

168447

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**N,N-DİETANOLAMİN BAĞLI TİYOKSANTON
TÜREVİNİN SENTEZİ VE POLİMERİZASYONUNUN
İNCELENMESİ**

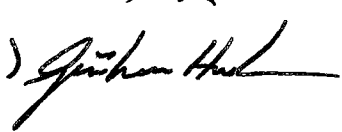
Kimyager Gökhan TEMEL

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ) 

Prof. Dr. Gürkan HAZAL (İTÜ) 

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BÖLÜM.....	2
2.1 Absorpsiyon ve Emisyon	2
2.2 Işığın Madde ile Etkileşimi	4
2.3 Beer-Lambert Yasası.....	5
2.4 Uyarılmış Elektronik Haller	6
2.5 Poliatomik Moleküller Tarafından Işığın Absorpsiyonu	7
2.6 Singlet ve Triplet Haller	7
2.7 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi.....	9
2.8 Titreşim Seviyeleri	11
2.9 Floresans	12
2.10 Fosforesans.....	14
2.11 Stokes Kayması	15
2.12 Franck-Condon Olayı.....	16
2.13 Elektron Transferi	18
2.14 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitalerinin Yapısı	18
2.14.1 Sigma Orbitaleri ($s&s^*$; $\sigma&\sigma^*$).....	18
2.14.2 π Orbitaleri ($^1&^1^*$; $\pi&\pi^*$).....	19
2.14.3 Bağ Yapmayan Orbitaler (n).....	19
2.15 İyonlaştırıcı Radyasyon ve İyonizasyon	21
2.16 UV ile Kaplama.....	23
2.16.1 Çapraz Bağlanma Mekanizması.....	23
2.16.2 Avantajları ve Dezavantajları.....	25
2.17 UV Kırılma Donanımı	25
2.17.1 Genel	25
2.17.2 Lambalar	26
2.18 Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	29
2.19 Fotobaşlatıcı Sistemleri	31
2.19.1 II. Tip Fotobaşlatıcılar.....	32

2.19.2	II. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları	34
2.19.2.1	Aromatik Keton-Sinerjist/Yardımcı Başlatıcı Sistemleri.....	34
2.20	Fotobaşlatıcı Seçimi	38
2.21	Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu	38
2.22	Oksijenin Geciktirici Etkisi.....	39
3.	DENEYSEL BÖLÜM.....	42
3.1	Kimyasal Maddeler	42
3.2	Cihazlar	42
3.3	2-Metilol tioksanton (TX-M)' un Sentezi	42
3.4	3-[Bis-2-hidroksi-etil)-amino]-propiyonik asit metil esteri Sentezi.....	43
3.5	3-[Bis-(2-hidroksi-etil)-amino]-propiyonik asit 9-oxo -9-H-tiyozenten-2-metil esteri (TX-DA) Sentezi.....	44
3.6	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon.....	48
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	49
4.1	Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları	52
4.2	Fotobeyazlaşma.....	54
5.	SONUÇ ve ÖNERİ	56
KAYNAKLAR.....		57
ÖZGEÇMİŞ		58

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
c	Işık hızı
E	Fotonların enerjisi
h	Planck sabiti
I	Işık yoğunluğu
k	Hız sabiti
R _p	Polimerizasyon hızı
S	Açısal momentum
T	Transmitans
t	Süre
λ	Dalga boyu
ú	Dalga sayısı
ν	Işığın frekansı
Φ	Kuantum verimi
ε	Molar absorptivite katsayısı



KISALTMA LİSTESİ

Abs	Absorbans
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DMF	N,N-Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
EB	Elektron bombardımanı
¹ H NMR	Proton NMR' 1
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
IC	Sistem içi dönüşüm
IR	Infrared
ISC	Sistemler arası geçiş
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MMA	Metilmetakrilat
NMDEA	N-Metildietanolamin
PI	Fotobaşlatıcı
RT-FTIR	Zamana bağlı infrared
St	Stiren
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TMPTA	Trimetilolpropantriakrilat
TX	Tiyozanton
TX-A	5-Tiya-pentasen-14-on
TX-DA	3-[Bis-(2-hidroksi-etil)-amino]-propiyonik asit 9-oxo -9-H-tiyozenten-2-metil ester
TX-M	2-Metilol tioksanton
Vis	Görünür
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga.....	2
Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum ve bölgelerinin sınıflandırılması.....	3
Şekil 2.3 Elektron konfigürasyonları.....	8
Şekil 2.4 Jablonski diyagramı.....	10
Şekil 2.5 Enerji seviyeleri ve absorpsiyon spektrumu.....	12
Şekil 2.6 Floresans mekanizması.....	13
Şekil 2.7 Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorbans spektrumu.....	14
Şekil 2.8 Fosforesans mekanizması.....	15
Şekil 2.9 Stokes kayması.....	16
Şekil 2.10 İki atomlu potansiyel enerji eğrileri ve Franck-Condon geçişi.....	17
Şekil 2.11 Sigma orbitalleri.....	19
Şekil 2.12 Pi orbitalleri.....	19
Şekil 2.13 Bağ yapmayan orbital.....	20
Şekil 2.14 Formaldehit için, bağ yapan ve bağ yapmayan orbitaller (a); anti bağlanma orbitalleri (b).....	20
Şekil 2.15 Formaldehit gibi karbonil grubu içeren bileşikler için temel hal (a); uyarılmış hal (b) elektronik düzenleme.....	21
Şekil 2.16 Serbest radikal UV kürleştirme mekanizması.....	23
Şekil 2.17 UV veya EB ışığının lineer polimer ile etkileşimi (a) Etkileşimin çapraz bağlı ağ yapı oluşturması (b).....	24
Şekil 2.18 Laboratuvar UV kürleştirme ünitesi.....	26
Şekil 2.19 Reflektör dizaynları.....	26
Şekil 2.20 Tipik bir civa lambası (orta basınçlı).....	27
Şekil 2.21 Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı.....	28
Şekil 2.22 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi.....	41
Şekil 3.1 TX-M' nin UV spektrumu.....	45
Şekil 3.2 TX-DA' nın UV spektrumu.....	45
Şekil 3.3 TX-M' nin IR spektrumu.....	46
Şekil 3.4 TX-DA' nin IR spektrumu.....	46
Şekil 3.5 (a) TX-M ve (b) TX-DA' nın ¹ H NMR spektrumları.....	47
Şekil 4.1 TX-DA' nın sahip olduğu amin grubu ve kromof grup.....	49
Şekil 4.2 TX-DA / TMPTA ve TX-M / NMDEA / TMPTA formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi ilk 10 saniyedeki polimerizasyon dönüşüm %' leri ölçümü.....	53
Şekil 4.3 TX-DA / TMPTA ve TX-M / NMDEA / TMPTA formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi 240 saniyedeki polimerizasyon dönüşüm %' leri ölçümü.....	54
Şekil 4.4 TX-DA [2x10 ⁻² M] ve TX-M [2x10 ⁻³] fotobaşlatıcılarının fotobeyazlaşma grafikleri.....	55

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler.....9
Çizelge 2.2	Radyasyon ile kürleştirilmiş kaplamaların bazı avantajları ve dezavantajları....25
Çizelge 2.3	Tiyozanton türevleri.....36
Çizelge 4.1	TX-DA varlığında MMA' nın içerisindeki fotobaşlatılmış Polimerizasyonu.....50
Çizelge 4.2	TX-M 'in DMF varlığında MMA monomeri ve NMDEA varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....50



ÖNSÖZ

İstanbul Teknik Üniversitesi'nde başladığım yüksek lisans eğitimime Yıldız Teknik Üniversitesi'nde devam etmek zorunda bırakan bazı öğretim üyelerine burada teşekkürü borç bilirim. Zira onlar olmasaydı Doç.Dr.Nergis ARSU'yu sadece Hakan Durmaz'ın savunmasında tanıyacak ve şu anda kendisiyle çalışma imkanı bulamayacaktım.

Bana en zor zamanımda kucak açan ve düşüncelerime yer vererek bana laboratuvarında çalışma imkanı tanıyıp, grubuna alan ve fotopolimerizasyon hakkında benim için büyük ama O'nun için küçük bilgilerini bana aktardığı için sayın hocam Doç.Dr.Nergis ARSU'ya ne kadar teşekkür etsem azdır.

Yard.Doç.Dr. Meral AYDIN'a da laboratuvarında bana vermiş olduğu destekten dolayı ayrıca teşekkür ediyorum.

Başta bana yardımını esirgemeyen arkadaşım M.Melih ATMAN'a minnettarım.

Yeni anne olan Demet Karaca BALTA'ya ve Elif BALTA'ya yardımlarından dolayı ayrıca teşekkür ederim.

Feyza KARASU ve Sevnur KESKİN'e laboratuvarında vermiş oldukları destekten dolayı teşekkür ediyorum.

İTÜ'de Araştırma Görevlisi olan HAKAN DURMAZ'a hafta sonu çekmiş olduğu NMR'lar için teşekkür ediyorum.

Şu anda askerde olan yüksek kimyager Öner İZGİN'e ve İTÜ'de yüksek lisans öğrenimi gören kimyager Volkan CAN'a verdikleri destekten dolayı teşekkür ediyorum.

İTÜ'de Araştırma Görevlisi olan arkadaşım Murat GÜLÇÜR'e verdiği her türlü destekten dolayı teşekkür ediyorum.

Doç.Dr.Okan SİRKECİOĞLU'na organik sentezlerde yardımcı olduğu için ayrıca teşekkür ediyorum.

Binnur AYDOĞAN'a yanımda olduğu için minnettarım.

Bu tezin yazımında hiç bir katkısı olmayan ama hep yanımda olan en yakın arkadaşım İnşaat Mühendisi Altuğ SÜREL'e teşekkür ederim.

Prof.Dr.Yusuf YAĞCI'ya verdiği bilimsel destekten dolayı teşekkür ediyorum

Prof.Dr. Ümit TUNCA'ya ve benim en zor zamanlarımda yanımda olan ve Yıldız Teknik Üniversitesi'nde Doç.Dr. Nergis ARSU ile çalışmama verdiği destekten dolayı sayın hocam Prof.Dr. Gürkan HIZAL'a ayrıca bu tezin ortaya çıkmasında laboratuvarında verdiği destekten dolayı şükranlarımı sunuyorum.

Sevgili annem Selma TEMEL'e, ablalarım Zeliha KILINÇ, Sabiha AL-BARZINJİ ve ailelerine; Mahmut KILINÇ'a, bana verdikleri maddi, manevi destekten dolayı minnettarım.

Gökhan TEMEL

ÖZET

3-[Bis-(2-hidroksi-etil)-amino]-propiyonik asit 9-oxo -9-H-tiyokzenten-2-metil esteri (TX-DA) yeni bir fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle karakterize edildi. Fotopolimerizasyon deneyleri MMA monomeriyle herhangi bir H verici olmaksızın, orta basınçlı civa lambası kullanılarak gerçekleştirildi. TX-DA üzerinde hem tioksanton başlatıcısını, hem de H verici tersiyer amin grubunu barındıran tek bileşenli bir sistemdir.

Çok fonksiyonlu bir akrilat olan trimetilolpropantriakrilat (TMPTA)' ın foto polimerizasyonunu TX-DA beraberinde orta basınçlı civa lambası kullanılarak gerçekleştirildi ve eş zamanlı FT-IR spektrofotometresi ile izlendi. TX-DA' nın beyazlaşma deneyleri ayrıca gerçekleştirilmiş ve 990 saniyelik aydınlatma sonucunda fotobaşlatıcının büyük bir kısmının harcandığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fotobaşlatıcı, serbest radikal polimerizasyonu, TX-DA, monomer, akrilat.

ABSTRACT

3-[Bis-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-propionic acid 9-oxo -9-H-thioxanthen-2-ylm ethyl ester was synthesized as a new photoinitiator and characterized by both spectroscopic and chromatographic methods. Photopolymerization experiments were carried out for methylmethacrylate (MMA) monomer in the absence of any hydrogen donor by using of medium pressure mercury lamp. TX-DA is the one component system that has both thioxanthone chromophore group and hydrogen donor tertiary amin group.

Polymerization of trimethylolpropanetriacrylate as a multifunctional acrylate in the presence of TX-DA were performed by using of medium pressure mercury lamp and followed by RT-IR. Photobleaching experiments of TX-DA were also performed and photoinitiator totally bleached during 990 seconds of irradiation.

Key Words: Photoinitiator, free radical polymerization, singlet life time, TX-DA, monomer, acrylate.

1. GİRİŞ

Ultraviyole ile kürleştirme işlemi çok önemli bir fotokimyasal işlemidir. Birçok endüstriyel alanda UV ile kürleştirme işlemleri kullanılmakta veya kullanılma girişimleri halindedir. Baskı ve paketlenme, ahşap kaplama, yapıştırıcı, optik fiber, baskı plakaları ve 3D fotomodelleme alanlarında radyasyonla kürleştirme teknolojisi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Işıkla başlatılan polimerizasyonlarda kullanılan en önemli bileşenlerden biri fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcılar, ışığı absorplayarak kimyasal olarak değişikliğe uğrayan ve monomerin çifte bağına katılabilecek reaktif parçacıklar üretebilen kimyasal maddelerdir. Fotobaşlatıcıların iyi absorpsiyon karakterine sahip olması, başlatıcı radikalleri vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması, kendisinin ve parçalanma ürünlerinin zehirleyici olmaması, ışık kaynağı ile uyum içerisinde olması, hızlı fotolize uğraması, beyazlaşması, üretim maliyetinin düşük olması tercih edilir.

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

Fotobaşlatıcı sentezi ve geliştirilmesi genellikle güç ve iddialı bir iştir. Bu nedenle radyasyonla kürleştirme proseslerinde, ürün ve market gelişimi açısından çok büyük öneme sahiptir. Dünyada farklı endüstrilerde yaklaşık olarak tüketilen fotobaşlatıcı miktarı 25000 ton/yıl civarındadır ve her yılki artış miktarı % 15 olarak düşünülmektedir. Ayrıca etkin fotobaşlatıcıların sentezlenmesi fotopolimerizasyonun verimine önemli katkıda bulunmaktadır.

Tüm bunlar göz önünde bulundurularak bu çalışmada, bir kromoforik ve bir H verici gruba sahip tek bileşenli yeni bir fotobaşlatıcı olan 3-[Bis-(2-hidroksi-etil)-amino]-propiyonik asit 9-oxo -9-H-tiyoksanten-2-metil esteri (TX-DA) sentezlenmiş ve karakterize edilerek fotobaşlatma etkinliği incelenmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Absorpsiyon ve Emisyon

Fotokimyasal bir reaksiyon, uygun dalga boyundaki ışığın molekül tarafından absorpsiyonunu içerir. Bu, molekülün elektronik olarak uyarılmış hale geçmesini sağlar. Bu uyarılmış hal, ya kimyasal bir reaksiyon doğurur ya da kimyasal değişim olmaksızın fotofiziksel işlemler ile molekül enerjisini dağıtır.

Genel bir ifade ile ışık, elektromanyetik bir dalgadır ve uzayda $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ hızla yayılır.

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \quad (2.1)$$

c = Işık hızı

Fakat ışık, ortamda bir madde varsa farklı hızda hareket edecektir (Guillet, 1985). Bu hız c' ile gösterilirse;

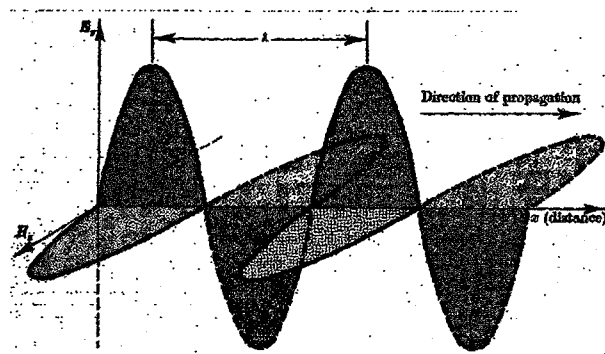
$$c' = c / (\epsilon/\eta)^{1/2} \quad (2.2)$$

c = Işık hızı

ϵ = Ortamın dielektrik sabiti

η = Manyetik geçirgenlik

Elektromanyetik dalganın, dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik bir de manyetik alanı vardır (Wayne, 1970), (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga

Birbirini izleyen iki dalganın aynı tipteki noktaları arasındaki uzaklık dalga boyu olarak isimlendirilir ve λ ile gösterilir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı ise ν ile gösterilir ve belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır. Dalganın frekansı, ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır (Wayne, 1970).

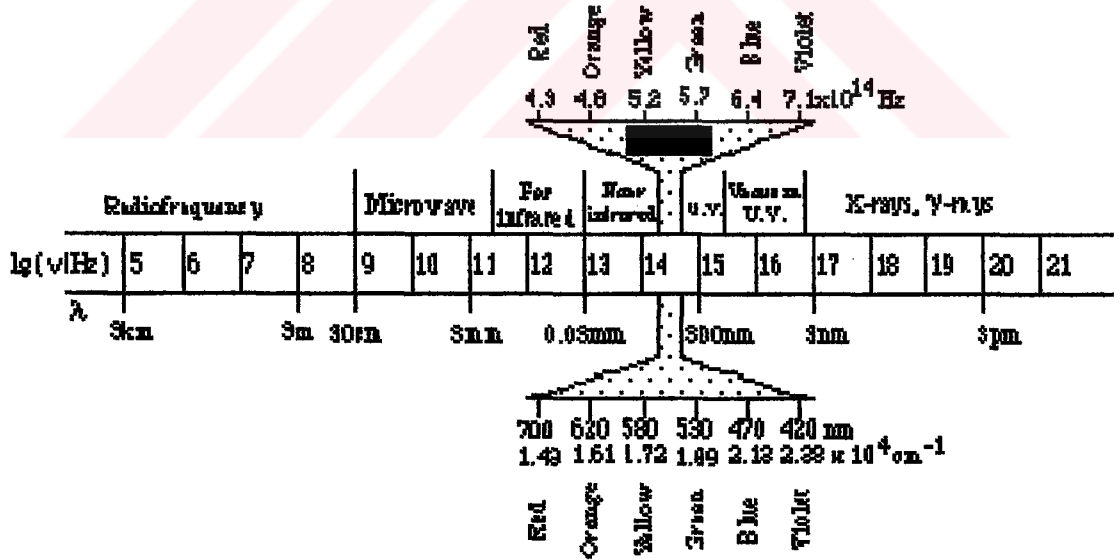
$$c' = \lambda \nu \quad (2.3)$$

c' = Işımanın yayılma hızı

λ = Dalga boyu

ν = Frekans

Fotokimyada ışık, elektromanyetik spektrumun 200 nm ile 1500 nm'lik uzak ultraviyole ve yakın infrared bölümleriyle ilişkilidir. Bununla birlikte absorpsiyon ve ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun 200 ila 700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum ve bölgelerinin sınıflandırılması (Atkins, 1991).

