

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOKZANTON DİSÜLFİT TÜREVLERİNİN
SENTEZİ VE FOTOBAŞLATMA
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Umut KOYUNCU

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Nergis ARSU

Temmuz, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOKZANTON DİSÜLFİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
FOTOBASLATMA ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Umut KOYUNCU tarafından hazırlanan tez çalışması 16.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nergis ARSU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nergis ARSU, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet Kevser PABUÇCUOĞLU, Üye

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Prof. Dr. Meral AYDIN, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yusuf YAĞCI, Üye

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Tarık EREN, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Nergis ARSU sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Tiyokzanton disülfid türevlerinin sentezi ve fotobaşlatma etkinliklerinin incelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Umut KOYUNCU

imza

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün
2013-01-02 DOP04 numaralı projesi ile desteklenmiřtir.

TEŞEKKÜR

Tezimi ve çalışmalarımı özveri ile takip eden, imkanlarını, sevgisini, desteğini, bilgisini esirgemeyen, çok değerli tez danışmanım Prof. Dr. Nergis ARSU'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunmak isterim.

Bilimsel ve manevi açıdan her zaman desteğini hissettiğim, güler yüzlü sevgili hocam Prof. Dr. Meral AYDIN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmada, sentez ve karakterizasyon kısımlarında benden yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Nüket ÖCAL ve Dr. Ömer Tahir GÜNKARA'ya teşekkürlerimi sunmak isterim.

Laboratuar çalışmalarına başladığım ilk günden itibaren tecrübelerinden istifade ettiğim hocalarım, Doç. Dr. Sevnur DOĞRUYOL ve Doç. Dr. Demet KARACA BALTA'ya teşekkür ederim.

Laboratuvarda birlikte çalıştığım ve her daim desteklerini hissettiğim arkadaşlarım Dr. Nurcan KARACA, Tuğçe ÇİNKÖ, Hicret KIRTAY, Elif ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteğini hissettiğim AKKİM Yapı Kimyasalları Ar-Ge Birim Müdürü Hatice MERCİMEK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemdeki en büyük desteğim, hayatımın her anında hep yanımda olan, tüm zorlukları birlikte aştığımız sevgili annem Gülüstan KOYUNCU'ya, maddi manevi desteğini esirgemeyen babam Ali KOYUNCU'ya ve kardeşim Derya KOYUNCU'ya teşekkür ederim.

Hayatıma girdiği ilk günden itibaren her daim sevgisini hissettiğim, hayatın sonsuzluğunda kaybolmak üzere birlikte yola çıktığım sevgili eşim Elif KOYUNCU'ya ve varlığıyla hayatımı anlamlaştıran biricik oğlum Kuzey'e sonsuz teşekkürler.

Bizi kimya bilimi ile buluşturan ilgili kılan, maddeden mana çıkarttıran yüce Rabbime de hamd ederim.

Umut KOYUNCU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ.....	XI
KISALTMA LİSTESİ	XIII
ŞEKİL LİSTESİ.....	XV
TABLO LİSTESİ.....	XVII
ÖZET	XIX
ABSTRACT.....	XXI
1 Giriş.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	4
2 Genel Bilgiler.....	5
2.1 Işık	5
2.2 Elektromanyetik Spektrum.....	6
2.3 Absorpsiyon Spektrumları.....	8
2.3.1 Lambert-Beer Yasası	10
2.4 Moleküler Orbital Modeli	10
2.5 Elektronik Geçişler.....	12
2.5.1 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektronik geçişleri.....	12
2.5.2 $n \rightarrow \sigma^*$ elektronik geçişleri.....	13
2.5.3 $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri	13
2.5.4 $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri	13
2.5.5 Elektronik uyarılma.....	14
2.5.6 Jablonski Diyagramı	14

2.6	Absorpsiyon ve Emisyon Spektroskopisi.....	15
2.7	Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu	16
2.7.1	Floresans ve fosforesans	18
2.7.2	Floresans kuvantum verimi	19
2.7.3	Franck-Condon Prensipleri	19
2.8	Fotokimyada Işık Kaynakları	20
2.8.1	Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı).....	21
2.8.2	Quartz tungsten halojen lambalar (QTH).....	22
2.8.3	Led lambalar	22
2.8.4	Lazer lambalar	23
2.8.5	Güneş	23
2.8.6	Plazma ark lambaları	23
2.9	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon	24
2.10	Fotobaşlatıcı Sistemler	25
2.10.1	I. tip fotobaşlatıcılar (Unimoleküler radikal kaynakları)	25
2.10.2	II. tip fotobaşlatıcılar.....	26
2.10.3	Tiyokzanton; II.tip fotobaşlatıcı	27
2.10.4	Tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcılar	28
2.10.4.1	Merkaptotiyokzanton (TX-SH)	28
2.11	Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu	29
2.11.1	Başlama aşaması.....	30
2.11.2	Çoğalma aşaması	30
2.11.3	Sonlanma aşaması.....	31
2.12	Fotobaşlatıcı Seçimi	32
2.13	Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu	32
3	Kendi Kendini Onarma Yöntemleri	33

3.1 Tersinir bağ oluşumu ile kendi kendini iyileştirme	34
3.2 Moleküler interdifüzyon	34
3.3 Fotobaşlatıcılı iyileştirme	35
3.4 Zincir uçlarının rekombinasyonu	36
3.5 İyonomerler	36
3.6 Canlı polimer yaklaşımı	38
3.7 Nanoparçacık içerikli kendi kendini onaran sistemler	38
3.8 Termoplastik malzemelerde kendi kendini onarma yaklaşımı	39
3.9 Mikrovasküler ağ uygulaması	39
3.10 Mikroenkapsülasyon yöntemi	43
3.10.1 Kendi kendini iyileştiren mikrokapsüllerin üretimi	44
3.10.2 Mekanik özellikler ve üretim detayları	46
3.10.3 Kendi kendini onarabilen sistemlerde gerilme test sonuçları	46
3.10.4 Darbe testi ile iyileşme verimlerinin değerlendirilmesi	46
3.11 Termal tersinir çapraz bağlı polimerler	47
3.12 Zincir düzenlemeleri	48
3.13 Şekil hafızalı materyaller ve kendi kendini onarma yaklaşımı	49
3.14 Şişen malzemelerde kendi kendini onarma	49
3.15 Pasifleştirme ile kendi kendini onarma	49
3.16 Modelleme	50
3.17 Poliüretan ve Poliüre Kimyası	50
3.18 Elde edilen literatür verileri özetlenirse	52
4 Materyal ve Yöntemler	55
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	55
4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	55
4.3 İnce Tabaka Kromatografisi	56

4.4 Kolon Kromatografisi.....	57
4.5 Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi	57
5 Deneysel Sonuçlar.....	59
5.1 [TX-S-] ₂ Ditiyokzanton-disülfid Fotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	59
5.1.1 [TX-S-] ₂ Maddesinin Sentezi	59
5.1.2 [TX-S-] ₂ Maddesinin Karakterizasyonu.....	60
5.1.2.1 [TX-S-] ₂ Maddesinin ¹ H-NMR analizi.....	60
5.1.2.2 [TX-S-] ₂ Maddesinin Q-TOF analizi	60
5.1.3 [TX-S-] ₂ 'in fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi.....	61
5.1.3.1 UV-Vis absorpsiyon spektrumu	61
5.1.3.2 Floresans ve Fosforesans özelliklerinin incelenmesi	61
5.1.4 [TX-S-] ₂ maddesinin fotobaşlatılmış polimerizasyonu	64
5.1.4.1 MMA'nın [TX-S-] ₂ beraberindeki fotopolimerizasyonda optimum sürenin saptanması.....	65
5.1.5 [TX-S-] ₂ maddesinin fotoliz çalışması	66
5.1.6 [TX-S-] ₂ 'in disülfid değişim mekanizmasının incelenmesi	67
5.2 [OH-TX-S-] ₂ Maddesinin Sentezi Karakterizasyonu, Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi	70
5.2.1 [OH-TX-S-] ₂ Maddesinin sentezi.....	70
5.2.2 [OH-TX-S-] ₂ Maddesinin karakterizasyonu	71
5.2.2.1 [OH-TX-S-] ₂ maddesinin ¹³ C-NMR analizi.....	71
5.2.2.2 [OH-TX-S-] ₂ maddesinin ¹ H-NMR analizi	72
5.2.2.3 [OH-TX-S-] ₂ Maddesinin Q-TOF analizi	72
5.2.3 [OH-TX-S-] ₂ 'in fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi.....	73
5.2.3.1 UV-Vis absorpsiyon spektrumu	73
5.2.3.2 Fotoliz çalışması.....	73

5.2.3.3 Floresans ve fosforesans özelliklerinin incelenmesi	74
5.2.4 [OH-TX-S-] ₂ fotobaşlatılmış polimerizasyon	76
5.2.5 [OH-TX-S-] ₂ poliüretan çalışması.....	76
5.3 [CH ₃ -TX-S-] ₂ Maddesinin Sentezi Karakterizasyonu ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi.....	80
5.3.1 [CH ₃ -TX-S-] ₂ Maddesinin Sentezi.....	80
5.3.2 [CH ₃ -TX-S-] ₂ Maddesinin Karakterizasyonu	81
5.3.2.1 [CH ₃ -TX-S-] ₂ Maddesinin Q-TOF analizi	81
5.3.3 [CH ₃ -TX-S-] ₂ Maddesinin Fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi	81
5.3.3.1 Fotoliz Çalışması	81
5.3.3.2 UV-Vis absorpsiyon spektrumu	82
5.3.3.3 Floresans ve fosforesans özelliklerinin incelenmesi	83
5.3.4 [CH ₃ -TX-S-] ₂ fotobaşlatılmış polimerizasyon	84
5.4 [NH ₂ -TX-S-] ₂ Maddesinin Sentezi Karakterizasyonu ve fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi.....	86
5.4.1 [NH ₂ -TX-S-] ₂ Maddesinin Sentezi.....	86
5.4.2 [NH ₂ -TX-S-] ₂ Maddesinin Karakterizasyonu	87
5.4.2.1 [NH ₂ -TX-S-] ₂ Maddesinin Q-TOF analizi	87
5.4.3 [NH ₂ -TX-S-] ₂ Maddesinin fotofiziksel özelliklerin incelenmesi	88
5.4.3.1 UV-Vis absorpsiyon spektrumu	88
5.4.3.2 Fotoliz çalışması.....	88
5.4.3.3 Floresans ve fosforesans özelliklerinin incelenmesi	89
5.4.4 [NH ₂ -TX-S-] ₂ fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....	91
5.4.5 [NH ₂ -TX-S-] ₂ Poliüre çalışması	93
6 Sonuç ve Öneriler.....	96
Kaynakça	98
Tezden Üretilmiş Yayınlar.....	106

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
c	Işık hızı
C	Konsantrasyon
cm	Santimetre
d	Işığın çözelti içinde katettiği yol
dk	Dakika
E	Enerji
E_0	Temel hal enerjisi
E_n	Uyarılmış hal enerjisi
eV	Enerji ve potansiyel birimi
h	Planck sabiti
Hz	Hertz
I	Elektrik akımı
I_t	Geçen ışık yoğunluğu
k	Hız sabiti
K	Derece Kelvin
L	Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı
L_t	Gelen ışık yoğunluğu
M	Molarite
mA	Miliamper
mmol	Milimol
nm	Nanometre
s	Saniye

S/cm	İletkenlik birimi
S_0	Temel singlet hal yükselmesi için kaybettiği süre
S_1	1. singlet hal
S_2	2. singlet hal
t	Süre
T	Geçirgenlik (Transmittans)
T_1	Triplet hal
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
UF	Üre-formaldehit
V	Potansiyel
W	Watt
°C	Derece Celsius
μm	Mikrometre
μs	Mikrosaniye
ν	Frekans
ν	Dalga sayısı
λ	Dalgaboyu
σ	İletkenlik
Φ	Kuantum verimi
E	Molar absorptivite katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
CHCl ₃	Kloroform
¹³ C-NMR	Karbon nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
CQ	Kamforkinon
DA	Diels Alder
DCPD	Disiklopentadien
DMF	N,N-Dimetil formamid
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DBTL	Dibütil tin dilaurat (metal katalist)
EtOH	Etanol
FT-IR	Fourier dönüşümlü infrared
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
HOMO	En yüksek enerjili dou orbital
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemler arası geçiş
IR	Kızılötesi
LC-MS	Sıvı-kütle kromatografisi
LUMO	En düşük enerjili dou orbital
MMA	Metilmetakrilat
MI-50	4,4 MDI & 2,4 MDI
MO	Molekül orbital teorisi
NMDEA	N-Metilen dietanolamin
PI	Fotobaşlatıcı

PMMA	Poli(metilmetakrilat)
QTH	Quars tungsten halojen lambalar
Q-TOF	Kuadrupol uçuş zamanlı kütle spektrometresi
SEM	Taramalı electron mikroskobu
TCE	Sinamat monomeri
TEA	Trietilamin
TEGDMA	Trietilen glikol dimetil akrilat
TEM	Elektron mikroskobu
TEMPO	2,2,6,6 tetramethylpiperidine-1-oxy
TEP	Trietil fosfat
TGA	Termal gravimetric analiz
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi
TX	Tiyokzanton
TX-A	Tiyokzanton-antresen
TX-SH	2-Merkapto tiyokzanton
UDME	Üretan dimetil akrilat
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga.....	6
Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum	7
Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi	10
Şekil 2.4 Molekül orbital enerji seviye diyagramı	11
Şekil 2.5 Elektronik geçişlere ait şematik gösterim	13
Şekil 2.6 Jablonski diyagramının şematik gösterimi	15
Şekil 2.7 Elektronik geçiş enerji diyagramı.....	17
Şekil 2.8 Formaldehitin singlet-singlet ve triplet-triplet geçişi	18
Şekil 2.9 Franck-Condon diyagramı.....	20
Şekil 2.10 Fotopolimerizasyon ışık kaynağı.....	21
Şekil 2.11 Orta basınçlı civa lambası	22
Şekil 2.12 Fotobaşlatılmış polimerizasyon.....	25
Şekil 2.13 Benzoinin radikal oluşturma mekanizması	26
Şekil 2.14 II. tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizması	27
Şekil 2.15 Tiyokzanton türevli II.tip bazı fotobaşlatıcılar	27
Şekil 2.16 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması.....	28
Şekil 2.17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu başlama basamağı	30
Şekil 2.18 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu çoğalma basamağı.....	30
Şekil 2.19 Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu birleşme ile sonlanma basamağı .	31
Şekil 2.20 Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu orantısız sonlanma basamağı	31
Şekil 3.1 Kamforkinon fotobaşlatıcı içeren polimer reaksiyon şeması	35
Şekil 3.2 İyonomer içeren polimerlerin iyileşme mekanizması	37
Şekil 3.3 Yaşayan polimerizasyon mekanizması	38
Şekil 3.4 Fiber bazlı kendi kendini iyileştirebilen kompozit konsepti	40
Şekil 3.5 Mikroenkapsülasyon konsepti	44
Şekil 3.6 <i>Chen ve arkadaşları</i> tarafından gerçekleştirilmiş self-healing polimer	47
Şekil 3.7 Poliüretan prepolimer reaksiyonu	51
Şekil 3.8 Poliüretan reaksiyonu	51
Şekil 3.9 Poliüre reaksiyonu	52
Şekil 5.1 [TX-S-] ₂ maddesinin sentez mekanizması	59
Şekil 5.2 [TX-S-] ₂ maddesinin ¹ H NMR spektrumu	60
Şekil 5.3 [TX-S-] ₂ maddesinin Q-TOF analiz sonucu.....	60

Şekil 5.4 [TX-SH] ve [TX-S-] ₂ in absorpsiyon spekturumu	61
Şekil 5.5 [TX-S-] ₂ 'in EtOH içerisindeki floresans uyarma ve yayılım spektrumu	62
Şekil 5.6 [TX-S-] ₂ 'in 77 K'deki fosforesans yayılım spektrumu ($\lambda_{ex} = 380$ nm).....	63
Şekil 5.7 [TX-S-] ₂ ve [TX-SH] EtOH içerisindeki floresans yayılım spektrumları.....	63
Şekil 5.8 [TX-S-] ₂ fotoağarma spektrumu (4 gün ve 4h kıyaslaması)	67
Şekil 5.9 [TX-S-] ₂ ile [Ph-S] ₂ arasındaki yer değiştirme reaksiyonu TLC sonuçları.....	68
Şekil 5.10 [TX-S-] ₂ ile [Ph-S] ₂ arasındaki yer değiştirme reaksiyonu UV-Vis spektrumu.....	68
Şekil 5.11 [TX-S-] ₂ ile [Ph-S] ₂ arasındaki yer değiştirme reaksiyonu sonucu oluşan ürüne ait Q-TOF analiz sonucu.....	69
Şekil 5.12 [TX-S-] ₂ ile [Ph-S] ₂ arasındaki yer değiştirme reaksiyonu, 1 saat UV-Vis lamba da aydınlatılmıştır (EtOH)	69
Şekil 5.13 [OH-TX-S-] ₂ Maddesinin sentez reaksiyonu	70
Şekil 5.14 [OH-TX-S-] ₂ reaksiyon sonlandırma öncesi ve sonrası ürün.....	70
Şekil 5.15 [OH-TX-S-] ₂ ait ¹³ C-NMR Spektrumu	71
Şekil 5.16 [OH-TX-S-] ₂ ait ¹ H-NMR Spektrumu	72
Şekil 5.17 [OH-TX-S-] ₂ Q- TOF analiz sonucu	72
Şekil 5.18 [OH-TX-S-] ₂ ait absorpsiyon spektrumu EtOH $\epsilon_{378} : 1300$ L.mol ⁻¹ .cm.....	73
Şekil 5.19 [OH-TX-S-] ₂ ait fotoliz çalışması	74
Şekil 5.20 [OH-TX-S-] ₂ ait floresans uyarma-yayılım spektrumu EtOH.....	75
Şekil 5.21 [OH-TX-S-] ₂ 'in 77 K fosforesans yayılım spektrumu	75
Şekil 5.22 [OH-TX-S-] ₂ poliüretan reaksiyonu sonrasında oluşan polimerler.....	78
Şekil 5.23 [OH-TX-S-] ₂ poliüretan reaksiyonu FTIR üzerinden % NCO takibi.....	79
Şekil 5.24 [OH-TX-S-] ₂ poliüretan reaksiyonu FTIR üzerinden % NCO takibi.....	79
Şekil 5.25 [CH ₃ -TX-S-] ₂ sentez mekanizması	80
Şekil 5.26 [CH ₃ -TX-S-] ₂ ait Q-TOF analiz sonucu	81
Şekil 5.27 [CH ₃ -TX-S-] ₂ ait etanolde ki fotolizi	82
Şekil 5.28 [CH ₃ -TX-S-] ₂ ait (5x10 ⁻⁴) DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumu	82
Şekil 5.29 [CH ₃ -TX-S-] ₂ ait Floresans uyarılma ve yayılım spektrumu	83
Şekil 5.30 [CH ₃ -TX-S-] ₂ ait 2-Me-THF 77 °K fosforesans yayılım spektrumu.....	84
Şekil 5.31 [CH ₃ -TX-S-] ₂ 'in MMA ile polimerine ait 77 K Fosforesans spektrumu.....	85
Şekil 5.32 [CH ₃ -TX-S-] ₂ 'in MMA ile O ₂ atm deki polimerinin Floresansı (DMF)	85
Şekil 5.33 [NH ₂ -TX-S-] ₂ 'in sentez mekanizması.....	86
Şekil 5.34 [NH ₂ -TX-S-] ₂ 'in Q-TOF analiz sonucu	87

Şekil 5.35 [NH ₂ -TX-S-] ₂ 'in ¹ H-NMR Spektrumu.....	87
Şekil 5.36 [NH ₂ -TX-S-] ₂ 'in EtOH içerisindeki çözeltisinin absorpsiyon spektrumu ...	88
Şekil 5.37 [NH ₂ -TX-S-] ₂ 'e ait fotoliz çalışması.....	89
Şekil 5.38 [NH ₂ -TX-S-] ₂ 'in Floresans uyarılma ve yayılım spektrumu.....	90
Şekil 5.39 [NH ₂ -TX-S-] ₂ 'in 77 K de 2 Me-THF içindeki emisyon spektrumu	90
Şekil 5.40 [NH ₂ -TX-S-] ₂ MMA ile O ₂ atm deki polimerinin Floresansı (EtOH)	91
Şekil 5.41 [NH ₂ -TX-S-] ₂ 'in MMA ile polimerine ait 77 K Fosforesans spektrumu.....	92
Şekil 5.42 Reaksiyon esnasındaki % NCO düşüşünün FTIR üzerinden takibi	95
Şekil 5.43 Reaksiyon esnasındaki % NCO düşüşünün FTIR üzerinden takibi	95
Şekil 6.1 MMA'ın [TX-S-] ₂ eşliğinde polimerizasyonu.....	97

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Organik kromoforların absorpsiyon bantları	9
Tablo 3.1 Kendi kendini iyileştirebilen polimerlerin gelişimi	41
Tablo 3.2 Organik kromoforların absorpsiyon bantları	45
Tablo 5.1 MMA [4,68 M]' ın [TX-S-] ₂ beraberinde DMF de hava atmosferinde fotopolimerizasyon sonuçları	64
Tablo 5.2 MMA'ın [4,68 M] DMF içinde [TX-S-] ₂ otobaşlatıcısı beraberinde farklı sürelerde argon ve O ₂ atm de polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri	65
Tablo 5.3 MMA'ın [TX-S-] ₂ beraberinde DMF içerisinde orta basınçlı cıva lambasında polimerizasyon sonuçları	66
Tablo 5.4 [OH-TX-S-] ₂ 'ın cıva lambasında polimerizasyon sonuçları	76
Tablo 5.5 İzosiyanat ve DMF çözeltisinde hacimsel NCO düşüşü	77
Tablo 5.6 [OH-TX-S-] ₂ bağlı NCO tüketiminin FTIR ile izlenmesi	77
Tablo 5.7 Polyol ilavesine bağlı NCO tüketiminin FTIR ile izlenmesi	78
Tablo 5.8 Polyol ilavesine bağlı NCO tüketiminin FTIR ile izlenmesi	78
Tablo 5.9 [CH ₃ -TX-S-] ₂ ile MMA'ın DMF içerisinde orta basınçlı cıva lambasında polimerizasyon sonuçları	84
Tablo 5.10 [NH ₂ -TX-S-] ₂ ile MMA'ın orta basınçlı cıva lambasında polimerizasyon sonuçları.....	92
Tablo 5.11 İzosiyanat'ın hacimsel NCO tüketiminin FTIR ile izlenmesi	94
Tablo 5.12 [NH ₂ -TX-S-] ₂ NCO tüketiminin FTIR ile izlenmesi	94
Tablo 5.13 [NH ₂ -TX-S-] ₂ NCO tüketiminin FTIR ile izlenmesi	94
Tablo 6.1 Sentez maddelerinin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi	96

Tiyokzanton disülfid türevlerinin sentezi ve fotobaşlatma etkinliklerinin incelenmesi

Umut KOYUNCU

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Nergis ARSU

Hiçbir şey sonsuza kadar dayanamaz, günlük yaşamımızda kullandığımız malzemeler üç temel nedenden dolayı çalışmazlar; yaşlanma, hor kullanma ve bozukluklar. İnsan vücudu davranışına sahip yapay malzeme ihtiyacı kendi kendini onaran malzeme kavramının gelişiminin temeli olmuştur. Burada hatayı fark etme, kötüleşmeden durdurma ve olabildiğince çabuk onarma temeldir. Son yıllarda, sentetik malzemelerde kendi kendini onarma kavramının tanıtımında farklı yaklaşımlar denenmiştir. Bugüne kadar en başarılı çalışmalar enkapsülasyon, kovalent ve kovalent olmayan kimyasal bağları içeren tersinir kimya alanında elde edilmiştir

Enkapsülasyon yaklaşımı en çok çalışılan kendi kendini onarma kavramlarından. Onarıcı maddeyi içeren mikrokapsüllerin konulması ve mikrokapsüllerden maddenin salınarak polimerleşmesine dayanır. Bu sistem küçük çatlakları onarmada etkili olurken malzemedeki büyük kesikleri onarmada yetersiz kalır. Onarma mekanizmasının tersinmez olması bu yöntemi sınırlamaktadır. Tersinir kimya bu sınırlamayı aşmaktadır. Hidrojen bağları, metal ligand etkileşimleri gibi Moleküllerarası etkileşimlerin, polimeri birçok kez onardığı çalışmalar ile gösterilmiştir. Kuvvetli kovalent bağlara sahip tersinir kimya sistemlerinde Diels-Alder reaksiyonları gibi, onarma işlemi yüksek sıcaklıklarda

gerçekleşir. Bundan dolayı zayıf kovalent bağlar disülfid grupları gibi, düşük sıcaklıklarda onarmayı gerçekleştirmekte yardımcı olabilir.

Bu çalışmada bir seri yeni kromoforik disülfid bileşikleri sentezlenmiştir. Difenildisülfid ve substitüye difenildisülfid kullanılarak, absorpsiyon özelliklerini artırmak amacıyla tiyokzantonlama işlemi gerçekleştirilmiş ve moleküler yapıdaki bu maddelerin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri çeşitli spektroskopik tekniklerle incelenmiştir. Bu bileşiklerin akrilat ve metakrilat polimerizasyonlarındaki başlatma etkinlikleri incelenmiştir. Bu çalışmada sentezlediğimiz [TX-S]₂, [OH-TX-S]₂, [CH₃-TX-S]₂ ve [NH₂-TX-S]₂ olarak adlandırılan bu maddelerin foto fiziksel ve fotokimyasal özellikleri tanımlanmıştır. Literatüre kazandırılan bu maddelerden [OH-TX-S]₂'in-OH grupları üzerinden ve [NH₂-TX-S]₂'in -NH₂ grupları üzerinden fonksiyonlandırılması için yeni bir sentez metodu denenmektedir. Bu çalışmanın ilk aşaması olan poliüretan ve poliüre aşamasından sonra bu maddelerin aydınlatma sonucunda polimerik filmde ne tür bir değişime yol açacağı incelenecektir. Bu çalışmadan, uluslararası kongrede sunulmuş 2 adet poster bildirisi hazırlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Fotobaşlatıcı, fotopolimerizasyon, tiyokzanton, kendi kendini onaran polimerler

The syntheses of Dithioxanthone disulfide derivatives and the investigation of photoinitiation efficiencies

Umut KOYUNCU

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

Nothing lasts forever, the materials we use in our daily lives do not work for three basic reasons; aging, abuse and disorders. The need for artificial material having human body behavior has been based on the development of the concept of self-repairing material. Here, recognizing the error, stopping it from worsening and repairing it as soon as possible are the basis. In recent years, different approaches have been tried in promoting the concept of self-repair in synthetic materials. Until today, the most successful studies have been achieved in the field of reversible chemistry involving encapsulation, covalent and non-covalent chemical bonds.

The encapsulation approach is one of the most studied self-repairing concepts and based on the release and polymerisation of the substance from the microcapsules containing the restorative substance. This system is effective in repairing small cracks, but it is insufficient to repair large cuts in the material. The fact that the repair mechanism is irreversible limits this method. Reversible chemistry overcomes this limitation. Molecular interactions, such as hydrogen bonds, metal-ligand interactions, have been shown to protect the polymer many times. In reversible chemistry systems with strong covalent bonds, such as the Diels-Alder reactions, the repairs occur at high

temperatures. Therefore, weak covalent bonds such as disulfide groups, can help to perform repair at low temperatures.

In this work, a series of new chromophore disulfide compounds have been synthesized. Thiocynthonization was carried out using diphenyldisulfide and substituted diphenyldisulfide in order to increase their absorption properties and the photophysical and photochemical properties of these materials in the molecular structure were investigated by various spectroscopic techniques. Initiation activities of these compounds in acrylate and methacrylate polymerizations have been investigated. In this study, the compounds named [TX-S-]₂, [OH-TX-S-]₂, [CH₃-TX-S-]₂ and [NH₂-TX-S-]₂ were synthesized and their photophysical and photochemical properties were determined. A new method of synthesis has been tried to functionalize [OH-TX-S-]₂ over -OH groups and [NH₂-TX-S-]₂'s -NH₂ groups from the literature. After the polyurethane and polyure stage, the first step of this work, what kind of change will result in these materials in the polymeric film will be examined as a result of lighting. Two international congress reports were presented, both of them were poster.

Key Words: Photoinitiator, photopolymerization, thioxanthone, self-healing polymers

1.1 Literatür Özeti

Son yıllarda fotopolimerizasyona olan ilgi bu polimerleşme türünün birçok ekonomik ve ekolojik avantajından dolayı yeniden canlanmıştır. Fotopolimerizasyon 30 yılı aşkın süredir kaplamalar, mürekkepler, baskı kalıpları ve mikroelektronik malzemelerin temelini oluşturmaktadır [1]. Fotolitografi, elektronik aygıtlar, kaplamalar ve diş dolguları gibi birçok endüstriyel uygulamada sıklıkla kullanılmaktadır. Sıcaklığın artışına dayalı olan termal polimerizasyonun aksine fotopolimerizasyon oda sıcaklığında ve daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilir. Bunun yanı sıra fotopolimerizasyon reaksiyonlarının düşük aktivasyon enerjisi, hızlı reaksiyon derecesi, yüksek monomer dönüşümü, yanıcı veya toksik olmayan çözücülerin kullanılabilmesi gibi pek çok avantajları vardır. Ayrıca fotopolimerizasyon sistemlerinde genelde çözücü kullanılmaması ve daha düşük enerji tüketimi dolayısıyla doğa ile uyumlu bir süreç olduğu bilinmektedir. Enzimlerin immobilizasyonu gibi düşük sıcaklık gerektiren biyokimyasal uygulamalar fotopolimerizasyon aracılığıyla yapılabilir. Yüzeylerin veya kaplamaların sertleştirilmesinde termal başlatma genellikle uygulanabilir değildir. Eğer geniş veya düzgün yapıların yüzeyleri sertleştirilecekse diş dolgularının sertleştirilmesi gibi bir işlem yapılacaksa yüksek sıcaklıklara çıkmak uygulanabilir değildir [2].

Fotopolimerizasyon, polimerleşebilen bir sistemin UV veya görünür bölgedeki ışığın absorpsiyonu ile aktif bir merkez oluşturarak zincirleme reaksiyonlarla sentezi anlamına gelir. Aktif bir merkezin oluşabilmesi için üretilecek radikal genellikle sisteme eklenen fotobaşlatıcı ile sağlanır. Işık ise başlatıcı bir araç olarak süreçte yer alır. Radikalin oluşması, fotobaşlatıcının fotonu absorplaması ile gerçekleşmektedir. Fotobaşlatıcının foton absorplayabilme kapasitesi molar absorptivite katsayısı (ϵ), absorplanan fotonun bir reaksiyona yol açması ise kuvantum verimi (Φ) ile ilişkilidir [3].

Fotobaşlatıcı sistemleri fotobaşlatıcı molekülü ya da değişik türde moleküllerin birleşiminden oluşur, ışığın absorpsiyonu ile birlikte polimerizasyonu başlatırlar.

Fotobaşlatıcı formülasyonda çok küçük oranlarda bulunmasına rağmen önemi çok büyüktür [4].

Fotobaşlatıcının türü; polimerleşme hızını, sararmayı ve maliyeti etkiler [5]. Fotobaşlatıcının türü seçilirken, monomerlerde çözünme, depolanabilme özelliği, düşük göç, az koku, düşük sararma gibi özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır. Ayrıca seçilen fotobaşlatıcının özellikleri ışık kaynağının yayınım dalgaboyu ile eşleşmesinde önemli bir parametredir.

Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu için iki tip başlatıcı sisteminden bahsedilebilir. İlk grubu **I. tip fotobaşlatıcılar** olarak ifade edilen ve ışık absorpsiyonu ile alfa bölünmesine uğrayarak serbest radikaller üreten moleküller oluşturur. İkinci grup ise **II. tip fotobaşlatıcılar** olarak ifade edilir ve yardımcı başlatıcı varlığında hidrojen abstraksiyonu yaparak aktif türler oluşturur.

I. tipler düşük triplet ömürleri ve ışıktan aldıkları enerji ile kendi kendilerine alfa veya beta bölünmesine uğrayarak radikal merkezler üretirler. Bu parçacıklardan en az bir tanesi aktiftir ve monomerle reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatır. I. tip fotobaşlatıcıların çoğu aromatik karbonil bileşikleridir. UV ışığın absorpsiyonu ile benzoin ve türevleri, benzil ketaller, asetofenonlar, O-açıl- α -okzimino ketonlar, α -hidroksialkil ketonlar ve açıl fosfin oksitlerin hepsi kendiliğinden alfa bölünmesi sonucu serbest radikaller üretirler [6,7].

II. tip başlatıcılar görünür bölgeye yakın absorpsiyon karakterleri ve kolay sentezlenebilirliklerinden dolayı fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda yoğun olarak kullanılmaktadır. II. tip fotobaşlatıcılar arasında benzofenon türevleri az sarılaşmaya neden olmaları ve ucuz olmaları nedeniyle tercih edilirler. Ancak bu başlatıcılar bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duyarlar ve bu yardımcı molekül olmaksızın polimerizasyon gerçekleşmemektedir. Benzofenon, tiyokzantonlar, benzil ve kinonlar gibi aromatik ketonlar bu grupta yer almaktadır [8, 9, 10].

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

Bu bileşiklerin fotobaşlatma etkinliği üçüncül aminler varlığında incelenir. Ancak üçüncül aminlerin kötü kokulu, zehirli, kolay uçucu olması, gibi olumsuzlukları reaksiyonlarda büyük dezavantaj oluşturmaktadır. Kaplamalarda, bu olumsuz etkiyi gidermenin en etkin yollarından biri tersiyer aminlere ihtiyaç duymayan ve kendi üzerinde hidrojen verici bir grup bulunduran II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılarla çalışmaktır. Bu yeni II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılar son yıllarda *Arsu ve grubu* tarafından sentezlenmektedir [11].

İnsan vücudu davranışına sahip yapay malzeme ihtiyacı, kendi kendini onaran malzeme kavramının gelişiminin temeli olmuştur. Burada hatayı farketme, kötüleşmeden durdurma ve olabildiğince çabuk onarma temeldir. Kendi kendini onarma çeşitleri; ilk kendi kendini onaran malzeme, 2001 yılında S. White tarafından rapor edilmiştir [12]. Plastik/polimerler, boya/kaplamalar, metaller/alaşımlar ve seramik / beton hepsi kendine özel onarma mekanizmalarına sahiptir. Üzerine en çok çalışılan üç çeşit kendi kendini onaran sistem vardır. Mikroenkapsülasyon sistemlerde, mikrokapsüller üretim esnasında polimerik sistemlere gömülür ve kapsüller sıvı aktif ajanlarını yani monomer, yapıştırıcı, boyarmadde ve sertleştiricileri içerirler. Herhangi bir çatlak oluşumunda bu kapsüller kırılarak, reaktif ajanlar kapiler kuvvetler aracılığıyla sertleşerek, çatlağı onarırlar. Biraz daha farklı olarak, malzemenin büyük bir kısmının katı polimer olduğu durumlarda, monomer içeren kapsüller, malzemede hasar oluştuğunda kırılır ve monomer polimerle karışarak polimerizasyon gerçekleşir ve etkin bir şekilde hasar onarılır. Bu yöntemin sakıncası, kapsüllerin çok küçük oluşu ayrıca gömüldüğü yerlerde malzemeyi zayıflatmaktadır. Kapsüller onarımı bir kez gerçekleştirdiğinden bu da önemli bir sakıncadır.

Fakat redoks-tersinir hidrojeller disülfid ve tiyol grupları arasındaki dönüşümle hazırlanmış ve disülfid köprüleri içeren polistiren blokları sentezlemişlerdir [13]. İndirgenme reaksiyonları sonucunda tiyol sonlu polistiren elde edilirken, oksidasyon sonucunda tekrar disülfide geri döndüğü saptanmıştır [14, 15]. *Canadell ve arkadaşları*, farklı oranda disülfid gruplarına sahip epoksi reçinelerin, iyileştirme proseslerinin mekanik özelliklerine etkisini incelemiştir [16].

1.2 Tezin Amacı

Disülfid bağlarına sahip, tersinir özellik gösteren ve tiyokzanton grupları içeren fotobaşlatıcı sentezinin gerçekleştirilmesi aynı zamanda elde edilecek olan fotobaşlatıcıların fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesidir. Ayrıca çalışmanın bir sonraki aşaması dalga boyuna bağlı olarak disülfid gruplarının dimerizasyonunun sonucunda kendi kendini iyileştirme mekanizmalarının incelenmesidir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada fotoaktif grup olarak tiyokzanton-disülfid fotobaşlatıcı sisteminin sentezi, karakterizasyonu ve polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu sonrasında fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Tiyokzanton-disülfid içeren polimerlerin kendi kendini onarım mekanizması, uygun dalga boylarında gerçekleşen fotodimerleşmeleri ayrıntılı olarak UV-Vis, floresans ve fosforesans spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Tiyokzanton-disülfid içeren polimerler film halinde kaplandıktan sonra üzerlerinde oluşturulacak olan çiziklerin S-S bağlarının uygun dalga boyunda ışığa maruz kalması sonucunda kendi kendini onaracağı varsayılmıştır. Bu çalışma sonrasında içinde bulunduğu yapıya kendi kendini onarma özelliği kazandıran bir fotobaşlatıcı sentezi gerçekleştirileceği düşünülmektedir.

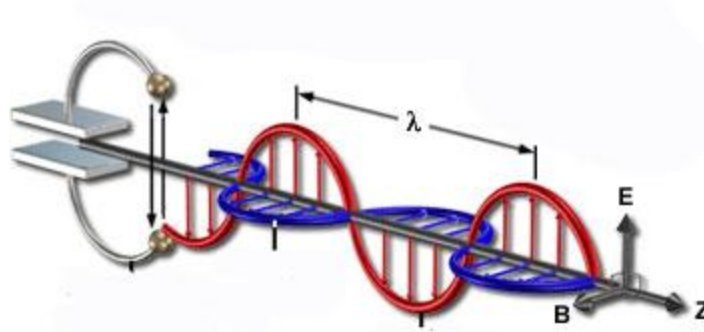
2.1 Işık

Radyan enerji insanoğlunun ulaşabileceği en bol enerji formlarından biridir. Doğanın bizlere sunmuş olduğu güneş ışığı, yaşama ve büyümenin birçok formu için gerekli olan bir radyan enerji çeşididir [17]. Bilim insanlarının yüzyıllardır ışık üzerine yaptığı araştırmalar ve elde ettiği sonuçlara karşın, ışık hala gizemini korumaktadır.

Işık bilimsel manada ilk olarak Isaac Newton (1643-1727) tarafından ortaya çıkarılan optik bilim dalı adı altında incelenmeye başlanmıştır. Newton, ışığın bir ışık kaynağından parçacıklar halinde yayıldığını ve bunların gözde meydana getirdiği uyarımlar sonucunda görme olayının gerçekleştiği görüşünü başarılı bir şekilde açıklamıştır [18]. 19. yüzyılın başlarına kadar Newton'un bu teorisi zamanının bilim adamları tarafından büyük kabul görmüştür. Fakat 19. yüzyılın sonlarına doğru Maxwell ışığın bir çeşit elektromanyetik dalga olduğunu öne sürmüş ve daha sonraki yıllarda Hertz tarafından Maxwell' in teorisi ispatlanınca, bilim dünyasında ikinci bir model yerini almıştır. 19. yüzyılın sonlarında Planck ve Einstein'ın yaptıkları çalışmalar sonucunda ışığın tanecikli yapılardan oluştuğunu gördüler. Işık enerjisini taşıyan bu tanecikler daha sonra Einstein tarafından foton olarak adlandırıldı.

20. yüzyıla kadar iki farklı modelle açıklanmaya çalışılan ışık hakkındaki tartışmalara 1920'li yıllarda De Broglie ve Schrödinger tarafından farklı bir bakış açısı getirilmiştir. Bu bilimadamları tarafından ışığın tek bir modelle açıklanamayacağı hem dalga hem de parçacık özelliği gösteren bir yapıya sahip olduğu fikri ortaya atılmıştır. Işık hakkındaki bugün kabul edilen görüş bu teoriye dayanmaktadır. Kısaca ışık, bazen dalga bazen de parçacık davranışı gösteren bir tür enerjidir. Genel bir ifade ile ışık, elektromanyetik bir dalgadır. Elektromanyetik dalga ise uzayda ya da maddesel bir ortamda yayılan elektrik alan ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır.

Elektromanyetik dalganın, dalganın hareket yönüne ve birbirlerine dik bir elektrik bir de manyetik alanı vardır. Bu iki alan sinüsoidaldir. Bir ışının madde ile ilişkisi bu iki alan vasıtasıyla olur.



