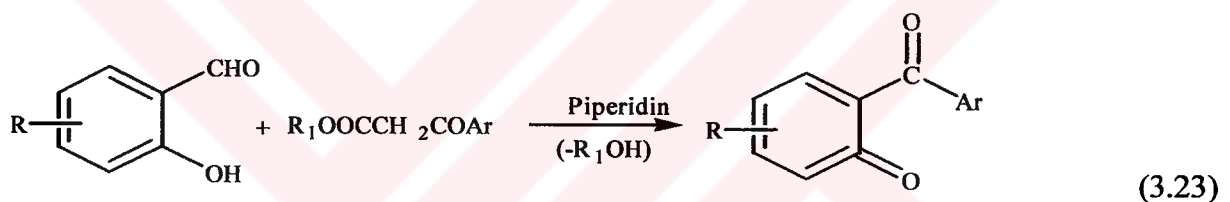


Bazen temel hal moleküllerinden fotoindüklenmiş proton alma reaksiyonları verir, ki bunlar göreceli olarak düşük verime sahiptir. Çoğu zaman benzofenonlar ile birlikte kullanılır ve proton verici olarak hizmet eder. Reaksiyon mekanizması, elektron transferi ve proton abstraksiyonundan oluşur (Yağcı,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

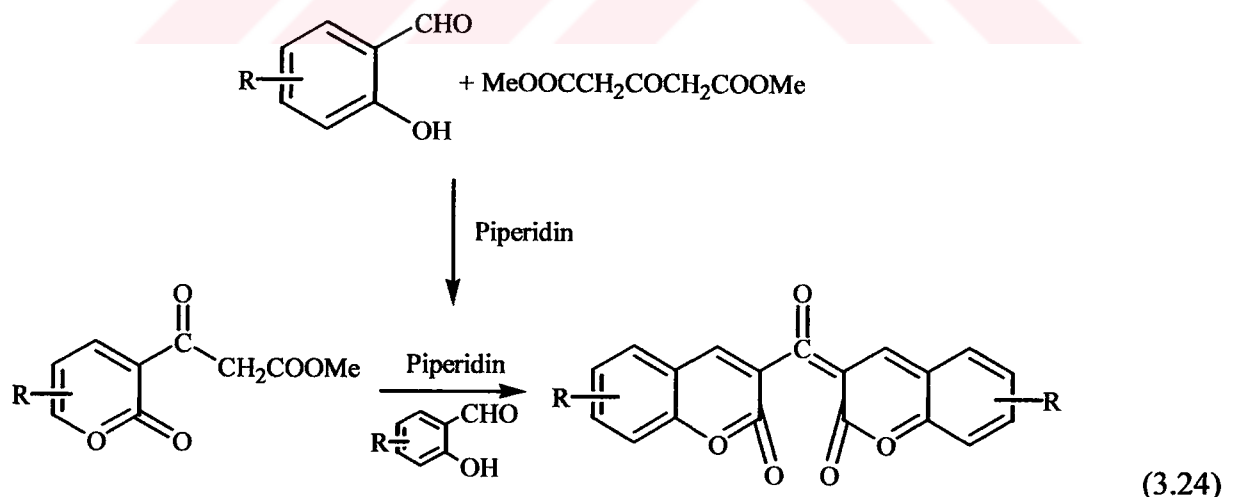
4. Ketokumarinler

Tersiyer aminlerle yüksek verim veren II. tip başlatıcılardır. Uygun sübstitüent seçimiyle, spektrumun görünür bölgesinde çeşitli dalga boylarına 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 alıcılardır ve yakın UV bölgesinde iyi absorpsiyon verirler. Sinerjist olarak alkilaril aminler en uygun olanlarıdır (Yağcı, 1998).

Ketokumarinlerin sensitizerleri, salisilaldehit türevlerinin β -ketoesterlerle kondenzasyonu sonucu kolayca hazırlanırlar (3.23).



Bisketokumarinler, benzer olarak ketodiesterlerden hazırlanırlar (3.24).



Ketokumatinlerin absorpsiyon maksimumları 330 – 470 nm arasında değişmektedir.

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, tetrahidrofuran (THF) gibi H verici bir çözücü kullanıldığında polimerizasyon hızının 3 kat daha arttığı gözlemlenmiştir (Yağcı, 1998).

3.4.3 Fotobaşlatıcı Seçimi

Tüm fotopolimerizasyon sistemlerin en önemli unsuru fotobaşlatıcıdır, daha genel anlamda fotobaşlatıcı sistemidir. Fotobaşlatıcı sisteminin sahip olması gereken özellikler aşağıda verildiği gibi sıralanabilir (Fouassier, 1995):

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

3.4.4 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Fotobaşlatıcı konsantrasyonundaki artışın kür hızı üzerine etkileri konusunda yapılan çeşitli araştırmalarda görülür ki; kür hızı ve polimerizasyon derecesi ilk önce artan fotobaşlatıcı konsantrasyonu ile artar, maksimum ve optimum konsantrasyona ulaştıktan sonra bu etki azalır. Bu etki genel anlamda fotobaşlatıcının ve UV ile kürleşen karışımın absorpsiyon karakterine ve gelen ışık yoğunluğuna bağlıdır. Kür hızında gözlenen önemli değişiklikler özellikle çok kalın ve çok ince filmler üzerinde gerçekleşir.

Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında UV ışığın absorplanması ile film yüzeyine yakın bölgelerde daha yoğun serbest radikal üretimi gerçekleşir. Böylece yüksek fotobaşlatıcı

konsantrasyonu ve bundan dolayı oluşan serbest radikaller ışığı tutarlar ve film içine geçmesini önlerler. Polimerizasyon hızı da buna bağlı olarak azalır. Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu birçok faktöre bağlıdır. Bunlar arasında lambanın tipi, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, oksijenin ortamda bulunması veya bulunmaması, kürleştirilen tabakanın kalınlığı, çaprazlama yoğunluğu ve formülasyon tipi yer almaktadır.

Fotobaşlatıcılar ışıkla sertleştirilen formüllerde kullanılan bileşenlerin en pahalısı olduğundan optimum konsantrasyonun sağlanması önemlidir.

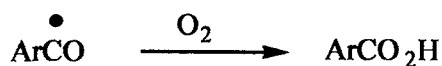
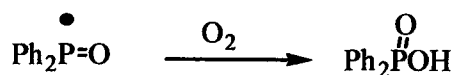
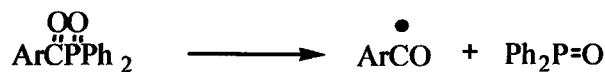
3.4.5 Oksijenin Geciktirici Etkisi

Işıklı 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, formülasyon işlemini şu şekilde etkileyebilir:

- Fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder ve bu yüzden de primer radikallerin oluşumunu etkiler.
- Karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

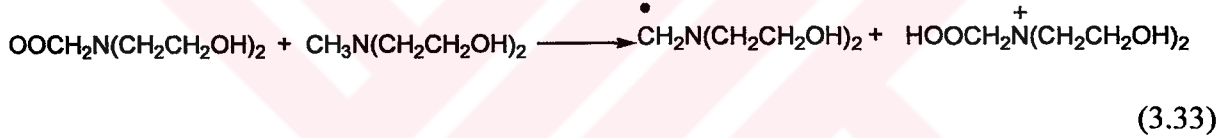
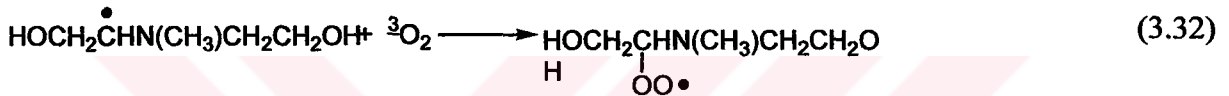
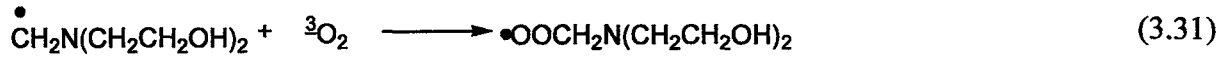
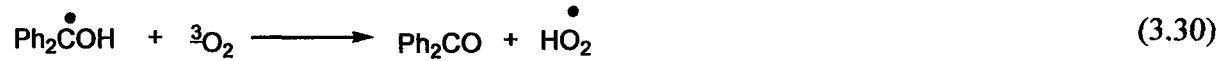
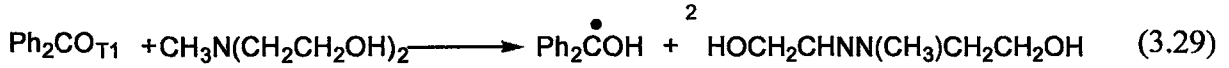
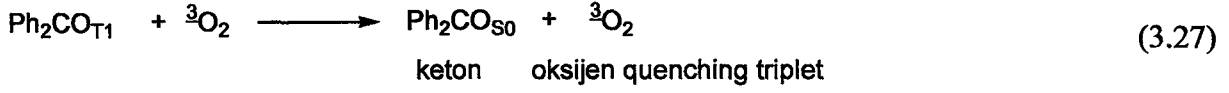
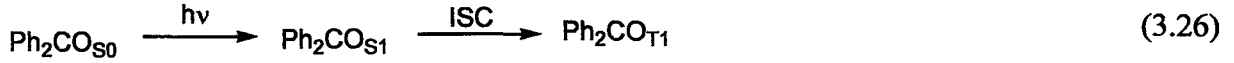
Birinci tip fotobaşlatıcılar çok kısa ömre sahip olduklarından oksijenin olumsuz etkisinden fazlaca etkilenmezler. Fakat ikinci tip sistemlerde, triplet başlatıcı ve sinerjist başlatıcı arasındaki bimoleküler reaksiyonlardan dolayı bu geçerli değildir (Davidson, 1999).

I. tip fotobaşlatıcılar bölünme ile iki radikal üretirler. Açıl fosfin oksitlerde olduğu gibi her iki radikalde oksijen tarafından toplanabilir. Bu sınıftaki fotobaşlatıcıların performansı oksijenin varlığından çok etkilenmektedir. Her iki radikalinde etkin bir şekilde oksijen tarafından yok edildiği gösterilmiştir (Davidson, 1999).

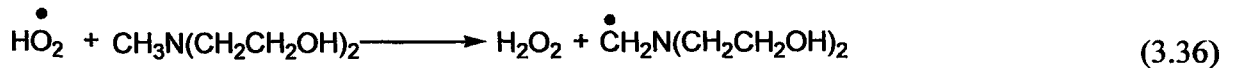


(3.25)

Oksijen inhibasyonunun II. tip başlatıcı sistemlerini etkilemesine örnek olarak benzofenon – amin sistemi alınabilir (Aydın ve Arsu, 1999).