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, foton olarak adlandırılan partiküllerden oluşur. Bu partiküllerin Planck eşitliği ile hesaplanan kesin enerji miktarları vardır ve ışık ancak bu enerji miktarlarında absorbe edilebilir ya da yayılabilir (Guillet, 1985).

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\acute{\nu} \quad \text{J foton}^{-1} \quad (2.4)$$

E = Fotonların her birinin enerjisi

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

ν = Işığın frekansı (s⁻¹)

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

λ = Işığın dalga boyu (m)

$\acute{\nu}$ = Dalga sayısı (m⁻¹)

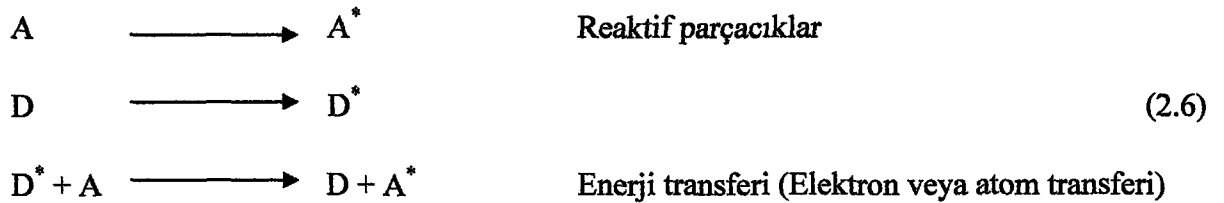
Bir fotonun enerjisi o fotonun frekansı, dalga boyu ve bundan dolayı da dalga sayısı ile ilişkilidir.

$$\text{Enerji} \propto \text{Frekans} \propto \frac{1}{\text{Dalga boyu}} \propto \text{Dalga sayısı} \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5 ile belirli dalga boyu ve belirli geçişler için gerekli enerji miktarlarını hesaplayabiliriz.

2.2 Işığın Madde ile Etkileşimi

Bir sistemin ışığa duyarlı olabilmesi için onu absorplama yeteneğine sahip olması ve bunu ya polimerizasyonu başlatacak ya da çapraz bağlayıcı reaksiyona uğratacak türleri yaygınlaştırmak için kullanması gerekmektedir.



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

$$\Phi_i = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan foton sayısı}} \quad (2.7)$$

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).

2.3 Beer - Lambert Yasası

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

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.8)$$

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:

$$-\ln(I/I_0) = -\log T = \epsilon c l = A \quad (2.9)$$

Bu eşitlikte A, Absorbans olarak ifade edilir. T ise Transmittans olarak adlandırılır.

$$A = \epsilon c l \quad (2.10)$$

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:

$$I/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i] \cdot l} \quad (2.11)$$

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

2.4 Uyarılmış Elektronik Haller

Fotokimyanın açıkladığı ilk yasa, Grotthous (1817) ve Draper (1843)' e dayanmaktadır ve şunu belirtir:

“Sadece molekül tarafından absorbe edilen ışık molekülde fotokimyasal değişikliklere neden olur.”

İkinci temel kanun ise doğrudan kuantum teorisinden çıkar; Stark (1908) ve Einstein (1912) tarafından açıklanmıştır:

“Molekül tarafından ışığın sadece bir kuvantumunu absorbe edilir. Bu kuvantum molekülde ya bir ışımaya ya da kimyasal değişime neden olur”(Cundall ve Gilbert; 1970).

Molekül bir foton absorbe ettiği zaman aşırı bir enerji kazanır, temel halde enerji bakımından kararsız hale gelir ve uyarılmış hale geçer. Elektronik olarak uyarılmış halin oluşması için molekül, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbitalin (LUMO) farkına eşit enerjili fotonu absorbe etmelidir.

$$h\nu = \Delta E = E_{(LUMO)} - E_{(HOMO)} \quad (2.12)$$

Elektronik olarak uyarılmış halin enerjisi, iki halin kuantum sayıları sıfır olan titreşimsel seviyeleri arasındaki enerji farkı olarak tanımlanabilir. Birçok molekül için bu enerji, çok uzun dalga boyundaki ışığın absorpsiyonunun temel haldeki molekülün titreşimsel ve rotasyonel uyarılmasına neden olmasından dolayı elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) ve görünür bölgesindeki (200-700 nm) radyasyona benzer (Şekil 2.2).

2.5 Poliatomik Moleküller Tarafından Işığın Absorpsiyonu

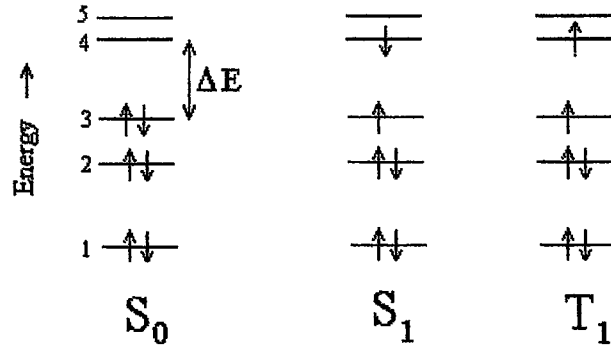
Poliatomik moleküllerin spektrumları diğerlerine göre daha komplekstir. Bu durumda poliatomik molekülün eylemsizlik momenti büyük olur ve rotasyonel ince yapı genellikle gaz fazı içinde daha uzun süre yeniden çözünemez (resolvable). Çözeltide çözücü molekülleri serbest dönmeyi engeller. Her molekülde n atom olmak üzere 3n-5 vibrasyonel mod ve önceki enerji seviyelerinin çakışmaları vardır. Lineer olmayan moleküller için 3n-6 vibrasyonel mod ve kompleks bir rotasyonel yapı (sadece gazlar için) vardır. Sayısal olarak hızlıca artış ve poliatomik molekülde hallerin kapsamlı çakışması kimyasal davranışlara etki eder. Farklı uyarılmış elektronik haller arasındaki ışımaz geçişler çok hızlı olur. Aynı çokluktaki uyarılmış haller arasındaki geçişler genel kural olarak 10^{-12} s' de gerçekleşir.

Bu olay diatomik moleküllerin davranışının tam tersidir, bu tür geçişler daha düşük olasılıklıdır ve titreşimler modların fazla enerjiyi almaması nedeniyle genellikle dissosiasyon ile sonuçlanırlar (Cundall ve Gilbert; 1970).

2.6 Singlet ve Triplet Haller

Singlet ve triplet hal terimleri, elektronların spin momentumlarından elde edilen uyarılmış elektronik hallerin spin çokluğundan belirlenir.

Şekil 2.3' teki diyagram 6 elektronlu bir molekülün moleküler orbitallerini gösteriyor. S_0 ile tanımlanan ilk konfigürasyon en düşük enerjiye sahip olanıdır. Çünkü bütün elektronlar mümkün olan en düşük enerji seviyelerindedirler. Buna molekülün temel hali denir.



Şekil 2.3 Elektron konfigürasyonları

S_1 konfigürasyonu daha yüksek enerjilidir, bir elektronun 3. orbitalden 4. orbitale geçmesi için ihtiyacı olan (ΔE) enerji toplamına sahiptir. T_1 halinde orbitaller aynı şekilde doludur; fakat çiftleşmemiş elektronlar paralel spinlidir; buna triplet hal denir. Bunlardan daha yüksek enerjili konfigürasyonlar da mümkündür (S_2 , T_2 , S_3 , vb...).

Moleküldeki her elektronun, kuantum sayısı $S = \frac{1}{2}$ olan ve spin momentumu olarak saptanan bir spini vardır. Bu nedenle manyetik alan varlığında, bu spin iki yönlendirmeden birini alır. Ya manyetik alan yönünde sıraya dizilir, ya da buna karşı çıkar. Bu, elektron için olabilir iki enerji durumu doğurur ve bir enerji seviyesinden diğerine dönüştürüm, elektronun spinini değiştirmesini gerektirir; bu nedenle elektronun manyetik momentinin düzeni değişir.

Açısal momentum spininin kuantum sayısı pozitif veya negatiftir. Bu, elektronun spinine bağlıdır. Elektron spini yukarı doğru ise (\uparrow) sembolü ile gösterilir ve pozitif değerdedir. Spin aşağı doğru ise (\downarrow) sembolü ile gösterilir ve değeri negatiftir.

$$S = +1/2 (\uparrow \text{ için}) \quad (2.13)$$

$$S = -1/2 (\downarrow \text{ için})$$

Elektronik halin spin çokluğu, manyetik momentin ortaya çıkan spin momentum kuantum sayıları ile ilişkilidir ve şu eşitlikle ifade edilir:

$$\text{Çokluk} = 2S+1 \quad (2.14)$$

Eğer iki elektronun spinleri antiparalel ise spinleri çiftleşmiştir denir. Sonuçta ortaya çıkan toplam açısal momentum (S) sıfırdır. Bu nedenle spin çokluğu tektir ve singlet haldedir denir. Bununla birlikte, eğer çiftleşmemiş iki elektronun spinleri paralel ise (ya $\uparrow\uparrow$, ya da $\downarrow\downarrow$) bu sefer sonuçta ortaya çıkan toplam açısal momentum (S) tektir ve spin çokluğu üçtür. Bu triplet hal olarak bilinir.

Elektronun HOMO' dan LUMO' ya yükselmesi tercihen toplam spinde değişme olmaksızın meydana gelir; bu Wigners Kuralı olarak bilinir. Absorpsiyon spektrumunda çok güçlü bant olarak karakterize edilir ve $S_0 \longrightarrow S_1'$ e geçiştir.

S_0' dan T_1' e geçiş Wigners kuralına uymaz; bu nedenle çok düşük olasılıkla gerçekleşir ve spin yasaklı denir. Yine de spin – yörünge çiftleşmesi nedeniyle singlet halden triplet hale geçiş olasıdır.

Bir elektronun spin – yörünge çiftleşmesi, onun spin ve orbital açısal momentumu arasındaki manyetik etkileşimdir.

2.7 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi

Bir molekül bir foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçer ve çevresindekilerle termal dengede olmadığından dolayı kısa ömre sahiptir.

Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır (Cowan ve Drisko, 1976).

Çizelge 2.1 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler

<u>Fotofiziksel işlemler</u>	<u>Fotokimyasal işlemler</u>
Termal enerjiye dönüşüm	Serbest radikal oluşumu
Haller arasında dönüşüm	Halka kapanması
Enerji transferi	Molekül içi düzenleme
Işımalı dağılım	Eliminasyon

Elektriksel olarak uyarılmış hal olduğu zaman Çizelge 2.1' de de belirtildiği gibi, elektronik enerji transferi ve kimyasal reaksiyon içeren diğer işlemlerle birlikte elektron transferiyle de deaktive edilebilirler.

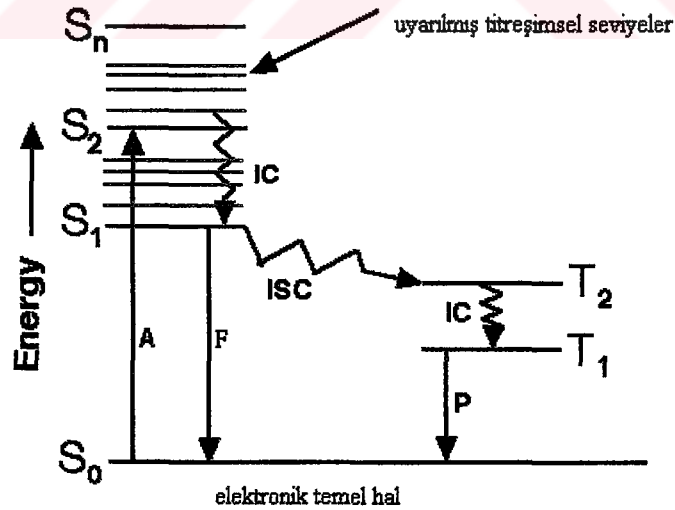
Farklı koşullar altında yürüten birkaç farklı elektronik enerji transfer mekanizmaları olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki, ışıklı enerji transferi olarak bilinen mekanizmadır. Bu işlem şu şekilde yürür:



$\text{D}^* \longrightarrow \text{D}'$ ye bozunur ve A tarafından bu emisyon tekrar absorbe edilerek $\text{A} \longrightarrow \text{A}^*$ 'ya dönüşür. Bu işlem D^* 'in emisyon spektrumunda ayrılma sağlar ve A^* 'in absorpsiyon spektrumu ile üst üste çakıştırır.

Elektronik enerji transferlerinin ikinci mekanizması ışımsız enerji transferidir. Enerji transferi ile D^* ve A etkileşimine gereksinim duyar; bu işlemin $[\text{D}^* \text{A}]$ ikili kompleksinin oluşumuyla yürüdüğü düşünülmektedir.

Olası uyarılmış hallerden enerji dağılım biçimleri Jablonski diyagramında verilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Jablonski Diyagramı

Bu diyagramda dikey yön artmakta olan enerjiyi göstermektedir. S_0 , S_1 , S_2 ile sembolize edilen elektronik haller temel singlet, uyarılmış birinci ve ikinci singlet hali gösterirken T_1 ve

T_2 , triplet halleri göstermektedir (Cowan ve Drisko, 1976).

Jablonski diyagramında gösterilen ışımalı işlemler ışık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans; ışımsız işlemler ise sistem içi dönüşüm (IC) ve sistemler arası geçişlerdir (ISC) (Cowan ve Drisko, 1976).

S_0 ile S_1 arasındaki dikey uzaklık temel haldeki molekülün uyarılmış ilk elektronik hale ilerlemesi için gerekli olan enerji (ΔE) miktarıdır. Aynı zamanda T_1 her zaman için S_1 ' den daha düşük enerjilidir.

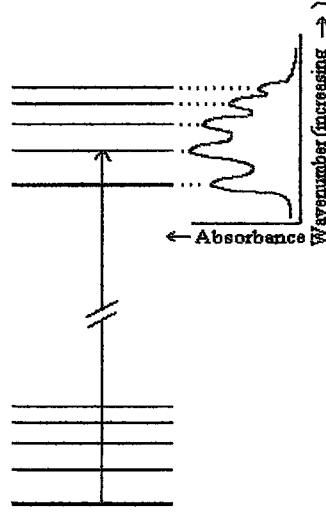
Spin çevrilme işlemi "Sistemler Arası Geçiş (ISC)" olarak adlandırılır ve genellikle absorpsiyon süreciyle alakalıdır, yavaştır ($\sim 10^{-9}$ saniye). Triplet durumda, temel duruma dönüş için spin çevrilmesi oluşmalıdır ve bu yavaş olduğu için triplet durumlar çoğu kez uzun ömürlüdür ($\sim 10^{-8} - 10^{-3}$ saniye). Triplet hallerin, singlet uyarılmış durumlardan daha uzun ömürlü olması normaldir ve bunun sonucu olarak, bimoleküler tepkimelere, kısa ömürlü uyarılmış singlet durumlara göre daha çok uğrayabilirler.

Uyarılmış singlet durumlar temel hale spin dönüşümü gerektirmeyen bir işlemle döndüklerinden kısa ömürlüdürler ($\sim 10^{-12} - 10^{-9}$ saniye). Bir molekülde ilk geçiş olduğu zaman, bir foton daha yüksek enerji geçişi yerleşimine yol açacak şekilde absorplanabilir. Normal olarak bu uyarılmış durum ısı enerjisi şeklinde enerji kaybeder, etraftaki moleküller en düşük uyarılmış singlet hale yerleşirse sistemler arası geçişe uğrayabilirler. Tüm bu işlemleri Şekil 2.4'teki Jablonski diyagramı yardımıyla özetleyebiliriz.

2.8 Titreşim Seviyeleri

Molekülün elektronik enerjisi olabildiği gibi titreşimsel iç enerjisinde olabilir. Titreşim hareketi kuantizedir ve molekülü ilave enerji seviyelerine ulaştırır. Tipik olarak titreşimsel seviyeler $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ' de ayrılırken S_1 , 10^5 cm^{-1} ' de ya da S_0 ' ın daha üzerinde yer almaktadır. Bu nedenle titreşimsel seviyeler Jablonski diyagramına ince yapı ekler.

Oda sıcaklığında birçok organik molekül kendi titreşimsel hallerindedir. Bu nedenle yukarı doğru geçişlerin genellikle diyagramın en altından, titreşimsiz S_0 seviyesinden başladığı düşünülür. Fotonun enerjisi S_0 ' dan uyarılmış haldeki bir seviyeye geçiş ile rastlaştığında absorpsiyon spektrumu pik verir. Bu nedenle bir absorpsiyon spektrumu uyarılmış haldeki molekülün titreşimsel yapısının haritasını verir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Enerji seviyeleri ve absorpsiyon spektrumu

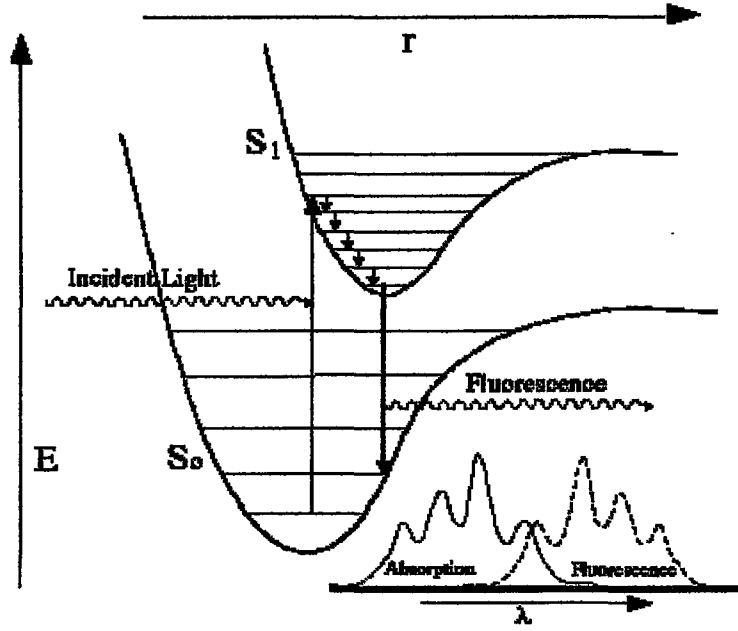
Katı veya sıvılardaki Kasha kuralına göre; foton absorpsiyonundan sonra molekül S_1 elektronik seviyesine doğru rahatlar ve bütün titreşimsel enerjisini pikosaniyeler içerisinde kaybeder. Daha sonra molekül geri kalan enerjisini ısı halinde, ışık yaymaksızın çevreye bırakır (ışımsız gevşeme) veya bir foton yayabilir (floresans). S_1 ' den temel hale dönüş genellikle birkaç nanosaniye sürer.

Kasha kuralının sonucuna göre floresans, titreşimsiz S_1 halinden doğar ve floresans spektrumu, temel haldeki titreşimsel seviyeleri ayrıntılı olarak ortaya koyar. Temel haldeki ve uyarılmış moleküldeki titreşim genellikle aynı olduğu için floresans ve absorpsiyon spektrumları arasında ayna görüntüsü şeklinde ilişki görülür.

Birçok molekül için, göreceli olarak önemsiz olsa da, molekül S_1 halinden triplet hale sistemler arası geçiş yapabilir. Molekül triplet halden ışımsız olarak ya da bir foton yayarak (fosforesans) rahatlayabilir.

2.9 Floresans

Floresans, aynı spin çokluğundaki iki hal arasında gözlenen emisyon olarak tanımlanabilir. Örneğin, S_1 ve S_0 arasında gözlenen floresansın mekanizması şekil 2.6' da gösterilmiştir. Uyarıcı ışın yok olduktan sonra floresans genellikle çok hızlı bir şekilde durur ($\sim < 20$ ns).



Şekil 2.6 Floresans mekanizması

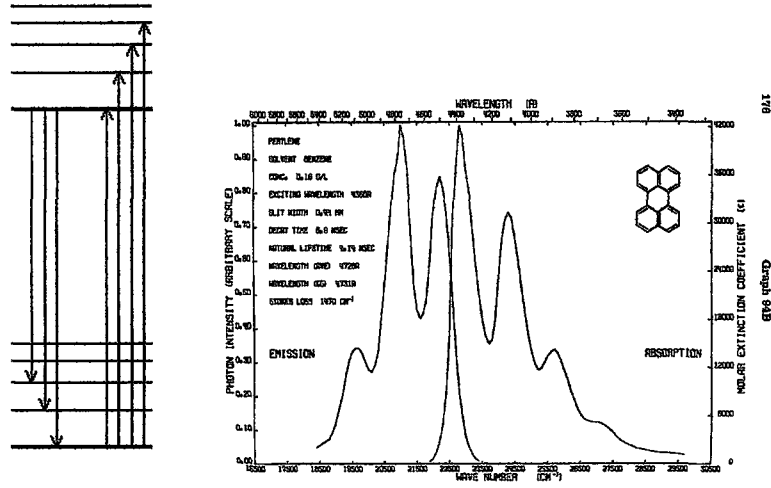
Şekil 2.6 ışığın, temel haldeki molekülü singlet halden (S_0) uyarılmış singlet hale (S_1) uyarılmasını göstermektedir. Ayrıca buna göre molekül, uyarılmış singlet halin titreşimsel seviyelerine uyarılır. Bu olay, hızlı bir şekilde ışısız deaktivasyon aşaması üzerinden yürür, molekül en düşük uyarılmış singlet hale erişinceye dek bulunduğu ortamda çarpışmalar gerçekleştirerek indüklenir. Daha sonra molekül, ya solvent tarafından tamamen deaktive edilir ya da floresans ışınması yapar.

Floresans olayının oluşumunu, birkaç faktör kontrol eder:

Eğer uyarılmış moleküller ve çevre arasındaki etkileşim güçlü ise ışısız bozunma etkin olacaktır. Fakat uyarılmış moleküller ve çevre arasındaki etkileşim, molekülün düşük elektronik hale geçmesi için ihtiyacı olan enerji transferini karşılamada yetersiz ise o zaman ışımali bozunma etkin olur ve molekül floresans ışınması yapar.

Gözlenen floresans iki önemli karakteristik özellik gösterir. Bunlardan ilki şudur:

Floresans, düşük enerji seviyesinde absorpsiyon spektrumunun yaklaşık olarak ayna görüntüsü gibi oluşur ve bu nedenle absorpsiyondan daha düşük frekansta, yüksek dalga boyunda oluşur (Şekil 2.7).



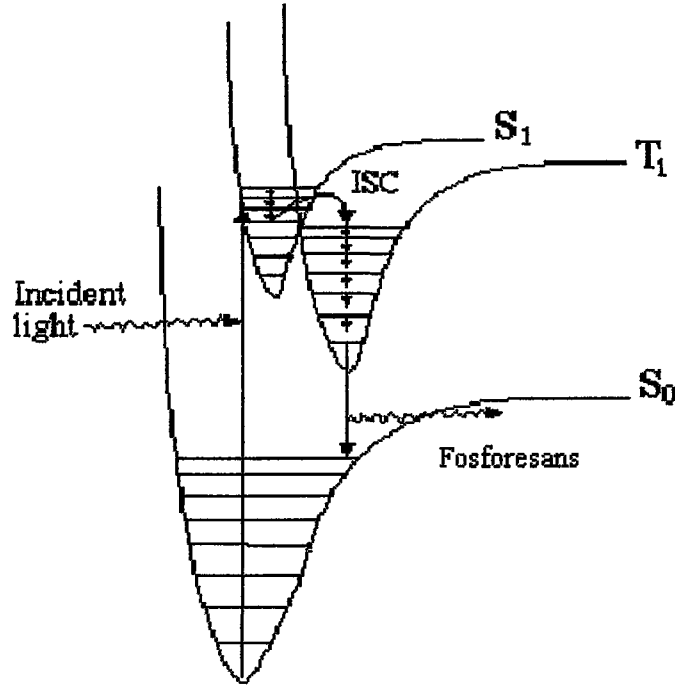
Şekil 2.7 Floresans ve absorpsiyon arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorpsiyon spektrumu

İki benzer bant arasındaki fark (dalga sayılarındaki) Stokes Kayması olarak bilinir.

İkincisi ise; floresans ışıması, molekülün temel haldeki kuvvet sabiti hakkında bilgi sağlayabilen titreşimsel yapısını gösterir (elektronik yapı, uyarılmış haldeki kuvvet sabiti hakkında bilgi sağlar). Floresans, uyarılmış singlet halin enerjisi ve ömrü hakkında bilgi sağlamakta da kullanılır.

2.10 Fosforesans

Fosforesans, farklı spin çokluğundaki iki hal arasında ışımalı geçişe göre gerçekleşen emisyon olarak tanımlanabilir. Örneğin, T_1 ve S_0 arasında uyarıcı kaynak yok olduktan sonra fosforesans ışıması birkaç saniye devam eder. Fosforesansın mekanizması şekil 2.8’de gösterilmiştir.



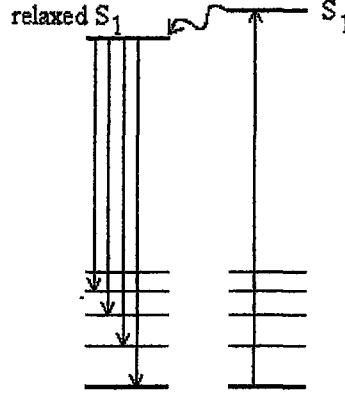
Şekil 2.8 Fosforesans mekanizması

Bu grafik, gelen ışığın temel haldeki S_0 singlet molekülünün nasıl uyarılmış S_1 haline geçtiğini göstermektedir. Işımasız bozunma, aynı noktaya kadar gerçekleşir. Uygun enerjideki triplet hal eğer yakın ise, molekül spin - orbit çiftleşme etkisi altında triplet hale dönüşebilir. Sistemler arası geçiş işleminden sonra ışımasız bozunma devam eder; fakat bundan sonra molekülün triplet halinde devam eder. En düşük uyarılmış triplet hal (T_1) yakalandığı zaman, devam eden deaktivasyon seçimlilik kuralına göre spin yasaklı olan triplet – singlet geçişini gerektirir. Bununla birlikte sistemler arası geçiş olduğu gibi bu geçiş, spin – yörünge çiftleşmesinin, singlet – triplet seçim kurallarını kısmen bozmak için yeterli olduğunu gösterir ve bu geçişi “zayıfça” izinli yapar. Çünkü $T_1 \rightarrow S_1$ geçişi sadece zayıfça izinlidir. Bu nedenle gelen ışın durduktan sonra, ışıma birkaç saniye devam edebilir.

2.11 Stokes Kayması

Şekil 2.4 ve 2.7, en düşük enerjili absorpsiyon pikinin en yüksek enerjili floresans piki ile rastlaşmak zorunda olduğunu söyler. Genelde olay böyle değildir. Molekül uyarıldığında, moleküldeki elektron yoğunluğunun dağılımı değişir. Pikosaniyeler içinde, çözücü molekülleri uyarılmış molekül etrafında yeniden yönlendirilerek buna cevap verir ve enerjisini azaltır.

Floresans ışıması, en düşük S_1 hali ile temel S_0 arasında gerçekleşir. Absorbans ile floresans arasındaki aralık “Stokes Kayması” olarak adlandırılır. Apolar çözücüler içerisindeki rijid apolar moleküller, genellikle küçük stokes kaymalarına sahiptirler (Şekil 2.9). Stokes kaymaları polar çözücülerde daha büyüktür.



Şekil 2.9 Stokes kayması.

2.12 Franck – Condon Olayı

Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili düzeye uyarılmasında absorplanan veya uyarılmış molekülün temel hale dönüşünde yayılan ışınım enerjileri 200 – 600 kJ/mol’ dür. Bundan dolayı moleküllerin elektronik spektrumları atomlarındaki gibi elektromanyetik spektrumun UV veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküller spektrum, elektronik düzeyler arası geçişlere ek olarak dönme titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleride içerir.

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

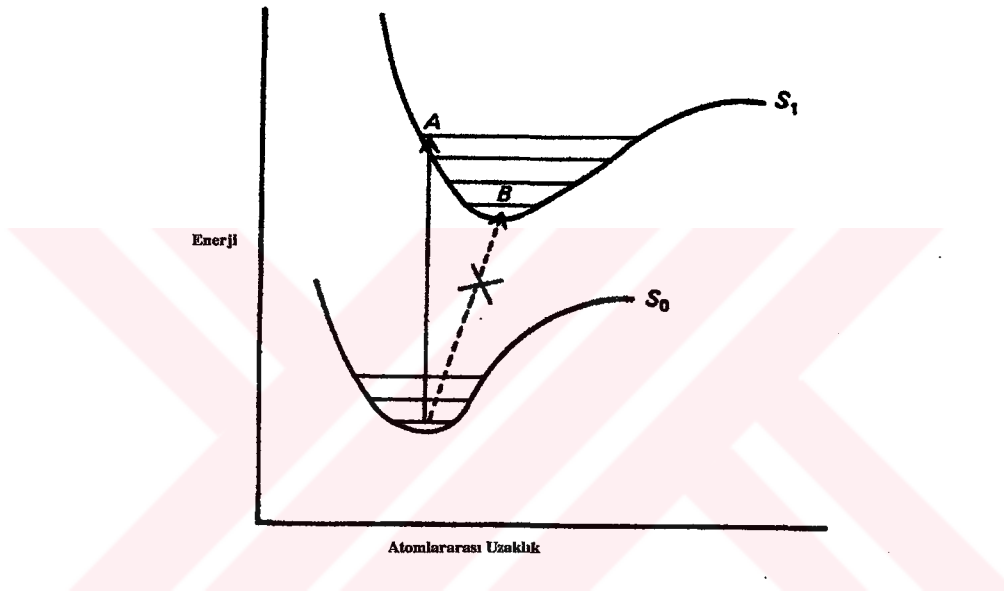
$$E = E_E + E_T + E_D \quad (2.16)$$

E_E = Elektronik enerji

E_T = Titreşim enerjisi

E_D = Dönme enerjisi

Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorplanması sonucu molekülün elektronik enerjisiyle beraber dönme ve titreşim enerjileri de değişebilir. Bu nedenle, moleküllerin absorpsiyon spektrumları atomik absorpsiyon bantları gibi keskin değildir ve spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme hareketi 10^{-10} saniyede, titreşim hareketi 10^{-2} saniyede gerçekleşirken elektronun bir orbitalden diğerine geçişi 10^{-15} saniye gibi çok kısa bir sürede gerçekleşir. Bu süre molekülün geometrisinin değişimi için çok kısadır, ayrıca oluşan uyarılmış düzey temel halle aynı geometrik yapıya sahip olmalıdır. Elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ışık absorpsiyonu ile geçişi esnasında atomlar arası uzaklık değişmez. Bu ilkeye " Franck – Condon Olayı" denir (Cowan ve Drisko, 1976), (Şekil 2.10).

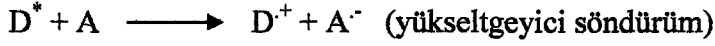
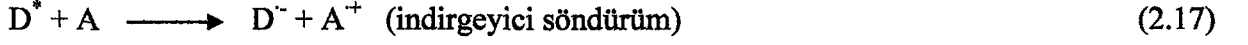


Şekil 2.10 İki atomlu potansiyel enerji eğrileri ve Franck-Condon geçişi

Şekil 2.10' da gösterilen morse eğrileri, iki atomlu bir sistemin bağıl enerjisini, atom çekirdekleri arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak göstermektedir. Enerjinin tüm noktaları boyunca molekülün çekirdeği hareketsizdir, yani enerji potansiyeldir. Potansiyel eğrilerdeki yatay çizgiler düzeylerin vibrasyonel seviyelerini göstermektedir. Bu çizgiler boyunca çekirdeğin enerjisi, potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamıdır. 25°C sıcaklıkta bir çok molekülün en düşük vibrasyonel seviyede olduğu bilinir ve uyarılma bu seviyeden başlar. Uyarılma sonrasında geometri değişmeyeceğinden molekül kendisine ışık absorpsiyonundan sonra da aynı çekirdekler arası mesafeyi bulmak zorundadır (Franck-Condon prensibi). Şekil 2.10' da görüldüğü üzere S_0 ve S_1 düzeyleri arasındaki bu geçiş "Franck – Condon Geçiş" olarak isimlendirilir (Cowan ve Drisko, 1976).

2.13 Elektron Transferi

Elektron transferi kısa süreli bir işlemdir. Elektron değiş tokuşu enerji transferine benzer uzaklıklarda gerçekleşir. Elektron transfer mekanizması, bir elektron verici (D^*)'nin HOMO'sundan, alıcının moleküler orbitaline atlamasını içerir. Bu da radikal iyon çiftinin ya da yük transfer kompleksinin oluşumunu sağlar.



2.14 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitallerinin Yapısı

Moleküler sistemin uyarılması, molekülün elektronik yapısının tekrar düzenlenmesine sebep olur. Fotokimya ile ilişkili 5 tip moleküler orbital yapısı mevcuttur. Bunlar:

- a- Sigma bağlanma orbitalleri (s, σ)
- b- Sigma antibağlanma orbitalleri (s^*, σ^*)
- c- Pi bağlanma orbitalleri (π)
- d- Pi antibağlanma orbitalleri (π^*)
- e- Bağ yapmayan orbitaller (n)

2.14.1 Sigma Orbitaleri (s & s^* ; σ & σ^*)

Sigma bağlanma orbitalleri (s), π ve n orbitalerine göre daha düşük enerjilidir. Fakat sigma antibağlanma (s^*) orbitali, pi antibağlanma orbitaline (π^*) göre daha yüksek enerjiye sahiptir ve π^* orbitaline göre daha az rastlanır.

Sigma bağları, spinleri paylaşılmış iki sıkıca bağlı elektron tarafından oluşturulurlar. İçerdikleri iki çekirdek etrafında lokalize olmuşlardır ve bağın dışındaki atomların etkilerine karşı çok hassas değildirler (Cundall ve Gilbert, 1970).

Her iki orbital de nükleer eksenlerine göre silindirik yapıdadırlar. Bununla birlikte s^* orbitaline uyarıldığında bağın kırılmasına sebep olurlar (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Sigma orbitalleri

2.14.2 π Orbitalleri (π & π^*)

π (π) orbitalleri iki veya daha fazla çekirdek üzerinde delokalize haldedirler. Fotokimyaya olan bu ilgi, genellikle üst üste gelen p orbitallerinin bileşiminden çıkmaktadır.

π bağları çoklu bağlarda gözlenir ve atomik p orbitallerinin kombinasyonundan doğar. Örneğin; etilen molekülünde herbir karbon atomunun p atomik orbitalindeki elektronu, delokalize moleküler pi orbitallerini oluşturmak için üst üste çakışır (Cundall ve Gilbert, 1970).

π ve π^* orbitallerinin her ikisinde moleküler düzlem boyunca anti-simetri düzlemine sahiptirler. Bu, fotokimyada en önemli orbitaldir. Çünkü hemen hemen tüm elektronik geçişler bir π ya da π^* orbitali içerirler (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Pi orbitalleri

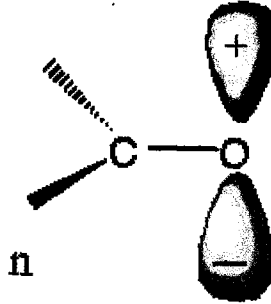
2.14.3 Bağ Yapmayan Orbitaller (n)

n orbitalleri genellikle heteroatom içeren moleküller için mümkün olan en düşük enerji geçişini içerirler (Cundall ve Gilbert, 1970).

Bağ yapmayan orbital olarak bilinirler, çünkü bağlanmada yer alan kısımları çok küçüktür.

Karbonil örneğindeki oksijen için, n orbitali hemen hemen saf p karakterindedir. n orbitali, düşük iyonlaşma potansiyeli ve spektroskopik titreşim sabitlerinin göreceli hassaslığı (çünkü katkıları çok küçüktür) ile karakterize edilirler.

Bağ yapmayan n orbitalleri bağlanmaya çok az katkıda bulunmalarına rağmen uyarılmış hale geçişte önemli bir rol oynarlar (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Bağ yapmayan orbital

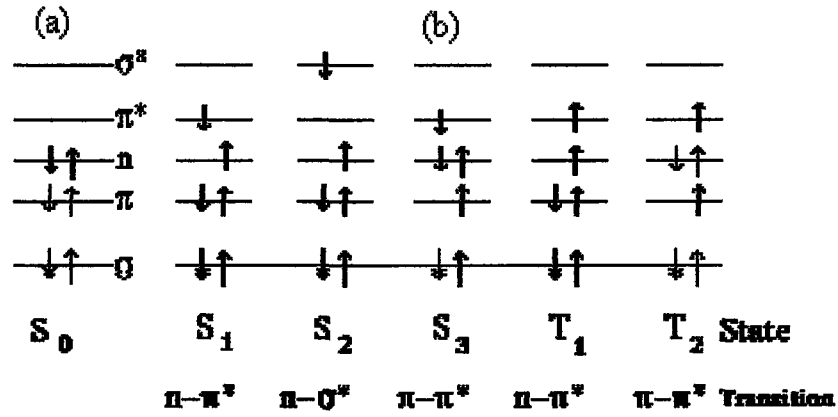
Elektronların uyarılmış hale geçişleri, orbitalinin içeriğinin tekrar düzenlenmesine göre karakterize edilirler. Örneğin formaldehidi göz önüne alalım:



Şekil 2.14 Formaldehit için, bağ yapan ve bağ yapmayan orbitaller (a) antibağlanma orbitalleri (b)

Bu grafik, uyarılmadan sonra orbital yapılarının nasıl değiştiğini göstermektedir. Temel halleri, şekil 2.14 (a) ve 2.15 (a) da' gösterildiği gibi olan formaldehit ve benzer diğer karboniller C-O bağlarında 6 elektron içerirler. Uyarılma sonucu uygun elektronun düzenlenmesi şekil 2.14 (b) ve 2.15 (b)' de gösterilmiştir.

En düşük enerji geçişi ($S_0 \longrightarrow S_1$), $n \longrightarrow \pi^*$ geçiştir; fakat en güçlü ve bundan dolayı en az yasaklısı ise $\pi \longrightarrow \pi^*$ ($S_0 \longrightarrow S_3$) geçiştir.



Şekil 2.15 Formaldehit gibi karbonil grubu içeren bileşikler için temel hal (a) ve uyarılmış hal (b) elektronik düzenleme

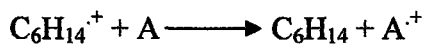
2.15 İyonlaştırıcı Radyasyon ve İyonizasyon

İyonlaştırıcı ışının doğasına göre tam bir sınıflandırma yapmak mümkün değildir. Uygun koşullar altında, UV ve görünür bölge ışığı bile bir molekülün iyonlaşmasına neden olabilir. Yine de birçok koşul altında görünür ve yakın UV bölgeleri iyonlaştırıcı ışın olarak dikkate alınmaz. Bu terim yüksek enerjili fotonlar (x ışınları, gama ışınları) ve enerji yüklenmiş partiküller (elektron, proton, nötron) için geçerlidir. Işığın etkileri ve iyonlaştırıcı radyasyon arasındaki en önemli fark substrat ile etkileşimleridir. Işık, uygun dalga boyunda absorpsiyon bandına sahip moleküller tarafından, fotonların absorpsiyonu nedeniyle etki yaratır. Bununla birlikte iyonlaştırıcı radyasyon ile fotonun absorpsiyonu substratın kimyasal doğasından bağımsızdır.

Işıktan ve iyonlaştırıcı radyasyondan elde edilen son ürünler benzerdir ve çoğu zaman aynıdır. Örneğin, uyarılmış singlet hal ömrü 1 ns' den daha az olan çözücü (hekzan gibi) içinde yüksek enerjili radyasyonun çoğu sadece çözücü tarafından absorbe edilir.



Daha sonra bu çözücü, antrasen (A) gibi bir substratla etkileşir. A , A^- ve $A^{+\cdot}$ yı verir. Mekanizması ise aşağıdaki gibidir:



Sonradan T_1 ve S_1 halleri $A^{+\cdot} + A^-$ ve $C_6H_{14}^{+\cdot} + A^-$ ' nun rekombinasyonu ile oluşturulur. Tüm bunlar ışmanın birkaç nanosaniyesi içinde gerçekleşir. Sonuç olarak sensitizer olmadan sistemler arası geçişin hemen hemen sıfır olduğu moleküllerin uyarılmış triplet hallerinde

çalışmak mümkündür. Triplet halin bu üretimi görünür ve yakın UV uyarılmaları ile mümkün değildir. Bunun yanında; yüksek enerjili elektronlar organik maddeleri etkilediği zaman, iyonizasyon bunu izleyen enerji kaybıyla oluşur.



e^{*****} : Yüksek enerjili elektron

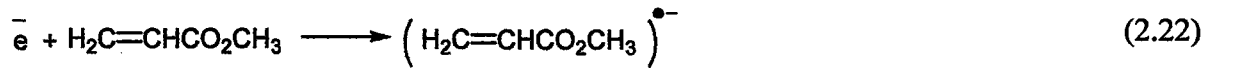
\bar{e} : Yavaş veya düşük enerjili elektron

M^+ : Moleküler iyonlar

İyonizasyon süreci seçimli değildir ve özel bir molekül için, değişik yapıdaki moleküler iyonlar üretilebilir.

Moleküler iyonlar bir kation ve bir radikal vermek için parçalanabilir. Yavaş veya düşük enerjili reaksiyonlarda elektron çok önemlidir. Böyle bir elektron;

- (i) İndirgeyen olarak hareket edebilir (örneğin katyonik fotobaşlatıcıları indirger).
- (ii) Kendini çift bağa bağlar ve böylece başlatıcı parçacıklar üretir.
- (iii) Kararlı radikal, iyon veren aromatik kalıntılara bağlar veya dissosiyeye bir geçiş türü vermek için kendini aromatik kalıntıya bağlar.

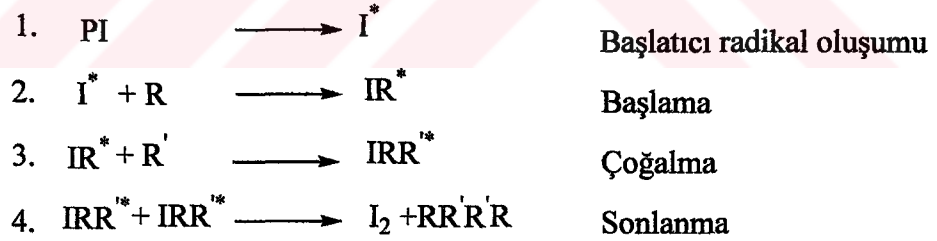


2.16 UV ile Kaplama

Kaplamadaki UV kürleştirme için iki esas mekanizma vardır. Bunlar; serbest radikal ve katyonik polimerizasyondur. En yaygını ise dört aşamadan oluşan, zincir reaksiyonu mekanizmasını içeren serbest radikal polimerizasyonudur:

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

Reaksiyon, bir fotobaşlatıcı (I) ve reaktif monomerler (R, R') kullanılarak şekil 2.16' da gösterilmiştir. UV kaplama ile serbest radikal üretmek için fotobaşlatıcıların kullanılması gerekmektedir. Bu fotobaşlatıcılar zincir reaksiyonunu başlatırlar. Aktive edilmiş başlatıcının oksijen tarafından söndürümü ya da deaktivasyonu mümkündür ve ayrıca büyüyen radikal polimer radikalleri oksijenle reaksiyon oluşturabilirler. Bu oksijen inhibasyonu kısa polimer zincirlerine neden olur. Bu da, kalitesiz yüzeylerin oluşmasına veya kaplamanın zayıf fiziksel özelliklerinin ortaya çıkmasına neden olur. Neyse ki, birçok başlatıcı sisteminde çoğalma hızı yüksektir ve oksijen söndürümü ile yarışmalı reaksiyonlar çok azdır.

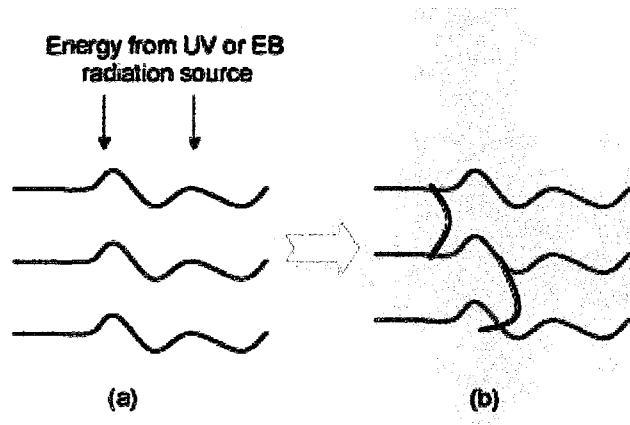


Şekil 2.16 Serbest radikal UV kürleştirme mekanizması

UV kaplamalarında genellikle orta basınçlı civa lambası, elektrodsuz buhar lambaları, ksenon lambalar ve lazerler kullanılır. Genellikle 200-760 nm arasındaki elektromanyetik radyasyon emisyonu kullanılır.

2.16.1 Çapraz Bağlanma Mekanizması

Yüksek sıcaklığa ve kimyasala dirençli, mükemmel fiziksel özelliklerde dayanıklı kaplamalar yapmak için radyasyonun çapraz bağlanmayı gerçekleştirmesi istenir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17 UV veya EB ışığının lineer polimer ile etkileşimi (a)
Etkileşimin çapraz bağlı ağ yapısı oluşturması (b)

Radyasyonla kürleştirme teknolojisi en az dört değişkene bağlıdır:

- Radyasyon kaynağının tipi,
- Aydınlatılmış organik polimerler,
- Fiziksel ve kimyasal etkileşim mekanizması,
- Kürleşmiş ürünle birleşmiş final özellikler.

İyi kaplama yüzeyi oluşturmak için, en basit UV kürleştirme formülasyonu çeşidi şu bileşenleri içermelidir:

- Fotobaşlatıcı
- Reaktif seyreltici
- Prepolimer (oligomer)

Bir prepolimer, kürleştirilmiş kaplamadaki uygun fiziksel özellikleri verecek molekülleri ve polimerizasyon işleminden sorumlu fonksiyonel grupları kapsayan, göreceli olarak yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Prepolimerler genellikle yüksek viskoziteye sahiptirler ve bu nedenle alışılmış bir kaplama işlemi yoluyla substrata uygulanması zordur. Bu nedenle reaktif seyrelticiler eklenir. Bu bileşikler polimerleştirilebilen grupları kapsar ve formülasyonun viskozitesini düşürmeye yarar; sistemin reaktivitesini ve çapraz bağlanma yoğunluğunu kontrol etmekte kullanılabilir. Eğer boyalı bir kaplama isteniyorsa uygun pigmentler, kürleştirme karışımının içine katılır (Davidson, R.S., 1999; Dietlieker, K., 1991).

2.16.2 Avantajları ve Dezavantajları

Radyasyon ile kürleştirilmiş kaplamaların bazı avantajları ve dezavantajları aşağıdaki tabloda verilmiştir:

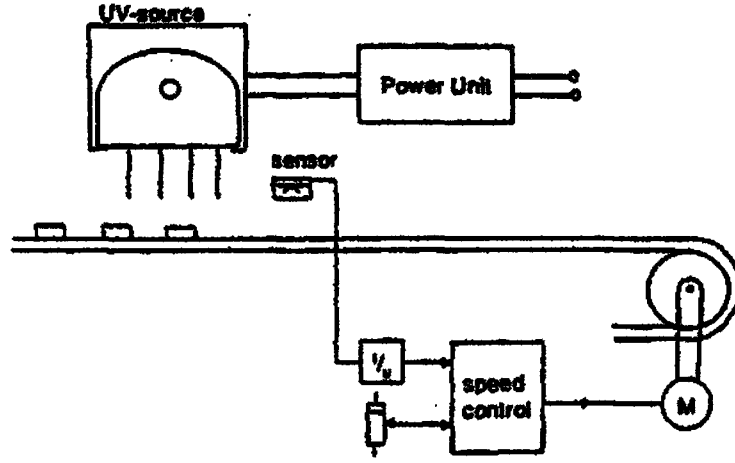
Çizelge 2.2 Radyasyon ile kürleştirilmiş kaplamaların bazı avantajları ve dezavantajları

AVANTAJLARI	DEZAVANTAJLARI
<ul style="list-style-type: none"> • Çözücü emisyonu yoktur ya da yok denecek kadar azdır. Yanma tehlikesi yoktur ve riskli çözücüler kullanılmaz. • Çok hızlı ürün oluşur, bazıları ise milisaniyede kürleşir. • Mükemmel performans özelliklerine sahiptir. Örneğin; yüksek parlaklık, aşınmaya karşı direnç, kimyasal direnç. • Enerji tasarrufu sağlar. • Pürüzsüz yüzey. • Temizlik ve atık açısından zamandan tasarruf. 	<ul style="list-style-type: none"> • Bazı bileşikler cilde zararlıdır. • Kimi formülasyonlarda oksijen inhibasyonu problemi vardır. • Bazı kaplamalarda, kürleşmeden sonra güneş ışığı ile direkt temas halinde olduğunda sarılaşma meydana gelir. • Bazı bileşenleri yüksek fiyatludur. • UV teknoloji kalın kaplamaları kürleştirmeyebilir. • UV ışık mutlaka kaplamanın kürleşmesi için fotobaşlatıcıyı görmelidir. Bu nedenle karışık geometrili kaplamaların kürleşmesi zor olabilir. • Fiyat açısından rekabet.

2.17 UV Kürleştirme Donanımı

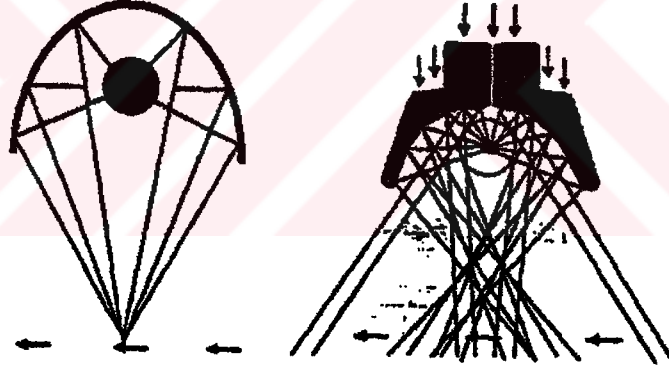
2.17.1 Genel

Temel bir UV kürleştirme biriminde şekil 2.18’de gösterildiği gibi bir veya daha çok lamba mevcuttur. Kürleştirilecek madde lambaların altından, hareketli bantlar kullanılarak geçirilir. Bantların hızı, kaplamanın ne kadar süre ile ışığın etkisinde kalacağını belirler.



Şeki 2.18 Laboratuvar UV kürleştirme ünitesi

Diğer önemli parametre reflektör sisteminin dizaynıdır. Buna ait çeşitli görüşler bulunmaktadır. Bunlar; ışığı kaplamanın üzerine odaklayan parabolik reflektör kullanmanın daha iyi olduğunu savunanlar ve oval reflektörleri ışınları yaymak için, büyük bir kaplama alanı sağlayan odaklanmamış parabolik reflektörü tercih edenler olarak ikiye ayrılırlar (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 Reflektör dizaynları

Lambanın tipi ve güç oranında kürleştirme verimi ve ışınlanma bölgesindeki ısının miktarının da önemli bir etkisi vardır.

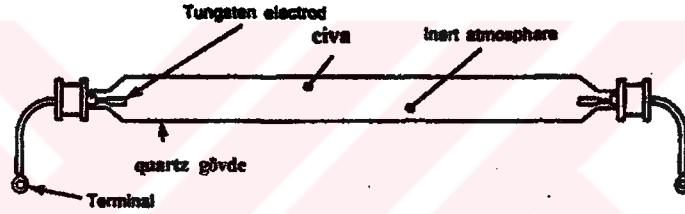
2.17.2 Lambalar

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

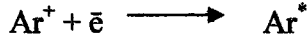
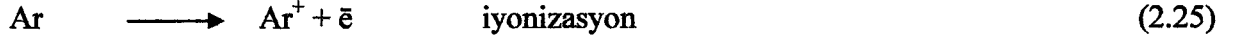
UV kürleştirme uygulamaları için en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu lambanın yaygın olarak kullanılmasının nedeni sadece başlatıcıları uyarmak için kullanılan emisyon spektrumuna sahip olması değil, aynı zamanda lambayı çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin de kolay ve çok ucuz olmasıdır. Şekil 2.20' de tipik bir civa ark lambası şekli vardır.



Şekil 2.20 Tipik bir civa lambası (orta basınçlı)

Her iki ucunda da elektrotları olan, uçları lehimle kapatılmış cam silika ya da kuvarz 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. İntert 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.

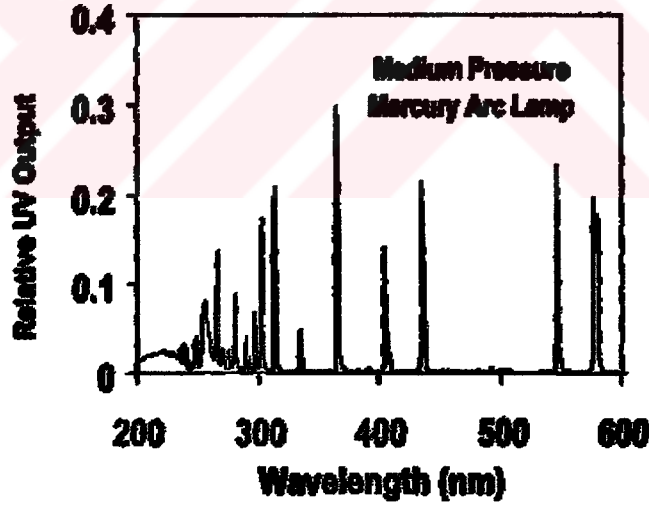


Ar^* : Argonun uyarılmış hali.

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 2.21).



Şekil 2.21 Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı

c-Sonlanma

Sonlanma adımı aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönerler.