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga

Bir ışının dalga hareketinin art arda gelen iki maksimumu arasındaki uzaklığa, o ışının dalga boyu denir ve “ λ ” ile gösterilir. Frekans ise ışının saniyedeki periyot sayısına ışının frekansı denir ve “ ν ” ile gösterilir. Birimi hertzdır (Hz).

$$c = \lambda \nu \quad (2.1)$$

c = Işımanın yayılma hızı

λ = Dalgaboyu

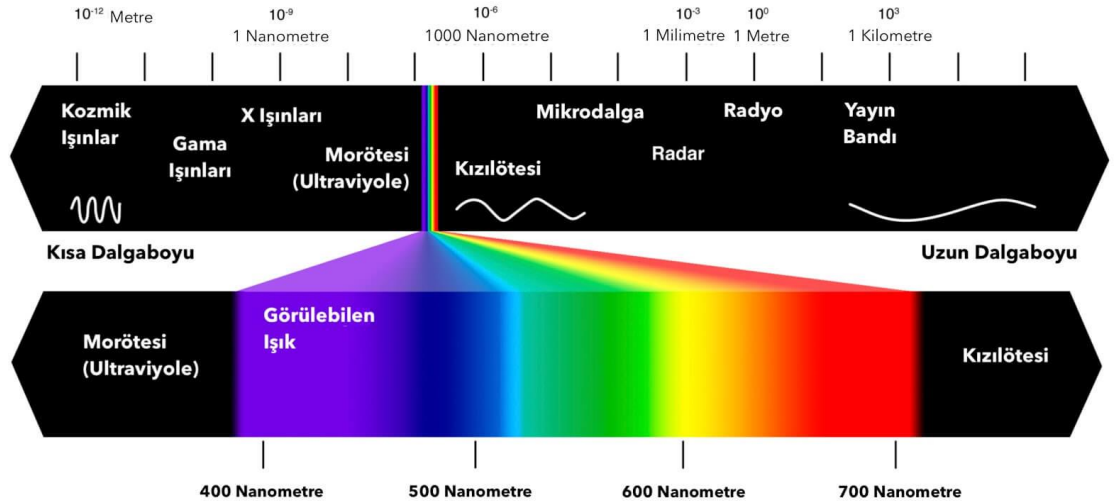
ν = Frekans

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

ν = Dalga sayısı (m^{-1})

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik tayf (spektrum) hangi dalga boyu için hangi frekans ve hangi enerjinin denk geleceğinin tahmin edildiği bir çizelgedir. Elektromanyetik dalgalar enerjilerine farklı veya dalga boylarına göre oldukça geniş bir alana yayılırlar ve sayısız denecek kadar çok ışın ihtiva ederler [19, 20]. Gözle görülebilir olması nedeniyle ilk olarak fark edilen ve özellikleri hakkında bilgi sahibi olunan bölge 400-700 nm dalga boyuna sahip bölgedir. Görünür bölge elektromanyetik spektrumun dalga boyu aralığının yalnızca çok küçük bir parçasıdır. Spektrumu gözlemleyen ilk kişi Issac Newton’dur [21].



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum

Fotokimya da absorpsiyon ve ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun 200-700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir. Elektromanyetik spektrum bölgeleri Şekil 2.2’de gösterilmiş olup, UV spektrumu bölgeleri aşağıdaki gibi sınıflandırılır;

- Görünür 400-800 nm
- UV-A 380-315 nm
- UV-B 315-280 nm
- UV-C 280-100 nm

Elektromanyetik dalganın dalga boyu küçüldükçe enerjisi artar. Enerjisi büyük olan elektromanyetik dalgalar (γ -ışını ve x-ışını gibi) etkileşim içinde bulundukları maddelerde yüksek tahribat meydana getirirler. Elektromanyetik ışının farklı tiplerinin yalnızca dalga boyu ve frekansında farklılık vardır, diğer yönlerdeki tüm özellikleri birbirine benzerdir. Frekansları farklı olduğu için enerjileri de farklılık göstermektedir. Enerjinin frekansa bağlılığı;

$$E = h\nu \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada E enerjiyi, h (6,62x10⁻³⁴ J.s.foton⁻¹) Planck sabiti ve ν frekansı ifade etmektedir.

Belli bir dalga boyunda bir fotonun enerjisi ise aşağıdaki eşitlikteki gibi tanımlanmıştır. Burada c ; Işık hızı ($3 \times 10^{17} \text{ nm.s}^{-1}$), λ ; dalga boyunu (nm) simgelemektedir.

$$E = h.c/\lambda \quad (2.3)$$

2.3 Absorpsiyon Spektrumları

Bir molekülün elektronik absorpsiyon ve yayınım spektrumu, uyarılmış hallerin yapısı, enerjileri ve dinamikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$ ve $S_0 + h\nu \rightarrow T_1$ absorpsiyon süreçleri ile $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ve $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ yayınım süreçleri bilgilerinden hal enerji diagramları çizilir. S_1 ve T_1 'in ömürlerinin ölçülmesinden ve yayınım verimlerinden S_1 ve T_1 için mümkün fotokimyasal ve fotofiziksel dinamiklerden sonuçlar çıkarılabilir. Radyasyon enerjisi, artan frekans ile arttığı için, kısa dalgalar büyük miktarda enerji içerir. Bu enerji, ışığa duyarlı sistemlerde bazı kimyasal reaksiyonlara yol açarlar ve absorbe edilen enerji daha sonra polimerizasyon veya çapraz bağlama reaksiyonları başlatabilen türler oluşturur. Tüm moleküller gelen fotonları absorplayamazlar, absorplama işlemi gerçekleşse bile serbest radikalik grupların oluşumları gerçekleşmeyebilir. Işığın absorplanıp radikalik grupların oluşabilmesi için molekülde kromoforik grupların bulunması gerekir. “Kromofor”, ışığın absorpsiyonundan sorumlu bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanır. Işığın yayınımından sorumlu bir atom veya atomlar grubuna ise “lumofor” denir [22]. Kromoforik grup içeren moleküllerin (fotobaşlatıcı) absorpsiyon bandı ile ışık kaynağının emisyon bandının çakışması gerekir. Tipik organik kromoforlar; $C=C$, $C=O$, $N=N$, gibi fonksiyonel gruplar içerirler [23].

Tablo 2.1 Organik kromoforların absorpsiyon bantları

Kromofor	$\lambda_{\text{maks.}}(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{maks.}}$	Geçiş tipi
C-C	< 180	1000	σ, σ^*
C-H	< 180	1000	σ, σ^*
C=C	180	10000	π, π^*
C=C-C=C	220	20000	π, π^*
Benzen	260	200	π, π^*
Naftalen	310	200	π, π^*
Antrasen	380	10000	π, π^*
C=O	280	20	n, π^*
N=N	350	100	n, π^*
N=O	660	200	n, π^*
C=C-C=O	350	30	n, π^*
C=C-C=O	220	20000	π, π^*

Bir molekül tarafından $h\nu$ foton enerjisinin absorplanabilmesi iki koşula bağlıdır:

(1) Molekül kromoforik gruplara sahip olmalı ve bu grupların uyarılmış enerji seviyeleri ile moleküle yollanan foton enerjisi aşağıdaki eşitliğe uymalıdır

$$h\nu = E_n - E_0 \quad (2.4)$$

E_n ; uyarılmış hal enerjisi

E_0 ; temel hal enerjisi

h ; planck sabiti

ν ; ışık dalgası salınımının frekansıdır

(2) İki enerji seviyesi arasında gerçekleşen geçiş, molekülün yük dağılımında yani dipol momentte bir değişikliğe neden olmalıdır [24].

Bir molekül tarafından ışığın emilimi, bir kuantum prosesidir. Bir fotokimyasal reaksiyonda oluşan molekül sayısı ile birim zamanda birim hacim tarafından

absorplanan foton sayısı arasındaki kantitatif ilişki ‘‘*kuantum verimi*’’ olarak ifade edilir ve Φ ile gösterilir.

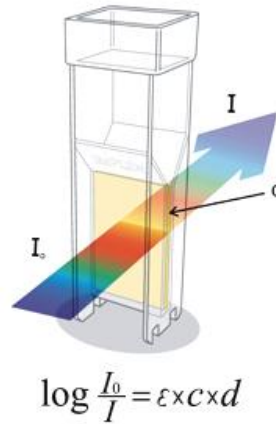
2.3.1 Lambert-Beer Yasası

Lambert-Beer kanunu: Bir çözeltiden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde katettiği yol (d) ve çözelti konsantrasyonu (c) ile logaritmik olarak ters orantılı, absorplanan ışık miktarı ise doğru orantılıdır. Lambert-Beer kanunu seyreltik çözeltiler için geçerlidir. 0,01 M dan daha seyreltik çözeltiler için uygundur. Yüksek derişimlerde sapmalar gözlenir [25].

$$\text{Absorbans (A)} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.5)$$

$$\text{Transmittans (T)} = I/I_0 \quad (2.6)$$

$$\%T = I/I_0 \times 100 \quad \text{Absorbans} = -\log T \quad (2.7)$$



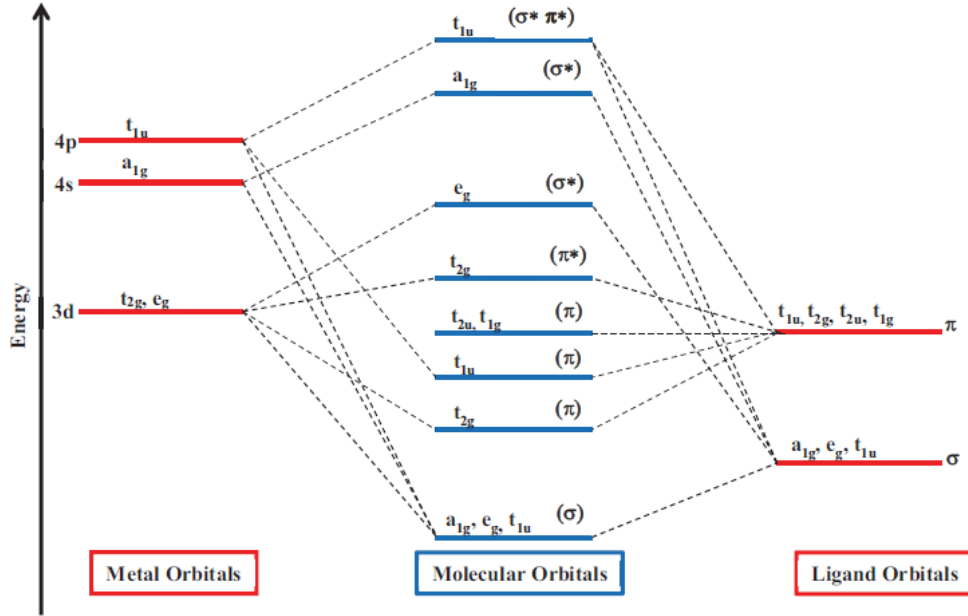
Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

2.4 Molekül Orbital Modeli

Molekül orbital teorisi (MO), kimyasal olayların tüm yönlerini anlama noktasında merkezi bir rol oynar. Valens bağ teorisinin kullanıldığı elektron çiftlerinin atomların arasında lokalize olduğu fikrinin tam tersini savunur. Elektronların bir dizi moleküler orbital kümesi ile molekülün her yanına dağılmış olduğunu kabul eder ve bu teori Schrödinger denkleminde dayanır ve bir molekülün elektronik yapısında meydana gelen değişimler molekül orbital teorisi yardımı ile açıklanabilir.

Molekül orbitalleri (MO) Pauli prensibine göre doldurulur. Elektronik yapı en düşük enerjili kısımlardan başlayarak orbitallere elektronların yerleştirilmesi ile oluşur.

Birbirinden farklı molekül orbital tipleri vardır ve bunlar; bağ yapan σ ve π , bağ yapmayan n orbitalleri ve bağ karşıtı orbitaller olan σ^* ve π^* dir.



Şekil 2.4 Molekül orbital enerji seviye diyagramı

Sigma(σ) bağı: İki orbitalin bağ eksenleri doğrultusunda uç uca örtüşmesiyle sigma bağları oluşur. Sigma orbitalinin yük yoğunluğu bağ ekseninde simetrik. Atomlar arasındaki tekli bağların tümü ya da atomlar arasında oluşan ilk kovalent bağların tümü sigma bağıdır. Bir σ -bağındaki yük dağılımı, iki bağlanmış atom arasında kuvvetle lokalize edilir. Sigma bağı elektronları moleküle sıkı bir şekilde bağlı olduğundan bu elektronları boş moleküler orbitallere (MO) yükseltmek için çok miktarda enerji gereklidir. Dolayısı ile sigma elektron geçişlerini içeren moleküler elektronik spektrum vakum UV içerisinde daha iyi gözlemlenir [26].

Pi (π) bağı: Bağ atomlarının çekirdeklerini dik açı yaparak birleştiren iki atomik orbitalin örtüşmesinin sonucu bir π bağı ile oluşur. π bağı, σ bağından daha zayıf bir etkileşmedir ve sonuç olarak, genellikle σ bağlanmaya ikincil olarak oluşur. π bağlarının oluşumu her zaman atomik p veya d orbitallerini içerir, fakat asla s orbitallerini içermez. Bir π bağında, elektronik yük dağılımı σ bağ eksenini içeren düzlemin üstünde ve altında yoğunlaşmaktadır.

Σ bağı elektronları atomlar arasında kuvvetli bir şekilde lokalize olurken, π bağı elektronları, atomlar arasında hemen yoğunlaşıp lokalize olamazlar, molekül içinde hareket etmekte özgürdürler. π bağı elektronları atomlar arasında konsantre olmadığından, sigma elektronları kadar sıkı bağlanamazlar. Bu sebeple π elektron spektrumları, sigma elektron spektrumlarından daha düşük frekansda meydana gelir.

İzole π bağları içeren moleküllerde, π -elektron geçişleri vakum ultraviyole veya yakın ultraviyole sınırındadır.

2.5 Elektronik Geçişler

Temel haldeki bir molekülün ışığa maruz bırakılması ile birlikte moleküldeki σ , n ve π orbitallerinde bulunan elektronlar daha yüksek enerji seviyesine yani σ^* ve π^* orbitallerine çıkarlar. Elektronların bir üst enerji seviyelerine çıkmalarına istinaden $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \sigma^*$ olmak üzere 4 farklı geçiş gözlemlenir. Fotokimyasal reaksiyonlarda $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri en önemli olanlarıdır [27].

2.5.1 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ elektronik geçişleri

Bir molekülde σ -bağ orbitalinde bulunan bir elektron vakum UV bölgesindeki ışını absorplayarak antibağ σ^* orbitaline uyarılır. Bu elektronik geçiş $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi olarak adlandırılır. Diğer geçişlere oranla bu geçişler için daha büyük enerji gereklidir. Örneğin, Metan (CH_4) sadece C-H bağları içerdiğinden dolayı sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilir. Bu sebep ile metan 124 nm'de bir absorpsiyon maksimumu gösterir. C-C bağının enerjisi C-H bağınınkinden daha düşük olması sebebi ile Etan (C_2H_6)'ın absorpsiyon piki ise 135 nm'de görülür. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır.

2.5.2 $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri

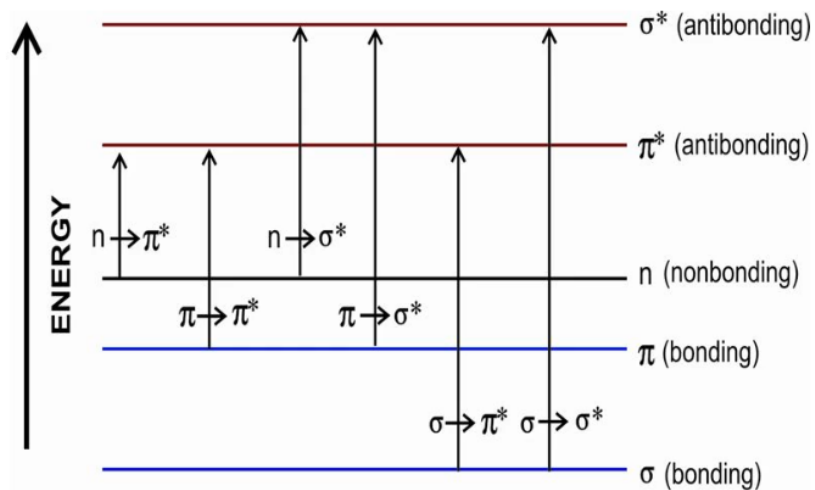
Bu elektronik geçişler, ortaklaşmamış elektron çiftleri içeren atomlardan oluşan doygun bileşiklerde gözlenir. $n \rightarrow \sigma^*$ pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır. Bu geçiş 150-250 nm arasındaki bölgede gerçekleşmektedir. Bu geçişe ait absorpsiyon maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimi gösterir.

2.5.3 $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri

200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yapımları sebebi ile UV ve görünür bölge spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu elektronik geçiş π orbitalleri arasında gerçekleştiğinden dolayı daha çok doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlemlenir. Her zaman olmasa bile çoğu kez; çözücü polarlığı arttığında, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karışık eğilim (batokromik veya kırmızıya kayma) geçerlidir.

2.5.4 $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri

Bu geçişin molar absorptiviteyi çoğu kez düşük olup, genellikle $10-100 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ aralığında yer alırlar. Çözücü polaritesi arttıkça $n \rightarrow \pi^*$ geçişiyle gerçekleşen pikler çoğunlukla kısa dalga boylarına kayar; buna "hipsokromik" veya "maviye kayma" denir. Bu durumda n orbitallerinin enerjisi yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisi kadar düşer.



Şekil 2.5 Elektronik geçişlere ait şematik gösterim

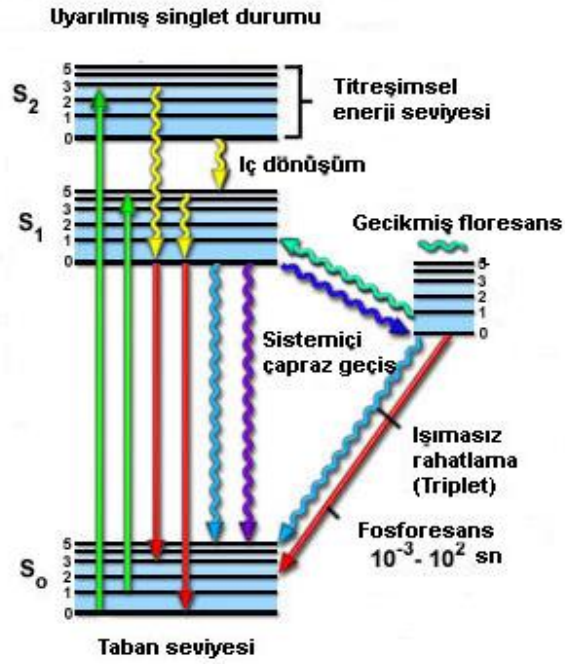
2.5.5 Elektronik uyarılma

Genellikle molekülün temel hali ile ilgili olan dalga fonksiyonu ile ilgilenilir çünkü birçok molekül bu halde bulunur ve bu temel hal, molekülün yapısını ve aralarındaki etkileşimi ve çoğu kimyasal reaksiyonu anlamak için yeterlidir. Fakat bunlar ile birlikte, fotokimyayı ve moleküllerin homolitik parçalanmasını anlamak için daha yüksek elektronik durumlara değinilmelidir. En düşük enerji ve onunla ilişkili olan dalga boyu molekülün temel hal durumuna karşılık gelirken yüksek enerjili ise uyarılmış hal durumuna karşılık gelir. Uyarılmış halde bulunan bir molekül bir an önce emisyon ile enerji aktarımı yaparak temel hal'e geri döner. Çekirdek ve elektronların potansiyel enerjisi coloumb yasasının uygulanması ile elde edilir ve kinetik enerji momento cinsinden ifade edilir [28].

2.5.6 Jablonski Diyagramı

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron konfigürasyonu, elektronların en düşük enerjili orbitallere Hund Kuralı'na göre yerleşmesi ile ortaya çıkar. Bu durum atomun temel halini (S_0) oluşturur. Molekül tarafından fotonların soğrulması olarak tanımlanan ışık absorpsiyonu sonucunda molekül temel hal durumundan uyarılmış hale geçer. Fakat uyarılmış atom/molekül kararsızdır. Bu sebeple fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Uyarılmış halde yaklaşık 10^{-9} s kalan molekül enerjisini radyasyon (ışık) ya da radyasyonsuz olarak ortama aktararak temel hale döner. Radyasyon yayarak temel hale dönme olayı genel olarak **lümİnesans** olarak adlandırılır. Lüminesans uyarılma yoluna göre; fotolüminesans (optik radyasyona bağlı), elektrolüminesans (elektrik alanlara bağlı), termolüminesans (ısıya bağlı), tribolüminesans (elektrostatik kuvvetlere bağlı), sonolüminesans (ultrasonik radyasyona bağlı), kemilüminesans (kimyasal işlemlere bağlı), elektrokemilüminesans (elektrik alan ile başlatılan kimyasal işlemlere bağlı), biyolüminesans (biyolojik işlemlere bağlı) olarak sınıflandırılır. Işımalı lüminesans uyarılmış enerjinin durumuna bağlı olarak iki farklı şekilde olabilir; floresans veya fosforesans. Floresans ve fosforesans mekanizması ilk kez Polonyalı fizikçi Alexander Jablonski tarafından önerilen enerji seviyeleri diyagramı ile açıklanmaya çalışılmıştır.

Şekil 2.6’da gösterilen enerji hal diyagramı ise bize bu hallerin enerji düzeyleri ve bir halden diğer bir hale geçişleri hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 2.6 Jablonski diyagramının şematik gösterimi

2.6 Absorpsiyon ve Emisyon Spektroskopisi

Gaz içerisinde geçirilen beyaz ışığın kendine ait emisyon spektrumunda bulunan dalga boylarındaki ışığı soğurduğu görülür. Bu şekilde elde edilen spektrumlara “absorpsiyon spektrumu” denir. Absorpsiyon spektroskopisi Lambert-Beer Yasasına dayanır. Absorpsiyon spektrumunu temel hal (S_0) den uyarılmış hallere yapılan geçişler hakkında bilgi verir. Fotonların absorplanma işlemi yaklaşık 10-15 s kadardır. Bir molekül yoğun lazer ışınına maruz bırakılmak suretiyle uyarılmış hale getirilebilir (S_1 veya T_1). Bu uyarılmış halin absorpsiyon spektrumunu ölçmek mümkündür.

Bir formülasyon içerisinde bulunan fotobaşlatıcılar ışığı absorplayıp ve absorpladıkları enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikallerin oluşumunu sağlarlar. Eğer formülasyon içerisindeki diğer bileşenler fotobaşlatıcı ile aynı dalga boyunda ışığı absorplıyorlarsa başlatıcı ile bileşenler arasında bir yarışma olur ve başlatıcının etkinliği azalır. Bunun yanında ışığa maruz kalma süresinin artması ile fotobaşlatıcı miktarına bağlı olarak absorpsiyonda azalma görülür [29].

Fotokimyasal bir reaksiyonun etkin bir şekilde tamamlanabilmesi için aşağıdaki hususlara dikkat etmek gerekir;

- 1- İstenilen dalgaboyu aralığında absorpsiyon yapabilecek bir kromoforik gruba sahip olmak gerekir.
- 2- Absorpsiyon sonrasında molekül uyarılmış hale geçmelidir.
- 3- Absorpsiyon işlemi sadece istenilen dalga boyu aralığında gerçekleşmelidir.
- 4- Fotobaşlatıcı ile herhangi bir molekül yarış halinde olmamalıdır.

Yoğun olmayan bir gazın elektrik akımına maruz bırakılması ile gerçekleştirilen uyarılma işlemi sonucunda meydana gelen ışımaya belirli dalga boyları içeren bir spektrum verir. Bunlara “emiyon spektrumları” denir. Her elementin kendine ait bir emiyon spektrumu bulunur. Fosforesans kuantum verimlerinin düşük olması ve bu geçişlerin küçük radyasyon sabitlerine sahip olmasından dolayı çoğu zaman rakip ışımaz işlemler fosforesansdan daha baskın olabilirler. Fakat fosforesans ışımaları çok daha uzun ışımaya sürelerine sahip olmaları ile diğer geçişlerden ayrılırlar.

2.7 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu

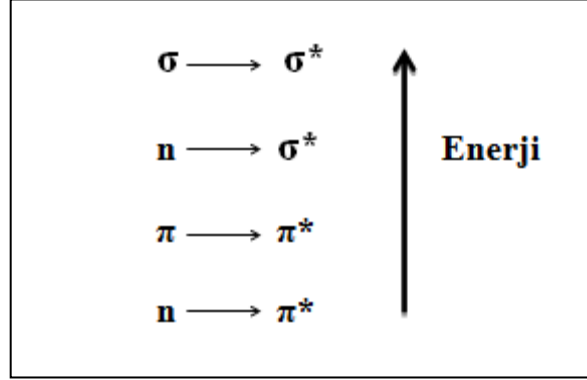
Fotokimya sadece aydınlatılmış bir sistemde uyarılmış durumlar ile değil aynı zamanda prosesin işleyişine de açıklık getirir. Bir elektronik geçiş için absorpsiyon yoğunluğu, belirli iki enerji hali arasındaki absorpsiyonun olasılığıdır ki, bu hesaplanabilir. Bir elektronun radyasyon absorplaması sonucu daha yüksek enerji seviyesine yükseldiğinde uyarılmış halde ne kadar süre kalacağı sorusu doğal olarak ortaya çıkar. Bu yaşam süresi aşağıdaki denklem ile tanımlanır [30].

$$I = I_0 e^{-kt} \quad (2.8)$$

Jablonski floresans ve fosforesans terimlerini açıklamak için üç basamaklı basit bir elektronik öneri sunmuştur. Daha sonra Lewis ve Kasha bu üç durumdan biri olan triplet hali açıklamışlardır. Lewis ve Kasha’nın çalışmalarından önce singlet ve triplet haller ile ilgili çok az şey biliniyordu ve bunların hiçbir sistematik araştırması yapılmamıştı. Çok sayıda bağ içeren aromatik bileşikler bir floresan bandı olması düşüncesine rağmen iki emiyon bandına sahiptir.

İkinci band her zaman daha büyük dalga boyunda bulunur ve 10^{-6} , 10^{-8} s olan floresan ömürlerin aksine birkaç sn lik daha uzun ömre sahiptir. Lewis ve Kasha bu düşük ve uzun halleri triplet hal olarak yorumladılar [31]. Yaşam süresi radyasyon ömrüne eşit ya da daha azdır. Singlet hal yaşam süresi : 10^{-6} , Triplet hal yaşam süresi : 10^{-4}

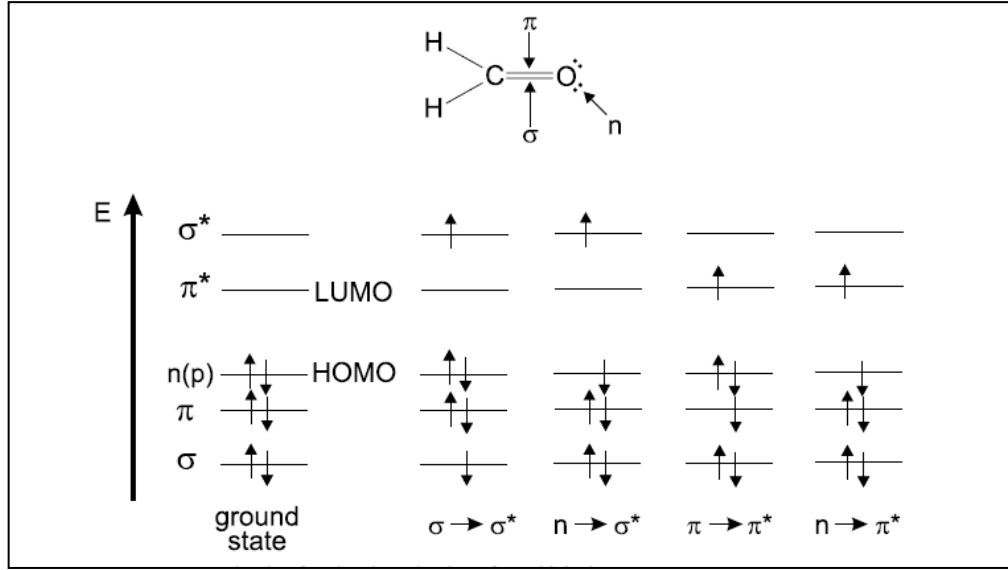
Elektronik geçişler sahip oldukları enerji potansiyeline göre sıralanırsa;



Şekil 2.7 Elektronik geçiş enerji diyagramı

Triplet enerji seviyesi her zaman için singlet hal enerjisinden düşüktür. Bu düşük enerji seviyesine uyarılmış çoğu organik molekül için geçerlidir. Aynı zamanda Hund Kuralı'nın bir sonucudur. Absorpsiyon ve floresans spektroskopisinde iki önemli orbital türü vardır; HOMO-LUMO. Bunların her ikisinde molekülün temel halini işaret eder [32].

Örneğin; formaldehitin HOMO orbitali n ve LUMO orbitali π^* şeklindeki gibidir. Aşağıdaki şemada singlet-singlet ve triplet-triplet geçişi görülmektedir.



Şekil 2.8 Formaldehitin singlet-singlet ve triplet-triplet geçişi

2.7.1 Floresans ve fosforesans

Floresans terimi 19. yüzyılın ortasında, Cambridge Üniversitesinde matematik profesörü ve aynı zamanda bir fizikçi olan Sir George Gabriel Stokes tarafından tanıtılmıştır. İlk yazısında Stokes gözlemlenen olguyu *dispersiv yansıma* olarak tanımlamıştır. İkinci yazısında Stokes floresans kelimesinin kullanımını çözmüştür. Daha ileri çalışmalar, floresans, gecikmiş floresans ve fosforesans arasındaki farkı açıklığa kavuşturmuştur. $S_1 \rightarrow S_0$ geçişiyle meydana gelen foton emisyonu “floresans” olarak adlandırılır [33]. Diğer bir ifadeyle floresans ve fosforesans, moleküller tarafından ışığın absorbe edilmesi ile başlayan ardından bir dizi fiziksel fenomenin bir sonucu olarak moleküllerde meydana olaydır. Kuantum teorisi ile birlikte floresan emisyon kaynağı ve emisyonun karakteristik özelliklerinin açıklandığı 1920’li yıllarda ölçüm teknikleride dahil olmak üzere birçok alanda kayda değer gelişmeler yaşanmıştır. 1950’lere gelindiğinde ise floresans yoğunluğunun ölçümleri ve foton sayım tekniklerinin uygulanması ile o günlerde karmaşık olan prosedür daha basit ve güvenilir hale getirilmiştir [34].

Fosforesans terimi ise Yunanca da “ışık taşıyan” anlamına gelen fosfor kelimesinden gelir. Fosfor terimi orta çağlardan beri, ışığa maruz kaldıktan sonra karanlıkta parıldayan maddelere verilmiştir.

Fosforesans ile floresans arasındaki ilk teorikayırım Francis Perin tarafından yapılmıştır; eğer moleküller, absorbsiyon ve emisyon arasında, kararlı veya kararsız ara durumdan geçiyorlarsa ve ortamdan bir miktar enerji almadan emisyon hallerine ulaşamıyorlarsa, fosforesans vardır demıştır. Fosforesans için kullanılan diğer bir tanımda ise $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ geçişi ile meydana gelen foton emisyonu fosforesans olarak adlandırılmaktadır.

2.7.2 Floresans kuantum verimi

Floresans işleminin etkisi kuantum verimi ile ölçülür. Önemli bir parametre olmak ile birlikte Φ ile sembolize edilir. Kuantum verimi, bir fotoreaksiyonun verimliliğinin bir ölçüsü olarak da tanımlanabilir. Diğer bir ifadeyle ışığın absorplanma sürecinin uyarılmış moleküllerin oluşumu üzerindeki etkisidir [35]. Kuantum verimi belirli koşullarda bir maddenin sadece fiziksel bir özelliğini değil aynı zamanda pek çok fotofiziksel davranışın (enerji transferi, lazer yeteneği, hız sabitlerinin belirlenmesi) hesaplanmasında da yer alır. Matematiksel olarak şöyle ifade edilir [36];

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

Kuvantum verimi değeri (Φ), bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak açısından önemlidir [37].

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

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

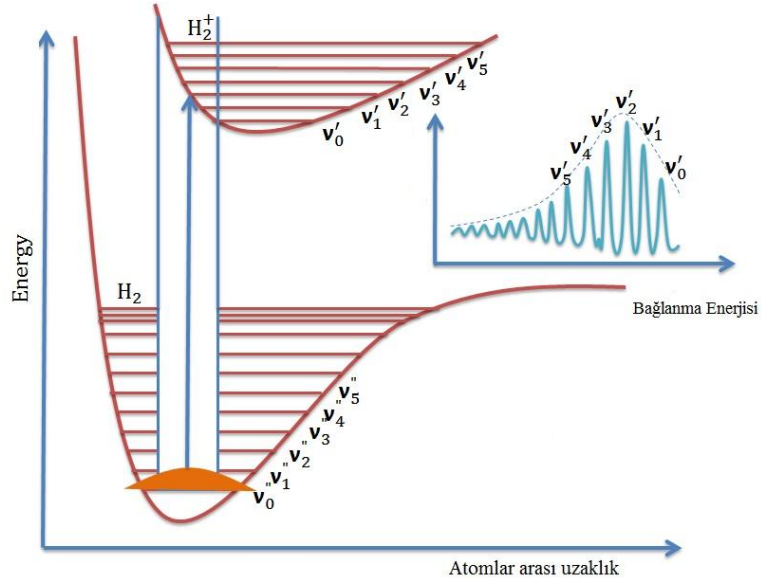
$\Phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir.

2.7.3 Franck-Condon prensibi

Franck-Condon prensibi titreşim geçişlerinin yoğunluğunu ya da bir fotonun emilimini/emisyonunu tanımlar. Franck-Condon prensibi, ışımsal deaktivasyon için bant şekillerini belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Elektronik geçişler çekirdek hareketleri ile kıyaslandığında çok hızlıdır. Öyle ki geçiş sırasında çekirdeklerin sabit kaldığını düşünebiliriz.

Elektronik geçiş sonrasında bir moleküldeki yük dağılımı çekirdek üzerindeki coulomb kuvvetlerinde ve molekülün titreşimsel durumunda değişikliklere neden olur. Elektronik

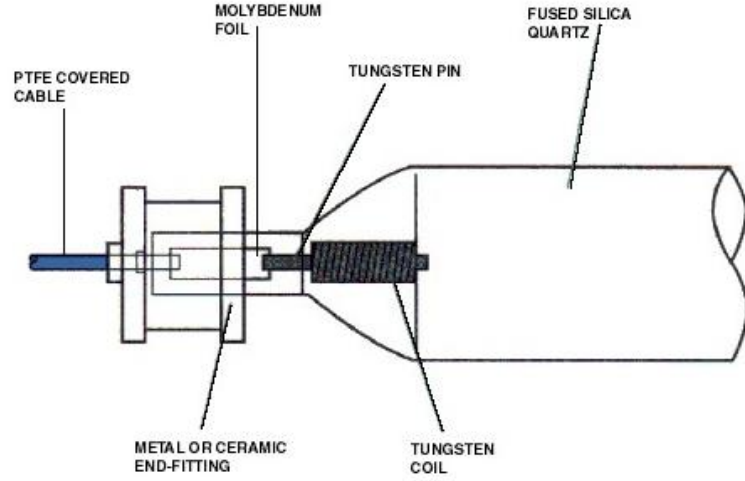
ve titreşim geçişlerinin eş zamanlı oluşumu vibronik geçişler olarak adlandırılır. Franck-Condon prensibi, bu titreşimli geçişleri analiz etmeye ve titreşim bantlarındaki yoğunluk dağılımını açıklamaya yardımcı olur [38]. Şekil 2.8'de Franck-Condon prensibi enerji diyagramını göstermektedir.



Şekil 2.9 Franck-Condon diyagramı

2.8 Fotokimyada Işık Kaynakları

Bir fotopolimerizasyon işleminde ışık kaynağı, dalga boyu, şiddeti, fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve örnek kalınlığı etkili parametrelerdendir. Fotopolimerizasyonda görünür ışık kaynakları xenon, civa ve diodlazer ya da halojen lambalar, floresan ampuller, led lambalar yahut güneş ışığı kullanılabilir. Endüstriyel sistemlerde kürleştirme süresi daha kısa, kürlenme hızı ise daha hızlıdır. Burada kullanılan ışığın dalga boyu 400 nm dolaylarındadır. Fotopolimerizasyon prosesinde ışık yoğunluğunun ne olduğunu bilmek polimerizasyonun kinetiği için önemlidir. Yapılan çalışmalarda görülmüştür ki ışık yoğunluğunun artışına bağlı olarak polimerizasyon oranı artmaktadır [39].



Şekil 2.10 Fotopolimerizasyon ışık kaynağı

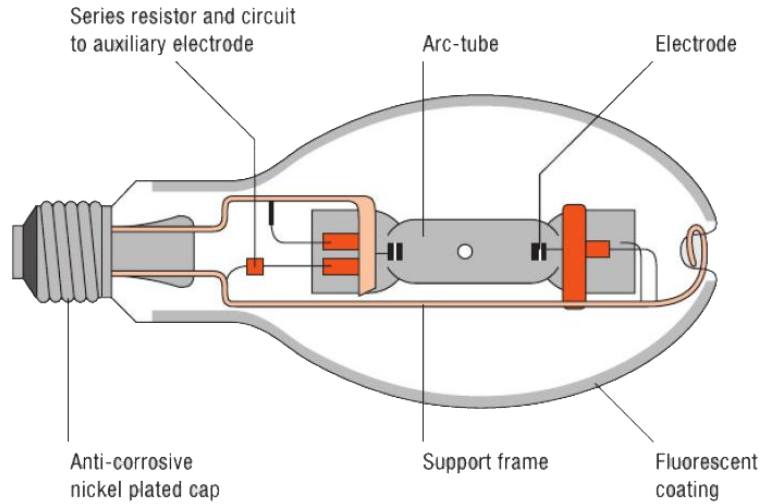
Bir seri ışık kaynağı, polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Bunlar;

- Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı)
- Quars tungsten halojen lambalar
- LED Lambalar
- Lazer (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)
- Plazma ark lambaları
- Güneş

Yukarıda yazılan ışık kaynakları belirli uygulamalarda yer bulsalar da, civa, eksimer ve ksenon lambalar endüstriyel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan lambalardır.

2.8.1 Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı)

Civa lambaları elektriği ışığa dönüştürmede oldukça verimlidirler ve bilimsel anlamda yaygın olarak kullanım alanı bulmuşlardır. Fakat civa lambalarında kullanılan civanın toksik oluşu önemli bir dezavantajdır [40]. Laboratuarlarda kullanılan civa lambaları yüzlerce miligram civa içerir. Bu sebep ile dikkatli bir şekilde taşınması, depolanması ve bertaraf edilmesi gerekir. Genellikle mikrodalga lambalar ile birlikte kullanılır. Civa lambaları ışık gücü $1-2 \text{ W/cm}^2$ 280-445 nm aralığındadır.



Şekil 2.11 Orta basınçlı civa lambası

2.8.2 Quars tungsten halojen lambalar (QTH)

Günümüzde kullanılan QTH lambalar polimerizasyonda kullanmak üzere geliştirilen ilk teknolojik ürünler olup ışık kaynaklarının kıyaslanmasında hala standart olarak kabul edilmektedir. Aslında halojen lambalar gelişmiş akkor ampullerdir [41]. QTH lambalar, iyot veya brom gazı içerisindeki tungsten telin elektrik akımıyla ısınması sonucu ışık oluşumunu gerçekleştirir. Fakat bu halojen lambaların aşırı ısınmaları en büyük dezavantajlarıdır. Halojen ışık kaynakları sahip oldukları enerjinin sadece %20 ışığa çevirebilmektedir. Yaklaşık %70 ısıya dönüşmektedir. Bu sebep ile verim düşüktür. Fakat gelişen teknoloji ile birlikte ışık gücü 800-1000 mW/cm² olan halojen lambaların geliştirildiği bilinmektedir. Böylece daha kalın polimerik filmlerin daha kısa sürede kürleşmesi gerçekleştirilmektedir [42].

2.8.3 LED lambalar

Işık yayan diyot olarak da bilinen LED ler halojen ve diğer ışık kaynaklarının bazı dezavantajları nedeni ile Mills tarafından 1995 yılında gündeme getirilmiştir. 2001 yılında kullanıma girmiş olan LED'ler kuantum mekaniği desteği ile mavi ışık üreten cihazlardır ve günümüzde birçok endüstride kullanılmaktadır [43]. Düşük enerji tüketimi, düşük bakım masrafları ve düşük ısı üretimi gibi avantajları sebebi ile tercih edilmektedir.

Filtreleme gereksinimi olmadan istenilen dalga boyunda ışık üretebilirler. Enerji kaybı az olması ve elde edilen enerjinin neredeyse tümünün polimerizasyonda kullanılabilir olması nedeni ile cihazların enerji tüketimleri azdır. Led cihazları 1-4 V arası düşük voltaj ve 10 - 40 mA arasındaki elektrik enerjisi ile ışık üretmektedirler. Kullanım ömürleri yaklaşık 10.000 saat olup ışık yoğunluğu ($1200-1500 \text{ mW/cm}^2$) dır [44].

2.8.4 Lazerler

Lazer, (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) ışığın uyarılmış radyasyon yolu ile güçlendirilmesidir. Argon lazer 1980'lerin başlarında kompozit reçine materyallerin polimerizasyonu amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Esası optik güçlendirici içerisindeki atomların enerji absorbe edip daha yüksek enerji seviyelerine çıkması özelliğine dayanır. Bu sistemde enerji dönüşümü zayıftır. Lazer sisteminde oluşan ışığın dalga boyu halojen kaynaklarıkinden daha dardır ve lazer kaynaklarından çıkan ışının dalga boyu 470 nm civarındadır. Yapılan çalışmalarda lazer ile yapılan polimerizasyonların süresinin daha kısa olduğu ve artık monomer miktarının daha az olduğu görülmüştür. Lazer polimerizasyonu ile halojen lamba polimerizasyonu kıyaslandığında oluşan polimerlerde herhangi bir fiziksel farklılık gözlenmemekle birlikte daha derin bir polimerleşme olduğu tespit edilmiştir [45]. Fakat gerek karmaşık yapıya sahip olmaları gerekse pahalı sistemler olmaları sebebi ile fotopolimerizasyon uygulamalarında yaygın olarak kullanılmazlar, $10-100 \text{ mW/cm}^2$.

2.8.5 Güneş

Ucuz ve tükenmez bir enerji kaynağıdır. Boya gibi uygulamalarda kullanılabilir ve herhangi bir cihaza ihtiyaç duymaz. Fakat düşük ışık yoğunluğuna sahiptir. Bu yoğunluk hava şartları, konum ve zaman parametrelerine bağlı olarak değişim gösterir (Güneş 2 mW/cm^2).

2.8.6 Plazma ark lambalar

Plazma terimi iyonlaşmış gaz kütlesi anlamına gelmektedir. Bir gaz, pozitif iyonlarıyla negatif yüklü elektronlarına ayrılmaya yeterli yükseklikte bir sıcaklığa ısıtıldığında plazma oluşur. Plazma ark lambaları birbirinden ayrı 2 tungsten elektrodun bulunduğu inert gaz (xenon) dolu basınçlı bir hazneden oluşmaktadır.

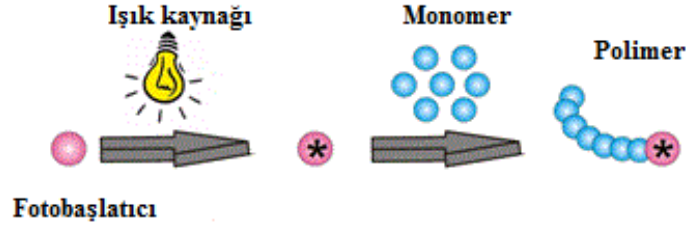
Elektrotlardan yüksek voltaj geçirildiğinde inert gaz iyonize edilir ve elektronlar ile pozitif iyonların bir karışımı oluşur (maddenin plazma hali). Plazma ark lambalarının kullanım ömrü en fazla 5000 saat ile sınırlıdır. Bu cihazlar halojen lambalara oranla daha geniş bir enerji spektrumuna sahiptir. Bu sebep ile filtre kullanmak gerekir. PAC üniteleri 1800 mw/cm^2 den fazla ışık gücüne sahiptir [46].

2.9 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

Fotopolimerizasyon diğer bir ifadeyle UV sertleştirme; monomer, oligomer, prepolimer ve katkı maddelerinden oluşan sıvı karışımların ışık yardımıyla ağ yapılı polimerlere dönüşümü esasına dayanır. Fotopolimerizasyonda formülasyon içerisine belirli oranda fotobaşlatıcı eklenir. Fotobaşlatıcılar UV ve/veya görünür bölge aralığında ışık absorplayan ve absorladığı ışığı kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üretebilen, termal olarak kararlı organik bileşiklerdir. Diğer bir ifadeyle UV ile kürlenebilir formülasyonlarda ışık kaynağı ile reçine sistemi arasında temel bağlantıyı sağlayan birimlerdir. Bir fotobaşlatıcının etkin olabilmesi için ışık kaynağının elektromanyetik spektrum bölgesinde yüksek absorplama katsayısına sahip olmalıdır [47].

İlk sentetik fotopolimer malzemeler (polivinil sinamat) ışığa duyarlı polimerler Kodak tarafından geliştirilmiştir. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarını başlatmak için normal UV, görünür ve IR ışık kullanılır. Ancak daha kısa dalga boylu ve daha güçlü ışıklarda kullanmak mümkündür, örneğin, elektron ışını. Fotopolimer malzemelerin dünya çapındaki pazarı yıllık 10 milyar doları aştığı tahmin edilmektedir. Fotopolimerizasyon reaksiyonları düşük enerji gereksinimi, düşük sıcaklıkta çalışma ve solvent içermemeleri ile yeşil bir teknoloji sunarlar.

Fotopolimerizasyon tekniği endüstriyel sektörde birçok alanda kullanılmaktadır [48]. Dış onarım kaplamalarında, verniklerde, boyalarda, yapıştırıcılarda, baskı plakalarında, mikroelektronik devrelerde, optik ve ilaç endüstrisi gibi [49].



Şekil 2.12 Fotobaşlatılmış polimerizasyon

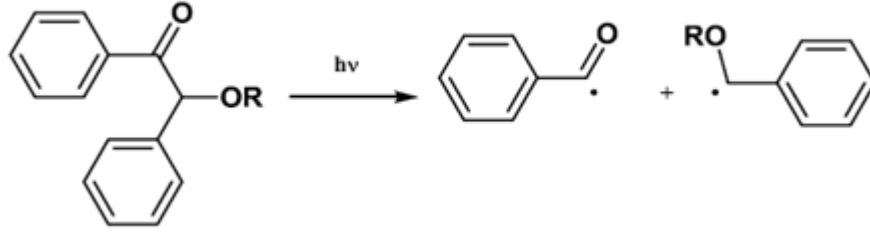
2.10 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotobaşlatıcılar tüm işleme ismini vermiş olmasına karşın, fotopolimerizasyonda oynadığı rol sadece ilk aşama olan ışığın absorpsiyonu ve başlatıcı radikalin oluşumuyla kısıtlıdır. Buna rağmen polimerizasyonda önemli bir rol oynamaktadır. Fotobaşlatıcıların çalışma prensibini kısaca şöyle izah edebiliriz. Belirli frekanstaki ışığın absorblanması ile fotobaşlatıcı molekülü temel halde uyarılmış singlet ya da triplet hale geçer ve uyarılmış bu moleküller yarılmaya uğrar ya da bir başka molekülle reaksiyona girerek başlatıcı serbest radikali meydana getirir. Fotobaşlatıcılar polimerizasyon sistemine göre serbest radikal, anyonik ve katyonik olmak üzere sınıflandırılırlar. Serbest radikal polimerizasyonunda fotobaşlatıcılar radikal oluşturma mekanizmalarına göre I. tip fotobaşlatıcılar ve II. tip fotobaşlatıcılar olarak ikiye ayrılırlar [50].

2.10.1 I. tip fotobaşlatıcılar (Unimoleküler radikal kaynakları)

I. tip fotobaşlatıcılarda, UV ışığın etkisi ile fotobaşlatıcı molekülü temel halden uyarılmış singlet ya da triplet hale geçer. Uyarılmış molekül homolitik bağ bölünmesine uğrayarak reaksiyonu başlatacak radikali oluşturur. Polimerizasyon reaksiyonu bu radikal mekanizma üzerinden ilerler. Eğer bir fotobaşlatıcı uyarılmış halin enerjisinden daha düşük bir bölünme enerjisine sahip bağ içeriyorsa, bu bağ reaktif parçacıklar oluşturmak üzere bölünür. Bu olaya direkt bölünme, bu fotobaşlatıcılara ise I. tip fotobaşlatıcılar denir. I. tip fotobaşlatıcılar çoğu kromofor vazifesi gören aromatik karbonil gruplar içerirler. Aromatik karbonil grubu burada kromofor grup olarak davranır. 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 I. tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.



Şekil 2.13 Benzoinin radikal oluşturma mekanizması

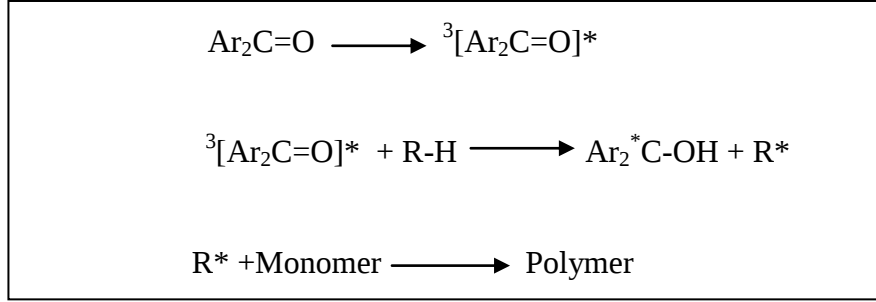
2.10.2 II. tip fotobaşlatıcılar

Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I.tip bölünme reaksiyonu vermez çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli değildir. Bu durumda uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı) uygun hidrojen donörlarından (yardımcı başlatıcı) H^+ abstraksiyonu yaparak bi moleküler reaksiyon sonunda radikaller oluşturur. Bunlar II. tip fotobaşlatıcılar olarak adlandırılır. Uygulamalarda yardımcı başlatıcı seçimi önemlidir. Uygun fiyatlı olmaları, yüksek etki göstermeleri ve kolay temin edilebilmeleri nedeniyle aminler tercih edilirler. II. tip başlatıcılar görünür bölgeye yakın absorpsiyon karakterleri ve kolay sentezlenebilirliklerinden dolayı fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda yoğun olarak kullanılmaktadır. Bimoleküler bir reaksiyon gerçekleştiği için II. tip fotobaşlatıcılar genellikle I. tip başlatıcılara oranla polimerizasyonu daha yavaş başlatırlar. Tiyokzanton, antrokinon, benzofenonlar, benzil, kamforkinonlar ve kinonlar yardımcı başlatıcı ile beraber fotopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan II. tip fotobaşlatıcılardır [51].

Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder.

- Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu
- Fotoindüklenmiş elektron transferi

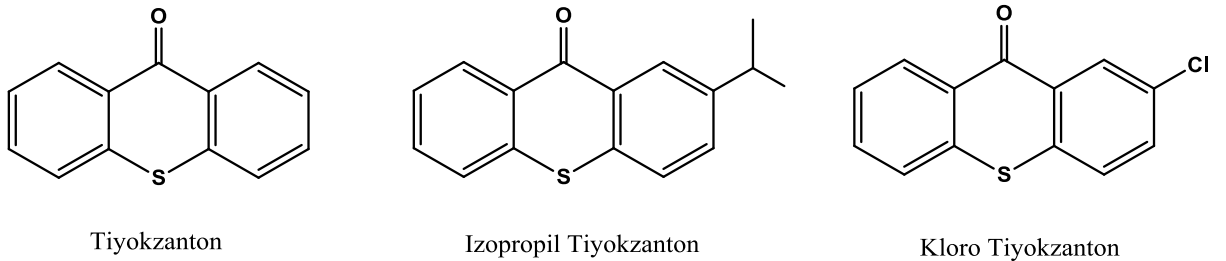
Başlatıcının ve yardımcı başlatıcının türüne bağlı olarak reaksiyon bu iki yoldan biri üzerinden devam eder.



Şekil 2.14 II. tip fotobaşlatıcıların fotobaşlatma mekanizması

2.10.3 Tiyokzanton; II. tip fotobaşlatıcı

Tiyokzantonların serbest radikal prosesi amin ve alkol gibi Hidrojen donorlarından ^+H abstraksiyonuna dayanır. Dentrik, polimerik ve tek bileşenli olmak üzere çeşitli yapılarda tiyokzanton türevleri sentezlenmiş ve reaksiyon mekanizmaları laser flaş fotoliz tekniği ile pek çok kez incelenmiştir. Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle eşliğinde 380 ile 420 nm arasında etkili absorpsiyon özelliklerine sahip fotobaşlatıcılardır. Tiyokzanton halkasına farklı grupların bağlanması ile çözünürlüğünün arttığı bilinmektedir. Buradan yola çıkarak ticari olarak sentezlenmiş birçok Tiyokzanton türevi bulunmaktadır [52]. Bunların yanında sulu sistemlerin polimerizasyonu için iyonik yapıda tuz haline getirilmiş tiyokzanton türevleri de sentezlenmiştir. Ticari olarak en çok kullanılan tiyokzanton türevleri 2-Klorotiyokzanton ve 2-İzopropiltiyokzanton' dur.



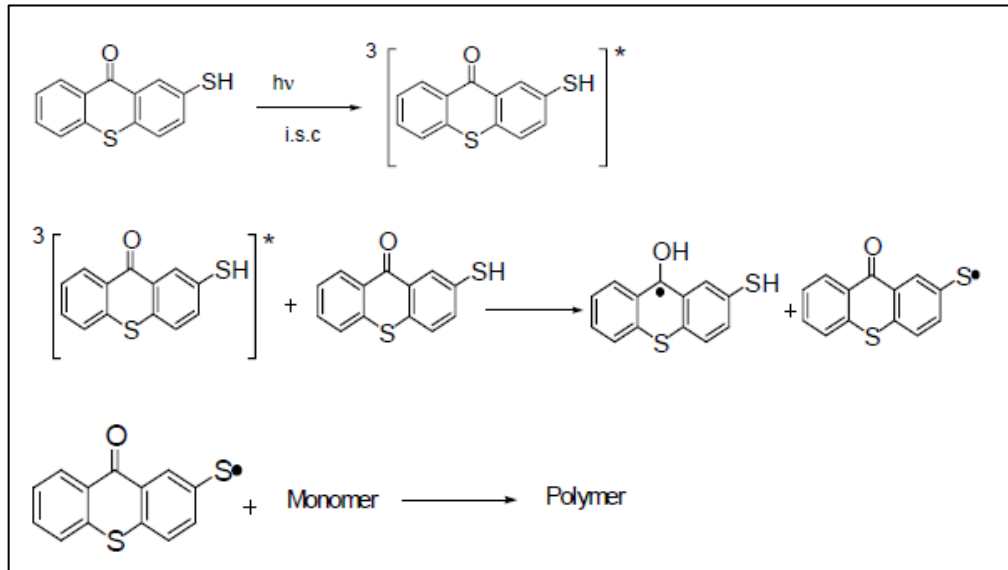
Şekil 2.15 Tiyokzanton türevleri bazı II. tip fotobaşlatıcılar

2.10.4 Tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcılar

Tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcılar, yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymadan polimerizasyonu tek başına başlatabilen II. tip başlatıcılardır. II. tip fotobaşlatıcılarda yardımcı başlatıcı olarak amin kullanılmasının kötü kokulu, zehirli, kolay uçucu olması gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bu olumsuz durumu bertaraf etmenin en etkili yolu tersiyer aminlere ihtiyaç duymayan ve kendi üzerinde hidrojen verici bir grup bulunduran II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılarla çalışmaktır. Bu yeni II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılar son yıllarda *Arsu ve grubu* tarafından sentezlenmektedir. Işık absorplama, kendi üzerinden hidrojen abstraksiyonu gerçekleştirme ve polimerizasyonu başlatma gibi işlemleri yapabilmesi ile II. tip fotobaşlatıcılar karşısında büyük bir avantaja sahiptir. Yüksek verim ve daha hızlı gerçekleşen polimerizasyon bunlardan bir kaçıdır.

2.10.4.1 Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

2-Merkaptotiyakzanton (TX-SH), tiyakzanton ailesine yakın bir absorpsiyon karakteristiğine sahiptir (max 383 nm, 3857 L mol⁻¹cm⁻¹). Böyle yüksek bir molar absorptivite ve etkili ışık absorpsiyonu TX-SH'ı cazip kılar. O₂ atmosferinde ya da inert atmosferde akrilat, vinil ve stiren monomerlerinin polimerizasyonlarında fotobaşlatıcı olarak kullanılabilir. Ayrıca TX-SH yakın UV spektrum bölgesinde mükemmel optik absorpsiyon özellik gösterir.



Şekil 2.16 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

Şekil 2.16’da verilen şema temel haldeki TX-SH ın tiyol grubu ile TX-SH*’ın triplet moleküler içi reaksiyonu temeline dayanır. Bir monomer varlığında aydınlatılan TX-SH hem bir hidrojen donörü olarak hem de bir triplet fotobaşlatıcı olarak rol alır. Aydınlatma sonucunda oluşan tiyil radikali polimerizasyonu başlatır. Çok seyreltik TX-SH çözeltisinin (355 nm) laser flaş fotoliz analizinde birinci dereceden bir kinetiği ve 20 mikrosaniye ömre sahip geçici absorpsiyon spektrumuna sahip olduğu görülmüştür. TX ailesinin triplet absorpsiyonu TX-SH ın geçici absorpsiyonu ve ömrü ile benzerdir.

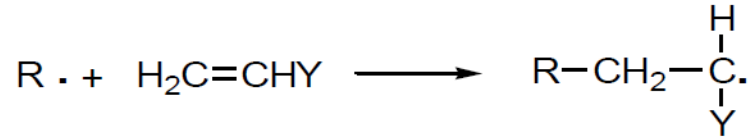
2.11 Fotobaşlatılmış Serbest Radikal Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunun en önemli tiplerinden biri eşleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur. Plastik endüstrisinde vinil polimerizasyonu olarak da bilinir. 1937 yılında Flory, radikalik polimerizasyonun başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları üzerinden ilerlediğini göstermiştir. Radikalik polimerizasyonun başlaması için gerekli olan radikaller termal, kimyasal ya da radyasyon etkisi ile oluşturulabilirler. Radyasyon etkisi ile gerçekleştirilen radikalik polimerizasyon, fotobaşlatılmış serbest radikalik polimerizasyon olarak da adlandırılır.

Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu, fotokimyasal bir reaksiyon sonucu başlangıç adımının meydana gelmesiyle gerçekleşen zincir reaksiyonları olarak kabul edilir. Mekanizması ise şu şekilde açıklanabilir; formülasyonda bulunan fotobaşlatıcının bir fotonu absorbe etmesiyle başlar. Ardından oluşan radikalin çifte bağa katılması ile birlikte oluşan monomerik radikalik merkez başka bir çifte bağ ile reaksiyona girerek zincir reaksiyonları meydana getirir. Aromatik karbonil bileşikleri vinil monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu için yaygın olarak kullanılan başlatıcılardır. Fotopolimerizasyon düşük enerji tüketimi, oda sıcaklığında kurlenme, solventsiz bir polimerizasyon gerçekleştirme gibi termal polimerizasyona göre önemli avantajlar sağlar. Fotobaşlatılmış serbest radikalik polimerizasyon için üç ayrı adım vardır; başlama, çoğalma, sonlanma.

2.11.1 Başlama aşaması

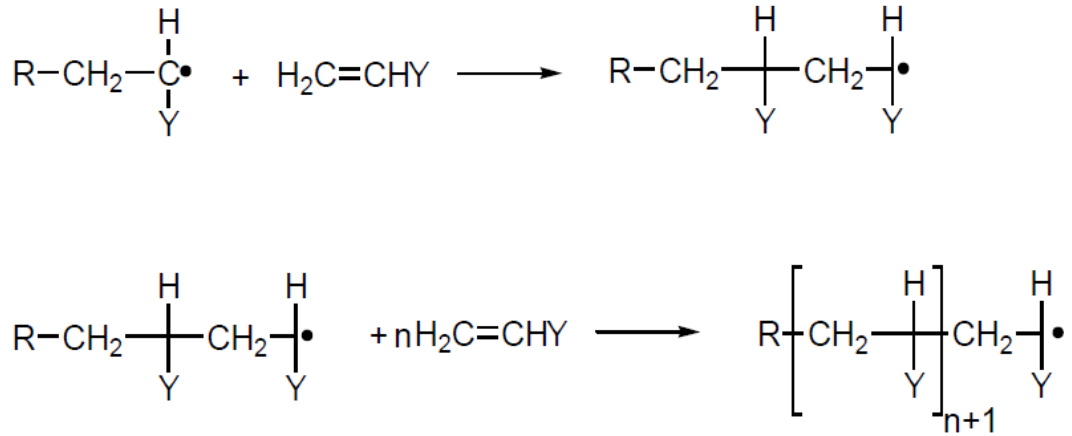
Başlama aşaması, fotobaşlatıcının ışığın etkisi ile birincil radikal üretmesi ve bu radikalın monomer çifte bağına katılarak radikalik merkez oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır. İyi bir başlatıcı aydınlatıldığında homolitik parçalanmaya uğrayan ve monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bileşik olarak tanımlanır.



Şekil 2.17 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu başlama basamağı

2.11.2 Çoğalma aşaması

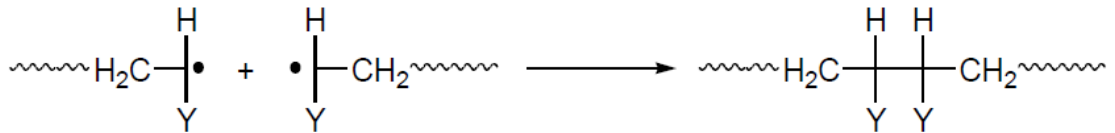
Monomer birimlerinin aktif merkezlere yani büyümekte olan polimer zincirlerine hızla birer birer katılması adıdır. Bu basamakta baş-kuyruk yapısının yanı sıra baş-baş ya da kuyruk-kuyruk bağlanmalarıda oluşabilir. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılır.



Şekil 2.18 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu çoğalma basamağı

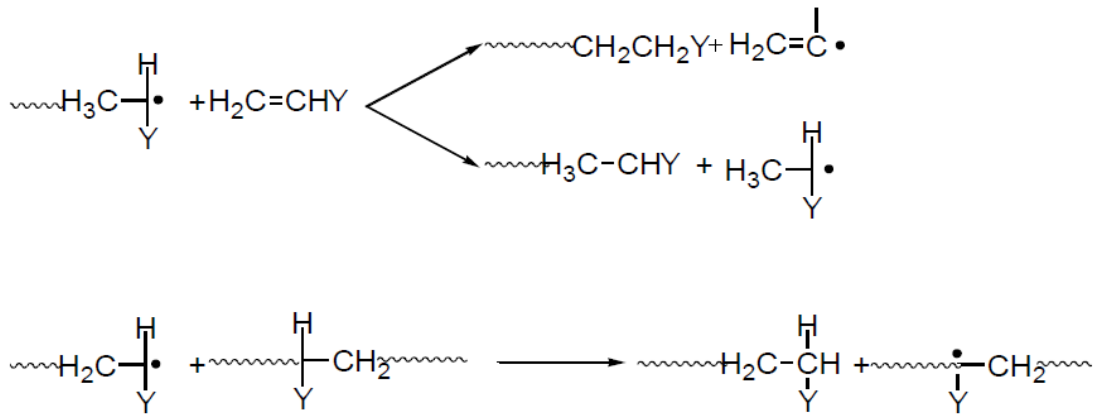
2.11.3 Sonlanma aşaması

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Sonlanma basamağında aktif olan polimer zinciri ortamda bulunan bir molekül ile etkileşerek aktifliklerini yitirirler. Ya da radikal konsantrasyonunun fazla olduğu durumlarda radikallerin birbirleri ile reaksiyona girme olasılığı artar. Radikallerin birbirleri ile reaksiyon vermesi sonlanma basamağını getirir. Sonlanma adımı iki farklı şekilde gerçekleşebilir; birleşerek sonlanma (Şekil 2.19) ve orantısız sonlanma (Şekil 2.20).



Şekil 2.19 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu birleşme ile sonlanma basamağı

Orantısız sonlanmada zincirlerden biri diğerinden hidrojen transferi yapar. Sonuçta biri ucunda doymamışlık içeren iki ölü zincir meydana gelir. İki polimer zincirinde de ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir. Bu sonlanma tipine örnek olarak metilmetakrilat ve vinil asetat verilebilir.



Şekil 2.20 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu orantısız sonlanma basamağı

2.12 Fotobaşlatıcı Seçimi

Fotobaşlatıcı, başarılı bir fotopolimerizasyonun anahtar bileşenlerinden biridir. Son yıllarda yeni fotobaşlatıcıların sentezi ile ilgili yeni gelişmeler yaşanmıştır. Kullanılacak fotobaşlatıcı konsantrasyonu, fotobaşlatıcı tipine bağlı olarak polimerin ağırlıkça %1-%3 arasında değişir. Fotobaşlatıcı seçimi yapılırken, genelde çözünürlük, reaksiyon hızı, çalıştığı dalga boyu aralığı ve malzemenin kullanım amacına uygunluğuna dikkat edilir. Bunların dışında fotobaşlatıcı seçiminde dikkat edilmesi gerek unsurları şöyle sıralayabiliriz.

- * Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalıdır.
- * Film üzerinde sarılaşmaya ve istenmeyen kokulara yol açmamalıdır.
- * Fotobaşlatıcının sıvı olması ve system içerisine kolayca entegre olması kullanım açısından tercih edilir.
- * Termal dayanıklılık dahil olmak üzere dış etkenlere karşı dirençli olup uzun bir raf ömrü olmalıdır.

2.13 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Fotobaşlatıcı konsantrasyonu, bir kompozitin polimerizasyon özelliklerini belirleyen temel bir parametredir. Fotobaşlatıcı konsantrasyonu bir polimerizasyonun özelliklerini belirleyen temel bir parametredir. Fotobaşlatıcı ve yardımcı başlatıcı konsantrasyonunun polimerizasyon üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir [53]. Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun düşük olması; zayıf renk stabilitesi, zayıf fiziksel ve mekanik özellikler, zayıf aşınma direnci ve yetersiz polimerizasyon dönüşümü gibi olumsuzlukları beraberinde getirir. Bu nedenle fotobaşlatıcıyı optimal düzeyde kullanmak kritik öneme sahiptir.

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki; fotobaşlatıcı konsantrasyonunun yüksek yani optimal düzeyde olması daha aktif serbest radikallerin oluşumunu sağlar. Bu da polimerizasyon kinetiğini olumlu etkiler ve polimerizasyon dönüşüm yüzdesini arttırır [54]. Bunun yanında polimer filmin kürleşme derinliğini destekler. Fakat konsantrasyonun optimal düzeyin üzerine çıkması, polimerdeki çapraz bağlanma yoğunluğunu azalttığı ve kürleşme derinliğini olumsuz etkilediği gözlemlenmiştir [55]

KENDİ KENDİNİ ONARMA YÖNTEMLERİ

Malzeme biliminde kendi kendini onarma kavramı, dışarıdan ya da içeriden gelen etkilerin neden olduğu hasarın ardından ürünün başlangıçtaki özelliklerine kendiliğinden geri dönebilmesi anlamına gelir. Diğer bir ifadeyle kendi kendini iyileştirme bir malzemenin bünyesinde meydana gelen hasarı onarma kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Bugün polimer ve kompozit yapıların çeşitli uygulama alanları vardır. Örneğin, hava taşıtları, uzay araçları, gemiler, arabalar vb. Ancak bu materyaller mekanik, kimyasal, termal ve UV radyasyon tarafından ya da bu faktörlerin bir kombinasyonu tarafından zarar görmektedir. Bu durum derin ve tamir edilmesi zor mikro çatlakların oluşumuna yol açabilir [56]. Bugün hava araçlarında meydana gelmiş bir mikro çatlak yayılarak büyüyebilir ve aracın yapısal bütünlüğünü etkileyerek aracın, yolcuların güvenliğini tehlikeye sokabilir. Taşıma araçlarındaki kompozit yüzeylerde meydana gelen problemler geleneksel teknikler ile sadece görülebilen ya da tesbit edilebilen hasarlar onarılabilir. Ancak bu tamir yöntemi görünmeyen çatlaklar için etkili değildir.

Buna karşın kendi kendini onarabilen polimerik malzemeler bu görünmeyen çatlakların onarılması için 1980 de önerilmiş sistemlerdir [57]. Daha sonraları konu ile US Hava kuvvetleri ve Avrupa Uzay Ajansı'nın çalışmalar yapması, şubat 2007 de Hollanda Delft Üniversitesi tarafından uluslararası kendi kendini onaran materyaller konferansı düzenlenmesi konunun önemini arz eden bazı çalışmalardandır. Kendi kendini onaran materyaller bakım maliyetini azaltırken ürünü daha güvenilir ve daha dayanıklı hale getirirler [58]. Kendi kendini onarabilen bu polimerik malzemelerin geliştirilmesi ve kritik bileşenlerin imalatında kullanılması endüstri için harika bir fırsat demektir. 1980'lerden günümüze kadar geline süre zarfında çok sayıda onarım mekanizması ortaya çıkmış (Bkz.Tablo 3.1) fakat bunlardan birkaçı dışında diğerleri ilgi görmemiştir. [59].

3.1 Tersinir bağ oluşumu ile kendi kendini iyileştirme

Mikrokapsülasyon ve mikrovasküler ağ uygulamasının ikisi benzer olup kapsül içerisine sıvı iyileştirme maddesi enjekte edilerek iyileşme sağlanır. Fakat mikrokapsülasyon yönteminin en büyük dezavantajı aynı yerden ikinci kez oluşan yaralanmalarda onarımın gerçekleşmemesidir. Ancak tersinir polimer sistemlerinde böyle bir sınırlama yoktur. Bu sebep ile tersinir sistem diğer iki sisteme oranla daha çok onarmaya olanak sağlar [60]. Bu sistemler hidrojen bağı, iyonik etkileşimler ve kovalent bağlar üzerinden yürümektedir. Akıllı malzemeler sahip oldukları özellikler sayesinde içerisinde bulundukları şartları kendi açılarından olumlu olacak şekilde değiştirebilecek şekilde dizayn edebilen malzemelerdir. Bu bağlamda malzemelerin kendini onarabilme kavramı malzeme biliminde gün geçtikçe önem kazanan ve hızlı büyüyen bir kavramdır [61]. Bir yüzeyde çatlak daha da büyümesi için polimerin çatlama esnasında maruz kaldığı enerjiye eşit ya da daha büyük bir enerjiye maruz kalması gerekir. Gelişmiş kompozitlerin onarılması için geleneksel yöntemlere baktığımızda reçine ile çatlak yamalanma, kaynak yapma gibi sistemleri görürüz. Termoplastik polimerlerin kendi kendini iyileştirmesi iyi bilinen birkaç farklı mekanizma ile gerçekleşir. Termoplastikler içerisine tersinir bağların eklenmesi ile ortam sıcaklıklarında meydana gelen kırılmaların iyileştirilmesi sağlanabilir. Burada hidrojen bağı ya da iyonik bağlar kullanılarak hasarlı polimerlerin iyileşmesi sağlanır. Tersinir bağ üzerinden kendi kendini onarabilen bir sistem Harreld ve diğerleri tarafından 2004 yılında patenti alınmıştır [62].

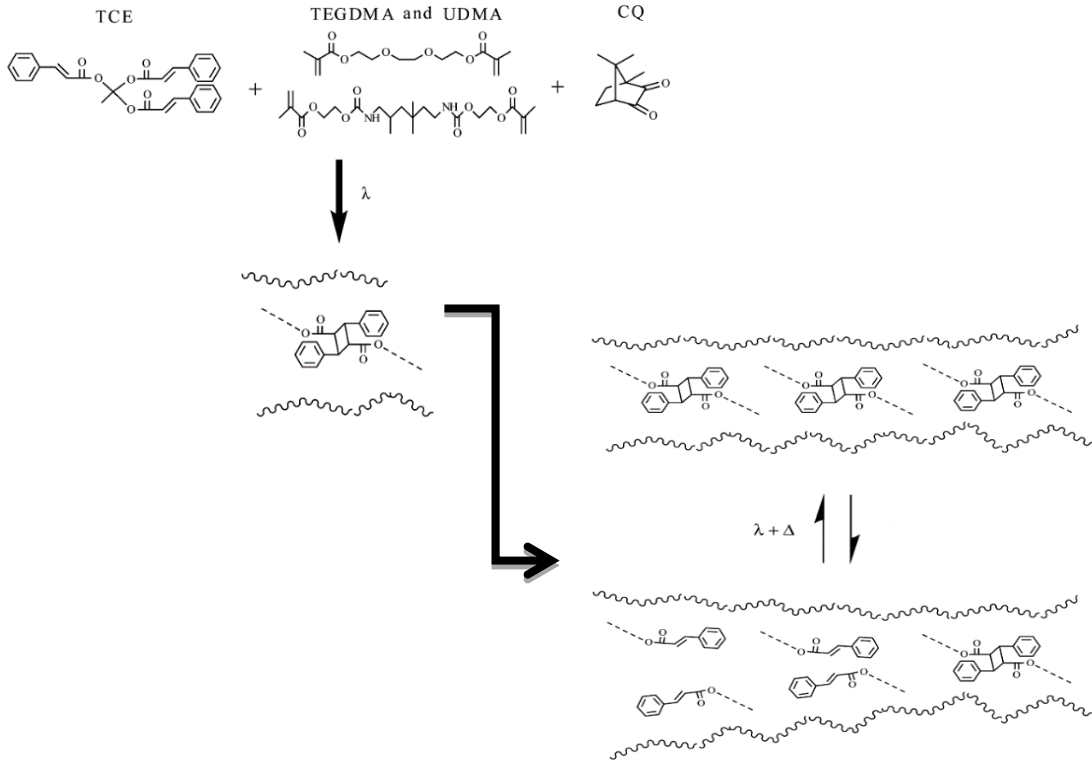
3.2 Moleküler interdifüzyon

Termoplastik polimerlerde çatlak iyileştirme çalışmaları 1980'lerde kapsamlı araştırmalara konu olmuştur. Aynı polimerin iki parçasının Tg sıcaklığında birbirine temas ettirildiğinde moleküler difüzyona bağlı olarak çatlak ara yüzünün yavaş yavaş ortadan kaybolduğu, oluşan yaranın iyileşmeye başladığı görülmüştür. Çalışmalar atmosfer basıncında ve vakum altında -50 °C ile +100 °C arasında, dakikalar ve ayları kapsayacak bir süre zarfında yapılmıştır. *Jud ve Kausch* PMMA ve polimetil etil akrilat kopolimeri kullanılarak yaptıkları çalışmalarda molekül ağırlığı, polimerizasyon derecesinin çatlak kapatma davranışını incelemişlerdir. Bu metotta testler kesik iki yüzeyin bir araya getirilerek bir süre ısıya tabi tutulması ile gerçekleştirilmiştir. Görsel iyileşmenin olması ürünün tam anlamı ile mukavemet kazandığı anlamına

gelmemektedir ve bu durumla ilgili bir çok bilim adamı çok sayıda model önermiştir [63, 64]. *Wool ve arkadaşları* termoplastiklerde çatlak iyileşme olayının bu malzemelerin Tg değerinde veya üstündeki bir sıcaklıkta gerçekleştiğini doğrulamışlardır. Bu çalışma sonrasında polimerin üzerindeki çatlağın iyileşerek ilk haline döndüğünü gözlemlemişlerdir [65].

3.3 Fotobaşlatıcılı iyileştirme

PMMA içeren fotobaşlatıcılı iyileştirme sistemlerine ilk örnek *Chung ve arkadaşları* tarafından rapor edilmiştir . Bu çalışmada sinamoil gruplarının (2+2) fotokimyasal siklo adisyonu iyileştirme mekanizması olarak seçilmiştir [66, 67]. Yine bu çalışmada foto çapraz bağlanabilir sinamat monomeri TCE, ürean dimetil akrilat (UDME), trietilen glikol dimetil akrilat (TEGDMA) temelli monomerler ve görünür bölgede çalışan bir fotobaşlatıcı olan kamforkinon (CQ) kullanılmıştır. Elde edilen karışım 280 nm dalga boyunda bir ışık altında 10 dk tutularak kürleştirilmiştir. İyileşme sadece doğru dalga boyu ile başladı ve bu da iyileşmenin ışık ile gerçekleştiğini kanıtlamış oldu. Fakat iyileşme sadece yüzeyde meydana geldi, bu da ışığın ulaşamadığı derin kısımlarda iyileşmenin olmayacağı anlamına gelmektedir.



Şekil 3.1 Kamforkinon fotobaşlatıcısı içeren polimerin reaksiyon şeması

3.4 Zincir uçlarının rekombinasyonu

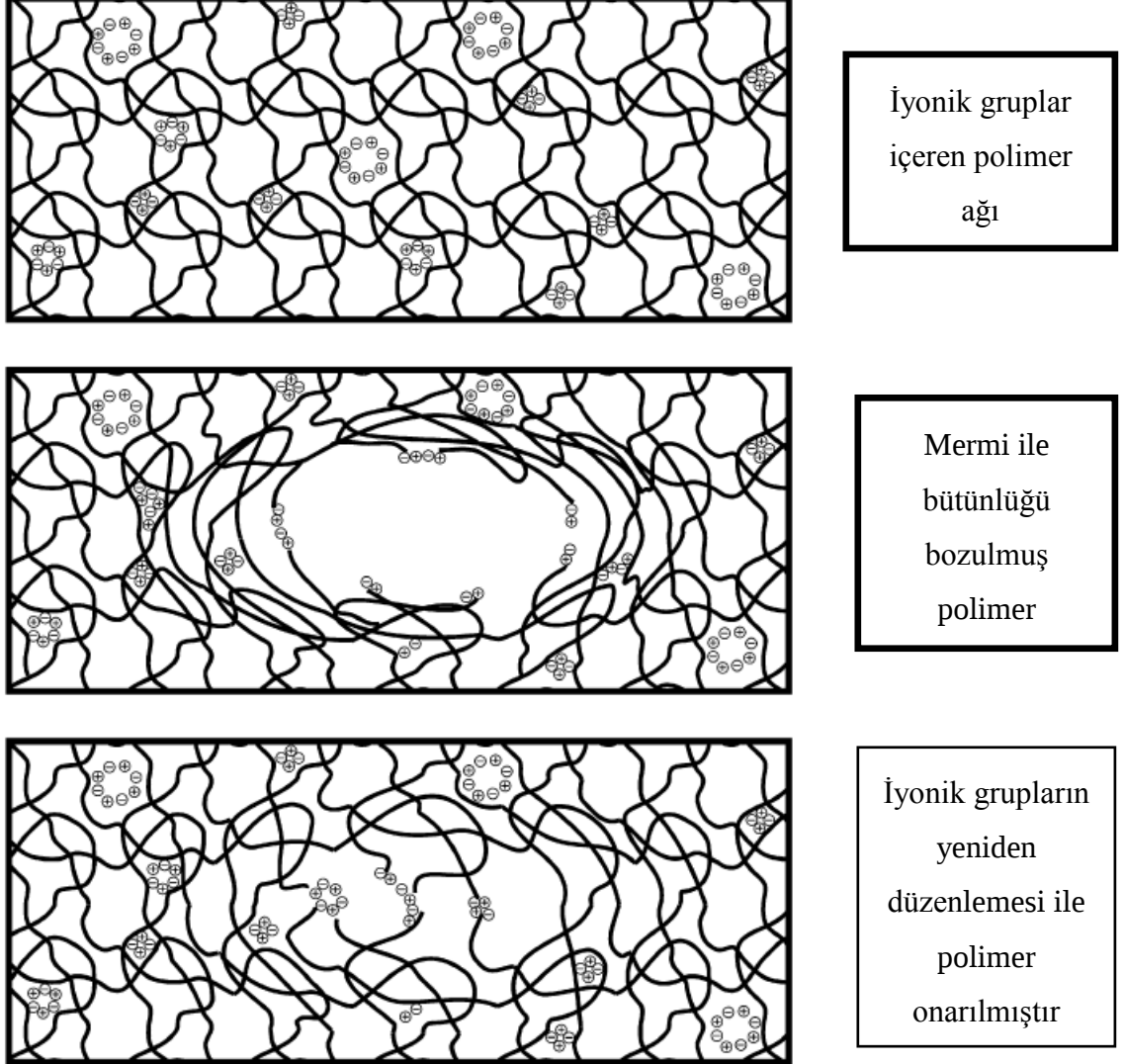
-OH sonlu monomerlerin tüketimi ile doğru orantılı olarak, polimer zincirinin moleköl ağırlığı artmış bunun ile birlikte zincirin hareket kabiliyeti azalmıştır ve iyileşme reaksiyon hızında da bir düşüş gözlenmiştir. Zincir uçlarının kombinasyonu yaklaşımı ayrıca termal, UV ve hidroliz bozunmalarından muzdarip olan PC'nin iyileşmesi içinde incelenmiştir [68, 69]. % 98'lik bir iyileşme için 600 h den fazla beklenmiştir.

3.5 İyonomerler

İyonomerler, polimer yapısında %15'den daha az iyonik grup bulunduran polimer olarak adlandırılırlar [70]. Bu polimerler 1960'lı yıllardan beri var olmalarına rağmen kendi kendini onarma davranışlarının keşfi son yıllarda olmuştur. EMAA bazlı iyonomerlerin kendi kendini iyileştirme kabiliyeti olası iyileştirme önerileri ile birlikte araştırılmıştır [71, 72]. Fakat EMAA monomerlerinin bazı uygulamalar için ise uygun olmadığı görülmüştür. 2001 yılında yapılmış olan bir çalışmada yapısında iyonik grup bulundurmeyen polimerlerinde iyileştiği görülmüştür.

Nucrel 925 olarak adlandırılmış çalışmada EMAA kopolimeri ile % 5,4 mol metakrilik asit ihtiva eden polimerin yapısında herhangi bir iyonik grup içermemesine rağmen kendi kendini iyileştirme davranışı göstermiştir. Merminin polimeri yaralamasından hemen sonra iyileşmenin hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. İyileşmeyi daha ilginç kılan ise yaralanmanın çapının birkaç mm olmasına rağmen iyileşmenin gerçekleşmiş olmasıdır. İyonik gruplar ve polimerin eriyik akışkanlığı kendini onarma kabiliyetinin arkasındaki ana etken olduğu düşünülmektedir. İyonomerlerin kendi kendini onarma sistemleri üzerindeki etkileri Kalista tarafından sürdürülmüştür [73]. Yaptığı çalışmalarda EMMA ile doldurulmuş karbon nano tüp kompozitleri ve LDPE kullanmıştır. Kendi kendini onarma sistemini açıklamak için bir takım analiz yöntemlerinden faydalanılmıştır. Örneğin, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), mermi testleri, iyileşme süresinin ölçümüne dayanan testler gibi. EMAA polimerlerindeki polar asit grupları ve iyonik fonksiyonalitenin ürünün kendi kendini iyileştirme sistemine katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. Diğer dikkat çekici durum ise numunelerin 70 °C sıcaklıkta iyileşme göstermemesidir. Yine daha önce çalışılmış olunan balistik testlerde yaralanmanın iyileşmesi için 25 °C üzerinde bir sıcaklığa sahip olmanın gerekliliği

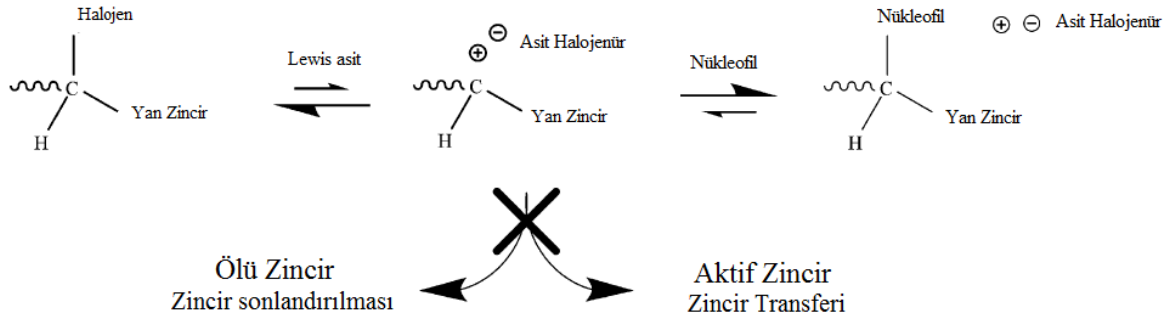
görülmüştür [74]. Polimerin iyileşmesi için belki de en önemli parametrelerden biri ürünün yeterince esnek bir yapıda olması ve kolayca eriyik hale geçebilmesidir.



Şekil 3.2 İyonomer içeren polimerlerin iyileşme mekanizması

3.6 Canlı polimer yaklaşımı

İyonlaştırıcı radyasyon hasarı gibi uzay uygulamalarına özgü hasarların onarılması adına ortaya konulmuş bir sistemdir. Yaşayan polimerler teorik olarak, serbest radikal polimerizasyonu ve iyonik polimerimerizasyon sırasında sentezlenebilir [75]. Canlı polimerlerin zincir uçları ortama monomer eklendiğinde polimerizasyonu devam ettirebilecek aktif gruplar ile donatılmıştır. UV radyasyona ve iyonlaşmaya maruz kalan malzemenin bozunması, yeni oluşan serbest radikaller ile zincir uçlarındaki makro radikaller arasındaki reaksiyon sonrasında potansiyel olarak önlenir. Moleküler ölçekte iyileşme süreci, polimerin Tg den etkilenen makro radikallerin difüzyon hızı ile kontrol edilir. Tg sıcaklığının altında makroradikallerin difüzyonunun yoğunlaştığı bölgelerde iyileşme süreci yavaştır. Bu iyileştirme sisteminde polimere katalizör eklemeye gerek yoktur [76]. Kendi kendini onarma kavramını daha geniş ölçeklere yaymak için bu sistemi mikroyenkapsülasyon yöntemi ile birleştirme fikri önerilmiştir. Böyle bir sistemde polimer zincirleri sürekli aktif olarak kalırken herhangi bir çatlama durumunda kapsül içindeki monomer salınarak polimerizasyon başlar ve deformasyon onarılır.



3.7 Nanoparçacık içerikli kendi kendini onaran sistemler

Polimerik malzemelerdeki çatlakları onarmak için nanoparçacıklar kullanmak ortaya atılmış bir fikir olmak ile birlikte ilginç bir yaklaşımdır. Bu yöntem diğer onarım teknolojilerinden farklıdır. Bu sistemde kopan polimer yüzeylerini birleştirmek gerekmez bunun yerine çatlakları doldurmak için partikül fazı kullanılır. Bu konu ile ilgili İlk olarak *Lee ve arkadaşları* tarafından nanopartiküllerin polimerlerdeki onarım sistemini açıklayan bir bilgisayar simülasyonu hazırlanmıştır [77]. Bu tip nanoparçacık

içeren polimerler oluşan hasara hızlı bir şekilde yanıt verir, ve nanoparçacıklar materyal içerisinde stabil kaldığı sürece birçok kez iyileşme sağlayabilir. Bu sistemde küçük nano parçacıklar hasarlı bölgeye doğru göç ederek onarılmaya destek olur. Bu sebep ile yapılan çalışmada görülmüştür ki nano parçacıkların boyutu ne kadar küçükse difüzyon hızı ve bunun ile birlikte iyileşme hızı bir o kadar hızlıdır. Difüzyon işlemi sonrasında ortam sıcaklığı Tg sıcaklığının altına çekilerek onarılan bölgede katı bir nanokompozit katman oluşumu sağlanır [78]. Örnek olarak 3,8 nm boyutundaki CdSe/ZnS nanopartikülleri içeren 300 nm kalınlığında PMMA film üzerine 50 nm kalınlığında SiO₂ film ile kaplanmıştır. Ardından kırılğan SiO₂ tabakasının hasar görmesinden sonra elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiş ve bilgisayar simülasyonunda olduğu gibi nano partiküllerin göç hareketini gözlemlemiştirlerdir.

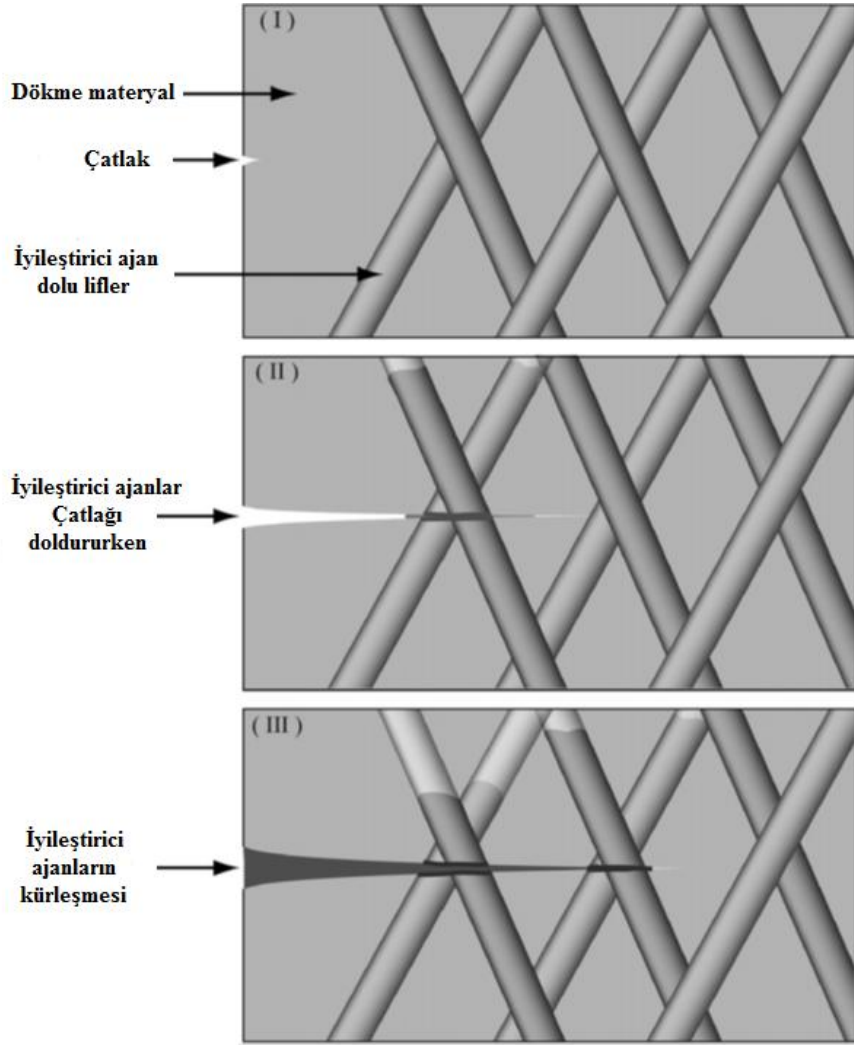
3.8 Termoplastik malzemelerde kendi kendini onarma yaklaşımı

Termoplastiklerin sertliği ve ısı kararlılığı yapılarında bulunan çapraz bağlı moleküllerden gelir. Yoğun çapraz bağların olması kendi kendini onarma kavramında aktif rol alan zincir hareketini engeller. Sonuç olarak onların farklı kimyasal ve moleküler yapıları nedeni ile bilinen kendi kendini onarma kavramının dışında bir yol izlenmeye sevk etmiştir. Termoset bazlı malzemeler için kullanılan en yaygın iyileşme yaklaşımı, polimer matriksinin içerisinde bulunan damarlara iyileşme ajanları ilave edilmesidir. Zarar gören polimer içerisindeki damarlardan çıkan iyileştirici ajanlar mikro çatlakları doldurarak hasarlı bölge tamir edilir.

3.9 Mikrovasküler ağ uygulaması

Canlılardan esinlenerek üretilmiş bir metottur. Çalışma mekanizması olarak mikrokapsül yöntemi ile aynıdır. Bu sistemde kapsüller yerine mikrovasküler ağ bulunmaktadır. Mikrovasküler ağ yaklaşımında onarma işlemi birden fazla kez gerçekleştirilebilmektedir. *Dry ve Sottos*, içi boş fiberler içerisine iyileştirici kimyasal ajanları ilave ederek onarma işleminin yapanların öncülerindendir [79]. Bu sistem başlangıçta çimento esaslı ürünlerde çatlak onarmak, korozyonu önlemek için tasarlanmıştır [80-81].

Daha sonra ise polimerik malzemelerde kullanılması düşünülmüştür [82]. Bu sistemde yaralanma sonrasında fiberler içerisinden çıkan iyileştirici ajanlar kürleşerek yaralanan bölgeyi onarırlar. Bu kavram ile ilgili 2006 yılında patent alınmış olup, yapılan iyileştirme işlemlerinde hasarlı bölgenin 2/3'nün iyileştiği görülmüştür [83].



Şekil 3.4 Fiber bazlı kendi kendini iyileştirebilen kompozit konsepti

Tablo 3.1 Kendi kendini iyileştirebilen polimerlerin gelişimi

TÜREVİ	İYİLEŞME TİPİ	İYİLEŞME METODU	RAPOR TARİHİ	VERİM	TEST METODU	İYİLEŞME ŞARTLARI
Termoplastik	Moleküler	Termal	1979[84]	%120	Kırılma tokluğu	115 °C- 8 d
Termoplastik	“	Solvent	1990[85]	%100	Kırılma tokluğu	5 dk-60 °C
Termoplastik	“	Tersinir bağ oluşumu	2001[86]	%100	Yaranın kapanması	1 dk-30 °C
Termoplastik	“	Zincir uçlarının çeşitliliği	2001[87]	%98	Gerilme direnci	Oda şartları 600 h
Termoplastik	“	Foto başlatıcılı sistem	2004[88]	%26	Eğilme dayanımı	10 dk- 100 °C
Termoplastik	Yapısal	Nanopartikül iyileşme	2004[89]	-	Görsel muayene	Oda şartları

Termoset	Moleküler	Zincir düzenlemesi	1969[90]	%100	Görsel muayene	Oda şartları 10 dk
Termoset		Termal Tersinir bağlar	2002	%80	Kırılma tokluğu	30 dk -115 °C Sonra 6 h 40 °C
Termoset	Yapısal	Mikrokapsül	1997[91]	%93	Yorulma direnci	24 h Oda şartları

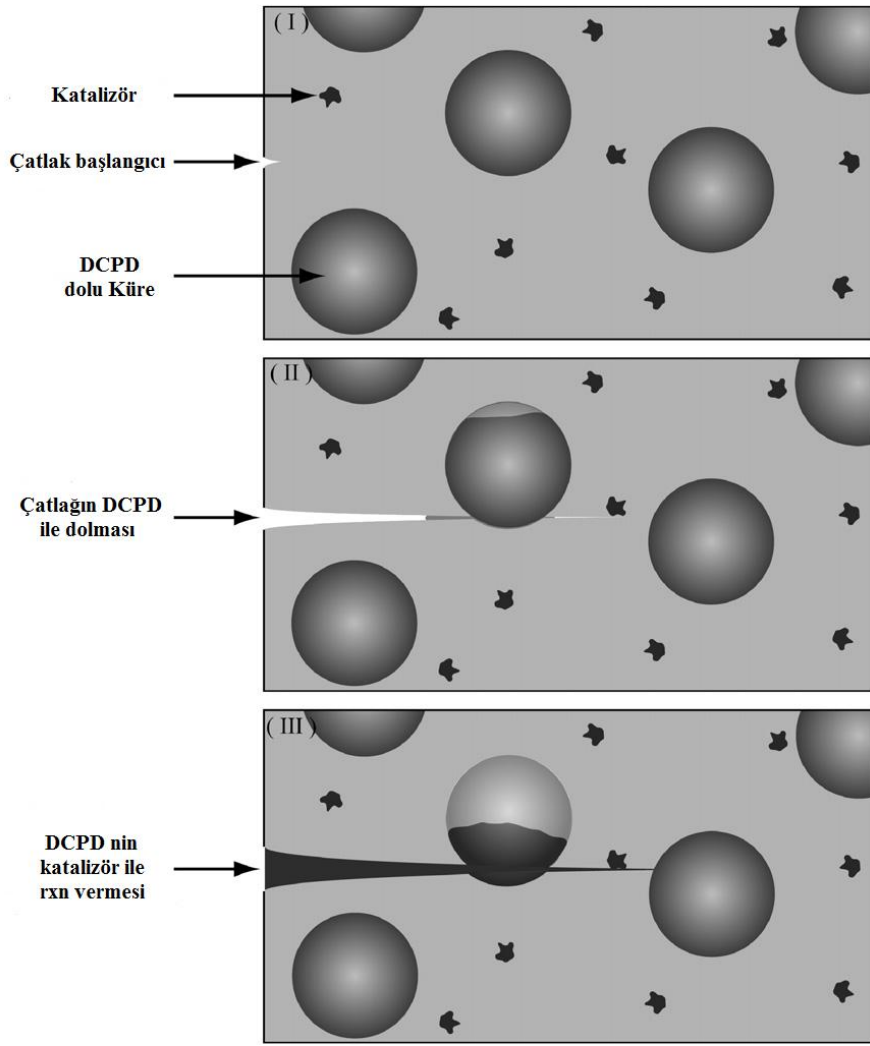
Benzer bir çalışma da 1999 yılında *Motuku ve arkadaşları* tarafından içi epoksi, vinil esteri ve cam yünü matriksi ile dolu kompozit kullanılarak gerçekleştirilmiştir [92]. üç adet tek yönlü tamir tüpü içerisine vakum desteği prosesi ile iyileştirici ajanlar başarıyla yerleştirilmişlerdir. Kullanılan tüpler ise cam, borosilikat ya da çakmaktaşılarından yapılmıştır. Yapılan çalışma göstermiştir ki tamir tüplerinin sayısı ve de kompozit içerisindeki dağılımı iyileşmeyi etkilemektedir. Kendi kendini iyileştiren kimyasallar olarak epoksi ve siyanoakrilatlar kullanılmıştır. İki komponentli epoksi kullanmak bu tür sistemler için daha avantajlıdır. Fakat reçinenin viskozitesinin düşük olması gerekir. Lakin reçine viskozitesini düşürmek için solvent kullanmamak gerekir aksi taktirde epoksi kürlenirken ortaya çıkardığı ısı yapıda ki solventin uçmasına bu durumdan kaynaklı olarak da kaplama da baloncuklar oluşmasına sebebiyet verir.

İçi boş elyaf yöntemine dayanan kendi kendini iyileştiren kompozitlerin üretilmesine yönelik araştırmalar, son yıllarda *Bond ve arkadaşları* tarafından sürdürülmüştür [93-94]. Bu çalışmada iyileştirici ajanların çatlak içerisindeki hareketleri optik mikroskop ile incelenmiştir. Elyafların doldurma kabiliyetlerini test etmek için ise çekme ve darbe testleri yapılmıştır.

3.10 Mikroenkapsülasyon yöntemi

Mikrokapsülleme yaklaşımı son yıllarda en çok çalışılan kendini iyileştirme konseptidir. Mikroenkapsülasyon yöntemi, kapsül içine yerleştirilmiş bir iyileştirici ajan ve polimer matrisi içerisine dağıtılmış bir katalizör yapısından oluşur [95]. Oluşan çatlaklar mikrokapsülleri yırtarak iyileşme ajanlarının çatlak içerisine nüfuz etmesini sağlar. Ardından iyileştirme ajanı ortamdaki katalizör ile reaksiyon vererek kürleşir, böylelikle çatlaklar onarılmış olur. Fakat mikrokapsül yönteminin diğer onarma yöntemlerine göre daha çok tercih edilmesinin yanı sıra birçok dezavantaja da sahiptir. Örneğin; mikrokapsüllerin üretim zorluğu, polimerleşme için mikrokapsül ile katalizörün karşılaşma olasılığı ve bir kapsülün sadece birkez onarma işlemi gerçekleştirebiliyor olması gibi. Aşağıdaki tabloda görülen halka açılma polimerizasyonu ile kendi kendini iyileştirme yöntemlerinin çokluğu dikkat çekmektedir.

Böylece hasar onarılmış olur. Mikrokapsüllerin üretimine ait birçok çalışma literatürde mevcuttur. Üre-formaldehit dış çeperli mikrokapsüllerin üretimi *Long, ve arkadaşları* tarafından yapılan bir çalışmada adım adım açıklanmıştır [96]. Mikrokapsül için en uygun pH seviyesi 2,6 ile 3,4 aralığı olduğu belirtilmiştir.



Şekil 3.5 Mikroenkapsülasyon konsepti

3.10.1 Kendi kendini iyileştiren mikrokapsüllerin üretimi

Grubbs katalizörleri ile disiklopentadien (DCPD) sistemi, kendi kendini iyileştiren sistemler arasında en başarılı ve en geniş araştırmalara konu olan iyileştirme sistemidir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda Grubbs katalizör sistemi ile ilgili bir rapor yayımlanmış ve kendi kendini onarabilecek ajanlar olarak kullanılabilecekleri belirtilmiştir [97]. Bu sistem raf ömrü, düşük monomer viskozitesi, polimerizasyon sonrası oluşan polimerde büzülme, ortam şartlarına bağlı olarak birkaç dakikada kürleşme gibi birçok noktada avantaj sağlar. Mikrokapsüllerin çapları 10-1000 μm arasında olup, kapsüllerin çeper kalınlıkları 160-220 nm dolaylarındadır. Yine başka bir çalışma da mikrokapsüllerin çeper kalınlıklarının üretim esnasında zarar görmemeleri

için yeterli olduğunu belirtmiştir. Mikrokapsüllerin yüzey alanı bir miktar pürüzlü olur, ki bu da polimer matriksi içerisinde tutunmayı artırır. Üretim ve kurutma işleminden sonra yapılan analizlerde mikro kapsüllerin %88 DCPD ve % 12 UF (üre-formaldehit) den oluştuğu görülmüştür. DCPD katalizörünün DSC ile termal ayrışmasına bakılmış ve 120 °C de gerçekleştiği görülmüştür (Bkz. Tablo 3.2). Grubbs katalizörü mor renkli ince bir tozdur. En yüksek iyileştirme etkinliğinin katalizör partikül büyüklüğünün 180-355 µm aralığında olduğunda gerçekleştiği görülmüştür.

Tablo 3.2 Kendi kendini iyileştirebilen ajanların katalizör varlığındaki reaksiyonlarının özetlenmesi

Kendi kendini iyileştirebilen ajan	Katalizör	Reaksiyon	Referans
Disiklopentadien (DCPD)	Bis(tricyclohexylphosphine) benzyldine ruthenium (IV) dichloride (Grubbs' catalyst)	Halka açılma polimerizasyonu	[98]
Epoksi	Amin	Polikondenzasyon	[99,100]
Sitiren bazlı sistem	Kobalt naftalin, dimetil anilin	Radikal polimerizasyonu	[101]
Hidroksil sonlu	Di-n-butil tin dilaurate (DBTL)	Polikondenzasyon	[102]

3.10.2 Mekanik özellikler ve üretim detayları

Kendi kendini iyileştirme konseptinin uygulanabilir olması için, polimer matrisi'nin genel işlem ve mekanik özelliklerinden ödün vermeden çalışıyor olması gerekir. Fakat polimer içerisine ilave edilen mikrokapsüllerin polimerin mukavemet ve uzama gibi özelliklerini olumsuz etkilediği bir gerçektir [103]. Aynı zamanda araştırmalar göstermiştir ki, polimer içerisine eklenen kapsüller sistemi daha sert bir hale getirmektedir [104]. Sisteme %10 mikrokapsül girilmesiyle maksimum tokluk noktasına ulaşılmış olunur. Bunun yanında mikrokapsül ve katalizör oranının artması ile reçine viskozitesinin artmasına da neden olduğundan proses de bazı zorluklar ortaya çıkar.

3.10.3 Kendi kendini onarabilen sistemlerde gerilme test sonuçları

Sanada ve arkadaşları, epoksi ve tek yönlü karbon fiber ile güçlendirilmiş epoksi kompozitlerde arayüzey iyileşmesini, çekme testini kullanarak inceledi [105]. Bu test ağırlıkça %30 DCPD mikrokapsül ve % 2,5 Grubbs katalizörleri içeren bir epoksi karışımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında 48 saat boyunca takip edilmiş ve verimsel iyileşme %14 olduğu görülmüştür. Düşük iyileşme veriminin nedenini öğrenmek için yapılan SEM incelemesinde, iyileştirme ajanının (DCPD) homojen olarak polimer matriksi içerisinde dağılmadığı görülmüştür.

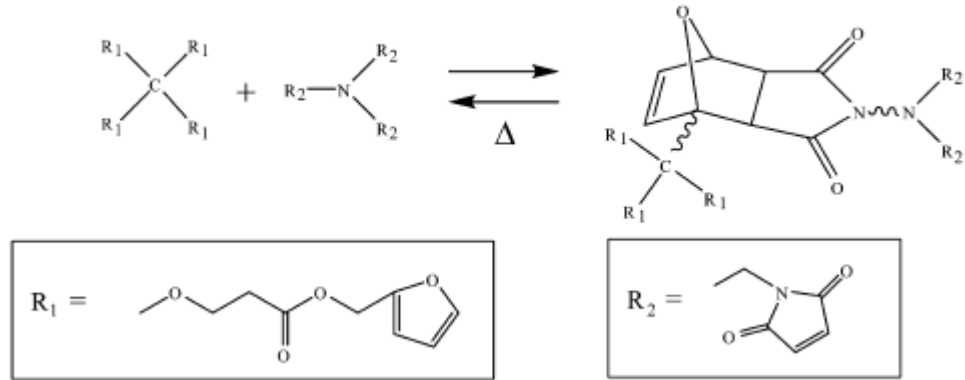
3.10.4 Darbe testi ile iyileşme verimlerinin değerlendirilmesi

Ağırlıkça % 2,5 Grubbs katalizörü ve % 5-25 mikrokapsüllü DCPD monomeri içeren epoksi bir sistemde başarılı bir şekilde iyileşme olduğu gözlemlenmiştir. Burada kullanılan mikrokapsüllerin çapları ise 50 µm, 180 µm, 460 µm aralığındadır. Kırılma tokluğu açısından iyileşme verimleri, düzgün epoksilerde % 75 ila % 90 arasında ve fiber takviyeli epoksilerde % 7 ila % 66 arasında değişmiştir [106]. *Kessler ve White* yapmış oldukları çalışmada DCPD/Grubbs iyileşme sisteminin kimyasal kinetiğini incelediler. kürleşme reaksiyon derecesinin katalizör konsantrasyonundan ve iyileşme sıcaklığından etkilendiğini belirttiler [107]. *Brown ve arkadaşları* iyileşme zamanını optimize etmek için bir takım çalışmalarda bulundular. İlk kırılma olayından sonra 10 dk ile 72 saat arasında değişen zaman aralıklarında iyileşmiş örnekler üzerinde testler yaparak epoksi matrisinin yeterli tokluğa ulaşp ulaşmadığını kontrol ettiler. Bu çalışma neticesinde 10 h içerisinde iyileşme adına stabil bir duruma ulaşılmıştır. Çalışma sonrasında %90 iyileşme sağlandığı görülmüştür. Mikrokapsüllerin boyutu iyileştirme

verimi üzerinde etkilidir. Örneğin 180 μm boyutunda kapsüller kullanıldığında %5 yeterli olurken 50 μm kapsüller kullanıldığında % 20 oranında kullanmak gereklidir.

3.11 Termal tersinir çapraz bağlı polimerler

Bu konsept, termo tersinir kovalent bağlar vasıtasıyla iç çatlakları iyileştirebilen yeni bir çapraz bağlı polimer sınıfını içerir. Bu polimerlerin mekanik özellikleri epoksi reçineler, fiber takviyeli kompozitler ve yaygın olarak kullanılan diğer termoset reçineler ile kıyaslanabilir düzeydedir. Bu iyileşme konseptinde katalizöre ve kapsüllere ihtiyaç duyulmaz. Fakat bu sistemlerde ısıya ihtiyaç duyulduğu için bu sistemlerin kendi kendini onaran sistemler sınıfına dahil edilip edilmeyeceği bir soru işaretidir. Bu teknolojiye ait bir patent 2004 yılında Wudl ve Chan tarafından yayınlanmıştır [108]. Bu yaklaşım popüler mikrokapsülleme yaklaşımına karşın bazı avantajlar sunar. Örneğin katalizör, iyileştirici ajan gibi malzemelere gerek duymaz. Bu sistemin ilk jenerasyonu Şekil 3.6’da görüldüğü üzere furan ve maleimid kısımları DA (Diel Alder) sikloadisyonu ile sentezlenmiştir [109].



Şekil 3.6 Chen ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olan termal self-healing polimer [110].

Termal yöntem ile kendi kendini onarabilen polimerlerde iyileşme süreci kovalent bağların kırılmasına ve onarılmasına bağlıdır. Bu reaksiyonda furan ve maleimid arasındaki bağ kuvveti diğer kovalent bağlara oranla daha zayıftır. Bu reaksiyon için gerekli olan ısı 120 °C dir. Yine bu çalışma da kırılma testi ile iyileşme verimliliği ölçülmüş 120 °C de % 41 iyileşme görülürken 150 °C de %50 iyileşme olduğu görülmüştür. DA reaksiyonuna alternatif olarak Otsuka tarafından alternatif bir reaksiyon önerilmiştir [111]. Bu yöntemde polimer zincirleri arasına birleşme noktaları olarak alkoksimin türevleri içeren 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy (TEMPO) kullanılmıştır. Alkoksimin bağları içeren TEMPO ısıya maruz kaldığında benzer ve benzer olmayan kısımlardan ayrılır ve sonra tekrar bağlanır. Yazarlar başlangıçta bu birleşimleri lineer polyesterlerin geliştirilmesine dahil etmişlerdir, fakat daha sonra poliüretanlar ve çapraz bağlı metakrilik esterleri içeren bir dizi ayarlanabilir polimer matrisi üretmişlerdir. Düşük moleküler ağırlıklı polimer daha hızlı dağılır ve daha hızlı iyileşme sağlar, fakat yüksek moleküler ağırlıklı polimer ise daha iyi mekanik özellikler gösterir.

3.12 Zincir düzenlemeleri

Termoset yapılar ile termoplastik moleküler interdifüzyon teknolojileri arasında benzerlik bulunmaktadır. Termosetler ortam sıcaklıklarında ya da yüksek sıcaklıklarda iyileşme gösterirler. Ortam sıcaklığında iyileşme göstermesi polimer ağındaki zincir kaymalarının bir sonucudur. Yani zincir kaymaları sonucu mevcut çizikler ve çatlaklar kapanır [112]. Ortam sıcaklığında iyileşme dışarıdan herhangi bir enerji gerektirmediği için, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen iyileşme yöntemlerine göre avantaj sağlar.

Termoset reçinelerdeki zincir düzenlenmesi yoluyla iyileşmenin ilk raporu 1969'da yayınlanmıştır [113]. 2007 yılına gelindiğinde ise *Yamaguchi* ve arkadaşları zincirlerin moleküler interdiffüzyonuna dayanan ilk kendi kendini iyileştiren termoseti bildirmiştir. Bu çalışma üç fonksiyonlu bir poliizosiyanat, polyester-diol ve bir dibütil-kalay-dilaürat katalizörü kullanılarak yapılan bir poliüretan ağından meydana gelmiştir. Doğru reaktif oranlarının kullanılması ile kesilmiş yüzeylerin birbirleriyle temas ettirilmesinden sonra iyileşmenin hızlı bir şekilde (10 dakika) gerçekleşmesini sağlamıştır

Ho, siloksan segmentler içeren kendi kendini onarabilen su bazlı poliüretan patenti yayınlamıştır [114]. Bu yapının iyileşmesine sebep olarak, birbiri içerisinde uyumsuz hareket ederek siloksan ve poliüretan zincirlerinin zincir kaymasına sebebiyet vermesi

gösterilmektedir. Bundan dolayı poliüretan yapı da kendi kendini onarma kabiliyetinin oluşması için % 2-20 arasında siloksan yapının bulunması gerektiğini belirtmişlerdir. Çalışmalar poliüretan üzerinde meydana gelen sıg çiziklerin 2-14 gün içerisinde kaybolduğunu göstermiştir. İyileşmenin olabilmesi için sıcaklığın 10 °C üzerinde olması gereklidir. Bunun yanında sıcaklık miktarı, çizik derinliği ve formülasyon oranı iyileşmeyi etkileyen diğer faktörlerdir.

3.13 Şekil hafızalı materyaller ve kendi kendini onarma yaklaşımı

Şekil hafızalı materyallerin kullanımına dayalı kendi kendini onarma yöntemleri ile ilgili 2004 yılında *Cheng* tarafından bir patent yayınlanmıştır [115]. Yapılan çalışmada malzeme 150 °C'de ısıtılıp ardından da soğutulmuştur, böylece ürünün iyileştiğini belirtmişlerdir. Bu teknolojiye ısıtmaya ihtiyaç vardır fakat yüzeyde meydana gelen çizikler için kullanılabilir.

3.14 Şişen moleküllerde kendi kendini onarma

Easter, genleşme etkisiyle kendiliğinden hasarı iyileştirebilen düşük maliyetli bir kablo geliştirdi [116]. Kablo hasar gördüğünde ya da su, yapıdaki emici bileşime ulaştığında, su emilebilir malzeme mevcut boşlukları, delikleri veya çatlakları doldurur, böylece kablodaki hasarı kapatır. Su emebilen malzeme, polietilen, vinil klorür, poliakrilik reçineler ya da polimer içinde dağılmış sodyum, bentonit, polietilen oksit gibi dolgulardan oluşur. Ayrıca, bu kendi kendini iyileştirme mekanizmasının yalnızca ortamda su bulunduğunda onarma işlemi yaptığını belirtmek de önemlidir. İyileşmeyi etkileyen eşik su miktarı ve su içeriğinin iyileştirme mekanizması üzerindeki etkisi buna bağlı olarak da iyileşmenin derecesinin belirlenmesi için detaylı çalışmalar yapmak gerektiğini de belirtmek gerekir.

3.15 Pasifleştirme ile kendi kendini onarma

1998'de *Sanders ve arkadaşları* UV radyasyonuna, oksijene ve özellikle de atomik oksijene maruz kalmanın neden olduğu zararları otomatik olarak iyileştiren esnek bir polimer bariyer için patent yayınlamışlardır [117]. Kendi kendini iyileştiren polimer bariyer, boşlukları, çatlakları ve diğer kusurları dolduran bir SiO_x bileşiği oluşturmak üzere ortamdaki oksijen ile reaksiyona girerek çalışan organo-silikon bir malzemedir. Bu kendi kendini iyileştiren yapı, UV'ye duyarlı bir substratın üstüne uygulanabilir. Yapılan çalışmada, kendiliğinden iyileşen polimerik kaplama, bir silikon oksit

tabakasına uygulanmıştır ve silikon bazlı kendi kendini iyileştiren polimerin oksijenle reaksiyona girdiği, UV oksit bariyerde meydana gelen çatlak, iğne deliği veya kusurun giderildiği belirtilmiştir.

3.16 Modelleme

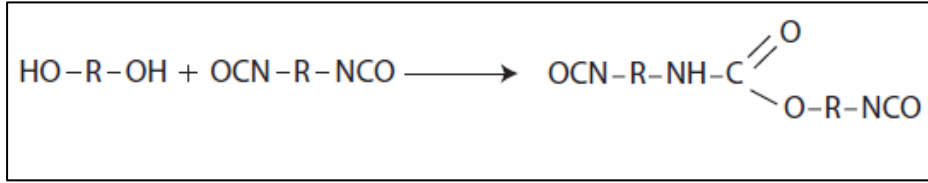
Kendiliğinden iyileşen termoplastiklerin modellenmesi ilk olarak 1980'lerde gündeme gelmiş olup, bu malzemelerde iyileşmenin yanı sıra hasar süreçlerini anlamada bir temel oluşturmak için rapor sunulmuştur. Fakat buna rağmen kendi kendini iyileştiren malzemelerin özelliklerini tahmin etmek için kullanılması düşünülen hesaplamalı tasarım araçları ve teorik modellenmesi için henüz erkendir.

Model, stres, gerilme, darbe enerjisi, zaman, sıcaklık, basınç, moleküler ağırlık gibi mekanik özelliklerin malzemenin yapısı ile ilişkili olduğu polimerlerde iyileşmeyi tarif eder. Teorik tahminlerin bir çoğu termosetlerden çok termoplastikler için uygundur. Teorik hesaplamalar yapılırken deneysel verilerden yararlanılmaktadır. Mikrokapsüllerin geometrisi ve özelliklerinin iyileşme süreci üzerindeki etkisini incelemek için mikro-mekanik modellemeler kullanılmıştır [118]. Mikrokapsül çeperinin kalınlığı, mikrokapsüllerin sağlamlığı ve bağıl sertliği gibi parametreler araştırılan yönlerdir. Mikrokapsüllenmiş iyileşme ajanının yırtılması ve serbest bırakılması, optik ve taramalı mikroskop gözlemleriyle deneysel olarak doğrulanmıştır.

3.17 Poliüretan ve Poliüre Kimyası

İlk kez 1937 yılında Otto Bayer tarafından polikondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmış olan poliüretanlar II. Dünya savaşı sırasında kauçuk yerine kullanılmaya başlanması ve uçak gövdelerinin kaplanması ile bilinirliği artmıştır. 1950'li yıllara gelindiğinde ise elastomer ve rijit köpüklerde, yapıştırıcılarda kullanılması ile endüstriye kazandırılmıştır. Bugün günlük hayatta kullandığımız birçok üründe.Örneğin, masalardan, arabalara, ayakkabılardan, yataklara, beyaz eşyadan yalıtım sektörüne kadar pek çok alanda PU malzemeler kullanılmaktadır. Poliüretanlar, yaygın olarak diizosiyanat monomerlerinin, iki terminal hidroksi grubu içeren poliöl monomerleri ile kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda elde edilir. Üretan grupları kuramsal açıdan kararlı olmayan karbamik asit esterleridir. Üretanları birçok yöntem ile üretmek mümkündür. Fakat kullanılan yöntemlerden en önemlisi izosiyanat ile alkol arasındaki tepkimedir. İzosiyanat ve alkol tepkimeleri tek ya da iki basamakta gerçekleştirilebilir. Endüstride daha çok iki basamaklı yöntem tercih edilmektedir. Bu yöntemde önce

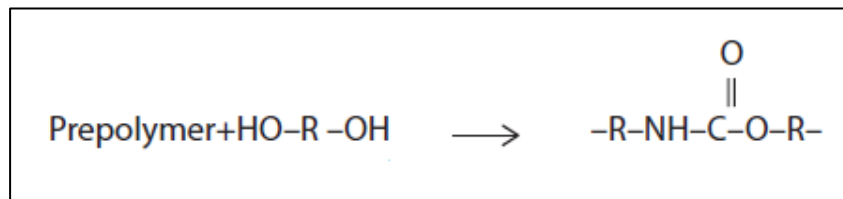
önpolimer (prepolimer) oluşturulmakta ardından bu prepolimer 2. Basamakta tekrar bir polyol grubu ile reaksiyona sokularak poliüretan elde edilmektedir. Diğer bir teknik olan tek atış tekniği ise poliüretan üretimine katılan tüm ham maddelerin, sadece bir adımda ve kısa sürede çok etkili karıştırılmasıyla oluşan bir tekniktir. Poliüretan üretimine giren maddeler: izosiyanat, poliol, çapraz bağlayıcılar, katalizörler (üçüncül aminler, kalay içerikli katalizörler) ve diğer yardımcı ham maddelerdir (alevlenme önleyiciler v.b). Tek atış tekniğinde en önemli nokta çok kısa sürede ve etkili karıştırmadır.



Şekil 3.7 Poliüretan prepolimer reaksiyonu

Elde edilen prepolimer, diizosiyanat ile bir oligo-polyolün 1/1 mol oranında tepkimeye girmesiyle oluşur ve yapısında bir miktar serbest NCO barındırır (Şekil 3.7).

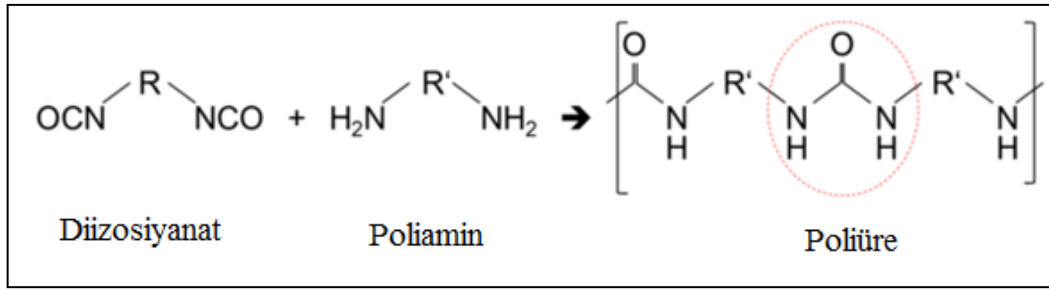
Bu izosiyonatin büyük bir kısmının diol ya da triol ile reaksiyona sokulması sonrasında poliüretan zincir oluşur. Kullanılan poliol türüne, zincir uzunluğuna bağlı olarak oluşan poliüretan zincirinin fiziksel özellikleri değişkenlik gösterir. Molekül ağırlığı düşük (300-1000 Dalton) kısa bir poliol, elde edilecek olan polimer zincirini daha mukavemetli bir hale getirirken daha uzun zincir yapısına sahip olan bir poliol (2000-10000 Dalton) esnek bir polimer oluşumu sağlar.



Şekil 3.8 Poliüretan reaksiyonu

Poliüre ile ilgili ilk çalışmalar ise 1948 yılına dayanır. Polimerlerin fiziksel özelliklerini inceleyen bir grup bilim adamı, poliürenin, poliüretan, poliamid ve poliester gibi diğer polimerlere oranla daha yüksek termal özelliğe ve erime noktasına sahip olduklarını tespit etmişlerdir. Poliüretan reaksiyonunun ilk basamağında elde edilen prepolimerin

bir poliol grubu yerine amin grubu ile reaksiyona sokulması ile poliüre elde edilir. Aminler poliollere oranla daha reaktif kimyasallardır. Poliüre ilk başlarda otomotiv sektöründe dış gövde panelinde ve tampon parçalarında kullanılmıştır. 1986 yılına gelindiğinde ise polimerik bir film haline getirilerek su yalıtımında kullanılabileceği ortaya konulmuştur. Bunun sonrasında ise sektöre tanıtılmış ve poliüre kaplama teknolojisi piyasaya sürülmesinden sonra geleneksel diğer kaplama sistemlerinden kendini ayırarak çok hızlı bir gelişme göstermiştir.



Şekil 3.9 Poliüre reaksiyonu

Genel olarak, basamaklı katılma polimerizasyonunda, monomerler, dimerler, trimerler, oligomerler ve polimerler zincir büyümesine katılan aktif türlerdir. Endüstride çok sayıda polyol türevi olmasına karşın sınırlı sayıda izosiyanat türü mevcuttur. Daha çok aromatik izosiyanatlar kullanılmakla birlikte (toluen diizosiyanat (TDI) ve difenilmetan-4,4'-diizosiyanat (MDI)) Alifatik izosiyanatlarda (Hekzametilen diizosiyanat (HDI), izoforon diizosiyanat (IPDI) ya da 4,4'-disikloheksil diizosiyanat (HDMI) daha çok UV dayanım istenen ürünlerde kendine yer bulmaktadır.

3.18 Elde edilen literatür verileri özetlenirse

Hem akademik hem de ticari araştırmacılardan kendi kendini iyileştiren polimer yaklaşımlarından olan mikro-kapsülleme ve içi boş elyaf sistemlerine olan yoğun ilginin yanı sıra, son yıllardakendini kendini iyileştirme teknolojisi adına yeni türler ortaya çıkmıştır. Polimerik malzemelere kendi kendini iyileştirme yetenekleri dahil edilerek birçok hasar mekanizmasının çözümü daha kolay bir hale gelmiştir. Bu alandaki faaliyetler sadece malzemelerin dayanıklılığını arttırmaya yönelik mekanik ve kimyasal yaklaşımlara odaklanmakla kalmaz, aynı zamanda yeni hasar tespit tekniklerini de içerir. Son 5 yılda bu alanda yapılan araştırmalar, sistemlerin yapısal kararsızlıkları veya

pahalı katkı maddelerinin kullanılması nedeniyle ticari olarak kullanılamadığını göstermektedir. Mikro kapsülleme yaklaşımının yanı sıra, termal olarak başlatılmış iyileştirmede kullanan teknolojiler, kendi kendini iyileştiren polimer gelişimi için alternatif bir yol sağlar. Mevcut gelişmeler, mikrovasküler ağlarla birlikte kullanılabilir olan iyileştirici ajan dolu nanokapsüllerin geliştirilmesi ve optimizasyonuna doğru ilerlemektedir. Son gelişmelere baktığımızda ticari uygulamalarda kullanılabilir kendi kendini onarabilen malzemelerin üretimi konusunda önemli derecede ilerlemeler kaydedildiği açıktır.

Bugüne dek, kendiliğinden iyileşen polimerik malzemelerin gelişimi, büyük ölçüde biyolojik iyileşmenin taklit edilmesine dayanmaktadır. Biyomimetik yaklaşım kullanılarak yapılan önemli ilerlemelere rağmen, en basit biyolojik iyileştirme mekanizmasının sentetik sistemlere uyarlanması için bile daha uzunca bir zamana ihtiyaç bulunmaktadır.

Biyolojik ve sentetik iyileşme mekanizmaları arasındaki önemli farklardan biri biyolojik sistemlerin çok basamaklı iyileştirme yöntemini kullanmasıdır. Örneğin, omurgalılarda ve omurgasızlardaki iyileşme, gerçek iyileşme süreçlerinden önemli ölçüde farklıdır. Hasarlı cildi kapamak ve korumak için önce "yama sonra onar" mekanizmasına dayanır, Bu mekanizmaların aksine, yukarıda tartışılan kendi kendini iyileştirme konseptlerinin tümü ya yeni bir fazın yerinde kürlenmesi ya da yüzeylerin kalıcı olarak kapatılması yoluyla tek bir adımda iyileşmeyi tamamlamasına dayanır.

Biyolojik ve sentetik iyileşme sistemlerinin ikinci bir farkı, biyolojik sistemler tarafından kullanılan çoklu mekanik yaklaşımda yatmaktadır. En basit biyolojik sistemler aynı anda birden fazla iyileştirme mekanizması kullanır. Hasar görmüş hücreler tarafından kullanılan iyileştirme işlemi, deliği tıkamak için kaotik bir lipid birleşimi içerir ve daha sonra deliğin kenarlarını birbirine yaklaştırmak için kordon benzeri bir yapı oluşturur. İnsanlarda kemik, tendonlar [119] ve cilt [120] için tamir mekanizmaları da hasarlı malzemenin rejenerasyonu ile birlikte başlangıçtaki inflamatuvar yanıtları içeren multimekanistik bir yaklaşıma dayanmaktadır. İyileştirici ajan ile doldurulmuş mikrokapsüllerin epoksi matrisine eklenmesinin, çatlak tutması gibi çatlak büyümesini geciktirici mekanizmalar yoluyla kırılma tokluğunu arttırdığı iddia edilebilir, bununla birlikte, bu gelişmeler bir tamir mekanizması olarak hareket etmekten ziyade, kompozitlerin iç sertliğine katkıda bulunur.

İyileştirici ajanların niteliğindeki değişiklikler mevcut kendi kendini iyileştirme sistemlerini geliştirmek için kullanılabilir. Kendi kendini iyileştiren malzemelerin çalışma sıcaklıkları ve iyileşme ajanı ömrü gibi. İyileştirici ajanlardaki diğer gelişmeler, sandviç-tipi hücresel ajanların kullanımı, iyileştirilmesi veya bükülme dayanımı sağlayan biyomimetik dolgu maddeleri de sayılabilir. Kendiliğinden iyileşme alanının bir gün, gerekli kimyasalları ve iyileştirici blokları sürekli olarak hasarlı bölgelere taşıyan dolaşım sistemi ile birlikte biyomimetik iyileştirme yeteneklerini kullanan prosedürlerin ötesine geçeceği öngörülmektedir.

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit (98%, ABCR), sülfürik asit (H_2SO_4 , %98, Merck), hekzan (99,5%, Merck), etilasetat (99%, Merck), tetrahidrofuran (THF, $\geq 99,9\%$, Merck), *N,N'*-dimetilformamid (DMF, 99,5%, Merck), Etanol ($\geq 99\%$, Merck), diklorometan (DCM, 99%, Merck), kloroform ($CHCl_3$, 99%, Merck), trietilamin (99%, Merck), difenil disülfid (%99, Aldrich), p-Tolyl disülfid (%98, aldrich), 4, Amino fenil disülfid (%98, Aldrich), 3,3 dihidroksi difenilsülfid (%98, aldrich).Herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

4.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Bileşiklerin elde edilmesi ve kolondan ayırma işlemleri sırasında çözücülerin geri kazanılmasında, “Heidolph” marka “Laborota 4000” model döner buharlaştırıcı kullanılmıştır.

UV-görünür bölge absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları Varian Cary 50 Conc spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Lam üzeri ince film kaplamalarında Primarc UV Technology mini kurlaştırma cihazı kullanılmıştır.

Polimerimerizasyon işlemleri orta basınçlı cıva lambası içeren mini reaktörde gerçekleştirilmiştir.

İnfrared spektrum ölçümleri Nicolet 6700 ve Bruker Alpha II FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edildi.

NCO ölçümleri için Mettler Toledo T 50 titratörü kullanılmıştır.

Polimerlerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi, THF bazlı (Agilent 1100) pompa ve refraktif indeks dedektörü (Agilent 1100s) olan jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçülmüştür.

Sentez sonrasında elde edilen ürünler kütle spektrumu ile kalitatif ve kantitatif analizleri LCMS Q-TOF Agilent 6530 ile gerçekleştirilmiştir.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları (^1H NMR, ^{13}C -APT NMR, COSY NMR) Yıldız Teknik Üniversitesi'nde "Bruker-500 MHz NMR" cihazıyla CDCl_3 'de alındı. Floresans ve fosforesans spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazı kullanılarak elde edildi.

Fotoliz işlemi, Macam Flexicure cihazı ile iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinde yapılmıştır.

Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığını tespit etmek, oluşan ürünlerin göreceli yoğunluklarını tespit etmek, yan ürünleri belirleyebilmek amacıyla deneysel süreçte TLC plakalara Camag UV-kabin ile bakılmıştır.

Ürünlerin kurutulmasında Binder marka vakum etüvü kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen reaksiyonlar için tartımlar Ohaus hassas terazi ile alınmıştır.

Ultrasonik banyo olarak 160 W gücünde 80 °C sıcaklığa çıkabilen Ultrasonic Cleaner VWR marka cihaz kullanılmıştır.

4.3 İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

İnce tabaka kromatografisi katı-sıvı adsorbsiyon kromatografisidir. Kağıt kromatografisi gibi düzlemsel bir kromatografi türüdür. Hem nitel hemde nicel analizlerde kullanılabilir. Burada sabit faz cam ya da alüminyum levhalar üzerine sıvanmış katı adsorban maddelerdir. Burada çözücü kılcallık etkisi ile içerisine daldırılan plakada aşağıdan yukarı doğru yürür. Sabit faz olarak kullanılan kaplama malzemesi mekanizmaya göre belirlenir. Genellikle asidik maddeler için asidik absorplayıcılar, bazik maddeler için ise bazik absorplayıcılar kullanılır. İnce tabaka kromatografisi ile bir karışımın hangi bileşenlerden oluştuğu belirlenebilir. Maddelerin polaritelerindeki farklılıklara göre sabit faz üzerindeki tutunmalarına bağlı olarak sürüklenme hızları farklı olacaktır. Bu da tabaka üzerinde ayrı bölgelerde spotların oluşmasını sağlar.

Yine bir karışım içerisindeki maddelerin oranlarını belirlemek için TLC'den yararlanılabilir. Oluşan spotlar TLC tabakası üzerinden sabit faz ile alınarak uygun bir çözücüde çözülür. Ardından süzme işlemi yapılarak adsorban tabaka ayrılır ve çözelti

içerisinde bulunan madde çözücünün uçurulması ile katı olarak elde edilir. Buradan yapılacak olan tartım işlemi sonucunda spotun reaksiyon sonucu oluşan karışım içerisindeki oranı tayin edilmiş olunur.

4.4 Kolon Kromatografisi

İlk kez 1906 Yılında Rus botanikçi Mikhail Tsweet tarafından bir makalede kullanılan Kromatografi sözcüğü renkli yazmak anlamına gelmektedir. Kromatografi, bir karışımdaki çeşitli maddeleri, maddelerin özelliklerindeki farklılıklara dayalı olarak ayıran analitik bir tekniktir. Karışımdaki maddeler polarite, çap farklılıkları, çözünürlük gibi farklılıklara bağlı olarak ayrılabilir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından birbirine çok benzeyen maddeleri birbirinden ayırmak adına kullanılan bir yöntemdir. Kromatografi bir karışımdaki çeşitli maddelerin hareketli bir faz yardımı ile sabit bir faz üzerinden geçirilmeleri ve bu geçiş sırasında farklı hızlarla hareket edebilmeleri tekniğine dayanır.

Kromatografi tekniği temel üç ana unsura dayanır;

- 1 - **Sabit faz:** Bu faz daima bir "katı" veya bir "katı destek üzerine emdirilmiş bir sıvı tabakasından" oluşur.
- 2 - **Hareketli faz:** Bu faz daima bir "sıvı" veya "gazdan" oluşur.
- 3 - **Sabit faz, hareketli faz ve karışımında yer alan maddeler arasındaki etkileşimin türü:** Kromatografide "yüzey tutunması veya adsorpsiyon" ile "çözünürlük" olguları temel etkileşim türlerini oluştururlar.

Kolon kromatografisi biyomoleküllerin saflaştırılmasında sıklıkla kullanılır. Kolon, biyomolekülleri seçici adsorblayan bir maddeyle (katı porlu matriks) doldurulur. Sabit faz biyomolekül karışımı kolona tatbik edilir. Tampon çözelti yani mobil faz ile yıkanan kolon tarafından, adsorbe edilmeyenler önce, adsorbe edilenler ise daha geç kolondan çıkarlar.

4.5 Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-800 nm dalgaboyları arasındaki ışığın, b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin absorbansının ölçümüne dayanır. Diğer bir ifade ile dalga boyuna karşı absorbans ölçümüne dayanır. Moleküler absorpsiyon spektroskopisinde moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanması ve fonksiyonel

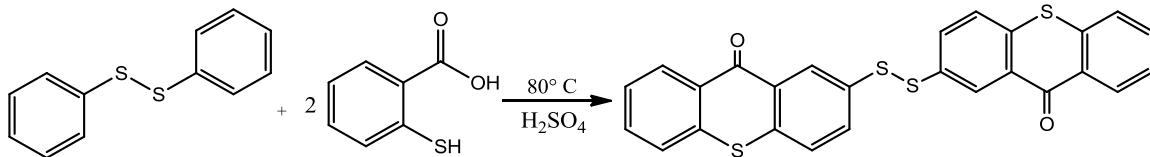
grupların bulunduğu bileşiklerin nicel analizinde kullanılır. Spektrumun görünür bölgesindeki fotonların enerjisi 36-72 kcal/mol arasında değişirken. 200-400 nm dalga boyu arasındaki fotonların enerjileri 143 kcal/mol dolaylarındadır. 200 nm altındaki fotonların enerjileri çok daha yüksek olmak ile birlikte çok çalışılan bir UV bölgesi değildir.

5.1 [TX-S]₂ Ditiyokzanton-disülfid Fotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada disülfid bağlarına sahip tersinir özellik gösteren kendi kendini onarma özelliğine sahip olacağı düşünülen Ditiyokzanton disülfid [TX-S]₂ sentezlendi ve karakterize edildi. Fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelendi. Sentezlenen [TX-S]₂ bileşiğinin çift kromoforik gruba ve disülfid bağlarına sahip olması nedeniyle fotofiziksel özellikleri ve fotolizi büyük önem taşımaktadır. H NMR, LC-MS, Q-TOF, FT-IR, UV –Vis absorpsiyon ve floresans emisyon gibi spektrofotometrik kromatografik teknikler kullanılarak incelenmiştir. Yapılan spektrofotometrik ve kromatografik analizler [TX-S]₂ yapısını doğrulamaktadır.

5.1.1 [TX-S]₂ maddesinin sentezi

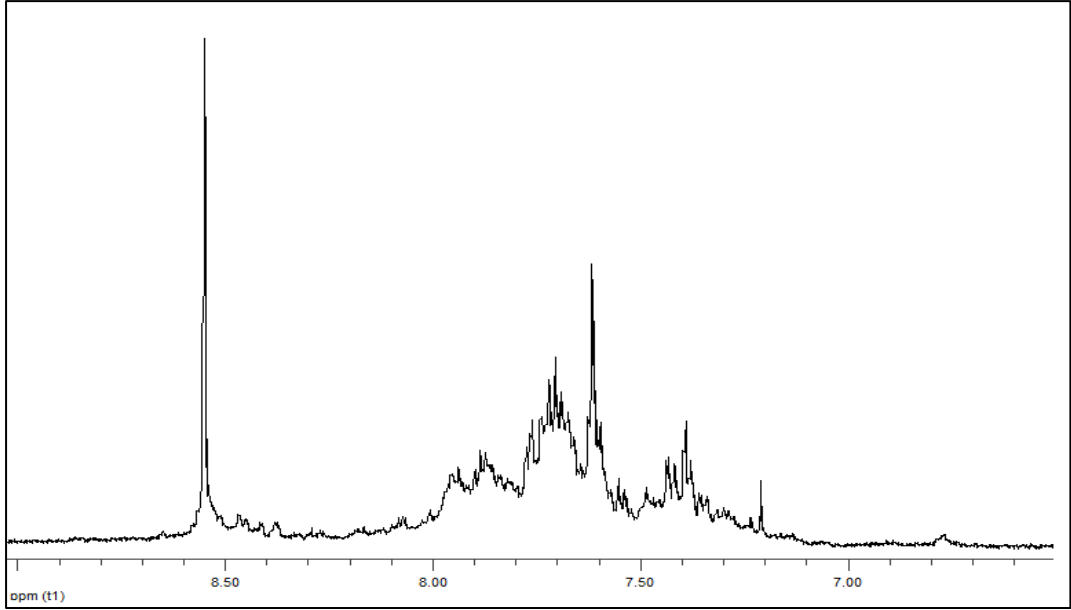
Tiyosalisilik asit (1×10^{-3} mol) üzerine H₂SO₄ (2 ml) ilave edilip balon içerisinde 5-10 dk karıştırıldı. Ardından üzerine difenil disülfid ($2,75 \times 10^{-3}$ mol) ilave edilerek 80 °C’de 4 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına getirildi ve oda sıcaklığında bir gece bekletildikten sonra reaksiyon karışımı azar azar yaklaşık 200 ml sıcak saf suya dökülmesi ile sonlandırıldı. Ardından süzme işlemi gerçekleştirilerek suda çöken ürün alındı. Katı madde vakum etüvünde bekletilerek kurutuldu. Daha sonra kolon sisteminde etanol/etil asetat (2:1,5) yürütücü faz eşliğinde saflaştırılmıştır.



Şekil 5.1 [TX-S]₂ maddesinin sentez mekanizması

5.1.2 [TX-S-]₂ maddesinin karakterizasyonu

5.1.2.1 [TX-S-]₂ maddesinin ¹H-NMR analizi

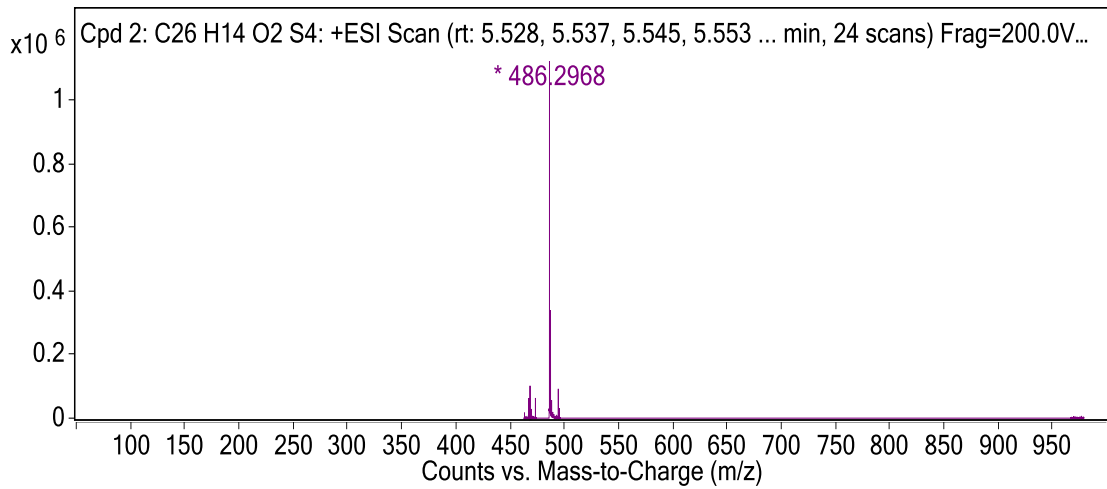


Şekil 5.2 [TX-S-]₂ maddesinin ¹H-NMR Spektrumu

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) : Spektrumunda görülen piklere ait veriler şöyledir; δ 7.20–8.00 (m, 14H, aromatic), ppm.

5.1.2.2 [TX-S-]₂ maddesinin Q-TOF analizi

Compound Label	RT	Mass	Abund	Formula	Tgt Mass
Cpd 2: C ₂₆ H ₁₄ O ₂ S ₄	5,611	485,9845	365	C ₂₆ H ₁₄ O ₂ S ₄	485,9877

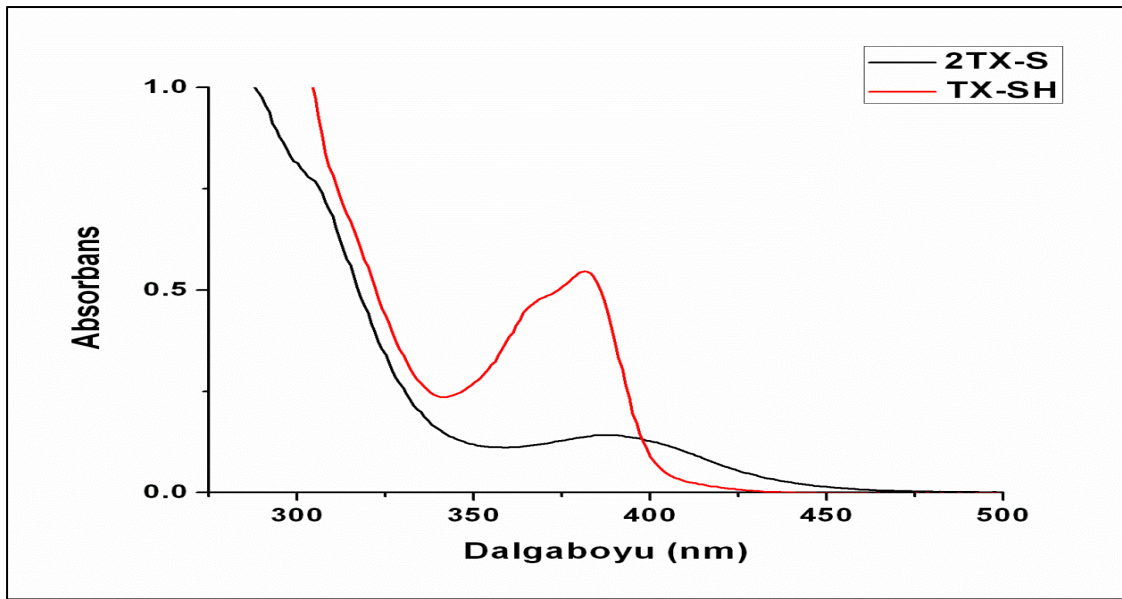


Şekil 5.3 [TX-S-]₂ maddesinin Q-TOF analiz sonucu

5.1.3 [TX-S]₂ maddesinin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi

5.1.3.1 UV-Vis absorpsiyon spektrumu

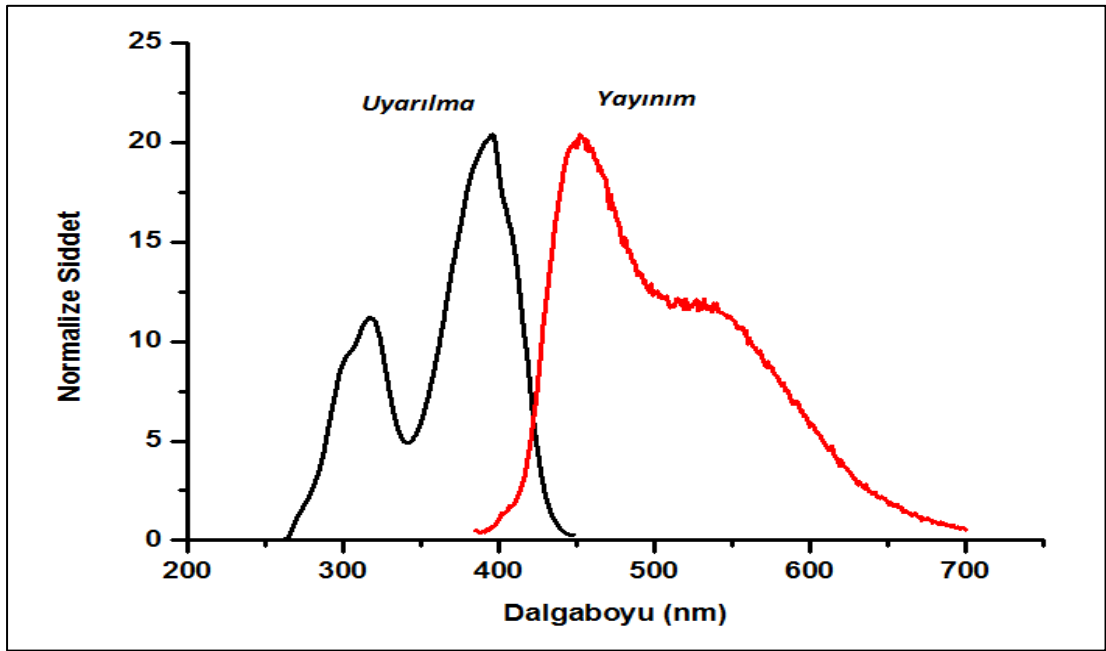
[TX-S]₂ maddesi tipik tiyokzanton kromoforun verdiği absorpsiyon özelliği sergilemektedir. Ancak molar absorptivite değeri diğer tiyokzanton bileşikleriyle kıyaslandığından oldukça düşük bulunmaktadır. 391 nm deki maksimum dalga boyuna eşlik eden molar absorptivite değeri $\epsilon_{391} = 568 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Şekil 5.6'da TX-SH ile absorpsiyon spektrumlarının kıyaslanması gösterilmektedir. TX-SH ile kıyaslandığında [TX-S]₂'in maksimum absorpsiyon değeri 10 nm kayma göstermektedir.



Şekil 5.4 [TX-SH] ve [TX-S]₂'in UV-Vis absorpsiyon spektrumu (EtOH)

5.1.3.2 Floresans ve fosforesans özelliklerinin incelenmesi

[TX-S]₂ fotobaşlatıcısının floresans uyarma ve yayılım spektrumları 25 °C'de, etanol içerisinde, uyarma dalga boyu 380 nm olacak şekilde ölçülmüştür. Uyarma-yayılım spektrumlarının kesişim noktasına karşı gelen dalga boyu dikkate alınarak [TX-S]₂'nin singlet enerjisi 273 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 9,10-difenil antrasenin standart olarak kullanılmasıyla [TX-S]₂'in floresans kuantum verimi eşitlik (5.1) ile hesaplandı ve $\Phi_f = 0,0473$ bulundu. Bu değer bize [TX-S]₂'in etkili sistemlerarası geçiş gösterdiğini söylemektedir.



Şekil 5.5 [TX-S-]₂'in EtOH içerisindeki floresans uyarma ve yayılım spektrumu($\lambda_{(exc)}=380$ nm)

$$\Phi_{f(örnek)} = \Phi_{f(standart)} \times \frac{\text{Alan}_{örnek}}{\text{Alan}_{standart}} \times \left[\frac{n_{örnek}}{n_{standart}} \right]^2 \quad (5.1)$$

$\Phi_{f(örnek)}$ = Örneğin floresans kuantum verimi

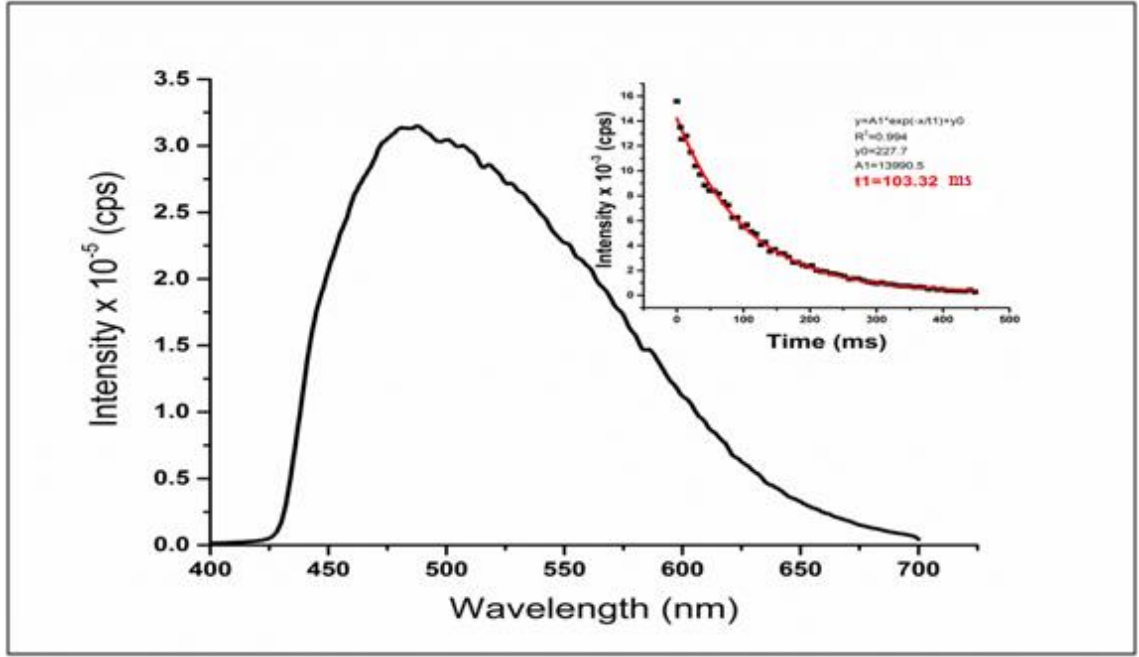
$\Phi_{f(standart)}$ = 9,10 difenil antrasen'in floresans kuantum verimi ($\Phi_f = 0,95$)

$\text{Alan}_{örnek}$ = Örneğin floresans yayılım grafiği altında kalan alan

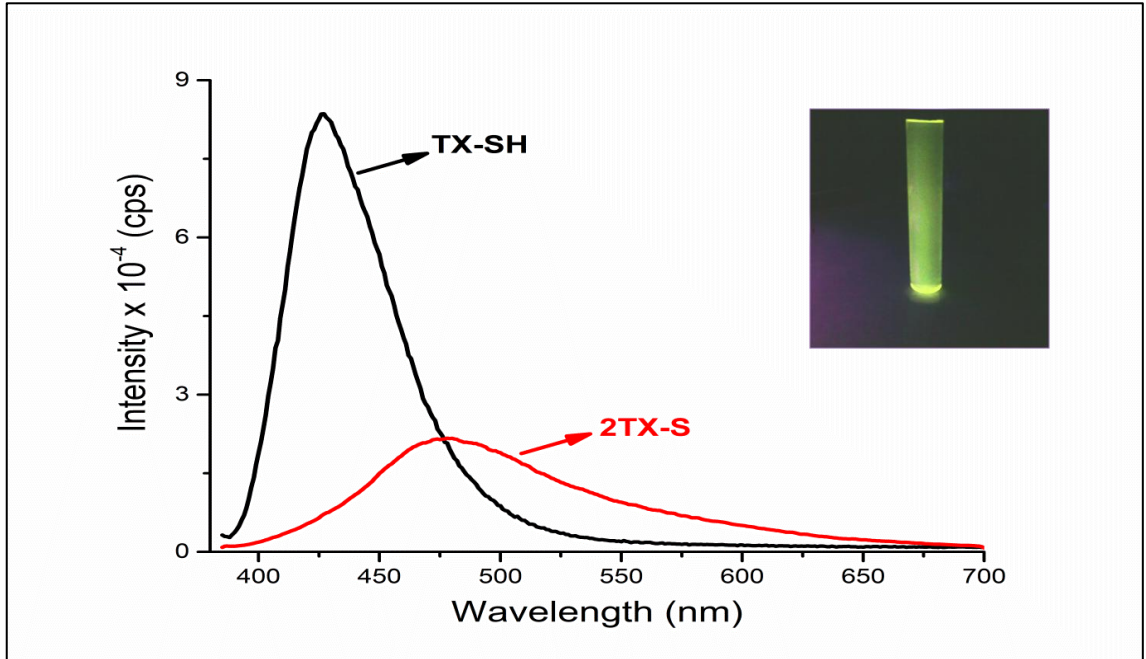
$\text{Alan}_{standart}$ = Referans floresans yayılım grafiği altında kalan alan

$n_{örnek}$ = Örnek için kullanılan çözücünün refraktif indeks değeri

$n_{standart}$ = Standart için kullanılan çözücünün refraktif indeks değeri



Şekil 5.6 [TX-S-]₂'in 77 K'deki fosforesans yayılım spektrumu ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm EtOH}$)



Şekil 5.7 [TX-S-]₂ ve [TX-SH] floresans yayılım spektrumları ($\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm EtOH}$)

5.1.4 [TX-S]₂ maddesinin fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Metil metakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonu [TX-S]₂ fotobaşlatıcısı beraberinde gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları hem fotobaşlatıcı konsantrasyonu hemde lamba seçimi açısından gerçekleştirildi. Bunun için [TX-S]₂'in DMF çözücüsü içinde farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri (1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5}) 2 saat boyunca MMA beraberinde kuvars tüp içerisinde 7 adet 8 W'lık UV-C lamba içeren bir fotoreaktör içinde aydınlatılmıştır. Optimum konsantrasyon değeri tablo 5.2 den de görüldüğü gibi 1×10^{-3} M olarak bulunmuştur.

Tablo 5.1 MMA [4,68 M]'in [TX-S]₂ beraberinde DMF de hava atmosferinde fotopolimerizasyon sonuçları

[TX-S] ₂ M ⁻¹	Dönüşüm %
1×10^{-2}	3,9
1×10^{-3}	7,0
1×10^{-4}	2,1
1×10^{-5}	1,2

$$\% \text{ Dönüşüm} = 100 \times \frac{\text{Elde edilen polimerin ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \quad (5.2)$$

Dönüşüm yüzde değerleri eşitlik 5.2 kullanılarak hesaplandı.

5.1.4.1 MMA'nın [TX-S-]₂ beraberindeki fotopolimerizasyonda optimum sürenin saptanması

Optimum konsantrasyon belirleme çalışmasından sonra [TX-S-]₂'in DMF çözücüsü içinde hazırlanan 1×10^{-3} M konsantrasyondaki çözeltisi, metil metakrilat beraberinde [4,68 M] ve DMF çözücüsünde hazırlanmış örnekler, fotoreaktör içinde farklı sürelerde oksijenli ve inert (Ar) ortamda aydınlatılmıştır. Polimerizasyondan sonra metanolde çöktürüldü.

Polimerler süzülüp vakum etüvünde kurutulduktan sonra, gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri 5.2 eşitliğine göre hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 5.3' de verilmiştir.

Tablo 5.2 MMA'nın [4.68 M] DMF içinde [TX-S-]₂ [1×10^{-3} M] fotobaşlatıcısı beraberinde farklı sürelerde Ar ve O₂ atm de polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri

Süre	Atmosfer	Konsantrasyon	%Dönüşüm
30 dk	Argon	1×10^{-3} M	0,41
1 saat	Argon	1×10^{-3} M	2,7
2 saat	Argon	1×10^{-3} M	8,1
2 saat	O ₂ Atm	1×10^{-3} M	7,0
2 saat	O ₂ Atm	Sadece MMA	0

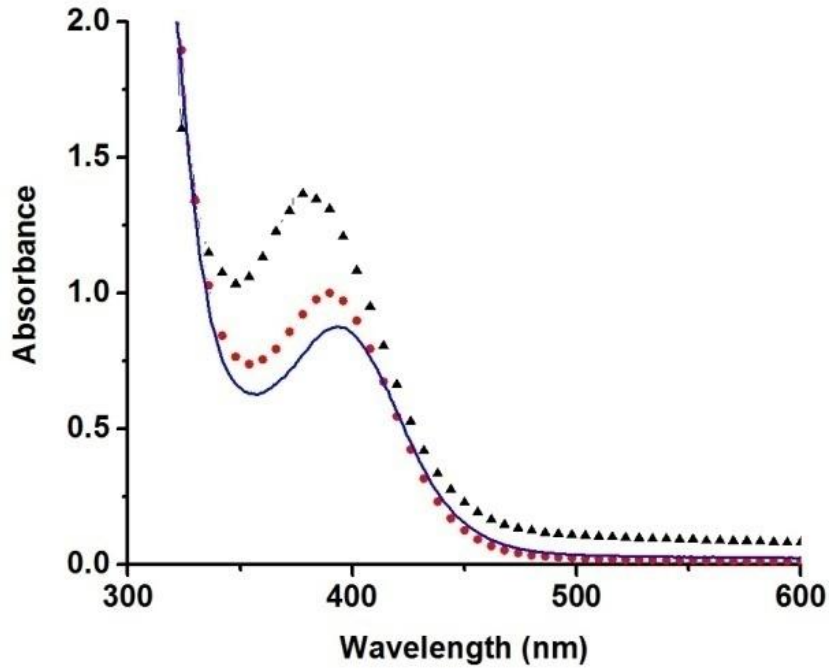
Polimerizasyon sonuçlarını incelediğimizde en yüksek verimin 2 saat sonunda gerçekleştiğini görmekteyiz. Bunun yanında inert (Ar) atmosferin O₂ atmosferine kıyasla dönüşüm değerini % 1,0 arttırdığı da görülmektedir. Aynı işlem farklı bir lamba olan orta basınçlı civa lambasında gerçekleştirildiğinde genel olarak % verimin Tablo 5.3 görüldüğü gibi daha da arttığı görülmüştür.

Tablo 5.3 MMA'ın [TX-S-]₂ (1×10^{-3}) beraberinde DMF içerisinde orta basınçlı civa lambasında polimerizasyon sonuçları

	% Dönüşüm	Aydınlatma Süresi	Mn
O₂ Atm	20,0	2h	-
N₂ Atm	14,0	2h	$5,44 \times 10^4$
O₂ Atm + Amin	32,0	2h	$2,66 \times 10^4$
N₂ Atm + Amin	28,0	2h	$2,22 \times 10^4$

5.1.5 [TX-S-]₂ maddesinin fotoliz çalışması

[TX-S-]₂'in fotoağarma işlemi hem gün ışığında hem de civa lambasında gerçekleştirilmiştir. Etanol içerisinde 1×10^{-3} M derişiminde iki çözelti hazırlanmıştır. Bu hazırlanan çözeltilerden biri dört gün boyunca güneş göreceğ şekilde pencerenin kenarına konulmuştur. Diğer i ise dört saat boyunca orta basınçlı civa lambasına maruz bırakılmıştır. Ardından dalga boyuna karşı absorbans değeri ölçülerek grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.8). Yapılan her iki çalışma sonucunda da fotoağarmanın tam tersi şeklinde absorbans da artış görülmüştür. Bu durum şu şekilde açıklanabilir. [TX-S-]₂ molekülündeki S-S bağları muhtemelen ayrıışmış olmak ile birlikte tiyil radikallerinin proton abstrakte etmeleri ile birlikte 2-merkaptotiyokzanton oluşumuna yol açmıştır ve absorpsiyon da artışla sonuçlanmıştır.



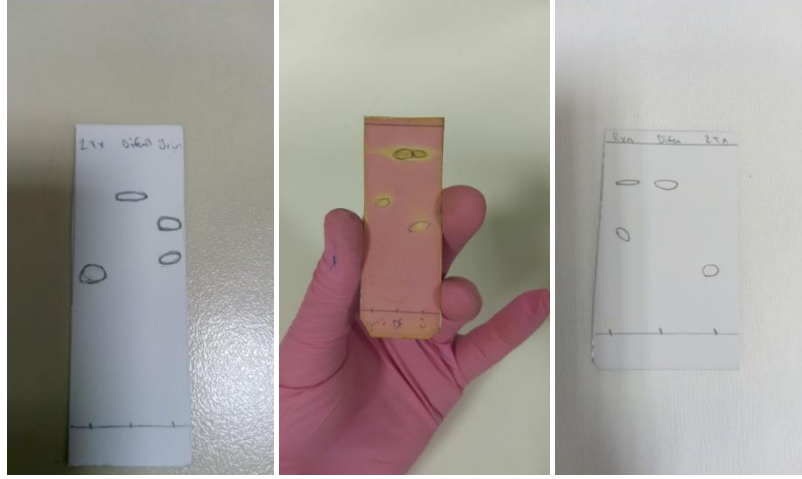
Şekil 5.8 [TX-S-]₂ fotoağarma spektrumu 4 Gün güneş ▲ 4 saat Cıva Lambası ●
— başlangıç hali

[TX-S-]₂ tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcı grubuna dahil olup, herhangi bir yardımcı başlatıcı olmadan polimerizasyonu başlatabilme yeteneğine sahiptir. Tiyokzantona kıyasla 400 nm sonrasında da absorpsiyona sahiptir. [TX-S-]₂ molar absorpsiyonunun düşük olmasına rağmen metilmetakrilat ile yapılmış olan polimerizasyonda verimi oldukça iyidir. Bu çalışmada yapılmış olan disülfid değişim reaksiyonu göstermiştir ki, kendi kendini iyileştirebilen bir malzeme olarak kullanım olanağı bulunmaktadır.

5.1.6 [TX-S-]₂'in disülfid değişim mekanizmasının incelenmesi

[TX-S-]₂ maddesinin sentezlenme amacı; bu bileşik yardımıyla kendi kendini yenileyebilen sistemlerin geliştirilmesidir. Bu nedenle [TX-S-]₂'in disülfid bağlarının kırılabilir olması Ph-S-S-Ph ile fotolizi gerçekleştirilerek incelenmiştir. 0,05 mmol [TX-S-]₂ ve 0,05 mmol [Ph-S]₂ ayrı ayrı 5 mL etanol içerisinde çözüldü. Daha sonra bu çözeltiler kuvars bir tüp içerisine konularak karıştırıldı ve azot atmosferinde 1 saat Macam Flexicure da aydınlatıldı. Fotoliz işlemi sonucunda değişen absorpsiyon spektrumları kıyaslama olarak Şekil 5.10 de verildi. Aydınlatma işlemi sonrasında exchange reaksiyonunun gerçekleşip gerçekleşmediğini görmek için TLC ile izleme ve

ayırma çalışmaları yapıldı. TLC çalışmaları sonucunda 2 ayrı spot gözlemlendi. Bu spotlardan birinin beklenen ürüne diğerinin ise başlangıç maddesine ait olduğu tespit edildi ve ayrılan maddelerin Q-TOFF analizleri gerçekleştirildi.

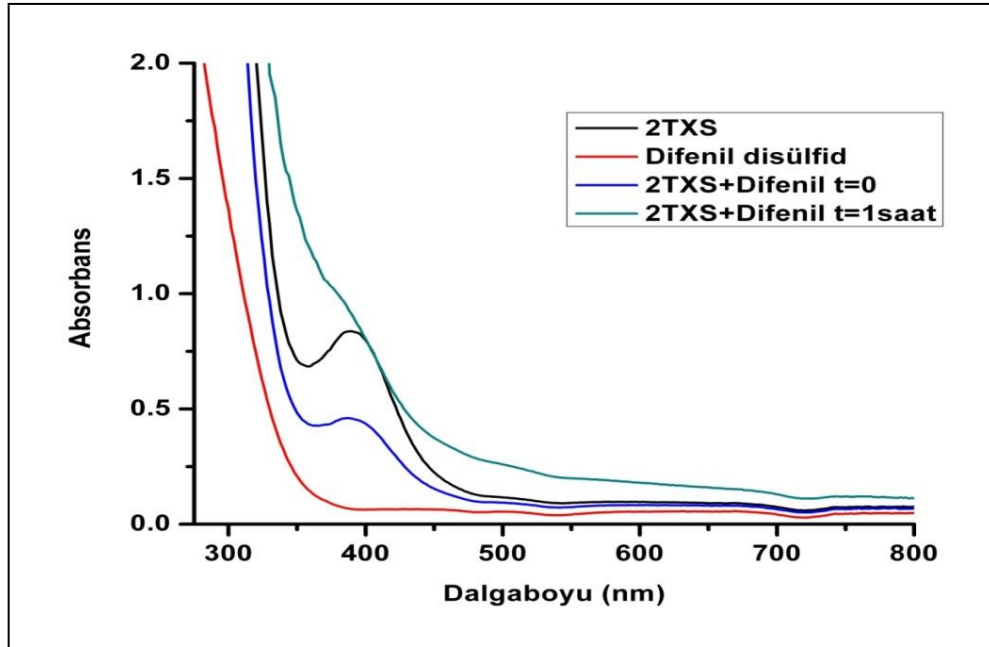


CH_2Cl_2

CH_2Cl_2 -Petrol eteri

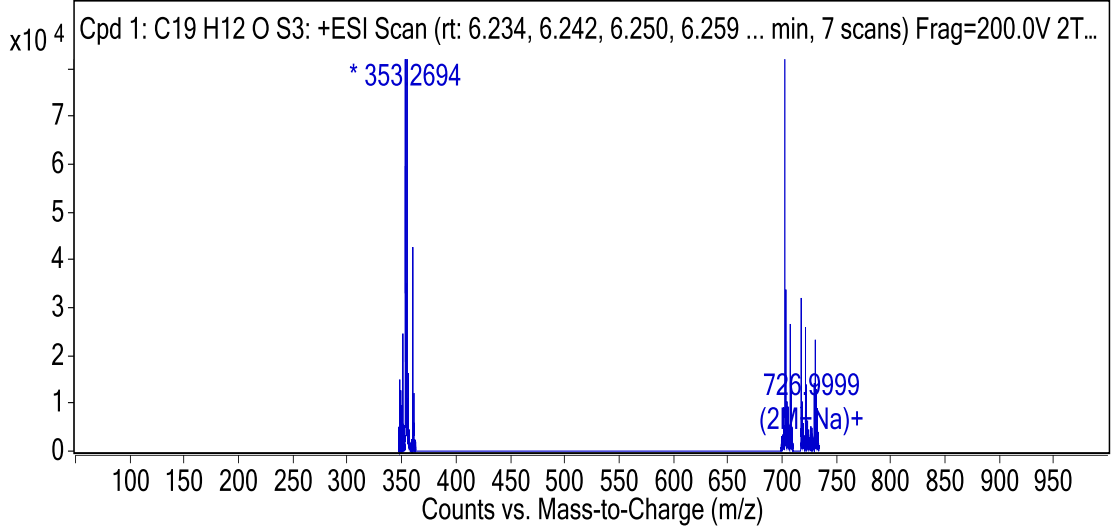
CH_2Cl_2 - Hekzan

Şekil 5.9 $[\text{TX-S}]_2$ ile $[\text{Ph-S}]_2$ arasındaki yer değiştirme reaksiyonu TLC sonuçları



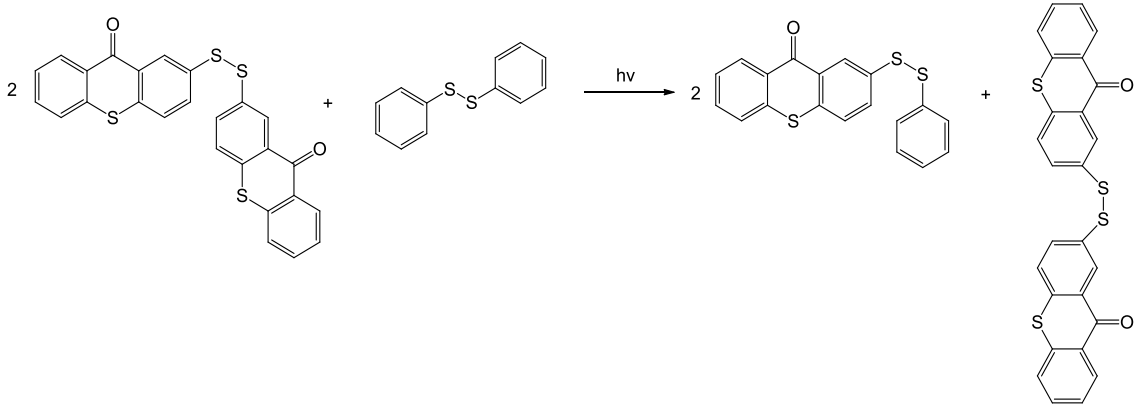
Şekil 5.10 $[\text{TX-S}]_2$ ile $[\text{Ph-S}]_2$ arasındaki yer değiştirme reaksiyonu UV-Vis absorpsiyon spektroskopisiyle izlenmiştir.

Compound Label	m/z	RT	Algorithm	Mass
Cpd 1: C ₁₉ H ₁₂ O S ₃	726,9999	6,267	Find By Formula	352,0069



Şekil 5.11 [TX-S-]₂ ile [Ph-S]₂ arasındaki yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu oluşan ürüne ait Q-TOF analiz sonucu

[Ph-S]₂ ile yapılan yer değiştirme reaksiyonu sonucunda [TX-S-]₂'e ait S-S bağlarının kırılmaya uğradığı görülmüştür. Bu da bize [TX-S-]₂'in aydınlatma sonucunda S-S bağlarının kırılması ile kendi kendini yenileme özelliğine sahip olacağını göstermektedir (Şekil 5.12).

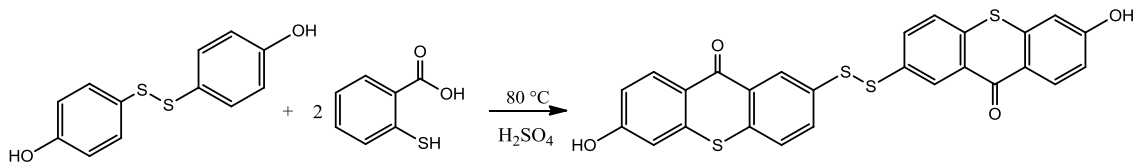


Şekil 5.12 [TX-S-]₂ ile [Ph-S]₂ arasındaki yer değiştirme reaksiyonu, 1 saat UV-Vis lamba da aydınlatılmıştır (EtOH)

5.2 [OH-TX-S]₂ Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Bir önceki çalışmada sentezlemiş olduğumuz, disülfid bağlarına sahip tersinir özellik gösteren tiyokzanton disülfid maddesinin [TX-S]₂ farklı bir türevi olan 7,7'-disulfanediylbis (3-hydroxy-9h-thioxanthen-9-one [OH-TX-S]₂ molekülü sentezlendi ve karakterize edildi.

5.2.1 [OH-TX-S]₂ maddesinin sentezi



Şekil 5.13 [OH-TX-S]₂ maddesinin sentez reaksiyonu

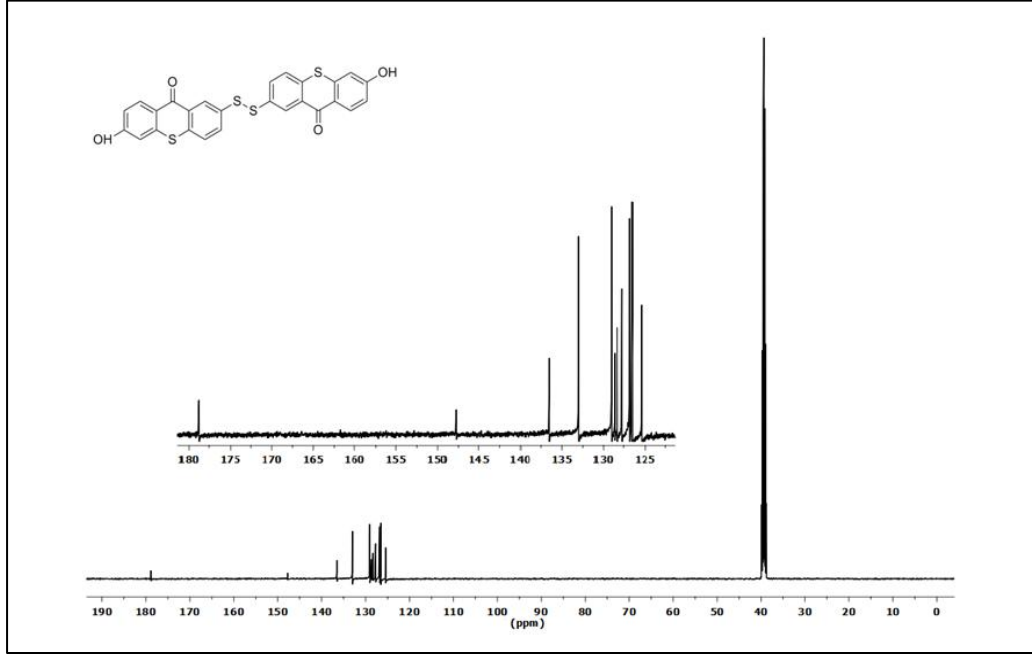
Tiyosalisilik asit (4×10^{-3} mol) üzerine H₂SO₄ (7,0 ml) ilave edilip balon içerisinde 5-10 dk karıştırıldı. Ardından 10 mL benzen içinde çözünen dihidroksi fenil disülfid (1×10^{-3} mol) damla damla ilave edildi. 1 gece oda sıcaklığında, 12 saat de 80 °C’de reflux edildi. Daha sonra oda sıcaklığında bir gece bekletildikten sonra reaksiyon karışımı yaklaşık 200 mL sıcak saf suya dökülerek sonlandırıldı. Ardından süzme işlemi gerçekleştirilerek suda çöken ürün alındı. Katı madde vakum etüvünde kurutuldu. Petrol eteri ile yıkandıktan sonra kolon sisteminde etanol/etil asetat (2:1.5) yürütücü faz eşliğinde saflaştırıldı.



Şekil 5.14 [OH-TX-S]₂ reaksiyon sonlandırma öncesi ve sonrası ürün

5.2.2. [OH-TX-S-]₂ maddesinin karakterizasyonu

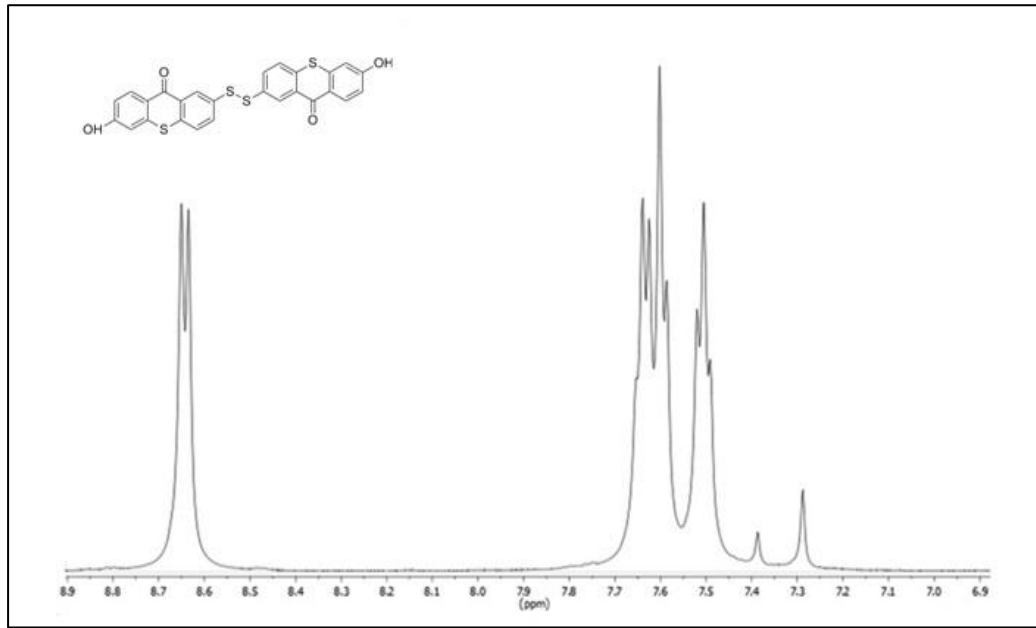
5.2.2.1 [OH-TX-S-]₂ maddesinin ¹³C-NMR analizi



Şekil 5.15 [OH-TX-S-]₂ ait ¹³C-NMR spektrumu

[OH-TX-S-]₂ bileşiğinin ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) spektrumunda görülen piklere ait veriler şöyledir; δ 125,4; 126,5; 126,8; 127,7; 128,3 X 2, 128,6 X 2, 129,0; 133,0; 136,5; 147,8; 178,8 (C=O) X 2

5.2.2.2 [OH-TX-S]₂ maddesinin ¹H-NMR analizi

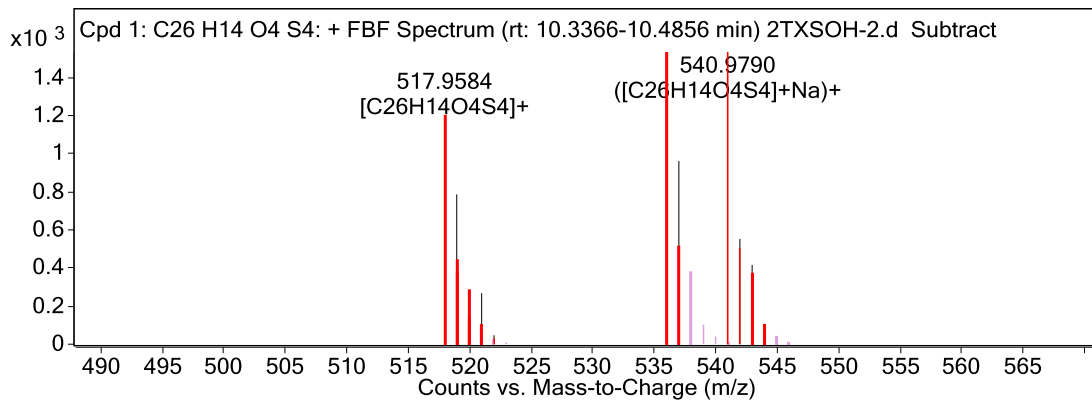


Şekil 5.16 [OH-TX-S]₂ ait ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) : spektrumunda görülen piklere ait veriler şöyledir; δ7.50 (t, J= 6,93 Hz, 3H, ArH) 7,60 (t, J= 7,96 Hz , 3H, ArH), 7,62 (d, J= 6,93 Hz, 3H, ArH) 8,63 (d, J=7,56 Hz, 3H, ArH) ppm.

5.2.2.3 [OH-TX-S]₂ maddesinin Q-TOF analizi

Compound Label	RT	Mass	Abund	Formula	Tgt Mass
Cpd 1: C ₂₆ H ₁₄ O ₄ S ₄	10.3697	517.9753	355	C ₂₆ H ₁₄ O ₄ S ₄	517.9775

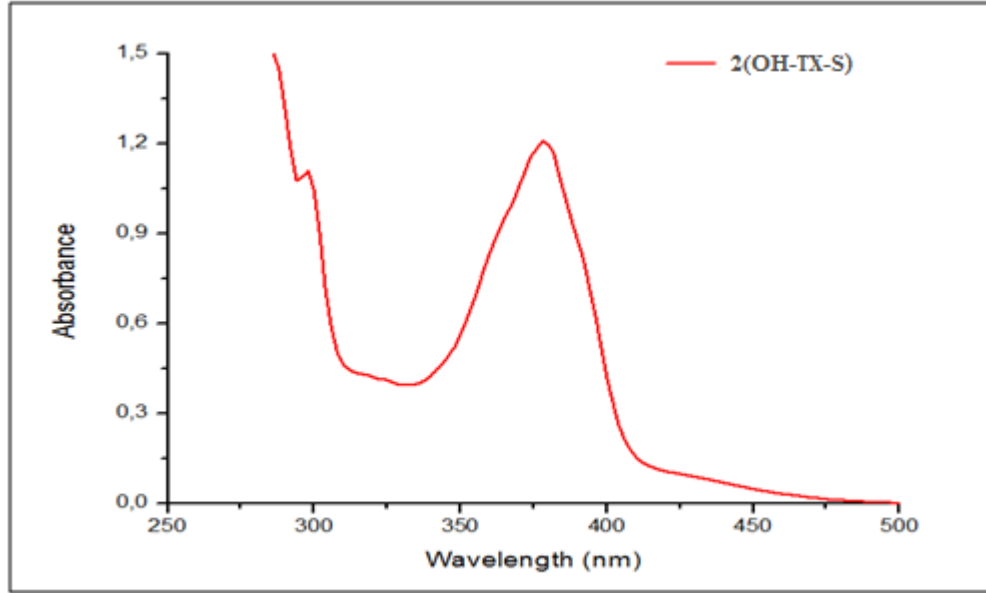


Şekil 5.17 [OH-TX-S]₂ ait Q-TOF analiz sonucu

5.2.3. [OH-TX-S]₂'ın fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi

5.2.3.1 UV-Vis absorpsiyon spektrumu

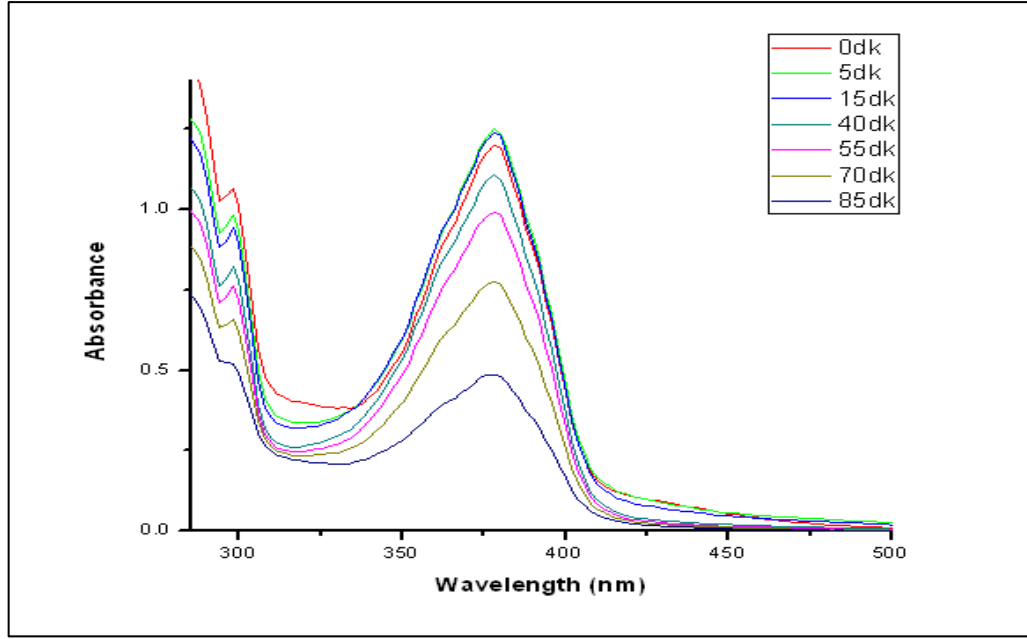
[OH-TX-S]₂ maddesinin kararlı hal absorpsiyon spektrumu etanol çözücüsünde alınmıştır. 378 nm de maksimum absorpsiyona sahip olan maddenin maksimum absorpsiyona karşılık gelen molar absorptivite değeri, 1300 L.mol⁻¹. cm⁻¹olarak bulundu.



Şekil 5.18 [OH-TX-S]₂ ait absorpsiyon spektrumu EtOH ϵ_{378} : 1300 L.mol⁻¹.cm⁻¹

5.2.3.2 Fotoliz çalışması

Fotoliz işlemi için [OH-TX-S]₂'in etanol içerisinde 1x10⁻³M çözeltisi hazırlanmıştır. Bu hazırlanan çözelti farklı aralıklar ile 85 dk boyunca Macam flexicure cihazın ışığına maruz bırakılmıştır. Ardından dalga boyuna karşı absorbans değerleri ölçülerek grafiğe geçirilmiştir (Şekil. 5.19) Yapılan çalışma sonucunda fotolize bağlı olarak zaman içerisinde absorbansda beklenildiği gibi düşüşler gerçekleşmiştir. Ancak 85 dk sonunda madde tamamen dekompoze olmamıştır.

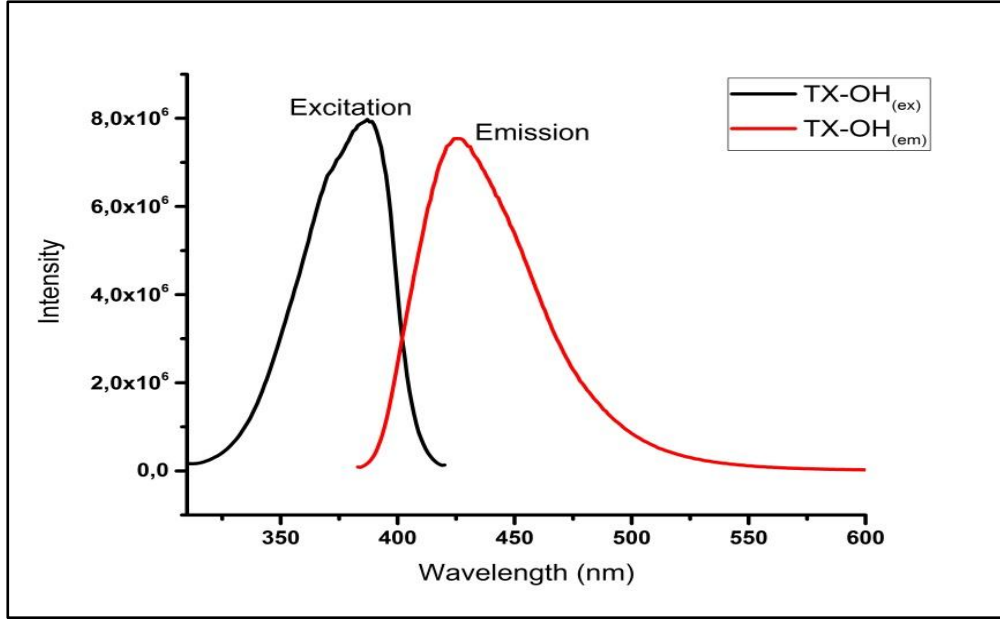


Şekil 5.19 [OH-TX-S]₂ ait fotoliz çalışması

5.2.3.3 Floresans ve fosforesans özelliklerinin incelenmesi

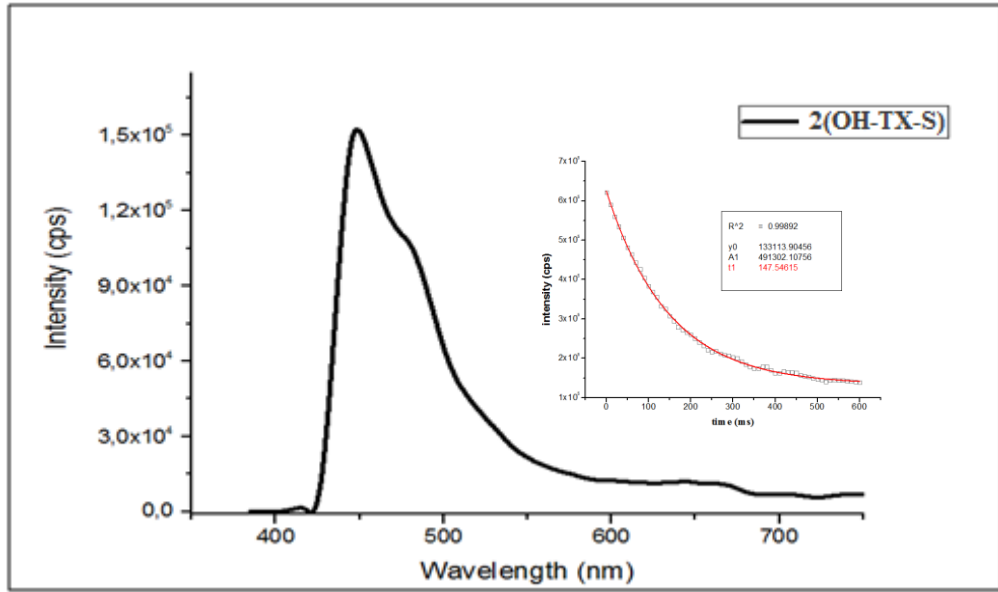
[OH-TX-S]₂ fotobaşlatıcısının floresans uyarma ve yayılım spektrumları 25°C’de, etanol içerisinde 378 nm uyarma dalga boyunda ölçülmüştür. Uyarma-yayılım spektrumlarının kesişim noktasına karşı gelen dalgaboyu dikkate alınarak [OH-TX-S]₂’nin singlet enerjisi hesaplanmıştır ve $E_s = 299$ kJ/mol olarak bulunmuştur. 9,10-difenil antrasen standart alınarak [OH-TX-S]₂ floresans kuantum verimi hesaplanmış ve $\Phi_f = 0,35$ bulunmuştur.

77 K deki fosforesans ölçümü sonunda triplet enerjisi geçişine karşı gelen 450 nm değerinin $E_T = 266$ kJ/mol ve fosforesans ömrünün 147 ms olduğu şekil 5.21 de gösterildiği hesaplanmıştır. Bu da bize en düşük triplet hal konfigürasyonunun $\pi - \pi^*$ olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.20 [OH-TX-S]₂ ait floresans uyarma-yayınım spektrumu

EtOH $\lambda_{exc} = 378\text{nm}$. $\phi_f = 0.350$ EtOH, $E_s=299$ kJ/mol



Şekil 5.21 [OH-TX-S]₂'in 77 K fosforesans yayınım spektrumu

5.2.4 [OH-TX-S-]₂ fotobaşlatılmış polimerizasyon

Azot atmosferi altında çok az da olsa verim düşüklüğü saptanmıştır. Bunun için oksijenin olumsuz etkisinden ziyade amin ilavesiyle oluşan α -aminoalkil radikallerinin sinerjistik etkisiyle aminin ilave edildiği formülasyonların dönüşüm yüzdelerinin arttığını söyleyebiliriz.

1×10^{-3} M Fotobaşlatıcı konsantrasyonunda MMA'nın DMF içerisinde fotobaşlatılmış polimerizasyonunda orta basınçlı cıva lambası kullanılmıştır. 2 saat süreyle aydınlatılarak elde edilen monomerin polimere dönüşüm yüzdesi tablo 5.4 de verilmiştir. Bu çalışmada ortama amin ilavesiyle polimerizasyon veriminin % 10 kadar arttığı bulunmuştur.

Tablo 5.4 [OH-TX-S-]₂'in cıva lambasında polimerizasyon sonuçları

	[PI]Mol. l ⁻¹	Dönüşüm %
O₂ Atm	1×10^{-3} M	45,1
N₂ Atm	1×10^{-3} M	41,6
O₂ Atm +Amin	1×10^{-3} M	55,8
N₂ Atm +Amin	1×10^{-3} M	58,6

5.2.5 [OH-TX-S-]₂ poliüretan çalışması

Poliüretanlar A bileşeni izosiyanatlardan, B bileşeni ise polieter polyollerden oluşan polimerik malzemelerdir. Bu çalışmada [OH-TX-S-]₂ kullanarak yapısında fotobaşlatıcı ve S-S bağları içeren bir poliüretan film sentezlenmiştir. Polimerizasyona başlamadan önce [OH-TX-S-]₂ sentez maddesi ‘’ Precisa XM 50’’ nem tayin cihazı kullanarak yapısındaki nem uzaklaştırılmış ve böylelikle izosiyanat ile reaksiyon vermesi engellenmiştir. Böylece [OH-TX-S-]₂ ile izosiyanat reaksiyonu sonrasında meydana gelen NCO tüketiminin sadece [OH-TX-S-]₂ ait -OH grupları tarafından tüketildiğinden

emin olunacaktır. Elde edilen poliüretan filmin yapısında suni hasarlar meydana getirilecek ardından da ışığa maruz bırakarak iyileşmesinin takip edilmesi hedeflenmiştir.

1. Basamak:

225 mg izosiyanat balon içereisine konuldu daha sonra üzerine 600,0 mg DMF ve 60,0 mg [OH-TX-S-]₂ ilave edilerek 20 dk 50 °C de karıştırıldı. Oluşan yeşil renkli çözeltinin üzerine toplu iğne ucu kadar DBTL sisteme eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. Ardından % NCO ölçümü yapıldı.

Tablo 5.5 İzosiyanat ve DMF çözeltisinde hacimsel NCO düşüşü

Çözelti	% NCO Oranı
MI-50 izosiyanat	33.6
225,0 mg MI-50 + 600,0 mg DMF	8.56

Hacimsel
Düşüş



Tablo 5.6 [OH-TX-S-]₂ bağlı NCO tüketiminin FTIR ile izlenmesi

Çözelti	% NCO Oranı
225 mg MI-50 + 600 mg DMF	8.56
60 mg [OH-TX-S-] ₂ (İlave edilince)	6.5

[OH-TX-S-]₂
bağlı düşüş



FT-IR da yapılan ölçüm de [OH-TX-S-]₂ ilavesi sonrasında % NCO değerinin 6,5 düştüğü görülmüştür. Bu da [OH-TX-S-]₂'ın -OH gruplarının izosiyanat ile reaksiyon verdiğinin bir göstergesidir.

İkinci basamak:

Daha sonra sisteme % 36 (590,0 mg) oranında 2000 Mw Polyol ilave edilir. N₂ atmosferinde 70 °C ısıtıldı. Ardından 70°C'de reaksiyon 2 h devam ettirildi. 2000 Mw polyol ilavesi sonrasında NCO düşüşü FTIR dan takip edilmiştir ve NCO değerinin 1.86 düştüğü gözlemlenmiştir.

Tablo 5.7 Polyol ilavesine bağı NCO tüketiminin FTIR ile izlenmesi

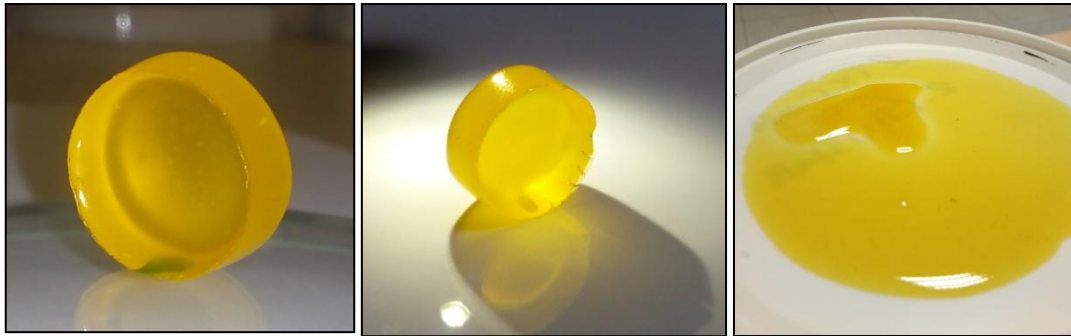
Çözelti	% NCO Oranı
[OH-TX-S-] ₂ içeren çözelti	6.5
(590 mg) Polyol 2000	1.86



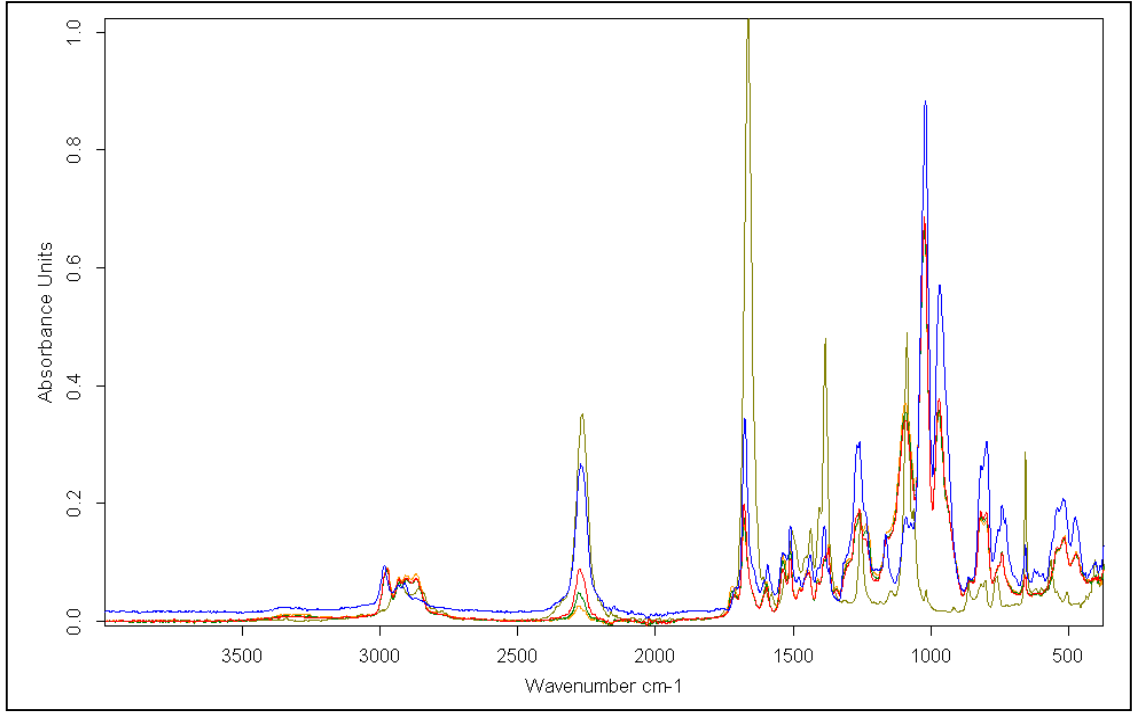
NCO ölçümü sonrasında son olarak % 5 (100,0 mg) ve % 3 (60,0 mg) oranında 1000 mw Polyol ilave edildi ve reaksiyon N₂ atmosferinde 70°C’de 1 saat devam ettirildi. Ardından yapılan NCO ölçümlerinde beklenen % NCO ulaşıldığı görülerek reaksiyon sonlandırıldı. Bu çalışma neticesinde % 44 poliüretan içeren bir polimer elde edilmiştir. Polimer teflon bir yüzeye dökülerek oda sıcaklığında kürleşmeye bırakıldı.

Tablo 5.8 Polyol ilavesine bağı NCO tüketiminin FTIR ile izlenmesi

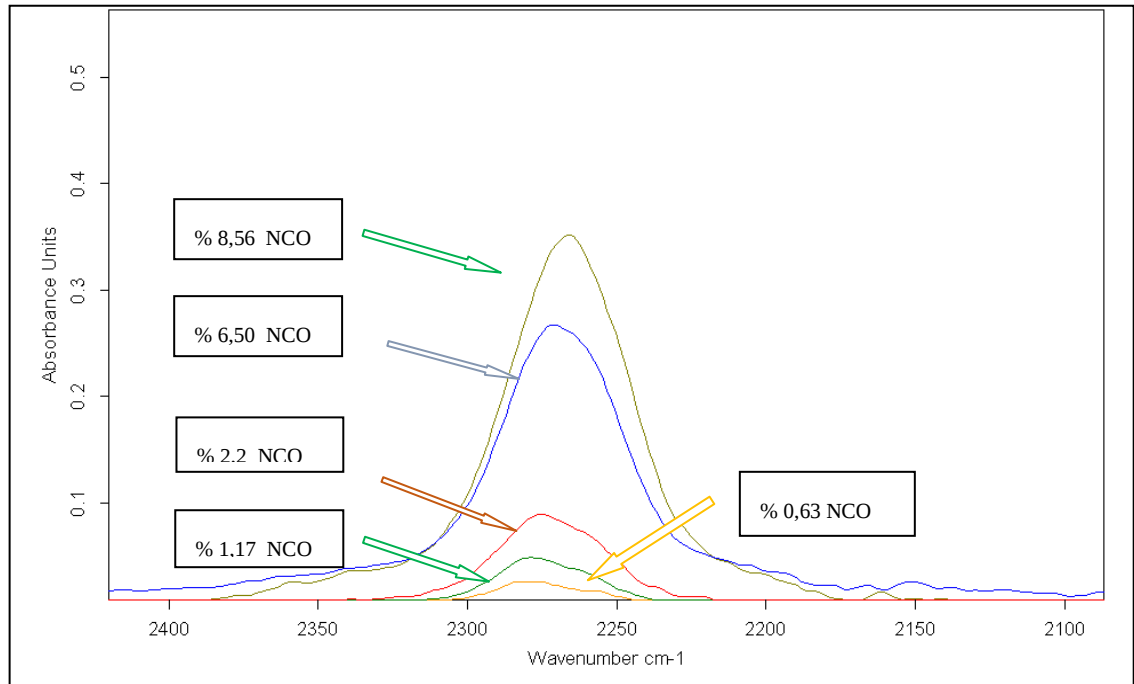
ÇÖZELTİ	% NCO Oranı
(590 mg) Polyol 2000	1.86
(100 mg) Polyol 1000	1.1
(60 mg) Polyol 1000	0.63



Şekil 5.22 [OH-TX-S-]₂ poliüretan reaksiyonu sonrasında oluşan polimerler



Şekil 5.23 [OH-TX-S]₂ poliüretan reaksiyonu esnasındaki % NCO düşüşünün FT-IR ile izlenmesi



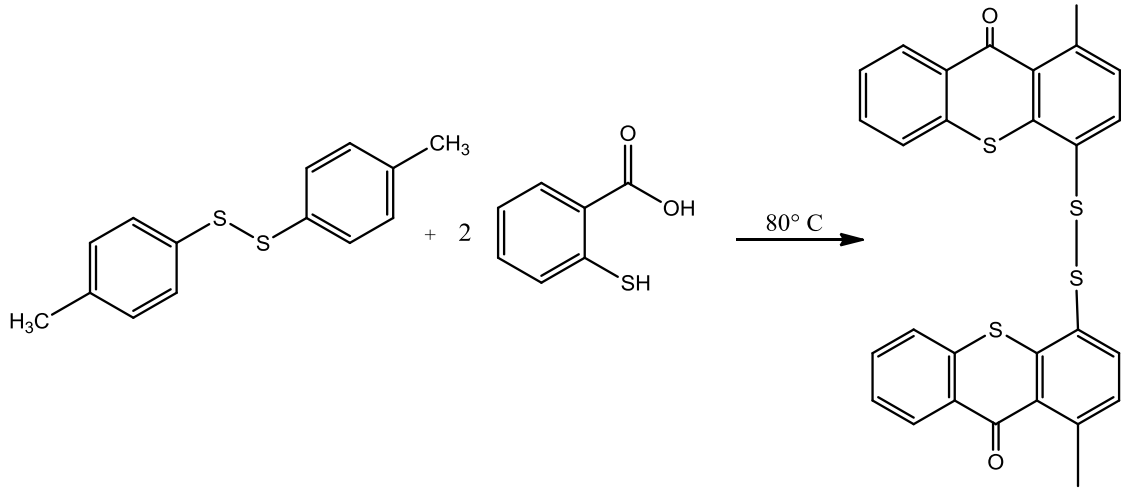
Şekil 5.24 [OH-TX-S]₂ poliüretan reaksiyonu esnasındaki % NCO düşüşünün FT-IR ile izlenmesi

Hazırlanan fotoaktif poliüretanlar ile gözle görülür iyileşmeler saptanamamıştır. İleri analizlerin gerçekleştirilmesi için fotoaktif poliüretan sentezinin tekrarlanması planlanmaktadır.

5.3 [CH₃-TX-S-]₂ Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

5.3.1 [CH₃-TX-S-]₂ maddesinin sentezi

4 mmol tiyosalisilik asit (0,61 g) 7 mL derişik H₂SO₄ üzerine yavaşça ilave edilerek 30 dakika karıştırıldı. Üzerine 1 mmol P-Toly disülfid (0,246 g) 5 ml benzen içerisinde çözülerek yavaş yavaş ilave edildi. İlavenin sonrasında reaksiyon 1 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Ardından 80 °C’de 48 h reflux edildi. Daha sonra 150 ml kaynar suyun içerisine dökülerek reaksiyon sonlandırıldı. Sarı renkli bir madde çöktüğü gözlemlendi. Beher içerisindeki su dekantasyon yapılarak üründen uzaklaştırıldı. Kalan kısım adi süzgeç kağıdı kullanılarak toplandı ve vakum etüvde kurutuldu. TLC çalışmaları yapıldı. Daha sonra kolon sistemin de etil asetat/hekzan (2:1,5) yürütücü faz eşliğinde saflaştırılmıştır.

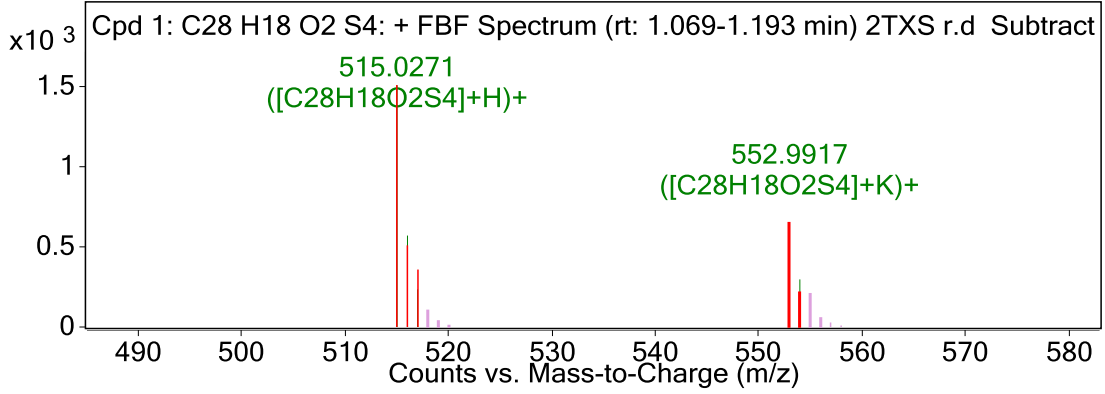


Şekil 5.25 [CH₃-TX-S-]₂ sentez mekanizması

5.3.2 [CH₃-TX-S-]₂ maddesinin karakterizasyonu

5.3.2.1 [CH₃-TX-S-]₂ maddesinin Q-TOF analizi

Compound Label	RT	Mass	Abund	Formula	Tgt Mass	Diff (ppm)
Cpd 1: C ₂₈ H ₁₈ O ₂ S ₄	1,152	514,0219	1509	C ₂₈ H ₁₈ O ₂ S ₄	514,019	5,75



Şekil 5.26 [CH₃-TX-S-]₂ Q-TOF analiz sonucu

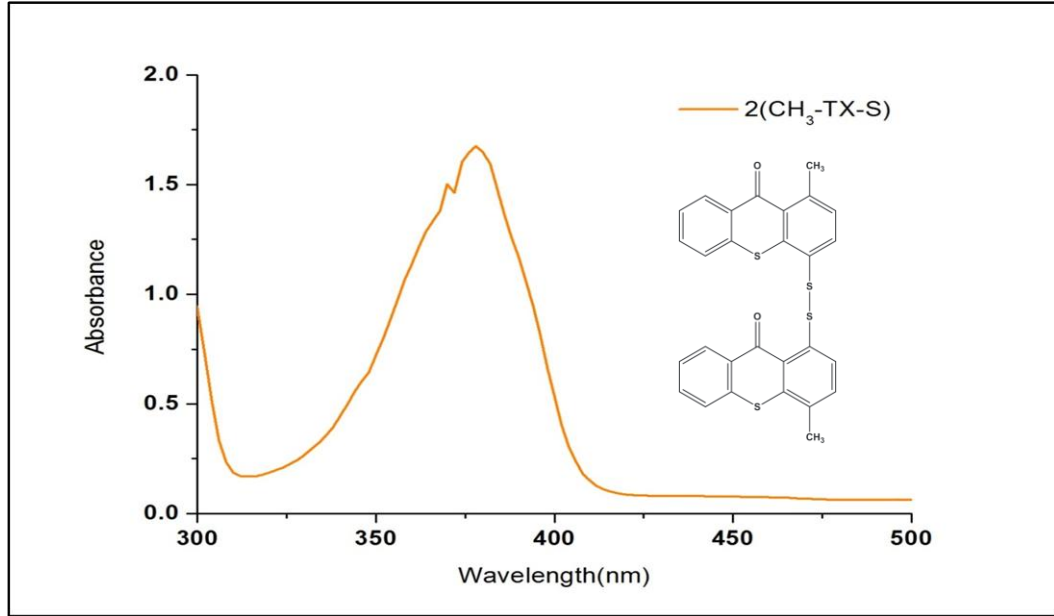
5.3.3 [CH₃-TX-S-]₂ maddesinin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi

DMF çözücüsü içinde ölçülen UV-Vis absorpsiyon spectrum şekil 5.27 de verildi Molar absorptivite değeri beklenenden yüksek 16700 M⁻¹.cm⁻¹ olarak bulundu.

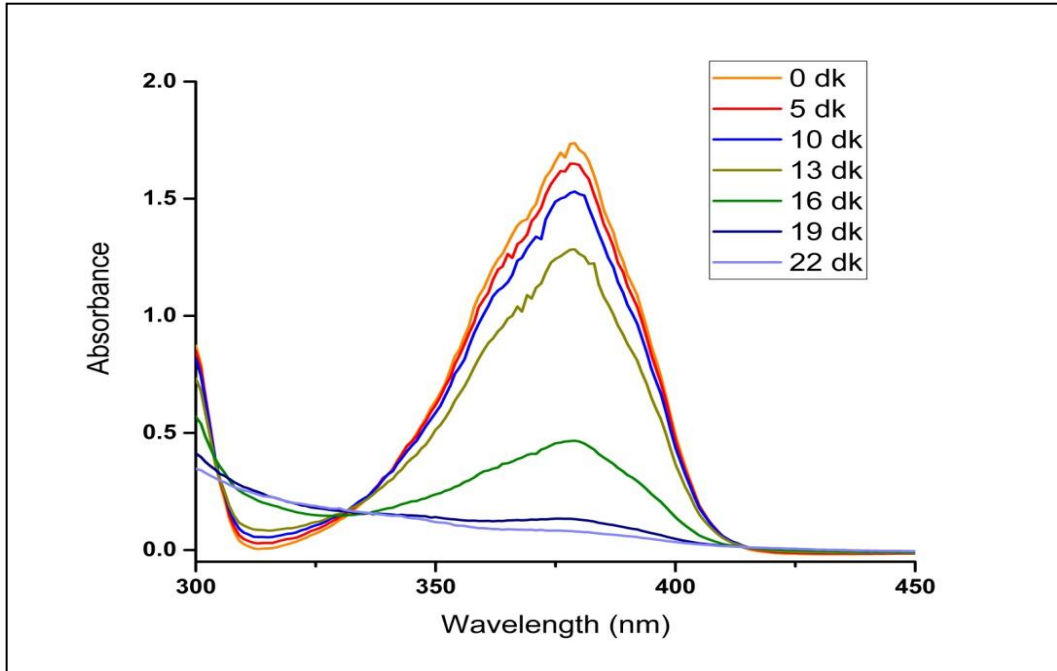
5.3.3.1 Fotoliz çalışması

Fotoağarma işlemi için [CH₃-TX-S-]₂'in etanol içerisinde 1x10⁻⁴M çözeltisi hazırlanmıştır. Bu hazırlanan çözelti farklı aralıklar ile 22 dk boyunca Macam flexicure cihazın ışığına maruz bırakılmıştır. Ardından dalga boyuna karşı absorbans değerleri ölçülerek grafiğe geçirilmiştir (Şekil. 5.28). Yapılan çalışma sonucunda fotoağarmaya bağlı olarak zaman içerisinde absorbansda beklenildiği gibi düşüşler gerçekleşmiştir. İlk 10 dk boyunca absorbansda stabil düşüş sergilerken 10. dk sonra absorbansdaki düşüş hızlanmıştır. Diğer sentez maddelerinin fotoağarma işlemleri 100 dk ve daha üzerinde sonlanırken [CH₃-TX-S-]₂ ait fotoağarma işlemi sadece 22 dk sürmüştür.

5.3.3.2 UV-Vis absorpsiyon spektrumu



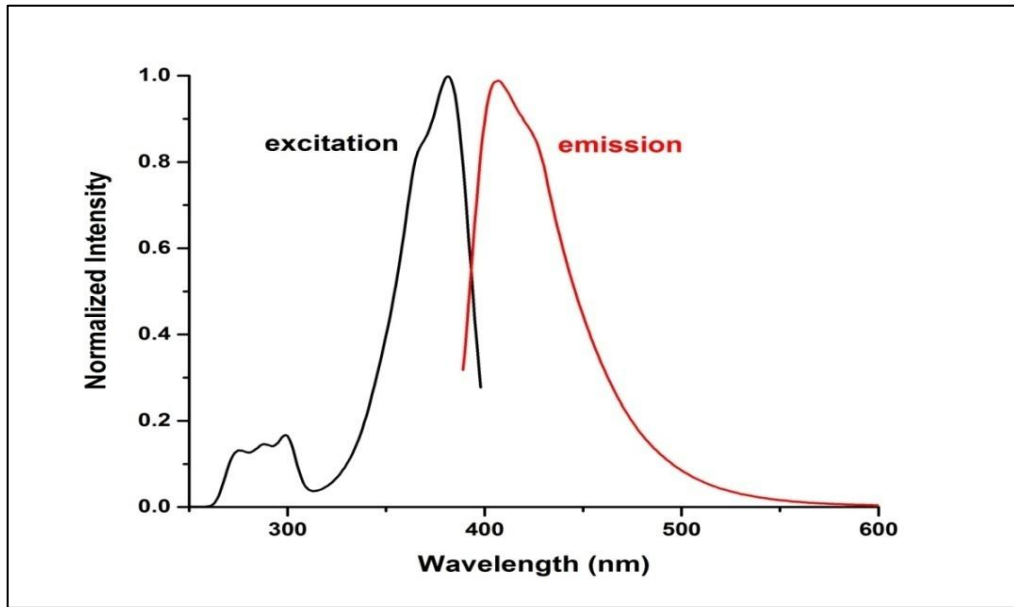
Şekil 5.27 $[\text{CH}_3\text{-TX-S}]_2$ 'ün ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumu



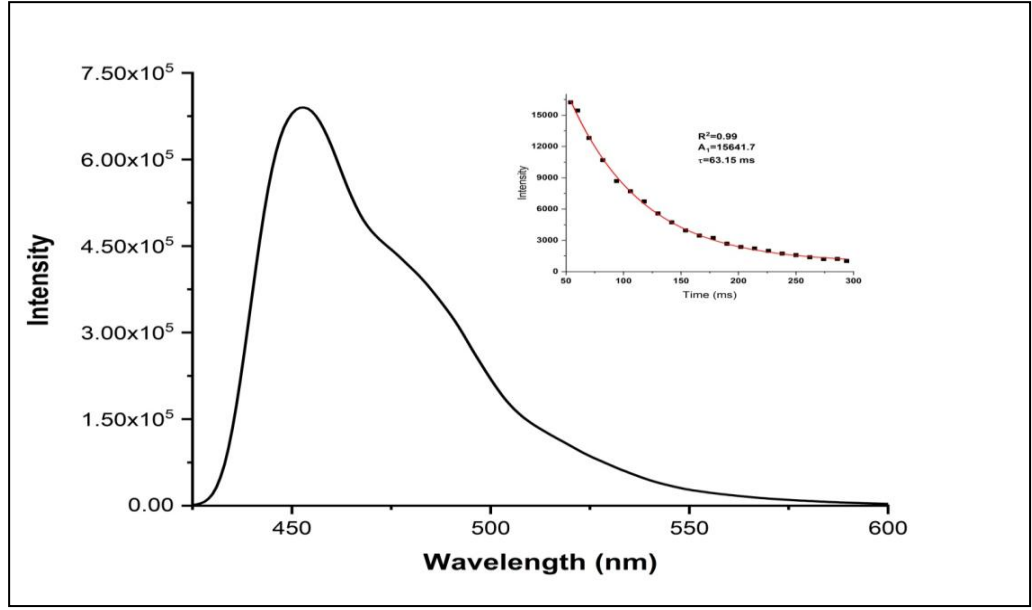
Şekil 5.28 $[\text{CH}_3\text{-TX-S}]_2$ 'ın etanolde ki fotolizi

5.3.3.3 Floresans ve fosforesans özelliklerinin incelenmesi

380 nm de uyarılan $[\text{CH}_3\text{-TX-S-}]_2$ 'in DMF deki çözeltisinin emisyon spektrumu şekil 5.29 de verilmiştir. Floresans kuantum verimi ise oldukça düşüktür. Floresans kuantum verimi 9,10-difenil antrasen ($\Phi_{\text{f DPAnT}} = 0,95$) standart alınarak $[\text{CH}_3\text{-TX-S-}]_2$ 'in kuantum verimi ($\Phi_{\text{f}} = 0,018$) hesaplanmış ve kesişim noktasına karşı gelen singlet enerji değeri $E_{\text{s}} = 307$ kJ/mol olarak bulunmuştur (Şekil 5.29). $[\text{CH}_3\text{-TX-S-}]_2$ fotobaşlatıcısının floresans uyarma ve yayılım spektrumları 25 °C'de, DMF içerisinde, uyarma dalgaboyu 380 nm olacak şekilde ölçülmüştür. $[\text{CH}_3\text{-TX-S-}]_2$ 'in fosforesans emisyon grafiği 2-Me-THF içinde 77 K de alınmıştır (Şekil 5.30). $E_{\text{T}} = 266$ KJ/mol ve T_{p} ise 63 ms olarak bulunmuştur. En düşük hal konfigürasyonu $n - \pi^*$ ve $\pi - \pi^*$ karışımından oluştuğunu söyleyebiliriz. Genellikle 1-50 ms arası bize triplet hal konfigürasyonunun $n - \pi^*$ yapısında olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 5.29 $[\text{CH}_3\text{-TX-S-}]_2$ 'ün floresans uyarılma ve yayılım spektrumu ($\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm), (DMF) $\phi_{\text{f}} = 0.018$



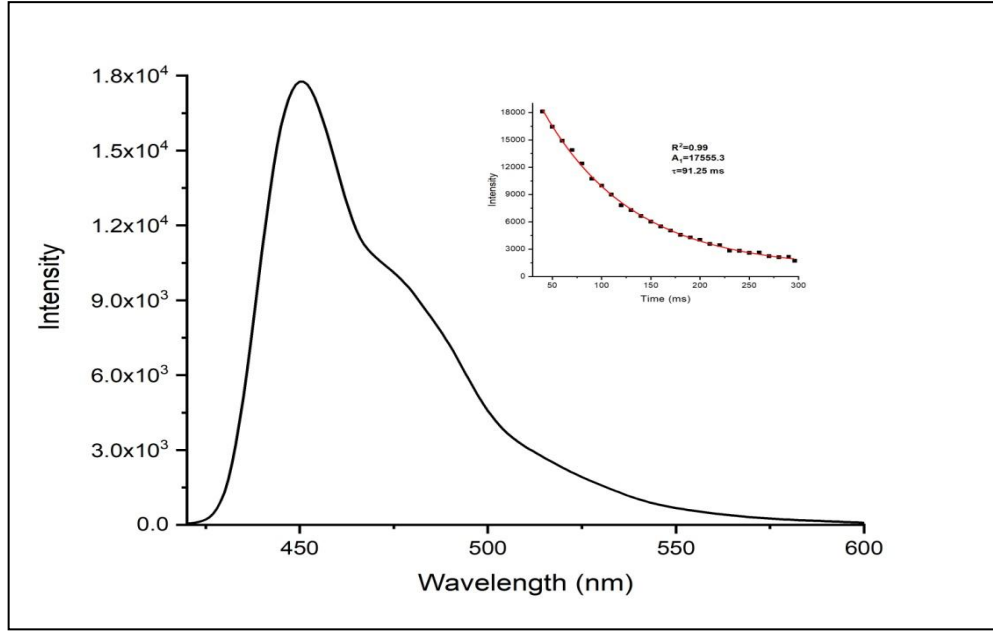
Şekil 5.30 $[\text{CH}_3\text{-TX-S-}]_2$ 'in 2-Me-THF 77 °K fosforesans yayılım spektrumu

5.3.4 $[\text{CH}_3\text{-TX-S-}]_2$ fotobaşlatılmış polimerizasyon

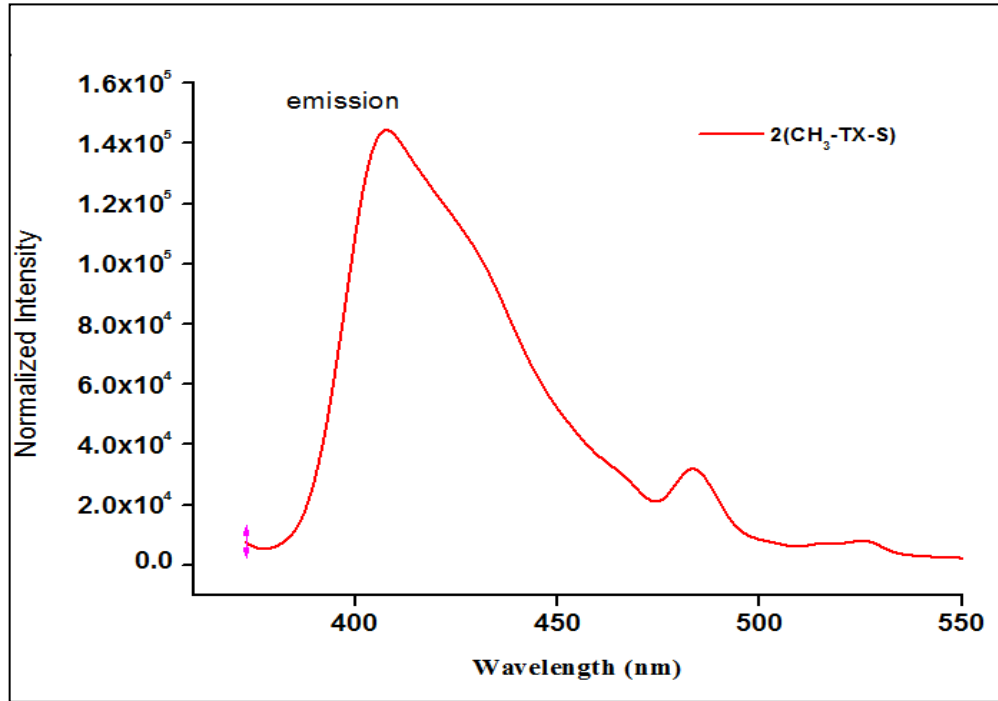
$[\text{CH}_3\text{-TX-S-}]_2$ 'ün DMF çözücüsü içinde hazırlanan 1×10^{-3} M konsantrasyondaki çözeltisi, metil metakrilat beraberinde ($4,68 \text{ mol.L}^{-1}$) ve DMF çözücüsünde hazırlanmış örnekler, fotoreaktör içinde oksijenli ve inert (N_2) ortamda aydınlatılmıştır. Polimerizasyondan sonra örnekler metanolde çöktürülmüştür. Polimerler süzülüp vakum etüvünde kurutulduktan sonra, gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 5.9' da verilmiştir

Tablo 5.9 $[\text{CH}_3\text{-TX-S-}]_2$ (1×10^{-3}) beraberinde MMA'ın DMF içerisinde orta basınçlı civa lambasında polimerizasyon sonuçları

	$[\text{PI}] \text{ Mol. l}^{-1}$	%Dönüşüm
$\text{O}_2 \text{ Atm}$	$1 \times 10^{-3} \text{ M}$	41,1
$\text{N}_2 \text{ Atm}$	$1 \times 10^{-3} \text{ M}$	33,7
$\text{O}_2 \text{ Atm} + \text{Amin}$	$1 \times 10^{-3} \text{ M}$	59,6
$\text{N}_2 \text{ Atm} + \text{Amin}$	$1 \times 10^{-3} \text{ M}$	40,2

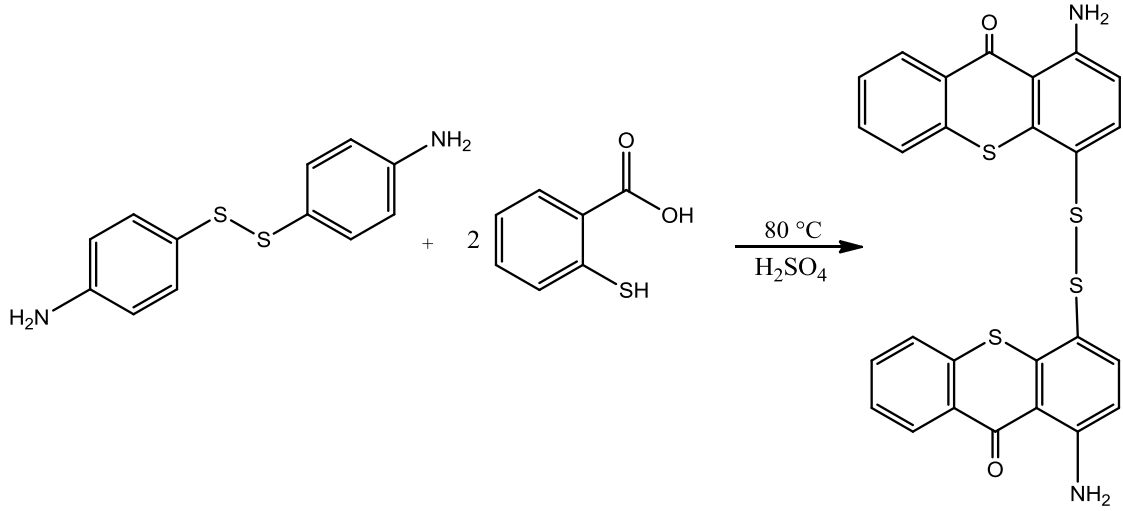


Şekil 5.31 $[\text{CH}_3\text{-TX-S}]_2$ 'ün MMA ile polimerine ait 77 °K Fosforesans spektrumu



Şekil 5.32 $[\text{CH}_3\text{-TX-S}]_2$ MMA ile O_2 atm deki polimerinin floresansı (DMF)

5.4 [NH₂-TX-S-]₂ Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu, Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi



Şekil 5.33 [NH₂-TX-S-]₂ sentez mekanizması

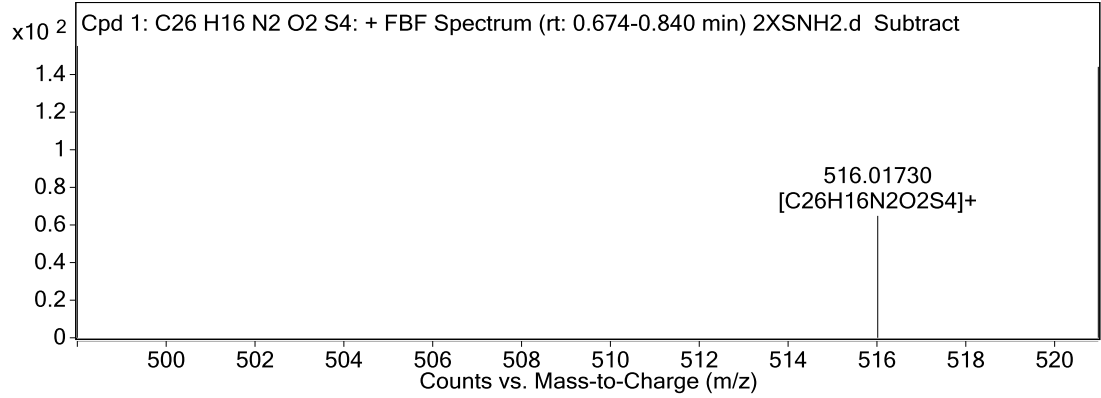
5.4.1 [NH₂-TX-S-]₂ Maddesinin sentezi

0,02 mol (0,32 g) tiyosalisilik asit alınarak, üzerine 7.5 ml H₂SO₄ ilave edildi ve 5 dk karıştırıldı. Ardından 5 ml benzen içerisinde çözünmüş olan 4, Amino fenil disülfid 0,01 mol (0,252 g) 30 dk boyunca balona damla damla eklendi. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra, 2 gün boyunca 80 °C 'de reflux edildi. Daha sonra oda sıcaklığına getirildi ve oda sıcaklığında bir gece bekletildikten sonra reaksiyon karışımı azar azar yaklaşık 200,0 ml sıcak saf suya dökülerek sonlandırıldı. Dekantasyon yapılarak suyun fazlası uzaklaştırıldı. Ardından kalan kısım adi süzgeç kağıdı kullanılmak sureti ile filtre edildi. Elde edilen sarı katı madde vakum etüvünde bekletilerek kurutulduktan sonra TLC yöntemi ile safsızlığı control edildikten sonar preparatif sistemi ile saflaştırılmıştır. [CH₂Cl₂/C₄H₈O₂ (2:1,5)]

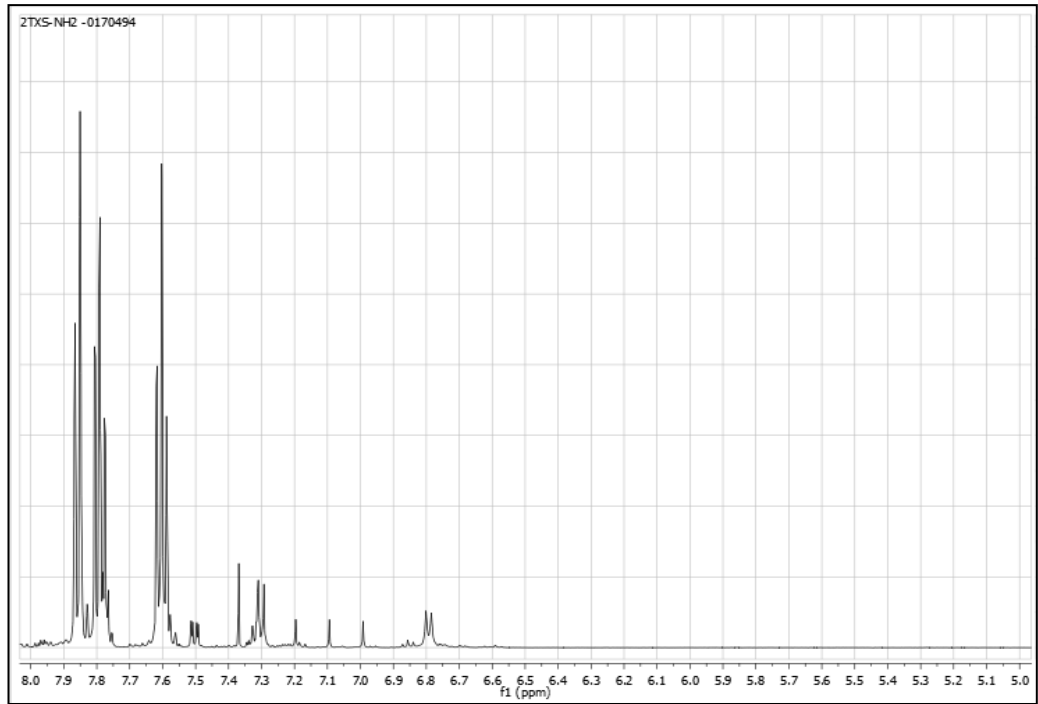
5.4.2 [NH₂-TX-S-]₂ Maddesinin karakterizasyonu

5.4.2.1 [NH₂-TX-S-]₂ Maddesinin Q-TOF analizi

Compound Label	RT	Mass	Abund	Formula	Tgt Mass
Cpd 1: C ₂₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₄	0,807	516,00903	156	C ₂₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₄	516,00946



Şekil 5.34 [NH₂-TX-S-]₂'nin Q-TOF analiz sonucu

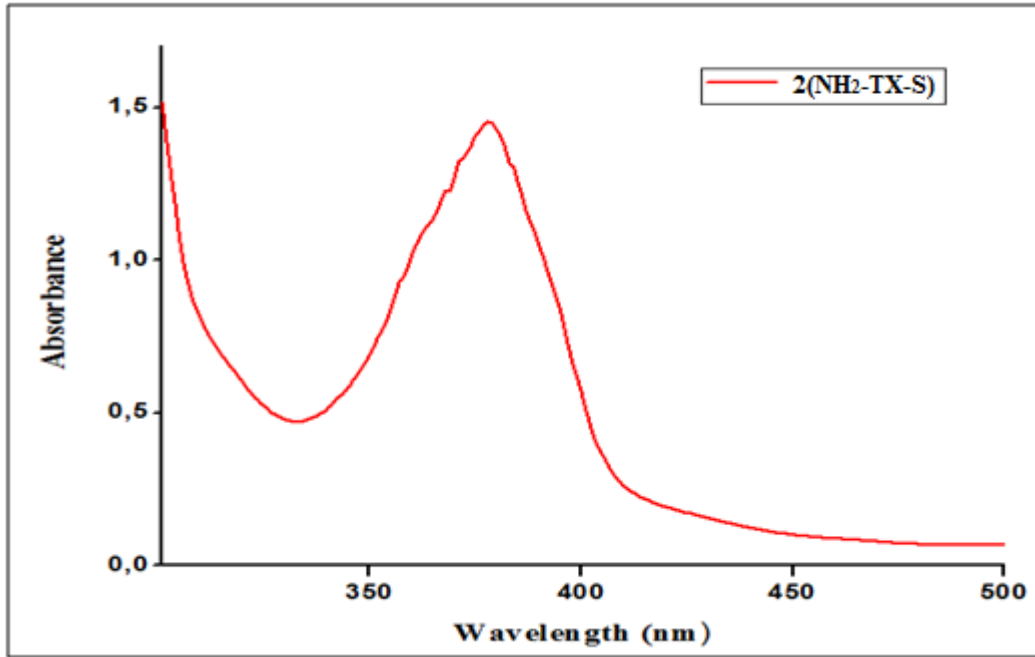


Şekil 5.35 [NH₂-TX-S-]₂'ün DMSO içerisindeki ¹H-NMR spektrumu

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.59 (dt, *J*=1.2; 8.1 Hz, 3H, Ar-H), 7.76-7.8'' (m, 3H, Ar-H), 7.84-7.86 (m, 3H, Ar-H), 8.46 (dd, *J*= 1.3; 8.1 Hz, 3H, Ar-H) ppm.

5.4.3 [NH₂-TX-S-]₂ maddesinin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi

5.4.3.1 UV-Vis Absorpsiyon Spektrumu

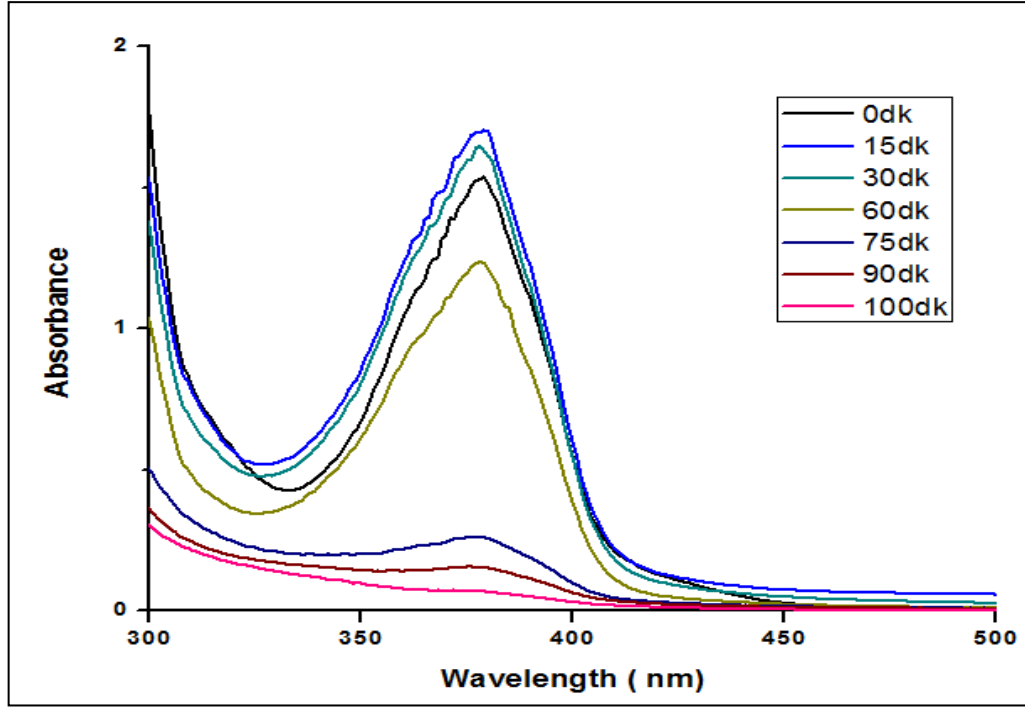


Şekil 5.36 [NH₂-TX-S-]₂ absorpsiyon spektrumu (1x10⁻³M, EtOH)

Sentezlemiş olduğumuz [NH₂-TX-S-]₂ (ϵ_{378} :1500 L.mol⁻¹.cm⁻¹) EtOH içindeki (1x10⁻³ M) absorpsiyon spektrumundan da görüldüğü gibi tipik tiyokzanton absorpsiyon karakteristiğine sahiptir. Bu durum başlangıç maddesinin tiyokzantonlandığının bir göstergesidir. Aynı zamanda ürün başlangıç maddesine göre floresans özellik göstermekte olup TLC’de farklı yürümektedir.

5.4.3.2 Fotoliz çalışması

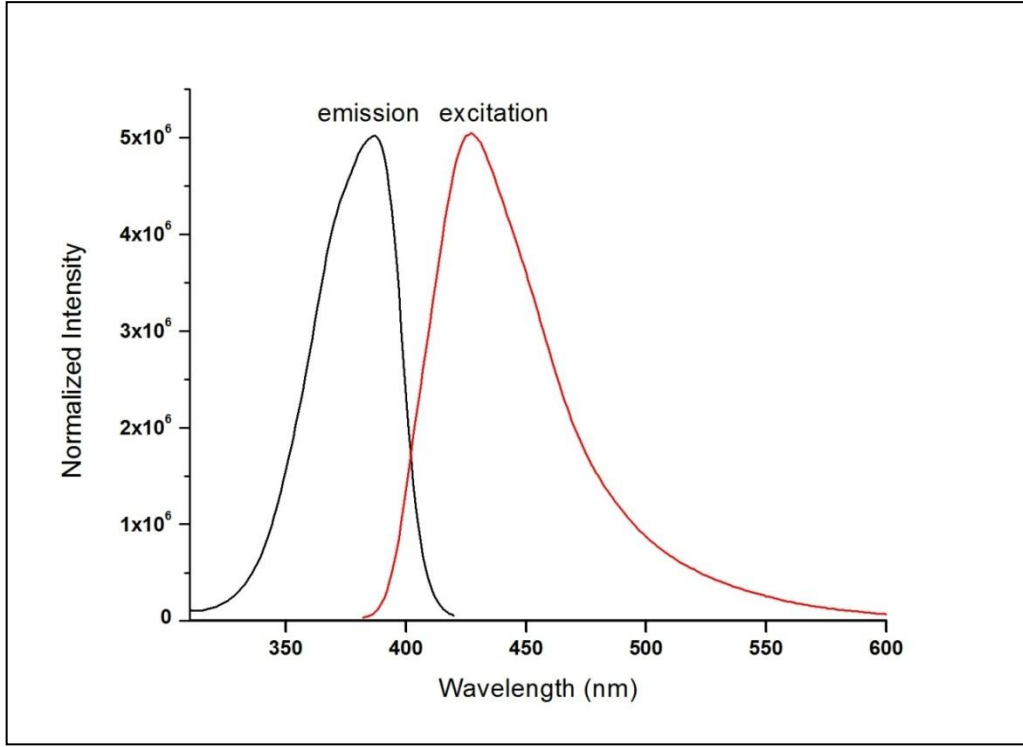
Fotoağarma işlemi için [NH₂-TX-S-]₂’in etanol içerisinde 1x10⁻³ M çözeltisi hazırlanmıştır. Bu hazırlanan çözelti farklı aralıklar ile 100 dk boyunca Macam flexicure cihazın ışığına maruz bırakılmıştır. Ardından dalga boyuna karşı absorbans değerleri ölçülerek grafiğe geçirilmiştir (Şekil. 5.37). 100 dk lık aydınlatma süresi sonunda maddenin tamamen dekompoze olduğu bulundu.



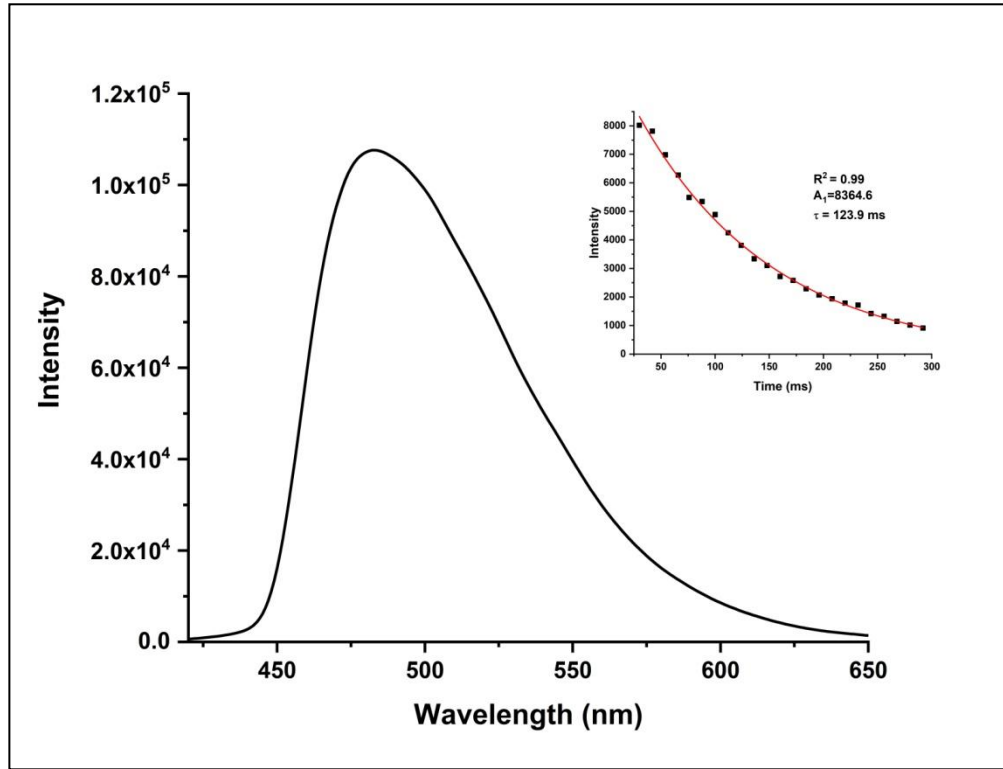
Şekil 5.37 $[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$ 'e ait fotoliz çalışması

5.4.3.3 Floresans ve fosforesans özelliklerinin incelenmesi

$[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$ maddesinin etanolde 380 nm de uyarılarak alınan floresans yayılım ve uyarma spektrumu Şekil 5.40 da verilmiştir. Uyarma ve yayılım spektrumunun kesişme noktasından $E_s = 299$ kJ/mol olarak hesaplandı, floresans kuantum verimi $\Phi_f = 0,12$ (standart olarak $\Phi_{f \text{ DiPhA}} = 0,95$) olarak bulunmuştur.



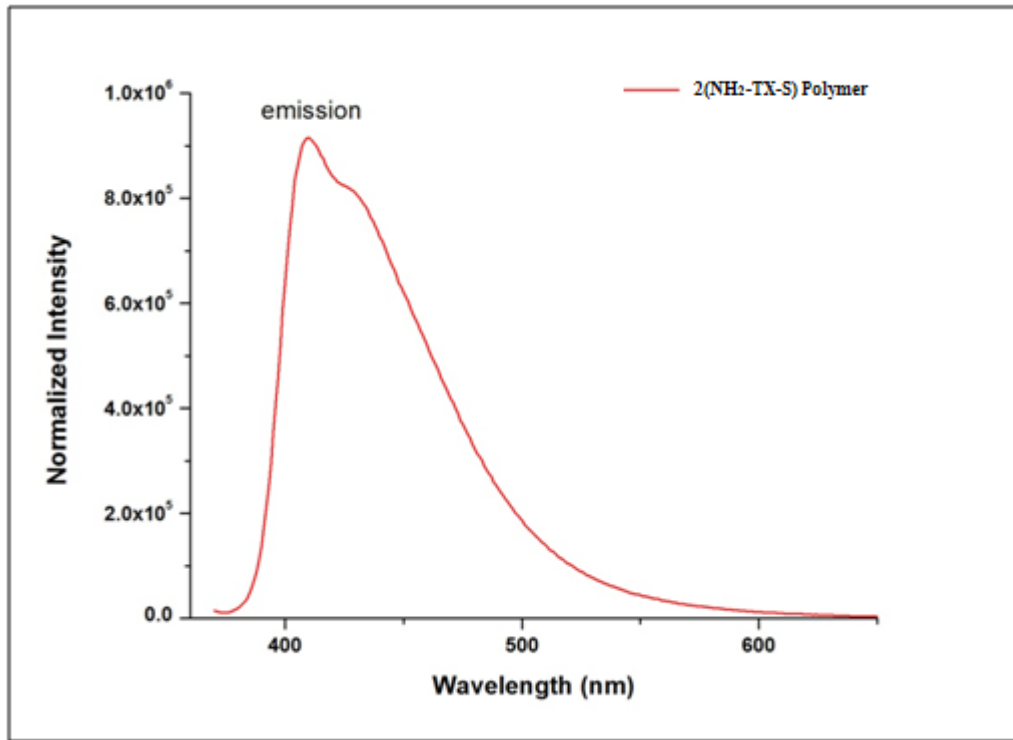
Şekil 5.38 $[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$ 'in Floresans uyarılma ve yayılım spektrumu ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$), (EtOH) $\Phi_f = 0,12$



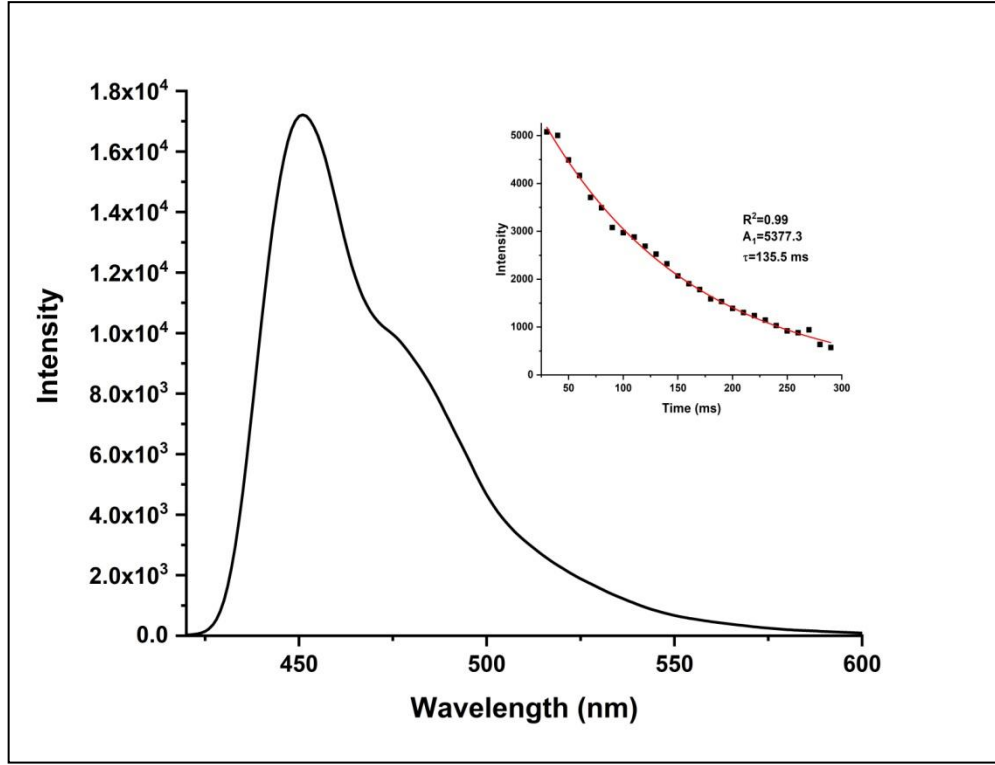
Şekil 5.39 $[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$ 'nin 77 K de 2 Me-THF içindeki emisyon spektrumu

5.4.4 [NH₂-TX-S-]₂ fotobaşlatılmış polimerizasyonu

[NH₂-TX-S-]₂'in DMF özücüsü içinde hazırlanan 1x10⁻³ M konsantrasyondaki çözeltisi, metil metakrilat beraberinde ve DMF çözücüsünde hazırlanmış örnekler, orta basınçlı cıva lambası içeren fotoreaktör içinde farklı sürelerde oksijenli ve inert (N₂) ortamda aydınlatılmıştır. Polimerizasyondan sonra örnekler metanolde öktürölerek vakum etüvünde kurutulduktan sonra, gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri eşitlik 5.2 göre hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 5.10' da verilmiştir.



şekil 5.40 [NH₂-TX-S-]₂ MMA ile O₂ atm deki polimerinin floresansı (EtOH)



Şekil 5.41 $[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$ 'nin MMA ile polimerine ait 77 K fosforesans spektrumu

Tablo 5.10 $[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$ (1×10^{-3}) ile ($4,68 \times 10^{-3}$) MMA beraberinde orta basınçlı cıva lambasında polimerizasyon sonuçları

Atmosfer	Süre	NMDEA	% Verim
N_2	2 h	+	49,4
N_2	2 h	–	37,5
O_2	2 h	+	53,5
O_2	2 h	–	33

5.4.5 [NH₂-TX-S-]₂ poliüre çalışması

Bu çalışmada [NH₂-TX-S-]₂ bileşiğini kullanarak yapısında fotobaşlatıcı ve S-S bağları içeren bu sebep ile self-healing çalışmalarında da kullanılabilecek bir poliüre sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süreci FTIR dan takip edilerek sentezlenmiş ürünün reaksiyon davranışları açıklanmaya çalışılmıştır. Bilindiği üzere poliüreler A bileşeni izosiyanatlardan , B bileşeni ise amin gruplarından oluşan polimerik malzemelerdir. Bu sebeple izosiyanat ile amin arasındaki stokiometrik oranın belirlenebilmesi için amin sayısının bilinmesi gereklidir. Polimerizasyona başlamadan önce titrasyon yöntemi kullanılarak [NH₂-TX-S-]₂'in amin sayısı bulunmuştur.

- 0,007 g [NH₂-TX-S-]₂ erlen içerisine konularak 50 ml asetik asit içerisinde çözündürüldü. Ardından 3-4 damla Kristal viyole idikatörü ilave edildi.
- Büret içerisine 0,1 N perklorik asit çözeltisi konuldu.
- Daha sonra renk yeşile dönünceye kadar titre edildi.

$$\text{Amin sayısı} = \frac{V_{\text{sarfiyat}} \times 56,1 \times N_{\text{perklorik asit}}}{m_{\text{amin miktarı}}} \quad (5.3)$$

$$\text{Amin sayısı} = \frac{0,3 \text{ ml} \times 56,1 \times 0,3 \text{ N}}{0,007 \text{ g}} = 80 \text{ KOH/g}$$

1. Basamak:

87 mg [NH₂-TX-S-]₂ 440 mg DMF içerisinde çözündürüldü. Üzerine 1100 mg İzosiyanat ilave edilerek 10 dk 50 C° de karıştırıldı. Renk bordoya döndü. Daha sonra toplu iğne ucu kadar DBTL sisteme eklenerek karıştırılmaya devam edildi.

Tablo 5.11 İzosiyanat ve DMF çözeltisinde hacimsel NCO tüketiminin FTIR ile izlenmesi

ÇÖZELTİ	% NCO Oranı
MI-50 izosiyanat	33,6
1100 mg MI-50 + 440 mg DMF	20,6

Hacimsel
Düşüş



Tablo 5.12 $[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$ NCO tüketiminin FTIR ile izlenmesi

ÇÖZELTİ	% NCO Oranı
1100 mg MI-50 + 440 mg DMF	20,6
87 mg $[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$	18,6

$[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$
bağlı düşüş



$[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$ İzosiyanat çözeltisine ilave edilerek 50 C° de 1 saat karıştırılmıştır. Ardından FTIR da yapılan ölçüm de 20,6 da bulunan % NCO değeri $[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$ ilavesi ile birlikte 18,6 düştüğü görülmüştür. Bu da $[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$ 'nin amin gruplarının izosiyanat ile reaksiyon verdiğinin bir göstergesidir.

2. Basamak:

Önce sisteme % 48 oranında 1000 Mw Polyol konularak N₂ atmosferinde 70 C° ye ısıtılır ardından reaksiyon 6 h devam ettirildi. Böylece prepolimer kısmı hazırlanmış oldu. 1000 Mw polyol ilavesi sonrasında NCO düşüşü FTIR dan takip edilmiştir. NCO değerinin 2,86 düştüğü gözlemlenmiştir.

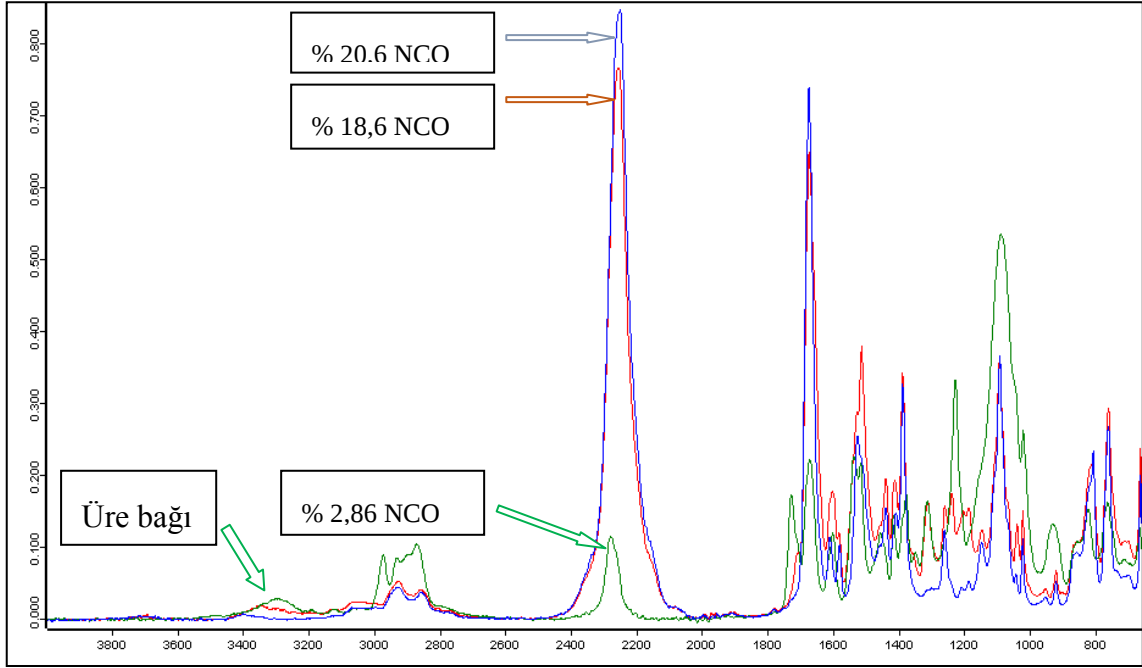
Tablo 5.13 $[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$ NCO tüketiminin FTIR ile izlenmesi

ÇÖZELTİ	% NCO Oranı
$[\text{NH}_2\text{-TX-S-}]_2$ içeren çözelti	18,6
(2112 mg) Polyol 1000	2,86

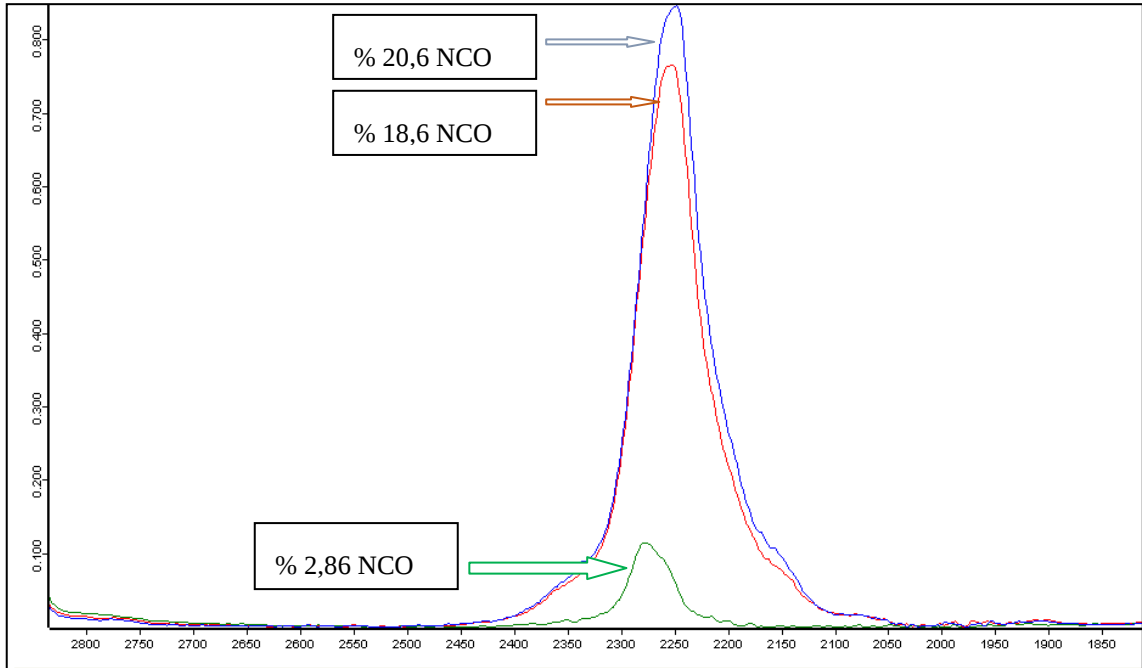
Polyol 1000
Mw Bağlı düşüş



Bu çalışmanın öncelikli amacı sentez ürünümüz olan $[\text{NH}_2\text{-TX-S}]_2$ nin izosiyanat ile reaksiyon vererek mevcut NCO da yapacağı düşüşünü ve bununla birlikte bir miktar üre bağı oluşumunu da FTIR da görmektir. Çalışma neticesinde beklenen reaksiyon gerçekleşmiş ve yapısında $[\text{NH}_2\text{-TX-S}]_2$ bağları bulunduran bir Poliüre-poliüretan karışımı meydana gelmiştir.



Şekil 5.42 Reaksiyon esnasındaki % NCO düşüşünün FTIR üzerinden takibi



Şekil 5.43 Reaksiyon esnasındaki % NCO düşüşünün FTIR üzerinden takibi

6 SONUÇ VE ÖNERİLER

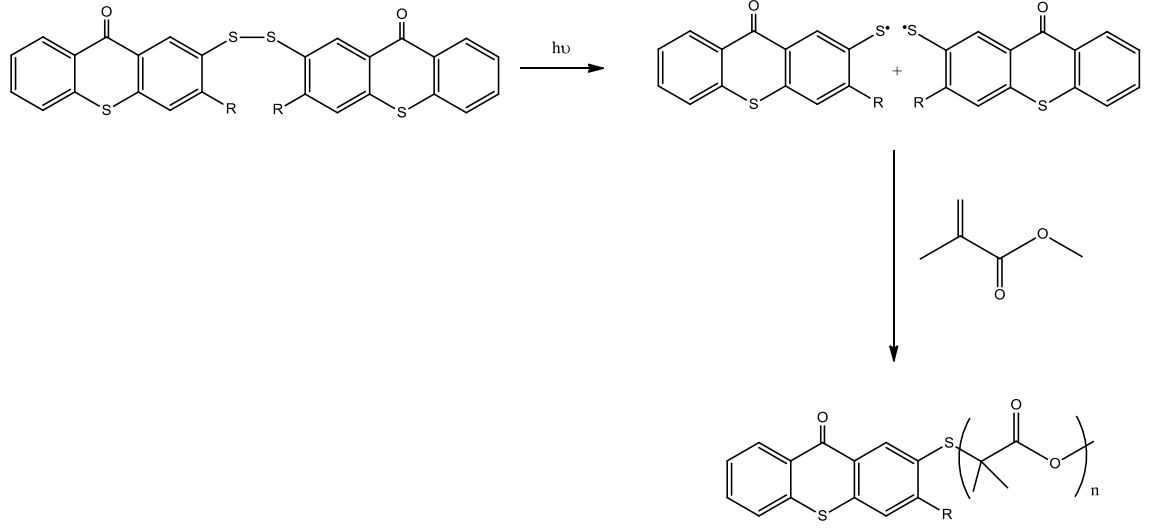
Bu çalışmada bir seri disülfid türevinin tiyokzantonlanması gerçekleştirilmiş ve başarıyla sentezlenmiştir. Sentezlenen örnekler karakterize edilmiş ve fotobaşlatıcı olarak kullanılması hedeflendiğinden fotofiziksel özellikleri tablo 6.1 de özetlenmiştir.

Tablo 6.1 Sentez maddelerinin fotofiziksel özellikleri

Madde	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	Q_f	T_p (ms)	E_s (kJ/mol)	E_T (kJ/mol)
[TX-S-] ₂	568	0.047	103	273	250
[OH-TX-S-] ₂	1300	0.350	147	299	266
[CH ₃ -TX-S-] ₂	16700	0,018	63	307	263
[NH ₂ -TX-S-] ₂	1500	0.12	124	299	250

Fotopolimerizasyon reaksiyonları model bir akrilat olan metil metakrilat (MMA) kullanılarak azot ve hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Disülfid yapısının sağladığı katkının bir sonucu olarak oksijen atmosferinde polimer verimlerinde bir düşüş gözlenmemekle beraber tersiyer bir alkil amin olan N-Metil difenolamin ilavesiyle polimer veriminde artış gözlenmiştir. Buradaki amin etkisinin oksijenin söndürülmesinden değil, oluşan α -amino alkil radikalının sinerjistik etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca kendi kendini onarma mekanizmaları incelenmek üzere fotoaktif poliüretan ve Poliüre sentezleri –OH ve NH₂ türevleri kullanılarak gerçekleştirildi. Bu TX Disülfid yapısını içeren poliüretan ve poliüre bazlı polimerler kendi kendini yenileme özelliklerinin test edilmesi amacı ile sentezlenmiştir.

Fakat kendi kendini onarma testleri henüz tamamlanmamış olup çalışmalar hali hazırda devam etmektedir.



R: - OH, -H, -CH₃, -NH₂

Şekil 6.1 MMA'ın [TX-S-]₂ eşliğinde polimerizasyon

- [1] J.P. Fouassier, Photoinitiation, photopolymerization and photocuring, Fundamentals and Applications. New York: Hanser Publications, 1995.
- [2] J.P. Fisher, D. Dean, P.S. Engel, and A.G. Mikos, "Photoinitiated polymerization of biomaterials", Annual Review of Materials Research, vol.31, pp.171-181, 2001.
- [3] D.Cook, "Kinetics and properties of photopolymerized dimethacrylate oligomer", Journal of Applied Polymer Science, vol.42, pp. 2209-2222, 1991.
- [4] B.M. Monroe and G.C. Weed, "Photoinitiators for free-radical initiated photoimaging systems", Chemical Reviews, vol.93, pp.435-448, 1993.
- [5] C. Decker, "Kinetic study and new applications of UV radiation curing", Macromolar Rapid Communications", vol.23, pp.1067-1093, 2003.
- [6] H.F. Gruber, "Photoinitiators for free radical polymerization", Progress in Polymer Science, vol.17, pp.953-1044, 1992.
- [7] H.J. Hageman, "Photoinitiators for free radical polymerization", Progress in Organic Coatings, vol.13, pp. 123-150, 1985.
- [8] A. Ledwith and M.D. Purbrick, "Initiation of free-radical polymerization by photoinduced electron-transfer processes", Polymer, vol.14, pp.521-522, 1973.
- [9] A. Ledwith, M.D. Purbrick and J.A. Bosley, "Notice "Exciplex" interactions in photoinitiation of polymerisation by flueorenone-amine systems", Journal of The Oil and Colour Chemists' Associacition, vol.61, pp.95-104, 1978.
- [10] R.S. Davidson, "The chemistry of excited complexes: a survey of reactions", Advances in Physical. Organic Chemistry, vol.19, pp.1-130, 1983.
- [11] F. Karasu, N. Arsu, S. Jockusch and N.J. Turro, "Mechanistic studies of photoinitiated free radical polymerization using a bifunctional thioxantane acetic acid derivative as photoinitiator", Macromolecules, vol.42, pp.7318-7323, 2009.
- [12] B.J.Blaizsik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos and S.R. White, "Self- healing polymers and composites", Annual Review of Materials Research, vol.40, pp.179-211, 2010.
- [13] N.V. Tsarevsky and K. Matyjaszewski, "Reversible redox cleavage/coupling of polystyrene with disulfide or thiol groups prepared by atom transfer radical polymerization", Macromolecules, vol.35, pp.9009-9014, 2002.
- [14] V.V. Rajan, W.K. Dierkes, R. Joseph and J.W.M. Noordermeer, "Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products", Progress in Polymer Science, vol.31, pp.811-834, 2006.
- [15] B. Adhikari, D. De and S. Maiti, "Reclamation and recycling of waste rubber", Progress in Polymer Science, vol.25, pp.909-948, 2000.
- [16] J. Canadell, H. Goossens and B. Klumperman, "Self-healing materials based on disulfide links ", Macromolecules, vol.44, pp.2536-2541, 2011.

- [17] J.G. Drobný, Radiation Technology for Polymers, U.S.A: CRC Press,2003.
- [18] G. Waldman, Introduction to Light: The Physics of Light, Vision, and Color, New YorkThe: United States of America Dower Publications, 2002.
- [19] T. Gündüz, Instrumental Analiz, Ankara: Gazi Kitabevi,2002.
- [20] S.D. Perincek, K. Duran, A.E. Körlü ve M.İ. Bahtiyari, “Ultraviyole Teknolojisi”, Tekstil ve Konfeksiyon, vol.17, pp.219-223, 2007.
- [21] M. Barstow, Cosmic Fingerprinting: The Key to Understanding the Universe, Leicester University: 2005.
- [22] N.J.Turro, Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, New York: 1991.
- [23] M.A, Taşdelen “New initiating systems for free radical photopolymerization”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2008.
- [24] W. Schnabel, Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications, Weinheim: Wiley -VCH Verlag GmbH, 2007.
- [25] A.R. Türker, E. Hasdemir, Y. Yıldırım, Aletli Analiz Laboratuvarı, , Ankara: Gazi Kitabevi, 2003.
- [26] G. Stephen and G. Schulman, Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy: Physicochemical Principles and Practice, U.S.A : Pergamon Press,1977.
- [27] D.O. Cowan and R.L. Drisko, Elements of Organic Photochemistry, NewYork and London : Plenum Press,1976.
- [28] A. Rauk, Orbital interaction theory of organic chemistry, Canada: University of Calgary 2000.
- [29] K. Dietliker, “Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coating”, Inks & Paints, SITA Technology: London, Vol.3, 1991.
- [30] K.K.Rohatqi-Mukherjee, Fundametals of Photochemistry, New York, Jadavpur University Calcutta: John Wiley & Sons.1978.
- [31] D.S.McClure, “Triplet-singlet transitions in organic molecules lifetime measurements of the triplet state, The Journal of Chemical Physics, vol.17, 1949.
- [32] B. Valeur, Molecular Fluorescence: Principles Applications, Wiley VCH verlag GmbH, 2001.
- [33] W.R. Peiffer, Photopolymerization; applications of photopolymer technology, Washington, DC: American chemical society,1997.
- [34] G.Weber, “Fluorescence in biophysics: Accomplishments and deficiencies”, Methods In Enzymology, vol. 278, pp.1-15, 1997.
- [35] B.Wardle, Principles and Applications of Photochemistry, Manchester: Wiley, 2009.
- [36] S.Fery-Forgues and D. Lavabre, Are fluorescence quantum yields so tricky to measure”, Journal of Chemical Education, vol.76, pp.1260-1264, 1999.

- [37] D.P. Valenzano, R.H. Pottier, P. Mathis and R.H Douglas, Photobiological Techniques, New York: Plenum Press, 1991.
- [38] V.P.Gupta, Interaction of Radiation and Matter and Electronic Spectra, Principles and Applications of Quantum Chemistry, U.K: Academic Press is an imprint of Elsevier, 2016.
- [39] C.Decker, D, Decker and F, Morel, "Light intensity and temperature effect in photoinitiated polymerization", American Chemical Society, vol.673,pp.63-80, 1997.
- [40] Y.Yağcı, "Fotokimyasal polimerizasyonda son gelişmeler ve gelecekteki yaklaşımlar", in Proceedings of the 24th international conference on XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, 2002, pp.17.
- [41] S.T. Hackman, R.M. Pohjola and F.A. Rueggeberg, "Depths of cure and effect of shade using pulse-delay and continuous exposure photo-curing techniques", Operative Dentistry, vol.27, pp.593-599, 2002.
- [42] C. Rahiotis, A. Kakaboura, M. Loukidis and G. Vougiouklakis "Curing efficiency of various types of light-curing units, European Journal of Oral Sciences, vol.112, pp.89-94, 2004.
- [43] U.B. Campregher, S.M. Samuel, C.B. Fortes, A.D. Medina, F.M. Collares and F.A. Ogliari, "Effectiveness of second-generation light-emitting diode (LED) light curing units", Journal of Contemporary Dental Practise, Vol.8, pp.35-42, 2007.
- [44] A. Uhl, R.W. Mills, R.W. Vowles and K.D. Jandt, "Knoop hardness depth profiles and compressive strength of selected dental composites polymerized with halogen and LED light curing Technologies". Journal of Biomedical Materials Research, vol.63, pp.729-738, 2002.
- [45] G.F. Mark and A.M. Wayne, "Photopolymerization of composite resin using the argon laser". Journal Canadian Dental Association, vol.65, pp.447-450, 1999.
- [46] L.J. Oesterle, S.M. Newman and W.C. Shellhart. "Rapid curing of bonding composite with a xenon plasma arc light, American Journal of Orthodontics Dentofacial Orthopedics, vol.119, pp.610-616, 2001.
- [47] C.E. Hoyle, "Photocurable coatings", Radiation Curing of Polymeric Materials, vol.417, pp.1-16, 1990.
- [48] M.A. Tehfe, F. Louradour and J.P. Fouassier, "Photopolymerization Reaction; on the way to a green and sustainable chemistry", Applied Sciences, vol.3, pp.490-514, 2013.
- [49] J.P. Fouassier and J. Lalevée, Photoinitiators For Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency, Germany: Wiley VCH Verlag, 2012.
- [50] M. Kaur and A.K. Srivastava, "Photopolymerization: A Review, Journal of Macromolecule Science Part C- Polymer Reviews vol.C42, pp.481-512, 2002.
- [51] Nurcan Karaca, Demet Karaca Balta, Nuket Ocal, Nergis Arsu, "Thioxanthone of Fluorenone: Visible Photoinitiator for Radical Polymerization", Polymer chemistry, 54(7), pp. 1012-1019, 2015.

- [52] M.K. Mishra and Y.Yagci, Handbook of Radical Vinyl Polymerization, New York: Marcel Dekker INC, Chapter 7, 1998.
- [53] K. Yoshida and E.H. Greener, "Effect of photoinitiation on degree of conversion of unfilled cured resin", Journal of Dentistry, vol.22(5), pp.296-299, 1994.
- [54] R.C.B. Alonso, W.C. Brandt, E.J.C. Souza-Junior, R.M. Puppim-Rontani and M.A.C. Sinhoreti, "Photoinitiation concentration and modulated photoactivation: Influence on polymerization characteristic of experimental composites", Applied Adhesion Science, vol.2:10, pp.1-11, 2014.
- [55] J.H. Lee, R.K Proud'homme and I.A. Aksay, "Cure depth in photopolymerization: Experiments and theory", Journal of Materials Research, vol:16, pp.3536-3544, 2001.
- [56] T. Osswald, G. Menges, "Failure and damage of polymers", In: T. Osswald, G. Menges editors. Materials science of polymers for engineers. Munich: Hanser Publishers, pp. 447-519, 2003.
- [57] K. Jud, H.H. Kausch and J.G. Williams, "Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers", Journal of Materials Science, vol.16, pp.204-210, 1981.
- [58] R.P. Wool and K.M. O'Connor, "A Theory of crack healing in polymers", Journal of Applied Physics, vol.52, pp.5953-5963, 1981.
- [59] H.C. Carlson and K.C. Goretta, "Basic materials research programs at the U.S. Air Force Office of Scientific Research", Matterails Science and Engineering:B, vol.132, pp.2-7, 2006.
- [60] T. Szmechtyk, N. Sienkiewicz, J. Wozniak and K. Strzelec, "Polyurethanes as self-healing Materials", Current Chemistry Letters, vol.4, pp.61-66, 2015.
- [61] S.J. Garcia, H.R. Fischer and S. Van Der Zwaag, "A critical appraisal of the potential of self-healing polymeric coatings", Progress in Organic Coatings, vol. 72, pp.211-221, 2011.
- [62] J.H. Harreld, M.S. Wong, P.K. Hansma, D.E. Morse and G.D. Stucky, "Self-healing organosiloxane materials containing reversable and energy-dispersive crosslinking domains", U.S. Patent: 6783709
- [63] Y.H. Kim and R.P. Wool, "A theory of healing at a polymer-polymer interface", Macromolecules, vol.16, pp.1115-1120, 1983.
- [64] H.H. Kausch and K. Jud, "Molecular aspects of crack formation and healing in glassy polymers", Plactic Rubber Processing and Applications, 1982, vol.2, pp.265-268, 1982.
- [65] C.B. Lin, S.B. Lee and K.S. Liu, "Methanol-induced crack healing in poly(methyl methacrylate)", Polymer Engineering & Science, vol.30, pp.1399-1406, 1990.
- [66] J. Paczkowski, "In: J.C. Salamone, editor "Polymeric materials encyclopedia", Boca Raton, FL: CRC Press, 1996, pp.5142.

- [67] M. Hasegawa, T. Katsumata, Y. Ito, K. Saigo and Y. Iitaka, "Topochemical photoreactions of unsymmetrically substituted diolefins. 2. Photopolymerization of 4-(alkoxycarbonyl)- 2,5-distyrylpyrazines", *Macromolecules*, 1988, vol.21, pp.3134-3138, 1988.
- [68] I. Ghorbel, N. Akele, F. ThomINETTE, P. Spiteri and J.Verdu. "Hydrolytic aging of polycarbonate. II. Hydrolysis kinetics, effect of static stresses", *Journal of Applied Polymer Science*, vol.55, pp.173-179, 1995
- [69] I.C. McNeill and A. Rincon, "Thermal-degradation of polycarbonates- reaction conditions and reaction-mechanisms", *Polymer Degradation and Stability*, vol.39, pp.13-19, 1993.
- [70] A. Eisenberg and M. Rinaudo, "Polyelectrolytes and ionomers", *Polymer Bulletin*, vol.24, pp.671-671, 1990.
- [71] R. Fall, "Puncture reversal of ethylene ionomers-mechanistic studies" Master thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2001.
- [72] S.J.Kalista Jr, "Self healing of thermoplastic poly(ethylene-comethacrylic acid) copolymers following projectile puncture", Master thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA, 2003.
- [73] S.J. Kalista Jr, T.C. Ward and Z. Oyetunji, "Self-healing of poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture", *Mechanics of Advanced Materials and Structure*, vol:14, pp:391-397, 2007.
- [74] S.J. Kalista Jr and T.C. Ward, "Thermal characteristics of the selfhealing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers" *Journal of The Royal Society Interface*, vol.4, pp.405-411, 2007.
- [75] C.M. Dry, "Alteration of matrix permeability and associated pore and crack structure by timed release of internal chemicals", *Ceramic Transactions*, vol.16, pp.729-768, 1991.
- [76] M. Chipara and K. Wooley, "Molecular self-healing processes in polymers", *Materials Research Society Symposia Proceedings*, vol.851, pp.127-132, 2005.
- [77] S. Tyagi, J.Y. Lee, G.A. Buxton and A.C. Balazs, "Using nanocomposite coatings to heal surface defects", *Macromolecule*, vol.37, pp.9160-9168, 2004.
- [78] S. Gupta, Q. Zhang, T. Emrick, A.C. Balazs and T.P. Russell, "Entropy-driven segregation of nanoparticles to cracks in multilayered composite polymer structures", *Nature Materials*, vol.5, pp.229-233, 2006.
- [79] C.M. Dry and N.R. Sottos, "Passive smart self-repair in polymer matrix composite materials". In: *Conference on recent advances in adaptive and sensory materials and their applications*, Virginia, 1992, pp.438-444.
- [80] C.M. Dry, "Passive smart materials for sensing and actuation", *Journal of ntelligent Material Systems and Structure*, vol.4, pp.420-425, 1993.
- [81] C.M. Dry, "Smart materials which sense, activate and repair damage; hollow porous fibers in composites release chemicals from fibers for self-healing, damage prevention, and/or dynamic control", In: *First European conference on smart structures and materials*, Glasgow, 1992, pp.367-371.

- [82] C.M. Dry, "Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials", *Composite Structures*, vol.35, pp.263-269, 1996.
- [83] C.M. Dry, "Self-repairing, reinforced matrix materials", U.S. Patent: 7022179.
- [84] K. Jud and H.H. Kausch, "Load transfer through chain molecules after interpenetration at interfaces", *Polymer Bulletin*, vol.1, pp. 697-707, 1979.
- [85] C.B. Lin, S.B. Lee and K.S. Liu, "Methanol-induced crack healing in poly(methyl methacrylate)", *Polymer Engineering & Science*, vol.30, pp.1399-406, 1990.
- [86] S.J. Kalista and T.C.Ward, "Thermal characteristics of the selfhealing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers". *Jornal of Royal Society Interface*, vol.4, pp.405-411, 2007.
- [87] K. Imaizumi, T. Ohba, Y. Ikeda and K. Takeda, "Self-repairing mechanism of polymer composite" *Materials Science Research International*, vol.7, pp.249-253, 2001.
- [88] C-M. Chung, Y-S. Roh, S-Y. Cho and J-G, Kim. "Crack healing in polymeric materials via photochemical [2+2] cycloaddition", *Chemistry of Materials*, vol.16, pp.3982-3984, 2004.
- [89] J.Y. Lee, G.A. Buxton and A.C. Balazs, "Using nanoparticles to create self-healing composites", *Journal of Chemical Physics*, vol.121, pp.5531-5540, 2004.
- [90] J.O. Outwater and D.J. Gerry, "On the fracture energy, rehealing velocity and refracture energy of cast epoxy resin", *The Journal of Adhesion*, vol.1, pp.290-298, 1969.
- [91] J.D. Rule, E.N. Brown, N.R. Sottos, S.R. White and J.S. Moore., "Wax-protected catalyst microspheres for efficient selfhealing materials", *Advenced Materials*, vol.17, pp.205-208, 2005.
- [92] M. Motuku, U.K. Vaidya and G.M. Janowski, "Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact", *Smart Materials and Structures*, vol.8, pp.623-638, 1999.
- [93] Semprimosching.C, European Apace Agency Materials Report Number 4476. Enabling self-healing capabilities, a small step to bio-mimetic materials. Noordwijk: European Space Agency, 2006.
- [94] G.A. Williams, "Self healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications", *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*, ,vol.38, pp.1525-1532, 2007
- [95] M.R. Kessler, "Characterization and performance of a selfhealing composite material", Doctor of Philosophy thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2002.
- [96] Y. Long, Y. David, Z. Zhang and J.A. Preece, "Microcapsules with low content of formaldehyde: preparation and characterization", *Journal of Materials Chemistry*, vol.19, pp.6882-6887, 2009.
- [97] S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown, S. Viswanathan, "Autonomic healing of polymer composites", *Nature*, 409, 794-797, 2001.

- [98] E.N. Brown, M.R. Kessler, N.R. Sottos, S.R. White, "In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene", *Journal of Microencapsulation*, vol.20, pp.719-730, 2003.
- [99] Y. Li, G.Z. Liang, X.J. Q, J. Gou and L. Li, "Thermal stability of microencapsulated epoxy resins with poly(urea-formaldehyde)", *Polymer Degradation and Stability*, vol.91, pp.2300-2306, 2006.
- [100] S. Cosco, V. Ambrogio, P. Musto and C. Carfagna, "Urea formaldehyde microcapsules containing an epoxy resin: influence of reaction parameters on the encapsulation yield", *Macromolecular Symposia*, vol.234, pp.184-192, 2006.
- [101] D. Jung, "Performance and properties of embedded microspheres for self-repairing applications", Master thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1997.
- [102] S.H. Cho, H.M. Andersson, S.R. White, N.R. Sottos and P.V. Braun, "Polydimethylsiloxane-based self-healing materials", *Advanced Materials*, vol.18, pp.997-1000, 2006.
- [103] E.N. Brown, S.R. White and N.R. Sottos, "Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite", *Journal of Materials Science*, vol.39, pp.1703-1710, 2004.
- [104] E.N. Brown, N.R. Sottos, S.R. White, "Fracture testing of a self-healing polymer Composite", *Experimental Mechanics*, vol.42, pp.372-379, 2002.
- [105] K. Sanada, I. Yasuda and Y. Shindo, "Transverse tensile strength of unidirectional fibre-reinforced polymers and self-healing of interfacial debonding", *Plastics, Rubber and Composites*, vol.35, pp.67-72, 2006.
- [106] E.N. Brown, S.R. White and N.R. Sottos, "Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite-part I: manual infiltration", *Composites Science and Technology*, vol.65, pp.2466-2473, 2005.
- [107] M.R. Kessler and S.R. White, "Cure kinetics of the ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol.40, pp.2373-2383, 2002.
- [108] F. Wudl and X. Chen, "Thermally re-mendable cross-linked polymers", University of California, U.S. Patent: 2004014933.
- [109] B. Rickborn, "The Retro-Diels-Alder reaction Part I. C-C dienophiles". In: *Org Reactions*, 1998, pp.1-394.
- [110] XX. Chen, M.A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S.R. Nutt, K. Sheran and F. Wudl, "A thermally re-mendable cross-linked polymeric material", *Science*, , vol.295, pp.1698-170. 2002.
- [111] Y. Higaki, H. Otsuka and A. Takahara, "Dynamic formation of graft polymers via radical crossover reaction of alkoxyamines", *Macromolecules*, vol.37, pp.1696-1701, 2004.
- [112] M. Yamaguchi, S. Ono and M. Terano, "Self-repairing property of polymer network with dangling chains", *Material Letters*, vol.61, pp.1396-1399, 2007.

- [113] J.O. Outwater and D.J. Gerry, "On the fracture energy, rehealing velocity and refracture energy of cast epoxy resin", *The Journal of Adhesion*, vol.1, pp.290-298, 1969.
- [114] C. Ho, "Reactive two-part polyurethane compositions and optionally self healable and scratch resistant coatings prepared therefrom", Minnesota Mining and Manufacturing Company U, WO:9610595-A, 1996.
- [115] Y. Cheng, W. Ni, M.J. Lukitsch, A.M. Weiner and D.S. Grummon, "Self-healing tribological surfaces", U.S. Patent: 2004202888.
- [116] M.R. Easter, "Self-healing cables", U.S. Patent: 2005136257
- [117] M.L. Sanders, S.F. Rowlands and P.G. Coombs, "Self healing UV barrier coating for flexible polymer substrate", U.S. Patent:5790304.
- [118] D. Jung, "Performance and properties of embedded microspheres for self-repairing applications", Master thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1997.
- [119] T.W. Lin, L. Cardenas and L.J. Soslowsky, "Biomechanics of tendon injury and repair", *Journal of Biomechanics*, vol.37, pp.865-877, 2004.
- [120] A.J. Singer, R.A.F. Clark, "Mechanisms of disease-cutaneous wound healing", *New England Journal of Medicine*, vol.341, pp.738-746, 1999.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: umut.koyuncu@std.yildiz.edu.tr

Konferans Bildirileri

1. U, Koyuncu., T, Çinko., N, Arsu., “The Synthesis and Application of Self Healing Materials Based on Thioxanthone Disulfides”, IP’15 International Symposium on Ionic Polymerization, Bordeaux-France, 2015.
2. U, Koyuncu., Ö,T, Günkara., N,Arsu., “The Investigation of Photophysical and Photochemical Properties of 7,7’ disulfanediylbis(3-hydroxy-9h-thioxanthen-9-one)”, IUPAC World Polymers Congress, Istanbul-Turkey,2016.

Projeler

1. “Kendi Kendini Onaran Polimerlerin Sentezi ve Onarım Mekanizmasının İncelenmesi”, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü. Proje no 2013-01-02 DOP