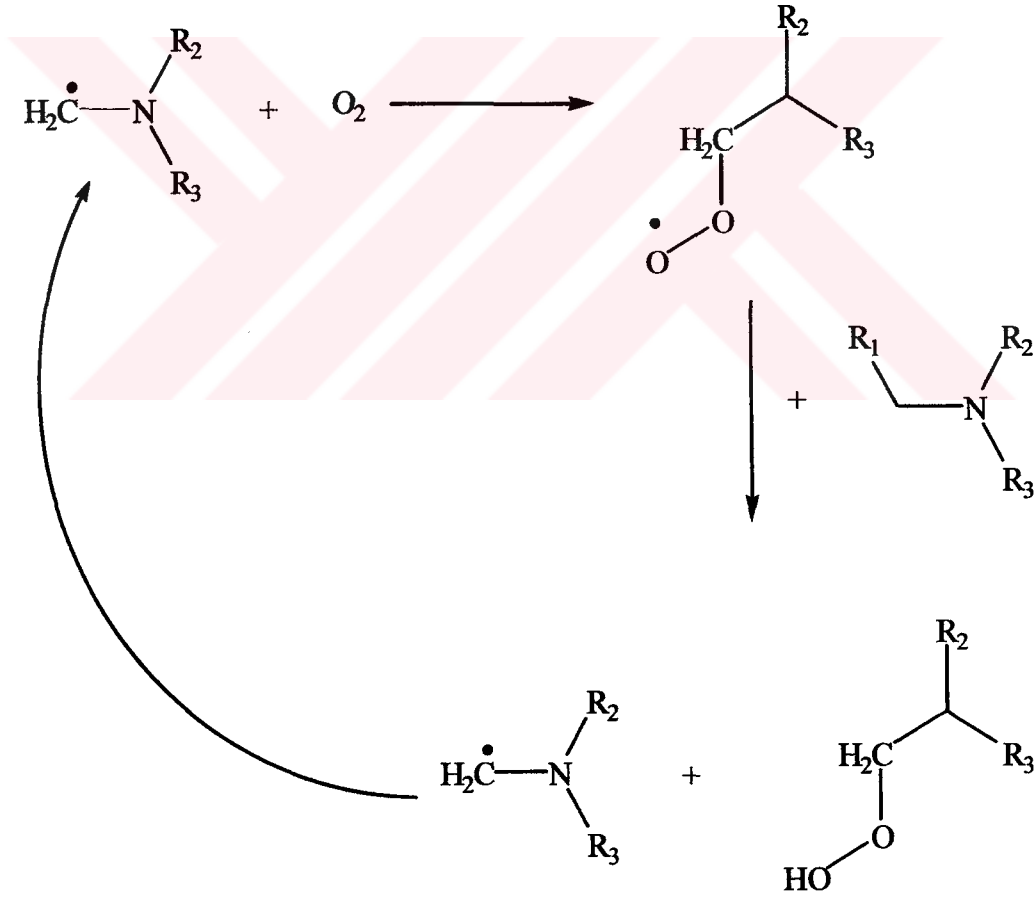
Eşitlik (3.28) ve (3.29) reaksiyonlarında benzofenon – ketil radikali oluşur. Bu da oksijen ile reaksiyona girerek (3.30) bir hidroperoksi radikal oluşturur ve bu radikal tersiyer aminle reaksiyon vererek diğer bir α-amino alkil radikalının oluşumuna yol açar (Davidson, 1999).



Eşitlik (3.28) ve (3.29) da ki reaksiyonlarda üretilen α-amino alkil radikalleri oksijen ile reaksiyona girerek peroksi radikallerini verir (3.31), (3.32). Bu radikaller tekrar tersiyer aminlerle reaksiyon vererek α-amino alkil radikallerini üretir. Sinerjist olarak davranan bir aminin etkinliği ve oksijen inhibasyonunu gidermedeki yeteneği onun α C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir (Davidson, 1999).

Işıkla kürleştirme 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, II. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması şekil 3.4' de aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen abstraksiyonu ile α -amino alkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 3.4' de gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen abstrakte ederek yeni bir α -amino alkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak için daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüten bu proses, tersiyer aminlerin oksijen inhibisyonunda ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (Dietliker, 1991), (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi.

3.5 Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Radikalik katılma polimerizasyonunun başlayabilmesi için polimerizasyon ortamında monomer varlığında serbest radikaller oluşturulmalıdır. Serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak ya da fiziksel etkenlerden yararlanarak üretilir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3 Radikalik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler.

Organik peroksit veya hidroperoksitler

Azo bileşikler

Redoks başlatıcılar

Organometalik bileşikler

Isı

Işık ve UV-ışınları

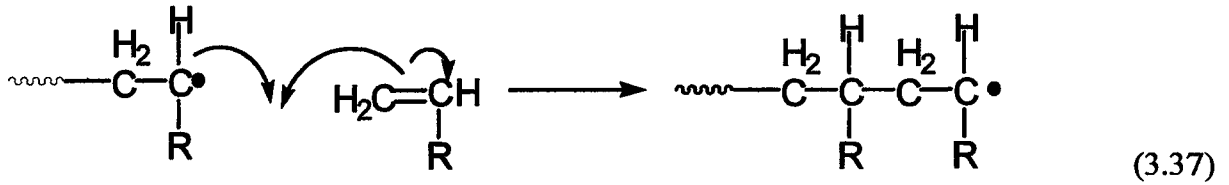
Yüksek enerjili ışınlar

Elektrokimyasal yöntem

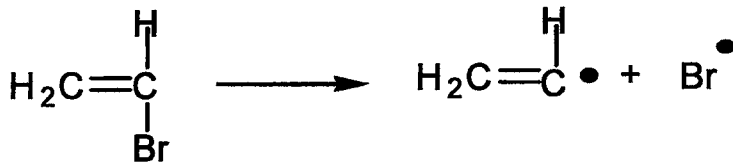
Çizelge 3.3' de ilk dört grupta sıralanan kimyasal maddeler normal koşullarda kendiliğinden ya da ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturabilen bileşiklerdir. Isı, ışık, yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenlerce başlatılan radikalik polimerizasyon ortamında bulunan bir başka madde olabilir. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretiminin bir başka yoludur.

Katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler 1920' lerde Staudinger tarafından verilmiş, 1937'de Flory radikalik polimerizasyonunun küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediği öne sürmüştür (Saçak, 2002).

Radikalik katılma polimerizasyonu ayrıntılı araştırılmış, özellikleri iyi bilinen bir polimerizasyon yöntemidir. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme adımında aşağıdaki genel gösterimi verilen tepkimeyle aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar, diğer π elektronu zincir ucuna aktarılır (Saçak, 2002), (3.37).



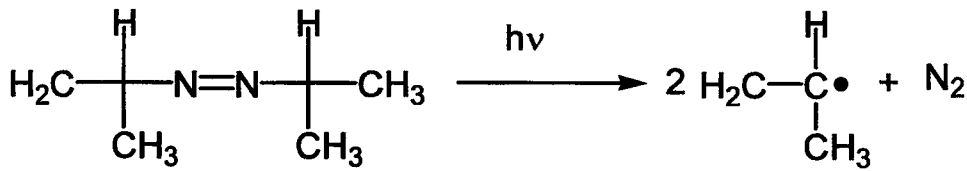
Görünür bölge veya UV ışınları etkisiyle vinil bromür, stiren, metilmetakrilat ve vinil alkil ketonlar gibi monomerler polimerleşirler. Buna fotopolimerizasyon denir. Vinil bromür, 300 nm veya daha düşük dalga boyundaki ışınları absorplayarak brom atomunun homolitik kopmasıyla doğrudan radikale dönüşür (Saçak, 2002), (3.38).



Vinil Bromür (3.38)

Fotopolimerizasyonun deneysel çalışma aralığı 250-500 nm dalga boyundaki ışınları kapsar. Bu dalga boyundaki ışınları absorplayarak polimerleşebilen monomer sayısı fazla değildir. Fotopolimerizasyona uygun olmayan monomerlerin polimerizasyonu, polimerizasyon ortamına fotosensitizer denilen maddeler katılarak yapılabilir. Fotosensitizerler uygun dalga boyundaki ışık etkisinde serbest radikaller verecek şekilde parçalanırlar veya enerjisini monomere aktararak radikal üretmesini sağlarlar (Saçak, 2002).

Azo bileşikler ve peroksitler gibi çoğu başlatıcılar aynı zamanda iyi bir fotosensitizerdir. Örneğin, ancak 180 °C dolayında radikal verimi iyi olan azoizopropan, UV ışınları etkisiyle aşağıdaki gibi parçalanarak oda sıcaklığında yeterli sayıda radikal üretir (3.39).



Azoizopropan

(3.39)

Fotopolimerleşme formülasyonlarında, başlatıcı parçacığın oluşumunu sağlayan birinci reaksiyon adımı bir fotokimyasal reaksiyondur. Formülasyonlardaki monomerler fotoaktif olmadığı için ışığı absorplayarak uyarılmış halden reaksiyonu başlatacak bir bileşene ihtiyaç duyulur. Bu komponent, ışık veya ısı etkisiyle parçalanarak radikalleri üretir. Aydınlatma ile

radikalleri oluşturan molekül veya moleküler sistemler radikal fotobaşlatıcılar olarak adlandırılır.

Başlatıcı radikaller, ya doğrudan bir fotokimyasal reaksiyon tarafından ya da birincil fotokimyasal reaksiyonu izleyen hızlı bir termal reaksiyonla üretilirler. Başlatıcı radikal, monomerin reaktif olan çift bağlarına katılarak monomer üzerinde yeni bir radikal merkez oluşturur. Bu işlem polimerizasyon reaksiyonunun başlamasıdır. Başlama adımını çoğalma, zincir transferi ve sonlanma izler (Pappas, 1978; Odian, 1981; Roffey, 1982).

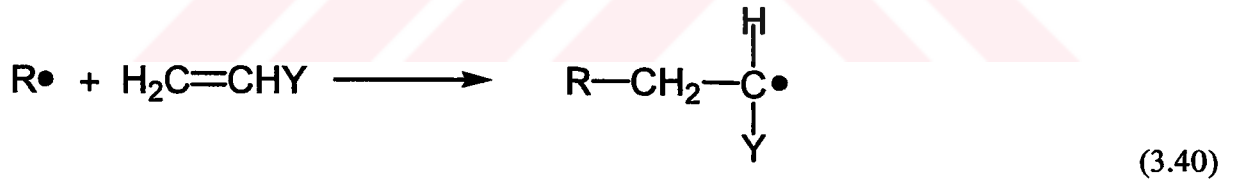
3.5.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu; serbest radikal parçacıkları tarafından başlatılan bir zincir reaksiyonudur. Başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşur.

a-Başlama

Işıkla aydınlatılarak uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonları, ışıkla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (O dian, 1981).

Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır (Solomon, 1995), (3.40).

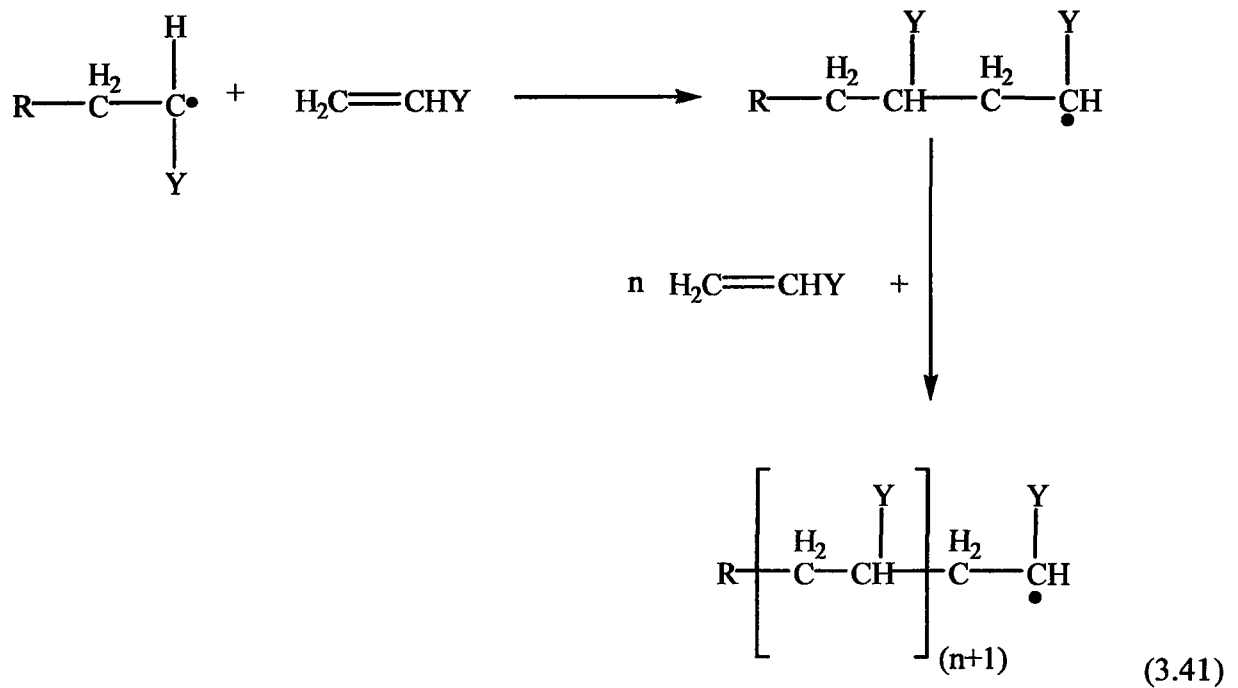


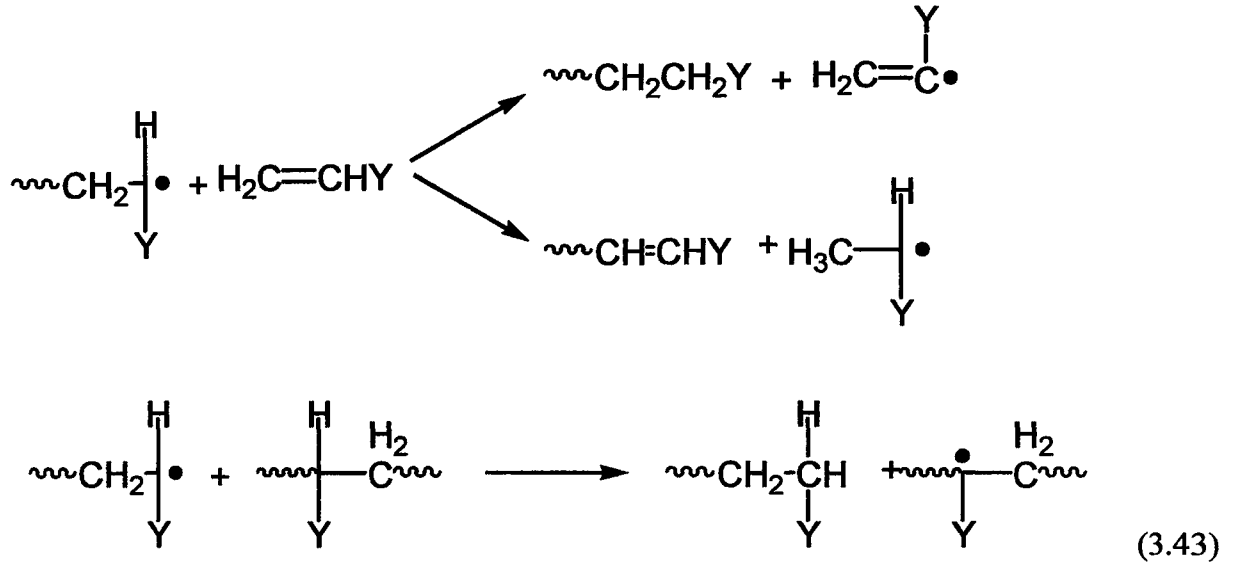
Radikallerin kararlılığı;

Primer < sekonder < tersiyer şeklindedir.

b-Büyüme

Büyüme aşaması, aktif polimer zincirlerine monomer moleküllerinin katılarak yapının büyümeye devam ettiği adımdır (3.41). Bu aşamada zincirler büyüdükçe monomer moleküllerini bulması zorlaşır ve zincirin büyümesi yavaşlar ve bir sonraki aşama olan sonlanma aşaması başlar.





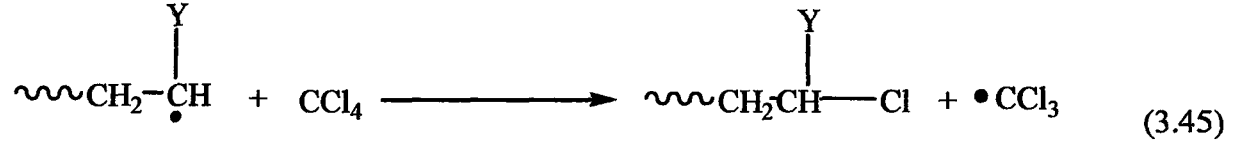
Sonlanmanın birleşerek ya da ayrı ayrı ilerlemesi monomer yapısına ve polimerizasyon sıcaklığına yakından bağlıdır. Her iki sonlanmanın yürüme olasılığı; k_{tc} , birleşerek sonlanma hız sabitini; k_{td} , ayrı-ayrı sonlanma (orantısız sonlanma) tepkimesinin hız sabitini; A ve E, Arrhenius sabitlerini göstermek üzere:

$$\begin{array}{c}
 \text{Birleşerek sonlanma olasılığı} \quad k_{tc} \quad A_{tc} \cdot e^{-E_{tc}/RT} \quad A_{tc} \\
 \hline
 \text{Orantısız sonlanma olasılığı} \quad k_{td} \quad A_{td} \cdot e^{-E_{td}/RT} \quad A_{td}
 \end{array} = \frac{k_{tc}}{k_{td}} = \frac{A_{tc} \cdot e^{-E_{tc}/RT}}{A_{td} \cdot e^{-E_{td}/RT}} = \frac{A_{tc}}{A_{td}} \cdot e^{(E_{td} - E_{tc})/RT} \quad (3.44)$$

oranıyla yorumlanır.

Birleşerek sonlanmada bağ kırılması gözlenmez ve düşük bir aktivasyon enerjisiyle iki radikal birleşir. Buna karşın orantısız sonlanmada bir bağ kırıldığı için aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu nedenle, birleşerek sonlanma çoğu radikalik katılma polimerizasyonunda etkindir. Orantısız (ayrı-ayrı) sonlanmanın daha etkin olduğu polimerizasyon sistemleri de bulunmaktadır.

Zincir polimerizasyonu; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar; zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlardan oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücünden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir (Ođian, 1981), (3.45).



Sonlanma reaksiyonları, radikalleri başka radikaller meydana getirmeksizin harcar ve oluşum hızları, reaksiyon hızını ve üretilen polimerlerin ortalama moleküler ağırlığını düşürür. Sonlanma reaksiyonlarının katılımını kolaylaştıran iki önemli faktör vardır. Bunlar:

- a- Radikallerin yüksek konsantrasyonu
- b- Düşük viskoziteye sahip ortamdan yararlanabilen radikallerin yüksek hareketliliği

4. DENEYSEL BİLGİ

4.1 Kimyasal Maddeler

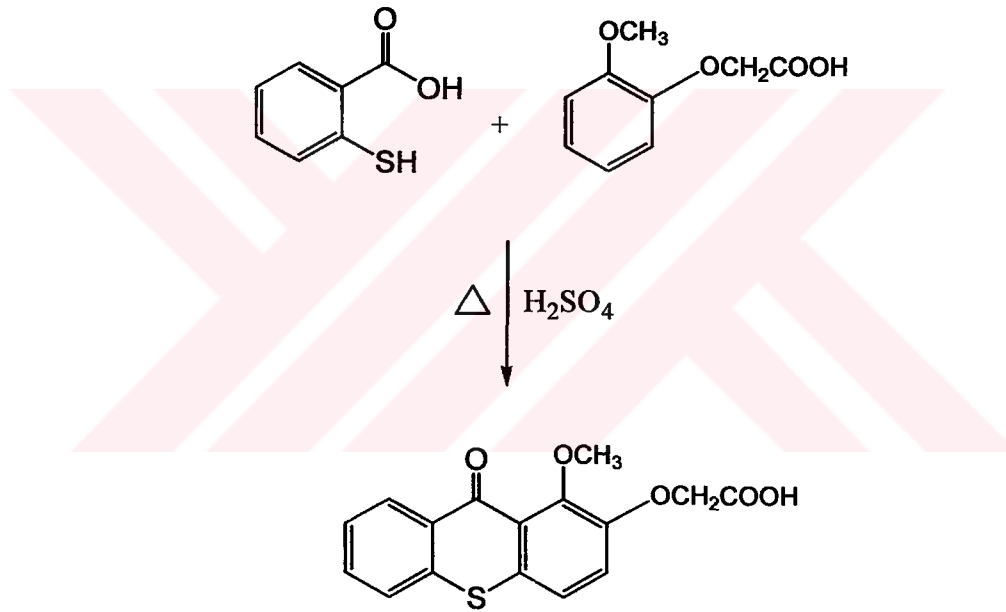
Tiyosalisilik asit Fluka firmasından, Sülfirik asit (%98) Riedel firmasından sağlanıp sentez sırasında doğrudan kullanılmıştır. 2-Metoksifenoksiasetik asit (MPA) Aldrich firmasından temin edilmiştir. Etanol destilasyonla saflaştırılmıştır. Hekzan ve N,N-Dimetilformamid (DMF) Riedel firmasının ürünüdür. Polimerizasyon sonucu oluşan polimerleri çöktürmede kullanılan metanol Merck ürünüdür ve destilasyon yolu ile saflaştırıldıktan sonra Na₂SO₄ ile kurutularak kullanılmıştır. Polietilenglikol(200)diakrilat (Sartomer 259), Polietilenglikol(400)diakrilat (Sartomer 344) Sartomer firmasının, Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve N-metildietanolamin (NMDEA) Aldrich firmasının, Polietilenglikolmonoakrilat (PEG-MA), Tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA), Epoksi akrilat + % 25 TPGDA (P 3038) ise Henkel firmasının ürünleridir ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmışlardır. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizlerinde elüent ve çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) Merck firmasından sağlanmış ve doğrudan kullanılmıştır. Monomer olarak kullanılan Metilmetakrilat (MMA) ve Stiren (St) %5' lik NaOH ile yıkandıktan sonra Na₂SO₄ ile kurutulmuş ve vakum destilasyonundan saflaştırılarak kullanılmıştır. Tiyoksanton (TX) Ega Chemie firmasından sağlanmıştır.

4.2 Cihazlar

UV-Vis spektrumları Agilent 8453 UV-Vis spektrofotometresinde çözücü olarak DMF kullanılarak alınmıştır. Infrared spektrum ölçümleri için Perkin Elmer Spektrum One FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. ¹H-NMR ölçümleri, Bruker 250 MHz cihazında çözücü olarak dötöryumlanmış dimetilsülfoksit (DMSO) kullanılarak alınmıştır. Fotopolimerizasyon işleminde orta basınçlı 400 W' lık civa lambası kullanılmıştır. RT-FTIR ve fotobeyazlaşma deneyleri için gerçek zamanlı aydınlatmalar, Macam Flexicure cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, iki ucu kuartz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır. GPC analizleri, G1310A iso pump, G 1362A RID ve Zorbax Psm 1000-S, 300-S, 60-S olmak üzere üç adet kolon donanımlı Agilent 1100s cihazıyla 0,3 ml/dak. akış hızında elüent olarak THF kullanılarak yapılmıştır.

4.3 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyoksanton' un (2-Metoksifenoksitiyoksanton asetik asit) Sentezi

Tiyosalisilik asit (0.0103 mol) bir reaksiyon balonu içerisine konulur. Üzerine konsantre sülfürik asit (15 ml) ayırma hunisinden yavaşça ilave edilir ve 5 dakika karıştırılır. 2-Metoksifenoksiasetik asit (0.044 mol) spatül yardımı ile karışıma yaklaşık 10 dakika içerisinde ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır, 60-80 °C' de 5 saat ısıtılır ve zamanla çözeltinin sarı renkten kırmızıya döndüğü gözlenir. Sonra bir gece oda sıcaklığında bekletilir. Reaksiyon karışımı 15 katı hacmindeki kaynayan suya yavaşça karıştırarak dökülür ve 5 dakika daha karıştırılır. Solüsyon bir gece dinlendirilir ve filtre edilir. Kalıntı etanol ve hekzanda kristallendirilir. Sonuçta sarı-turuncu renkli 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyoksanton (MCM-TX) elde edilir (Verim: % 45, en: 173) (Şekil 4.1) (Cokbaglan, vd., 2003).

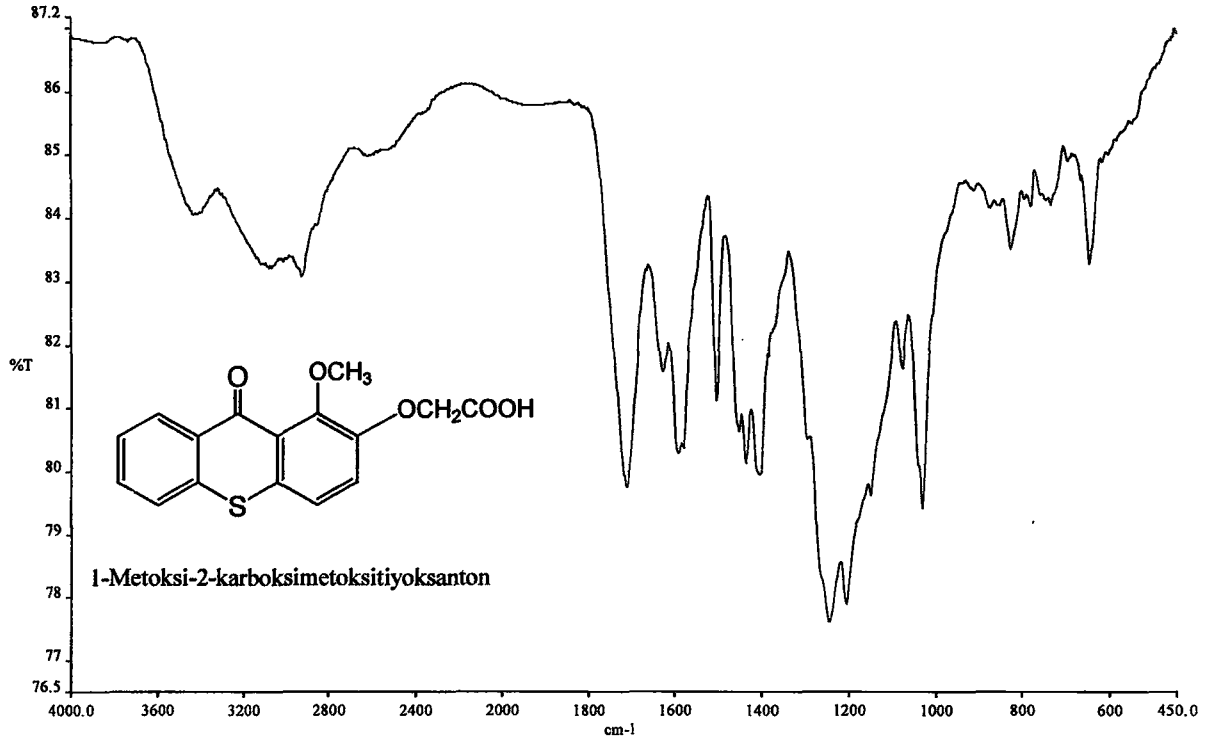


1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyoksanton

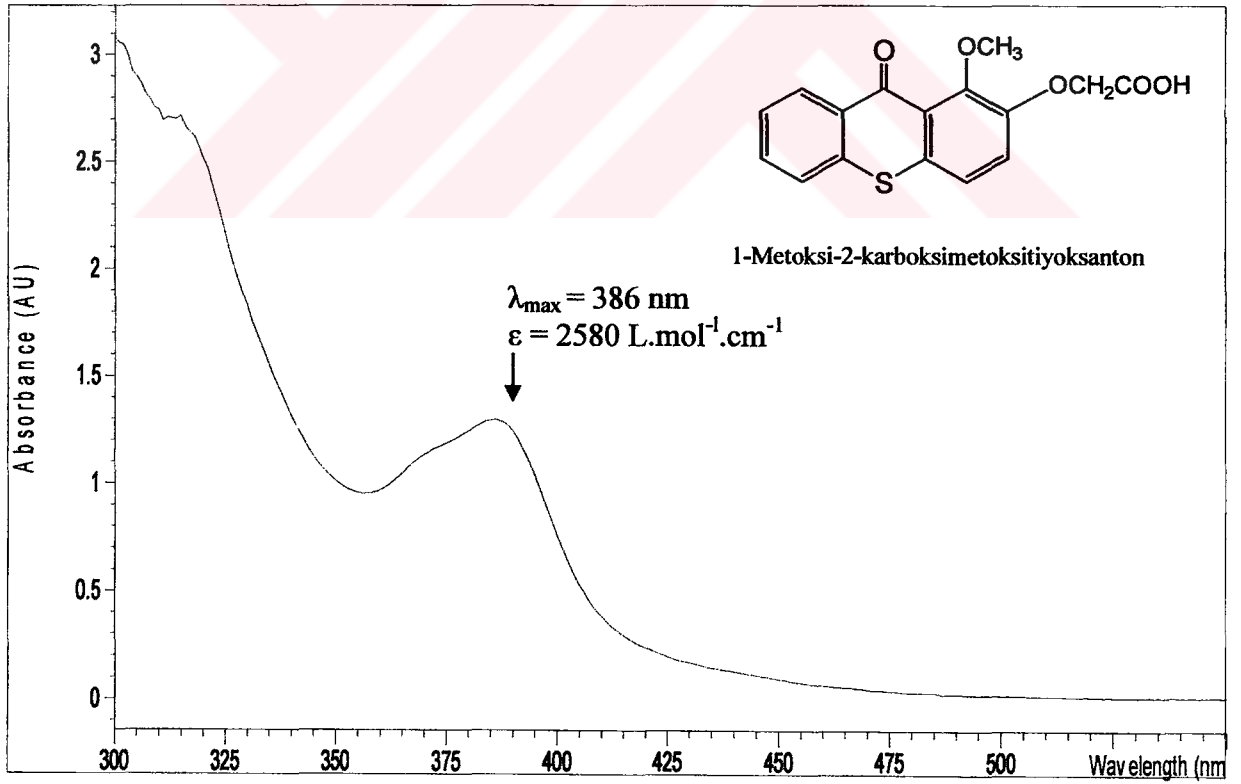
Şekil 4.1 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyoksanton (MCM-TX) sentezinin şeması

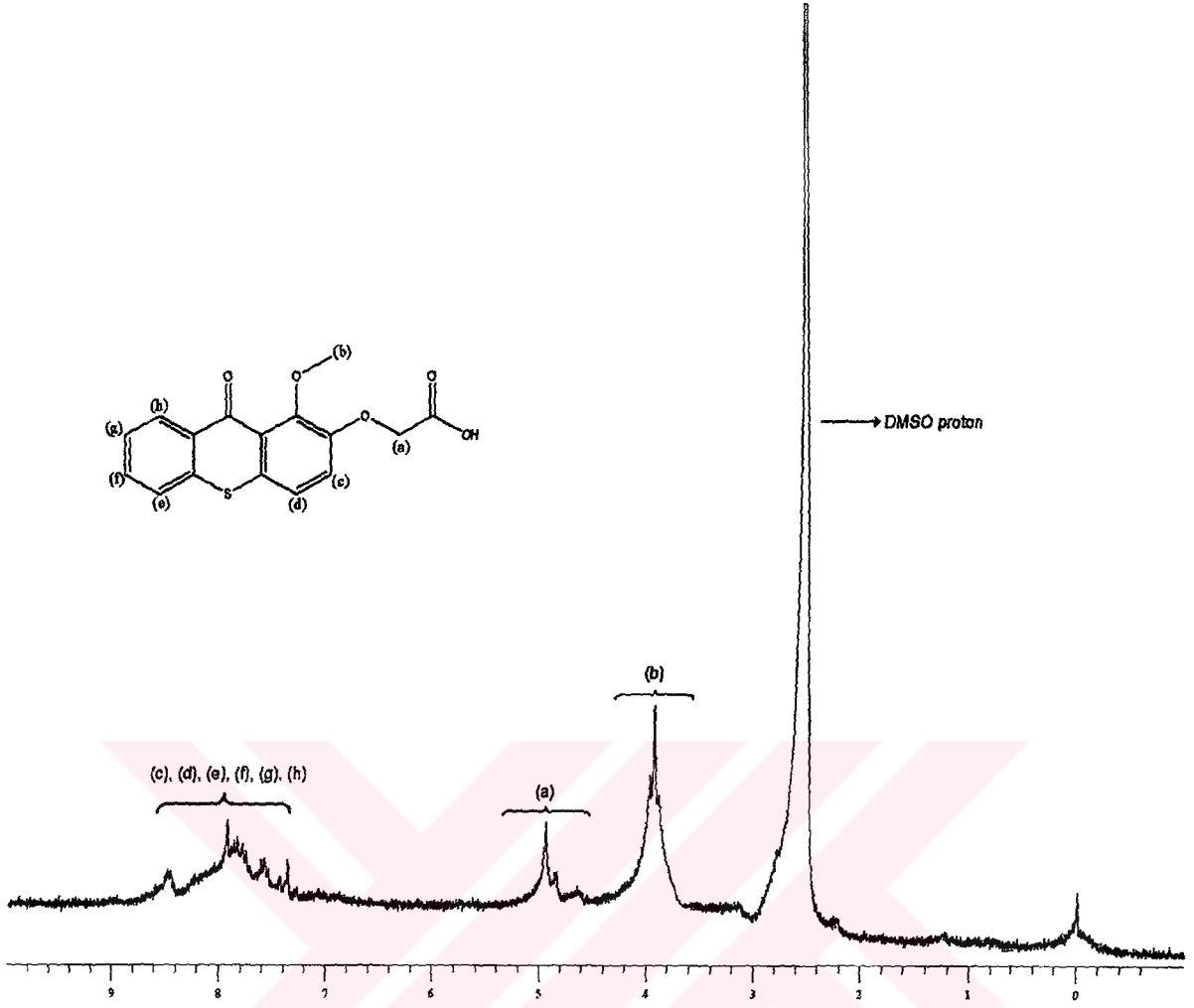
MCM-TX' in IR, UV ve H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4' de verilmektedir. IR spektrumundaki bazı karakteristik pikler;

IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$ =3428 (OH ve SH gerilmeleri), 3082 (aromatik, C=C gerilimi), 2929 ve 2852 (alifatik C-H gerilmeleri), 1710 (C=O gerilimi), 1591 ve 1580 (aromatik, C=C gerilimi), 1504 (aromatik, C=C iskelet gerilmesi), 1437 ve 1407 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1245 ve 1207 (O-C-O asimetric gerilmesi), 1078 (O-C-O simetrik gerilmesi), 1030 (C-S salınımı).



Şekil 4.2 MCM-TX' in IR Spektrumu

Şekil 4.3 MCM-TX' in UV spektrumu (Kons: $5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, çözücü DMF)



Şekil 4.4 MCM-TX' in ^1H NMR spektrumu (Çözücü DMSO)

4.4 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

MCM-TX' in DMF içerisinde farklı konsantrasyondaki çözeltileri, NMDEA varlığında ve yokluğunda, monomer olarak MMA kullanılarak hazırlandı. Örnekler pyrex tüpler içerisinde 400 W' lık orta basınçlı civa lambası barındıran bir fotoreaktör içerisinde 15' er dakika süre ile hava atmosferinde aydınlatıldı. Kullanılan civa lambası reaksiyon süresince musluk suyu (soğutma suyu) ile soğutuldu. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra örnekler, metanol içerisinde çöktürüldü ve krozelerden süzülerek vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları eşitlik (4.1) ve (4.2)'e göre hesaplandı (Kullanılan çözücü DMF, bir proton donör gibi davrandığı ve MMA' nın polimerizasyon reaksiyonunu tek başına az da olsa başlattığı için bu etkiyi gidermek üzere fotobaşlatıcı eklenmeden hazırlanan çözeltiler de (DMF+MMA) 15'er dakika aydınlatılmış ve buradan elde polimer miktarı fotobaşlatıcılı örneklerden elde edilen polimer miktarlarından çıkarılmıştır). Sonuçlar çizelge 5.1' de verilmektedir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Elde edilen polimer ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$R_p = \frac{W}{M \times V \times t} \quad (4.2)$$

W : Polimerin ağırlığı (g)

M : Monomerin molekül ağırlığı (g/mol)

V : Çözelti hacmi (l)

t : Polimerizasyon süresi (s)

4.5 Zamana Bağlı Infrared Spektroskopisi (RT-FTIR)

Zamana bağlı infrared spektroskopisi (RT-FTIR) metodu, fotopolimerleşen sistemlerde polimerizasyon hızını ve kısa sürede oluşan kuantum verimini ölçmek için kullanılır. Bu metot özetle; örnek, UV veya lazer ışığıyla aydınlatılırken aynı anda reaktif çifte bağ absorbandsındaki düşüşün infrared spektroskopisiyle kayıt edilmesidir. Akrilik monomerler için çifte bağın yoğun absorpsiyon gösterdiği değer 810 cm^{-1} 'dir (Decker, 1980,1987). Polimerizasyonların dönüşüm yüzdeleri (5.1)' e göre hesaplanır.

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

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100 \quad (4.3)$$

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

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

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Fotopolimerizasyon Sonuçları

Tek bileşenli bir tiyoksanton türevi olan 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyoksanton (MCM-TX) daha önce literatürde (Cokbaglan, vd., 2003) verilen yöntemle göre sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

MCM-TX' in monomer beraberinde fotobaşlatma etkinliği metilmetakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak kullanılmasıyla incelenmiştir. Polimerizasyon hava atmosferinde yürütülmüş ve oksijenin polimerizasyon hızına nasıl bir etkide bulunduğunu incelemek amacıyla bir seri deney de tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin (NMDEA) ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1 MCM-TX varlığında MMA' nın hava ortamında DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[MCM-TX] (mol.l ⁻¹)	[NMDEA] (mol.l ⁻¹)	% Dönüşüm	R _p x10 ⁴ (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)	$\overline{M}_n$	D (M _w /M _n)
5x10 ⁻⁴	---	7,10	3,7	43274	1,903
	1x10 ⁻²	15,02	7,8	26313	1,489
1x10 ⁻³	---	6,90	3,6	48070	1,856
	1x10 ⁻²	10,29	5,3	27410	1,552
5x10 ⁻³	---	13,27	6,9	35177	1,804
	1x10 ⁻²	21,09	10,9	11555	1,520
1x10 ⁻²	---	15,08	7,8	19677	1,614
	1x10 ⁻²	24,87	12,9	12841	1,412

[MMA] : 4,68 mol.l⁻¹

t_{aydınlatma} : 15 dak.

Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun polimerizasyon hızına etkisi sonuçlardan açıkça görülmektedir (Çizelge 5.1). Çok düşük konsantrasyonlarda elde edilen dönüşüm yüzde

değerleri konsantrasyon artırıldığı zaman artma eğilimi göstermektedir. NMDEA ilavesi ile elde edilen dönüşüm yüzdeleri polimerizasyon hızına oksijenin olumsuz etkisini göstermektedir. Dönüşüm yüzdeleri amin ilavesinden sonra yaklaşık % 50-60 artmaktadır. II. tip fotobaşlatıcı davranışına sahip olan tiyoksanton hava atmosferinde oksijen tarafından tamamıyla söndürülerek polimerizasyonda hiçbir etkinlik göstermediği daha önceki çalışmalarda kanıtlanmıştır (Davidson, 1999).

Tiyoksanton molekülüne takılan ilave sübstituentlerin etkisi ile reaksiyon mekanizmasının değişmesi sonucu MCM-TX metilmetakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonunda etkin başlatıcı görevi görmektedir.

Çizelge 5.1' den görüldüğü gibi amin ilavesiyle polimerlerin molekül ağırlıklarında düşük başlatıcı konsantrasyonlarında % 50 oranında düşüş göstermektedir. Bunun nedeni aminlerin polimerizasyon reaksiyonlarında zincir transfer ajanı davranışı gösterip molekül ağırlıklarında düşüşe neden olmalarıdır.

Tiyoksanton (TX) ve 2-Metoksifenoksiasetik asit (MPA) kromofor gruplarını içeren 1-Metoksi-2-karboksimetoksitiyoksantonun (MCM-TX) tek bileşenli bir başlatıcı olarak fotobaşlatma etkinliği TX ve MPA' nın birlikte kullanıldığı polimerizasyon sistemi ile kıyaslanarak sonuçlar Çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.2 TX+MPA ve MCM-TX' in aynı konsantrasyonda hava ortamındaki polimerizasyon sonuçlarının karşılaştırılması

[Fotobaşlatıcı] 5x10 ⁻³ mol.l ⁻¹	% Dönüşüm	R _p x10 ⁴ (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)	$\overline{M}_n$	D (M _w /M _n)
TX + MPA	12,7	6,6	27496	2.057
MCM-TX	13,3	6,9	35177	1,804

[MMA] : 4,68 mol.l⁻¹

t_{aydınlatma} : 15 dak.

İkili sistem (TX+MPA) ve tek bileşenli fotobaşlatıcının (MCM-TX) etkinliği hemen hemen aynı olmakla beraber MCM-TX' in az da olsa daha etkin olduğu gözlenmiştir. İkili sistemin kullanıldığı polimerizasyon sonucunda polimerin ortalama molekül ağırlığı daha düşük, polidispersitesi (D) ise daha yüksek olarak gözükmemektedir.

Daha önce sentezlenen 2-(Karboksimetoksi)tiyoksantonun (TX-OCH₂COOH) metil metakrilat polimerizasyonundan elde edilen sonuçlar (Aydın ve Arsu, 2002) MCM-TX' in polimerizasyon sonuçları ile kıyaslanarak Çizelge 5.3' de verilmiştir. Her iki başlatıcı da benzer fotobaşlatma etkinliğine sahip olmakla beraber düşük konsantrasyonlarda (5x10⁻⁴M) MCM-TX' in dönüşüm yüzdesi TX-OCH₂COOH' a göre % 20 daha fazladır.

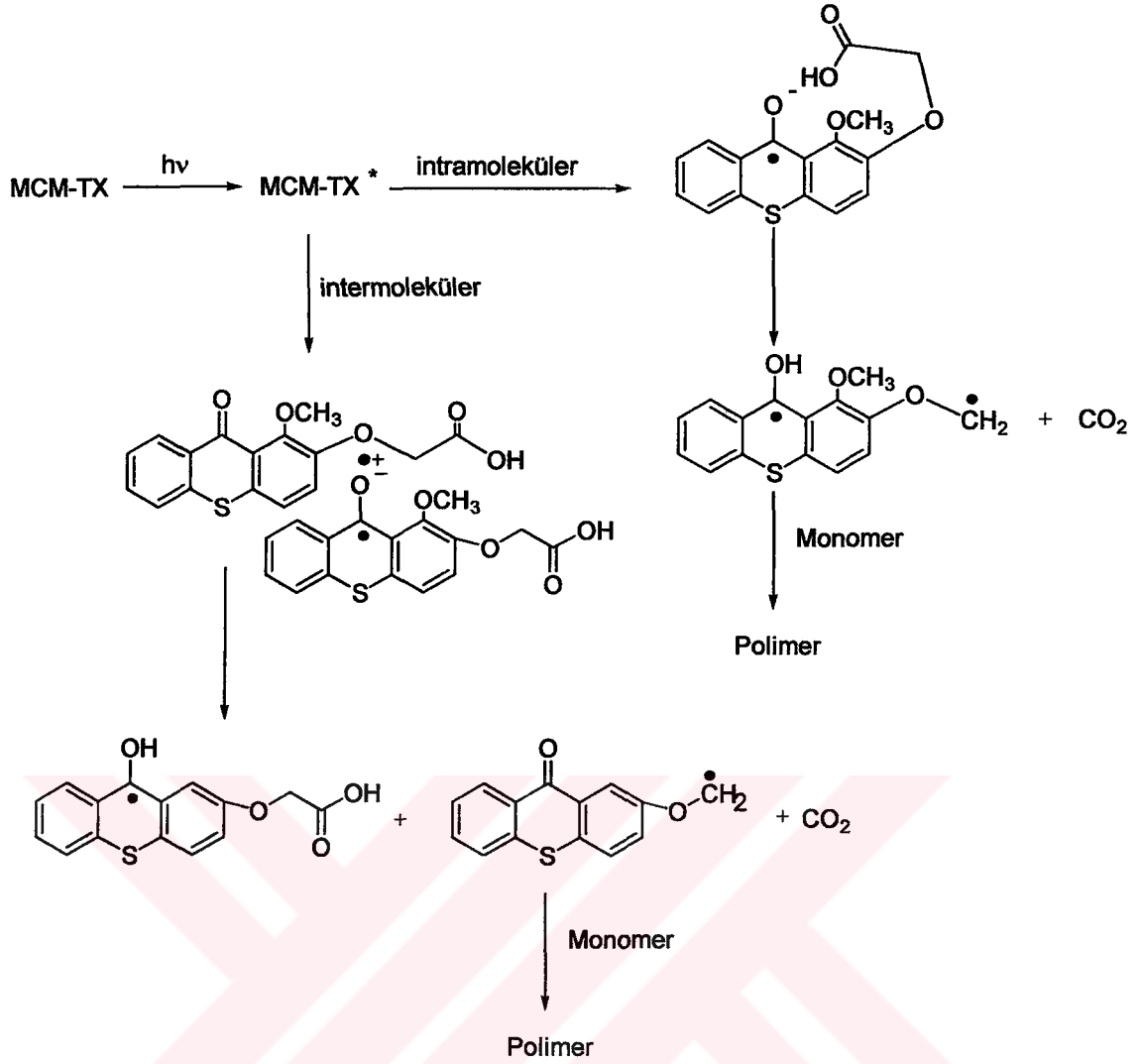
Çizelge 5.3 MCM-TX ve TX-OCH₂COOH' in değişik konsantrastonda hava ortamındaki polimerizasyon sonuçlarının karşılaştırılması

Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu (mol.l ⁻¹)	Fotobaşlatıcı	% Dönüşüm	R _p x10 ⁴ (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)
5x10 ⁻⁴	MCM-TX	7,10	3,7
	TX-OCH ₂ COOH	5,78	3,0
1x10 ⁻³	MCM-TX	6,90	3,6
	TX-OCH ₂ COOH	11,92	6,2
5x10 ⁻³	MCM-TX	13,27	6,9
	TX-OCH ₂ COOH	14,33	7,4
1x10 ⁻²	MCM-TX	15,08	7,8
	TX-OCH ₂ COOH	15,70	8,1

[MMA] : 4,68 mol.l⁻¹

t_{aydınlatma} : 15 dak.

Tiyoksantontiyofenoksiasetik asitin fotobaşlatma mekanizması incelenmiş ve düşük başlatıcı konsantrasyonlarında intramoleküler (molekül içi) elektron transferini takiben hidrojen abstraksiyonu ve dekarboksilasyon reaksiyonunun etkin yol olduğu saptanmıştır (Aydın, vd., 2005). 5x10⁻³ M konsantrasyonunun üzerindeki konsantrasyon değerlerinde ise intermoleküler (moleküller arası) reaksiyonun öne geçtiği saptanmıştır. Düşük konsantrasyonlarda bimoleküler reaksiyonun çok hızlı olan intramoleküler reaksiyonla yarışamayacağı düşünülmüştür. Tiyoksantontiyofenoksiasetik asit için elde edilen bütün bu veriler lazer flaş fotoliz deneylerinden elde edilen sonuçlarla uyum halindedir.



Şekil 5.1 MCM-TX' in başlatıcı radikalleri oluşturma mekanizması

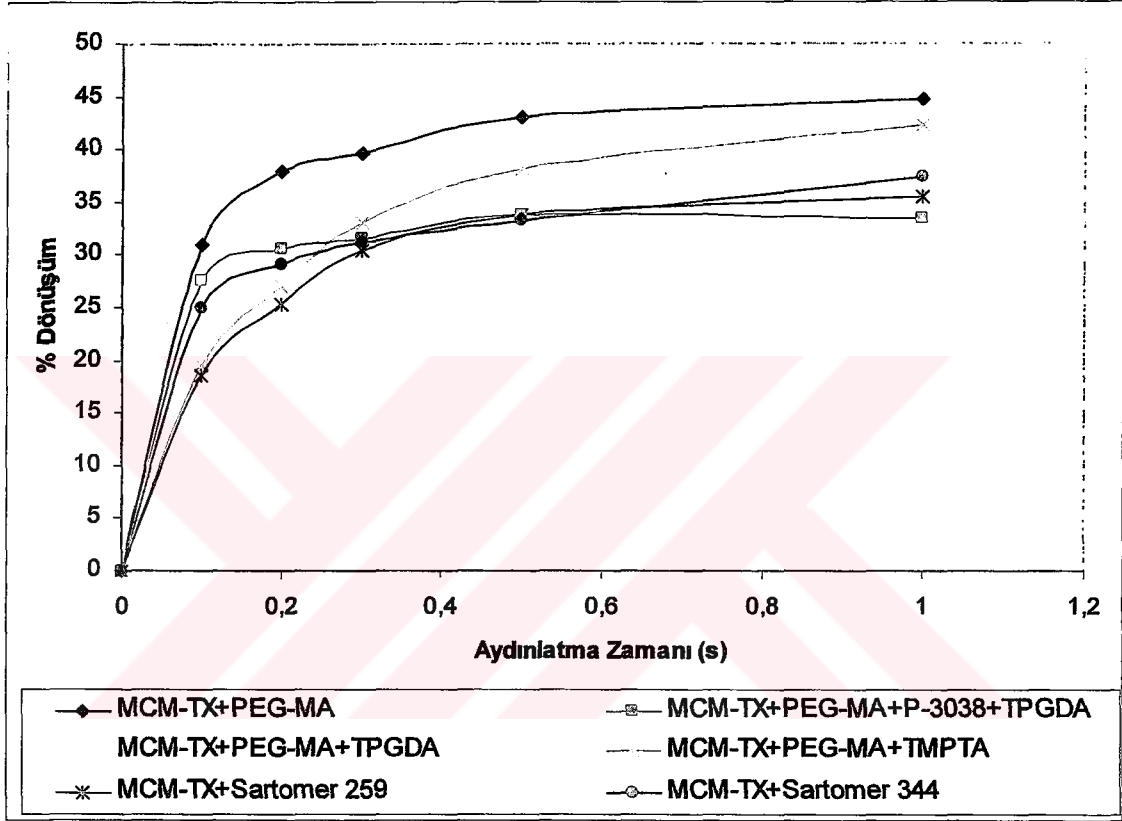
MCM-TX' in başlatma mekanizmasının metoksi grubunun takılı olduğu halkanın karbonil grubundan elektron transferini izleyen hidrojen abstraksiyonunu gerçekleştirmesi zor gözükmemektedir. MCM-TX' in fotobaşlatma mekanizmasının daha çok intermoleküler hidrojen abstraksiyonu ve onu izleyen karbondioksit çıkışı sonucu radikal oluşumu ile olacağı düşünülmektedir (Şekil 5.1). Ancak bu varsayım ilave deneylerin yapılmasıyla kanıtlanacaktır.

5.2 Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları

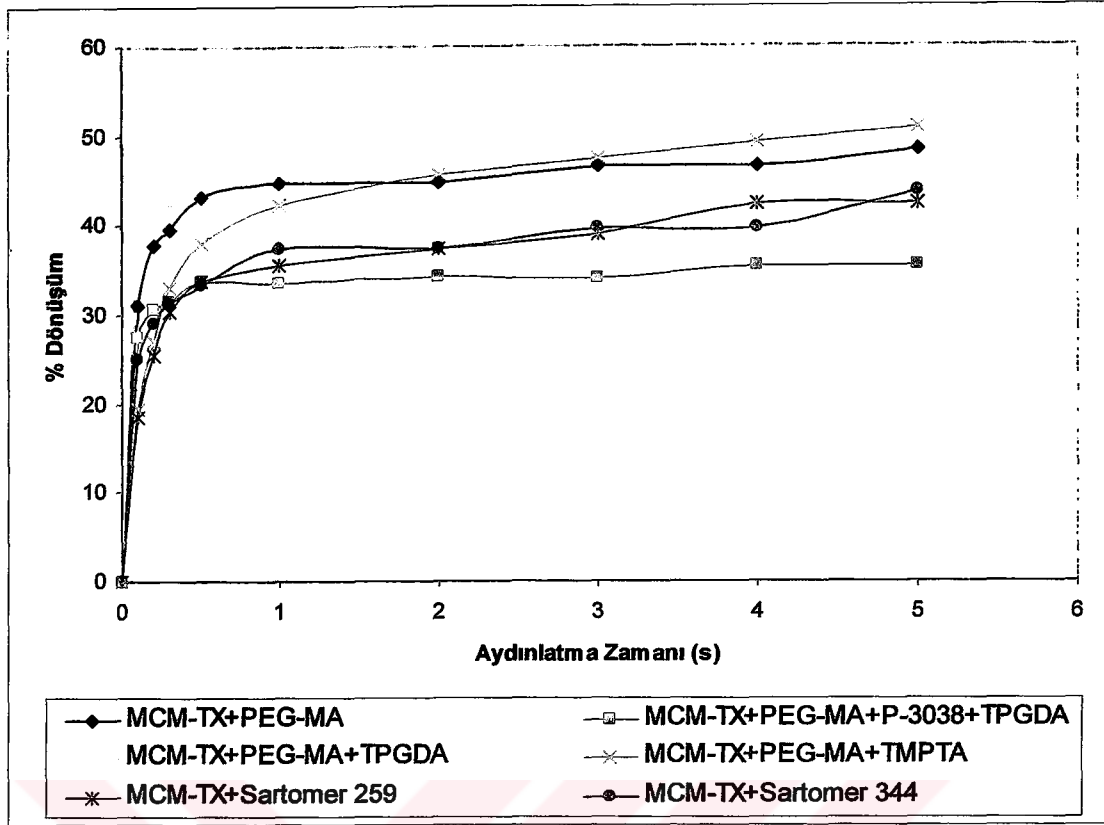
MCM-TX' in çeşitli monoakrilatlar, diakrilatlar ve triakrilatlar içerisinde %0.5' lik (w/w) fotobaşlatıcı konsantrasyonunda hazırlanan formülasyonlarının, potasyum bromür (KBr) ile hazırlanmış paletler üzerine damlatılarak aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra FTIR spektrometresi ile spektrumları alınmıştır. Aydınlatma, Fleksi-kür

spot aydınlatma cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, cihaz orta basınçlı bir civa lambası ve kuartz uçlu fiber optik esnek kablodan oluşmaktadır. Aydınlatmalar örnek hücresinde gerçekleştirilmiş ve formülasyonların farklı sürelerde aydınlatılması ile 810 cm^{-1} 'de akrilatlar için $[\text{CH}_2=\text{CHR}]$ karakteristik bükülme bandındaki değişim izlenmiştir. Dönüşüm yüzdeleri IR absorbansının azalması ile ilişkilidir (Arsu, Davidson, 1994).

Polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi (4.3)' e göre hesaplanmıştır.



Şekil 5.2 MCM-TX' in PEG-MA, PEG-MA+P-3038+TPGDA, PEG-MA+ TPGDA, PEG-MA+TMPTA, Sartomer 259, Sartomer 344 içinde hazırlanmış formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi 1. saniyedeki polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri



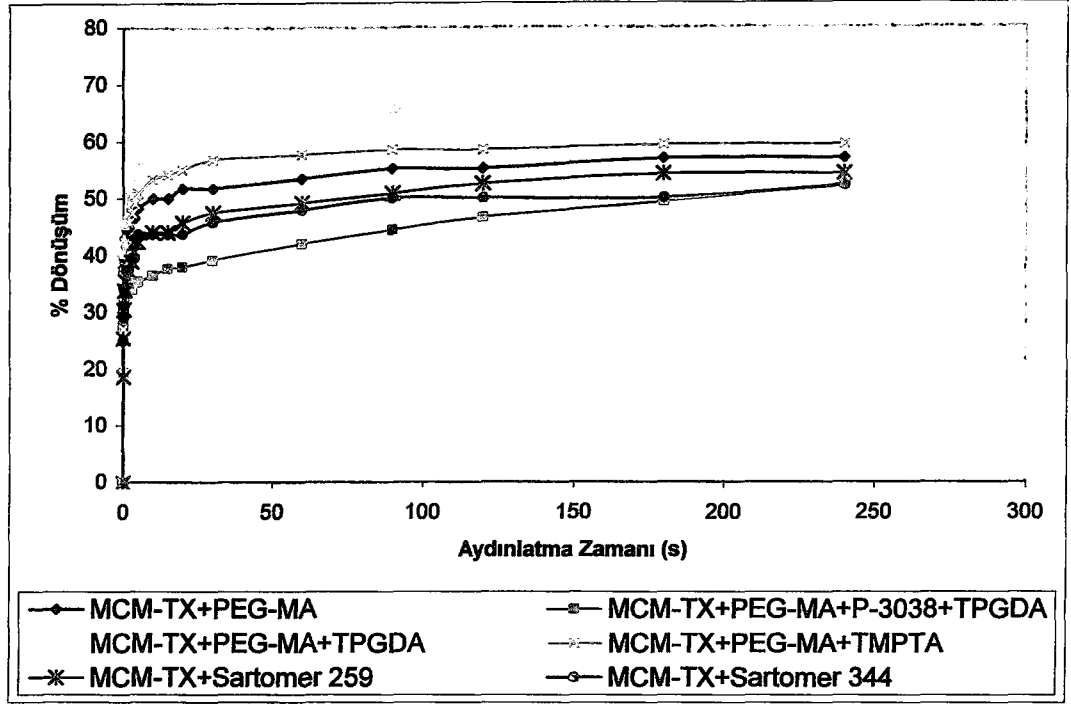
Şekil 5.3 MCM-TX' in PEG-MA, PEG-MA+P-3038+TPGDA, PEG-MA+TPGDA, PEG-MA+TMPTA, Sartomer 259, Sartomer 344 içinde hazırlanmış formülasyonlarının zamana bağlı FTIR Spektroskopisi 5 saniye aydınlatma sonundaki dönüşüm yüzdeleri

Şekil 5.2' de verilen sonuçlar 1 saniyelik aydınlatma süresini içermektedir ve en etkin formülasyon MCM-TX+PEG-MA+TPGDA (I) olarak gözükmemektedir. Bunu MCM-TX+PEG-MA (II) izlemektedir. I formülasyonu için dönüşüm yüzdesi ilk 0,1 saniyede % 37,9 olurken, II. formülasyonun dönüşüm yüzdesi 31 olarak bulunmuştur. 1 saniye sonunda I. formülasyon % 47'ye ulaşırken II. formülasyon % 45' e ulaşmıştır.

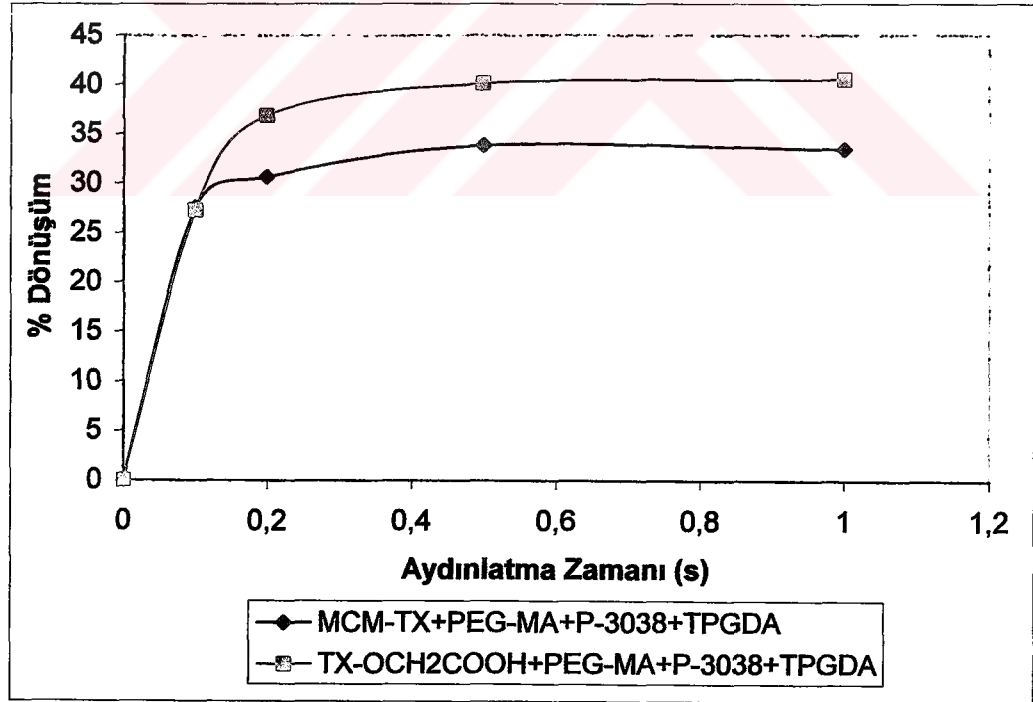
Aydınlatma süresi 5 saniyeye çıkarıldığı zaman I. formülasyonun dönüşüm yüzdesi 57' ye ulaşırken II. formülasyonun dönüşüm yüzdesi 48' de kalmaktadır (Şekil 5.3).

PEG-MA' ya TMPTA ilave edilen formülasyonun (III) 2 saniyelik aydınlatma süresinden sonra hız kazanarak 5 saniyelik süre sonunda dönüşüm yüzdesi 51' e çıkmıştır.

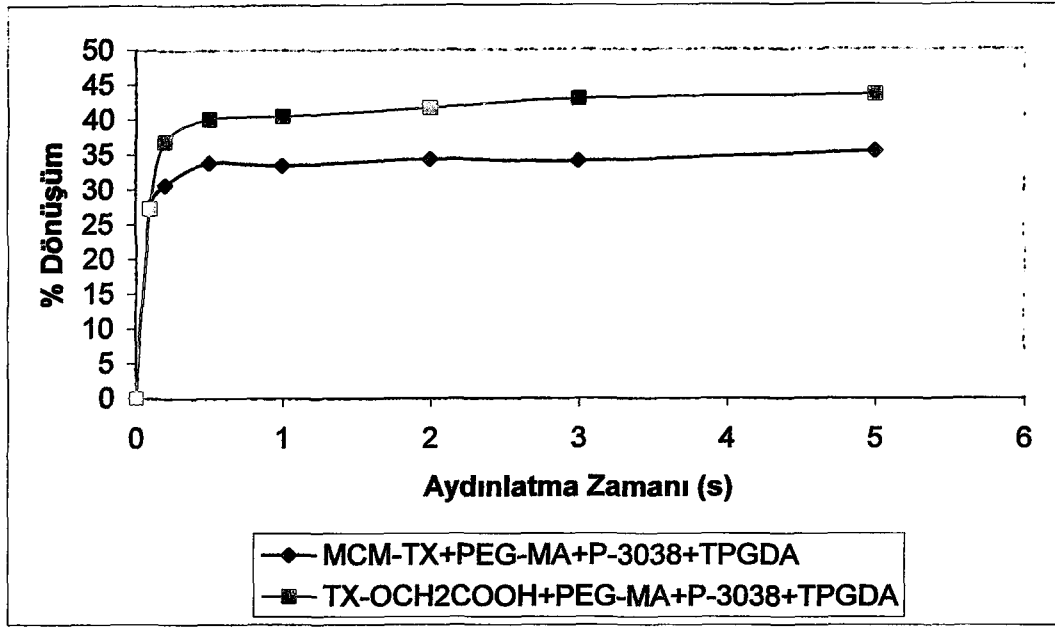
Aydınlatma süresi 240 saniyeye artırıldığında dönüşüm yüzdeleri I > III > II (68 > 59 > 57) şeklini almaktadır. Sonuç olarak hazırlanan formülasyonlar içinde en iyisi MCM-TX+PEG-MA+TPGDA olduğu görülmektedir. MCM-TX en düşük etkinliği ise epoksi akrilat (P-3038), polietilenglikol diakrilat (Sartomer 259 ve 344) içeren formülasyonlarda sergilemiştir.



Şekil 5.4 MCM-TX' in PEG-MA, PEG-MA+P-3038+TPGDA, PEG-MA+ TPGDA, PEG-MA+TMPTA, Sartomer 259, Sartomer 344 içinde hazırlanmış formülasyonlarının zamana bağlı FTIR Spektroskopisi 240 saniye aydınlatma sonundaki dönüşüm yüzdeleri

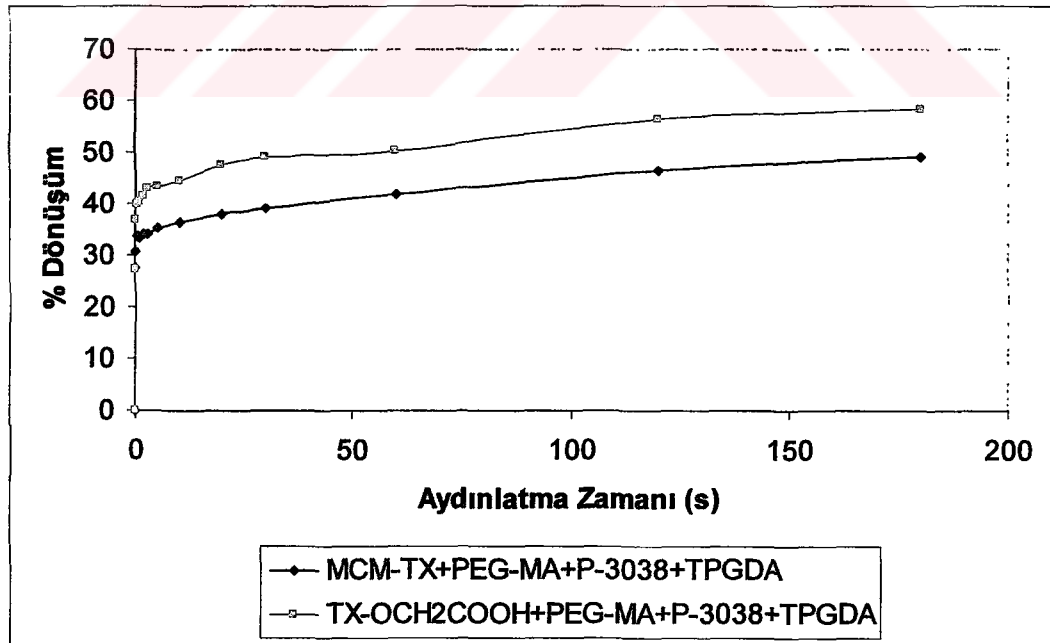


Şekil 5.5 MCM-TX ve TX-OCH₂COOH' ın PEG-MA+P-3038+TPGDA içinde hazırlanmış formülasyonlarının 1 saniye aydınlatma sonucunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri



Şekil 5.6 MCM-TX ve TX-OCH₂COOH' in PEG-MA+P-3038+TPGDA içinde hazırlanmış formülasyonlarının 5 saniye aydınlatma sonucunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri

MCM-TX ve TX-OCH₂COOH' in epoksi akrilat (P-3038) ve bir diakrilat olan TPGDA içinde hazırlanan formülasyonlarının aydınlatılması sonucu elde edilmiş olan zamana bağlı FTIR dönüşüm yüzdeleri karşılaştırılmıştır ve grafiğe dökülmüştür (Şekil 5.5, 5.6 ve 5.7).

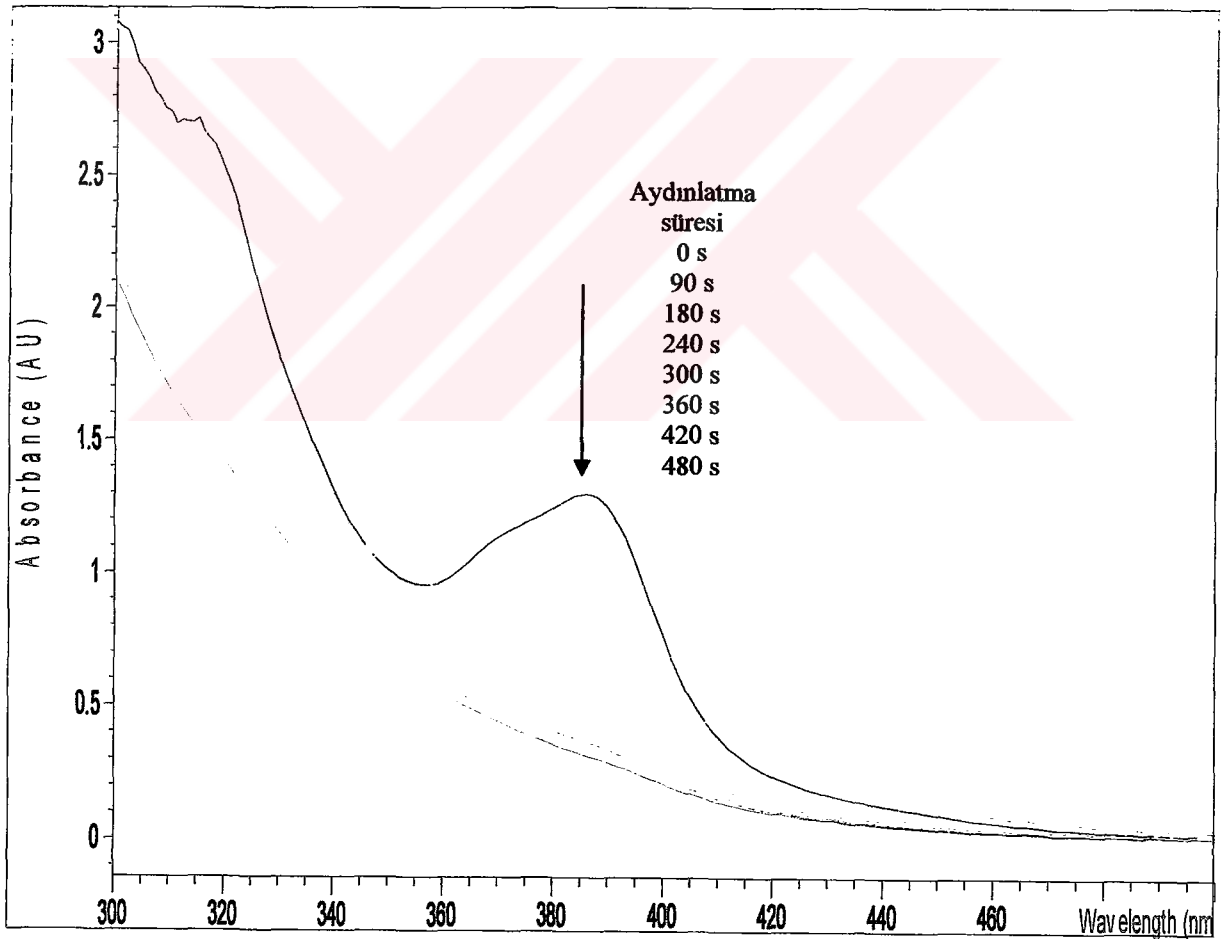


Şekil 5.7 MCM-TX ve TX-OCH₂COOH' in PEG-MA+P-3038+TPGDA içinde hazırlanmış formülasyonlarının 180 saniye aydınlatma sonucunda elde edilen dönüşüm yüzdeleri

0,1 saniyelik aydınlatma sonunda iki formülasyonun da dönüşümü aynı olmasına karşın 1 saniyelik aydınlatma sonunda TX-OCH₂COOH' ın dönüşüm yüzdesi 40, MCM-TX' in değeri ise % 33 olmaktadır (şekil 5.5). 5 saniyelik aydınlatma sonucunda TX-OCH₂COOH için elde edilen değer % 43 iken MCM-TX için % 35 olmaktadır. Toplam 180 saniye aydınlatma sonunda ise TX-OCH₂COOH ve MCM-TX dönüşüm yüzdeleri sırasıyla 58 ve 49 seviyesindedir. Sonuçlara bakıldığı zaman TX-OCH₂COOH' ın bu formülasyona daha çok uyum gösterdiği ve bu formülasyonda daha etkin olduğu anlaşılr.

5.3 Fotobeyazlaşma

5×10^{-4} M konsantrasyonunda, DMF içerisinde hazırlanan MCM-TX çözeltisi, orta basınçlı civa lambası içeren fleksi-kür aydınlatma cihazı ile belli sürelerde aydınlatılarak çözeltinin fotobeyazlaşması incelenmiştir (Şekil 5.5). 480 saniyelik (8 dak.) aydınlatma süresi sonucunda MCM-TX fotobeyazlaştırıcısının tamamen dekompoze olduğu görülmektedir.



Şekil 5.8 MCM-TX' in fotobeyazlaşması (Kons: 5×10^{-4} mol.l⁻¹, çözücü DMF)

6. SONUÇ VE ÖNERİ

1-Metoksi-2-karboksimetoksiyoksanton (MCM-TX) hava ortamında da etkin başlatıcı görevi gören yeni bir tiyoksanton türevi olarak sentezlenmiştir. MCM-TX' in radikal oluşturma mekanizmasının intermoleküler etkileşimlerle hidrojen abstraksiyonunu takiben dekarboksilasyon reaksiyonuna uğraması olarak düşünülmektedir, fakat bunun lazer flaş fotoliz gibi ilave deneylerle kanıtlanması gerekmektedir. Ayrıca MCM-TX' in floresans spektrum ölçümü alınıp buradan singlet hal ömrü hesaplanacak ve ilave olarak foto-DSC deneyleri yapılacaktır.



KAYNAKLAR

- Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., (1995), "J.Photochem. Photobiol A: Chem", 87, 169.
- Aydın, M., Arsu, N., Die, A., (1999), "Macromol.Chem." 266, 70.
- Aydın, M., Arsu, N., (2002), "Synthesis of 2-Thioxanthone-Phenoxyacetic Acid and Using as Photoinitiator for acrylates and Methacrylates" V.Chemical Physics Conference, 31 October-01 November Istanbul.
- Aydın , M., Arsu, N., Yagci, Y., Jockush, S., Turro, N.J., (2005), "Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone Thioacetic Acid as One-Component Type II Photoinitiator." *Macromolecules*, 38, p. 4133-4138
- Beşergil, B., (2003), *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Braun, A.M., Maurette, M.-T. ve Oliveros, E., (1999), *Photochemical Technology*, John Wiley & Sons, New York.
- Calvert, J.C., Pitts Jr., J.N., (1966), *Photochemistry*, Wiley, New York, p.126.
- Cokbağlan, L., Arsu, N., Yagci, Y., Jockush, S., Turro, N.J., (2003), *Macromolecules*, 36, 2649.
- Cowan, D.O., Drisko, R.L., (1976), *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum Press, New York and London.
- Cundall, R.B., Gilbert, A., (1970), *Photochemistry*, Pitman Pres, Great Britain.
- Davidson, R.S., (1999), *Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing*, SITA Technology Ltd., London.
- Dewar, M.J.S., Dougherty, R.C., (1975), *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- 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.
- Fouassier, J.P., (1995), *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications*, Hensel 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.
- Jockush, S., Turro, N.J., (1998), "J. Am. Chem. Soc.", 120, 11773-11777.
- Kasha, M., (1950), "Disc. Faraday Soc.", 9,14.
- McGlynn, S.P., Azumi, T., Kinoshita, M., (1969), *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ., Chap. 5, p. 183.
- Odian, G., (1981), *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience Pres.
- Pappas, S.P., (1978), *UV Curing Science and Technology*, Vol I, Technology Marketing Corporation, Stanford; C.A.
- Pappas, S.P., (1992), *Radiation Curing, Science and Technology*, Plenum Press, New York.
- Rabek, J.F., (1996), *Photodegradation of Polymers*, Springer, Berlin and New York.
- Roffey, G.G., (1982), *Photopolymerization of Surface Coatings*, Wiley-Interscience.

Saçak, M., (2002), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.

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

Turro, N.J., (1978), Modern Molecular Photochemistry, Benjamin/Cummings, Menlo Park, pp. 28, 46, 185.

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

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



ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi 17.06.1980

Doğum Yeri İstanbul

Lise 1995-1998 F.M.V. Ayazağa Işık Lisesi

Lisans 1998-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2003-2005 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı