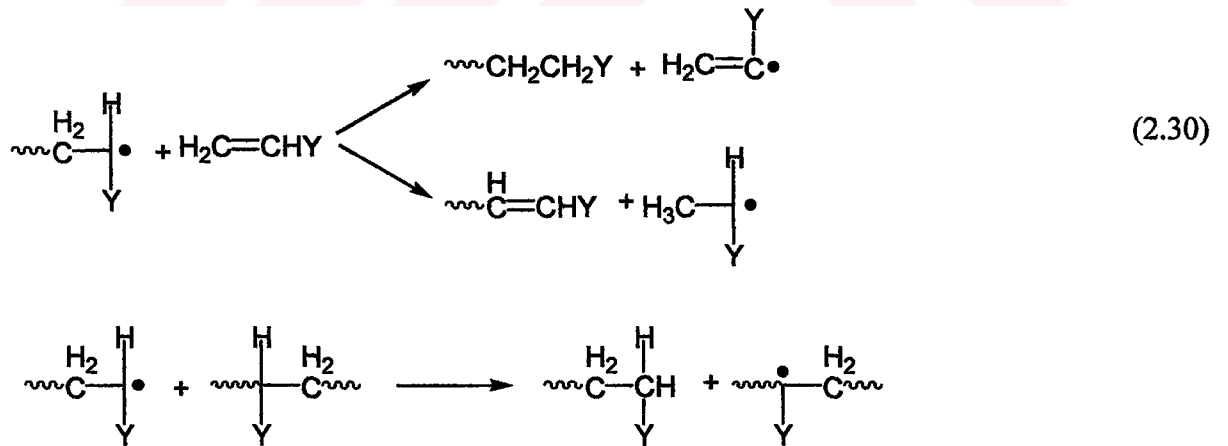
Sonlanma adımı iki mekanizma üzerinden yürür:

- Birleşme ile sonlanma
- Orantısız sonlanma

Birleşme ile sonlanma, bir polimer zincirini oluşturmak için iki radikal çifti arasındaki katılmalarıdır. Zincirlerin birleşme noktalarında, baş-baş düzeninde yapılar ortaya çıkar (2.29).



Orantısız sonlanma ise, doymamış sonlu bir grubun doymuş sonlu bir grup ile birlikte, iki polimer zinciri arasında hidrojen transferi sonucu oluşur. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar (ayrı-ayrı sonlanma), (2.30).



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:

$$\frac{\text{Birleşerek sonlanma olasılığı}}{\text{Orantısız sonlanma olasılığı}} = \frac{k_{tc}}{k_{td}} = \frac{A_{tc} \cdot e^{-E_{tc}/RT}}{A_{td} \cdot e^{-E_{td}/RT}} = \frac{A_{tc}}{A_{td}} \cdot e^{(E_{td} - E_{tc})/RT} \quad (2.31)$$

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 çözücüden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir (Ođian, 1981), (2.32).



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

2.19 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler aracılığıyla oluşan polimerizasyon reaksiyonlarını da başlatmak için kullanılabilirler. Katyonik başlatıcılardan

olan iyodonyum tuzları, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri, serbest radikal mekanizmasıyla da polimerizasyonu başlatabilirler (Davidson, 1999).

Serbest radikal başlatıcıları, başlatıcı radikalın oluştuğu prosese göre I. tip ve II. tip sistemler olarak sınıflandırılır. I. tip fotobaşlatıcı sistemleri aydınlatma ile homolitik olarak bağ bölünmesine uğrarlar. Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Yağcı, 1998).

2.19.1 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.



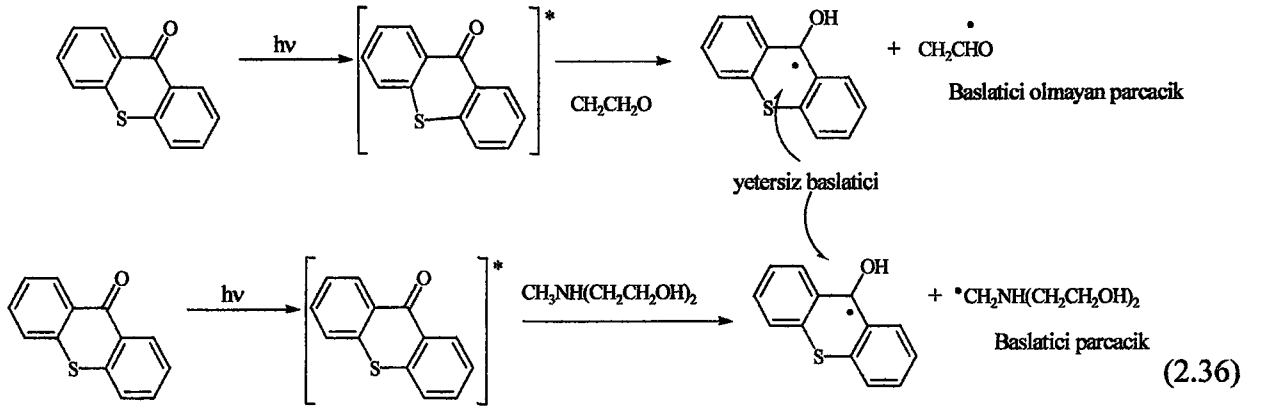
$$d[R_1\cdot] / dt = d[R_2\cdot] / dt = k[PI^*] [CoI] \quad (2.35)$$

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

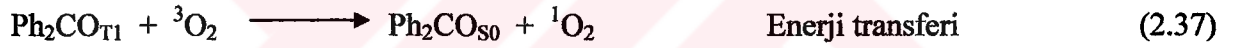
1- Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu

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 2.36' de hidrojen vericiler (alkoller, aminler) ile uyarılmış ketonların (tioksanton) hidrojen abstraksiyon reaksiyonu gösterilmektedir (Davidson,1999).



Yukarıda görüldüğü gibi, radikalik başlatıcı olarak kullanılan tioksanton 10^{-3} sn^{-1} gibi uzun triplet ömre sahiptir ve H veya elektron abstraksiyonu ile indirgenirken, oksijene enerji transferiyle deaktif 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 atomu 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).

2.19.2 II. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

2.19.2.1 Aromatik Keton –Sinerjist / Yardımcı Başlatıcı Sistemi

Benzofenon gibi aromatik ketonların hidrojen verici gruplar (alkol, amin veya tioller) 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, antrakininonlar, 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).

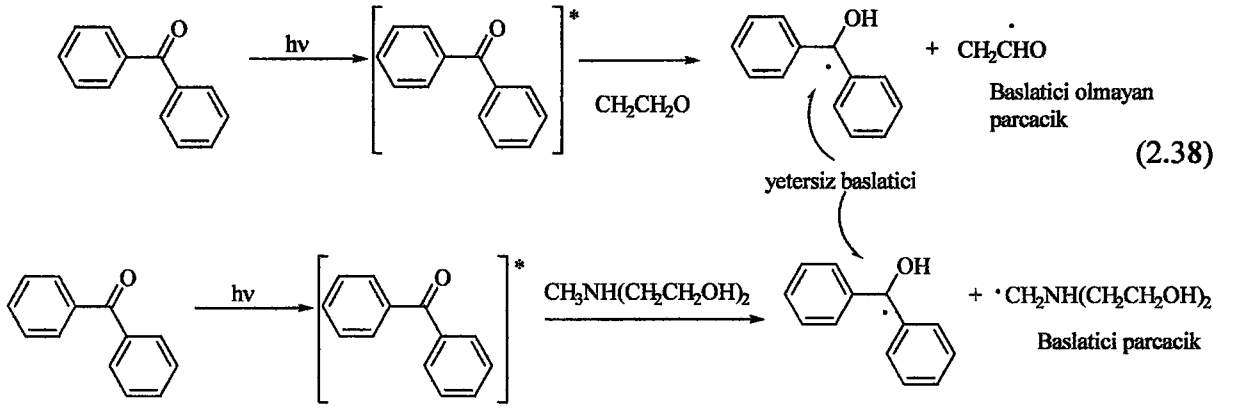
Bimoleküler bir reaksiyon olduğundan dolayı, II. tip başlatıcılar diğer I. tip başlatıcılara göre polimerizasyonu daha yavaş başlatırlar. Bu sistemler, uyarılmış triplet halin söndürülmesine (quench edilmesine) karşı daha hassastırlar. Düşük triplet enerjiye sahip monomerlerle (örnek olarak; stiren veya 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

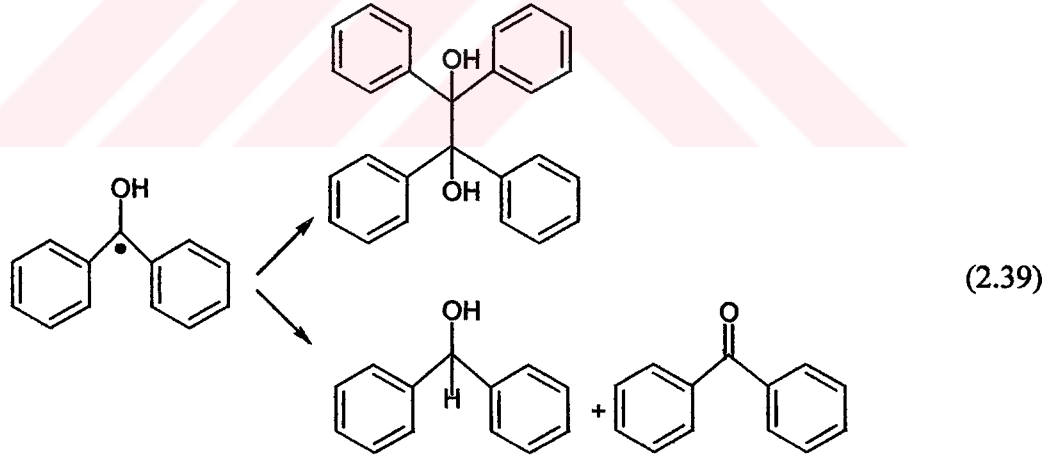
En ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonudur. Genellikle sinerjist olarak bir alifatik amin kullanılır. Çünkü ketil radikalinin sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bunun için N-metil grubu içeren aminler kullanılır 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.



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).

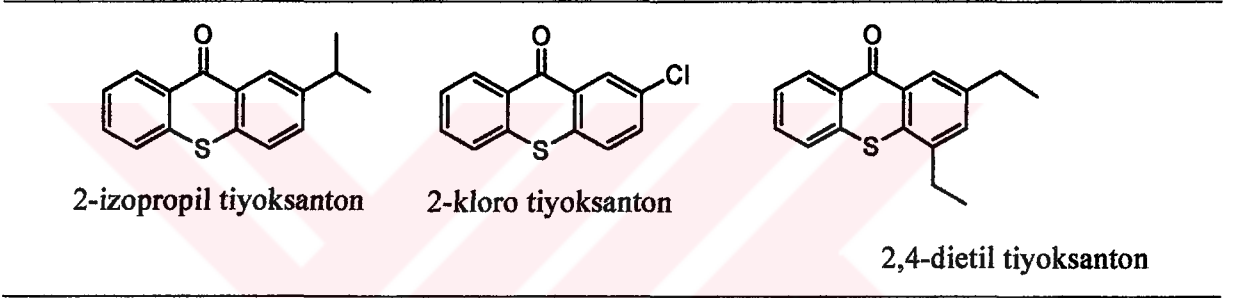
Benzofenon aromatik halkasına substitüentlerin takılması ile absorpsiyon spektrumu kırmızıya kayar. İyi derecede küreleştirme oranına ve hacmine sahip olan 4,4-difenoksi enzofenonda olduğu gibi, 4 pozisyonundaki alkoksi süstitüentler absorpsiyonu kırmızıya

kaydırırlar. Sülfür sübstütientinin 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 ($\epsilon = 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) arasında değişir. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve laser flash fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzefenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler (Yağcı, 1998).

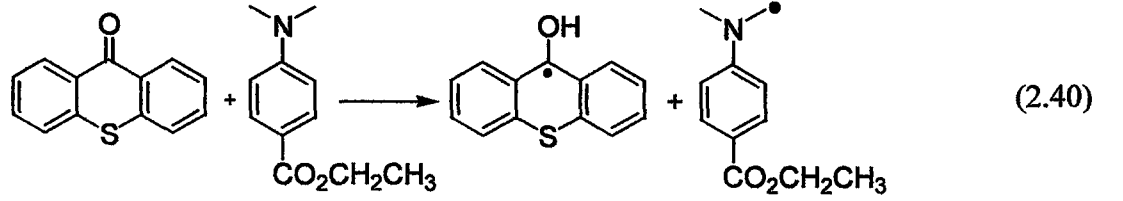
Çizelge 2.3 Tiyoksanton türevleri



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 kürleşme 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).

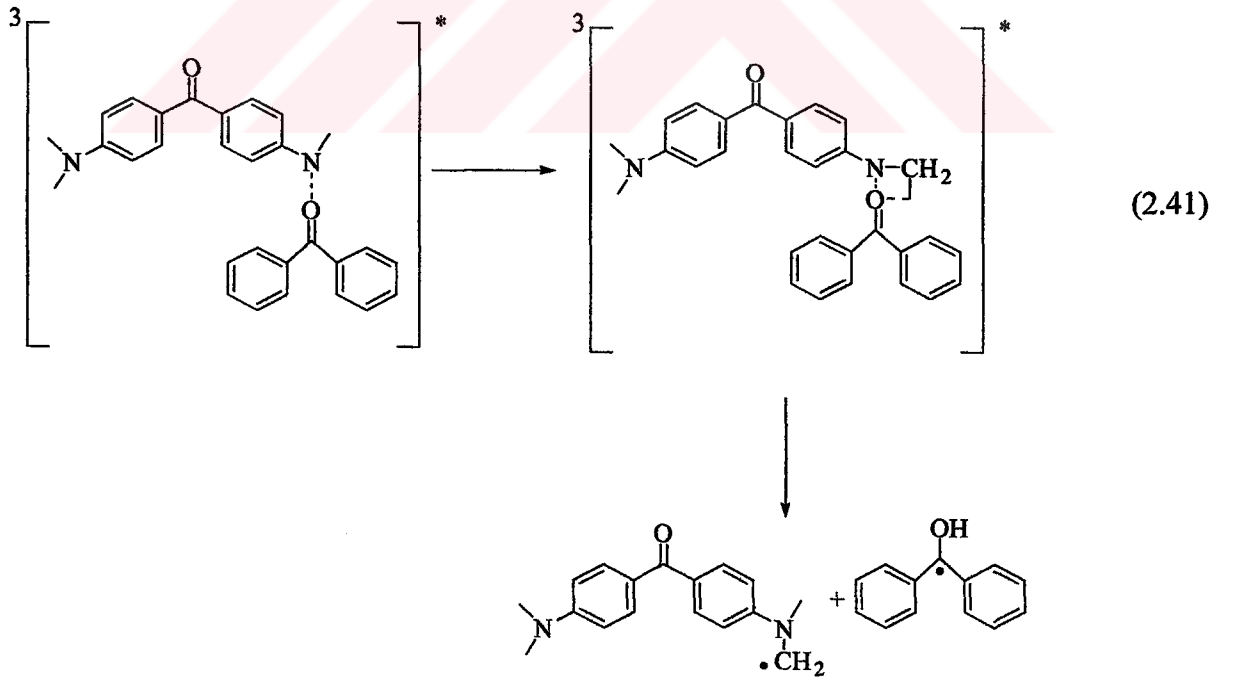
Son zamanlarda 400 nm' de absorpsiyon veren tiyoksantonlar sentezlenmiştir. Tiyoksantonlar alifatik aminlerle olduğu gibi aromatik aminlerle de kullanılabilirler. Örneğin; etil-4-dimetil amino benzoat ve ilgili esterleri sinercist olarak kullanılırlar (Davidson, 1999).



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. Tersine çoğu zaman benzofenonlar ile birlikte kullanılır ve proton verici olarak hizmet eder. Reaksiyon mekanizması, elektron transferi ve proton abstraksiyonundan oluşur (Yağcı, 1998).



2.20 Fotobaşlatıcı Seçimi

Tüm UV ile sertleşebilen sistemlerin en önemli unsuru fotobaşlatıcıdır, daha genel anlamda fotobaşlatıcı sistemidir. Fotobaşlatıcı sisteminin sahip olaması 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 kuvantum 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.

2.21 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.

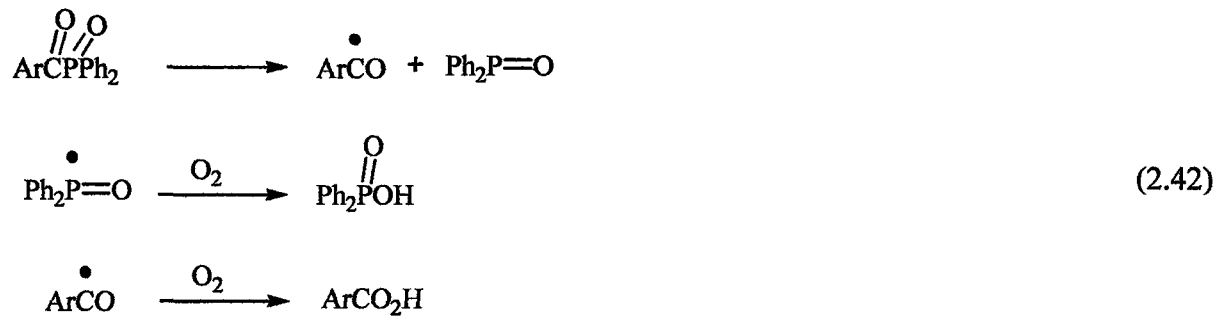
2.22 Oksijenin Geciktirici Etkisi

Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi ve bununla bağlantılı olarak kısmen kürleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır. Oksijenin etkisi özellikle ince filmlerde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Havada veya formülasyonda çözülmüş 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.

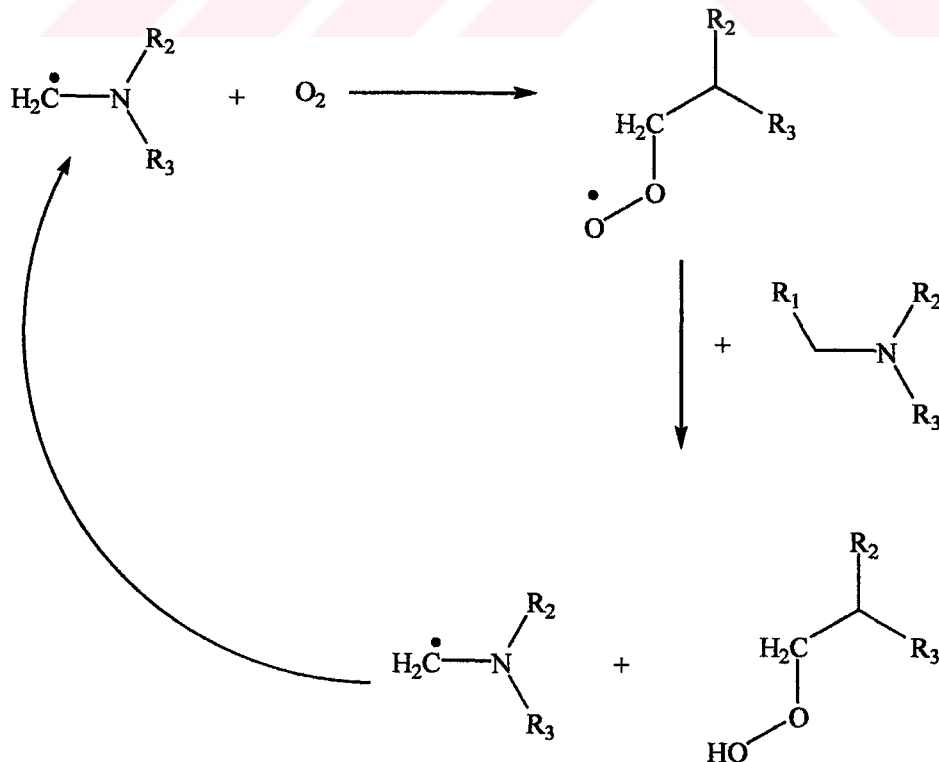
Birinci tip fotobaşlatıcılar çok kısa ömre sahip olduklarından oksijenin olumsuz etkisinden fazlaca etkilenmezler. Fakat ikinci tip sistemlerde, triplet başlatıcı ve sinerjist başlatıcı arasındaki bimoleküler reaksiyonlardan dolayı bu geçerli değildir (Davidson, 1999).

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).



aminlerle reaksiyon vererek α -amino alkil radikallerini üretir. Sinerjistik olarak davranan bir aminin etkinliği ve oksijen inhibasyonunu gidermedeki yeteneği onun α C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir (Davidson, 1999).

Işıklı küreleştirme 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 bileşiklerini ilave etmektir. Tersiyer aminlerin, II. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması şekil 2.22’ de aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen abstraksiyonu ile α -amino alkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.22’ de gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminde hidrojen abstrakte ederek yeni bir α -amino alkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak için daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen bu proses, tersiyer aminlerin oksijen inhibasyonunda ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (Dietliker, 1991), (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit Fluka firmasından, Sülfirik asit (%98) Reidel firmasından sağlanıp sentez sırasında doğrudan kullanılmıştır. Sentez sırasında kullanılan Benzil Alkol (Bz) Fluka firmasından alınıp distillenmiştir. N,N-Dimetilformamid (DMF), diklorometan (CH_2Cl_2) Fluka firmasının ürünleridir. Polimerizasyon sonucu oluşan polimerleri çöktürmede kullanılan metanol Merck üründür ve destilasyon yolu ile saflaştırıldıktan sonra Na_2SO_4 ile kurutularak kullanılmıştır. Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve N-metil-dietanolamin (NMDEA) Aldrich firmasının ürünüdür ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmışlardır. N,N-dietanol amin Acros firmasından alınmış ve doğrudan kullanılmıştır. Monomer olarak kullanılan Metilmetakrilat (MMA) %5' lik NaOH ile yıkandıktan sonra Na_2SO_4 ile kurutulmuş ve vakum destilasyonundan saflaştırılarak kullanılmıştır.

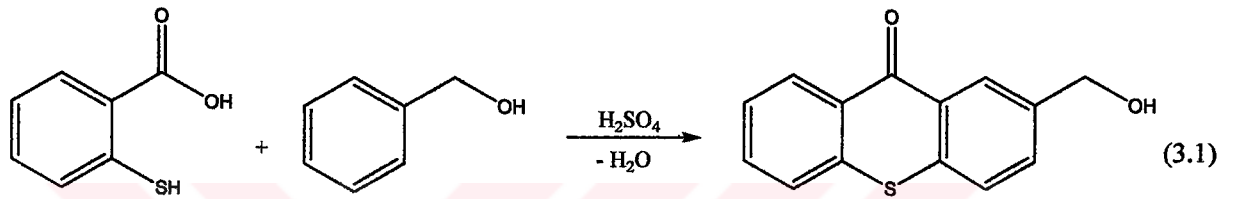
3.2 Cihazlar

UV ölçümleri Agilent 8453 UV-Vis spektrofotometresinde çözücü olarak DMF ve kullanılarak alınmıştır. Infrared spektrum ölçümleri için Perkin Elmer Spektrum One spektrofotometresi kullanılmıştır. $^1\text{H-NMR}$ ölçümleri, Bruker 250 MHz cihazında çözücü olarak CDCl_3 ve d-DMSO kullanılarak alınmıştır. Fotopolimerizasyon işleminde orta basınçlı 400 W' lık civa lambası kullanılmıştır. Macam Flexicure cihazı kullanılarak RT-FTIR spektrofotometresinde % dönüşümler hesaplanmıştır. Bu cihaz iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber optik bir kablo ve aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır.

3.3 2-Metilol tioksanton (TX-M)' un Sentezi

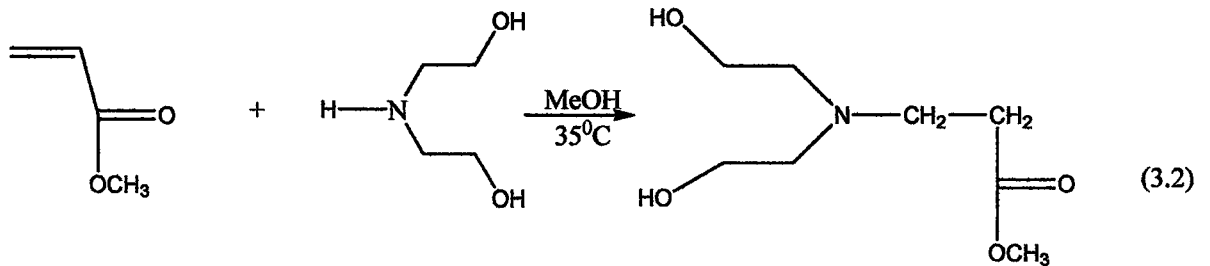
1,6 g tiyosalisilik asit (0,010 mol) bir reaksiyon balonu içerisine konulur, üzerine 15 mL konsantre sülfirik asit yavaş yavaş damlatma hunisinden ilave edilir. Karışım 5 dakika bu şekilde karıştırıldıktan sonra, 5 mL benzil alkol damla damla toplam 30 dakika içerisinde balondaki karışıma eklenir. Damlatma hunisindeki madde bitince toplam karışım 1 saat oda sıcaklığında geri soğutucu altında karıştırılır. Daha sonra yağ banyosuna konan reaksiyon karışımı 80°C ' de 2 saat kaynatılır. 2 saat sonunda yağ banyosundan alınan reaksiyon balonu 1 gece oda sıcaklığında bırakılır. Reaksiyon karışımı 15 katı hacmindeki kaynar suya dökülür ve karıştırılır. Karışım nuçede süzülür. Nuçede kalan katı madde aynı şekilde 2 kez daha kaynar suya dökülür karıştırılır ve süzülür. Safsızlık içeren katı madde, kuruması

beklenmeden 25 mL DMF içerisinde çözülür ve içersine bir spatül aktif kömür atılarak iyice çalkalanır. Çözelti mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülür. Süzülen sıvı kısım berrak koyu kahverengidir. Kağıtta kalan katı siyah kalıntıya bir erlende 10 mL DMF eklenerek iyice karıştırılır ve tekrar süzülür. Sıvı kısım önceki süzüntü ile birleştirilir, kağıtta kalan katı siyah kalıntı atılır. DMF' de çözülmüş ve süzölmüş olan madde uygun bir balona alınarak vakum distilasyonu uygulanarak DMF uzaklaştırılır. Koyu renkteki katımsı madde su ile bir kaç kez yıkanarak kalan DMF uzaklaştırılır. Islak madde süzölür ve kalıntı kurumaya bırakılır. Madde kuruduktan sonra TLC (Etil asetat:80/Hekzan:20)' sine bakılan maddenin saf olarak elde edildiği görölmüştür. Ma: 242 g mol⁻¹. Verim: %40



3.4 3-[Bis-2-hidroksi-etil]-amino]-propiyonik asit metil esterı Sentezi

50 mL'lik bir balona 5 mL metil akrilat (MA) ve 2,3 g N,N-dietanol amin konur. Karışıma çözücü olarak 10 mL metanol eklendikten sonra balonun ağızı bir cam kapakla kapatılarak 30 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. Balon daha sonar geri soğutucu altında 35 °C'de 3 saat karıştırılır. Hafif viskoz karışım banyodan alınarak vakum distilasyonu düzeneginde metanolü uzaklaştırılır. Maddenin TLC (Etil asetat:50/Hekzan:50)' sine bakıldığında saf olduğu görölmüştür. Ma: 191 g mol⁻¹. Verim:%96



Metilakrilat

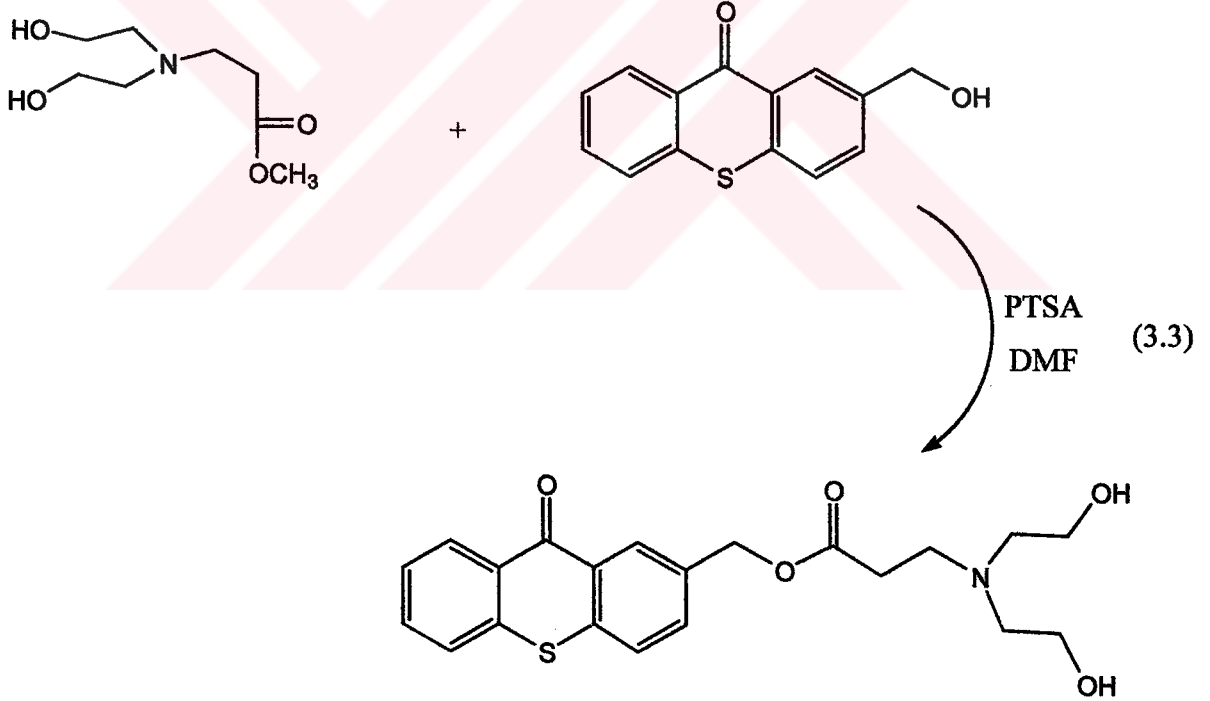
N,N-Dietanolamin

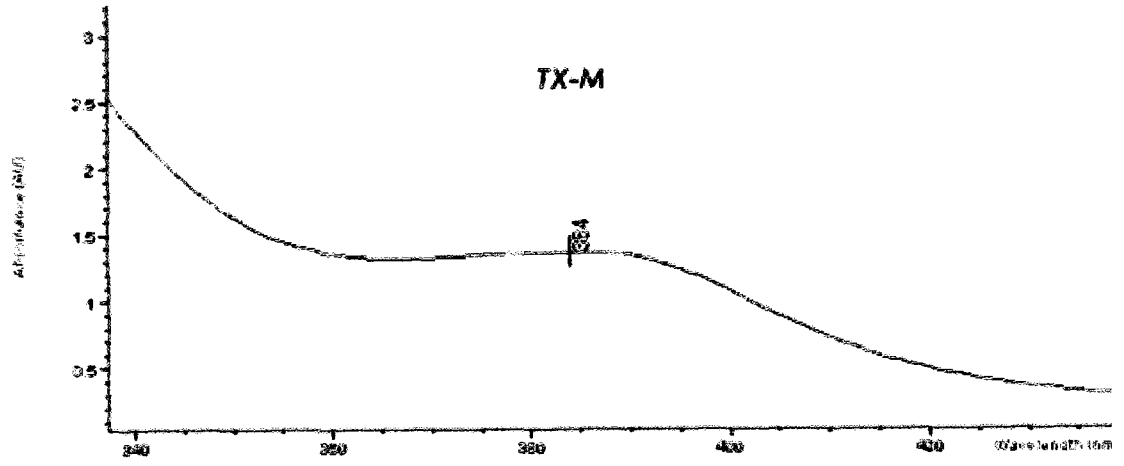
3-[Bis-2-hidroksi-etil]-amino]-propiyonik asit metil esterı

3.5 3-[Bis-(2-hidroksi-etil)-amino]-propiyonik asit 9-oxo –9-H-tiyozenten-2-metil esteri

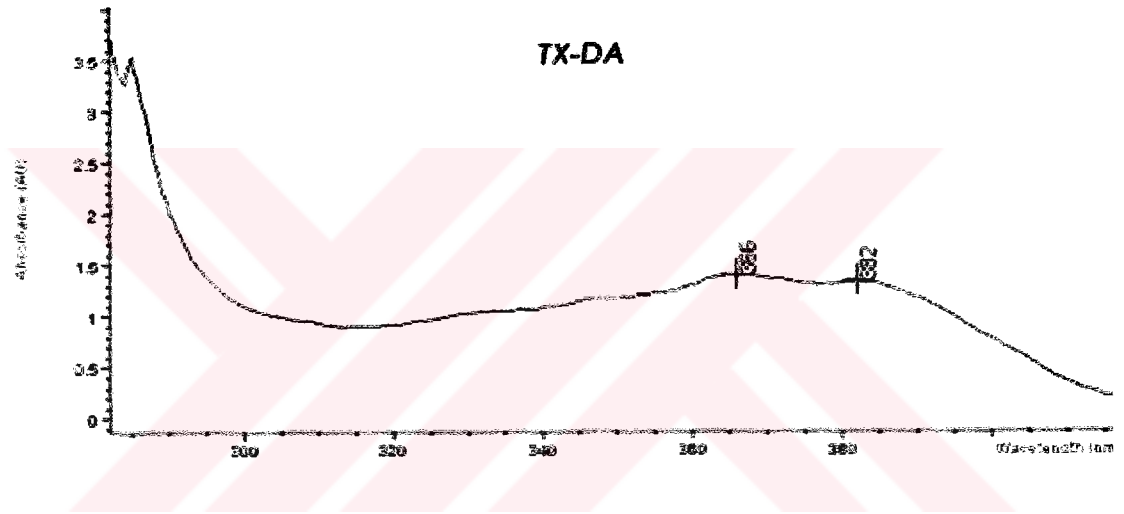
(TX-DA) Sentezi

50 mL'lik bir balona 0,47 g (0,024 mol) 3-[Bis-(2-hidroksi-etil)-amino]-propiyonik asit metil esteri ve 0,5 g (0,020 mol) 2-Hidroksimetil-tiyozenten-9-on eklenir. Ortama katalizör olarak p-toluen sülfonik asit (PTSA) (0,003 g) eklenir. Karışıma çözücü olarak 5 mL DMF eklenir ve geri soğutucu altında 130 °C'lik yağ banyosuna konur. 3,5 saat banyoda kaynatılan karışımın üzerindeki geri soğutucu alınır ve direkt vakum pompasına bağlanarak reaksiyon ortamındaki metanol ve DMF sıvı azot içerisindeki tuzakta toplanır. Geriye kalan ıslak katı maddeye yarım saat daha yüksek vakum uygulanır. Madde CH₂Cl₂'de çözülür ve silika ile doldurulmuş kolona verilir. Çözücü sistemi olarak sadece CH₂Cl₂ ile kolondan geçirilir. Kolondan geçen maddenin CH₂Cl₂ 'ı döner buharlaştırıcıda uçurular. Katı madde tekrar su ile çalkalanarak kalan DMF uzaklaştırılır, süzülür ve kurumaya bırakılır. TLC (Etilasetat:30/Hekzan:70)'de tek madde olduğu gözlenir. Ma: 401 g mol⁻¹. Verim: %50.

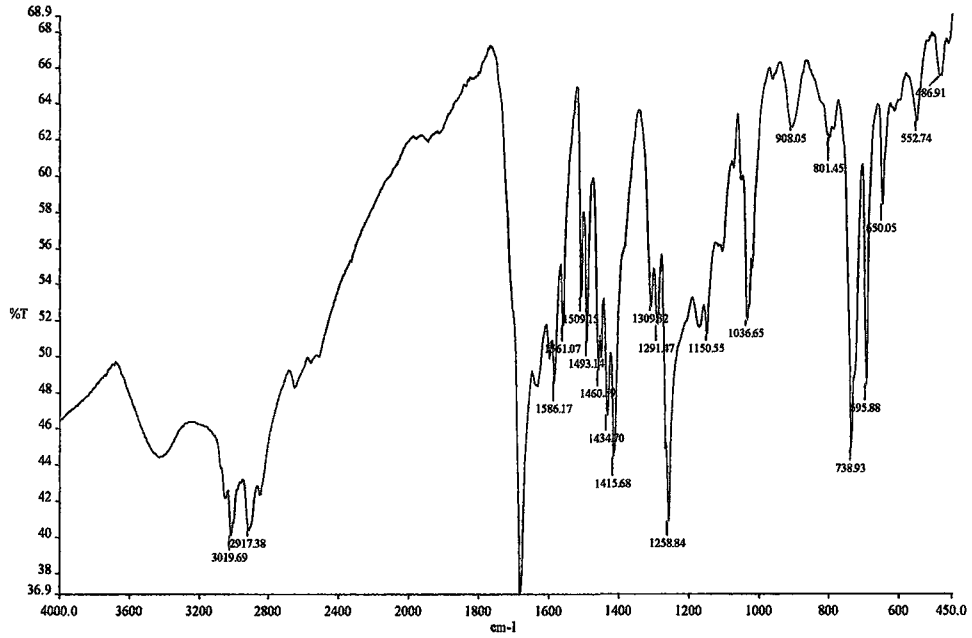




Şekil 3.1 TX-M' nin UV spektrumu

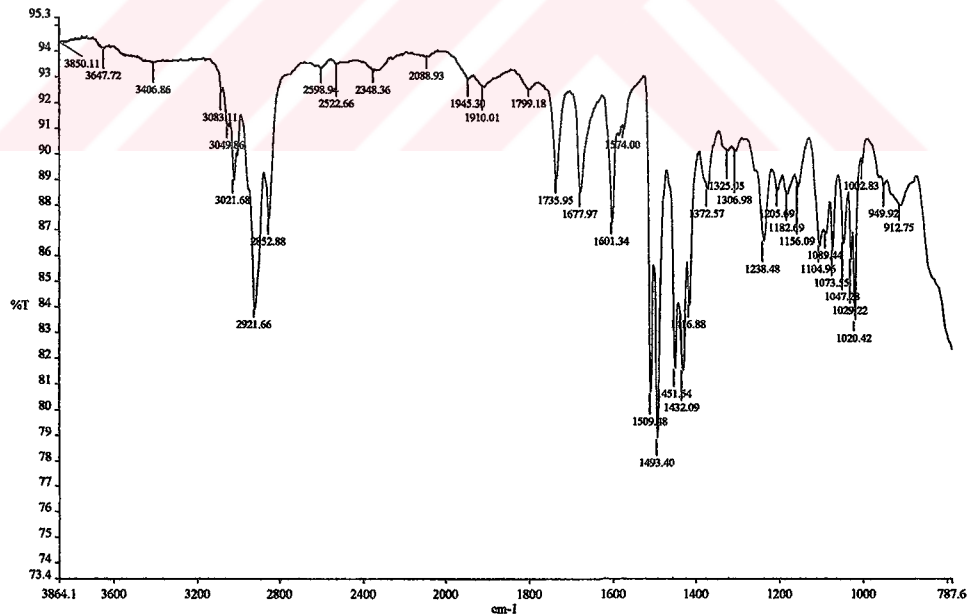


Şekil 3.2 TX-DA' nın UV spektrumu



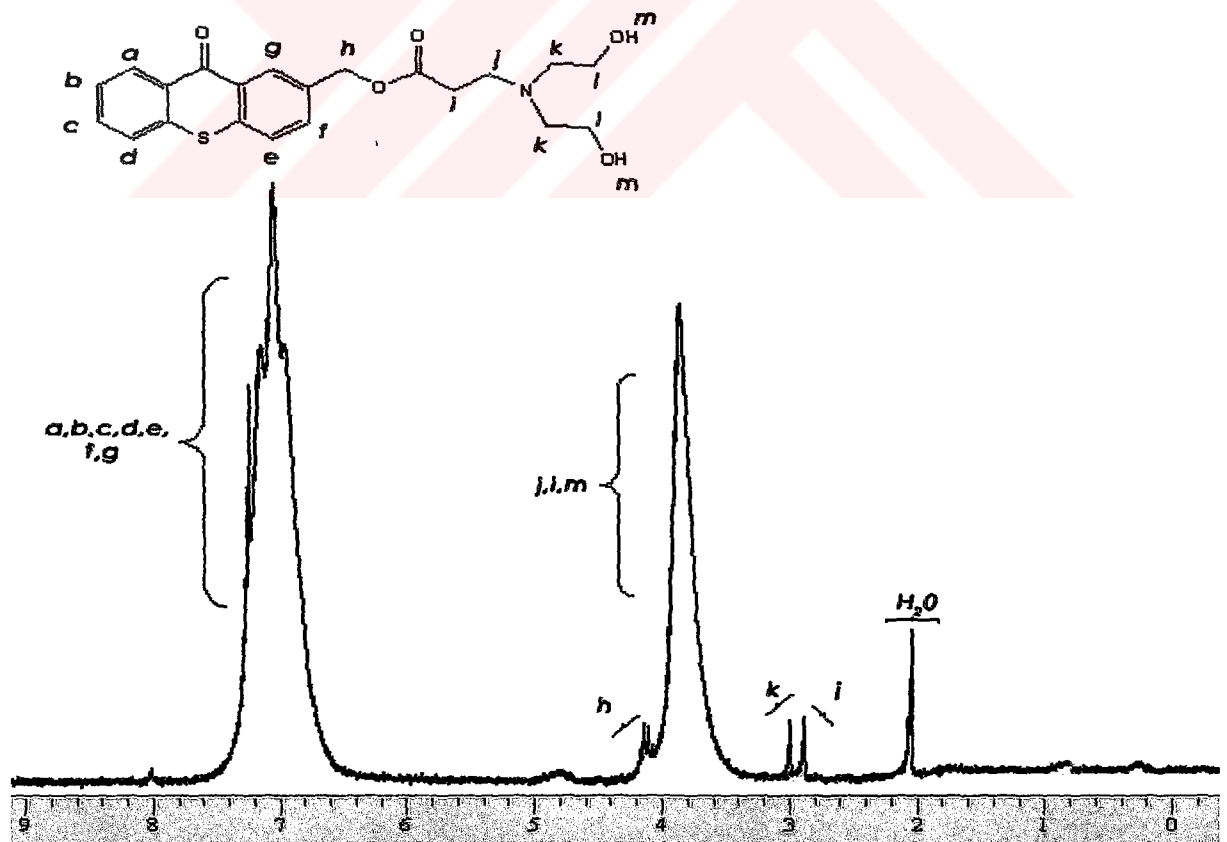
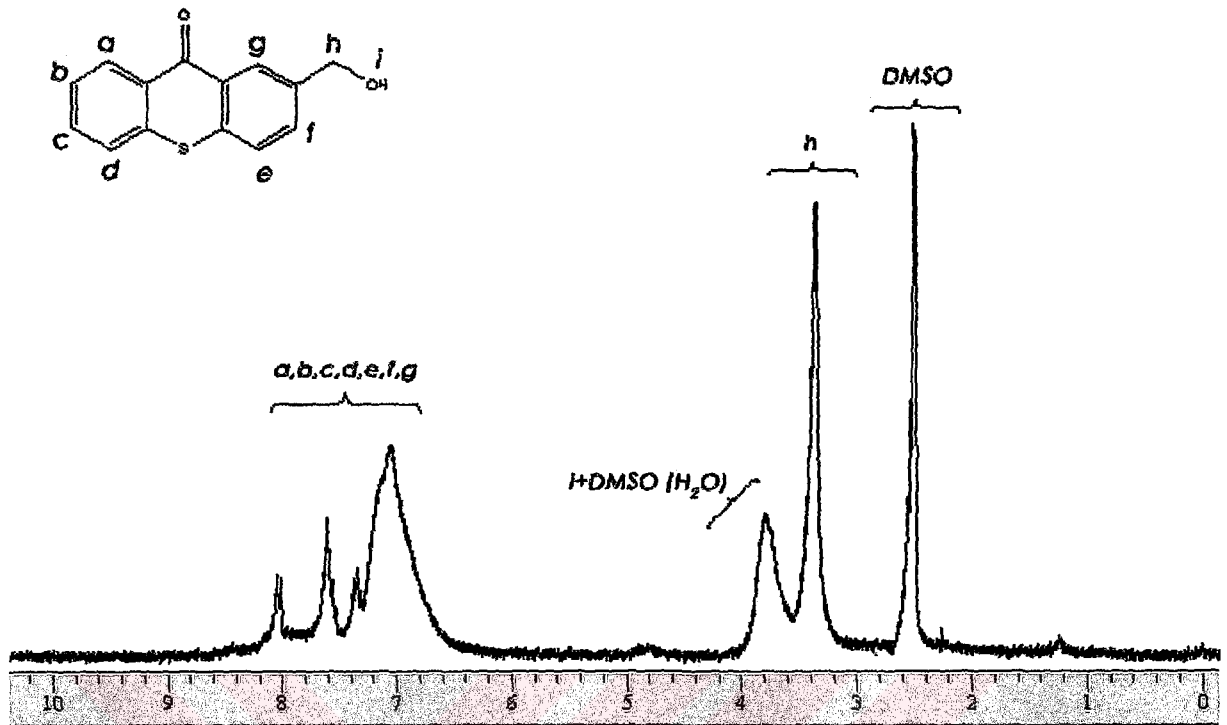
Şekil 3.3 TX-M 'nin IR spektrumu

IR : ν (cm^{-1}) \rightarrow 3400 (O-H gerilmeleri); 3019 (aromatik, C-H gerilmeleri); 2917 (alifatik, C-H gerilmeleri); 1690 (C=O gerilimi); 1586 ve 1493 (aromatik, C=C gerilmeleri); 1460 (alifatik, CH_2 eğilmeleri); 1258 ve 1150 (C-O gerilimi); 1036 (C-S salınımı).



Şekil 3.4 TX-DA'nin IR spektrumu

IR : ν (cm^{-1}) \rightarrow 3406 (O-H gerilmeleri); 3021 ve 2921 (aromatik, C-H gerilmeleri); 2852 (alifatik, C-H gerilmeleri); 1735 (ester, C=O gerilimi); 1677 (keton, C=O gerilimi); 1509 ve 1493 (aromatik, C=C gerilmeleri); 1451 ve 1432 (alifatik, CH_2 eğilmeleri); 1238 (C-O gerilimi); 1205 ve 1186 (C-C(O)-C gerilimi); 1104 (C-N gerilimi); 1020 (C-S salınımı).



Şekil 3.5 (a) TX-M ve (b) TX-DA' nın ^1H NMR spektrumları

3.6 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

TX-DA' nın DMF içerisinde farklı konsantrasyondaki çözeltileri, NMDEA varlığında ve yokluğunda, monomer olarak MMA kullanılarak hazırlandı. Örnekler pyrex tüpler içerisinde orta basınçlı civa lambasından oluşan 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 (3.4)'e göre hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 4.1' ve 4.2'de verilmektedir.

$$\text{Dönüşüm\%} = \frac{\text{Elde edilen polimer}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (3.4)$$

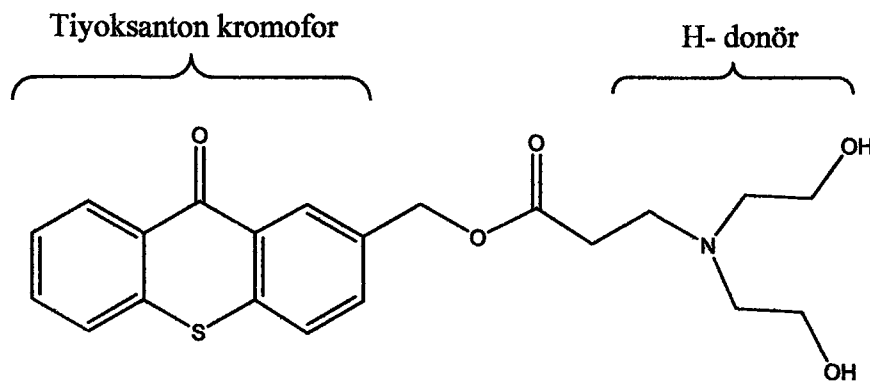
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Son yıllarda değişik sübstitüentlere sahip ketonların, fotobaşlatıcı olarak doymamış hidrokarbonların polimerizasyonlarında kullanılmasının önemi hızla artmaktadır.

Fotobaşlatıcılar UV görünür bölgede genellikle 250-550 nm aralığında ışığı absorplayarak ve bu ışık enerjisini serbest radikalleri veya katyonlar gibi reaktif ara ürünleri oluşturmak için kimyasal enerjiye dönüştürürler.

Bir fotobaşlatıcı sistemi istenilen absorpsiyon aralığında ışığı absorplamalı ve yüksek molar absorptivite katsayısına sahip olmalı; bunun yanı sıra kokusuz olması, zehirleyici olmaması, üretim koşullarında kararlı olması, kolay üretilebilmesi, üretim maliyetinin düşük olması ve bir çok organik çözücüde çözünebilmesi fotobaşlatıcının istenilen özelliklerindedir. Tiyoksanton ve tiyoksanton türevi başlatıcılar II.tip fotobaşlatıcı sınıfındadırlar ve benzofenon türevlerine göre dalga absorpsiyon karakteristiklerinden dolayı UV ile kütleştirilmede daha etkin davranışa sahiptirler. Filmlerde sarılık oluşturmaları istenmeyen özelliklerinden biridir.

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında tiyoksanton ve benzofenonlar beraberinde tersiyer alkil aminlerde N-metil-dietanol amin (NMDEA)'de oksijenin olmsuz etkisini gidermek ve aynı zamanda oluşan α - amino alkil radikali ile polimerizasyonda başlatıcı etkisini oluşturmak amacıyla kullanılırlar. Bu çalışmada literatürde sentezi bulunan (Visiliu, 1968) 2-metilol tioksanton (TX-M), yeni bir yöntemle sentezlendi ve ikinci kademedeki TX-M 'e N-metil-dietanol amin türevi bağlanarak TX-DA fotobaşlatıcısı sentezlendi. Fotobaşlatıcı ve sinerjist grubunu birarada bulunduran TX-DA' nın mono ve çok fonksiyonlu akrilatlar beraberinde fotobaşlatma etkinliği incelendi. Tek bileşenli bir fotobaşlatıcı olan TX-DA, tiyoksanton kromofor grubuna ve bu gruba bağlı proton verici N-metil-dietanol amin içermektedir. (4.1)



Şekil 4.1 TX-DA'nın sahip olduğu amin grubu ve kromof grup

Metilmetakrilat'ın (MMA) fotobaşlatılmış polimerizasyonunda diklorometan (CH_2Cl_2) içinde TX-DA'nın farklı konsantrasyonlarında incelendi ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verildi.

Çizelge 4.1 TX-DA varlığında MMA'nın içerisindeki fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

[TX-DA] mol L^{-1}	% Dönüşüm	Mn g mol^{-1}	D Mw/Mn
2×10^{-2}	6,5	41900	1,88
1×10^{-2}	6,8	48385	1,92
$7,4 \times 10^{-3}$	5,2	53630	2,08
$4,7 \times 10^{-3}$	2,3	59900	2,07

[MMA] : $4,68 \text{ mol L}^{-1}$
 $t_{\text{aydınlatma}}$: 15 dak.

En etkin fotobaşlatıcı konsantrasyonu $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ olarak gözükmektedir. TX-DA tek bileşenli bir sistem olduğu için bu çalışmada TX-M ve N-metil-dietanol amin ikili bileşen olarak MMA'nın fotobaşlatılmış polimerizasyonunda kullanıldı ve sonuçlar Çizelge 4.2'de verildi.

Çizelge 4.2 TX-M'in DMF varlığında MMA monomeri ve NMDEA varlığında fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[TX-M] mol L^{-1}	% Dönüşüm	Mn g mol^{-1}	D Mw/Mn
5×10^{-4}	7,5	33950	1,51
1×10^{-3}	11,6	27960	1,51
5×10^{-3}	17	30500	1,59
1×10^{-2}	16,2	28250	1,51
2×10^{-2}	5,2	26570	1,63

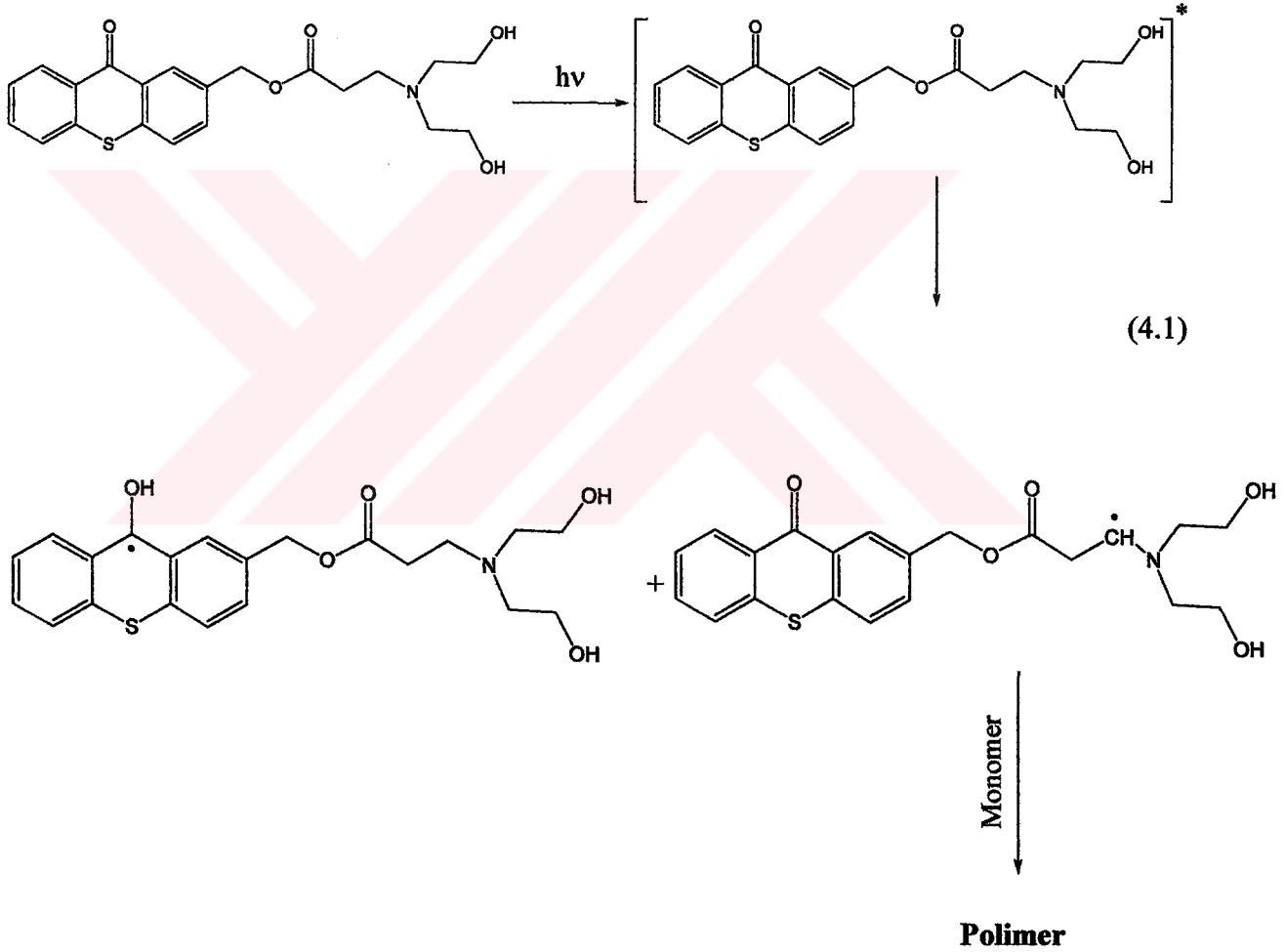
[NMDEA] : $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
[MMA] : $4,68 \text{ mol L}^{-1}$
 $t_{\text{aydınlatma}}$: 15 dak

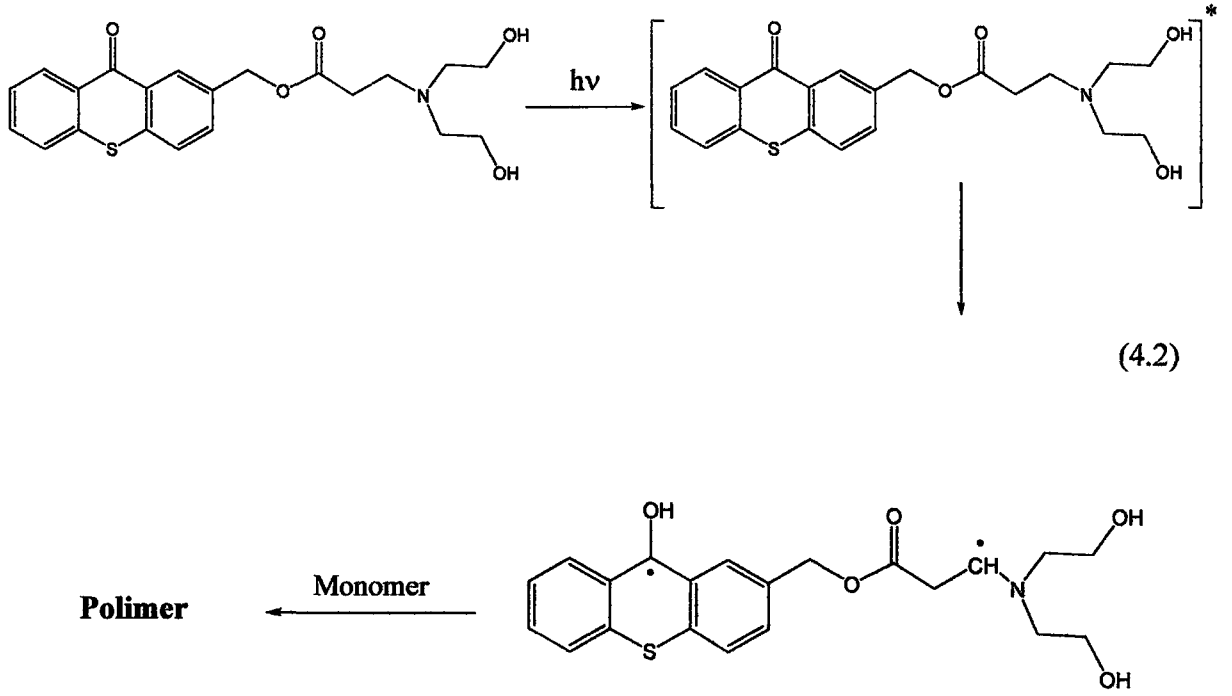
TX-M konsantrasyonunun $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, NMDEA konsantrasyonunun $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ olarak kullanıldığı formülasyonda MMA'nın dönüşüm yüzdesi 17 olarak bulunmuştur. TX-M tek bileşenli sistemle kıyaslandığında oldukça yüksek bir dönüşüm yüzdesine sahiptir. Bununla beraber TX-DA [$1 \times 10^{-2} \text{ M}$] fotobaşlatıcı olarak kullanıldığı formülasyonun molekül ağırlığı

$M_n=48500 \text{ g mol}^{-1}$ olarak bulunurken TX-M [$5 \times 10^{-3} \text{ M}$], NMDEA [$1 \times 10^{-2} \text{ M}$] içeren formülasyonun molekül ağırlığı $M_n=30500 \text{ g mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Aminler polimerizasyonda zincir transfer ajanı davranışı göstererek polimerin molekül ağırlığını düşürdüğü bilinmektedir. TX-DA ve TX-M / NMDEA sistemleri kıyaslandığında molekül ağırlığında yaklaşık % 38' lik bir düşüş gözükmektedir.

TX-DA fotobaşlatıcı mekanizması incelendiğinde tiyoksanton grubunun ketil radikaline dönüşmesi moleküler arası ve molekül içi hidrojen alımıyla gerçekleşmektedir.(4.1) (4.2)





Yeni bir fotobaşlatıcı olan TX-DA, çözünürlük özellikleri açısından TX-M ile karşılaştırıldığında; TX-DA'nın CH_2Cl_2 , aseton, THF ve toluen gibi çözücülerde çözündüğü, oysa TX-M'in sadece DMF' te çözündüğü görülmüştür.

4.1 Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları

TX-DA ve TX-M'in TMPTA içerisinde % 0,5' lik (w/w) fotobaşlatıcı konsantrasyonunda aminli ve aminsiz olarak hazırlanan formülasyonlarının, potasyum bromür (KBr) ile hazırlanmış peletler üzerine damlatılarak aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra FTIR spektrometresi ile spektrumları alınmıştır. Aydınlatma, Flexi-kür spot aydınlatma cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, cihaz orta basınçlı bir civa lambası ve kuvarz 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).

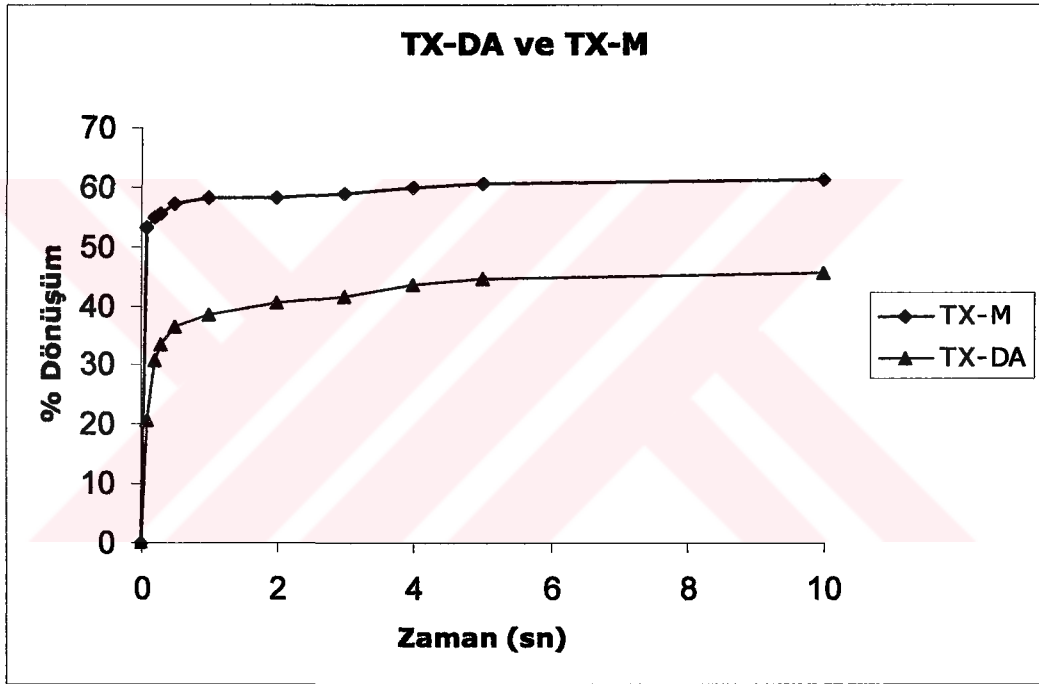
Polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi ve hızı eşitlik (4.3)' e göre hesaplanmıştır. Sonuçlar şekil 4.3 a ve b 'de gösterilmiştir.

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

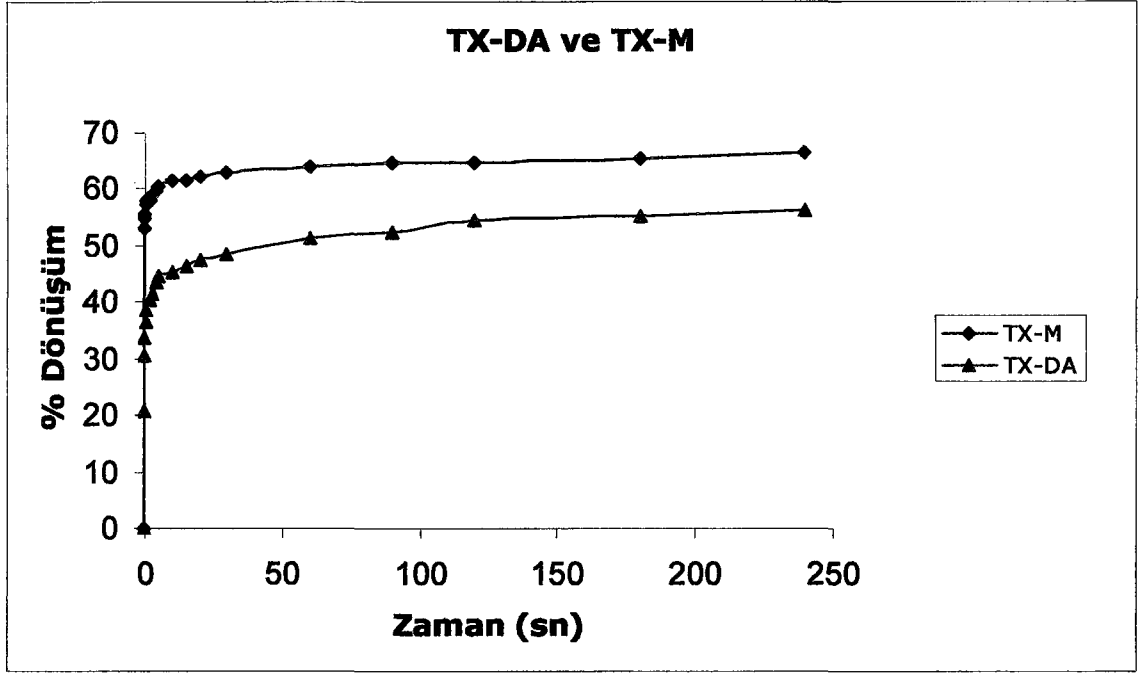
$(A_{810})_0$ = Aydınlatmadan önce 810 cm^{-1} 'deki absorbans değeri

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

TX-DA'ın % 0,5 fotobaşlatıcı olarak kullanıldığı TMPTA içeren formülasyonunun aydınlatma sürelerine bağlı olarak dönüşüm yüzdeleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, TX-DA, ilk 1 saniyelik aydınlatma sonucunda % 36'lık bir dönüşüme ulaşmıştır. Aydınlatma süresi arttırıldığında 5 saniyelik süre sonunda dönüşüm yüzdesi % 41 olurken formülasyon 240 saniyenin sonunda % 56'lık bir dönüşüme ulaşmıştır.



Şekil 4.2 TX-DA / TMPTA ve TX-M / NMDEA / TMPTA formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi ilk 10 saniyedeki polimerizasyon dönüşüm %'leri ölçümü



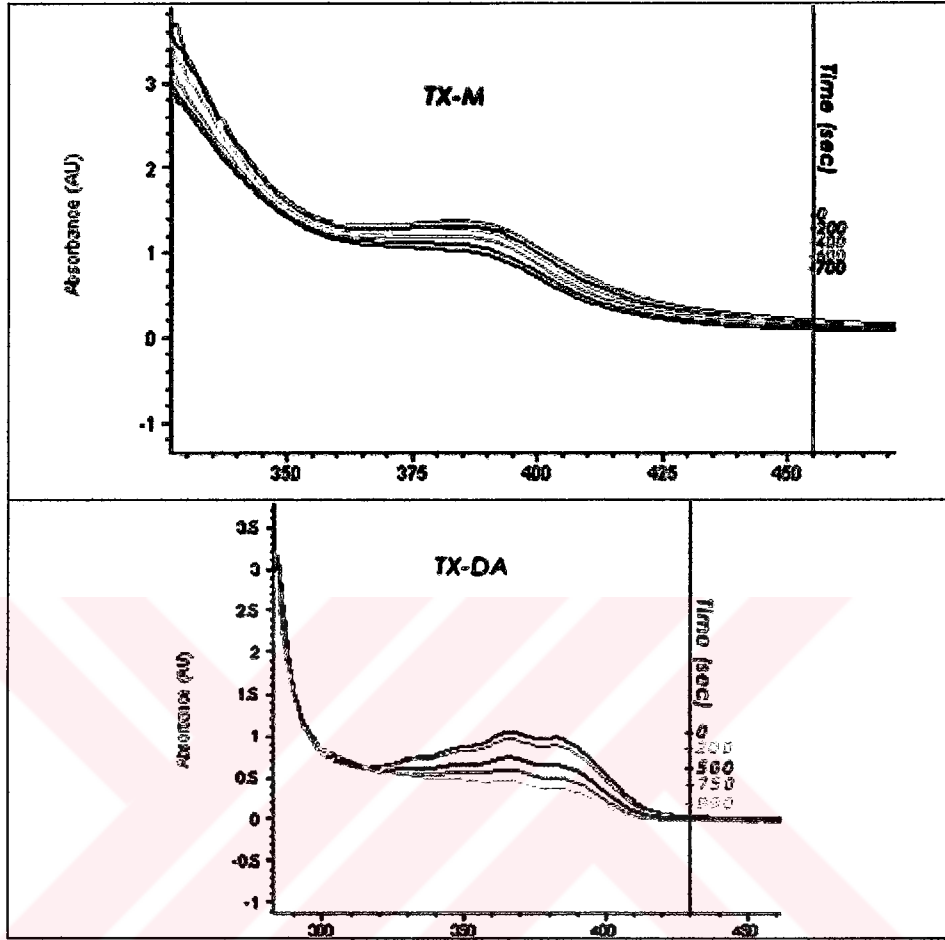
Şekil 4.3 TX-DA / TMPTA ve TX-M / NMDEA / TMPTA formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi 240 saniyedeki polimerizasyon dönüşüm %' leri ölçümü

Trimetilolpropantriakrilat çok fonksiyonlu bir akrilat olup % 60' lık değerlerde camsılaşma özelliği gösterdiğinden, polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi aydınlatma süresi arttırılsa da değişmemektedir.

TX-DA' nın ikinci tip başlatıcılardan olan tiyoksanton kromofor grubunu içermesine karşın molekül üzerinde tersiyer amin bulunması sayesinde ortamda herhangi bir hidrojen vericiye ihtiyaç duymaksızın oksijen atmosferinde monofonksiyonel ve çok fonksiyonlu akrilatların polimerizasyonunu başlattığı saptanmıştır.

4.2 Fotobeyazlaşma

[2×10^{-3} M] konsantrasyonunda, CH_2Cl_2 içerisinde hazırlanan TX-DA çözeltisi ve [1×10^{-2} M] konsantrasyonunda, DMF içersinde hazırlanan TX-M çözeltisi orta basınçlı civa lambası içeren fleksi-kür aydınlatma cihazı ile belli sürelerde aydınlatılarak çözeltilerin fotobeyazlaşması incelenmiştir (Şekil 4.4). 990 saniye (16 dak. 30 san.)' lik aydınlatma süresi sonucunda TX-DA fotobaşaltıcısının dekompoze olduğu, 700 saniye (11 dak. 40 san.) aydınlatılan TX-M fotobaşaltıcısının çok yavaş dekompoze olduğu ve bu süreden sonra dekompoze olmanın durduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.4 TX-DA [2×10^{-2} M] ve TX-M [2×10^{-3}] fotobaşlatıcılarının fotobeyazlaşma grafikleri.

5. SONUÇ VE ÖNERİ

TX-DA başlatıcı ve sinerjist grupları içeren yeni bir fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve fotobaşlatma etkisi farklı monomerlerde incelendi.

Fotobaşlatma mekanizmasının intermoleküler ve/veya intramoleküler hidrojen abstraksiyonunun biri veya her ikisi birden gerçekleştiği varsayılmaktadır.

Floresan ömrü , triplet ömrü ve lazer flaş fotoliz yöntemlerinin kullanılmasıyla mekanizma aydınlatılacaktır.



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.
- 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.
- Dietliker, K., (1991), "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.3 " Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization ", Ed.P.T.Oldring, SITA.
- Fouassier, J.P., (1995), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications", Henser Publishers.
- Guillet, J., (1985), "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- Hagemen, H.S., (1989), "Photopolymerization and Photoimaging Science and Tecnology" Allen, N.S.(Ed.) Elsevier Applied Science; London.
- Jockush, S., Turro, N.J., (1998), *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11773-11777.
- Lu, Q., Liu, M., (2001), *J.Photochem&Photobiol A: Chem*, 144, 159-165.
- Odian, G., (1981), "Principles of Polymerization ", Wiley-Interscience Pres.
- Papas, S.P., (1978), "UV Curing Science and Technology", Vol I, Technology Marketing Corporation, Standford; C.A.
- Rabek, J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and New York.
- Roffey, G.G., (1982), "Photopolymerization of Surface Coatings", Wiley-Interscience.
- Saçak, M., *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Solomon, D., Moad, G., (1995), *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Elsevier Science.
- Vasiliu, G., Rasanu, N., Maior, O., (1968) *Revistade Chimie*, 19 (10), 561-5
- 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	28.11.1978	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1993-1996	Şişli Endüstri Meslek Lisesi
Lisans	1998-2003	İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2004	İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polymer Science & Technology Programı
	2004-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı