

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYON REAKSİYONLARINDA KULLANILAN
YENİ FOTOBAŞLATICILARIN SENTEZİ ve POLİMERİZASYON KİNETİĞİNİN
İNCELENMESİ**

Yük. Kimyager Sevnur DOĞRUYOL

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 15 Haziran 2009

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

Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Zekiye ÇINAR (YTÜ)

Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)

Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR (MÜ)

Prof.Dr. Ümit TUNCA (İTÜ)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	5
2.1 Işığın Absorpsiyonu	5
2.2 Işığın Doğası: Elektromanyetik Dalgalar ve Elektrik Dipollerinin Salınımı	6
2.3 Organik Moleküllerin Absorpsiyon ve Işıma Spektrumları	7
2.4 Işığın Absorpsiyon ve Yayınımının Deneysel Olarak Ölçümü	8
2.5 Radyasyonun Absorplanması: Lambert-Beer Kanunu	8
2.6 Uyarılmış Moleküldeki Enerji Yayımı	9
2.7 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu	11
2.7.1 Floresans	13
2.7.2 Fosforesans	14
2.7.3 Gecikmiş Floresans	15
2.7.4 Işımasız Geçişler	15
2.7.5 Titreşimsel Relaksasyon	15
2.7.6 Ekzimerler	16
2.7.7 Eksipleksler	17
2.8 Uyarılmış Hallerin Söndürme İşlemleri	17
2.8.1 Çözeltide Söndürme İşlemleri	18
2.9 Franck- Condon Olayı	19
2.10 Fotofiziksel İşlemlerin Kuantum Verimleri	21
2.11 Fotofiziksel İşlemlerin Kinetiği	22
2.12 Serbest Radikal Polimerizasyonu	23
2.12.1 Başlama	24
2.12.2 Büyüme	24
2.12.3 Sonlanma	24
2.12.3.1 Birleşme ile Sonlanma	25
2.12.3.2 Orantısız Sonlanma	25
2.13 Fotokimyasal Reaksiyon Mekanizmaları	26
2.13.1 Unimoleküler Reaksiyonlar	26
2.13.1.1 Karbonil Gruplarının Norrish Reaksiyonları	26
I. Tip Norrish Reaksiyonu	26

II. Tip Norrish Reaksiyonu	27
2.13.2 Bimoleküler Reaksiyonlar	27
2.13.2.1 Kompleks Oluşumu	27
2.14 Fotobaşlatıcı Sistemleri	28
2.14.1 I.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları	29
2.14.1.1 Benzoin ve Türevleri	29
2.14.1.2 Benzil ketaller	30
2.14.1.3 α -Amino asetofenon türevleri	31
2.14.1.4 α - Hidroksi Ketonlar	32
2.14.1.5 Açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitler	32
2.14.2 II. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları.....	34
2.14.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri.....	34
2.14.2.2 Mişler Keton/Benzofenon.....	35
2.14.2.3 Tiyokzanton/Amin Sistemleri.....	35
2.14.2.4 Diğer Aromatik Ketonlar	36
2.14.3 I. Tip ve II. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıların Birlikte Kullanılması	36
2.14.4 Tek Bileşenli II. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları	37
2.14.4.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)	37
2.14.4.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri	38
2.14.5 Görünür Bölge Başlatıcıları	39
2.14.5.1 Titanosen Başlatıcıları	40
2.14.5.2 Boya/Yardımcı Başlatıcı Sistemleri	40
Boya-Grup 4A Organometalik Yardımcı Başlatıcı Sistemleri	42
Boya/Borat Tuzu Yardımcı Başlatıcı Sistemleri	42
Boya/Triklorometil-S-Triazin Yardımcı Başlatıcı Sistemleri	42
Boya/Bisimidazol Sistemleri	43
Boya/Peroksitler veya α - α -Azo-bis(izobütironitril) Sistemleri	43
2.14.5.3 1,2 Diketon/Yardımcı Başlatıcı Sistemleri	43
2.14.5.4 Ketokumarin/Yardımcı Başlatıcı Sistemleri.....	44
2.14.5.5 Suda Çözünür Dibenziliden Keton/Yardımcı Başlatıcı Sistemleri.....	45
2.15 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu.....	46
2.16 Oksijenin Geciktirici Etkisi	47
2.17 Fotobaşlama ve Fotopolimerizasyon Verimliliğini Saptama Metodları.....	49
2.17.1 UV/Görünür Bölge Spektroskopisi	49
2.17.2 Floresans Spektroskopisi	49
2.17.3 İnfrared Spektroskopisi.....	50
2.17.4 Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Foto-DSC).....	50
2.17.5 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	50
2.18 Fotobaşlatıcıların Başlatma Mekanizmasının Saptanmasına Yönelik Kullanılan Yöntemler	51
2.18.1 Lazer Flaş Fotoliz	51
2.18.2 Elektron Spin Rezonans.....	51
2.18.3 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR).....	51
2.18.4 Radikallerin Kimyasal Olarak Saptanması	52

2.19	Işık Kaynakları.....	52
3.	MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	54
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	54
3.2	Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	54
4.	DENEYSEL SONUÇLAR	55
4.1	9-[2-(Metil-fenil-amino)-asetil]-5-tia-naftasen-12-on (TX-MPA)'un Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	55
4.1.1	9-[2-(Metil-fenil-amino)-asetil]-5-tia-naftasen-12-on (TX-MPA) Sentezi	55
4.1.2	TX-MPA'nın Fotobeyazlaşması.....	58
4.1.3	Metil metakrilatın TX-MPA Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	58
4.1.4	TX-MPA'nın Absorpsiyon Özelliklerine Çözücü Etkisi.....	60
4.1.5	TX-MPA'nın Floresans Spektrumları	62
4.1.6	TX-MPA ile Polimerinin Fosforesans Ölçümleri.....	65
4.1.7	TX-MPA'nın Amin ile Sönümlenmesinin Floresans Tekniği ile İncelenmesi	68
4.1.8	TXMPA'nın Lazer Flaş Fotoliz Sonuçları	70
4.1.8.1	TX-MPA'nın Triplet-Triplet Absorbans Geçişleri.....	70
4.1.8.2	TX-MPA'nın Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Artan Konsantrasyon ile Sönümlenmesi.....	74
4.2	9-(2-Morfolin-4yl-asetil)-5-tia-naftasen-12-on (TX-MPM)'un Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	76
4.2.1	9-(2-Morfolin-4yl-asetil)-5-tia-naftasen-12-on (TX-MPM) Sentezi.....	76
4.2.2	TX-MPM'nin Fotobeyazlaşması	79
4.2.3	Metil metakrilat'ın TX-MPM Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	79
4.2.4	TX-MPM'nin Absorpsiyon Özelliklerine Çözücü Etkisi	81
4.2.5	TX-MPM'nin Floresans Spektrumları.....	83
4.2.6	TX-MPM ile Polimerinin Fosforesans Ölçümleri	86
4.2.7	TX-MPM'nin Amin ile Sönümlenmesinin İncelenmesi	89
4.2.8	TX-MPM'nin Lazer Flaş Fotoliz Sonuçları	90
4.2.8.1	TX-MPM'nin Triplet-Triplet Absorbans Geçişleri	90
4.2.8.2	TX-MPM'nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Artan Konsantrasyonla Sönümlenmesi.....	95
4.2.8.3	TX-MPM'nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin MPM ile Söndürülmesi.....	96
4.3	2-Metilamino-tiyokzanten-9-on (TX-NMA)'un Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	98
4.3.1	2-Metilamino-tiyokzanten-9-on (TX-NMA) Sentezi	98
4.3.2	TX-NMA'nın Fotobeyazlaşması	101
4.3.3	Metil metakrilatın TX-NMA Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu	102
4.3.4	TX-NMA'nın Absorpsiyon Özelliklerine Çözücü Etkisi	104
4.3.5	TX-NMA'nın Floresans Spektrumları.....	105
4.3.6	TX-NMA'nın Lazer Flaş Fotoliz Sonuçları	108
4.3.6.1	TX-NMA'nın Triplet-Triplet Absorbans Geçişleri	108
4.4	Gün Işığı Polimerizasyonu	112
4.5	Foto-DSC Çalışması	113
4.6	Açıl Fosfin Oksitlerin Serbest Radikal Polimerizasyonunda 2-Merkaptotiyokzantonun (TX-SH) Uyarıcı (Sensitizer) ve Yardımcı Başlatıcı Olarak Kullanılması.....	120
4.6.1	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon.....	121
4.6.2	TX-SH'nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin BAPO ile Söndürülmesinin Lazer Flaş Fotoliz ile İncelenmesi.....	124

4.6.3	TX-SH ve Polimerinin Floresans Spektrumu	125
4.6.4	BAPO ile TX-SH Varlığında ve Yokluğunda TMPTA'nın Polimerizasyonunun Foto-DSC ile İncelenmesi.	126
5.	TARTIŞMA	128
KAYNAKLAR		131
ÖZGEÇMİŞ		138

SİMGE LİSTESİ

C	Işık hızı
λ	Dalgaboyu
h	Planck sabiti
ν	Işığın frekansı
ε	Molar absorbtivite katsayısı
Φ	Kuantum verimi

KISALTIMA LİSTESİ

BAPO	Bis-(2,6-dimetoksibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfin oksit
CIDNP	Kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyon
DMPA	2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenon
DMF	N,N-Dimetil formamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
EA	Epoksiakrilat
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemlerarası geçiş
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
MMA	Metil metakrilat
MPA	2-(N-Metil-N-Fenilamino) Asetonafton
MPM	Morfolino asetonafton
NMDEA	N-Metilen dietanolamin
PMMA	Polimetilmetakrilat
RT-IR	Zamana bağlı infrared spektroskopisi
St	Stiren
TX	Tiyokzanton
TX-SH	2-Merkapto tiyokzanton
TX-S-CH ₂ -COOH	2-Tiyokzanton-tiyoasetikasit
TX-O-CH ₂ -COOH	2-(karboksimetoksi) tiyokzanton
TMDPO	(2,4,6-Trimetilbenzoil) difenilfosfin oksit
TMPTA	Trimetilolpropantriakrilat
TX-MPA	9-[2-(metil-fenil-amino)-asetil]-5-tia-naftasen-12-on
TX-MPM	9-(2-Morfolin-4yl-asetil)- 5-tia-naftasen-12-on
TX-NMA	2-Metilamino-tiyokzanton-9-on
TPGDA	Tripropilenglikoldiakrilat
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Işık spektrumu.	5
Şekil 2.2 Organik fotokimyasal reaksiyonların izlediği yol (Turro, 1991).	9
Şekil 2.3 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin yapısına göre gösterimi (Turro, 1991)... ..	10
Şekil 2.4 Jablonski diagramı.....	11
Şekil 2.5 Franck–Condon geçişi (Cowen, Drisko, 1976).	21
Şekil 2.6 I. Tip Norrish reaksiyonu (Dietliker, 1991).	27
Şekil 2.7 Benzofenonun fotoindirgenmesi (Davidson, 1999).	29
Şekil 2.8 DMPA'nın çözeltideki fotokimyası (Dietliker, 1991).	31
Şekil 2.9 I. ve II. tip fotobaşlatıcıların birlikte kullanımı (Dietliker, 1991).	37
Şekil 2.10 TX-SH'nin fotobaşlatma mekanizması (Çokbağlan vd., 2003).	38
Şekil 2.11 2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit'in fotobaşlatma mekanizması (Aydın vd., 2003).	39
Şekil 2.12 Bazı boyalara örnekler (Dietliker, 1991).	41
Şekil 2.13 3-Ketokumarinin fotoindirgenmesi (Dietliker,1991).	45
Şekil 2.14 Suda çözünür 4,4'-dikarboksimetoksi-dibenzilidenaseton (Dietliker, 1991).	46
Şekil 2.15 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi (Davidson, 1999).	48
Şekil 2.16 Siyah floresan lambanın yayılım spektrumu.	53
Şekil 2.17 Orta Basıncılı Cıva lambasının yayılım spektrumu.....	53
Şekil 4.1 TX-MPA'nın $[4,6 \times 10^{-4} \text{ M}]$ DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumu.	56
Şekil 4.2 TX-MPA'nın DMSO- <i>d</i> 6 içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.	57
Şekil 4.3 TX-MPA'nın $[4,6 \times 10^{-4} \text{ M}]$ DMF içerisindeki fotolizi.	58
Şekil 4.4 TX-MPA'nın $[6 \times 10^{-4} \text{ M}]$ üç farklı çözücü içerisindeki absorpsiyon spektrumları... ..	61
Şekil 4.5 TX-MPA ve polimerinin $(35000 \text{ g.mol}^{-1})$ DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları.	62
Şekil 4.6 TX-MPA'nın etanol içerisindeki uyarma ve yayılım spektrumu ($\lambda_u=380 \text{ nm}$).	63
Şekil 4.7 TX-MPA'nın üç farklı çözücü içerisindeki floresans spektrumları ($\lambda_u=380 \text{ nm}$)....	63
Şekil 4.8 TX-MPA (etanol) ve polimerinin (2-metil THF) $(35000 \text{ g.mol}^{-1})$ floresans spektrumları ($\lambda_u=380 \text{ nm}$).	65
Şekil 4.9 TX-MPA (etanol) ve polimerinin (2-metil THF) fosforesans spektrumları ($\lambda_u=390 \text{ nm}$).	66
Şekil 4.10 TX-MPA'nın fosforesans ölçümlerinden elde edilen sönüm grafiği.	67
Şekil 4.11 TX-MPA polimerinin fosforesans ölçümlerinden elde edilen sönüm grafiği.	67
Şekil 4.12 TX-MPA'nın $[1,2 \times 10^{-3} \text{ M}]$ etanol içerisinde NMDEA ile sönümlenme grafiği ($\lambda_u=380 \text{ nm}$).	68

Şekil 4.13 TX-MPA'nın NMDEA ile söndürme Stern-Volmer eğrisi.....	69
Şekil 4.14 TX-MPA'nın [$1,6 \times 10^{-4}$ M] azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 100-980 ns arasında 25°C 'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.	70
Şekil 4.15 TX-MPA'nın [$1,6 \times 10^{-4}$ M] azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 100 ve 980 ns'de 25°C 'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.....	71
Şekil 4.16 TX-MPA'nın azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C 'de 390 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.	72
Şekil 4.17 TX-MPA'nın azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C 'de 590 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.	72
Şekil 4.18 TX-MPA'nın oksijen ve azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 100 ns'de 25°C 'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.....	73
Şekil 4.19 TX-MPA'nın oksijen ve azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C 'de 590 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.	74
Şekil 4.20 TX-MPA'nın azot ile doyurulmuş farklı konsantrasyonlardaki asetonitrildeki çözeltilerinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C 'de elde edilen absorpsiyon spektrumları.	75
Şekil 4.21 TX-MPM'nin [4×10^{-4} M] DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumu.	77
Şekil 4.22 TX-MPM'nin DMSO- <i>d</i> 6 içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.	78
Şekil 4.23 TX-MPM'nin [$6,2 \times 10^{-4}$ M] DMF içerisindeki fotolizi.	79
Şekil 4.24 TX-MPM'nin [4×10^{-4} M] üç farklı çözücü içerisindeki absorpsiyon spektrumları.	82
Şekil 4.25 TX-MPM ve polimerinin (60000 g.mol^{-1}) DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları.	83
Şekil 4.26 TX-MPM'nin (etanol içinde) uyarma ve yayılım spektrumu ($\lambda_u=380 \text{ nm}$).	84
Şekil 4.27 TX-MPM'nin üç farklı çözücü içerisindeki floresans spektrumu ($\lambda_u=380 \text{ nm}$).	84
Şekil 4.28 TX-MPM (etanol) ve polimerinin (2-metil THF) (60000 g.mol^{-1}) floresans spektrumları ($\lambda_u=380 \text{ nm}$).	86
Şekil 4.29 TX-MPM (etanol) ve polimerinin (2-metil THF) fosforesans spektrumları ($\lambda_u=390 \text{ nm}$).	87

Şekil 4.30 TX-MPM'nin fosforesans ölçümlerinden elde edilen sönüm grafiği.	88
Şekil 4.31 TX-MPM polimerinin fosforesans ölçümlerinden elde edilen sönüm grafiği.	88
Şekil 4.32 TX-MPM'nin [2×10^{-4} M] etanol içerisinde NMDEA ile sönümlenme grafiği.	89
Şekil 4.33 TX-MPM'nin NMDEA ile söndürme Stern-Volmer eğrisi.	90
Şekil 4.34 TX-MPM'nin [4×10^{-4} M] azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 3-25 μ s arasında 25 ⁰ C'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.....	91
Şekil 4.35 TX-MPM'nin [4×10^{-4} M] azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 3 ve 15 μ s'de 25 ⁰ C'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.....	91
Şekil 4.36 TX-MPM'nin azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 ⁰ C'de 380 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.	92
Şekil 4.37 TX-MPM'nin azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 ⁰ C'de 680 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.	93
Şekil 4.38 TX-MPM'nin oksijen ve azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 3 μ s'de 25 ⁰ C'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.....	94
Şekil 4.39 TX-MPM'nin oksijen ve azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 ⁰ C'de 680 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.	94
Şekil 4.40 TX-MPM'nin azot ile doyurulmuş farklı konsantrasyonlardaki asetonitrildeki çözeltilerinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25 ⁰ C'de elde edilen absorpsiyon spektrumları.	95
Şekil 4.41 TX-MPM'nin azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltilerine MPM katılmasıyla (355 nm, 5 ns) 680 nm'de 25 ⁰ C'de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.....	97
Şekil 4.42 TX-MPM'nin sönümlendirme hız sabitinin MPM konsantrasyonunun değişmesiyle LFP'den hesaplanması.	98
Şekil 4.43 TX-NMA'nın [$1,4 \times 10^{-3}$ M] DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumu.	99
Şekil 4.44 TX-NMA'nın DMSO- <i>d</i> 6 içindeki ¹ H-NMR spektrumu.	100
Şekil 4.45 TX-NMA'nın [$1,4 \times 10^{-3}$ M] DMF içerisindeki fotolizi (1).	101
Şekil 4.46 TX-NMA'nın [$1,4 \times 10^{-3}$ M] DMF içerisindeki fotolizi (2).	102
Şekil 4.47 TX-NMA'nın [1×10^{-3} M] DMSO ve DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları.	104
Şekil 4.48 TX-NMA ve polimerinin (50000 g.mol ⁻¹) DMF içerisindeki absorpsiyon	

spektrumları.	105
Şekil 4.49 TX-NMA'nın DMF içerisinde uyarma ve yayılım spektrumu ($\lambda_u=380$ nm).	106
Şekil 4.50 TX-NMA'nın DMSO ve DMF içerisindeki floresans spektrumları ($\lambda_u=380$ nm).	107
Şekil 4.51 TX-NMA ve polimerinin (50000 g.mol^{-1}) DMF içerisindeki floresans spektrumları ($\lambda_u=380$ nm).	108
Şekil 4.52 TX-NMA'nın [$1,9 \times 10^{-4}$ M] azot ile doyurulmuş DMF'deki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 50 ve 480 ns'de 25°C 'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.	109
Şekil 4.53 TX-NMA'nın azot ile doyurulmuş DMF'deki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C 'de 370 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.	110
Şekil 4.54 TX-NMA'nın azot ile doyurulmuş DMF'deki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C 'de 650 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.	110
Şekil 4.55 TX-NMA'nın [$1,9 \times 10^{-4}$ M] oksijen ve azot ile doyurulmuş DMF'deki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 50 ns'de 25°C 'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.	111
Şekil 4.56 TX-NMA'nın oksijen ve azot ile doyurulmuş DMF'deki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C 'de 650 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.	112
Şekil 4.57 TX-MPA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı ısı akış grafiği.	114
Şekil 4.58 TX-MPA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı hız grafiği.	115
Şekil 4.59 TX-MPA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı monomer dönüşüm yüzde grafiği.	115
Şekil 4.60 TX-MPM ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı ısı akış grafiği.	116
Şekil 4.61 TX-MPM ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı hız grafiği.	117
Şekil 4.62 TX-MPM ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı monomer dönüşüm yüzde grafiği.	117
Şekil 4.63 TX-NMA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı ısı akış grafiği.	118
Şekil 4.64 TX-NMA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı hız grafiği.	118
Şekil 4.65 TX-NMA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı monomer dönüşüm yüzde grafiği.	119
Şekil 4.66 TX-MPA, TX-MPM ve TX-NMA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı monomer dönüşüm yüzde grafiği.	120
Şekil 4.67 Asetonitril içerisinde 23°C 'de BAPO tarafından söndürülen TX-SH tripletleri.	125
Şekil 4.68 TX-SH ile BAPO ve TX-SH kullanılarak hazırlanan poli(metil metakrilat) polimerinin benzen içerisindeki floresans spektrumu ($\lambda_u = 360$ nm).	126

Şekil 4.69 BAPO (%0,2) kullanılarak TX-SH (%0,02) varlığında ve yokluğunda TMPTA'nın polimerizasyonu ile elde edilen Foto-DSC grafiği.	127
Şekil 5.1 TX-MPA'nın fotobaşlatma mekanizması.	129
Şekil 5.2 TX-MPM'nin fotobaşlatma mekanizması.	129
Şekil 5.3 TX-NMA'nın fotobaşlatma mekanizması.	130

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları (Turro, 1991).....	8
Çizelge 2.2 Söndürme işlemlerindeki fotofiziksel işlemler (Rabek, 1996).....	18
Çizelge 2.3 Fotofiziksel işlemler ve hızları (Rabek, 1996).	22
Çizelge 4.1 MMA'nın TX-MPA ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.	59
Çizelge 4.2 MMA'nın TX-MPA ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.	59
Çizelge 4.3 TX-MPA'nın floresans kuantum verimleri.	64
Çizelge 4.4 TX-MPA'nın triplet ömürleri.	75
Çizelge 4.5 MMA'nın TX-MPM ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.	80
Çizelge 4.6 MMA'nın TX-MPM ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.	80
Çizelge 4.7 TX-MPM'nin floresans kuantum verimleri.	85
Çizelge 4.8 TX-MPM'nin triplet ömürleri.	96
Çizelge 4.9 TX-MPM'nin farklı konsantrasyonlarında MPM katılarak değişen triplet ömürleri ve hız sabitleri.	97
Çizelge 4.10 MMA'nın TX-NMA ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu...	103
Çizelge 4.11 MMA'nın TX-NMA ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu...	103
Çizelge 4.12 TX-NMA'nın floresans kuantum verimleri.	107
Çizelge 4.13 MMA'nın genişışı polimerizasyonu.	112
Çizelge 4.14 MMA'nın TMDPO, BAPO, TX-SH ve TX beraberinde DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.	121
Çizelge 4.15 MMA'nın TMDPO, BAPO, TX-SH ve TX beraberinde DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.	123
Çizelge 5.1 TX-MPA, TX-MPM ve TX-NMA'nın fotofiziksel özellikleri.	128

ÖNSÖZ

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

Yüksek lisans ve akademik hayatıma başladığım andan itibaren bana her konuda desteğini, yardımını, anlayış ve değerli önerilerini esirgemeyen ve her zaman örnek aldığım ve alacağım bir insan olan tez danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Nergis Arsu'ya sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında bilimsel ve manevi desteğini esirgemeyen ve bizlere her zaman bir abla şefkati ile yaklaşan Yrd. Doç. Dr. Meral Aydın'a çok teşekkür ederim.

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

¹H-NMR ölçümlerinin yapılmasında emeği geçen Gökhan Temel ve Binnur Aydoğan'a, ayrıca grup arkadaşlarım Araş. Gör. Feyza Karasu ve Araş. Gör. Demet Karaca Balta'ya desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Yapmış olduğum sentezler sırasında engin bilgileriyle çalışmalarına ışık tutan Prof. Dr. Nüket Öcal, Doç. Dr. Çiğdem Yolaçan ve Doç. Dr. Feray Aydoğan'a teşekkür ederim.

Çalışma grubumdaki tüm arkadaşlarıma ve yıllardır kimya bölümünde büyük bir uyum içerisinde beraber görev yaptığımız araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve hocalarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Ahmet Sami, annem Asuman ve canım kardeşim Sumru Keskin'e,

Sevgisi ve sonsuz desteğiyle hayatıma mutluluk ve anlam katan ve bir ömür boyu hayatı beraber paylaşmak üzere yola çıktığımız sevgili eşim Zekeriya Doğruyol'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2009

Araş. Gör. Sevnur DOĞRUYOL

ÖZET

Tiyokzanton bazlı 9-[2-(metil-fenil-amino)-asetil]-5-tia-naftasen-12-on (TX-MPA), 9-(2-Morfolin-4yl-asetil)-5-tia-naftasen-12-on (TX-MPM) ve 2-Metilamino-tiyokzanten-9-on (TX-NMA) görünür bölge fotobaşlatıcıları olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. TX-MPA, TX-MPM ve TX-NMA'nın fotofiziksel özellikleri ve metil metakrilat monomeri varlığındaki fotopolimerizasyonları farklı ışık kaynakları (siyah floresan lamba ve orta basınçlı civa lambası) kullanılarak incelenmiştir. Fotobaşlatıcıların fotofiziksel özellikleri ve çözücü etkisiyle elektronik geçişlerindeki değişimler UV-Vis spektrofotometresi, floresans ve fosforesans spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. 9,10-difenilantrasen standart olarak floresans kuantum verimleri hesaplanmış ve 77 K'de fosforesans ölçümleri yapılmıştır. Fotobaşlatıcıların triplet ömürleri nanosaniyeli lazer flaş fotoliz tekniğiyle incelenmiştir. Fotofiziksel özelliklerine ilave olarak fotobaşlatıcıların mono ve çok fonksiyonlu akrilatlar beraberindeki fotopolimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Metil metakrilatın çözücü polimerizasyonu N,N-dimetilformamit (DMF) içinde farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında, tersiyer bir amin olan N-metil dietanolamin (NMDEA) varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilmiş ve fotobaşlatıcıların fotobaşlatmada etkin oldukları konsantrasyonlar saptanmıştır. Fotobaşlatıcılar beraberinde çok fonksiyonlu epoksi diakrilat ve tripropilenglikoldiakrilatın fotopolimerizasyonu foto-DSC yöntemiyle gerçekleştirilerek, polimerizasyon hızları ve monomerin polimere dönüşüm yüzde değerleri elde edilmiştir. İkinci tip tek bileşenli bir fotobaşlatıcı olan 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH), görünür bölge fotobaşlatıcıları olan (2,4,6-trimetilbenzoil) difenilfosfin oksit (TMDPO) ve bis-(2,6-dimetoksibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfin oksit (BAPO)'ya ilave edilerek, enerji transferi ve oksijenin geciktirici etkisini engellemesi çeşitli teknikler kullanılarak incelenmiştir.

Sentezlenen başlatıcıların tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcı davranışına sahip olduğu ve fotobaşlatma mekanizmalarının moleküllerarası hidrojen alınımı (abstraksiyonu) ile gerçekleştiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Fotobaşlatıcı, tiyokzanton, kuantum verimi, fotopolimerizasyon, uyarıcı.

ABSTRACT

Synthesis of Novel Photoinitiators for Free Radical Reactions and Investigation of Their Photopolymerization Kinetics

Thioxanthone based 9-[2-(methyl-phenyl-amino)-acetyl]-thia-naphthasen-12-one (TX-MPA), 9-(2-Morpholine-4yl-acetyl)-5-thia-naphthasen-12-one (TX-MPM) and 2-Methylamino-thioxanthen-9-one (TX-NMA) are synthesized and characterized as visible photoinitiators. Photophysical properties and photopolymerizations of initiators in the presence of methyl methacrylate monomer are investigated by different light sources (black light and medium pressure mercury lamp). Photophysical properties of initiators and changes in electronic transitions by solvent effects are investigated by UV-Vis, fluorescence and phosphorescence spectrometers. Fluorescence quantum yields are calculated and phosphorescence measurements are carried out at 77 K, by using 9,10-diphenyl anthracene as standart. Triplet-state lifetimes are measured with nanosecond laser flash photolysis technique. In addition to photophysical properties, photopolymerization reactions of initiators are proposed in the presence of mono and multifunctional acrylates. Solution polymerization of methyl methacrylate is carried out in N,N-dimethylformamide (DMF) with different photoinitiator concentrations in the presence and absence of a tertiary amine (NMDEA) and optimum photoinitiator concentration is determined. Photo-DSC is used to investigate polymerization rates and conversion percentages of photopolymerization reactions of multifunctional acrylates (epoxy diacrylate and tripropyleneglycoldiacrylate) with photoinitiators.

Energy transfer and oxygen inhibition effect are investigated by adding 2-Mercaptothioxanthone (TX-SH) as a one component type II initiator to the formulations that contain (2,4,6-trimethylbenzoyl) diphenylphosphine oxide (TMDPO) and bis-(2,6-dimetoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylphentyl phosphine oxide (BAPO).

It is found out that, synthesized visible initiators have one component type II photoinitiator behaviour and photoinitiation is occuring over intermolecular hydrogen abstraction mechanism.

Key Words: Photoinitiator, thioxanthone, quantum yield, photopolymerization, sensitizer.

1. GİRİŞ

Fotokimyanın ilk kanunu ‘Grotthuss-Draper’ kanunu (kimyager Theodor Grotthuss ve John W. Draper) olarak bilinir. Bu kanuna göre bir fotokimyasal reaksiyonun oluşması için ışığın kimyasal bir bileşen tarafından absorplanması gerekmektedir. Fotokimyanın ikinci kanunu, ‘Stark-Einstein’ kanununa göre, bir kimyasal sistem her ışık fotonunu absorpladığında, bir fotokimyasal reaksiyon için sadece bir molekül aktif hale geçer. Bu kanun ayrıca ‘fotoşitlilik kanunu’ olarak bilinir ve kuantum teorisinin gelişmekte olduğu dönemde Albert Einstein tarafından türetilmiştir.

Bir fotonun reaktant molekülü tarafından absorpsiyonuna molekülün elektronik yapısının simetrisi izin verir. Bu durum ‘Woodward-Hoffmann seçimlilik kuralları’ ile açıklanır (Turro, 1991).

Fotopolimerizasyon bilimi ve teknolojisi son yıllarda birçok uygulamada hem bilimsel hem de endüstriyel olarak önem kazanmıştır (Mishra, 1998). Bu uygulamalar, çeşitli malzemeler üzerine kaplamalar, yapıştırıcılar ve matbaa mürekkepleridir. Son yıllarda katyonik polimerizasyonun önem kazanmasına rağmen serbest radikal polimerizasyonu halen en çok kullanılan yöntemdir (Aydın vd., 2005; K.Balta vd., 2007). Radyasyonla sertleşme terimi, bir sıvının katıya dönüşmesi veya bir polimerin fiziksel özelliklerinin değişmesi olarak açıklanabilir. Uyarma, endüstride ultraviyole ve elektron ışını radyasyonu olarak yer alır. Günümüzde devamlı dalga lazerleri ve ‘ışık yayan diyotlar’ (LED) uyarma kaynağı olarak kullanılırlar (Davidson, 1999). Bu teknoloji, uygun dalgaboyunda ışığı absorplayarak, çok fonksiyonlu monomeri çapraz bağlı yapıya dönüştürecek radikalleri üretir (Arsu, 2002). Yüksek kuantum verimine sahip serbest radikal fotobaşlatıcılarının geliştirilmesiyle, bu endüstriyel uygulamalar daha hızlı bir gelişim göstermiştir. Bu teknoloji, solvent kullanılmaması ve düşük enerji tüketimi sebebiyle ekonomik ve çevresel avantaja sahiptir (Crivello, 1999). UV ile sertleşen formülasyonlar hızlı sertleşme, kimyasallara mükemmel dayanım ve formülasyonlardaki çeşitlilikler nedeni ile çok fazla avantaja sahiptir (Kayaman-Apohan vd., 2004).

Fotobaşlatıcılar fotopolimerizasyonda en önemli bileşenlerdir. Araştırmaların birçoğu, uyarılma ile α -bölünmesine uğrayan ve iki radikal üreten I. tip başlatıcılar üzerine yoğunlaşmıştır. II. tip fotobaşlatıcılarda ise triplet uyarılmış haller, hidrojen vericilerle reaksiyona girerek başlatıcı radikali oluşturur. Başlama aşaması bimoleküler reaksiyona dayandığı için II. tip başlatıcılar I. tiplerden daha yavaştır (Balta vd., 2007; Ye vd., 2008).

UV ile sertleştirme sistemlerinde fotobaşlatıcıların seçimi çok önemlidir, çünkü polimerizasyon ve/veya çapraz bağlanma hızı fotobaşlatıcıya bağlıdır. Ayrıca kaplamaların esnekliği, sertliği ve kimyasallara dayanım özellikleri sistemdeki sertleşmenin derecesine bağlı olarak değişir (Segurola vd., 1999).

Benzofenon ve türevleri, tiyokzantonlar, benzil, kinonlar ve organik boyalar gibi II. tip fotobaşlatıcılar, alkoller, eterler, aminler ve tiyoller gibi hidrojen vericiler ile birlikte kullanılırlar. Çeşitli boyaların üçüncül aminlerle birlikte kullanımı akrilat ve metakrilatların polimerizasyonu için mükemmel II. tip fotobaşlatıcı sistemleridir (Aydın vd., 2005; K.Balta vd., 2007).

Tiyokzantonlar (TX), özellikle vinil polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan bimoleküler fotobaşlatıcılardandır. Tiyokzanton ve türevleri, fotobaşlatıcı ve aktivatör olarak doymamış bileşiklerin fotopolimerizasyonunda, yüzey kaplamaların sertleştirilmesinde ve matbaa mürekkeplerinde kullanılırlar (Park vd., 2000). Bu bileşiklerin fotobaşlatma etkinliği üçüncül aminler varlığında incelenir. Yapılan çalışmalar TX uyarılmış hallerin bir yük transfer kompleksi oluşturmak üzere aminlerle tepkimeye girdiğini göstermektedir (Corrales vd., 2000; Catalina vd., 1989; Neumann vd., 1997 ; Segurola vd., 1999).

Tiyokzantonlar yakın UV'de 400 nm'ye kadar aydınlatıldığında yüksek fotobaşlatma aktivitesi gösterirler. Bu durum onları beyaz pigmentli (TiO₂) reçinelerde kullanılmak üzere elverişli kılar (Allen vd., 1986; Corrales vd., 2005).

Fotobaşlatıcı içeren sistemlerde başlatıcıların etkinliklerini arttırmak için 'uyarıcı (sensitizer)' denilen bileşikler de kullanılabilir. Buradaki sistemlerde serbest radikaller sadece fotobaşlatıcının direkt olarak uyarılması ile değil de, uyarıcıdan fotobaşlatıcıya enerji transferi ile oluşabilir (Liska, 2004; Keskin vd., 2008). Tiyokzanton türevleri gibi fotouyarıcılar, özellikle pigmentli kaplamalarda sertleştirme özelliklerini geliştirmek için de kullanılabilirler. Bu uyarıcılar 350 ve 400 nm arasında ultraviyole ışık absorpsiyonu yaparlar ve düşük triplet hal enerjisine sahip başlatıcıya enerji aktarırlar (elektron formları ile), fakat tiyokzanton uyarıcıları beyaz kaplamalarda sarılaşmaya neden olabilirler. Bu sarılaşmanın önlenmesi için renksiz bir uyarıcı karışımı (örneğin tiyokzanton ve antrasen) kullanılabilir (Cho vd., 2003).

Son yıllarda görünür ışık absorpsiyonuna sahip etkin fotobaşlatıcılar sentezlenmektedir. Görünür ışıkla muamele edildiğinde doğrudan bağ kırılmasıyla başlatıcı radikali oluşturan başlatıcıları geliştirmek zordur. Diğer yandan içerisinde boya bulunan çok bileşenli başlatıcı sistemleri daha ümit verici görünmektedir. Bu sistemlerde enerji aktarım işlemi yerine

fotobaşlatılmış elektron transfer işlemi önemli rol oynamaktadır. Bu sistemlerde ışığın kullanımı bir verici (boya) molekülünden alıcı (başlatıcı kısım) molekülüne elektron transferinin başlatılması içindir. Bu sistemler aromatik amin-keton kombinasyonları, boyayardımcı başlatıcı çiftleri ve uygun organometalik fotobaşlatıcılarını içerir (Kawamura, 2004).

Görünür ışıkla sertleştirme, UV ile sertleştirmede birçok avantaja, özellikle biyomedikal uygulamalarda ışığın geçirgenliğinin ve saçılmasının problem olduğu pigmentli sistemlerde kullanım alanına sahiptir (Şenyurt vd., 2006).

Bis (2,4,6-trimetilbenzoil) fenil fosfin oksit (BAPO) ve (2,4,6-trimetilbenzoil) difenil fosfin oksit (TMDPO) gibi I. tip başlatıcılar görünür bölgede absorpsiyona sahiptir. İki bileşenli II. tip görünür bölge başlatıcılarına örnek kamforkinon/amin ve ketokumarin/amin kombinasyonlarıdır. Etkinliği arttırmak için daha karmaşık üç bileşenli sistemler tasarlanmıştır, bunlar; boya/amin/triazin, tiyokzanton/amin/fotobaşlatıcı, ketokumarin/amin/ferrosenyum tuzu, fotobaşlatıcı/amin/maleik anhidrit ve boya/ferrosenyum tuzu/peroksit'tir (Şenyurt vd., 2006).

Son yıllarda yeni polimerik fotobaşlatıcıların sentezi ve fotokimyasal çalışmaları da yapılmaktadır. Burada makromoleküler yapı düşük molekül ağırlıklı yapılara göre avantaja sahiptir (Temel vd., 2006). Makrobaşlatıcıların formülasyonlarda film yüzeyine sızmaları mümkün değildir, ayrıca kokuya ve zehirleyici ürünlere yol açmazlar (Angiolini vd., 1996). Polimerik fotobaşlatıcılar, kromofor gruplara sahip makromoleküler sistemler olarak tanımlanır. Fotobölünebilen ve hidrojen alan kromoforları içeren iki tip serbest radikal polimerik başlatıcı tanımlanmıştır. Tiyokzantonlar üçüncül aminler varlığında vinil polimerizasyonunda etkin bimoleküler fotobaşlatıcılardandır. Tiyokzantonun ve aminin aynı polimer zincirinde bir araya getirilmesinin birçok avantajı vardır. Bu bimoleküler sistemlerde fotobaşlatıcının aminle etkileşimi bir elektron transfer işlemine neden olur. Bu fotokimyasal işlemin verimi aminin yapısına bağlıdır. Aminin yapısı radikal üretiminde ve radikalın alkenlere katılımının hız sabitinde önemli bir etkiye sahiptir (Corrales vd., 2005; Jiang vd., 2004).

Serbest radikal polimerizasyonundan sonra günümüzde fotobaşlatılmış katyonik polimerizasyonun da hem bilimsel hem de teknolojik olarak artan öneme sahip olduğu görülmektedir (Kasapoğlu vd., 2002; Yurteri vd., 2002). Onyum tuzlarının fotobaşlatıcı olarak keşfedilmesiyle katyonik fotobaşlatıcılar önem kazanmıştır (Arsu vd., 1996; Önen vd., 2001; Önen vd., 2001). Sülfonyum ve iyodonyum tuzları gibi etkin başlatıcılar araştırmacılar

tarafından katyonik polimerizasyon için geliştirmiştir (Kasapoğlu vd., 2002; Crivello, 1999).

Radyasyonla sertleştirme endüstrisinde tiyollerin, vinil, allil, akrilat ve metakrilatlar gibi çifte bağlara eklenmesi son yıllarda ilgi çeken konulardandır. Yetmişli yılların ortalarında bu konu ile ilgili birçok çalışma yapılmış (Burget vd., 2004; Cramer vd., 2004) ve 1993 yılında güzel bir makale yayınlanmıştır (Jacobine, 1993). Tiyol-vinil eter veya allil eter polimerizasyonları oksijenin olumsuz etkisi olmadan da hızlı bir şekilde iyi fiziksel ve mekanik özelliklere sahip çapraz bağlı yapılar oluşturmuştur. Tiyol-vinil eter sistemleri için hem fotobaşlatıcılı hemde fotobaşlatıcısız formülasyonlar kullanılabilir (Burget vd., 2004; Cramer vd., 2004). Tiyol-en polimerizasyonları etkin bir şekilde termoplastik elastomerlerin çapraz bağlanmasında kullanılabilir (Decker vd., 2000; Cramer vd., 2001).

Bu çalışmada bilimsel ve teknolojik uygulamalara yönelik olarak yeni tek bileşenli II. tip görünür bölge fotobaşlatıcıları sentezlenmiş ve fotofiziksel özellikleri ile fotobaşlatma mekanizmaları incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1 Işığın Absorpsiyonu

Işık, elektromanyetik bir radyasyondur ve belirli bir enerjiye sahiptir. Işığın enerji miktarı frekansıyla orantılıdır.

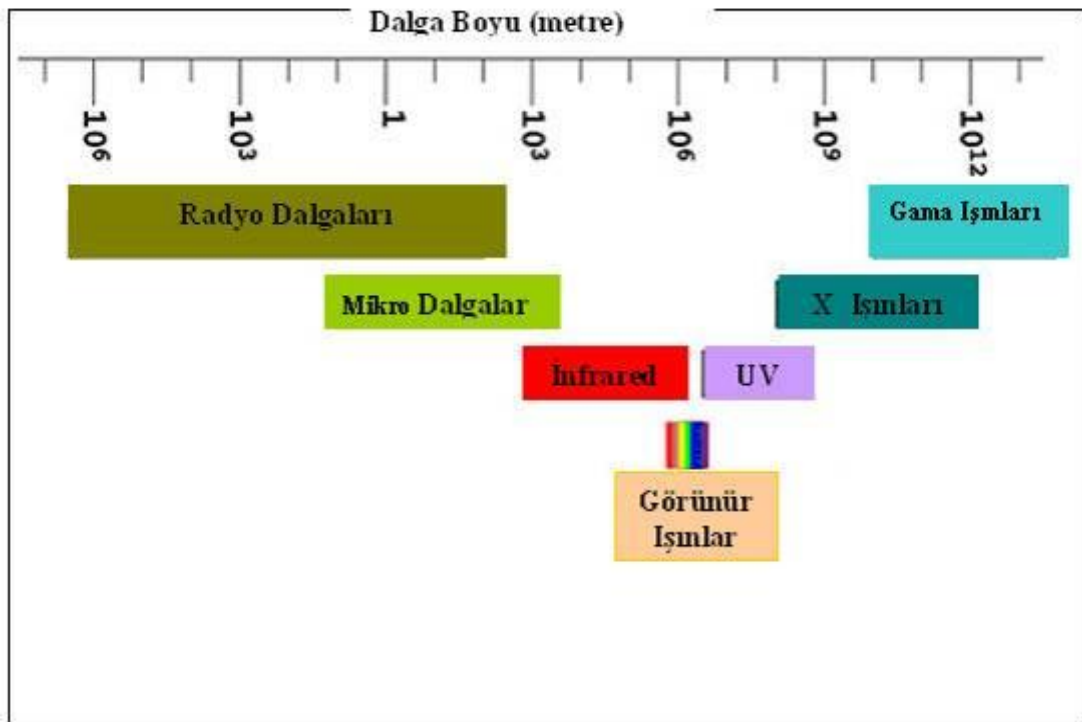
Enerji \propto Frekans \propto 1/ Dalgaboyu

Ultraviyole ışık dalga boyuna göre şöyle sınıflandırılır;

UVA 315-380 nm

UVB 315-280 nm

UVC 280-100 nm (Davidson, 1999).



Şekil 2.1 Işık spektrumu.

Molar uyarma enerjisinin (E), ışığın dalgaboyu (α) ile ilişkisi şöyledir;

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

Burada, c = ışık hızı, N = Avagadro sayısı'dır.

Bir ışık kuantını absorplayan molekül enerji bakımından ‘zengin’ ya da ‘uyarılmış’ hale geçer. Uygun dalgaboyu bölgesindeki absorpsiyon, absorplayıcının elektronik olarak uyarılmasına sebep olur. Daha uzun dalgaboylarındaki absorpsiyon ise, molekülün temel elektronik halinde titreşim ve dönme hareketlerinin uyarılmasına neden olur (Wayne, 1970).

2.2 Işığın Doğası: Elektromanyetik Dalgalar ve Elektrik Dipollerinin Salınımı

Absorpsiyon ve yayılım işlemlerini incelemek için ışığın doğasını anlamak gerekir. Fotokimyacı olarak kendimize sormamız gereken soru şudur; ışık, absorplayıcı parçacıklar içerisindeki elektronik yapıyı nasıl değiştirebilir ya da yapıdaki değişim ışığın yayılımını nasıl sağlayabilir. Newton’dan bu yana ışığın parçacık teorisi zamanla yerini dalga teorisine bırakmıştır (Wayne, 1970).

Işık bir elektromanyetik dalgadır. Bu dalga elektrik ve manyetik güçlere sahiptir. Işığın boşlukta dalga yönünde iki vektörü çizilebilir; bir elektrik vektör E (elektrostatik gücü gösteren), ve bir manyetik vektör H (manyetik gücü gösteren). E ve H’ın uzayda herhangi bir noktadaki büyüklükleri zamanın fonksiyonu olarak pozitiften negatif değerlere doğru çeşitlenir.

Moleküllerin ışık ile etkileşiminde anahtar fikir şudur; elektronlar ışığın elektrik alanının salınımıyla hareket haline geçerler ve uyarılmış elektron, salınan bir dipol gibi davranır. Salınan bir dipol şeklindeki elektron, ışığı enerji olarak yayımlar (Turro, 1991).

Işığın molekülle olan etkileşimi ‘rezonans’a dayanır.

$$\Delta E = h.v \quad (2.2)$$

Burada ΔE ; molekülün iki elektronik seviyesi arasındaki enerji farkı, h; planck sabiti ve v; ışık dalgası salınımının frekansıdır.

Eşitlik 2.2’ye göre, ışık ve molekülün olası etkileşimleri molekülün elektronları için olası salınımlarının enerji farklılığına (ya da frekansa) dayanır. Bu frekanslar 200-700 nm arasındaki ışığın dalgaboyu ile orantılıdır, 200-700 nm aralığındaki ışığın molekülle olan rezonans etkileşimi mümkündür ve eğer bu rezonans oluşursa moleküldeki elektronların salınımına geçmesi gerçekleşir.

$\Delta E = h.v$ eşitliğine göre, uyarılmış bir elektronun söz konusu olduğu durumda, absorpsiyon ve yayılım spektrumları keskin çizgiler şeklinde değildir. Bu durum absorplanan ya da yayımlanan ışığın frekansına bağlıdır. Sadece atomların absorpsiyon ya da yayılım

spektrumları keskin çizgiler şeklindedir. Bu keskinlik atomların elektronik seviyelerdeki valens elektronlarının orbitallerini ayrıntılı olarak açıklayarak anlaşılabilir. Temel halden uyarılmış hale atomik elektronik geçiş, enerjinin bir kuantına ihtiyaç duyar ve bunun absorpsiyon veya yayınım spektrumu yayvan bir banda sahiptir.

Bir moleküldeki elektronik geçiş, atomdaki gibi ‘saf’ değildir. Bununda nedeni çekirdeğin öteleme, dönme ve titreşim gibi hareketler yapmasıdır (Turro, 1991).

2.3 Organik Moleküllerin Absorpsiyon ve Işıma Spektrumları

Bir molekülün elektronik absorpsiyon ve yayınım spektrumu, uyarılmış hallerin yapısı, enerjileri ve dinamikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. $S_0 + hv \rightarrow S_1$ ve $S_0 + hv \rightarrow T_1$ absorpsiyon süreçleri ile $S_1 \rightarrow S_0 + hv$ ve $T_1 \rightarrow S_0 + hv$ 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. Tipik olarak doymamış moleküller 200-700 nm’de fotokimyasal bölgede çeşitli absorpsiyon bantlarına sahiptirler. Doymuş organik moleküller genellikle 200-700 nm arasında şeffaftırlar.

Elektronik uyarılma ile sonuçlanan ışığın absorpsiyonu genel bir deneysel gözlem olmasına rağmen, ışığın yayınımının gözlemi böyle değildir. Örneğin birçok doymuş organik molekül ve polienlerde etkin yayınım gözlenmez. ‘Kromofor’, ışığın absorpsiyonundan sorumlu bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanır. Işığın yayınımından sorumlu bir atom veya atomlar grubuna ‘lumofor’ denir. Tipik organik kromofor ve lumoforlar C=C, C=O ve aromatik gruplardır.

Çizelge 2.1’de çeşitli organik kromofor gruplarının en yüksek absorpsiyon bantları ve molar absorbtivite katsayıları gösterilmektedir (Turro, 1991).

Çizelge 2.1 Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları (Turro, 1991).

Kromofor	$\lambda_{\text{maks.}}$ (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^*

2.4 Işığın Absorpsiyon ve Yayınımının Deneysel Olarak Ölçümü

Birçok fotokimyasal reaksiyonda sadece en düşük uyarılmış seviye (S_1) ve en düşük triplet seviye (T_1) üzerinde durulur. Bu genelleme deneysel gözlemlerden sonuçlanır. S_1 ve T_1 'in spektroskopisi organik fotokimya açısından çok önemlidir;

1. $S_0 \rightarrow S_1$ (singlet-singlet absorpsiyonu)
2. $S_0 \rightarrow T_1$ (singlet-triplet absorpsiyonu)
3. $S_1 \rightarrow S_0$ yayılım (floresans)
4. $T_1 \rightarrow S_0$ yayılım (fosforesans)

$S_0 \rightarrow S_1$ absorpsiyonu en yüksek enerjilerde (~ 300 nm'den ~ 380 nm'ye) ve $S_1 \rightarrow S_0$ floresans yayılımını daha düşük enerjilerde oluşur (~ 380 nm'den ~ 480 nm'ye). Daha düşük enerjilerde de $S_0 \rightarrow T_1$ absorpsiyonu (~ 500 nm'den ~ 700 nm'ye) oluşur. Bu absorpsiyonun oluşma olasılığı $S_0 \rightarrow S_1$ absorpsiyonundan $\sim 10^8$ kat daha düşüktür. Sonuç olarak en düşük enerjilerde $T_1 \rightarrow S_0$ fosforesans yayılımını gözlenir (Turro, 1991).

2.5 Radyasyonun Absorplanması: Lambert-Beer Kanunu

Bir absorpsiyon spektrumunun pratik ölçümü iki önemli prensibe bağlıdır; Lambert ve Beer Kanunu. Lambert'in kanununa göre absorplanan ışığın oranı başlangıç ışık yoğunluğuna (I_0) bağlıdır. Beer'in kanununa göre ise, absorplanan ışık miktarı absorplanan moleküllerin konsantrasyonuna bağlıdır. Absorpsiyona bağlı olarak ölçülen miktar 'optik yoğunluk' (OD)

olarak isimlendirilir ve bu da $\log(I_0/I)$ 'ya bağlıdır. Burada I_0 , gelen ışığın ve I , geçen ışığın yoğunluğudur. Optik yoğunluğun 2,0 olması, ~%1 geçirgenlik ya da %99 absorbanstır. O.D'nin 0,01 olması, ~%98 geçirgenlik ve %2 absorbanstır. ϵ , molar absorbtivite katsayısı olmak üzere;

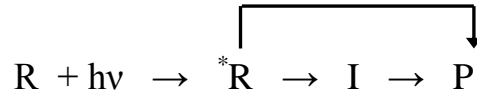
$$O.D = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon.c.l \quad (2.3)$$

Burada, l = optik yolun uzunluğu ve c = absorplayan malzemenin konsantrasyonudur (Turro, 1991).

2.6 Uyarılmış Moleküldeki Enerji Yayımı

Bir molekül foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçer ve bu halde kısa bir ömre sahip olur. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır. Fotofiziksel işlemler; ısısal enerjiye dönüşüm, haller arasında dönüşüm, enerji aktarımı ve ışımali dağılımdır. Fotokimyasal işlemler ise; serbest radikal oluşumu, siklizasyon, intramoleküler düzenleme ve eliminasyondur (Cowan, Drisko, 1976).

Tüm organik fotokimyasal reaksiyonlar Şekil 2.2'de gösterilen yolu izlerler (Turro, 1991).



Şekil 2.2 Organik fotokimyasal reaksiyonların izlediği yol (Turro, 1991).

Şekilde R reaksiyona giren molekülleri, P oluşan ürünü, hv fotonları, *R elektronik olarak uyarılmış molekülleri ve I elektronik olarak uyarılmış moleküllerden oluşan reaktif ara ürünleri sembolize etmektedir.

Tüm organik fotokimyasal reaksiyonların bu yolu takip edebilmesi için moleküllerin kimyasal reaksiyonlara ait dört önemli kurala uyması gerekir; (1) Enerjinin korunumu (2) Momentumun korunumu (orbital ve spin) (3) Kütlenin korunumu (4) Yükün korumu.

Şekil 2.2' deki reaksiyonlarda aşağıdaki adımların izlendiğini göstermektedir;

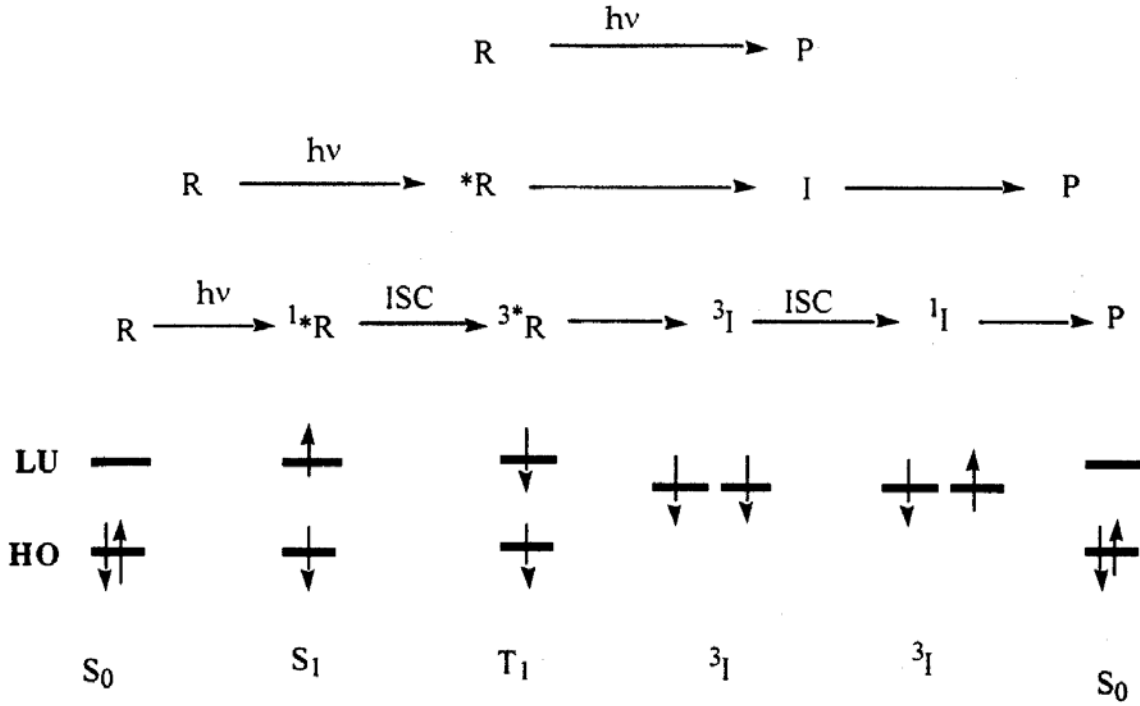
Işığın bir fotonunun (hv), reaktan molekülü (R) tarafından, elektronik olarak uyarılmış molekülü (*R) oluşturması için absorplanması.

Uyarılmış halin (*R), reaktif ara ürünü (I) oluşturmak için verdiği ilk fotokimyasal reaksiyon.

Reaktif ara ürünün, ürünü (P) oluşturmak için ısısal olarak başlayan reaksiyonu.

*R'nin direkt olarak P'ye dönüşümü ki bu durum fotokimyasal reaksiyonlarda özel koşullar için oluşur.

Herhangi bir organik molekül ailesi için (keton, alkan, enon, aromatik bileşikler v.b.) R, *R, I ve P'nin moleküler orbital ve spin yapıları Şekil 2.3'de gösterilmektedir (Turro, 1991).



Şekil 2.3 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin yapısına göre gösterimi (Turro, 1991).

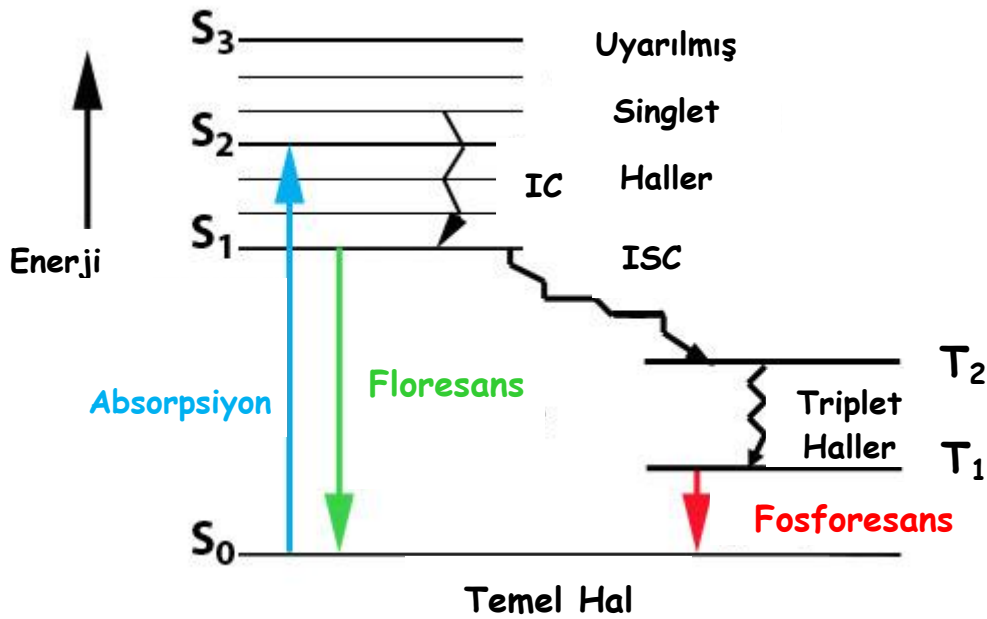
R, *R ve P'nin fotofiziksel ve fotokimyasal işlemlerinin analizi için öncelikle, en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO)'nun elektronik yapısını incelemek gerekir. Reaktif ara ürünler genellikle, iki elektronun aynı enerjili iki orbitalde biradikal veya radikal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

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron yapısı, elektronların en düşük enerjili orbitallere 'Hund' kuralıyla yerleşimiyle ortaya çıkar. Bu durum, atomun veya molekülün temel enerji seviyesini veya temel halini oluşturur. İçindeki elektronları çiftleşmiş halde bulunan molekülün elektronik haline 'temel singlet hal' (S_0) denir

Temel hali singlet olan molekül uyarıldığında ‘uyarılmış singlet hal’ (S_1) şekline geçer. Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekülün yapısı gereği uyarılmış elektron spin değiştirir. Molekülün içinde spinleri paralel iki elektron olursa, içinde ortaklanmamış elektron içeren atom veya molekülün bu haline ‘triplet hal’ (T_1) denir. Uyarılmış her singlet hale karşılık gelen bir triplet hal vardır. Ayrıca triplet halin enerjisi singlet halden daha azdır, çünkü triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından Pauli prensibi uyarınca birbirlerine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirinden uzakta olduğu için de elektronik itmede azalma ve sistemin enerjisinde düşüş olur (Cowan, Drisko, 1976).

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

2.7 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu



Şekil 2.4 Jablonski diagramı.

Uyarılmış singlet haller (S_1 , S_2, \dots, S_i), fotonun absorpsiyonu sonrasında oluşurlar. π elektronlarının spinleri uyarılmış singlet hallerde çiftleşmiştir. Fotokimyasal reaksiyonlar başlıca en düşük uyarılmış singlet halden (S_1) oluşurlar. İç dönüşümün yüksek hızı, üst singlet seviyelerden (S_2 , S_3, \dots) en düşük uyarılmış singlet hale (S_1) fotokimyasal reaksiyonu mümkün kılmaz.

En düşük uyarılmış triplet hal (T_1), en düşük uyarılmış singlet halden (S_1) sistemlerarası geçiş

olarak adlandırılan ışımsız geçişten oluşur. Triplet halin, bir fotonun temel singlet elektronik haldeki (S_0) bir molekül tarafından absorpsiyonu ile oluşumu yasaklanmış-spin geçiştir. π elektronlarının spinleri triplet hallerde çiftleşmemiştir.

Daha yüksek triplet haller (T_2, T_3, \dots, T_1), molekül en düşük triplet haldeyken (T_1), yeni bir foton absorplarsa (triplet-triplet absorpsiyonu) oluşur.

Bir molekülün uyarılmış halindeki uyarma enerjisi şu işlemlerle harcanır (Rabek, 1982);

Işımalı işlemler: lüminesans (floresans ve fosforesans)

Işımsız işlemler

Bimoleküler deaktivasyon işlemleri

Disosiasyon işlemleri

Işımalı geçişler

Elektronik olarak uyarılmış bir molekül enerjisini 'lüminesans' olarak bilinen yayınım ile kaybeder. Lüminesans yayınımı, birincil fotokimyasal işlemlerin doğası hakkında en güvenilir bilgiyi verir. Yayınım ile uyarılmış parçacıkların diğer yolları (söndürme, reaksiyon, bozunma v.b.) yarış halindedir. Yayınım şiddetinin sıcaklığa, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonuna bağlı olması, çeşitli işlemlerin doğası hakkında bilgi verir (Wayne, 1970).

Lüminesans, uyarılma yoluna göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır;

- (i) Fotolüminesans, optik radyasyona bağlı olarak,
- (ii) Katodolüminesans, katod ışınlarına (elektron-ışını) bağlı olarak,
- (iii) Radyolüminesans, iyonize ışığa bağlı olarak,
- (iv) Elektrolüminesans, elektrik alanlara bağlı olarak,
- (v) Termolüminesans, aydınlatma ile ısıl olarak oluşma,
- (vi) Tribolüminesans, elektrostatik kuvvetlere bağlı olarak,
- (vii) Sonolüminesans, ultrasonik radyasyona bağlı olarak,
- (viii) Kemilüminesans, kimyasal işlemlere (oksidasyon) bağlı olarak,
- (ix) Elektrokemilüminesans, elektrik alan ile başlatılan kimyasal işlemlere bağlı olarak,
- (x) Biyolüminesans, biyolojik işlemlere bağlı olarak oluşur.

İki ana tipte lüminesans (ışımalı geçiş) mevcuttur;

Floresans; iki aynı tipteki hal arasındaki spin-izinli (örn. $S_1 \rightarrow S_0$, $S_i \rightarrow S_0$) ışıklı geçiştir.

Fosforesans; iki farklı tipteki hal arasındaki spin-yasaklı (örn. $T_1 \rightarrow S_0$, $T_i \rightarrow S_0$) ışıklı geçiştir (Rabek, 1982).

2.7.1 Floresans

Floresans, en düşük uyarılmış singlet halden (S_1) temel singlet hale (S_0) geçen ışıklı yayınım işlemidir. Floresans spektroskopisinin diğer tekniklere göre avantajı, iki ölçülebilir değer fonksiyonu olarak spektral şiddetin gözlenebilir olmasıdır. Bu değerler; uyarma dalgaboyu (λ_u) ve yayınım (λ_y) dalgaboyudur. Eğer λ_u sabit değer, ve λ_y taranıyorsa ‘floresans yayınım spektrumu’ elde edilir, eğer λ_y sabit değer, ve λ_u taranıyorsa ‘floresans uyarma spektrumu’ elde edilir. Birçok molekül için floresans yayınım spektrumunun şekli uyarma dalgaboyundan bağımsızdır. Uyarma spektrumunun şekli de yayınımın gözleendiği dalgaboyundan bağımsızdır.

Bileşiklerin floresans özellikleri genellikle hem uyarma hem de yayınım spektrumunun incelenmesi ile elde edilir. Floresans bir veya daha fazla uyarma dalgaboylarında incelenebilir veya uyarma eğrisi verilen floresans dalgaboyunda belirlenir.

Çözelti içerisindeki floresans şiddeti Lambert-Beer kanunundan hesaplanabilir (Rabek, 1982);

$$I_t = I_o(1-10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}) \phi_f \quad (2.4)$$

Burada,

I_t = floresans şiddeti (kuant s^{-1})

I_o = uyarma şiddeti (kuant s^{-1})

ε = molar absorbtivite ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

c = çözelti konsantrasyonu ($mol \cdot L^{-1}$)

l = örnek yolunun uzunluğu (cm)

ϕ_f = floresans kuantum verimi

Elektronik olarak uyarılmış halde bulunan bir atom fazla enerjisini, radyasyon yayınımı veya çarpışma ile deaktive olarak kaybedebilir. Çok atomlu bir organik molekülün floresans ışması yayınlabilmesi için molekülde herhangi bir kimyasal bozunmanın oluşmayacağı

uzun bir dalgaboyunda absorpsiyon gerçekleşmelidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişine sebep olan karbonil gruplarının floresans yayımı, $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan aromatik hidrokarbonlardan daha düşüktür. Aromatik halkalardaki π elektronlarının yoğunluğu da yüksek floresans verimleri için önemli bir faktördür (Wayne, 1970). Yeterince düşük basınçlarda floresans yayını tüm atomlar için beklenebilir. Bununla beraber birçok moleküler parçacık, bimoleküler reaksiyon veya fiziksel deaktivasyonun oluşmadığı durumlarda floresans vermez.

2.7.2 Fosforesans

Fosforesans en düşük uyarılmış triplet halden (T_1) temel singlet hale (S_0) geçen ışımalı yayılım işlemidir. Çözelti içerisindeki fosforesans şiddeti Lambert-Beer kanunundan hesaplanabilir (Rabek, 1982);

$$I_p = I_o(1-10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}) \phi_p \quad (2.5)$$

burada,

I_p = fosforesans şiddeti (kuant s^{-1}),

I_o = uyarma şiddeti (kuant s^{-1}),

ε = molar absorbtivite ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),

c = çözelti konsantrasyonu ($mol \cdot L^{-1}$),

l = örnek yolunun uzunluğu (cm),

ϕ_p = fosforesans kuantum verimidir.

Organik moleküllerdeki fosforesans yayımı bir triplet halden ‘yasaklanmış’ bandın yayınıdır. Bu tip geçişlerin uzun radyasyon ömründen dolayı, triplet halin deaktivasyonu radyasyonla etkin bir şekilde yarışır. Aromatik hidrokarbonların fosforesans ömrü $^3(\pi, \pi^*)$ karakterindedir ve 10-100 s arasındadır. Karbonil bileşikleri ise $^3(n, \pi^*)$ karakterinin en düşük triplet haline sahiptir ve fosforesans ömürleri 10^{-3} , 10^{-2} s arasındadır. Fosforesansta sistemler arası geçiş ile T^1 'den S^1 'e geçiş sözkonusudur. T^1 halin enerjisi S^1 'den daha düşüktür ve uzun ömürlü yayılım (fosforesans) her zaman kısa ömürlü yayımdan (floresans) daha uzun dalga boyuna sahiptir (Wayne, 1970).

2.7.3 Gecikmiş Floresans

Bazı moleküllerde veya moleküler sistemlerde iki tipte gecikmiş floresans gözlenir; E-Tipi gecikmiş floresans (eosin ve diğer boya moleküllerinde oluşur) şu işlemle oluşur:



En düşük triplet haldeki (T_1) moleküller singlet hali (S_1) oluştururlar, sonuç gecikmiş floresanstır. Gecikmiş floresansın ömrü fosforesansa eşittir.

P-Tipi gecikmiş floresans (piren ve diğer aromatik hidrokarbonlarda oluşur) şu işlemle oluşur:



En düşük triplet haldeki (T_1) moleküller arasındaki difüzyonel etkileşimler uyarılmış bir singlet hal (S_1) oluşturur ve gecikmiş floresans yayımlanır (Rabek, 1982).

2.7.4 Işımasız Geçişler

Işımasız geçişler, farklı elektronik haller arasında oluşur ve moleküler veya kristal titreşimlerle başlatılırlar. İki tip ışımasız geçiş vardır (Rabek, 1982);

İç dönüşüm (IC), iki aynı spinli hal arasındaki spin-izinli ışımasız geçiştir;



Sistemlerarası geçiş (ISC), iki farklı spinli hal arasındaki spin-yasaklı ışımasız geçiştir;



2.7.5 Titreşimsel Relaksasyon

Her bir elektronik hal bir seri titreşimsel seviyelere ve her titreşimsel seviye de dönme seviyelerine ayrılır. Bir titreşim hali (S_i^* veya T_i^*), belirli bir elektronik halin (S_i veya T_i) titreşimsel uyarılmış halidir. Başlangıç uyarılmadan sonra veya ışımasız geçişten sonra molekül genellikle titreşim seviyesindedir (S_i^* veya T_i^*). Yoğunlaşmış bir ortamda (çözelti, sıvı, polimer, kristal) veya yüksek basınçlı buharda, fazla titreşimsel enerji ($S_i^*-S_i$ veya T_i^*) hızlı bir şekilde harcanır (titreşimsel relaksasyon). Harcanabilir titreşimsel relaksasyon işlemi (VR), harcanamayan iç dönüşüm (IC) ve sistemlerarası geçiş işlemlerinden (ISC) farklıdır ve

uyarılmış moleküllerin ısısal olarak dengede olmasında önemli role sahiptir. Normal sıcaklıklarda VR işlemi hızlıdır ($\sim 10^{-12} - 10^{-14}$ s) ve IC, ISC, floresans ve fosforesanstan çok daha hızlıdır.

İzole bir molekülde çok seyreltik bir çözeltide ($\sim 10^{-6}$ M) veya düşük-basınçlı buharda floresans, uyarılmış titreşimsel seviyeden (S_1^*) veya daha düşük elektronik seviyelerin izoenerjetik titreşim seviyelerinden (S_1^*, S_2, \dots) oluşur. Bu tipteki floresansa 'Rezonans Floresans' denir (Rabek, 1982).

2.7.6 Ekzimerler

Bir ekzimer (uyarılmış dimer), temel singlet haldeki (S_0) bir molekül ile en düşük uyarılmış singlet haldeki (S_1) molekül arasında oluşan moleküler dimer agregattır. Ekzimerler temel hallerinde kararsız, uyarılmış halde ise kararlılırlar.



Bir ekzimer kompleksin bozunması esnasında normal floresanstan farklı olarak 'ekzimer floresansı' oluşur;



Burada $h\nu$, ekzimer floresanstır. Ekzimer floresans normal floresanstan farklıdır çünkü;

(i) Ekzimer kompleksin uyarılmış hali ($S_1 \dots S_0$)*, S_1 seviyesinden daha aşağıda bulunmasından dolayı normal floresanstan daha uzun dalgaboyu bölgesinde yer alır.

(ii) Ekzimerin temel hali kararsız olduğundan geniş bir karakteristik spektruma sahiptir.

(iii) Sıcaklığa bağlıdır.

Ekzimerler iki uyarılmış triplet halin (T_1) reaksiyonları sonucu da oluşabilir (bimoleküler triplet-triplet etkileşimi);



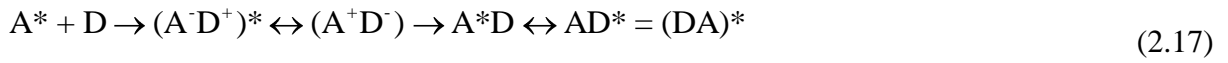
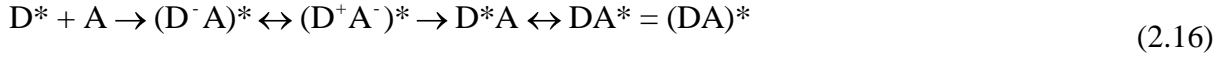
Bir ekzimerin bozunması esnasında normal floresanstan farklı olarak 'gecikmiş floresans' oluşur (Rabek, 1982);





2.7.7 Eksipleksler

Eksipleks (uyarılmış kompleks), elektronik olarak uyarılmış seviyelerde bulunan bir komplekstir. Eksipleks, uyarılmış bir verici (D^*) ve alıcı (A) ya da uyarılmış alıcı (A^*) ve verici (D) molekülleri arasında oluşur.



Eksipleksin floresans yayını çözücünün polaritesine bağlıdır. Artan çözücü polaritesiyle floresans verimi düşer. Moleküllerin çözelti içerisinde floresans seviyelerinin dipol momentleri, floresans enerjisinin maksimumunu çözücünün dielektrik sabitine bağlı olarak ölçerek tahmin edilebilir.

Eğer eksipleks seviyesi yüksek oranda yük transfer karakterine sahipse, eksipleksin absorpsiyon spektrumu, elektron vericinin radikal katyonu ve/veya elektron alıcının radikal anyonu ile benzerlik gösterir.

Singlet eksipleksler çok kısa ömürlüdür ve eksipleksin absorpsiyon spektrumu nano ve pikosaniye ışık pulsu yayan laser kullanarak elde edilebilir. Singlet eksiplekslerin floresans ömürleri ise sadece nano ve pikosaniyede ölçüm yapabilen spektroskopik metodlar kullanılarak ölçülür. Triplet eksipleksleri ise fosforesans ve triplet-triplet absorpsiyonu ölçülerek elde edilir (Rabek, 1982).

2.8 Uyarılmış Hallerin Söndürme İşlemleri

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

- (1) Çarpışmayla söndürme (difüzyon kontrollü veya difüzyon kontrolsüz)
- (2) Konsantrasyonla söndürme

- (3) Oksijenle söndürme
- (4) Enerji transferi
- (5) Işımalı göç (kendi kendine söndürme)

Söndürme işlemleri ayrıca; viskoziteye bağlı (dinamik tip), ve viskoziteden bağımsız (statik tip) olarak da sınıflandırılabilir (Rabek, 1982).

2.8.1 Çözeltide Söndürme İşlemleri

Basitleştirilmiş kinetik hesaplamalarda, uyarılmış haldeki moleküle (D^*), söndürücü molekülün (Q) katılmasıyla gerçekleşen söndürme işleminde dikkate alınacak fotofiziksel işlemler Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2 Söndürme işlemlerindeki fotofiziksel işlemler (Rabek, 1996).

Basamak		Hız
Uyarılma	$D_0 + h\gamma \rightarrow D^*$	I_a
Yayınım	$D^* \rightarrow D_0 + h\gamma'$	$k_E [D^*]$
Deaktivasyon	$D^* \rightarrow D_0 + \text{ısı}$	$k_D [D^*]$
Söndürme	$D^* + Q \rightarrow D_0 + Q^*$	$k_Q [D^*] Q$

Burada;

I_a , absorpsiyon hızıdır (Einstein Γ^{-1} , s^{-1}). k_E , k_D , ve k_Q ; D^* 'in yayınım, deaktivasyon ve söndürme hız sabitleridir. $[D^*]$ uyarılmış molekülün, $[Q]$ söndürücü molekülün konsantrasyonlarıdır.

Uyarılmış molekülün konsantrasyonu,

$$\frac{d [D^*]}{dt} = I_a - k_E + k_D + k_Q Q [D^*] \quad (2.18)$$

Kararlı hal durumunda ise Eşitlik (2.19) geçerlidir,

$$I_a = k_E + k_D + k_Q [D^*] \quad (2.19)$$

$$\frac{d[D^*]}{dt} = I_a - k_E + k_D + k_Q [D^*] \quad (2.20)$$

Söndürücü molekül (Q) yokluğunda, uyarılmış molekülün (D*) yayılım kuantum verimi Eşitlik (2.21)' de gösterilmektedir;

$$\phi_0 = k_E [D^*] / I_a = k_E / k_E + k_D \quad (2.21)$$

Uyarılmış molekülün söndürücü molekül varlığındaki yayılım kuantum verimi ise Eşitlik (2.22)' de gösterilmektedir;

$$\phi_Q = k_E [D^*] / I_a = k_E / k_E + k_D + k_Q [Q] \quad (2.22)$$

Eşitlik (2.21) ve (2.22)' nin birbirine bölünmesiyle '**Stern–Volmer Eşitliği**' elde edilir ve Eşitlik (2.23) ile gösterilir,

$$\phi_0 / \phi_Q = (k_E + k_D + k_Q [Q]) / (k_E + k_D) \quad (2.23)$$

veya,

$$\phi_0 / \phi_Q = 1 + k_Q [Q] / (k_E + k_D) \quad (2.24)$$

veya,

$$\phi_0 / \phi_Q = 1 + k_Q \tau [Q] \quad (2.25)$$

$$\tau = 1 / (k_E + k_D) \quad (2.26)$$

τ = Uyarılmış molekülün, söndürücü molekül yokluğunda ölçülmüş ömrüdür (Rabek, 1996).

2.9 Franck- Condon Olayı

Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili seviyeye uyarılmasında absorplanan veya

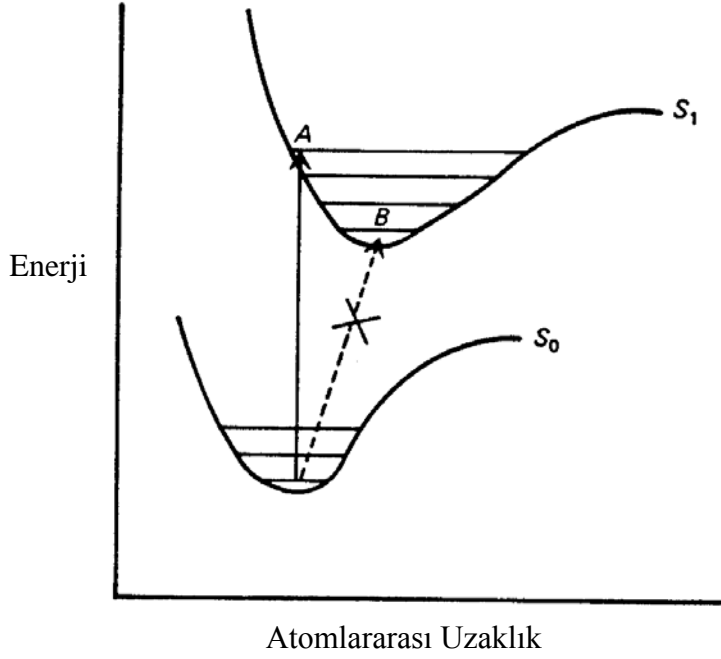
uyarılmış molekülün temel hale dönüşünde yayılan ışınma enerjileri 200–600 kJ/mol'dür. Bundan dolayı, moleküllerin elektronik spektrumları atomlarınkı gibi elektromanyetik spektrumun ultraviyole veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronik seviyelerarası geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji seviyeleri arasındaki geçişleri de içerir.

Fotokimyasal reaksiyonlar elektronik olarak uyarılmış haller aracılığıyla oluşur. Her uyarılmış hal kesin bir ömre, yapıya ve enerjiye sahiptir. Uyarılmış bir sistemdeki bir molekülün toplam enerjisi, E_E (elektronik enerjisi), E_T (titreşim enerjisi), E_D (dönme enerjisi) olmak üzere;

$$E = E_E + E_T + E_D \quad (2.27)$$

eşitliği ile gösterilebilir.

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



Şekil 2.5 Franck–Condon geçişi (Cowen, Drisko, 1976).

Morse Eğrileri, iki atomlu bir sistemin relatif enerjisini, atom çekirdekleri arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak göstermektedir (Şekil 2.5). Eğrinin tüm noktaları boyunca molekülün çekirdeği hareketsizdir, yani enerji potansiyeldir. Potansiyel eğrilerdeki yatay çizgiler seviyelerin titreşim seviyelerini göstermektedir. Bu çizgiler boyunca çekirdeğin enerjisi potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamıdır. 25°C sıcaklıkta birçok molekülün en düşük titreşimsel seviyede olduğu bilinir ve uyarılma bu seviyeden başlar. Uyarılma sonrasında geometri değişmeyeceğinden molekül kendisine ışık absorpsiyonundan sonra da aynı çekirdekler arası mesafeyi bulmak zorundadır (Franck–Condon Prensipli). Şekil 2.5’de görüldüğü üzere S_0 ve S_1 seviyeleri arasındaki bu geçiş ‘**Franck–Condon Geçişi**’ olarak isimlendirilir (Cowen, Drisko, 1976).

2.10 Fotofiziksel İşlemlerin Kuantum Verimleri

Bir fotokimyasal reaksiyonda reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül ve birim zamanda absorplanan foton sayısı arasındaki kalitatif ilişki ‘**kuantum verimi** (Φ)’ olarak tanımlanır.

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan molekül sayısı}} \quad (2.28)$$

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

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

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

$\Phi > 1$ ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir (Rabek, 1982).

Floresans (Φ_F) ve fosforesansın (Φ_P) kuantum verimleri şöyle tanımlanır;

$$\Phi_F = \frac{\text{Floresans yayınının hızı}}{\text{Uyarmanın hızı}} = \frac{k_F [S_1]}{I_A} \quad (2.29)$$

$$\Phi_P = \frac{\text{Fosforesans yayınının hızı}}{\text{Uyarmanın hızı}} = \frac{k_P [T_1]}{I_A} \quad (2.30)$$

2.11 Fotofiziksel İşlemlerin Kinetiği

Fotofiziksel işlemler, bir molekül tarafından fotonların absorpsiyonu sonucu gerçekleşir ve Çizelge 2.3 ile özetlenebilir;

Çizelge 2.3 Fotofiziksel işlemler ve hızları (Rabek, 1996).

Basamak		Hız
Uyarılma	$S_0 + hv \rightarrow S_1$	I_a
Sistemiçi Dönüşüm	$S_1 \rightarrow S_0 + 1s_1$	$k_{IC} [S_1]$
Sistemlerarası Geçiş	$S_1 \rightarrow T_1 + 1s_1$	$k_{ISC} [S_1]$
Sistemlerarası Geçiş	$T_1 \rightarrow S_0 + 1s_1$	$k_T [T_1]$
Floresans	$S_1 \rightarrow S_0 + hv_F$	$k_F [S_1]$
Fosforesans	$T_1 \rightarrow S_0 + hv_P$	$k_P [T_1]$

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

$$[S_1] = \frac{I_a}{k_{IC} + k_{ISC} + k_F} \quad (2.31)$$

$$[T_1] = \frac{k_{ISC} [S_1]}{k_T + k_P} \quad (2.32)$$

Eşitlik (2.31) ve (2.32) düzenlendiğinde;

$$-\frac{d[S_1]}{dt} = k_{IC} [S_1] + k_{ISC} [S_1] + k_F [S_1] \quad (2.33)$$

$$-\frac{d[T_1]}{dt} = k_T [S_1] + k_P [T_1] \quad (2.34)$$

Eşitliklerin çözümü sonucunda,

$$\ln([S_1]/[S_0]) = -(k_{IC} + k_{ISC} + k_F) t \quad (2.35)$$

$$\ln([T_1]/[T_0]) = -(k_T + k_P) t \quad (2.36)$$

Bu eşitlikler sonucundan floresans kuantum verimi (ϕ_F), ve fosforesans kuantum verimi (ϕ_P);

$$(\Phi_F) = \text{Floresans Hızı} / \text{Absorpsiyon Hızı} = k_F [S_1] / I \quad (2.37)$$

$$(\Phi_P) = \text{Fosforesans Hızı} / \text{Absorpsiyon Hızı} = k_P [T_1] / I \quad (2.38)$$

$$(\Phi_P) / (\Phi_F) = k_{ISC} / k_F = \tau_F \cdot k_{ISC} \quad (2.39)$$

τ_F = Floresans ömrüdür (Rabek, 1996).

2.12 Serbest Radikal Polimerizasyonu

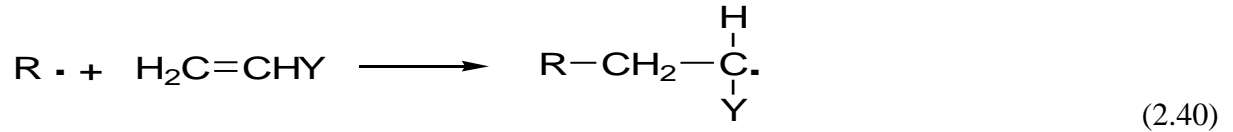
Fotopolimerleşen formülasyonlarda reaksiyonu başlatan parçacıkların oluşumunu sağlayan ilk adım bir fotokimyasal reaksiyondur. Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları zincir (katılma) reaksiyonu şeklinde oluşurlar. Burada temel adım bir radikalın (aktif varlık) akrilatın çifte bağına katılmasıdır. Formülasyonlardaki polimerleşen bileşenler fotoaktif olmadığı için, ışığı absorplayarak uyarılmış halden reaksiyonu başlatacak bir bileşene ihtiyaç

duyulur. Bu komponent ışık veya ısı etkisiyle parçalanarak radikalleri üretir. Zincir reaksiyonunda radikalın çifte bağa katılması, bir başka çifte bağa katılacak yeni radikallerin oluşmasını sağlar. Daha sonra aktifleşmiş moleküle arka arkaya monomer molekülleri katılır ve zincir büyür. Monomer moleküllerinin aktifleşmiş moleküle hızla katılması aşamasına 'yürüme aşaması' denir. Aktif zincirlerin aktifliği bitince veya ortamda monomer kalmayınca polimerizasyon durur ve sona erer ki buna 'sonlanma aşaması' denir.

2.12.1 Başlama

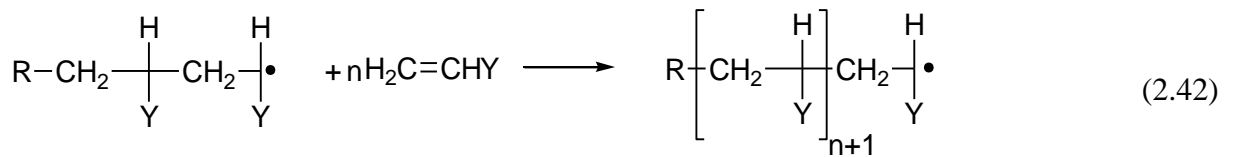
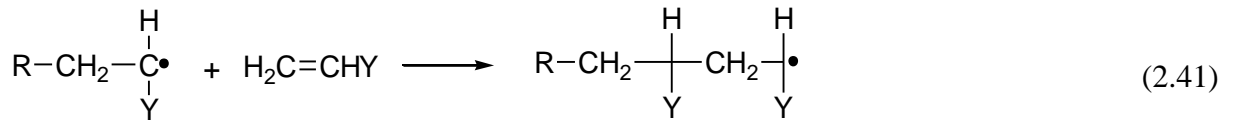
Uyarılmış moleküller radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonlar, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (O'dian, 1981).

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



2.12.2 Büyüme

Bu aşamada monomer birimleri aktif radikallere bağlanırlar.



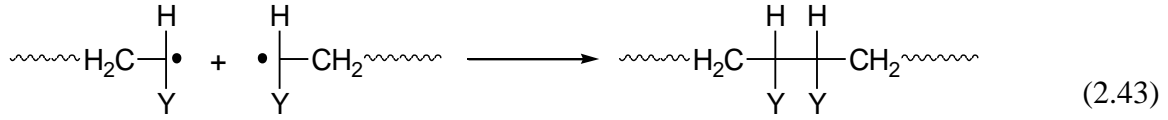
2.12.3 Sonlanma

Büyüyen bir polimer zincirinin sonlanması, iki polimer radikalinin bimoleküler bir

reaksiyonunu kapsar. Sonlanma adımı, iki mekanizma yolu ile ilerler.

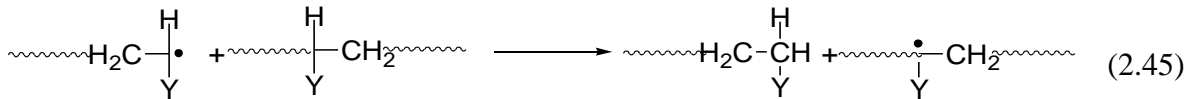
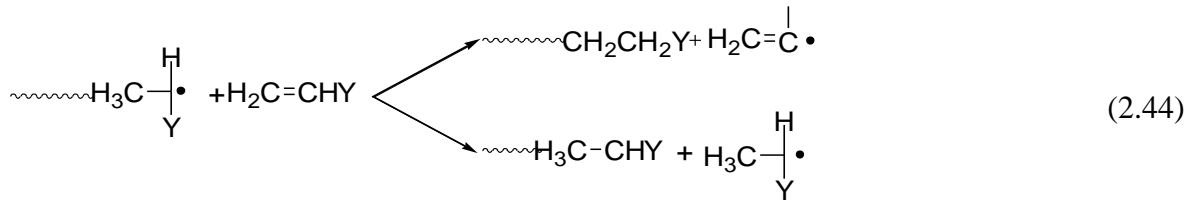
2.12.3.1 Birleşme ile Sonlanma

Bir polimer zincirini oluşturmak için iki radikal çifti içindeki katılmalarıdır (Eşitlik 2.43).

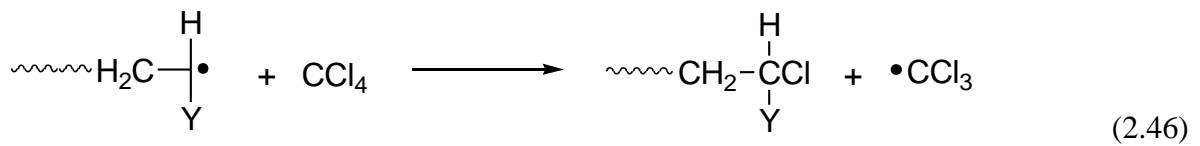


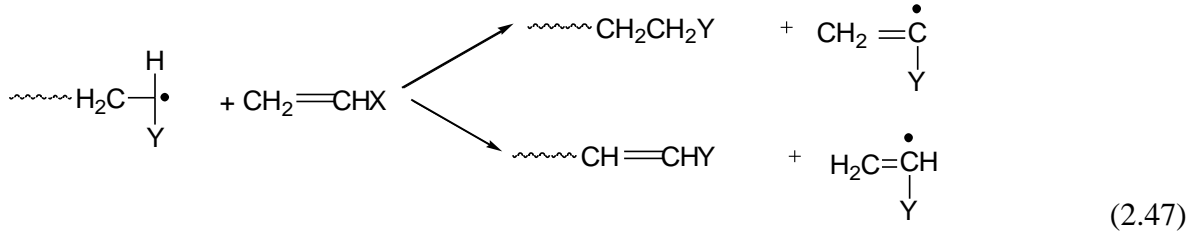
2.12.3.2 Orantısız Sonlanma

Doymamış sonlu bir grubun doymuş sonlu bir grup ile birlikte, iki polimer zincirinin içindeki hidrojen transferi sonucu oluşur (Eşitlik 2.44 ve 2.45) (Oğian, 1981).



Zincir polimerizasyonu; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen, diğer reaksiyonlar da meydana gelebilir ve bu durum polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar; zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlarından oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücüden, reaksiyona girmeden kalan monomerdan veya bir polimer zincirinden proton alınımını (abstraksiyonunu) içermektedir (Eşitlik 2.46 ve 2.47) (Oğian, 1981).





2.13 Fotokimyasal Reaksiyon Mekanizmaları

Polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için fotobaşlatıcı çok önemlidir, çünkü fotobaşlatıcı uyarılma ile başlatıcı radikalleri oluşturur. Burada uyarılmış seviyeden kimyasal reaksiyon oluşumu mevcuttur (fotoreaksiyon). Birçok fotokimyasal reaksiyon mekanizması oluşur, bunlar; unimoleküler reaksiyonlar (I.tip), bimoleküler reaksiyonlar (II. tip) ve enerji transferidir.

Yeni reaksiyonların oluşumunun yanında söndürme işlemleri de oluşur. Örnek olarak oksijen gibi bir söndürücü molekülüne triplet enerjisi transfer olabilir. Eğer bir alıcı molekülü uyarılmış halinden başlatıcı radikalleri oluşturamıyorsa, enerjiyi harcayan bir söndürme işleminin olduğu düşünülebilir. Diğer yandan alıcı da polimerizasyonu başlatmak için reaksiyon verebilir, burada da enerji aktarımı söz konusu olabilir (Dietliker, 1991).

2.13.1 Unimoleküler Reaksiyonlar

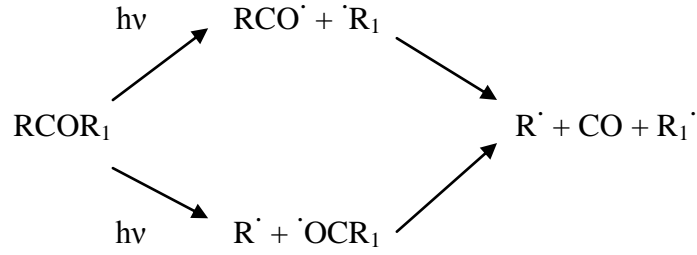
Eğer bir fotobaşlatıcı disosyasyon enerjisi uyarılmış seviyesinden daha küçük olan bir bağ içeriyorsa bağ, reaktif parçacıklar oluşturmak üzere kırılır. Buna 'direkt parçalanma' ya da 'homolitik yarıma' denir. Bu tipteki fotobaşlatıcılar I.tip olarak bilinir, birçok katyonik ve serbest radikal başlatıcıları bu yolu izler (Dietliker, 1991).

2.13.1.1 Karbonil Gruplarının Norrish Reaksiyonları

Karbonil grubu, UV ve görünür bölgeyi ilgilendiren ve serbest radikal mekanizmaları tarafından başlatılan birçok fotokimyasal reaksiyonun kalbidir. Uyarılmış organik karbonil bileşikler çeşitli fotokimyasal reaksiyona girer. Unimoleküler reaksiyonlarda I.tip Norrish parçalanması ile radikaller üretilir. II.tip Norrish reaksiyonu da radikaller üretir, fakat bu radikaller genellikle polimerizasyonu başlatmazlar ve diğer işlemlere girerler (Dietliker, 1991).

I. Tip Norrish Reaksiyonu

Karbonil grubu ve α -karbonu arasında homolitik kırılma mevcuttur (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 I. Tip Norrish reaksiyonu (Dietliker, 1991).

II. Tip Norrish Reaksiyonu

I. Tip Norrish reaksiyonunda karbonil grubunun γ -pozisyonundan hidrojen atomunun alınımı sözkonusudur. Sonuçta fotoürün olarak 1,4-biradikal oluşur. Yapıya bağlı olarak, ürün parçalanma reaksiyonu ile enol ve alken oluşturur. Karbonil bileşiğinin yapısı, fotonun absorpsiyonundan sonra hangi yolu izleyeceğini belirler.

Unimoleküler fotobaşlatıcılar başka bir molekül tarafından duyarlılaştırılabilir. Uyarıcı genellikle fotobaşlatıcının reaktivitesini genişletmek için kullanılır. Enerji transferinin bimoleküler olmasına rağmen, fotobaşlatıcı, direkt olarak uyarılma gibi benzer mekanizma ile reaksiyon verir (Dietliker, 1991).

2.13.2 Bimoleküler Reaksiyonlar

Bazı moleküller uyarılmış seviyelerde parçalanma reaksiyonları vermez. Molekül bazen başka bir molekülle bimoleküler reaksiyon sonucu başlatıcı radikalleri oluşturabilir. Bu başlatıcı sistemleri bimoleküler veya II. tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır. Işığı absorplayan molekül 'uyarıcı', ikinci bileşik de 'yardımcı başlatıcı' olarak bilinir. Başlatıcı radikaller hem uyarıcı hem de yardımcı başlatıcı tarafından oluşur. Bazen de uyarıcı ve yardımcı başlatıcı beraber başlatma işlemini oluştururlar.

Kinetik çalışmalardan elde edilen bilgilere göre I. tip fotobaşlatıcılar, uyarıcı/fotobaşlatıcı sisteminde II. tiplerden daha etkindir. Uyarıcı veya fotouyarıcı, fotobaşlatıcı ile uyarılmış kompleks (eksipleks) oluşturur. Uyarılmış kompleks fazla enerjisini ışımali veya ışımasız işlemle kaybeder veya elektron trasferi ya da bağ kırılması ile başlatıcı radikalleri oluşturur (Dietliker, 1991).

2.13.2.1 Kompleks Oluşumu

Kompleks yapısı temel ya da uyarılmış hallerindeki iki molekül arasında oluşur. Değişik

mekanizmalar mümkündür;

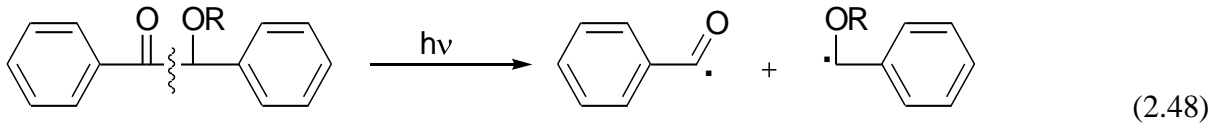
Temel Hal; Elektron verici-alıcı (donör-akseptör) etkileşimleri, agregasyon, moleküleri etkileşim.

Uyarılmış Hal; Dipol-dipol etkileşimleri, yük transfer etkileşimleri (Dietliker, 1991).

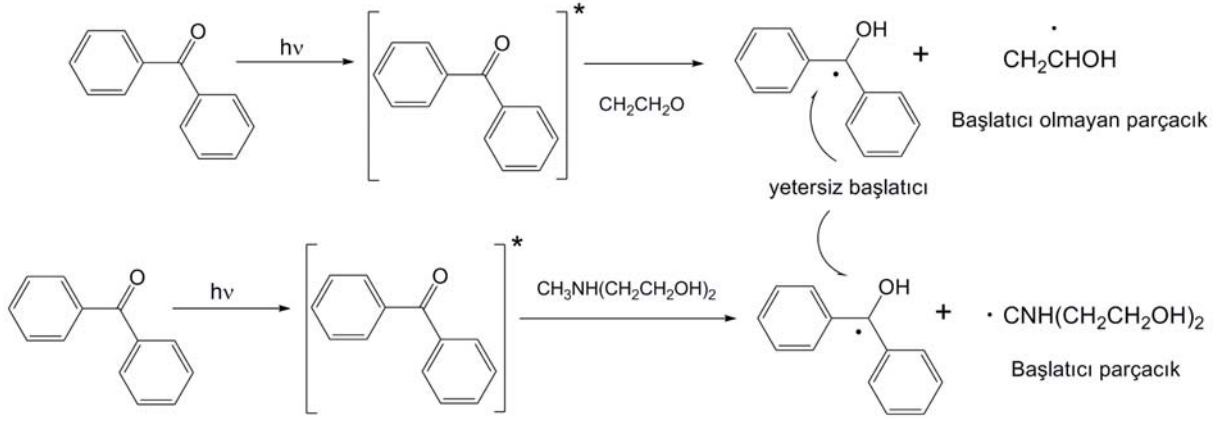
2.14 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler aracılığı ile polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmak için kullanılabilirler. Örneğin; iyodonyum, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri katyonik başlatıcılardır, ancak bu başlatıcılar serbest radikal mekanizması ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

Serbest radikal başlatıcıları başlatıcı radikalın oluştuğu işlemlere göre I. tip ve II. tip sistemler olarak sınıflandırılabilir. I.tip başlatıcılar aydınlatmayla unimoleküler bağ bölünmesine uğrarlar. Bu başlatıcılar iki radikal oluşturmak üzere α ve β bölünmesine uğrarlar. Başlatıcıların çoğu uygun substituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β bölünmesi gerçekleşir (Eşitlik 2.48).



Bölünme reaksiyonları sonucunda oluşan iki radikalden genellikle bir tanesi etkindir. Bölünme reaksiyonu ketonun uyarılmış triplet halinden hızlı bir şekilde oluşur ($k_{\text{disos.}} > 10^9 \text{ s}^{-1}$). I.tip başlatıcılar kısa triplet ömrüne sahiptirler ($\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$), böylece bölünme reaksiyonu oksijenin söndürme etkisinden etkilenmez. II. tip başlatıcı sistemlerinde uyarılmış bileşikler uygun bir verici molekülünden (yardımcı başlatıcı) atom veya elektron alır. Böylece polimerizasyon işleminde başlatıcı olarak görev yapan karbon merkezli bir radikal oluşur.



Şekil 2.7 Benzofenonun fotoindirgenmesi (Davidson, 1999).

Bu örnekteki fotoaktif parçacık benzofenondur. Bu bileşik uzun bir triplet ömrüne ($\sim 10^{-3}$ s) sahiptir ve hidrojen veya elektron alınımı sonucunda indirgenir (Şekil 2.7). Ayrıca oksijene olan enerji transferi sonucunda deaktive olur (Eşitlik 2.49).



II. Tip sistemlerde oksijene enerji transferi ve yardımcı başlatıcı ile olan reaksiyon arasında bir yarış sözkonusudur. Bu sistemlerde yardımcı başlatıcının önemli bir rolü vardır. Genellikle oksijenin olumsuz etkisini gidermesi ve düşük enerjili triplet hallerle reaksiyon vermesi açısından üçüncül aminler kullanılır. Triplet ketonlar, alkan, eter ve alkollerden hidrojen alırlar. Düşük iyonizasyon potansiyeline sahip atom ve gruplar içeren bileşikler elektron transfer işlemiyle uyarılmış ve singlet halle reaksiyona girer. Bu durumda proton transfer reaksiyonu sonucunda radikaller oluşur (Davidson, 1999).

2.14.1 I. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

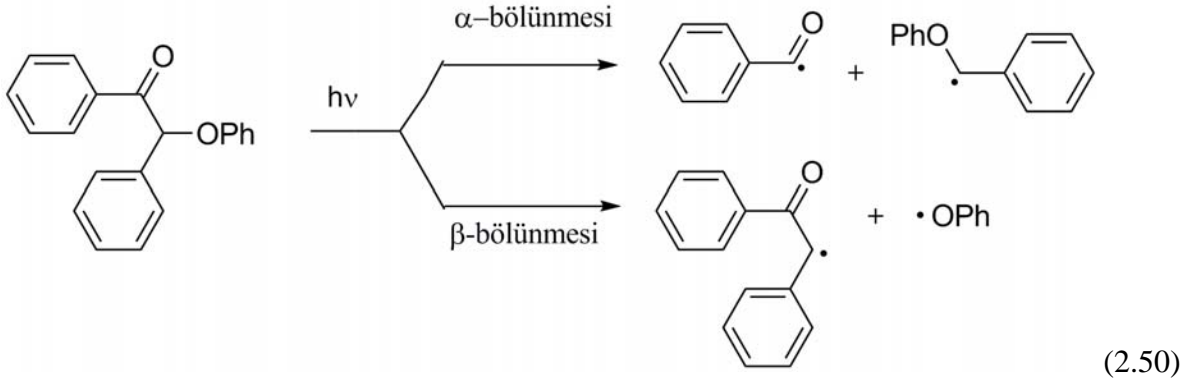
2.14.1.1 Benzoin ve Türevleri

İlk olarak kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katılar olup birçok formülasyonda çözünürler. Özellikle $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde 300-400 nm aralığında absorpsiyona sahiptirler. Hızlı bir şekilde fotokimyasal reaksiyon vermelerinden dolayı başlatıcı etkinlikleri formülasyondaki diğer bileşenlerle etkileşimleriyle bir miktar etkilenir. Ayrıca sertleşen filmlerde sarılaşmaya neden olurlar. Benzoin ve türevlerinde genellikle oluşan reaksiyon Norrish tip I bölünmesidir. Vinil monomerleri yokluğunda uyarma ile oluşan reaksiyondur. Vinil monomerleri yokluğunda uyarma ile oluşan ürünler benzaldehit, benzil, benzoil radikalının dimerizasyonu ve hidrojen alınımı ile

oluşan pinokol ürünleridir.

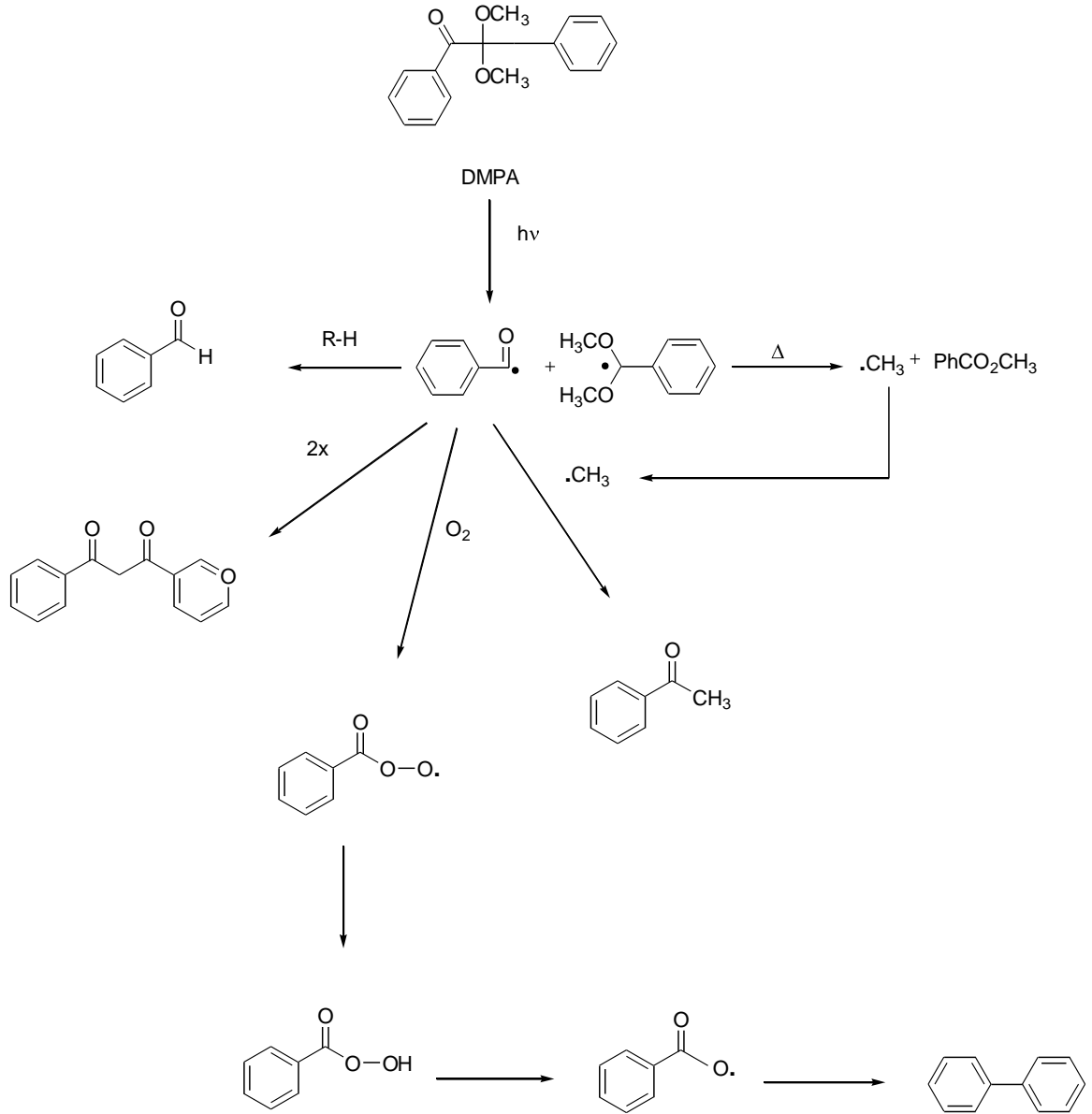
Ürün analizi, radikal yakalanması, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ve kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyon (CIDNP) gibi tekniklerle yapılan incelemeler sonucunda, aydınlatma ile ele geçen ürünlerin benzoil ve α -süstitüye benzoil radikali olduğu saptanmıştır.

Oluşan benzoil radikali akrilatların, metakrilatların ve stirenin polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. α -süstitüye benzoil radikalının başlatmadaki rolü tartışılrsa da bu radikalın etkin olmadığı ve akrilatların sertleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışa sahip olduğu gözlenmiştir. Benzoil aril eterleri, çok yaygın olarak kullanılımsalar da bazı ilginç fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Bu bileşikler α ve β bölünme reaksiyonlarının her ikisini de veririler (Eşitlik 2.50) (Davidson, 1999).



2.14.1.2 Benzil ketaller

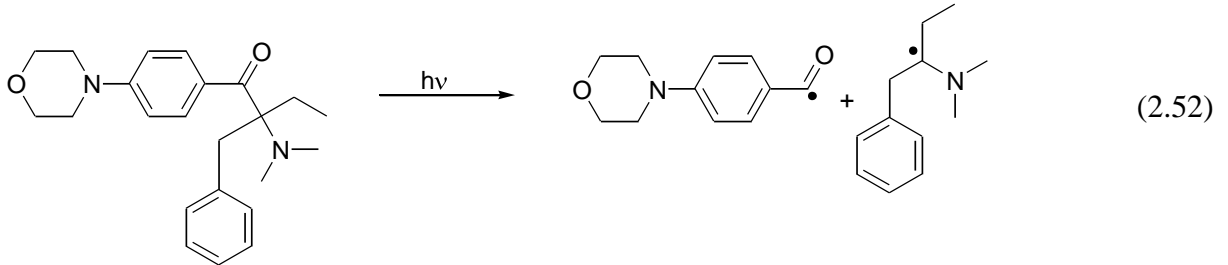
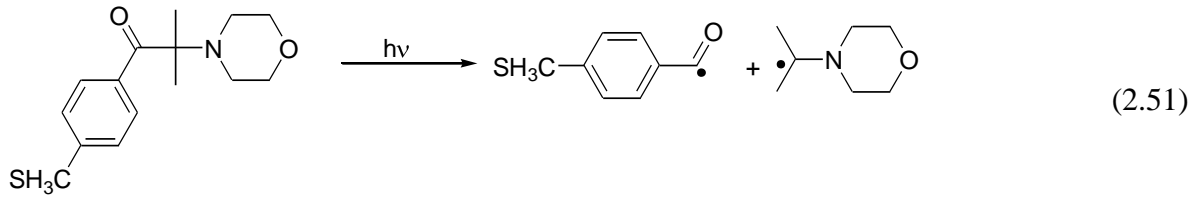
Sanayide en çok kullanılan ve α -bölünmesine uğrayan fotobaşlatıcılardandır. Bu fotobaşlatıcıların çok kullanılır olmasının nedenleri; yüksek ısıl kararlılıkları sonunda uzun süre dayanmaları, hızlı fotokimyasal reaksiyon vermeleri, radikallerinin etkin başlatma yükü üstlenmesi ve yüksek verimle kolay sentezlenebilir olmalarıdır. Benzil ketallerin en yaygın örneği 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenondur (DMPA). DMPA'nın fotokimyası, CIDNP tekniğinin kullanılması ile detaylı olarak Şekil 2.8'de gösterilmektedir (Dietliker, 1991).



Şekil 2.8 DMPA'nın çözeltideki fotokimyası (Dietliker, 1991).

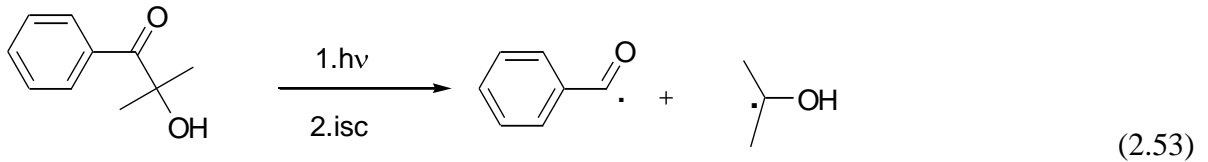
2.14.1.3 α -Amino asetofenon türevleri

α -bölünmesine uğrayan en yeni fotobaşlatıcılardandır. En etkinleri, benzoil kısmına kuvvetli elektron verici süstitüentlerin yani alkil tiyo veya dialkil amino gruplarının takıldığı türevleridir. Bu bileşikler tiyokzanton veya diğer yardımcı başlatıcılar ile kullanılırlar (Eşitlik 2.51 ve 2.52) (Dietliker, 1991; Arsu vd., 1995; Jockush vd., 1999; Aydın vd., 1999).

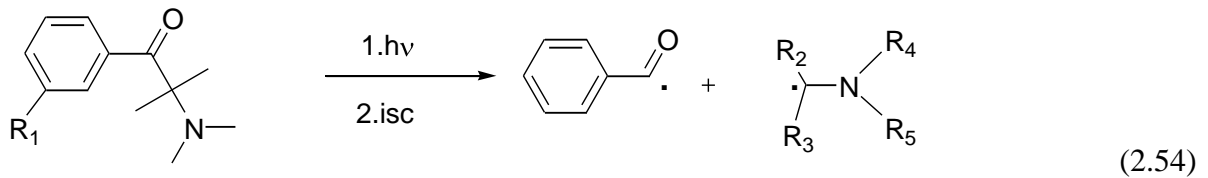


2.14.1.4 α - Hidroksi Ketonlar

2-hidroksi-2-metil-1-fenil propanon ve 1-hidroksi sikloheksilfenilketon, serbest radikal polimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bu ketonlar aydınlatma sonucunda klasik Norrish tip I bölünmesine uğrayarak yüksek etkinlikte benzoil-ketil radikal çifti üretirler (Eşitlik 2.53).



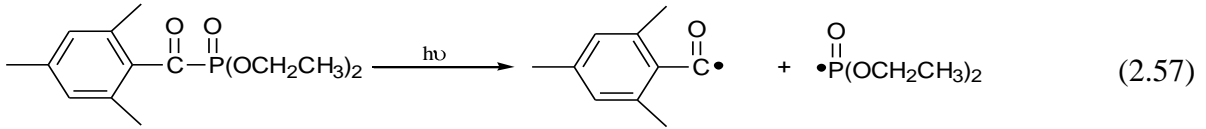
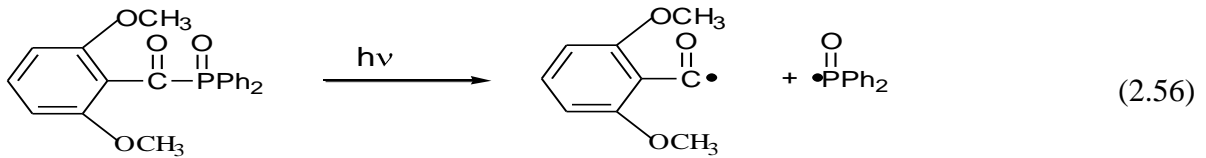
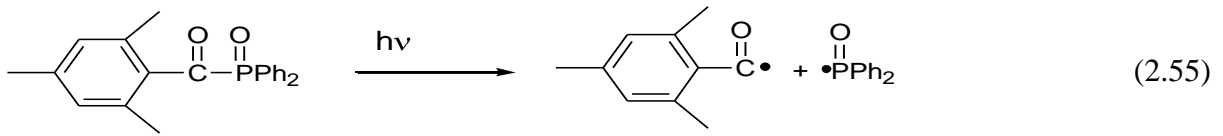
α -hidroksi ketonlara benzer olarak, α -aminoketonlar, benzoil ve α -amino radikallerini oluşturmak üzere α bölünmesine uğrarlar (Eşitlik 2.54).



2.14.1.5 Açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitler

Açıl ve bisaçıl fosfin oksitler serbest radikal polimerizasyonu için çok yaygın olarak kullanılan

fotobaşlatıcılardandır (Pappas, 1991; Davidson, 1999; Hageman, 1989), ve fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri birçok çalışmada incelenmiştir (Weber vd., 2002; Slugget vd., 1996). Açıl ve bisaçilfosfin oksitler aydınlatma ile triplet hallerinden α -bölünmesine uğrayarak fosfinoil ve benzoil radikalleri oluştururlar. Her iki radikal de akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonunu başlatırlar. Fosfinoil radikallerinin akrilat çifte bağlarına katılımının yüksek hız sabitine sahip olması bu bileşiklerin başlatma etkinliğinin yüksek olmasına sebep olur (Jockusch vd., 1998; Sluggett vd., 1996). 380 nm ve üzerindeki UV/görünür bölgesine yakın absorpsiyon bantlarına sahiptirler ve aydınlatma sonucunda renksizleşirler (Dietliker, 1991; Jockush vd., 1998).



Bisaçilfosfin oksitin parçalanması sonucu oluşan benzoil ve fosfinoil radikallerinden, fosfinoil radikalinin benzoil radikalinden en az 3 kat daha reaktif olduğu saptanmıştır (Eşitlik 2.55, 2.56 ve 2.57) (Jockush vd., 1999; Kolczak vd., 1996).

Açıl ve bisaçilfosfinoksitler endüstride, yakın UV-görünür bölge absorpsiyonu, yüksek radikal verimi ve fotobeyazlaşmaları nedeniyle ilgi gören fotobaşlatıcılardandır (Davidson, 1999). Açılfosfinoksitlerin kullanıldığı durumlarda akrilatların sertleştirilmesi esnasında oksijenin geciktirici etkisinin mevcut olduğu gözlenmiştir, bu etkiyi azaltmak için ortama tiyol bileşikler eklenmektedir (Davidson, 1999; Hageman, 1989; Fouassier, 1995; Dietliker, 1991; Krongauz vd., 2003; Keskin vd., 2008).

Açılfosfin ve bisaçilfosfinoksitlerin diğer bir dezavantajı yakın UV spektral bölgede düşük molar absorbtivite katsayısına sahip olmalarıdır ($\sim 600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 360 nm'de). Yüksek molar absorbtivite katsayısına sahip bir triplet uyarıcının katılmasıyla ışık absorpsiyonu

geliştirilebilir. α -Aminoasetofenon fotobaşlatıcılarının etkinliğinin, uyarıcı olarak tiyokzantonun katılmasıyla arttırıldığı yayınlanmıştır (Angiolini vd., 1996; Dietliker vd., 2006).

2.14.2 II. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

Benzofenon gibi diaril ketonların fotoindirgenmesinin pinokol tipi ürünler verdiği uzun zamandır bilinmektedir. Zayıf C-C bağlarının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların fotoindirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerler ve karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere ‘uyarıcı (sensitizer)’ denir. Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki değişik reaksiyon yolu mümkündür:

- (1) Hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı.
- (2) Uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Fotoindirgenmede birçok bileşik (alkol, eter, tiyol ve aminler) uyarılmış ketonlar ile reaksiyona girerler.

Sistemlerin sertleşme hızları, yardımcı başlatıcı eklenmediğinde birçok uygulama için çok yavaş kalabilir. Yardımcı başlatıcının uyarılmış ketonun deaktivasyon işlemleriyle yarışması açısından fotokimyasal basamakta etkin olması gerekir. Yardımcı başlatıcı tarafından üretilen radikal başlatıcı etkinliği çok önemlidir. Benzofenon ve ürünleri bimoleküler başlatıcı sistemlerinde en çok kullanılan aromatik ketonlardandır. Diğer keton tipleri ise; tiyokzanton, antrakinin ve ketokumarinler gibi görünür bölge uygulamalarında kullanılan başlatıcılardır (Dietliker, 1991).

2.14.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri

Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α -hidrojen atomuna sahip ikincil ve üçüncül aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış keton ve amin arasında bir yük transfer eksipleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi ile bir radikal iyon çifti oluşturur, daha sonra azotun α -karbonundan ketil radikal anyonun oksijenine proton

transferi gerçekleşir.

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşiğin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca β 'daki gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler dimetilanilinden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolamin de trimetilaminden daha etkindir (β -gruplar).

Sterik etkiler ve delokalizasyon nedeniyle ketil radikali polimerizasyonu başlatmada etkin değildir. Diğer yandan α -aminoalkil radikalleri akrilatlar için etkin başlatıcılardır (Dietliker, 1991).

2.14.2.2 Mişler Keton/Benzofenon

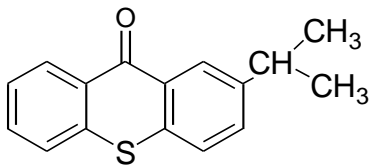
4,4'Bis(dimetilamino) benzofenon (Mişler ketonu), amino gruplarına sahip aromatik bir ketondur ve 365 nm'de benzofenondan daha güçlü absorbansa sahiptir.

Mişler ketonunun benzofenonla beraber kullanılması sinerjistik bir etki oluşturarak etkin bir başlatıcı sistemi sağlar (Dietliker, 1991).

2.14.2.3 Tiyokzanton/Amin Sistemleri

Tiyokzantonlar benzofenonlarla benzer şekilde üçüncül aminlerle reaksiyon verirler. Bu başlatıcıların absorpsiyon karakteristikleri 380-420 nm aralığındadır ve ince filmlerde ve pigmentli sistemlerde yaygın olarak kullanılırlar.

Tiyokzantonun birçok formülasyonda çözünürlüğünün zayıf olmasından dolayı türevleri kullanılmaktadır (Eşitlik 2.58).



(2.58)

İyonik grupların takılmasıyla tiyokzantonlar suda çözünen sistemlerde kullanım alanı bulurlar. Tiyokzanton çekirdeğindeki bileşenlerin doğası ve pozisyonu bu bileşiklerin absorpsiyon karakteristikleri ile ilgilidir.

Değişik tiyokzantonlarla ilgili yapılan flaş-fotoliz çalışmaları göstermiştir ki bu sistemlerde α -aminoalkil radikalleri başlatıcı olarak davranmaktadır.

Katyonik ve anyonik hidrofilik gruplar içeren tiyokzanton türevleri hazırlanmıştır ve bu

türevler ticari olarak kullanılmaktadır.

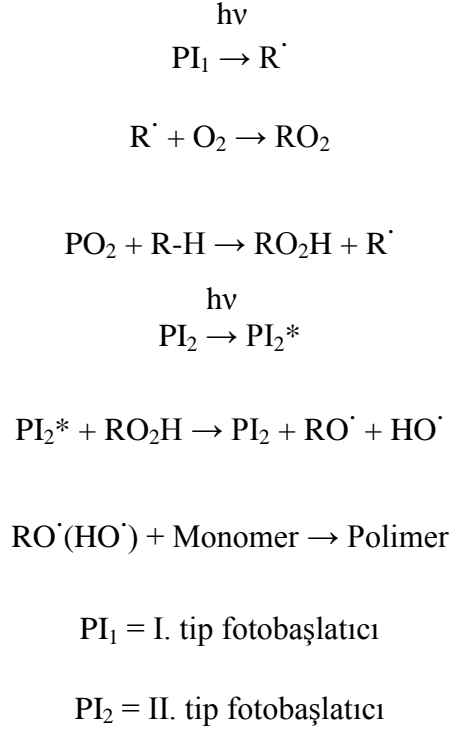
Bu bileşiklerin su içerisindeki fotokimyası araştırılmıştır. Bir yardımcı başlatıcı yokluğunda bu bileşenler fotokimyasal olarak kararlıdır ve amin varlığında hızlı bir fotobozulma mevcuttur. Yağda çözünür tiyokzantonlar ile benzer olarak, aminden uyarılmış tiyokzantona hidrojen veya elektron transferi ile fotoreaksiyon mümkündür (Dietliker, 1991).

2.14.2.4 Diğer Aromatik Ketonlar

Ksantonlar tiyokzantonlara benzer şekilde kullanılabilirler. Absorbanslarının görünür bölgeye kaydığında dolayı tiyokzantonlar genellikle tercih edilirler. Akridonlar da genellikle yardımcı başlatıcı varlığında kullanılan fotobaşlatıcı tiplerindedir. Antrakınonlar da yardımcı başlatıcı ile kullanılan yüksek aktiviteye sahiptirler (Dietliker, 1991).

2.14.3 I. Tip ve II. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıların Birlikte Kullanılması

Ticari olarak UV ile sertleşen formülasyonlarda I. ve II. tip fotobaşlatıcıların birlikte kullanılması yaygındır. I. ve II. tip fotobaşlatıcıların karışımı, amin yokluğunda havanın geciktirici etkisini engeller. Bu durum oksijenin geciktirici etkisinde aminlerin kullanılmasına alternatiftir, çünkü aminler filmlerde istenmeyen problemlere neden olmaktadır. Uygun reaksiyon yolu Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9 I. ve II. tip fotobaşlatıcıların birlikte kullanımı (Dietliker, 1991).

I. tip fotobaşlatıcının (PI_1) fotoparçalanması ile oluşan radikaller oksijenden türeyen peroksi radikalleri ile reaksiyona girer. Uyarılmış haldeki I. tip fotobaşlatıcıların oksijen ile direkt olarak söndürülmesi, kısa ömürlerini göstermesi açısından öneme sahiptir. Peroksi radikalleri akrilat polimerizasyonu için çok zayıf radikallerdir ve çevresindeki moleküllerden hidrojen alırlar. Yük transfer işlemi ile de radikalleri yeniden kazanırlar.

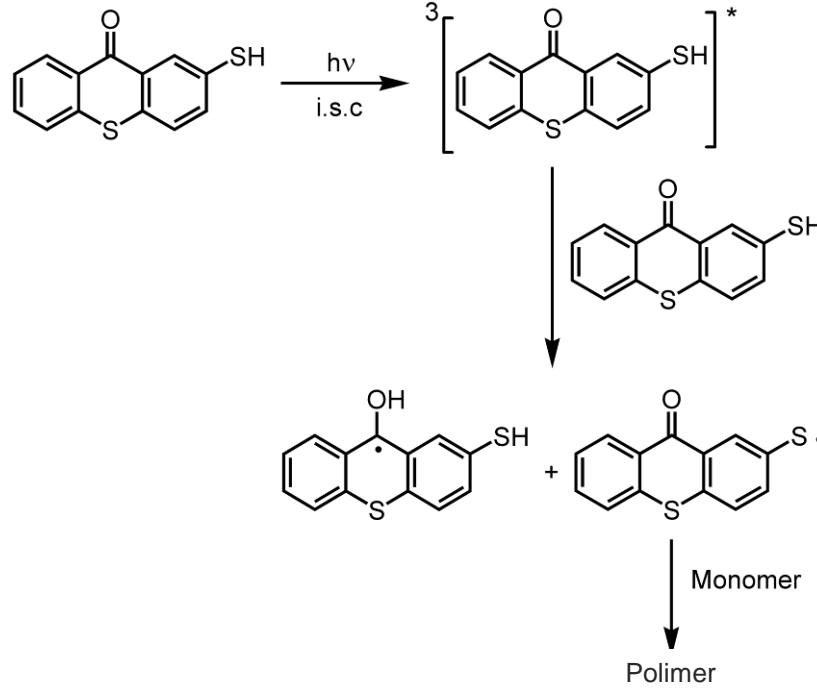
Oksijen seviyesi azaldıkça, alkoksi ve hidroksi radikalleri üreten uyarılmış II. tip fotobaşlatıcının (PI_2) etkinliği artar. Alkoksi radikalleri peroksi radikallerine göre akrilat polimerizasyonunda daha etkin radikallerdir (Dietliker, 1991).

2.14.4 Tek Bileşenli II. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

2.14.4.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH), serbest radikal polimerizasyonunda hidrojen alabilen bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Metil metakrilat (MMA), stiren (St) ve çok fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonu için uygun bir başlatıcıdır. TX-SH'nin fotopolimerizasyondaki etkinliği, tiyokzanton (TX) ve yardımcı başlatıcı olarak ortama her iki başlatıcı için N-metildietanolamin (NMDEA) ilave edilerek karşılaştırılmıştır. Mekanizması

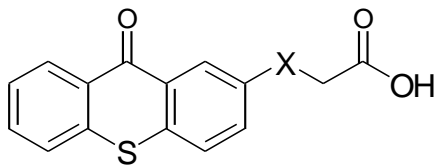
ise triplet halin ($^3\text{TX-SH}^*$) temel haldeki (TX-SH) tiyol ile moleküllerarası reaksiyonuna dayanır. TX-SH, monomer varlığında aydınlatıldığında hem triplet fotouyarıcı, hem de hidrojen verici olarak davranır. Sonuçta oluşan tiyil radikalleri polimerizasyonu başlatır. TX-S gruplarının polimere bağlanması spektroskopik yöntemlerle gösterilmiştir (Çokbağlan vd., 2003) (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 TX-SH'nin fotobaşlatma mekanizması (Çokbağlan vd., 2003).

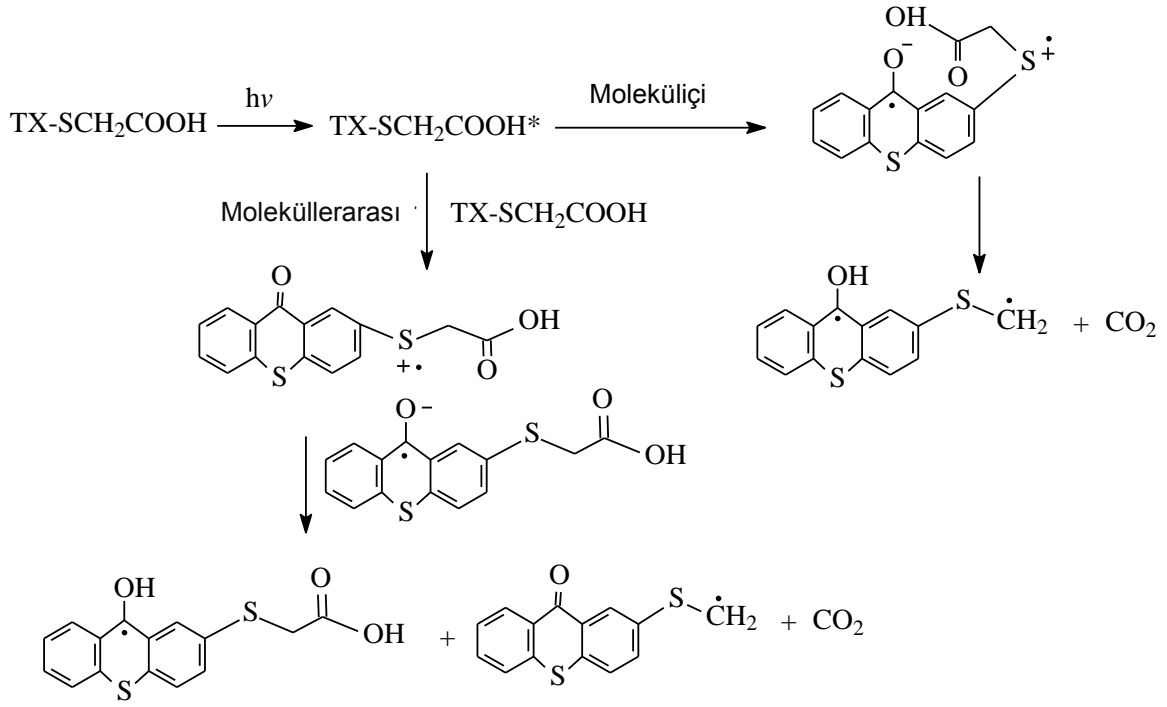
2.14.4.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit ($\text{TX-S-CH}_2\text{-COOH}$) ve 2-(karboksimetoksi) tiyokzanton ($\text{TX-O-CH}_2\text{-COOH}$) bileşikleri (Eşitlik 2.59) serbest radikal polimerizasyonu için bimoleküler fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiş ve metil metakrilatın polimerizasyonu için fotobaşlatıcı olarak görev yapması incelenmiştir.



X = O, S

(2.59)



Şekil 2.11 2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit'in fotobaşlatma mekanizması (Aydın vd., 2003).

Mekanizmada, uyarılmış başlatıcının kükürt ve oksijen atomu ile fotobaşlatıcının temel hali arasındaki elektron-transfer reaksiyonunu dekarboksilasyon izler. Sonuçta oluşan alkil radikalleri polimerizasyonu başlatır (Aydın vd., 2003) (Şekil 2.11).

2.14.5 Görünür Bölge Başlatıcıları

Endüstride kullanılan fotopolimerizasyon işlemlerinde ışık kaynağı olarak ultraviyole ışığı kullanılır. Bu durum aşağıdaki gösterildiği gibi birçok nedene dayanır;

- (1) Birçok formülasyon, yakın UV'de absorpsiyona sahip fotobaşlatıcıların aktivite olması için 300-400 nm aralığında geçirendir.
- (2) Verimli ve ucuz ışık kaynakları, 300-400 nm aralığında ışık yayan endüstriyel uygulamalar için uygundur.
- (3) UV'ye hassas formülasyonları sertleştirmek görünür bölge ışığına hassas formülasyonları sertleştirmekten daha kolaydır.

Buna rağmen, bazı fotopolimerleşen sistemlerde görünür bölge ışığı tercih edilir. Günümüzde lazerler birçok yüksek teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. UV ışığı yayan lazerler bulunmasına rağmen, düşük maliyet ve daha iyi performans için görünür bölge lazerleri kullanılmaktadır. Diğer görünür bölge başlatıcıları uygulamaları ise, hologramların üretimi, renkli fotokopi uygulamaları ve mikrokapsüllenmedir (Dietliker, 1991).

2.14.5.1 Titanosen Başlatıcıları

Birçok organometalik bileşik, fotobaşlatılmış bozulma reaksiyonlarına girecek kadar etkindir. Organometalik bileşikler radikal fotobaşlatıcı olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerden bazıları yakın ultraviyole bölgede absorpsiyona, bazılarıysa görünür bölgede absorpsiyona sahiptir.

Florlu diaril titanosenler yüksek reaktiviteye sahip fotobaşlatıcılardır. Bunlara örnek; bis(η^5 -siklopentadienil)bis-[2,6-difloro-3-(1H-pir-1-yl)fenil]-titanyum'dur (Eşitlik 2.60).

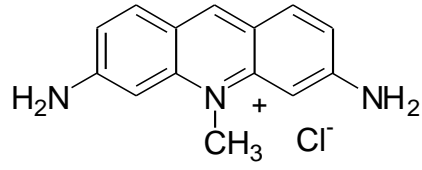
(2.60)

Titanosenler maksimum 405 ve 480 nm olmak üzere 560 nm civarında absorpsiyona sahiptirler. Bu başlatıcının görünür bölge ışığına olan hassasiyeti, yarıiletken endüstrisinde kullanılan poliimid bazlı opak formülasyonlarda kullanımına olanak sağlar. Ayrıca yüksek sertleşme hızı dolayısı ile dayanıklı dış dolgu uygulamalarında yer alır (Dietliker, 1991).

2.14.5.2 Boya/Yardımcı Başlatıcı Sistemleri

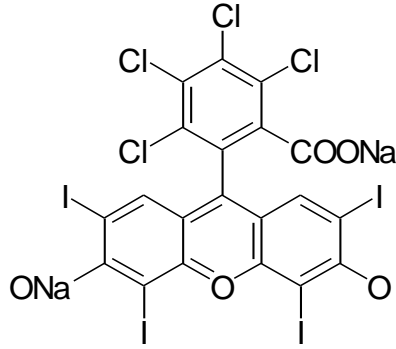
Kromofor olarak boyaların kullanıldığı görünür bölge ışığıyla başlatılan polimerizasyon sistemleri uzun zamandır bilinmektedir. Bu işlemler çoğunlukla 'boya ile uyarılmış polimerizasyonlar' olarak adlandırılır. Genellikle polimerizasyonun başlaması boyanın uyarılmış hali ve formülasyondaki polimerleşen bileşenler ile etkileşimi sonucu oluşmaz. Boya ve ikinci bir molekül arasında enerji aktarımı oluşur. Bu bileşenler çoğunlukla yardımcı başlatıcı veya aktivatör olarak adlandırılır. Fotoindirgenabilir boyalar aşağıdaki gibidir;

- (1) Akridin boyları (Akriflavin)
- (2) Ksanten boyları (Floresein)
- (3) Azin boyları
- (4) Tiazin boyları (Metilen mavisi)
- (5) Polimetin boyları (Siyanin veya merosiyaninler)

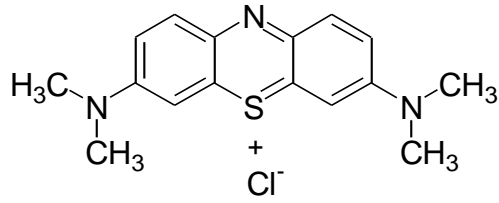
$\lambda_{\text{maks.}}$ 

460 nm

Akriflavin

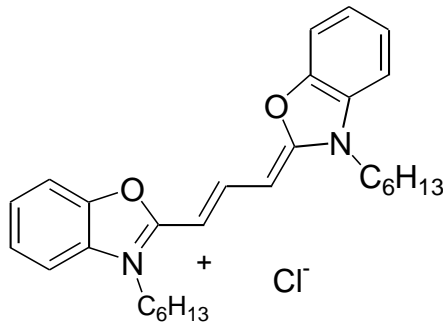


565 nm



668 nm

Metilen mavisi



492 nm

Siyanin

Şekil 2.12 Bazı boyalara örnekler (Dietliker, 1991).

Boyaların fotoindirgenmesi için kullanılan yardımcı başlatıcılar; aminler (özellikle üçüncül aminler), arilsülfonatlar, enolatlar, karboksilatlar, organotin bileşikleri ve boratlardır.

Akrilonitril, stiren, α -metil stiren ve metil metakrilatın ksanten ve akridin boyalarının yardımcı başlatıcı olmadan fotopolimerizasyonu incelenmiştir. Bu sistemlerde uyarılmış boya ve monomer arasındaki elektron transfer reaksiyonları başlamadan sorumludur. Boya ve monomerin beraber başlaması birçok uygulama için etkindir (Şekil 2.12; Dietliker, 1991).

Boya-Grup 4A Organometalik Yardımcı Başlatıcı Sistemleri

Organokalay bileşiklerinin tek-elektron oksidasyonu katyon radikalinin bölünmesi ile bir karbon radikali ve kalay-merkezli katyon oluşturur. Allil veya benzil türevleri bu işlem için uygundur. Eğer bir fotobaşlatılmış elektron transfer reaksiyonu oksidasyon basamağını oluşturmak için kullanırsa, bir fotobaşlatılmış sistem elde edilir ve akrilat ve vinil monomerlerinin polimerizasyonunu başlatmak için benzil radikalleri oluşur (Dietliker, 1991).

Boya/Borat Tuzu Yardımcı Başlatıcı Sistemleri

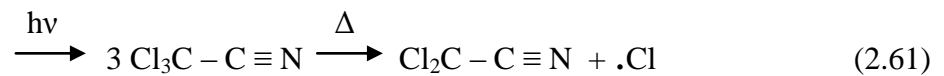
Katyonik siyanin boyları ile borat karşıt iyonlarından oluşan yeni tip görünür bölge başlatıcıları mevcuttur. Bu başlatıcılar görünür bölgede keskin bir absorpsiyon spektrumuna ve yüksek molar absorbtivite katsayısına sahiptir ($\epsilon = 50000-250000$).

Bazı özel uygulamalar için değişik dalgaboylarında etkin olan fotobaşlatıcılar gereklidir. Uygun boyların seçimiyle kırmızı, yeşil veya mavi ışığa hassas fotobaşlatıcılar elde edilmektedir.

Başlatıcının fotoreaktivitesinin yüksek olmasına rağmen sertleşme hızı, akrilat ve metakrilat gibi monomerlerde tuzların çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı sınırlıdır. Boya katyonuna uzun zincirli alifatik yapıların katılmasıyla çözünürlük daha da artırılabilir (Dietliker, 1991).

Boya/Triklorometil-S-Triazin Yardımcı Başlatıcı Sistemleri

2,4,6-tris(triklorometil)-1,3,5-triazin gibi triklorometil gruplu triazinler UV ile aydınlatıldığında bölünmeye uğrarlar. Burada birincil fotoürünler radikaller değildir fakat radikallere dönüşür (Eşitlik 2.61).



Kısa dalgaboyu absorpsiyonu nedeniyle 2,4,6-tris (triklorometil)-1,3,5-triazin UV ile sertleştirme sistemlerinde yalnızca fotobaşlatıcı olarak kullanılır. Bu durumun önüne geçebilmek için vinil bis (triklorometil)-s-triazin içeren kromofor maddeler unimoleküler fotobaşlatıcılar olarak kullanılırlar. Triklorometil gruplu triazinlerin en yaygın kullanımı, uyarıcı olarak değişik tipteki boya ile beraber kullanılmasıdır (Dietliker, 1991).

Boya/Bisimidazol Sistemleri

Hekzaarilbisimidazoller ultraviyole ışığı ile uyarıldıklarında homolitik parçalanma ile triarilimidazoil radikalleri üretirler. Aminler yardımcı başlatıcı olarak kullanılırlar. Yapılarına ve oksidasyon potansiyellerine bağlı olarak aromatik/amin sistemlerindeki gibi başlatıcı radikalleri vermek üzere hidrojen alınımı veya elektron transferiyle reaksiyon verirler.

Hekzaarilbisimidazollerin spektral cevabı görünür ışık bölgesine genişletilebilir. Uygun boyalar ksanten ve akridin boya boyalarıdır (Dietliker, 1991).

Boya/Peroksitler veya α - α -Azo-bis(izobütironitril) Sistemleri

Organik peroksitlerin bağ disosyasyon enerjisi 30-35 kcal/mol bölgesindedir ve kırmızı ışığın enerjisinden (39-44 kcal/Einstein) daha düşüktür. Görünür ışık, organik peroksitleri bozunmaya uğratmak için kullanılır. Metilen mavisi, tiyokzanton boya boyaları, benzoil peroksit veya tert-bütül peroksibenzoat gibi peroksitleri aktive etmek için kullanılırlar.

Organik peroksitler bazen diğer görünür bölge fotobaşlatma sistemlerine hızlandırıcı olarak katılırlar. Bunun yanında duyarlılaştırma (sensitizasyon) ile aktivasyonda bunlar ısısız olarak bozunurlar. α - α -Azo-bis (izobütironitril) uyarıcı olarak pirilyum tuzlarıyla bazı uygulamalarda beraber kullanılırlar (Dietliker, 1991).

2.14.5.3 1,2 Diketon/Yardımcı Başlatıcı Sistemleri

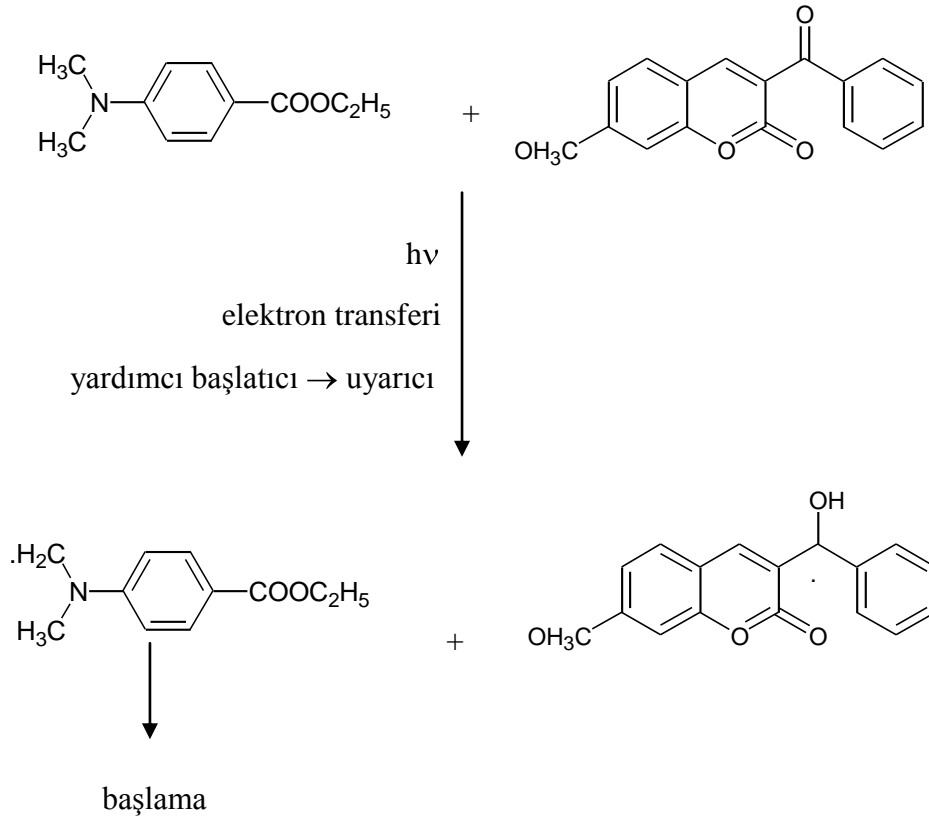
Kamforkinon veya benzil gibi 1,2-diketonların uygun yardımcı başlatıcılar ile beraber kullanıldığında fotobaşlatma sistemleri olarak kullanıldığı uzun zamandır bilinmektedir. Bu sistemler UV fotobaşlatıcıları olarak kullanılırlar. Ayrıca özellikle dışılıkte görünür bölge başlatıcıları olarak kullanım alanına sahiptirler. Bu ketonlar $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde 400-500 nm arasında düşük şiddete ve 20-50 L.mol⁻¹.cm⁻¹ aralığında molar absorbtivite katsayısına sahiptirler. Benzil gibi diketonlar, ketil radikalleri üretmek üzere bir yardımcı başlatıcıdan hidrojen alırlar. Bu sistemler için yardımcı başlatıcı olarak genellikle aminler kullanılır. α -Aminoalkil radikalleri polimerizasyonu başlatırken ketil radikalleri dimerleşir.

1,2-diketon/aktivatör sistemlerinin hidrojen alınımındaki etkinliği aromatik keton/amin

başlatıcı sistemlerine nazaran daha düşüktür ve bu başlatıcılar yeni tipteki görünür bölge fotobaşlatıcılarından daha az reaktiftirler. Peroksitlerin eklenmesi, uyarılmış diketonun peroksit bozulmasını duyarlılaştırarak reaktiviteyi artırır. Fosfin ve tiyoller gibi diğer yardımcı başlatıcılar beraberinde de 1,2-diketonlar kullanılabilir (Dietliker, 1991).

2.14.5.4 Ketokumarin/Yardımcı Başlatıcı Sistemleri

Bazı kumarin türevleri yüksek floresansa sahipken 3-ketokumarinler verimli triplet uyarıcılarıdır. Yapılarına bağlı olarak 3-ketokumarinler 330-450 nm arasında absorbanca, 48-60 kcal/mol aralığında triplet enerjilere sahiptirler. 5- ve 7- pozisyonunda alkoksi gruplarına sahip 3-ketokumarinler, 340-390 nm arasında absorpsiyona sahiptirler. Bu bileşikler iyi elektron alıcı (akseptör) ve aminlerle beraber çok verimli başlatıcı sistemleridirler.

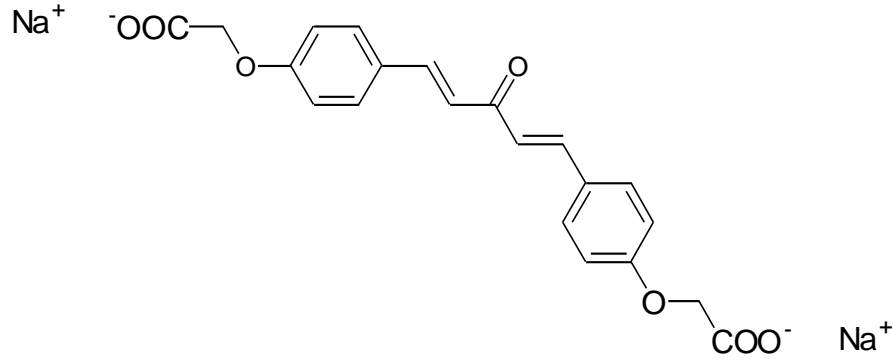


Şekil 2.13 3-Ketokumarinin fotoindirgenmesi (Dietliker,1991).

Mekanizmada öncelikle aminden 3-ketokumarine elektron transferi, daha sonra serbest radikalleri oluşturmak üzere proton transferi olur. Mişler keton/benzofenon sistemine göre ise polimerizasyonun başlama kuantum verimleri daha yüksektir (Şekil 2.13) (Dietliker, 1991).

2.14.5.5 Suda Çözünür Dibenziliden Keton/Yardımcı Başlatıcı Sistemleri

Dibenziliden ketonlar birçok görünür bölge bimoleküler başlatıcı sistemlerinde uyarıcı olarak kullanılırlar. İyonik gruplar varlığındaki türevleri 400 nm civarında suda çözünür başlatıcı olarak kullanılır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 Suda çözünür 4,4'-dikarboksimetoksi-dibenzilidenaseton (Dietliker, 1991).

Yardımcı başlatıcı olarak amin varlığında pigmentli sistemlerde kullanılırlar. Konjuge zincirin uzunluğu arttırıldığında maksimum absorpsiyonları görünür bölge spektrumu boyunca daha uzun dalgaboylarına kaydırılabilir (Dietliker, 1991).

2.15 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu ve kullanım koşulları arasındaki ilişki karmaşıktır. Optimum konsantrasyon birçok faktöre bağlıdır; lambanın tipi, başlatıcının absorpsiyon karakteristiği, oksijenin varlığı, kaplanan yüzeyin kalınlığı, sinerjist, çapraz bağ yoğunluğu ve formülasyon tipi.

Işık ile sertleşen formülasyonlarda fotobaşlatıcı, monomer ve oligomerlere göre en pahalı bileşenlerden biridir. Fotobaşlatıcının formülasyonda miktarının artması son ürünün fiyatının artması demektir. Bu yüzden yüksek reaktiviteye sahip karışımlar (pahalı) veya az etkin ama ucuz fotobaşlatıcılar kullanılır. Bu yolla yüksek sertleşme hızında az maliyetli kaplamalar elde edilir (Dietliker, 1991).

Bir fotobaşlatıcı sisteminin sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Fouassier, 1995);

- Sertleşme sisteminde 300-400 nm dalgaboyu aralığında iyi absorpsiyon karakterine sahip olmalıdır,
- Vinil monomerlerinin olefinik çifte bağlarına katılabilecek serbest radikalleri etkin bir şekilde üretebilmeli,
- Prepolimer/polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalı,
- Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğramalı ve

kuantum verimi ideal olarak '1' olmalı,

- İyi bir ısısal dayanıklılığa sahip olmalı, yüksek sıcaklıklarda dahi sistemin viskozitesini olumsuz yönde etkilememeli,
- Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalı,
- Film üzerinde sarılaşmaya ve istenmeyen kokulara yol açmamalı,
- Fotoreaksiyon ürünleri oluşan filmi bozucu nitelikte olmamalıdır,
- Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolay çözünmesi kullanımı açısından tercih edilir.

2.16 Oksijenin Geciktirici Etkisi

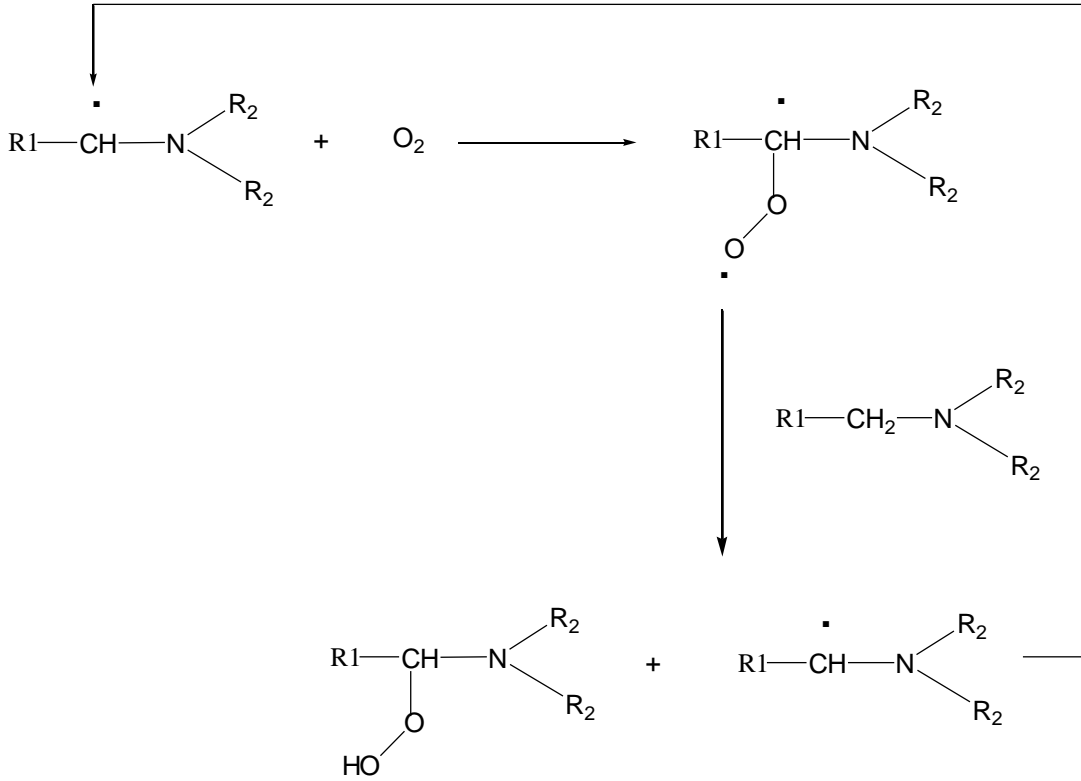
Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi ve bununla bağlantılı olarak kısmen sertleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır (Lee vd., 2004). Oksijenin etkisi özellikle ince filmlerde daha belirgin olarak gözlenmektedir. Havada veya formülasyonda çözünmüş olarak bulunan oksijen, fotopolimerizasyon işlemini şu şekilde etkileyebilir; fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder, bu yüzden primer radikallerin oluşumunu etkiler ya da; karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

Birçok ticari I. tip fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet seviyelerine sahiptir, bu durumda bimoleküler triplet söndürmesi ihmal edilebilir değerdedir. Ancak birçok I. tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($>10^9 \text{ s}^{-1}$). Böylece triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürülmesi oksijen konsantrasyonunun $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'dan küçük olduğu durumda ihmal edilebilir.

Oksijenin I. tip fotobaşlatıcılara olan geciktirici etkisi, söndürme işlemi ile değil, etkin radikallerin veya büyüyen polimer zincirindeki radikallerin yok olması şeklinde gözlenir. II. Tip fotobaşlatıcıların ise alkol ve eterler ile beraber kullanımı onları oksijene daha duyarlı hale getirir çünkü bu ketonlar uzun ömürlü triplet seviyelerine sahiptir. Eğer yardımcı başlatıcı olarak aminler kullanılırsa primer radikaller bir eksipleks şeklinde oluşur. Eksipleks yapısı oksijenden etkilenmemektedir.

Işıklı sertleştirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel

ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen alınımı ile α -aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.15’de gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen alarak yeni bir α -aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen süreç, tersiyer aminlerin oksijenin geciktirici etkisini engellemede ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (Dietliker, 1991).



Şekil 2.15 Oksijenin aminler tarafından yokedilmesi (Davidson, 1999).

I. Tip fotobaşlatıcılar bölünme ile iki radikal üretirler. Açıl fosfin oksitlerde olduğu gibi her iki radikal de oksijen tarafından toplanabilir. Bu sınıftaki fotobaşlatıcıların performansı oksijenin varlığından çok etkilenmektedir. Her iki radikal de etkin bir şekilde oksijen

tarafından yok edilmektedir.

Aminin etkinliği ve oksijen geciktirici etkisini gidermedeki yeteneği onun α -C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir (Davidson, 1999).

2.17 Fotobaşlama ve Fotopolimerizasyon Verimliliğini Saptama Metodları

Yeni malzemeler geliştirmeye önem veren fotopolimerizasyon endüstrisinde, sertleşmiş kaplamaların karakterizasyonuna ek olarak polimerizasyon işleminin ne kadar etkin olarak olduğunu bilmek de çok önemlidir. Ayrıca yeni fotobaşlatıcıların geliştirildiği durumlarda, ilerleyen reaksiyonların izlenmesi de gereklidir (Davidson, 1999).

2.17.1 UV/Görünür Bölge Spektroskopisi

UV/görünür bölgede ışık absorpsiyonu ile başlatılan reaksiyonlarda formülasyondaki tüm bileşenlerin absorpsiyon özelliklerinin ve kaplama ve lamba arasına konulan malzemenin geçirgenlik özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Fotobaşlatılmış serbest radikal reaksiyonlarında fotobaşlatıcının yok olması, UV/görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile zamana bağlı olarak izlenebilir. Fotobaşlatıcı beyazlaştıka örnek çözeltilinin rengi yok olur ve şeffaflaşır. Ayrıca kromofor grupların yok olmasıyla ilerleyen polimerizasyon işlemi de bu yöntemle izlenebilir. UV/görünür reflektans spektroskopisi, şeffaf örneklerin sertleştirilmesi esnasında oluşan sarılaşmanın miktarını tespit etmek için kullanılır. Oluşan filmler gün ışığına maruz bırakıldığında yapıdaki amin sarılaşmaya neden olur. Sarılaşma, sarılaşma indeksinin ölçülmesi ile saptanır (Davidson, 1999).

2.17.2 Floresans Spektroskopisi

Fotoaktif kromofor gruplar uyarıldıklarında floresans yayımlarlar. Floresans spektroskopisi yardımı ile fotobaşlatılmış polimerizasyon işlemleri izlenebilir. Buradaki örnek bileşikler, floresans veren uyarılmış singlet haldeki komplekslerin, temel haldeki molekül ile uyarılmış bir dimer (ekzimer) vermesidir. Polimerizasyonun oluşmasıyla floresansdaki değişmeler günümüzdeki cihazlar yardımıyla incelenebilmektedir. Bu yöntemi kullanmak için formülasyona, uygun floresans veren bileşikler konulabilir ve ultraviyole ışığı ile uyarılabilir. Katyonik sistemlerin sertleştirilmesi, floresans ajanları olarak aminler kullanıldığında izlenemez. Pigment içeren radikal ve katyonik sistemler de bu yöntemle incelenebilir (Davidson, 1999).

2.17.3 İnfared Spektroskopisi

İnfared spektroskopisi ile akrilat, epoksi ve vinil eterlerin absorpsiyon bantlarının kaybolmasının zamana karşı hızı izlenebilir. Denemeler örneklerin sodyum klorür peletlere uygulanması veya ATR spektroskopisi ile yapılabilir. Son yıllarda zamana bağlı infared spektroskopisi (RT-FTIR) tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte örnek UV ışığı ile aydınlatılırken aynı zamanda ilgili grubun absorpsiyonundaki azalma izlenir (Davidson, 1999). Zamana bağlı infared spektroskopisi (RTIR) metodu, fotopolimerleşen sistemlerde polimerizasyon hızını ve kısa sürede oluşan kuantum verimini ölçmek için kullanılır.

Bu metod özetle; örnek, UV veya lazer ışığıyla aydınlatılırken aynı anda reaktif çifte bağ absorpsiyonundaki düşüşün infared spektroskopisiyle kayıt edilmesidir. Akrilik monomerler için çifte bağın yoğun absorpsiyon gösterdiği değer 810 cm^{-1} 'dir. RTIR'nin en belirgin avantajlarından biri, fotopolimerizasyonun en önemli kinetik parametrelerinin tek bir deneyle hesaplanabilir olmasıdır. Reaksiyon hızı, polimerizasyonun kuantum verimi, fotoduyarlılık ve oluşan polimerin doymamışlık içeriği bu yöntemle saptanabilir (Decker vd., 1980).

2.17.4 Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Foto-DSC)

Bu yöntemde sabit sıcaklıkta çalışan bir taramalı kalorimetre mevcuttur, örnek aydınlatıldığında oluşan reaksiyonun hızı ve ısıdaki değişimin hızı uyarma zamanına bağlı olarak saptanabilir. Foto-DSC birçok kullanıma sahiptir;

- a) Değişik ışık kaynaklarının reaksiyon üzerindeki etkisi saptanabilir,
- b) Uyarma dalgaboyunun reaksiyon üzerindeki değişiminin etkisi saptanabilir,
- c) Işık yoğunluğunun reaksiyon üzerindeki etkisi saptanabilir,
- d) Azot gazının etkisi gözlemlenebilir,
- e) Sıcaklığın reaksiyon üzerine etkisi saptanabilir,
- f) Sertleşme işlemi üzerine pigmentin etkisi gözlemlenebilir (Davidson, 1999).

2.17.5 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

GPC yöntemi ile belli standartlar kullanılarak özellikle polimer kimyasında polimerlerin ya da oligomerlerin molekül ağırlığı dağılımları saptanabilir. Düşük molekül ağırlıklı ürünler (oligomerik malzemeler), fotobaşlatıcı konsantrasyonu, ışık şiddeti değişimi ve zincir transfer işlemleri ile oluşurlar. Kullanılan dedektörler refraktif indeks dedektörü, IR ve UV

dedektörüdür. Bu dedektörler yardımıyla polimer ve oligomer yapılarının sonundaki grupların miktarları hesaplanabilir (Davidson, 1999).

2.18 Fotobaşlatıcıların Başlatma Mekanizmasının Saptanmasına Yönelik Kullanılan Yöntemler

2.18.1 Lazer Flaş Fotoliz

Flaş fotoliz tekniği 1949 yılında Norrish ve Porter tarafından (Thrush, 2003), (Burns, 1967) sunulmuş ve ilerleyen yıllarda lazerlerin ortaya çıkışıyla lazer flaş fotoliz yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde örnek kısa ışık pulslarıyla fotolize uğrarken (birkaç nanosaniye aralıklarla), oluşan uyarılmış haller (triplet haller), radikal iyonlar ve radikaller UV spektroskopisi ile saptanır. Mikrosaniye flaş fotolizi, aminlerin ketil radikali vermek üzere triplet aromatik ketonları indirgemesi için kullanılır. Nano ve femtosaniye lazer flaş fotoliz kullanılarak da aminden triplet ketona elektron transferinin birincil fotokimyasal reaksiyon olduğu bulunabilir. Bu örnekler flaş fotoliz yönteminin fotobaşlatıcı radikallerinin olduğu sistemleri açıklayabildiğini gösterir (Davidson, 1999).

2.18.2 Elektron Spin Rezonans

Bu teknik, bir sistemdeki radikallerin oluşumunu açıklamak ve tespit etmek için kullanılır. Genellikle iki yaklaşım kullanılır; birinci yaklaşımda başlatıcı ESR spektrometresindeki hücrede aydınlatılır ve oluşan radikaller saptanır. Eğer birden fazla radikal tipi oluşuyorsa ENDOR spektroskopisi kullanılabilir. Radikallerin saptanmasının zor olduğu durumlarda spin yakalayıcı maddeler kullanmak avantaj sağlar. Bu tekniğe örnek olarak triplet ketonların üçüncül aminlerle olan reaksiyonu sonucu oluşan ketil radikallerinin saptanmasıdır. Triplet tiyokzantonun etanolaminler ve trietilamin ile reaksiyonu sonucu oluşan aminoalkil radikalleri yakalanır. Örneğin, α -aminoalkil radikalleri 2-metil-2-nitrozopropan ile yakalanır. Daha ayrıntılı bilgi sahibi olmak için kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyon (CIDNP) tekniği kullanılabilir. Bu yöntemde radikaller saptanıp karakterize edilir ve uyarılmış singlet veya triplet halden olduğu açıklanır (Davidson, 1999).

2.18.3 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Karışım halindeki örnekleri NMR spektrometresinin (^1H veya ^{13}C) hücreinde aydınlatmak, ürünlerdeki değişimin araştırılması için yeterli olmaz. Eğer I. tip fotobaşlatıcıların çözeltileri aydınlatılırsa ürünlerdeki radikal-radikal birleşmesi ya da orantısız sonlanmalar saptanabilir

(Davidson, 1999).

2.18.4 Radikallerin Kimyasal Olarak Saptanması

I. Tip başlatıcıların aydınlatılmasıyla iki radikal oluşur. Bu radikaller nitroksil radikalleri ile yakalanarak durağan bileşikler haline dönüştürülür. Bu yakalayıcılardan en çok kullanılan 2,2,6,6-tetrametilpiperidinoksil (TMPO)'dir. Radikalleri yakalamak için diğer bir yöntem de polimerleşmeyen alkenler olan 1,1-difeniletilen ve 1,1-di(4-metilfenil)eten kullanmaktır (Davidson, 1999).

2.19 Işık Kaynakları

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

Civa lambaları (düşük, orta ve yüksek basınçlı),

Elektrodsuz lambalar,

Ekzimer lambalar,

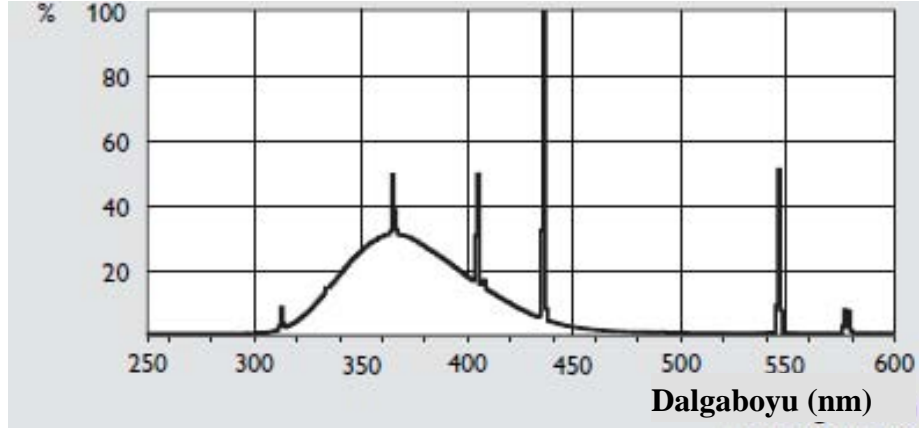
Ksenon lambaları (pulsu ve serbest çalışan),

Spot sertleştirme lambaları,

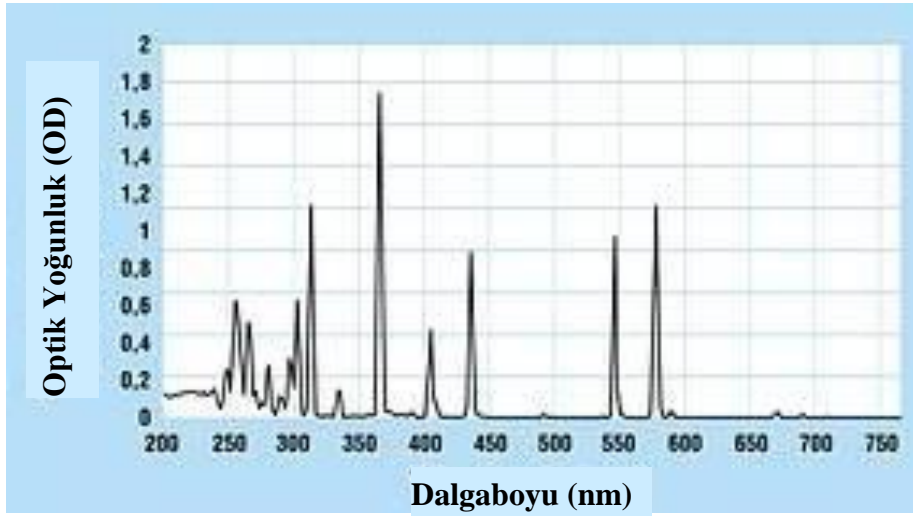
Devamlı dalga ve pulslu lazerler,

Işın yayılım diodları.

UV ile sertleştirme uygulamalarında en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu lambaların yaygın olarak kullanılmasının nedenleri, başlatıcıları uyarmak için kullanılabilen yayılım spektrumuna sahip olması, lambayı çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin basit ve ucuz olmasıdır. Genel olarak 40-200 W/m² enerji aralığındaki lambalar kullanılır, özel uygulamalar için ise daha yüksek enerjili lambalar kullanılmaktadır. Orta basınçlı bir civa lambası, kapalı silindir biçiminde, her iki ucu tungsten elektrodlarıyla donatılmış, civa metali ve buharı, başlatıcı gaz olarak da argon içeren bir sistemdir. Siyah floresan lambanın ve orta basınçlı civa lambasının spektral çıktıları Şekil 2.16 ve Şekil 2.17'da gösterilmektedir.



Şekil 2.16 Siyah floresan lambanın yayınım spektrumu.



Şekil 2.17 Orta Basınçlı Civa lambasının yayınım spektrumu.

3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sülfirik asit (%95-97), N,N-dimetil formamit (DMF, %99,5), metil alkol (%99,5), dimetil sülfoksit (DMSO, %99,5), etil alkol (%98), 2-metil tetrahidrofuran (%98), asetonitril (%99), N-metildietanolamin (NMDEA, %99), N-Metil anilin (%98) ve benzen (%99,7) Merck firmasından temin edilmiş ve temin edildiği gibi kullanılmıştır. Metil metakrilat (MMA) (%99) Fluka firmasından temin edilmiş ve NaOH'ın %5'lik sulu çözeltisi ile yıkanarak CaCl₂ ile kurutulmuştur. Tiyosalisilik asit (%99) Alfa Aesar firmasından, Tiyokzanton (%97), (2,4,6-Trimetilbenzoil)difenilfosfin oksit (TMDPO) ve bis-(2,6-dimetoksibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfin oksit (BAPO) Ciba Specialty Chemicals firmasından temin edilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır. 2-(N-Metil-N-Fenilamino Asetonafton) (MPA) (Keskin vd., 2006) ve Morfolino Asetonafton (MPM) (Keskin vd., 2006) literatürde verildiği gibi sentezlenmiş ve kullanılmıştır. 2-Merkapto tiyokzanton (TX-SH) literatürde verildiği gibi sentezlenmiş (Çokbağlan vd., 2003) ve kullanılmıştır. Epoksi akrilat (EA, %75) ve tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA, %25) karışımı (Photomer 3038), Cognis France firmasından sağlanmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-Visible spektrumları, Varian Cary 50 Conic spektrofotometresi, İnfrared spektrum ölçümleri Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. ¹H-NMR ölçümleri, Bruker 250 Mhz cihazında çözücü olarak DMSO-*d*₆ kullanılarak alınmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, 0,3 ml/dak akış hızında elüent olarak THF ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (60S, 300S ve 1000S) kullanılarak, bir pompa (Agilent1100) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent1100s) varlığında yapılmıştır. Molekül ağırlıkları için standart olarak polistiren standartları kullanılmıştır. Floresans ve fosforesans spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazı, Foto-DSC ölçümleri ise orta basınçlı civa lambası (PCA ünitesi) içeren TA-DSCQ100 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. PCA ünitesi 220-400 nm aralığında radyasyon yayar ve UV radiometer ile ölçülebilen 0-80 mW/cm² arası ışık şiddeti sağlar. Macam Flexicure cihazı, iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır. Lazer flaş fotoliz ölçümleri, Applied Photophysics firmasından sağlanan, 355 nm'de 5 ns laser uyarma pulsuna sahip LKS.60 nanosaniye lazer flaş fotoliz spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 9-[2-(Metil-fenil-amino)-asetil]-5-tia-naftasen-12-on (TX-MPA)'un Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

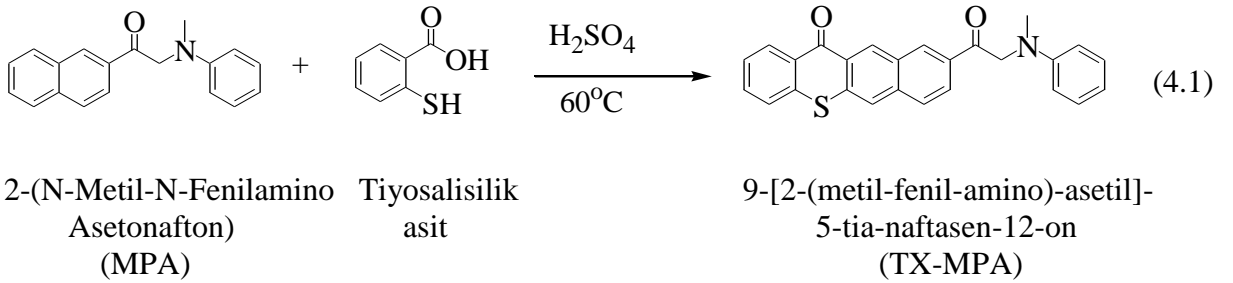
4.1.1 9-[2-(Metil-fenil-amino)-asetil]-5-tia-naftasen-12-on (TX-MPA) Sentezi

Bir reaksiyon balonu içerisinde 1,6 gram tiyosalisilik asit üzerine 15 ml sülfürik asit eklendi ve 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım üzerine 12,1 gram (0,44 mol) MPA (2-(N-metil-N-fenilamino asetonafton) (Keskin vd, 2006) yarım saat içerisinde karıştırılarak ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 1 saat ve 60°C' de 1 gece boyunca ışıktan korunarak karıştırıldı ve on katı hacmindeki kaynar suya döküldü. Oluşan sarı kristaller süzülükten sonra etil alkolden rekristalize edildi (Verim: %35).

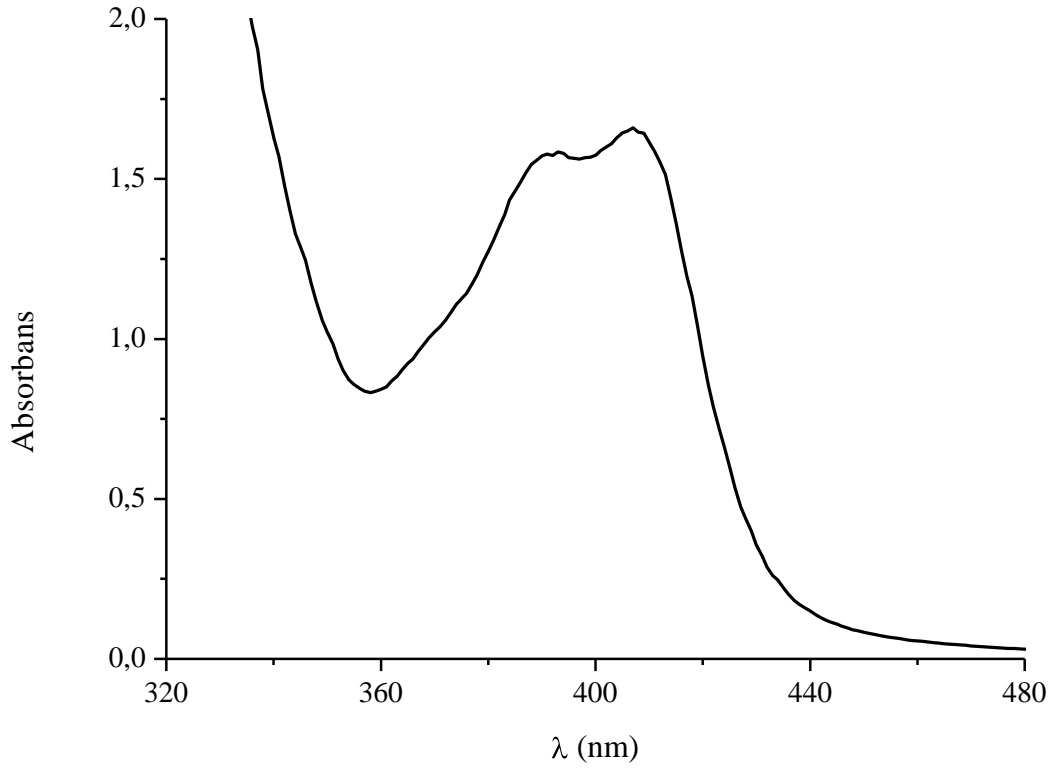
e.n: 183°C.

¹H-NMR (250 MHz) DMSO-*d*₆: δ 8,94-6,60 (m, 14H, aromatik), 5,17 (s, 2H, CH₂), 3,07 (s, 3H, CH₃).

IR (KBr) : ν 3059 (C=C), 1694 (C=O), 1591 (C=C), 1078 (C-S) cm⁻¹.

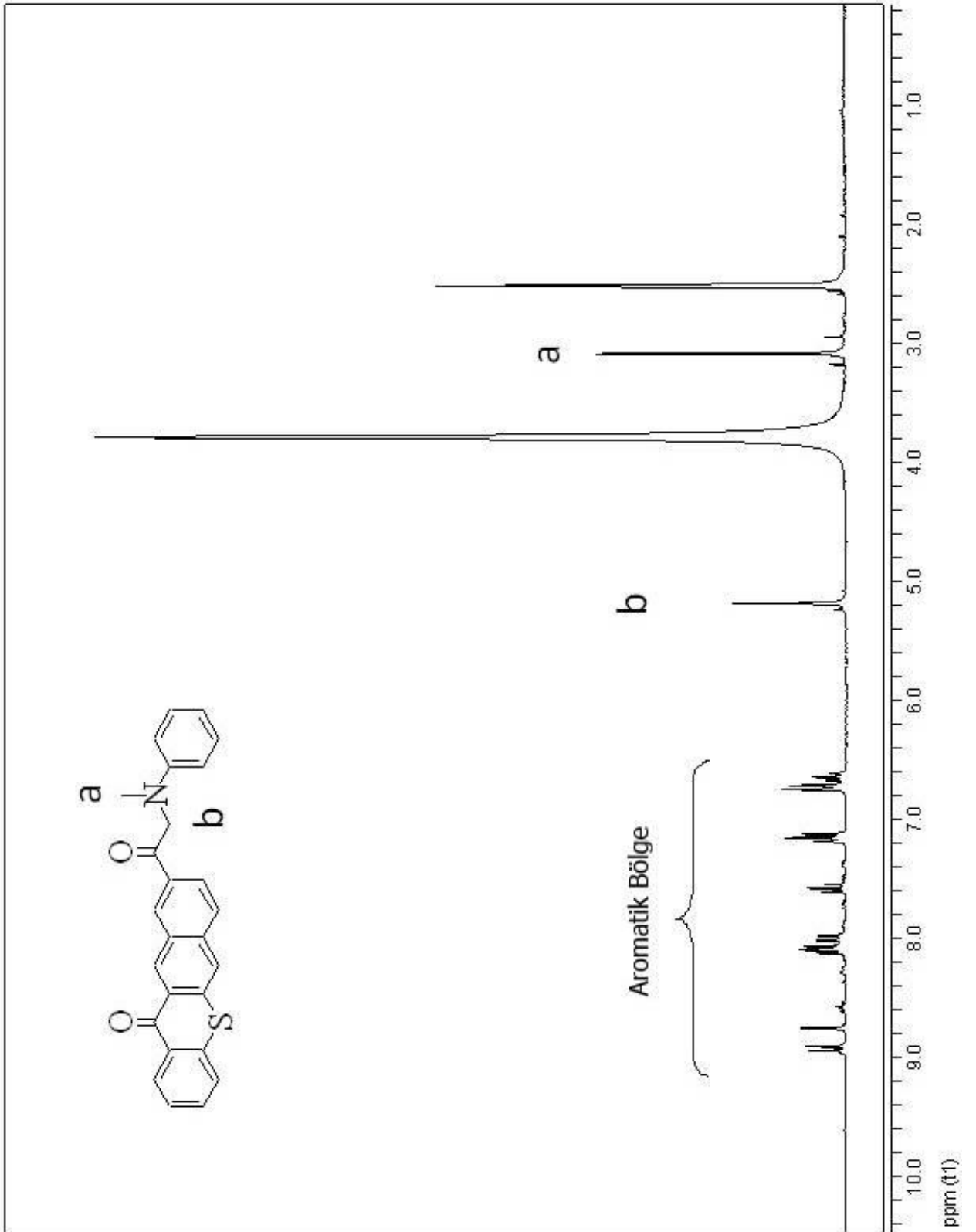


9-[2-(Metil-fenil-amino)-asetil]-5-tia-naftasen-12-on (TX-MPA)'un absorpsiyon spektrumu Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 TX-MPA'nın $[4,6 \times 10^{-4} \text{ M}]$ DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumu.

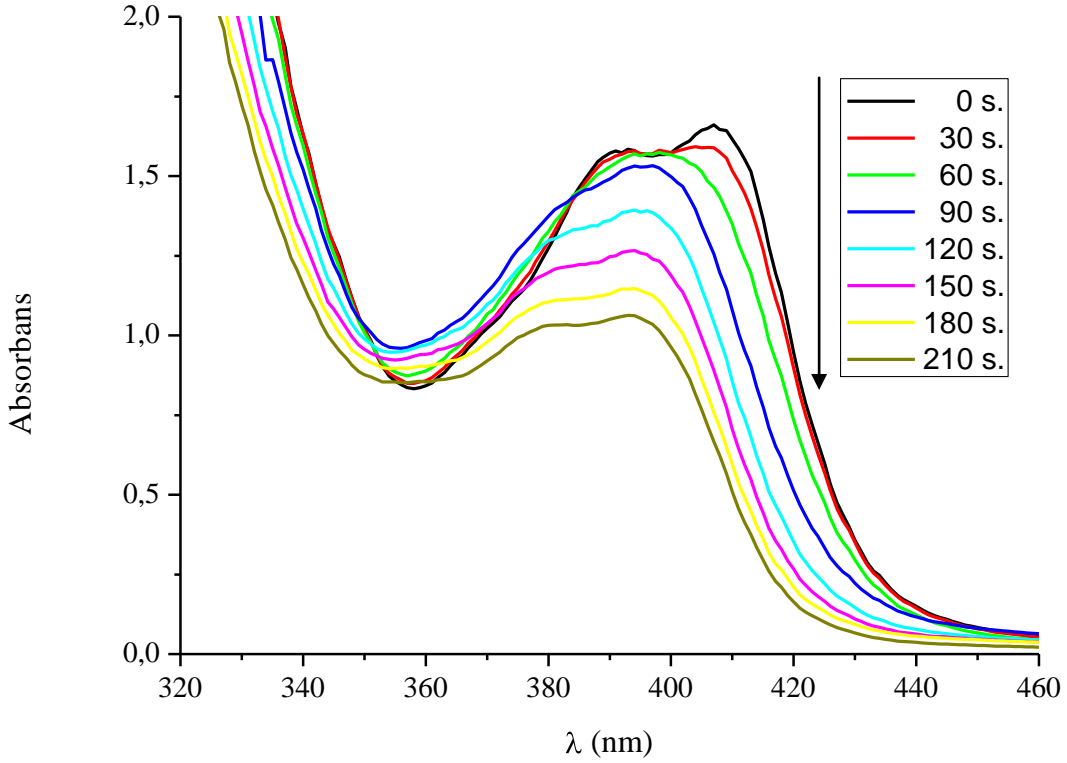
TX-MPA'nın absorpsiyon spektrumu N,N-dimetilformamid içerisinde alınmıştır. Fotobaşlatıcının molar absorbtivite katsayısı 408 nm 'de $3576 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 'dir.



Şekil 4.2 TX-MPA'nın $\text{DMSO-}d_6$ içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.1.2 TX-MPA'nın Fotobeyazlaşması

TX-MPA'nın DMF içerisindeki fotolizi sonucunda zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlenmiştir. Aydınlatma Fleksi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak yapılmıştır ve 210 saniye sonunda başlatıcının absorpsiyon pikinin Şekil 4.3'de gösterildiği gibi azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.3 TX-MPA'nın $[4,6 \times 10^{-4} \text{ M}]$ DMF içerisindeki fotolizi.

4.1.3 Metil metakrilatın TX-MPA Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Metil metakrilatın TX-MPA ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu DMF içerisinde iki farklı ışık yoğunluğuna sahip farklı iki fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Fotopolimerizasyon reaksiyonları tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin (NMDEA) varlığında ve/veya azot atmosferi altında yürütülmüştür (Çizelge 4.1 ve 4.2). Siyah floresan lambalardan oluşan fotoreaktörün ($\lambda \sim 350 \text{ nm}$) ışık yoğunluğu $6,5 \text{ mW/m}^2$ ve 400 Watt'lık bir orta basınçlı civa lambası içeren fotoreaktörün ışık yoğunluğu 170 W/m^2 'dir.

Çizelge 4.1 MMA'nın TX-MPA ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

Deneme ^a	TX-MPA (mol.L ⁻¹)	NMDEA (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	Mn x 10 ⁻³ (g.mol ⁻¹)
1	1x10 ⁻²	-	7,9	37,8
2	1x10 ⁻³	-	15,9	34,9
3	5x10 ⁻⁴	-	9,1	44,0
4	1x10 ⁻⁴	-	2,9	38,4
5	1x10 ⁻⁵	-	-	-
6	1x10 ⁻³	-	7,7 ^b	33,5
7	1x10 ⁻³	2,6x10 ⁻²	16,7	20,9
8	1x10 ⁻³	2,6x10 ⁻²	13,3 ^b	18,9
9	5x10 ⁻⁴	-	8,1 ^b	49,3
10	5x10 ⁻⁴	2,6x10 ⁻²	10,2	27,9
11	5x10 ⁻⁴	2,6x10 ⁻²	10,5 ^b	33,1

^a [MMA] = 4,68 mol.L⁻¹.

^b Azot atmosferi altında yürütülmüştür.

Fotoreaktör içerisinde, aydınlatma süresi 60 dakika, ışık yoğunluğu = 6,5 W/m².

Çizelge 4.2 MMA'nın TX-MPA ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

Deneme ^a	TX-MPA (mol.L ⁻¹)	NMDEA (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	Mn x 10 ⁻³ (g.mol ⁻¹)
1	1x10 ⁻²	-	6,85	20,4
2	1x10 ⁻³	-	7,17	25,6
3	5x10 ⁻⁴	-	9,20	50,9
4	1x10 ⁻⁴	-	4,18	43,6
5	5x10 ⁻⁴	-	4,02 ^b	44,7
6	1x10 ⁻⁴	-	2,74 ^b	38,3
7	5x10 ⁻⁴	2,6 x 10 ⁻²	6,11	25,0
8	5x10 ⁻⁴	2,6 x 10 ⁻²	6,56 ^b	18,7

^a [MMA] = 4,68 mol.L⁻¹.

^b Azot atmosferi altında yürütülmüştür.

400 Watt civa lambası ile aydınlatma süresi 15 dakika, ışık yoğunluğu = 170 W/m².

MMA'nın fotopolimerizasyonunda kullanılan TX-MPA fotobaşlatıcısının fotopolimerizasyondaki etkinliğini saptamak amacıyla fotobaşlatıcının farklı

konsantrasyonlarında, NMDEA varlığı ve yokluğunda hazırlanan formülasyonları hava ve azot atmosferi altında aydınlatılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Siyah floresan lambalar içeren fotoreaktör sisteminde en etkin fotobaşlatıcı konsantrasyonu 1×10^{-3} M, civa lambasında ise 5×10^{-4} M olarak saptanmıştır (Çizelge 4.1, deneme 2, Çizelge 4.2, deneme 3). Başlatıcı konsantrasyonundaki artış genellikle monomerin polimere dönüşüm veriminde düşüş ile sonuçlanmaktadır. Bunun nedeni ise yüksek konsantrasyondaki başlatıcıların fazla radikal oluşturması ve filtre etkisi yaratarak ışığın geçmesine engel olması olarak açıklanmaktadır.

Formülasyonlara ilave edilen tersiyer aminin, ortamdaki oksijenin azalmasına yardımcı olurken aynı zamanda başlatıcı parçacıklar oluşturarak polimerizasyonun dönüşüm yüzdesine katkıda bulunacağına daha önceki çalışmalardan bilinmektedir (Keskin vd., 2006). Oluşacak olan α -amino alkil radikalinin polimerizasyondaki rolünü daha iyi anlamak için NMDEA’nın ilave edildiği örneklerin fotopolimerizasyonu azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.1, deneme 8-11, Çizelge 4.2, deneme 8). Her iki çizelgeden de görüldüğü gibi polimerizasyonda NMDEA ilavesi ile oluşan α -amino alkil radikalinin oksijen giderici etkisi mevcuttur. Amin ilavesiyle aydınlatılan örneklerden elde edilen poli(metil metakrilat) polimerlerinin molekül ağırlıklarının aminsiz örneklerin molekül ağırlıklarından daha düşük olması, aminlerin polimerizasyon reaksiyonlarında zincir transfer ajanı olarak davrandığını göstermektedir.

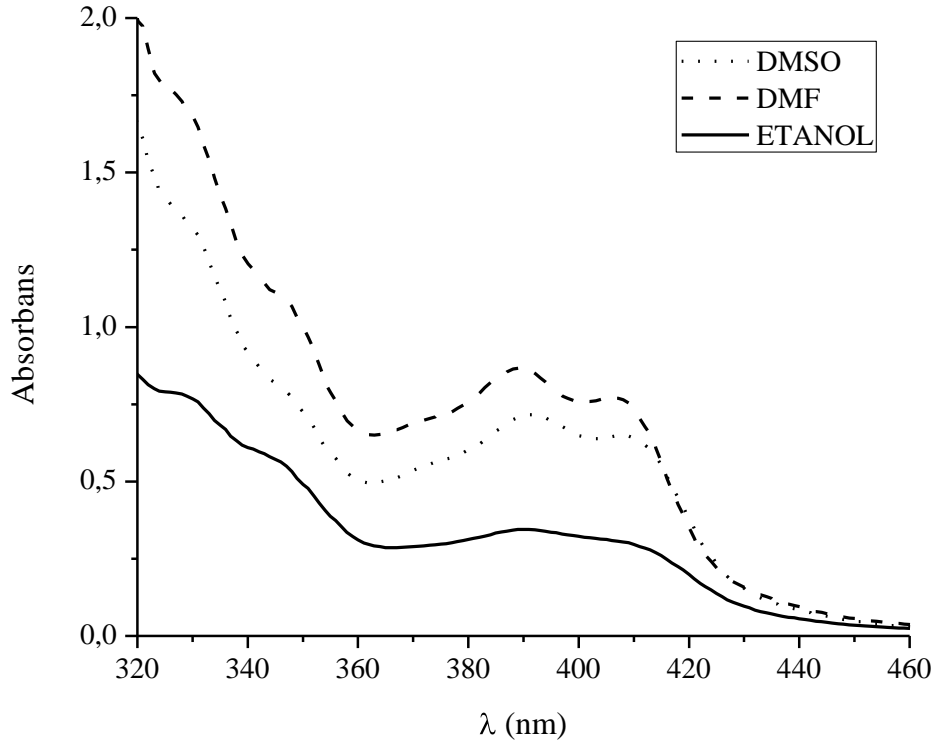
4.1.4 TX-MPA’nın Absorpsiyon Özelliklerine Çözücü Etkisi

Farklı polaritelerdeki çözücülerde fotobaşlatıcıların absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi, ışık absorpsiyonu sonucu oluşan farklı absorpsiyon geçişlerinin yapısının aydınlatılmasına yardımcı olur. Absorpsiyon özelliklerine çözücü polaritesinin etkisi, temel ve uyarılmış hallerdeki farklı polaritelere dayanarak açıklanabilir (Neumann vd., 1997).

Bağ yapmayan “n” orbitallerinin yüksek kararlılığı (enerjide düşüş) polar yapısından dolayı polar çözücülerde gözlenir. Benzer olarak π^* orbitalleri, π orbitallerinden daha karardır, çünkü π^* orbitalleri daha polardır. Bu nedenle, çözücü farklılaşmasıyla oluşan kaymaların nedeni, çözücü moleküllerinin uyarılmış haldeki molekülü çözme yeteneği ile temel haldeki molekülü çözme yeteneğiyle kıyaslandığında oluşan farklılıktan kaynaklanmaktadır (Allen vd., 1999).

Bu çalışmada DMSO, DMF ve etanol çözücülerinde eşit konsantrasyonda hazırlanan

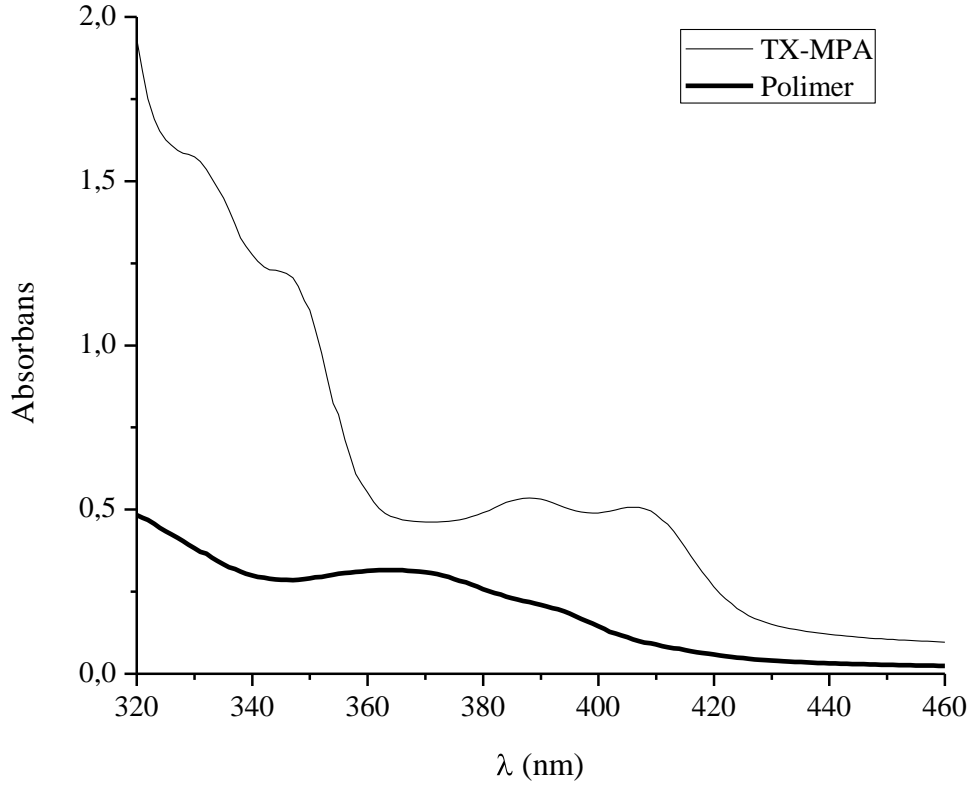
örneklerin absorpsiyon spektrumlarındaki değişim incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4 TX-MPA'nın $[6 \times 10^{-4} \text{ M}]$ üç farklı çözücü içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Tiyokzanton bazlı başlatıcıların çoğunda gözlemlendiği gibi TX-MPA için de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri yaklaşık 320 nm’de ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri de 400 nm civarında görülmektedir. Çözücü polaritesinin artmasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde çok az da olsa batokromik etki görülmektedir ($\lambda_{\text{DMSO}} = 391 \text{ nm} > \lambda_{\text{DMF}} = 389 \text{ nm} > \lambda_{\text{EtOH}} = 390 \text{ nm}$). Çözücü polaritesindeki artışın hiperkromik etkiye sahip olduğu da görülmektedir ($OD_{\text{DMF}} > OD_{\text{DMSO}} > OD_{\text{EtOH}}$) (Şekil 4.4).

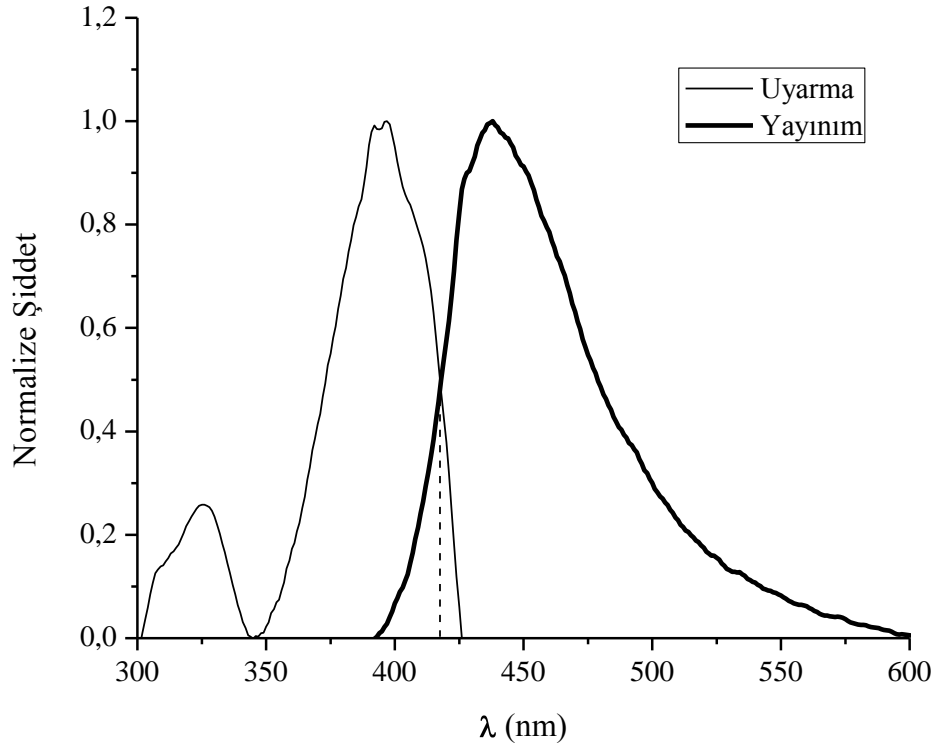
Polimerizasyon sonucunda elde edilen poli(metil metakrilat) polimerinin ($M_n = 35000 \text{ g.mol}^{-1}$) absorpsiyon spektrumu alındığında (Şekil 4.5), polimere zayıf da olsa TX kromofor grubunun takıldığına yönelik bir bilgi edinilmiştir. Absorpsiyonun zayıf olmasının nedeni polimerin molekül ağırlığının 35000 civarında olması ve TX kromofor grubu absorpsiyonununun zayıflamasına neden olmasıdır.



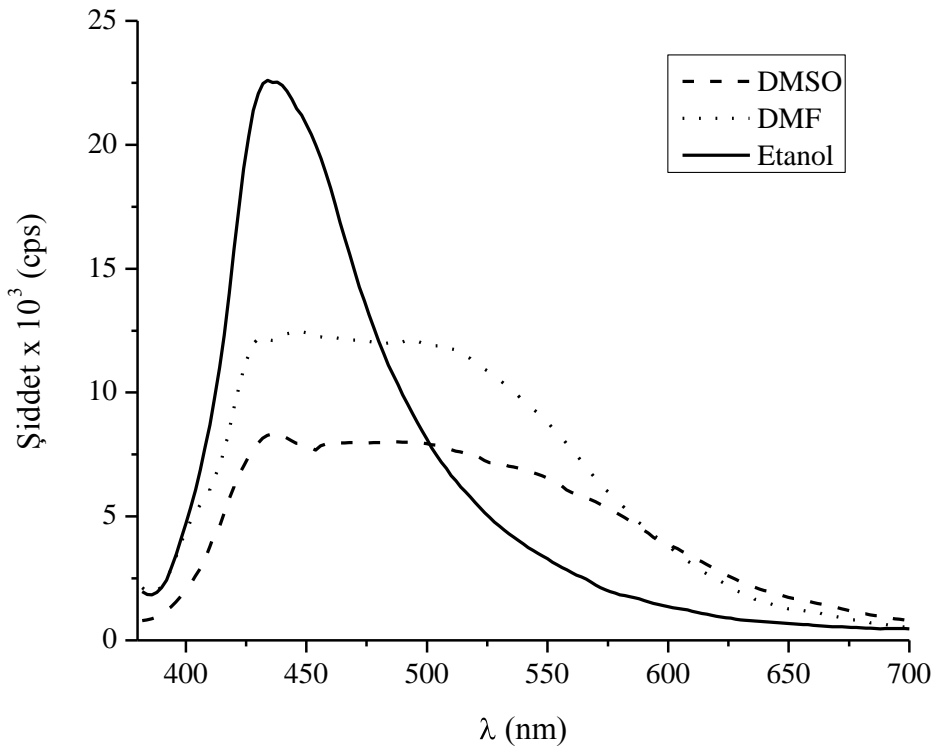
Şekil 4.5 TX-MPA ve polimerinin (35000 g.mol^{-1}) DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

4.1.5 TX-MPA'nın Floresans Spektrumları

TX-MPA fotobaşlatıcısının floresans uyarma ve yayılım spektrumları 25°C 'de etil alkol içerisinde, uyarma dalga boyu 380 nm olacak şekilde ölçülmüştür. Şekil 4.6'da gösterildiği gibi uyarma ve yayılım grafikleri birbirinin ayna görüntüsü şeklindedir. Uyarma-yayılım spektrumlarının kesişim noktasına karşı gelen dalga boyu dikkate alınarak TX-MPA'nın singlet enerjisi 286 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu çalışmada floresans ölçümlerine çözücü etkisi incelenmiştir. DMSO, DMF ve etanol çözücülerinde alınan floresans-yayılım spektrumlarında floresans şiddetinin sadece çözücü polaritesiyle değiştiği değil, aynı zamanda çözücünün protik veya aprotik olmasıyla da ilgili olduğu görülmüştür. Aprotik çözücülerde aprotikliğin artmasıyla beraber floresans şiddetinde azalma gözlenirken, floresans şiddetindeki en fazla artış protik bir çözücü olan etanolde gözlenmiştir (Şekil 4.7). (Dielektrik sabitleri; $\epsilon_{\text{DMSO}} = 46,7$, $\epsilon_{\text{DMF}} = 36,7$, $\epsilon_{\text{EtOH}} = 24,6$).



Şekil 4.6 TX-MPA'nın etanol içerisindeki uyarma ve yayılım spektrumu ($\lambda_u=380$ nm).



Şekil 4.7 TX-MPA'nın üç farklı çözücü içerisindeki floresans spektrumları ($\lambda_u=380$ nm).

TX-MPA'nın farklı çözücülerdeki floresans kuantum verimleri, standart olarak 9,10-difenil antrasen kullanılarak Eşitlik 4.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$\Phi_{f(\text{örnek})} = \Phi_{f(\text{standart})} \times \frac{\text{Alan}_{\text{örnek}}}{\text{Alan}_{\text{standart}}} \quad (4.2)$$

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

$\Phi_{f(\text{standart})}$ = 9,10-difenil antrasenin floresans kuantum verimi.

Alan_(örnek) = Örneğin floresans grafiğinin altında kalan alan.

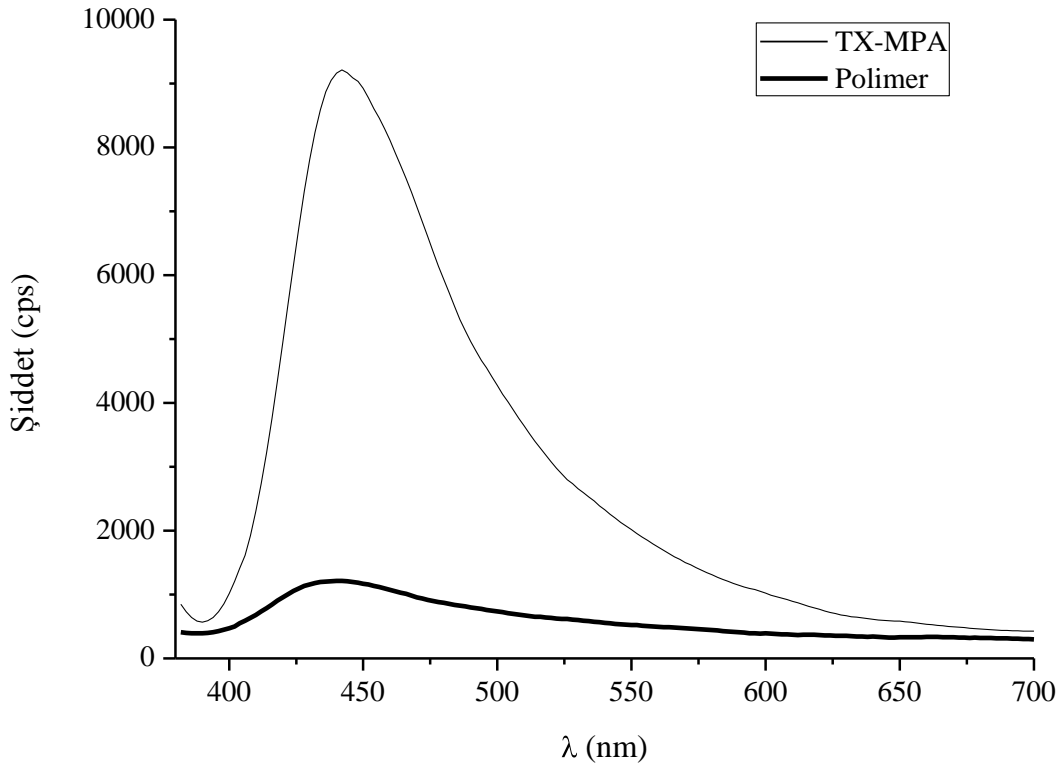
Alan_(standart) = 9,10-difenil antrasenin floresans grafiğinin altında kalan alan.

Çözücü polaritesinin artmasıyla kuantum verimlerinde azalma gözlenmektedir. DMSO ve DMF ile kıyaslandığında polaritesi düşük olan etanolde başlatıcının kuantum verimi, diğer iki çözücüye kıyasla daha yüksek olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 TX-MPA'nın floresans kuantum verimleri.

TX-MPA		
Çözücü	$\lambda_{\text{maks.}}$ (nm)	Floresans Kuantum Verimi (ϕ_f)
Etanol	436	0,219
DMF	444	0,124
DMSO	442	0,096

Ayrıca fotobaşlatıcının fotobaşlatma mekanizmasını aydınlatmak amacıyla TX-MPA ve PMMA'nın (35000 g.mol^{-1}) floresans spektrumları uyarma dalgaboyu 380 nm olacak şekilde alınmış, tiyokzanton kromoforunun polimerin ucuna bağlandığı görülmüştür (Şekil 4.8).

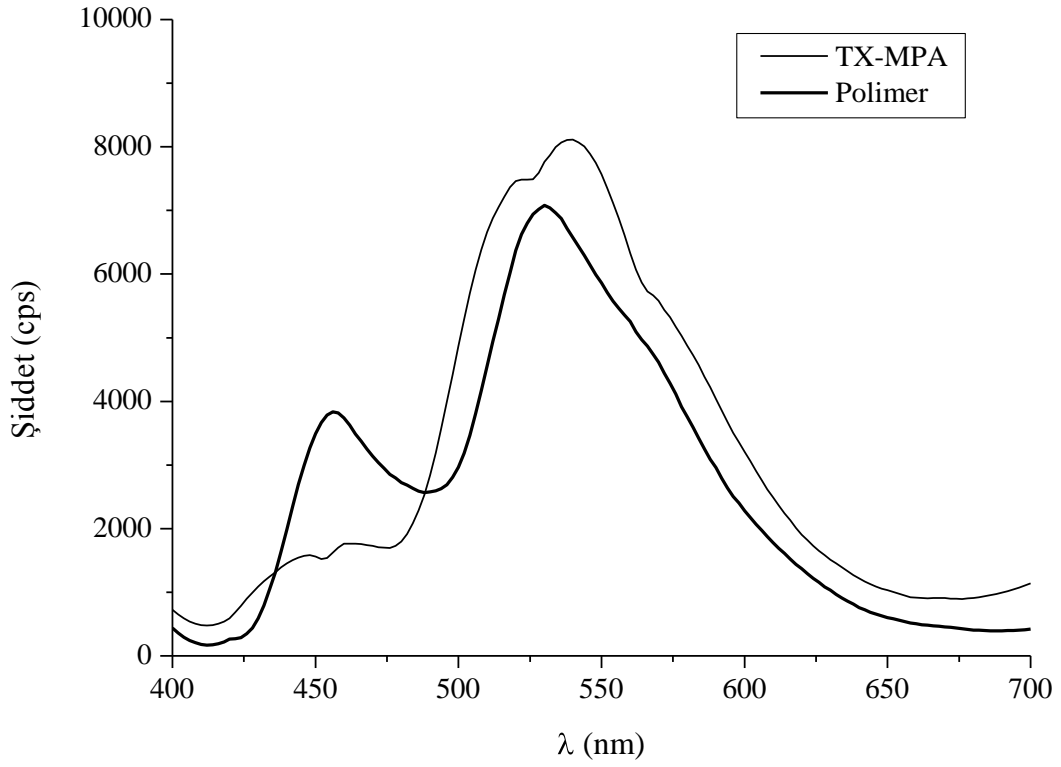


Şekil 4.8 TX-MPA (etanol) ve polimerinin (2-metil THF) (35000 g.mol^{-1}) floresans spektrumları ($\lambda_u=380 \text{ nm}$).

4.1.6 TX-MPA ile Polimerinin Fosforesans Ölçümleri

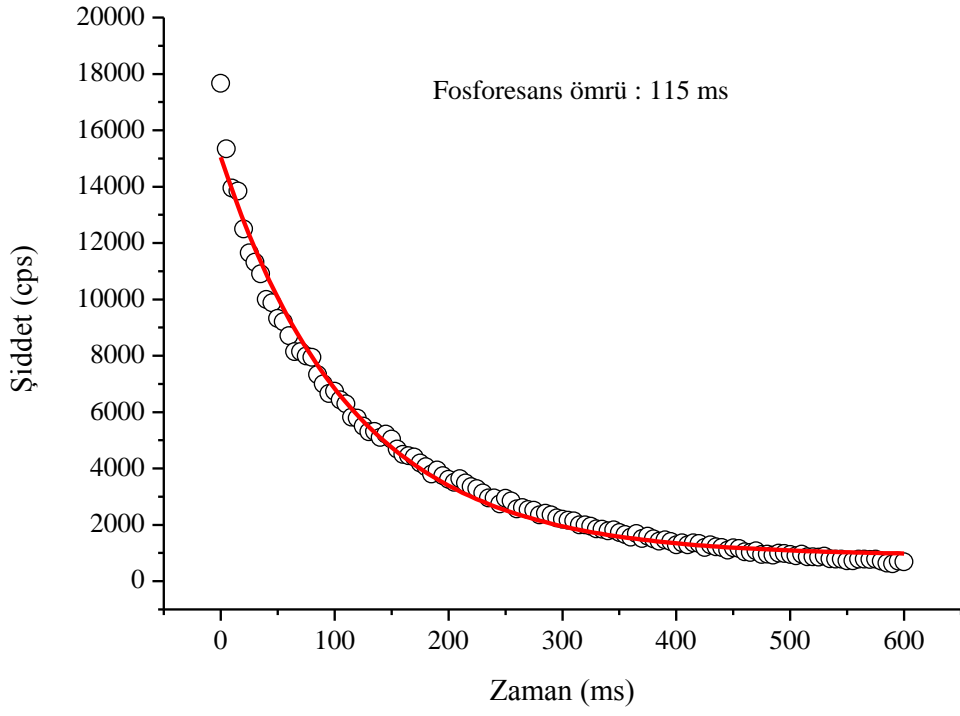
Fotobaşlatıcıların triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla TX-MPA'nın etanoldeki çözeltisi hazırlanarak 77 K 'de fosforesans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Fosforesans spektrumundan elde edilen dikey grafiklerinden hesaplandığı üzere; TX-MPA başlatıcısı için fosforesans ömrü 115 ms olarak bulunurken (Şekil 4.10), yayılım spektrumunun maksimumundan triplet enerjisi 222 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.9). Bu değer tiyokzantonun triplet enerjisi (274 kJ/mol) ile uyum göstermektedir (Dalton vd., 1974).

En düşük triplet seviyedeki $n \rightarrow \pi^*$ tripletlerinin fosforesans ömürleri (birkaç milisaniye), $\pi \rightarrow \pi^*$ tripletlerine göre (100 ms) oldukça kısadır (Çokbağlan vd., 2003). TX-MPA'nın uzun fosforesans ömrü, bu başlatıcının en düşük triplet halinin $\pi \rightarrow \pi^*$ yapısında olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, tiyokzantonun (TX) en düşük triplet seviyedeki $\pi \rightarrow \pi^*$ doğası ile uyum göstermektedir (Dalton vd., 1974).

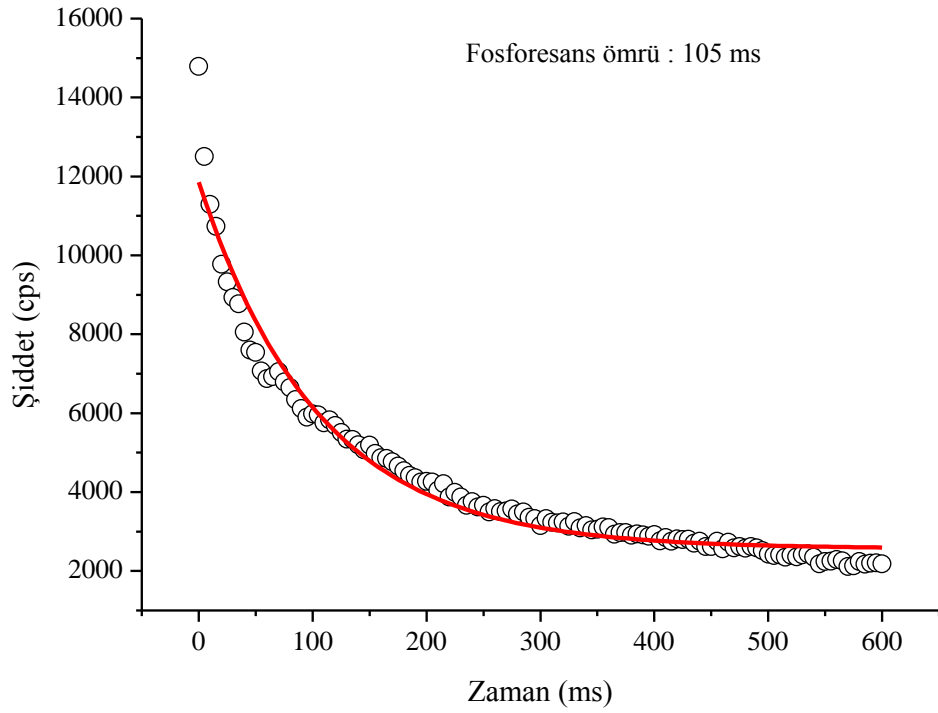


Şekil 4.9 TX-MPA (etanol) ve polimerinin (2-metil THF) fosforesans spektrumları ($\lambda_{u}=390$ nm).

Benzer şekilde mekanistik çalışmalara destek olması amacıyla PMMA'nın fosforesans ölçümleri sonucunda, PMMA'nın fosforesans ömrü 105 ms olarak bulunmuştur (Şekil 4.11). Fotobaşlatıcı ve polimerin fosforesans ömürlerinin birbirine yakın olması tiyokzanton gruplarının polimer zincirine bağlandığını göstermektedir (Çokbağlan vd., 2003), (Aydın vd., 2005).



Şekil 4.10 TX-MPA'nın fosforesans ölçümlerinden elde edilen sönüm grafiği.

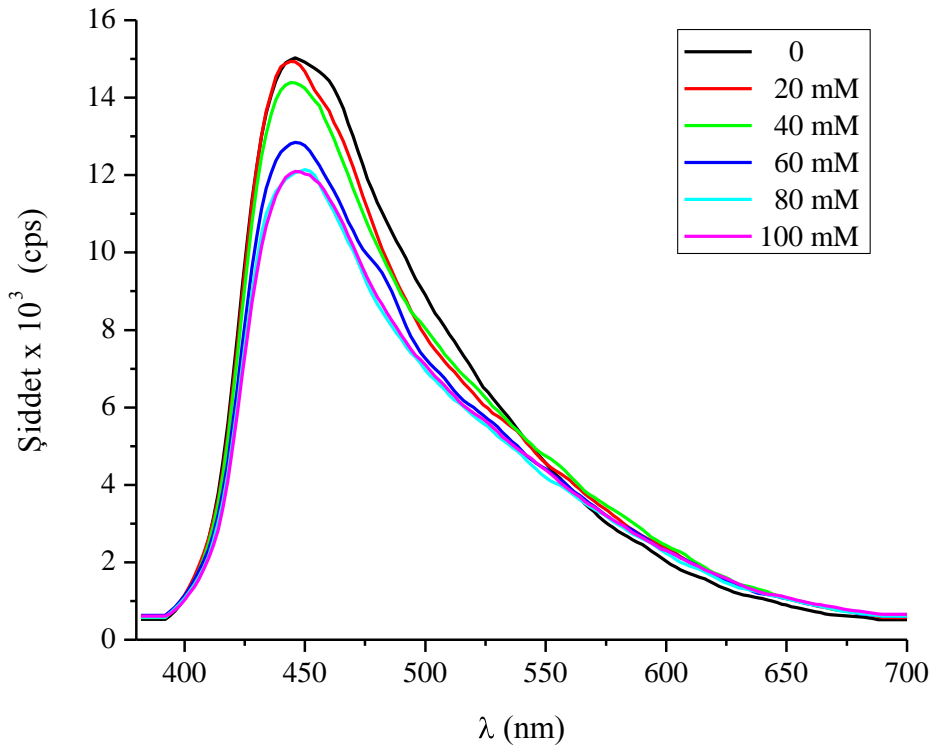


Şekil 4.11 TX-MPA polimerinin fosforesans ölçümlerinden elde edilen sönüm grafiği.

4.1.7 TX-MPA'nın Amin ile Sönümlenmesinin Floresans Tekniği ile İncelenmesi

Floresans sönümlenmesi tipik olarak statik ya da dinamik sönümlenme mekanizmalarından biri ile oluşur. Dinamik sönümlenmede, sönümlendirici ve florofor arasındaki çarpışma floroforun uyarılma ömrü sırasında oluşur. Bu nedenle dinamik sönümlenme etkinliği, floroforun uyarılmış hal ömrü ve sönümlendirici konsantrasyonu ile sınırlıdır. Statik sönümlenmede ise kompleks oluşumu florofor ve sönümlendirici parçacık arasında temel halden oluşur. Bu mekanizmada, uyarılmış floroforun kompleks sönümlendirici tarafından sönümlenmesi aydınlatmayla oluşur.

Sönümlenme çalışmalarında, TX-MPA'nın $1,2 \times 10^{-3}$ M konsantrasyonda etanolde hazırlanan çözeltilisine farklı beş konsantrasyonda amin (NMDEA) ilave edilerek, floresans spektrometresiyle yayınım spektrumlarındaki değişim izlenmiştir ve aminin konsantrasyonunun artmasıyla floresans şiddetindeki azalma etkin sönümlendirmeyi göstermektedir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 TX-MPA'nın [$1,2 \times 10^{-3}$ M] etanol içerisinde NMDEA ile sönümlenme grafiği ($\lambda_u = 380$ nm).

Elde edilen veriler Stern-Volmer eşitliğine göre grafiğe geçirilmiştir ($I_0/I - [NMDEA]$) (Eşitlik 4.3) ve en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edilmiştir ($R^2 = 0,99$),

($k_Q = 25,44$).

$$\phi_0 / \phi_Q = 1 + k_Q \tau [Q] \quad (4.3)$$

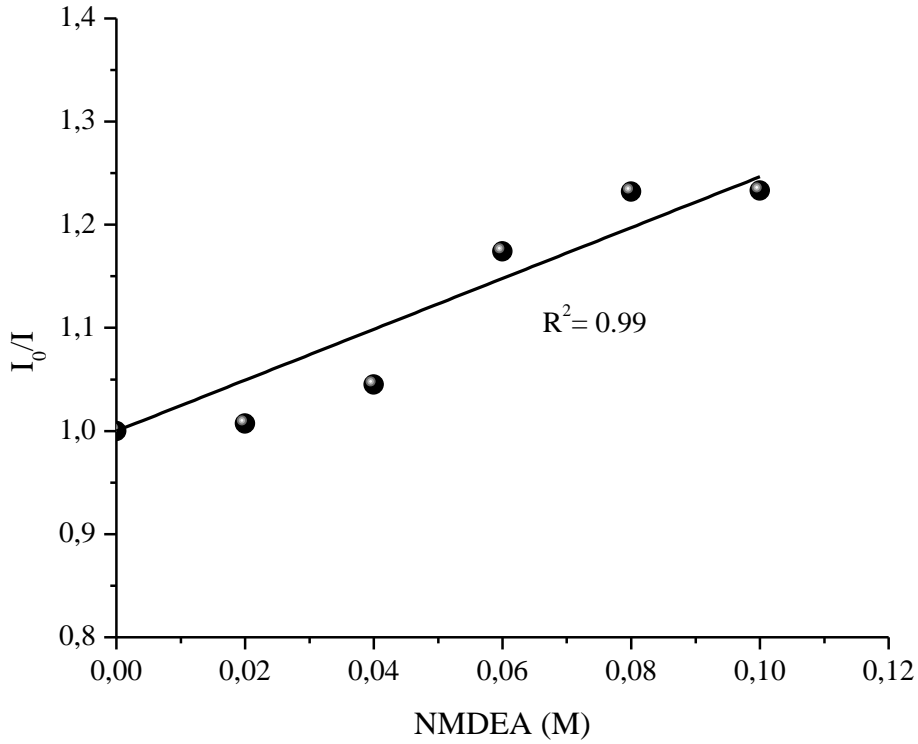
ϕ_0 = Söndürücü yokluğunda floresans şiddeti,

ϕ_Q = Söndürücü varlığında floresans şiddeti,

τ = Uyarılmış molekülün, söndürücü molekül yokluğunda ölçülmüş ömrü.

[Q] = Söndürücü molekülün konsantrasyonu.

k_Q = Söndürme hız sabiti.



Şekil 4.13 TX-MPA'nın NMDEA ile söndürme Stern-Volmer eğrisi.

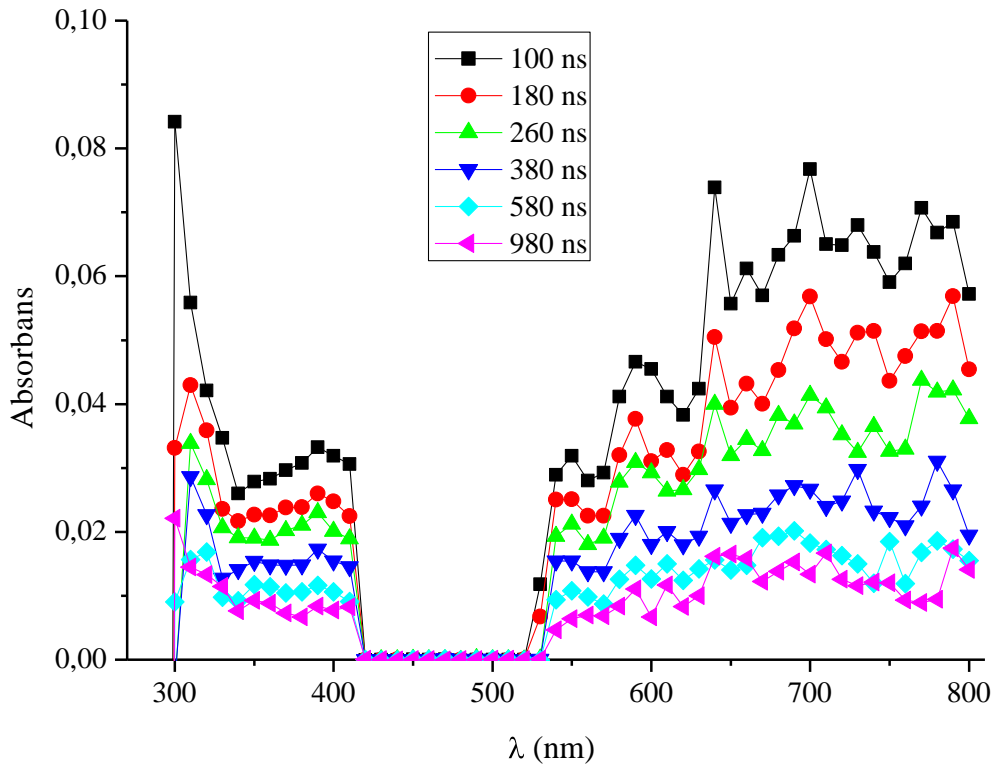
Şekil 4.13'den de görüleceği gibi, lineer regresyon sabiti 0,99 olarak bulunmuştur. Sönümlendirici konsantrasyonu ve I_0/I arasındaki bu yüksek lineer korelasyon, Stern-Volmer eşitliği ile uyum göstermektedir.

4.1.8 TXMPA'nın Lazer Flaş Fotoliz Sonuçları

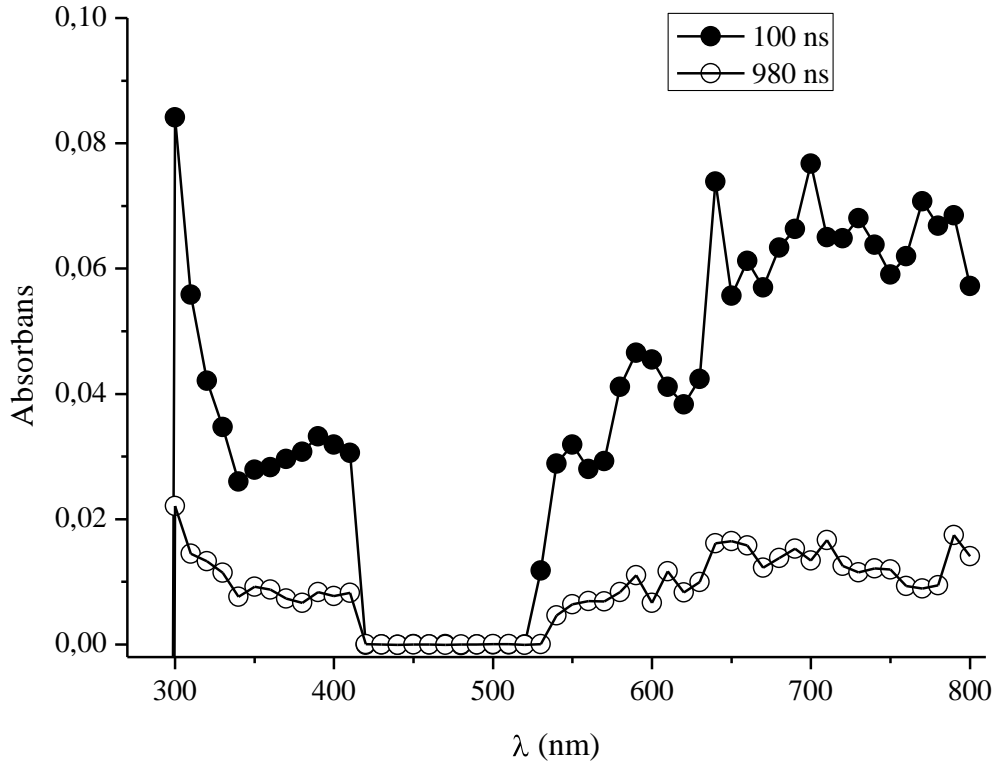
4.1.8.1 TX-MPA'nın Triplet-Triplet Absorbans Geçişleri

Flaş fotoliz, fotokimyasal reaksiyonlarda kullanılan hızlı reaksiyon tekniğidir. Lazer flaş fotoliz (LFP) uyarılmış hallerin ve kısa ömürlü ara ürünlerin mutlak reaksiyon hızlarını saptamada kullanılan önemli bir metoddur (Jockusch vd., 1998). Bununla beraber, LFP, reaksiyondaki reaktif ara ürünlerin kimyasal yapısına yönelik bilgi sağlamaz.

TX-MPA'nın triplet hali lazer flaş fotoliz tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.14'de TX-MPA'nın azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin geçiş absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir. Spektrumlar 355 nm'de lazer ile aydınlatılarak 5 ns'de kayıt edilmiştir. Spektrum 390 ve 500 nm'de pikler göstermektedir. 590 nm'deki pik tiyokzanton türevi olan TX-MPA'nın triplet-triplet absorpsiyonu olarak tanımlanmıştır.



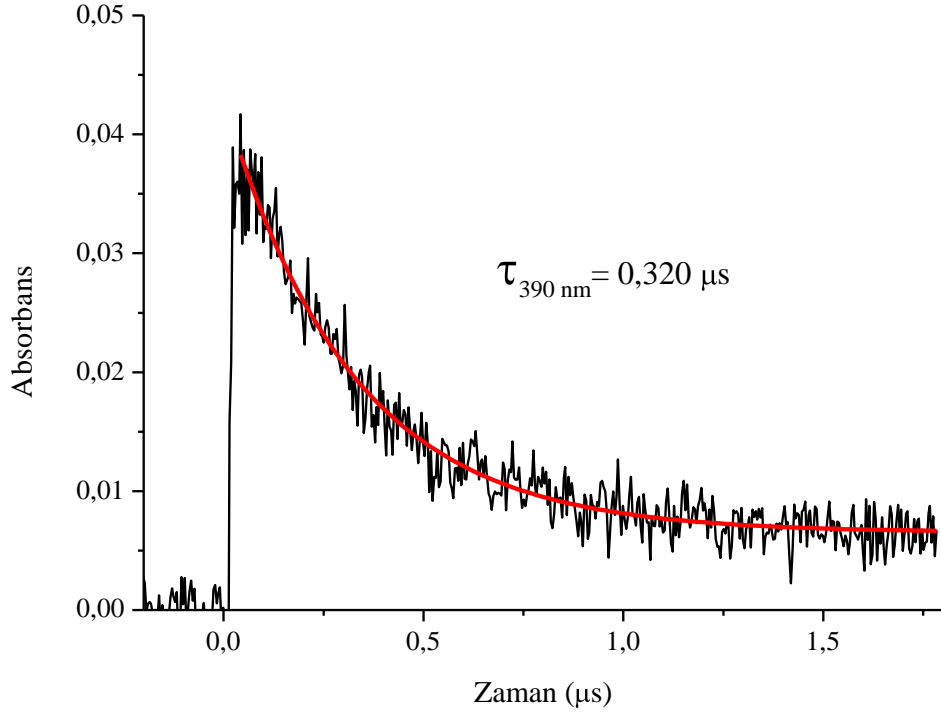
Şekil 4.14 TX-MPA'nın $[1,6 \times 10^{-4} \text{ M}]$ azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 100-980 ns arasında 25°C 'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.



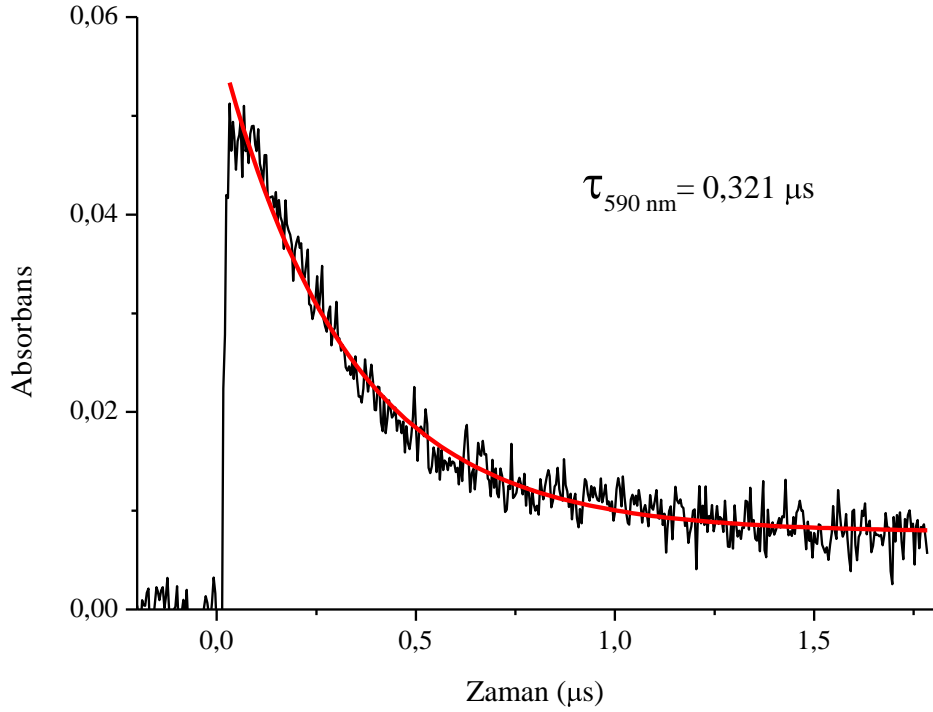
Şekil 4.15 TX-MPA'nın $[1,6 \times 10^{-4} \text{ M}]$ azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 100 ve 980 ns'de 25°C 'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.

TX-MPA, TX ve TX-SH'nin triplet-triplet spektrumlarına benzer olarak 590 nm'de geniş absorpsiyon kinetiği göstermektedir. 590 nm'de triplet-triplet absorpsiyonu 1. derece kinetiğe göre 0,321 μs ömründe azalmaktadır.

390 nm'deki geçişi açıklamak daha zor olmakla beraber, TX-MPA'nın triplet-triplet absorpsiyonunun üstüste çakışmasından dolayı ortaya çıktığı düşünülmektedir. Tiyokzanton tripletleri ve tiyokzanton ketil radikallerinin 300-400 nm aralığında absorpsiyona sahip oldukları bilinmektedir (Şekil 4.14) (Ferreira vd., 2006; Aydın vd., 2005; Çokbağlan vd., 2003; Corrales vd., 2000).

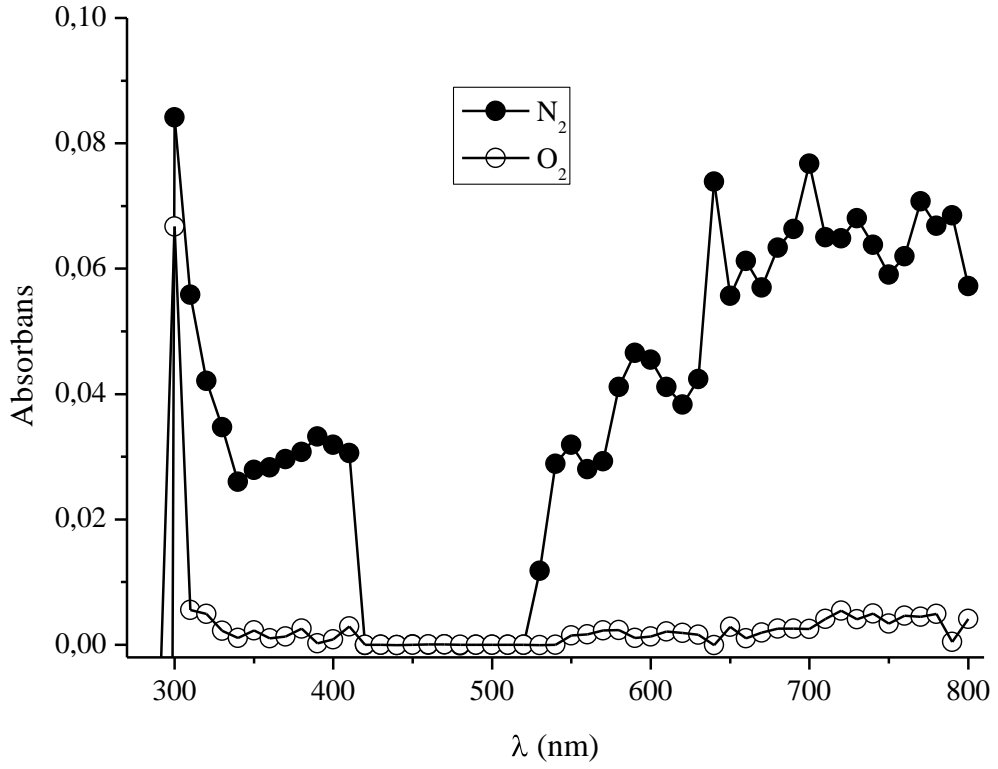


Şekil 4.16 TX-MPA'nın azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C'de 390 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.

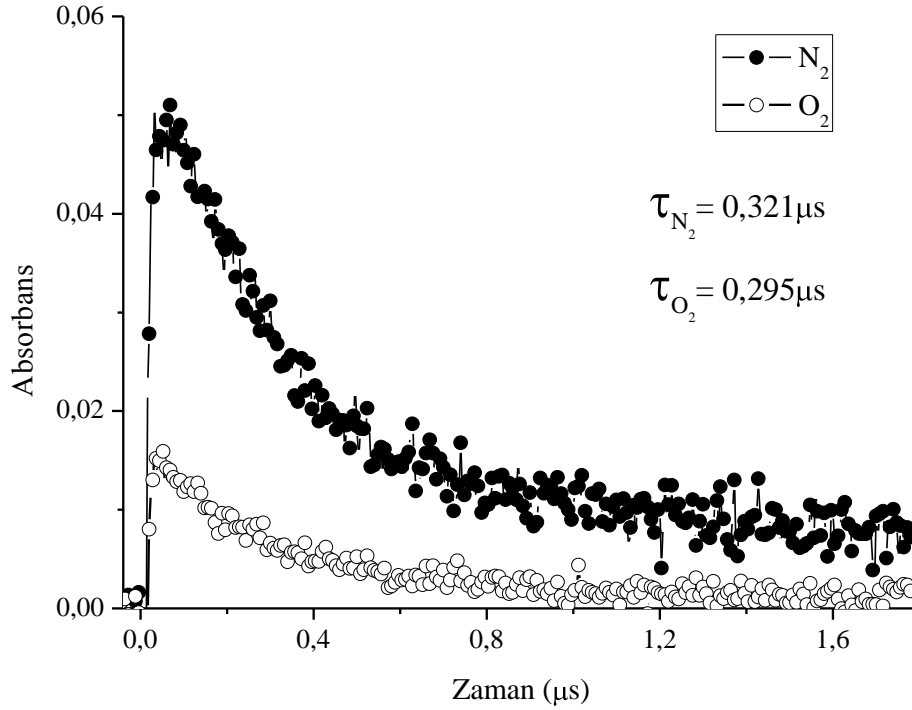


Şekil 4.17 TX-MPA'nın azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C'de 590 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.

Her iki geçişin oksijen tarafından sönmüldüğü Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da gösterilmektedir. Bu sönmüleme her iki geçişin de bir radikal veya triplet hal olduğunu doğrulamaktadır.



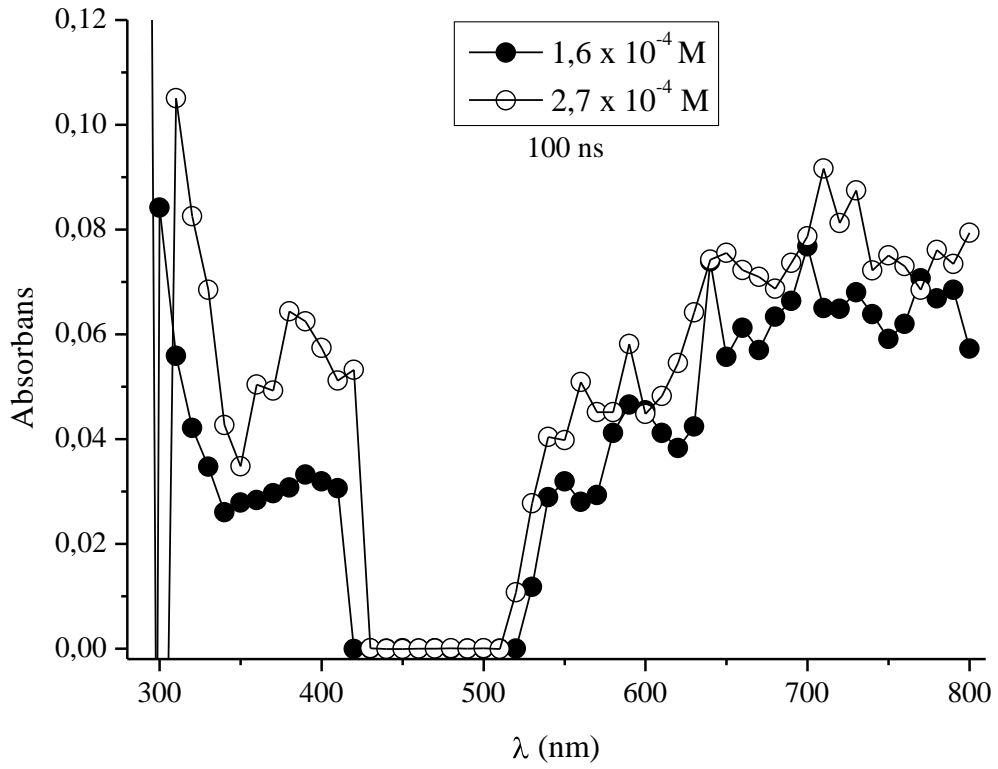
Şekil 4.18 TX-MPA'nın oksijen ve azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 100 ns'de 25⁰C'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.19 TX-MPA'nın oksijen ve azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C'de 590 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.

4.1.8.2 TX-MPA'nın Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Artan Konsantrasyon ile Sönümlenmesi

Triplet sönümlenmenin moleküllerarası veya moleküleri işlemlerinden hangisi ile yürüdüğünü incelemek amacıyla TX-MPA'nın iki farklı konsantrasyonu kullanılmıştır [$1,6 \times 10^{-4}$ M ve $2,7 \times 10^{-4}$ M] (Şekil 4.20). Her iki konsantrasyonda elde edilen triplet ömürleri farklı bulunmuştur. Çizelge 4.4'den de görüldüğü gibi konsantrasyondaki artış triplet ömürlerinin azalmasına neden olmuştur. Ancak elde edilen triplet ömürlere bakıldığında mikrosaniye mertebesinde gerçekleşiyor olması ve triplet ömürlerinin konsantrasyonla değişmesi moleküllerarası reaksiyonun oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.20 TX-MPA'nın azot ile doyurulmuş farklı konsantrasyonlardaki asetonitrildeki çözeltilerinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C'de elde edilen absorpsiyon spektrumları.

Çizelge 4.4 TX-MPA'nın triplet ömürleri.

Dalgaboyu (nm)	Triplet Ömrü (µs)	
	[1,6x10 ⁻⁴ M]	[2,7x10 ⁻⁴ M]
390	0,320	0,228
590	0,321	0,238

4.2 9-(2-Morfolin-4yl-asetil)-5-tia-naftasen-12-on (TX-MPM)'un Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

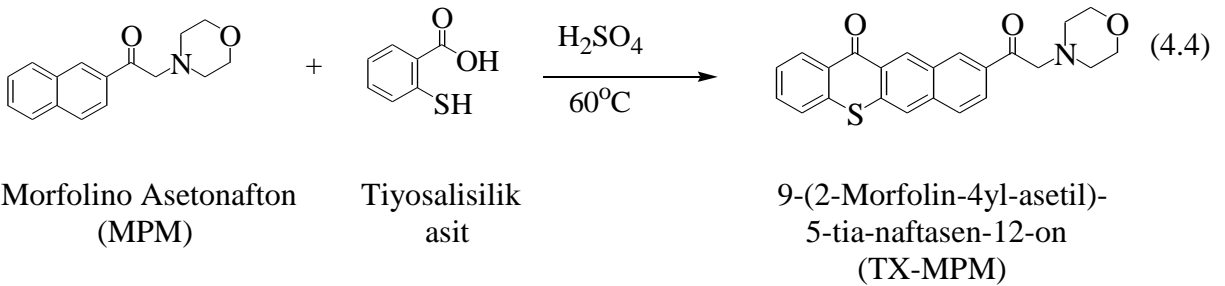
4.2.1 9-(2-Morfolin-4yl-asetil)-5-tia-naftasen-12-on (TX-MPM) Sentezi

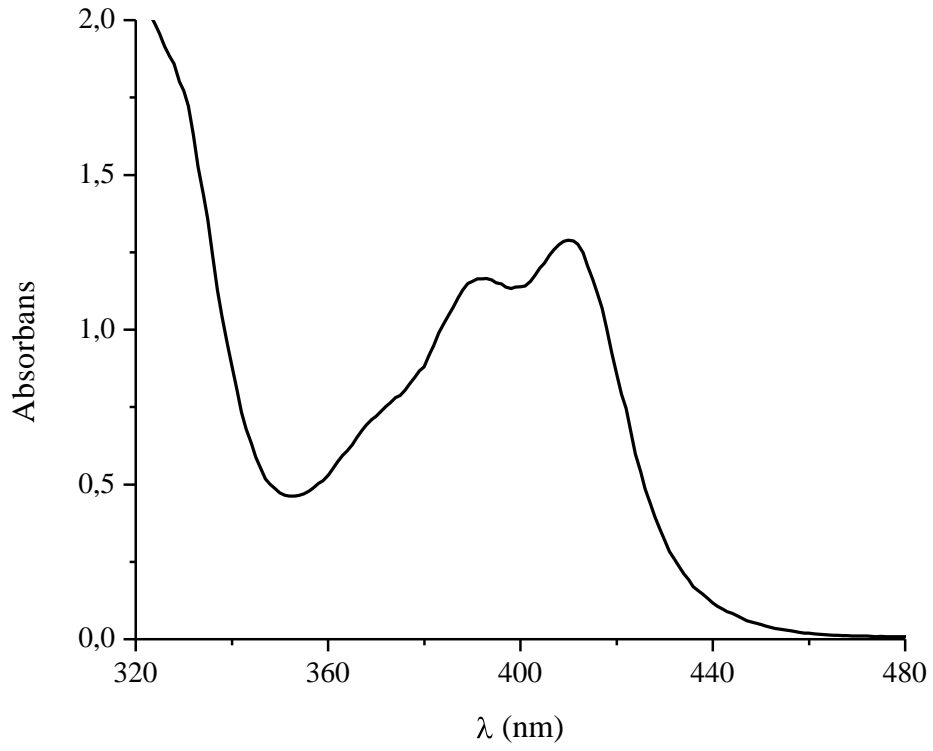
Bir reaksiyon balonu içerisinde 1,6 gram tiyosalisilik asit üzerine 15 ml sülfürik asit eklendi ve 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım üzerine 17,1 gram (0,44 mol) MPM (Morfolino Asetonafton) (Keskin vd., 2006) yarım saat içerisinde karıştırılarak ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 1 saat ve 60⁰C' de 1 gece boyunca ışıktan korunarak karıştırıldı ve on katı hacmindeki kaynar suya döküldü. Oluşan sarı kristaller süzildükten sonra asetondan rekristalize edildi (Verim: %35).

e.n: 263-265⁰C.

¹H-NMR (250 MHz) DMSO-*d*₆: δ 8,96-7,70 (m, 9H, aromatik), 5,28 (s, 2H, CH₂), 2,82-3,90 (d, 8H, CH₂).

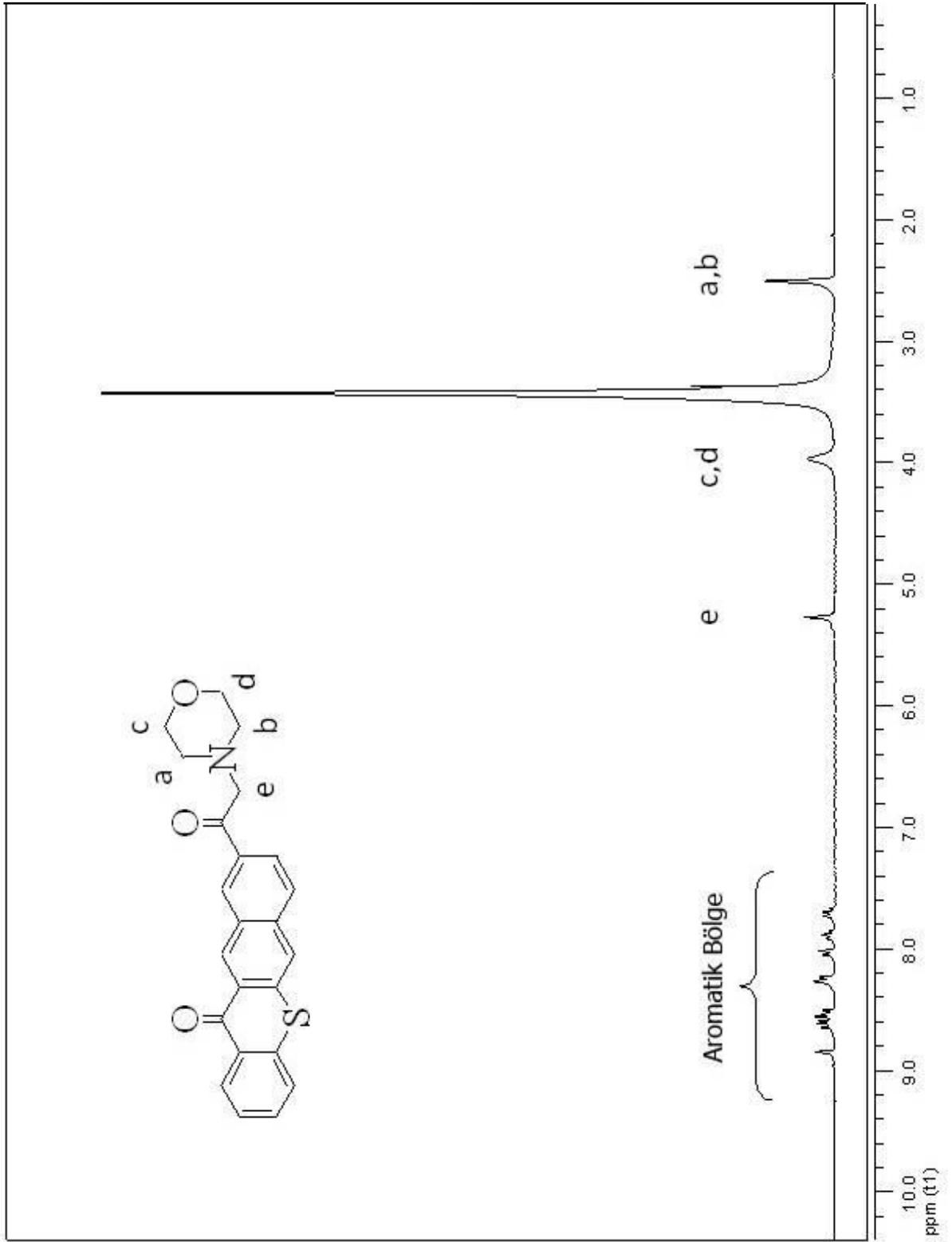
IR (KBr) : ν 2970 (C=C), 1694 (C=O), 1590 (C=C), 1077 (C-S) cm⁻¹.





Şekil 4.21 TX-MPM'nin $[4 \times 10^{-4} \text{ M}]$ DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumu.

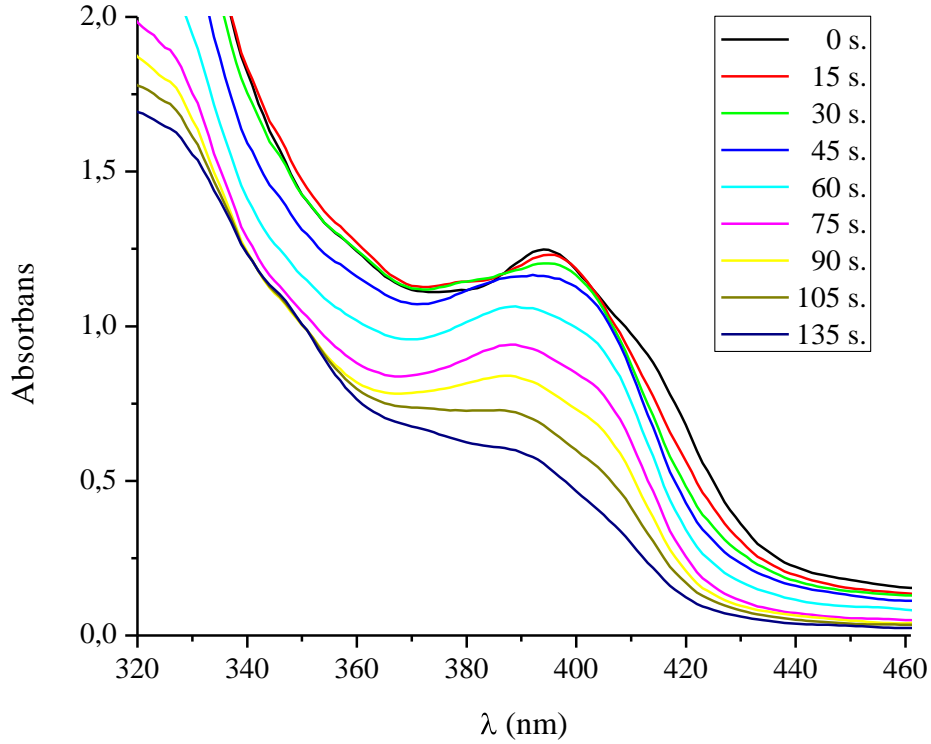
TX-MPM'nin absorpsiyon spektrumu (Şekil 4.21) N,N-dimetilformamit içerisinde alınmıştır. Fotobaşlatıcının molar absorbtivite katsayısı 410 nm 'de $3220 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ 'dir.



Şekil 4.22 TX-MPM'nin $\text{DMSO-}d_6$ içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.2.2 TX-MPM'nin Fotobeyazlaşması

TX-MPM'nin DMF içerisindeki fotolizi sonucunda zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlenmiştir. Aydınlatma Fleksi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak yapılmıştır ve 135 saniye sonunda başlatıcının absorpsiyon pikinin Şekil 4.23'de gösterildiği gibi azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.23 TX-MPM'nin $[6,2 \times 10^{-4} \text{ M}]$ DMF içerisindeki fotolizi.

4.2.3 Metil metakrilat'ın TX-MPM Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Metil metakrilatın TX-MPM ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu DMF içerisinde iki farklı ışık yoğunluğuna sahip farklı iki fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Fotopolimerizasyon reaksiyonları tersiyer bir amin olan NMDEA varlığında ve/veya azot atmosferi altında yürütülmüştür (Çizelge 4.5 ve 4.6). Siyah floresan lambalardan oluşan fotoreaktörün ($\lambda \sim 350 \text{ nm}$) ışık yoğunluğu $6,5 \text{ W/m}^2$ ve 400 Watt'lık bir orta basınçlı civa lambası içeren fotoreaktörün ışık yoğunluğu 170 W/m^2 'dir.

Çizelge 4.5 MMA'nın TX-MPM ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

Deneme ^a	TX-MPM (mol.L ⁻¹)	NMDEA (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	Mn x 10 ⁻³ (g.mol ⁻¹)
1	1x10 ⁻³	-	9,8	61,1
2	5x10 ⁻⁴	-	12,9	67,0
3	1x10 ⁻⁴	-	5,8	59,0
4	1x10 ⁻⁵	-	-	-
5	1x10 ⁻³	-	6,5 ^b	60,7
6	1x10 ⁻³	2,6x10 ⁻²	14,7	17,1
7	1x10 ⁻³	2,6x10 ⁻²	11,6 ^b	13,6
8	5x10 ⁻⁴	-	6,1 ^b	61,2
9	5x10 ⁻⁴	2,6x10 ⁻²	12,4	46,1
10	5x10 ⁻⁴	2,6x10 ⁻²	12,0 ^b	29,3

^a [MMA] = 4,68 mol.L⁻¹.

^b Azot atmosferinde yürütülmüştür.

Fotoreaktör içerisinde, aydınlatma süresi 60 dakika, ışık yoğunluğu = 6,5 W/m².

Çizelge 4.6 MMA'nın TX-MPM ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

Deneme ^a	TX-MPM (mol.L ⁻¹)	NMDEA (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	Mn x 10 ⁻³ (g.mol ⁻¹)
1	1x10 ⁻³	-	4,25	30,5
2	5x10 ⁻⁴	-	6,63	24,7
3	1x10 ⁻⁴	-	1,26	29,1
4	1x10 ⁻³	-	4,54 ^b	29,4
5	5x10 ⁻⁴	-	3,98 ^b	40,8
6	1x10 ⁻³	2,6 x 10 ⁻²	4,13	27,7
7	1x10 ⁻³	2,6 x 10 ⁻²	3,61 ^b	23,2
8	5x10 ⁻⁴	2,6 x 10 ⁻²	4,73	17,8
9	5x10 ⁻⁴	2,6 x 10 ⁻²	3,60 ^b	21,3

^a[MMA] = 4,68 mol.L⁻¹.

^b Azot atmosferi altında yürütülmüştür.

400 Watt civa lambası ile aydınlatma süresi 15 dakika, ışık yoğunluğu = 170 W/m².

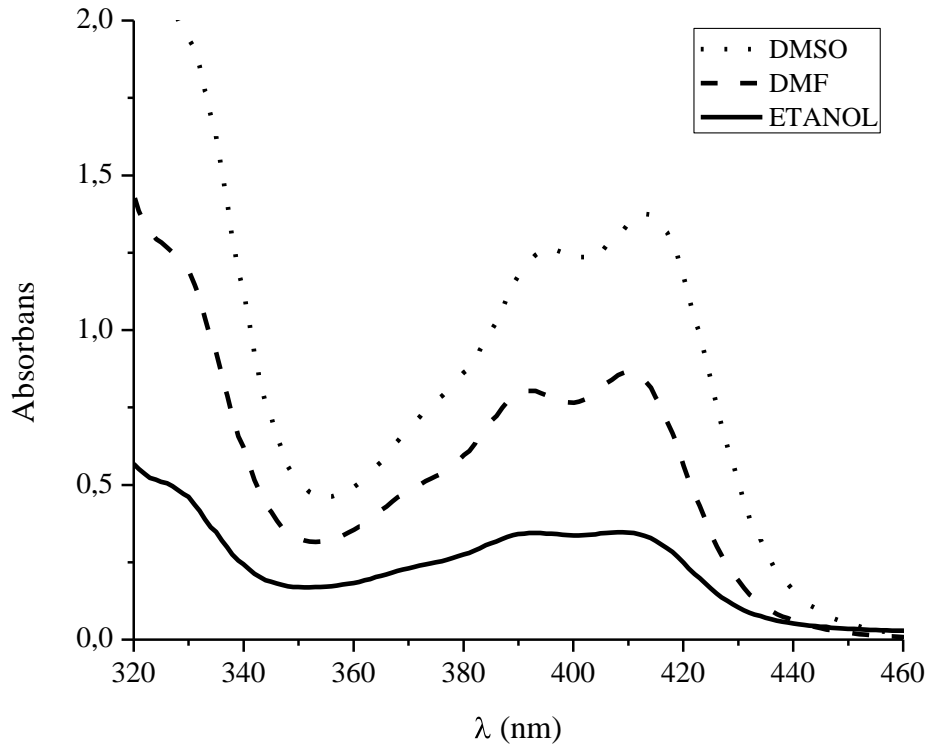
MMA'nın fotopolimerizasyonunda kullanılan TX-MPM fotobaşlatıcısının fotopolimerizasyondaki etkinliğini saptamak amacıyla fotobaşlatıcının farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığı ve yokluğunda hazırlanan formülasyonlar hava ve azot

atmosferinde aydınlatılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Her iki lamba sisteminde hava atmosferindeki en etkin başlatıcı konsantrasyonu 5×10^{-4} M olarak saptanmıştır (Çizelge 4.5, Çizelge 4.6, deneme 2). Başlatıcı konsantrasyonundaki artış genellikle monomerin polimere dönüşüm veriminde düşüş ile sonuçlanmaktadır. Bunun nedeni ise yüksek konsantrasyondaki başlatıcıların fazla radikal oluşturması ve filtre etkisi yaparak ışığın geçmesine engel olması olarak açıklanmaktadır.

Formülasyonlara ilave edilen tersiyer aminin, ortamdaki oksijenin azalmasına yardımcı olurken aynı zamanda başlatıcı parçacıklar oluşturarak polimerizasyonun dönüşüm yüzdesine katkıda bulunacağını daha önceki çalışmalardan bilinmektedir (Keskin vd., 2006). Oluşacak olan α -amino alkil radikalinin polimerizasyondaki rolünü daha iyi anlamak için NMDEA'in ilave edildiği örneklerin fotopolimerizasyonu azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.5, deneme 7-10, Çizelge 4.6, deneme 7-9). Her iki çizelgeden de görüldüğü gibi polimerizasyonda NMDEA ilavesi ile oluşan α -amino alkil radikalinin oksijen giderici etkisi mevcuttur. Amin ilavesiyle aydınlatılan örneklerden elde edilen poli(metil metakrilat) polimerlerinin molekül ağırlıklarının aminsiz örneklerin molekül ağırlıklarından daha düşük olması, aminlerin polimerizasyon reaksiyonlarında zincir transfer ajanı olarak davrandığını göstermektedir.

4.2.4 TX-MPM'nin Absorpsiyon Özelliklerine Çözücü Etkisi

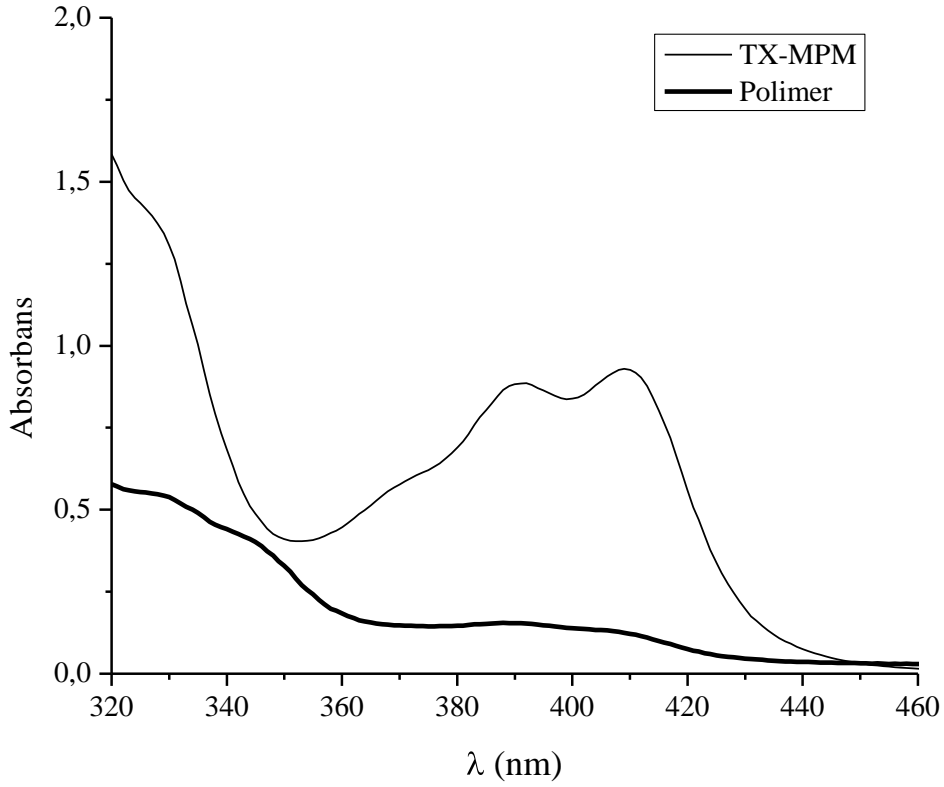
Bu çalışmada DMSO, DMF ve etanol çözücülerinde eşit konsantrasyonda hazırlanan örneklerin absorpsiyon spektrumlarındaki değişim incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.24'de verilmiştir.



Şekil 4.24 TX-MPM'nin [4×10^{-4} M] üç farklı çözücü içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Tiyokzanton bazlı başlatıcıların çoğunda gözlemlendiği gibi TX-MPM için de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri yaklaşık 320 nm'de ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri de 400 nm civarında görülmektedir. Çözücü polaritesinin artmasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde batokromik etki görülmektedir ($\lambda_{\text{DMSO}} = 413 \text{ nm} > \lambda_{\text{DMF}} = 410 \text{ nm} > \lambda_{\text{EtOH}} = 409 \text{ nm}$). Çözücü polaritesindeki artışın hiperkromik etkiye sahip olduğu da görülmektedir ($OD_{\text{DMSO}} > OD_{\text{DMF}} > OD_{\text{EtOH}}$) (Şekil 4.24).

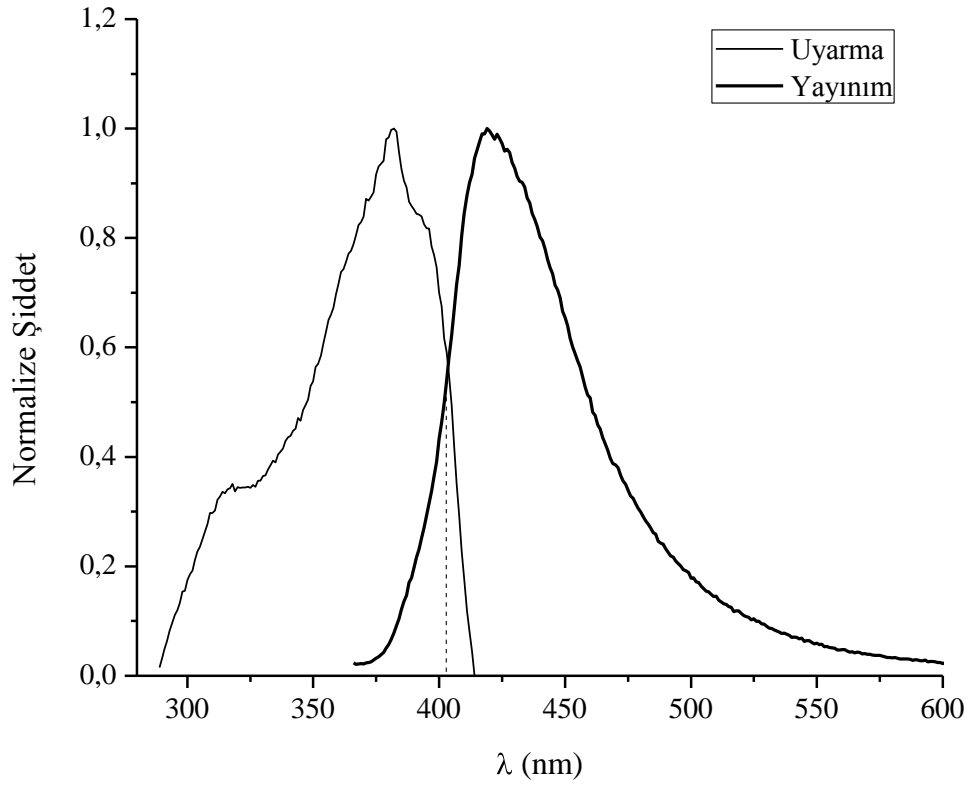
Polimerizasyon sonucunda elde edilen PMMA'nın ($M_n = 60000 \text{ g.mol}^{-1}$) absorpsiyon spektrumu alındığında (Şekil 4.25), polimere zayıf da olsa TX kromofor grubunun takıldığına yönelik bir bilgi edinilmiştir. Absorpsiyonun zayıf olmasının nedeni polimerin molekül ağırlığının 60000 civarında olması ve TX kromofor grubu absorpsiyonunun zayıflamasına neden olmasıdır.



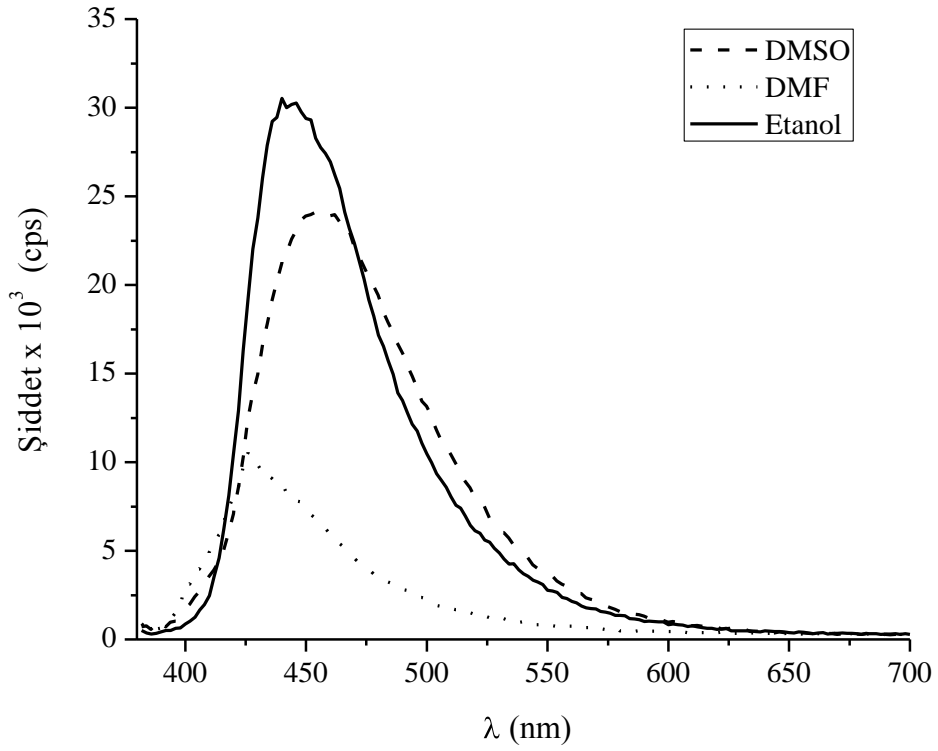
Şekil 4.25 TX-MPM ve polimerinin (60000 g.mol^{-1}) DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

4.2.5 TX-MPM'nin Floresans Spektrumları

TX-MPM fotobaşlatıcısının floresans uyarma ve yayılım spektrumları 25°C 'de etil alkol içerisinde, uyarma dalgaboyu 380 nm olacak şekilde ölçülmüştür. Şekil 4.26'da gösterildiği gibi uyarma ve yayılım grafikleri birbirinin ayna görüntüsü şeklindedir. Uyarma-yayılım spektrumlarının kesişim noktasına karşı gelen dalgaboyu dikkate alınarak TX-MPM'nin singlet enerjisi 295 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu çalışmada floresans ölçümlerine çözücü etkisi de incelenmiştir. DMSO, DMF ve etanol çözücülerinde alınan floresans-yayılım spektrumlarında floresans şiddetinin sadece çözücü polaritesiyle değiştiği değil, aynı zamanda çözücünün protik veya aprotik olmasıyla da ilgili olduğu görülmüştür. Aprotik çözücülerde aprotikliğinin artmasıyla beraber floresans şiddetinde artma gözlenirken, floresans şiddetindeki en fazla artış protik bir çözücü olan etanolde gözlenmiştir (Şekil 4.27).



Şekil 4.26 TX-MPM'nin (etanol içinde) uyarma ve yayılım spektrumu ($\lambda_u=380$ nm).



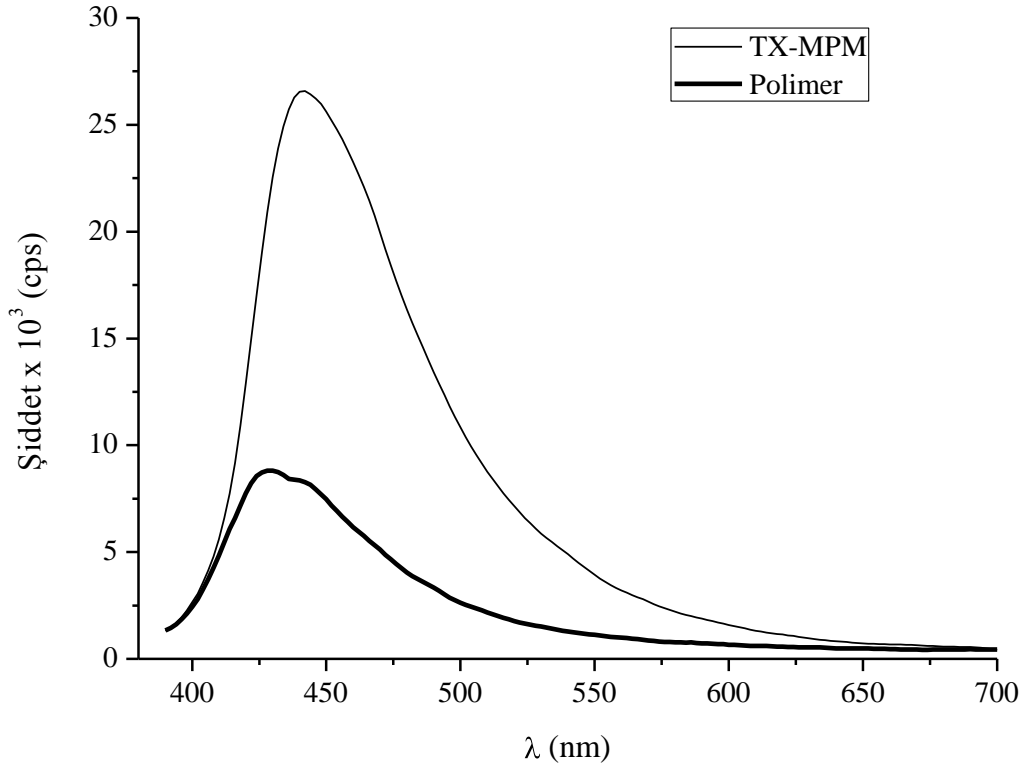
Şekil 4.27 TX-MPM'nin üç farklı çözücü içerisindeki floresans spektrumu ($\lambda_u=380$ nm).

TX-MPM'in farklı çözücülerdeki floresans kuantum verimleri standart olarak 9,10-difenilantrasen kullanılarak Eşitlik 4.2'ye göre hesaplanmıştır. Çözücü polaritesinin artmasıyla kuantum verimlerinde azalma gözlenmektedir. DMSO ve DMF ile kıyaslandığında polaritesi düşük olan etanolde başlatıcının kuantum verimi, diğer iki çözücüye kıyasla daha yüksek olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7 TX-MPM'nin floresans kuantum verimleri.

Çözücü	$\lambda_{\text{maks.}}$ (nm)	TX-MPM
		Floresans Kuantum Verimi (ϕ_f)
Etanol	440	0,290
DMF	426	0,043
DMSO	456	0,150

Ayrıca fotobaşlatıcının fotobaşlatma mekanizmasını aydınlatmak amacıyla TX-MPM ve poli(metil metakrilat) polimerinin floresans spektrumları uyarma dalgaboyu 380 nm olacak şekilde alınmış, tiyokzanton kromoforunun polimerin ucuna bağlandığı görülmüştür (Şekil 4.28).

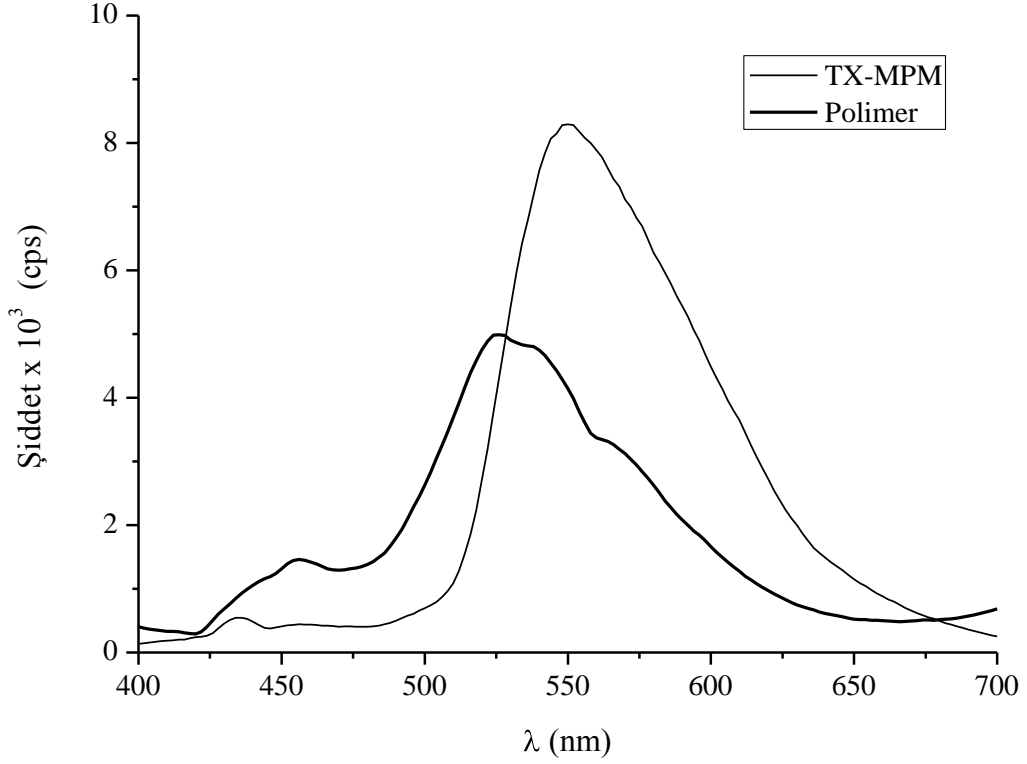


Şekil 4.28 TX-MPM (etanol) ve polimerinin (2-metil THF) (60000 g.mol^{-1}) floresans spektrumları ($\lambda_u=380 \text{ nm}$).

4.2.6 TX-MPM ile Polimerinin Fosforesans Ölçümleri

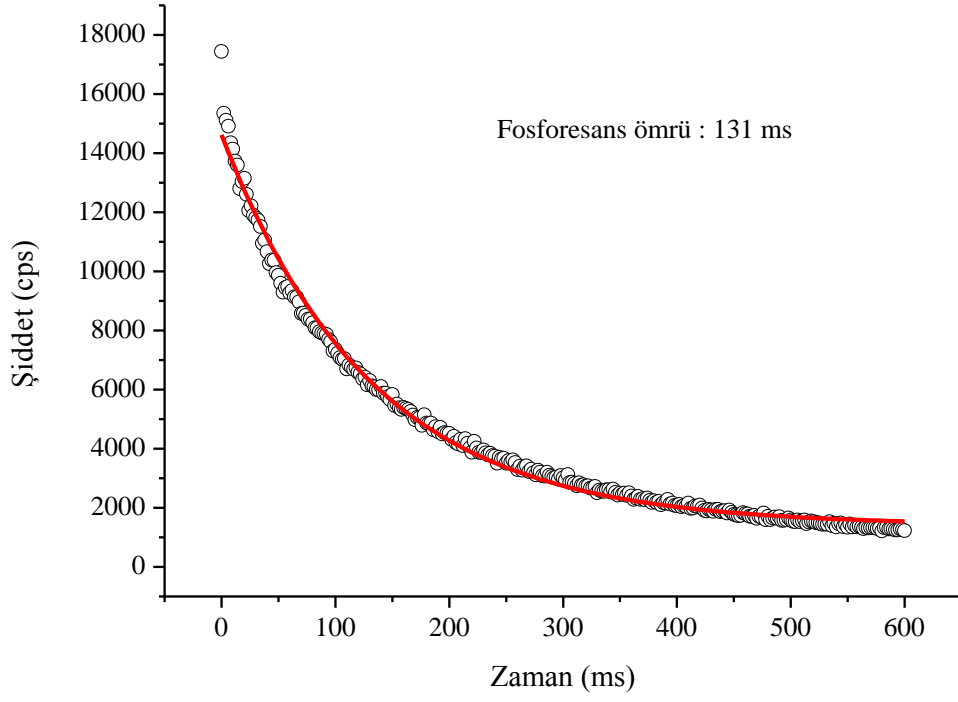
Fotobaşlatıcıların triplet konfigürasyonları hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla TX-MPM'nin etanoldeki çözeltisi hazırlanarak 77 K 'de fosforesans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Fosforesans spektrumundan elde edilen sönüm grafiklerinden hesaplandığı üzere; TX-MPM başlatıcısı için fosforesans ömrü 131 ms olarak bulunurken (Şekil 4.30), yayınım spektrumunun maksimumundan triplet enerjisi 218 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.29). Bu değer tiyokzantonun triplet enerjisi (274 kJ/mol) ile uyum göstermektedir (Dalton vd., 1974).

En düşük triplet seviyedeki $n \rightarrow \pi^*$ tripletlerinin fosforesans ömürleri (birkaç milisaniye), $\pi \rightarrow \pi^*$ tripletlerine göre (100 ms) oldukça kısadır (Çokbağlan vd., 2003). TX-MPM'nin uzun fosforesans ömrü, bu başlatıcının en düşük triplet halinin $\pi \rightarrow \pi^*$ yapısında olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, tiyokzantonun (TX) en düşük triplet seviyedeki $\pi \rightarrow \pi^*$ doğası ile uyum göstermektedir (Dalton vd., 1974).

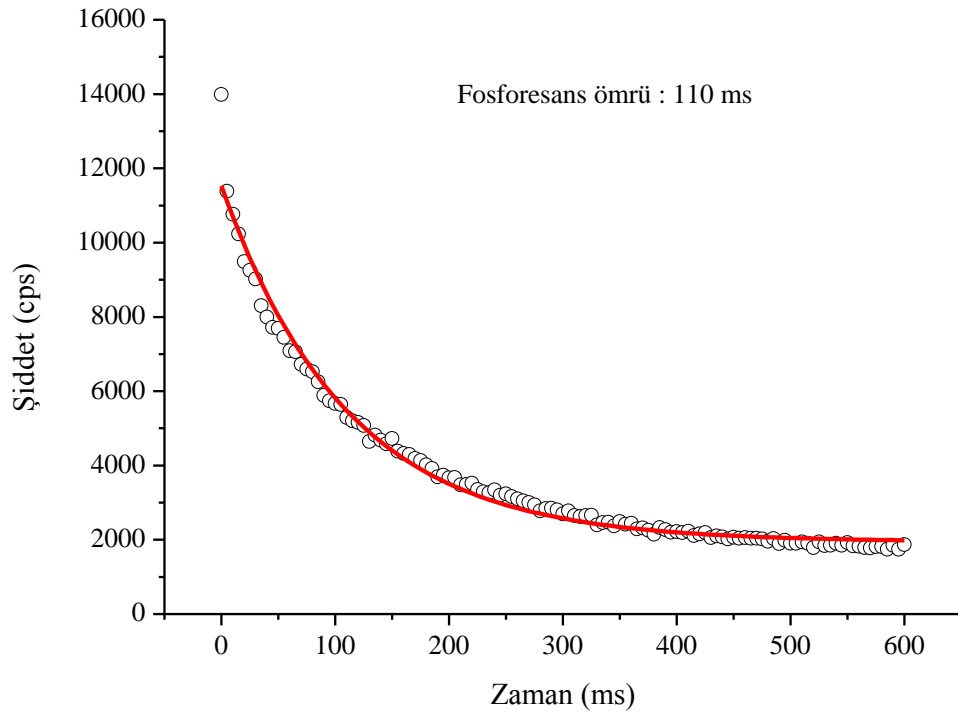


Şekil 4.29 TX-MPM (etanol) ve polimerinin (2-metil THF) fosforesans spektrumları ($\lambda_u=390$ nm).

Benzer şekilde mekanistik çalışmalara destek olması amacıyla PMMA'nın fosforesans ölçümleri sonucunda, PMMA'nın fosforesans ömrü 110 ms olarak bulunmuştur (Şekil 4.31). Fotobaşlatıcı ve polimerin fosforesans ömürlerinin birbirine yakın olması tiyokzanton gruplarının polimer zincirine bağlandığını göstermektedir (Çokbağlan vd., 2003), (Aydın vd., 2005).



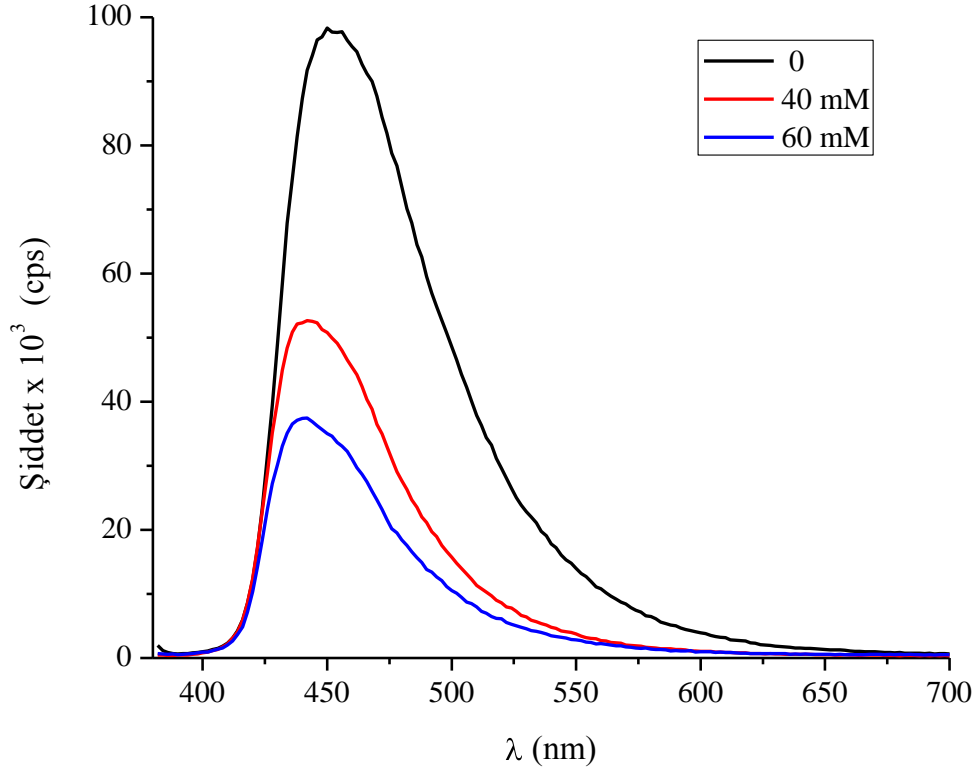
Şekil 4.30 TX-MPM'nin fosforesans ölçümlerinden elde edilen sönüm grafiği.



Şekil 4.31 TX-MPM polimerinin fosforesans ölçümlerinden elde edilen sönüm grafiği.

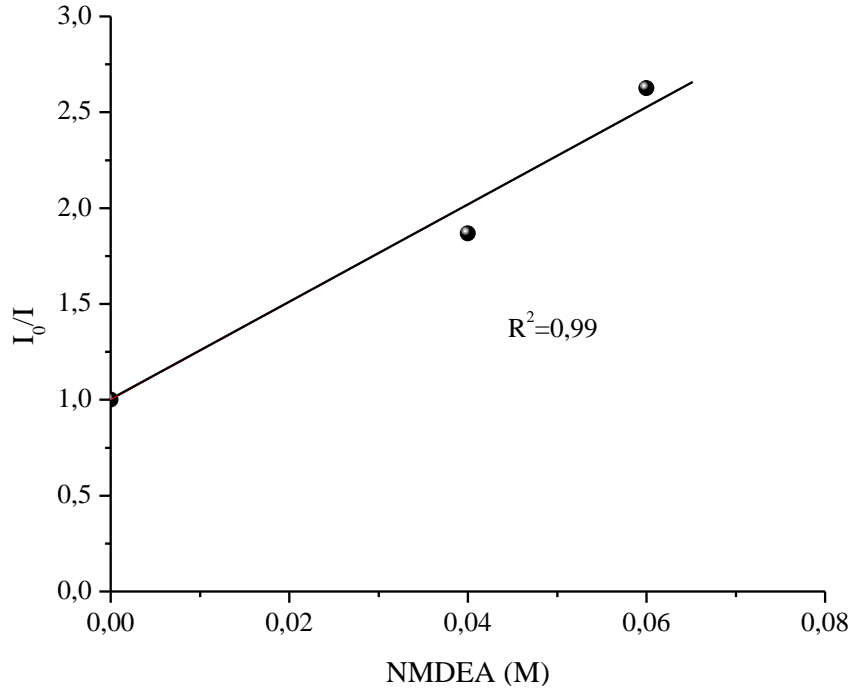
4.2.7 TX-MPM'nin Amin ile Sönümlenmesinin İncelenmesi

Sönümlenme çalışmalarında, TX-MPM'nin 2×10^{-4} M konsantrasyonda etanolde hazırlanan çözeltisine farklı iki konsantrasyonda amin (NMDEA) ilave edilerek, floresans spektrometresiyle yayınım spektrumlarındaki değişim izlenmiştir. Aminin konsantrasyonunun artmasıyla floresans şiddetindeki azalma etkin sönümlendirmeyi göstermektedir (Şekil 4.32).



Şekil 4.32 TX-MPM'nin [2×10^{-4} M] etanol içerisinde NMDEA ile sönümlenme grafiği.

Elde edilen veriler Stern-Volmer eşitliğine göre grafiğe geçirilmiştir ($I_0/I-[NMDEA]$) (Eşitlik 4.3) ve en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edilmiştir ($R^2=0,99$) ($k_Q=25,44$).



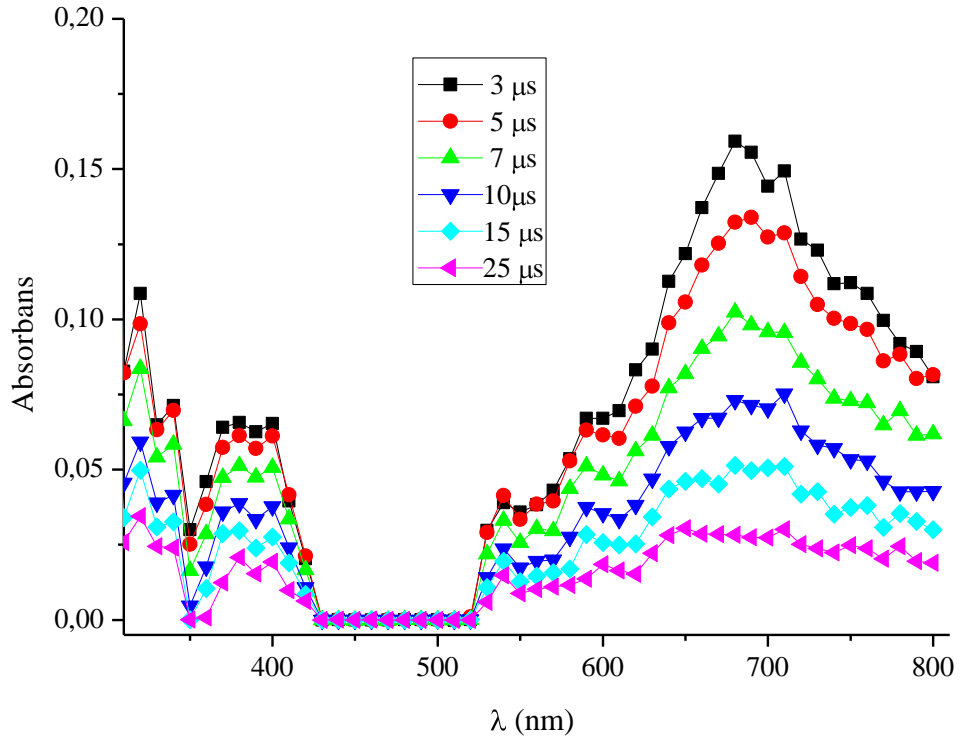
Şekil 4.33 TX-MPM'nin NMDEA ile söndürme Stern-Volmer eğrisi.

Şekil 4.33'den de görüleceği gibi, lineer regresyon sabiti 0,99 olarak bulunmuştur. Sönümlendirici konsantrasyonu ve I_0/I arasındaki bu yüksek lineer korelasyon, Stern-Volmer eşitliği ile uyum göstermektedir.

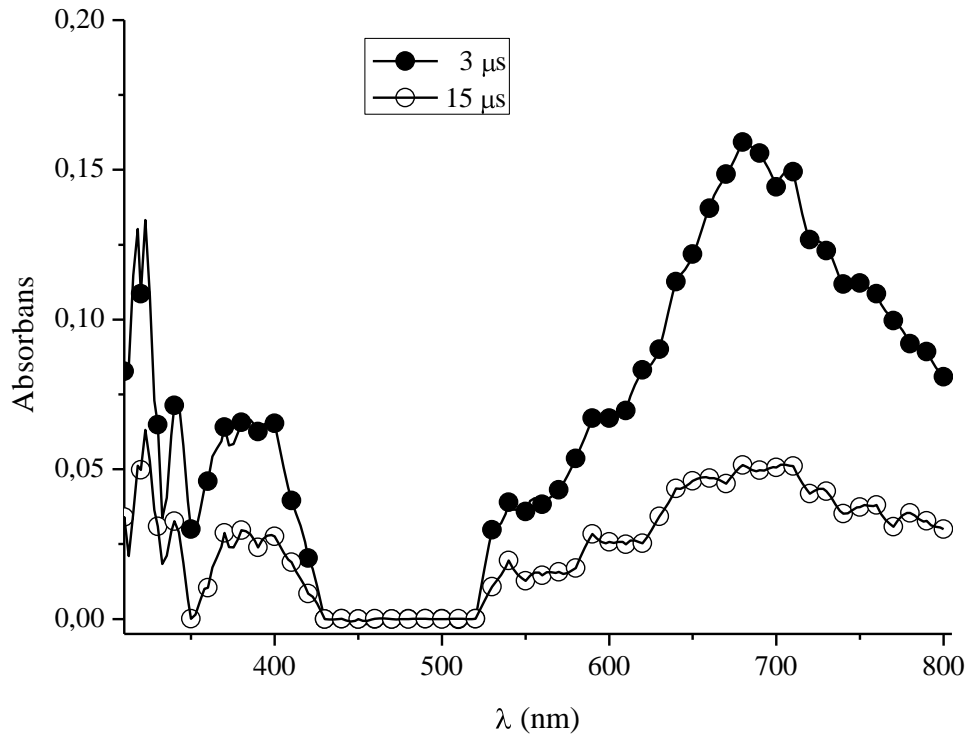
4.2.8 TX-MPM'nin Lazer Flaş Fotoliz Sonuçları

4.2.8.1 TX-MPM'nin Triplet-Triplet Absorbans Geçişleri

TX-MPM'nin triplet hali lazer flaş fotoliz tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.34'de TX-MPM'nin azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin geçiş absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir. Spektrumlar 355 nm'de lazer ile aydınlatılarak 5 ns'de kayıt edilmiştir. Spektrum 380 ve 680 nm'de iki pik göstermektedir. 680 nm'deki pik tiyokzanton türevi olan TX-MPM'nin triplet-triplet absorpsiyonu olarak tanımlanmıştır.



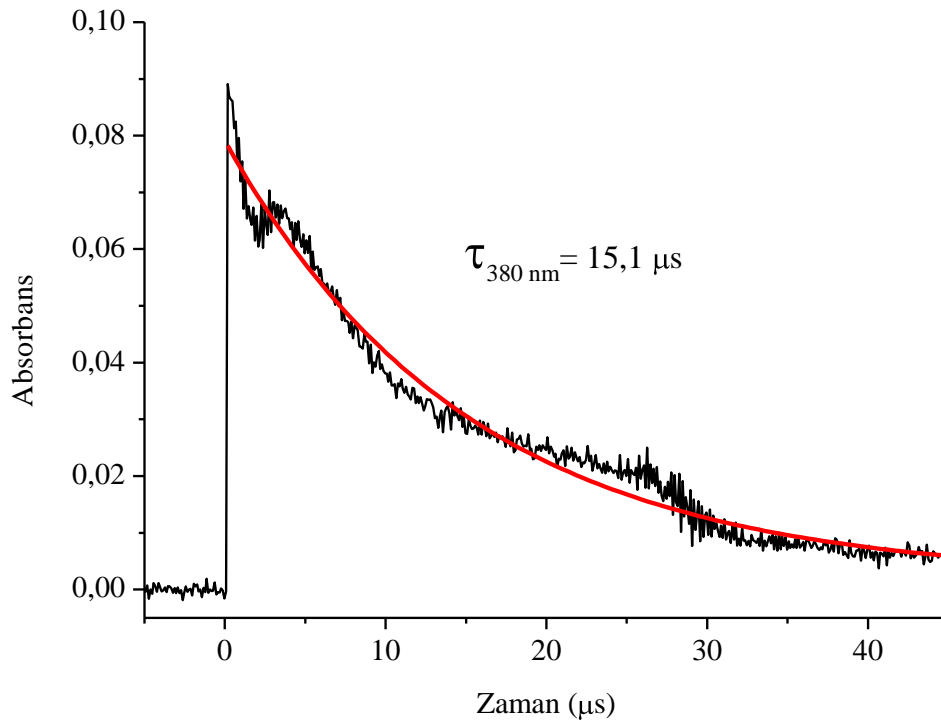
Şekil 4.34 TX-MPM'nin $[4 \times 10^{-4} \text{ M}]$ azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 3-25 μs arasında 25⁰C'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.



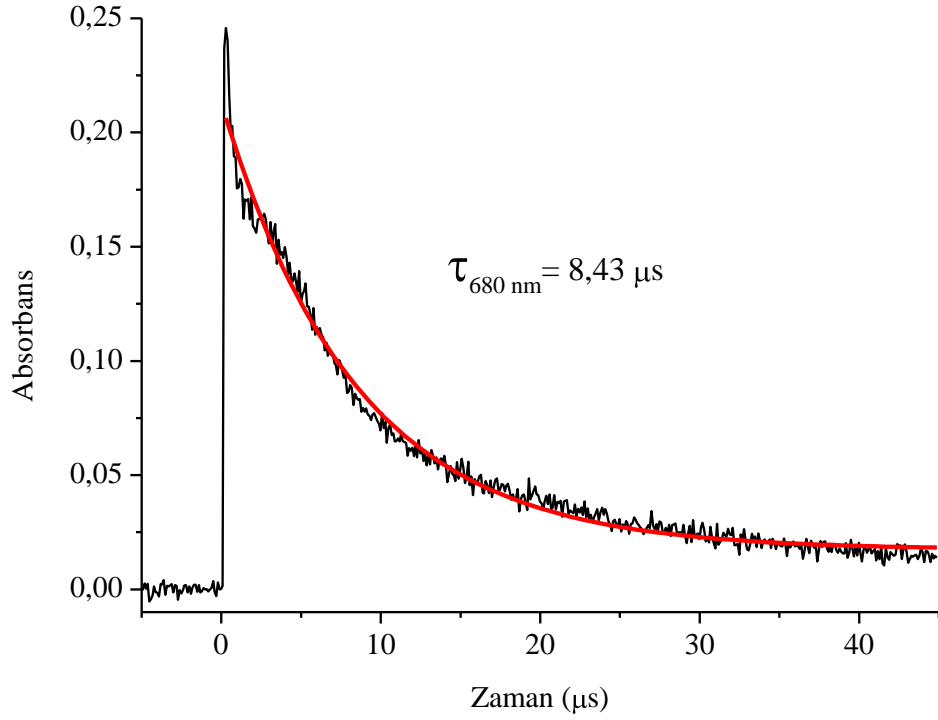
Şekil 4.35 TX-MPM'nin $[4 \times 10^{-4} \text{ M}]$ azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 3 ve 15 μs 'de 25⁰C'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.

TX-MPM, TX ve TX-SH'nin triplet-triplet spektrumlarına benzer olarak 680 nm'de geniş absorpsiyon kinetiği göstermektedir. 680 nm'de triplet-triplet absorpsiyonu 1. derece kinetiğe göre 8,43 μ s ömründe azalmaktadır (Şekil 4.37).

380 nm'deki geçişi açıklamak daha zor olmakla beraber, TX-MPM'nin triplet-triplet absorpsiyonunun üstüste çakışmasından dolayı ortaya çıktığı düşünülmektedir. Tiyokzanton tripletleri ve tiyokzanton ketil radikallerinin 300-400 nm aralığında absorpsiyona sahip oldukları bilinmektedir (Şekil 4.34) (Ferreira vd., 2006; Aydın vd., 2005; Çokbağlan vd., 2003).

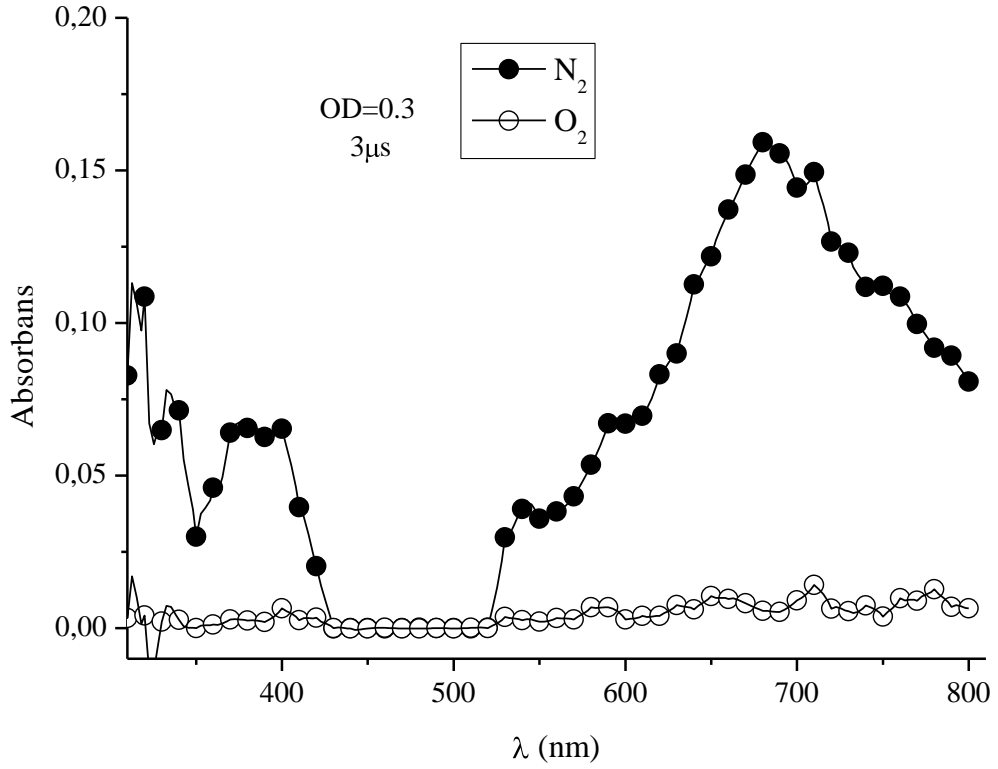


Şekil 4.36 TX-MPM'nin azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C'de 380 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.

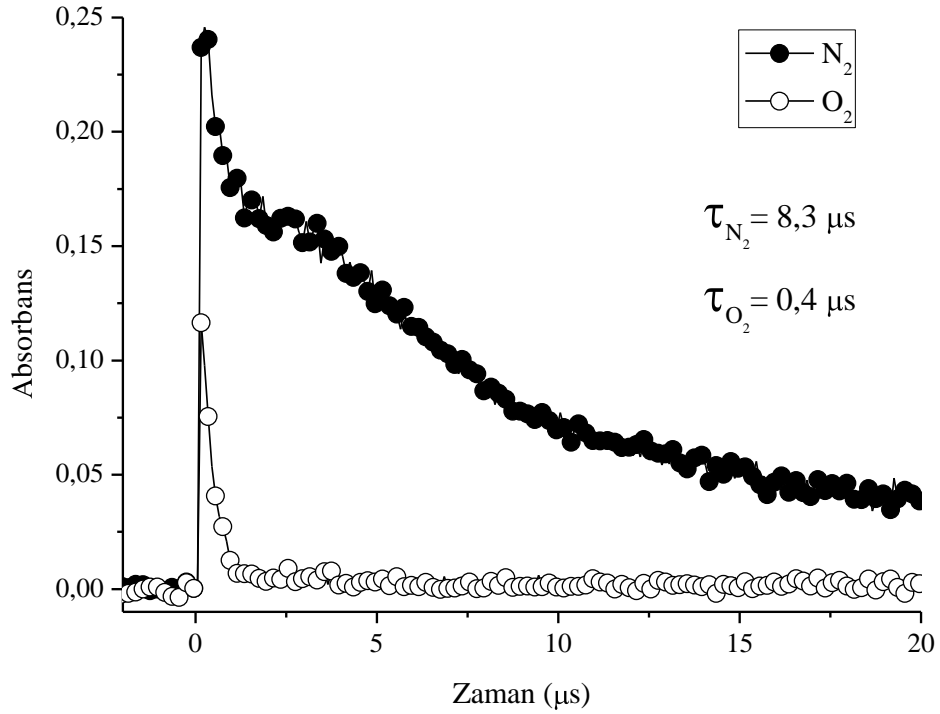


Şekil 4.37 TX-MPM'nin azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C'de 680 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.

Her iki geçişin oksijen tarafından sönmüldüğü Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da gösterilmektedir. Bu sönmüleme her iki geçişin de bir radikal veya triplet hal olduğunu doğrulamaktadır.



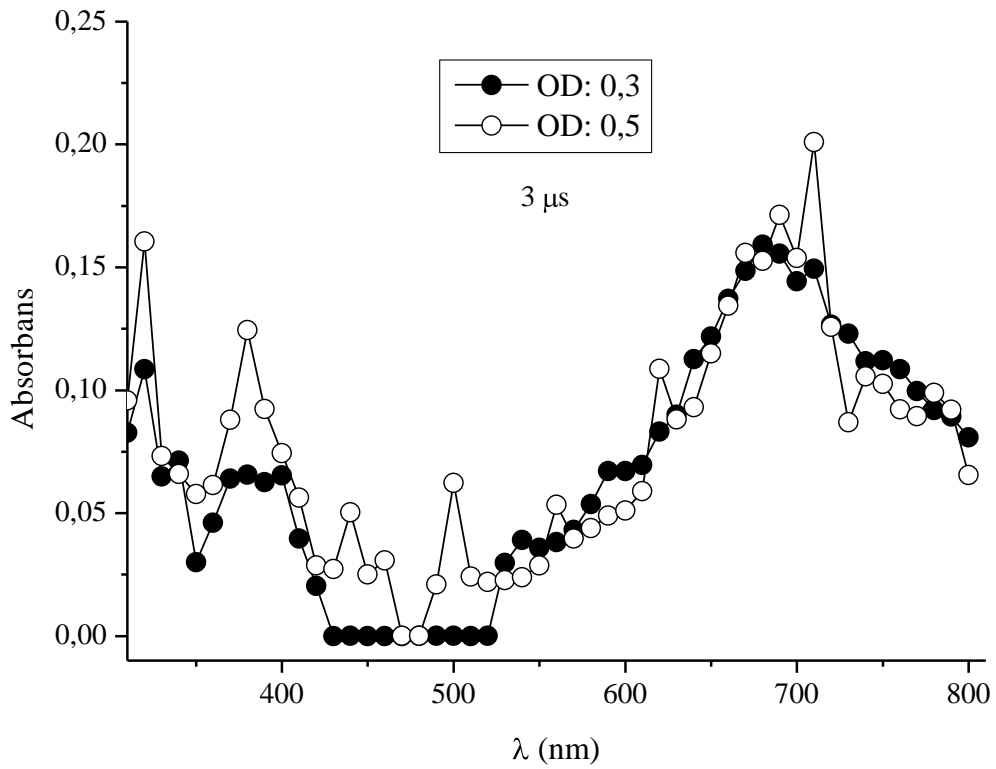
Şekil 4.38 TX-MPM'nin oksijen ve azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 3 μ s'de 25⁰C'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.39 TX-MPM'nin oksijen ve azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C'de 680 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.

4.2.8.2 TX-MPM'nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin Artan Konsantrasyonla Sönümlenmesi

Triplet sönümlenmenin moleküllerarası veya moleküleri işlemlerden hangisi ile yürüdüğünü incelemek amacıyla TX-MPM'nin iki farklı konsantrasyonu kullanılmıştır [4×10^{-4} M, $6,25 \times 10^{-4}$ M] (Şekil 4.40). Her iki konsantrasyonda elde edilen triplet ömürleri farklı bulunmuştur. Çizelge 4.8'den de görüldüğü gibi konsantrasyondaki artış triplet ömürlerinin azalmasına neden olmuştur. Ancak elde edilen triplet ömürlere bakıldığında μ s mertebesinde gerçekleşiyor olması moleküllerarası reaksiyonun oluştuğunu göstermektedir.



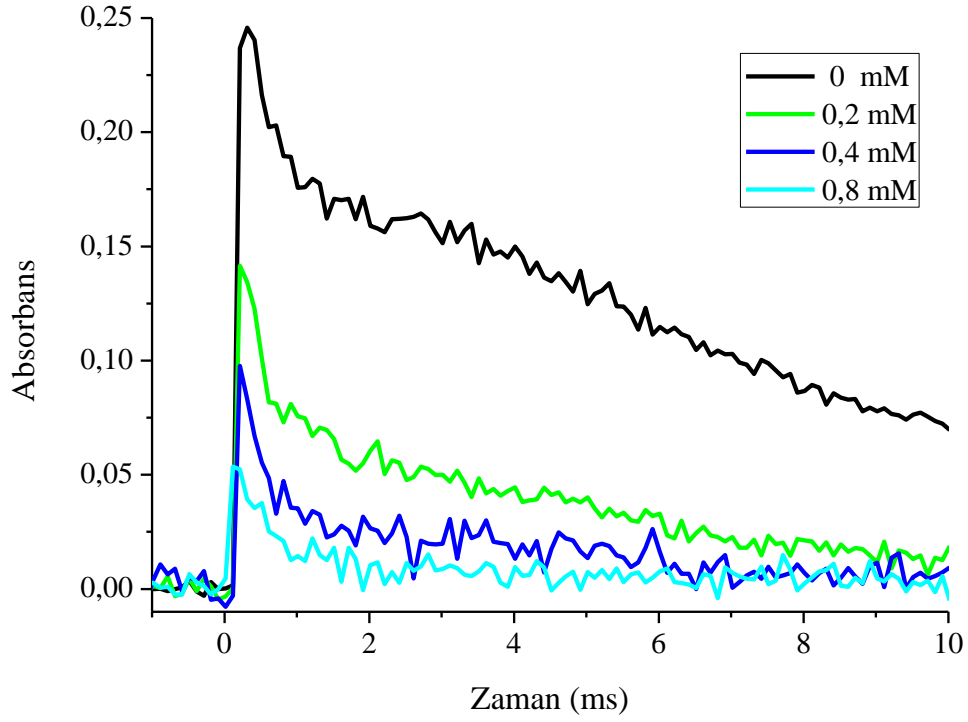
Şekil 4.40 TX-MPM'nin azot ile doyurulmuş farklı konsantrasyonlardaki asetonitrildeki çözeltilerinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25°C 'de elde edilen absorpsiyon spektrumları.

Çizelge 4.8 TX-MPM'nin triplet ömürleri.

Dalgaboyu (nm)	Triplet Ömrü (μs)	
	[4×10^{-4} M]	[$6,25 \times 10^{-4}$ M]
380	15,1	6,9
680	8,4	6,7

4.2.8.3 TX-MPM'nin Uyarılmış Triplet Geçişlerinin MPM ile Söndürülmesi

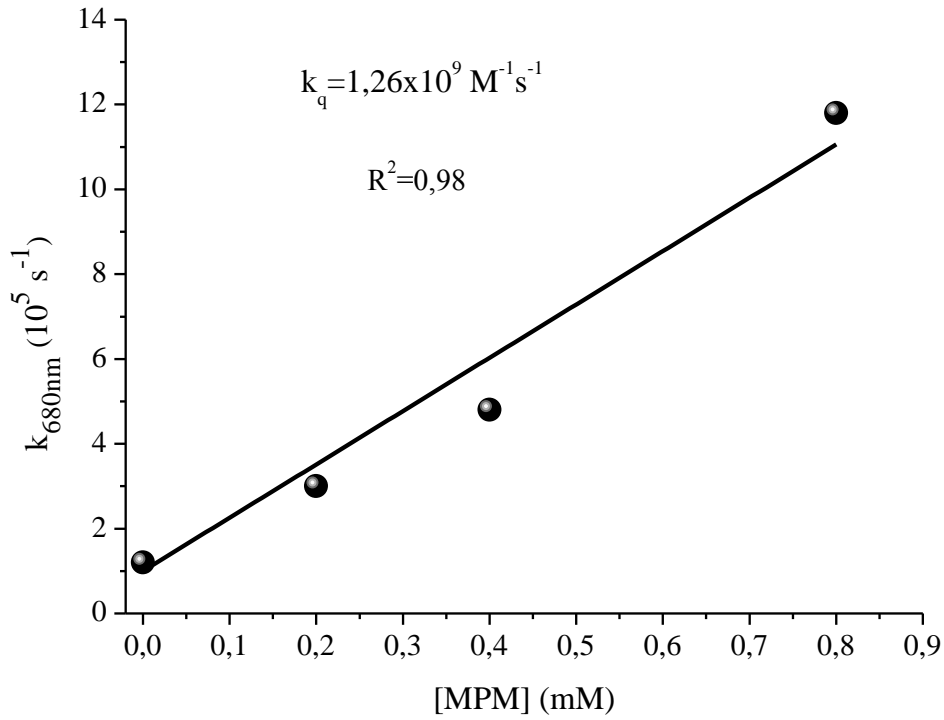
TX-MPM'nin 4×10^{-4} M konsantrasyonunda bimoleküler sönmelenmenin incelenmesinde model bir bileşik olarak MPM, sönmelenendirici olarak kullanılmıştır. LFP, azotla doyurulmuş asetonitril çözeltilisinde gerçekleştirilmiştir. TX-MPM ve MPM'in farklı konsantrasyonlarında, sönmelenme hız sabiti $k_q = 1,26 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.41, 4.42, Çizelge 4.9). TX-MPM'nin triplet ömrü sönmelenendiricinin konsantrasyonuna bağlı olduğundan, bu işlemin bimoleküler (moleküllerarası) bir işlem olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.41 TX-MPM'nin azot ile doyurulmuş asetonitrildeki çözeltilerine MPM katılmasıyla (355 nm, 5 ns) 680 nm'de 25⁰C'de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.

Çizelge 4.9 TX-MPM'nin farklı konsantrasyonlarında MPM katılarak değişen triplet ömürleri ve hız sabitleri.

MPM Konst. (mM)	Hız Sabiti (s ⁻¹)	Triplet Ömrü (µs)
0	1,20	8,33
0,2	2,96	3,37
0,4	4,81	2,08
0,8	11,76	0,85



Şekil 4.42 TX-MPM'nin söndürme hız sabitinin MPM konsantrasyonunun değişmesiyle LFP'den hesaplanması.

4.3 2-Metilamino-tiyokzanten-9-on (TX-NMA)'un Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

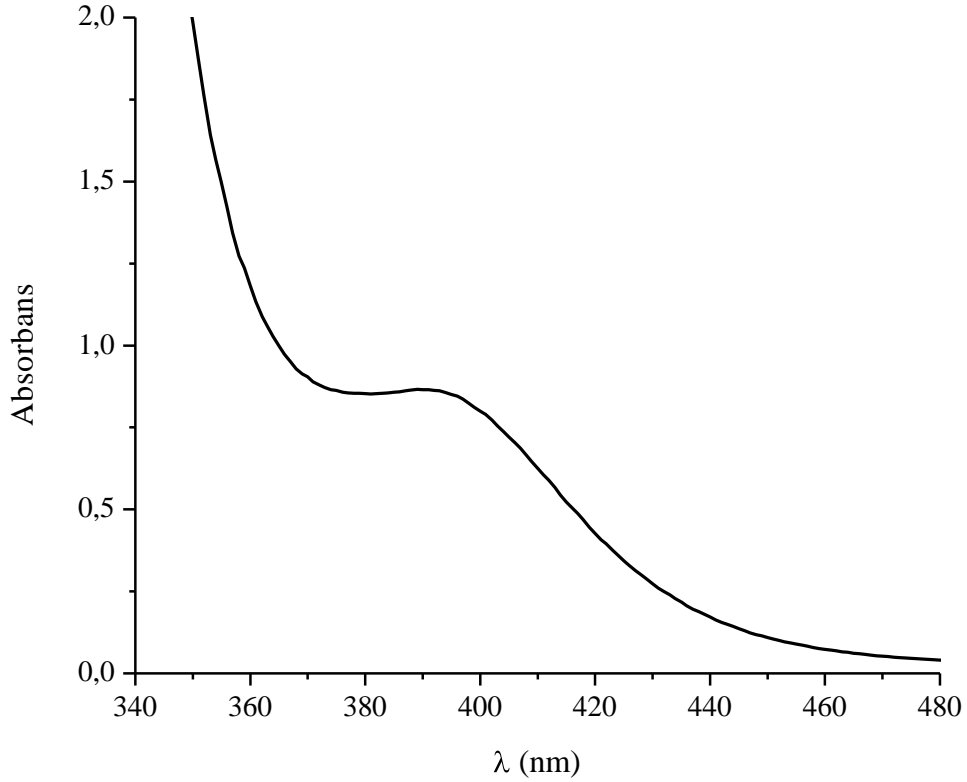
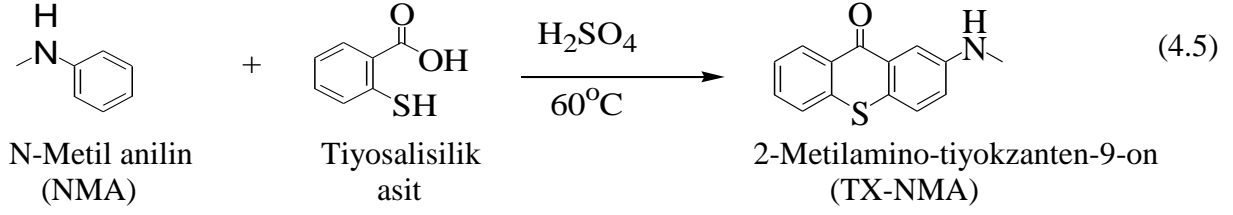
4.3.1 2-Metilamino-tiyokzanten-9-on (TX-NMA) Sentezi

Bir reaksiyon balonu içerisinde 1,6 gram tiyosalisilik asit üzerine 15 ml sülfürik asit eklendi ve 5 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım üzerine 10,6 gram (0,44 mol) N-metil anilin (NMA) yarım saat içerisinde karıştırılarak ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 1 saat ve 60°C' de 1 gece boyunca ışıktan korunarak reflüks edildi ve on katı hacmindeki kaynar suya döküldü. Oluşan sarı kristaller süzildükten sonra rekristalizasyon etil alkol ile gerçekleştirildi (Verim: %30).

e.n: >250°C.

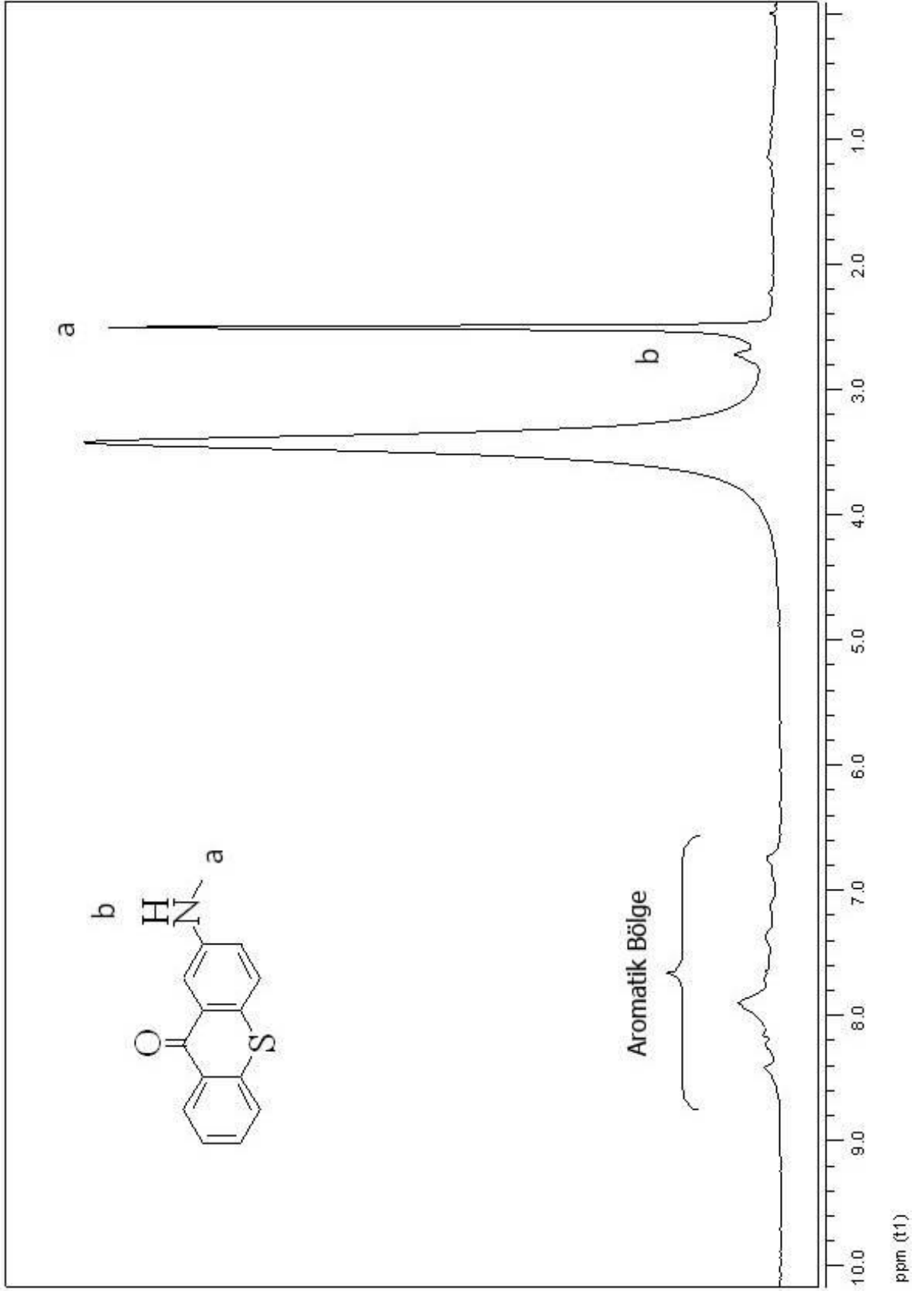
¹H-NMR (250 MHz) DMSO-*d*₆: δ 8,42-6,7 (m, 7H, aromatik), 2,5 (s, 3H, CH₃), 2,7 (s, 1H, N-H).

IR (KBr): ν 2970 (C=C), 1693 (C=O), 1589 (C=C), 1077 (C-S) cm⁻¹.



Şekil 4.43 TX-NMA'nın $[1,4 \times 10^{-3} \text{ M}]$ DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumu.

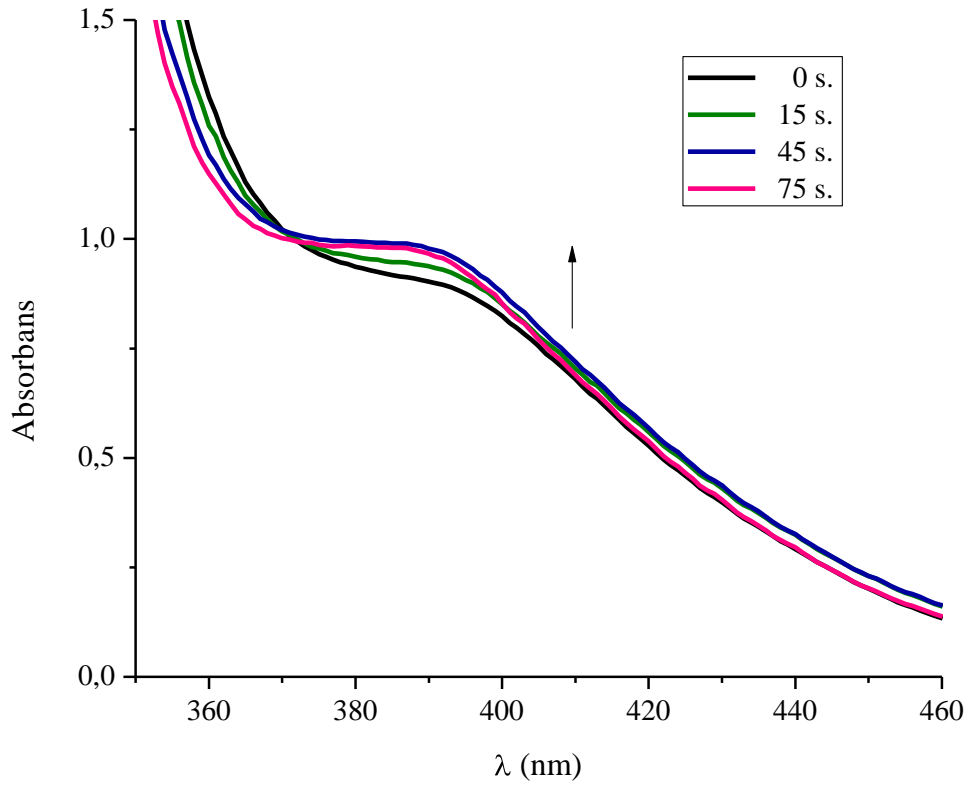
TX-NMA'nın absorpsiyon spektrumu (Şekil 4.43) N,N-dimetilformamit içerisinde alınmıştır. Fotobaşlatıcının molar absorptivite katsayısı 391 nm 'de $644,9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 'dir.



Şekil 4.44 TX-NMA'nın $\text{DMSO-}d_6$ içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

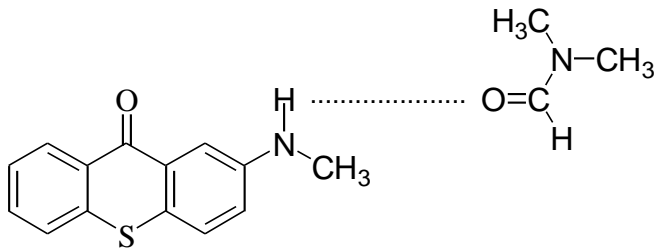
4.3.2 TX-NMA'nın Fotobeyazlaşması

TX-NMA'nın DMF içerisindeki fotolizi sonucunda zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim izlenmiştir. Aydınlatma Fleksi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak yapılmıştır ve başlatıcının absorpsiyon pikinin Şekil 4.45'da gösterildiği gibi ilk 75 saniyede arttığı, Şekil 4.46'da gösterildiği gibi ise 165 saniye sonunda azaldığı gözlenmiştir.

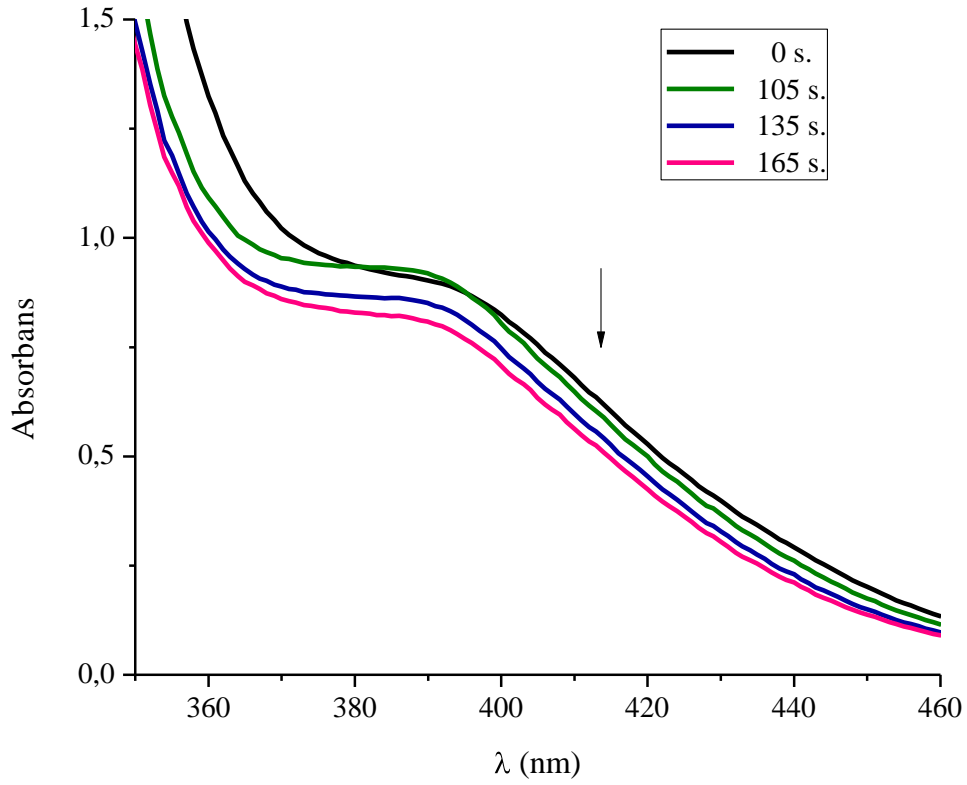


Şekil 4.45 TX-NMA'nın $[1,4 \times 10^{-3} \text{ M}]$ DMF içerisindeki fotolizi (1).

Aydınlatma zamanının ilk 75. saniyesinde absorpsiyon değerinin artışının, başlatıcı ve çözücü arasında oluşan hidrojen bağından kaynaklandığı düşünülmektedir (Eşitlik 4.6).



(4.6)



Şekil 4.46 TX-NMA'nın $[1,4 \times 10^{-3} \text{ M}]$ DMF içerisindeki fotolizi (2).

Örnek çözelti aydınlatılmaya devam edildiğinde absorbans değerinin 75. saniyeden sonra düştüğü görülmektedir (Şekil 4.46). Çözücü ve başlatıcı arasında oluşan H- bağının kopması ve başlatıcının bozulmasının azalmaya yol açtığı düşünülmektedir.

4.3.3 Metil metakrilatın TX-NMA Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu

Metil metakrilatın TX-NMA ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu DMF içerisinde iki farklı ışık yoğunluğuna sahip farklı iki fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Fotopolimerizasyon reaksiyonları tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin varlığında ve/veya azot atmosferi altında yürütülmüştür (Çizelge 4.10 ve 4.11). Siyah floresan lambalardan oluşan fotoreaktörün ($\lambda \sim 350 \text{ nm}$) ışık yoğunluğu 3 W/m^2 ve 400 Watt'lık bir orta basınçlı civa lambası içeren fotoreaktörün ışık yoğunluğu 170 W/m^2 'dir.

Çizelge 4.10 MMA'nın TX-NMA ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

Deneme ^a	TX-NMA (mol.L ⁻¹)	NMDEA (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	Mn x 10 ⁻³ (g.mol ⁻¹)
1	1x10 ⁻³	-	6,67	46,8
2	5x10 ⁻⁴	-	5,2	79,2
3	1x10 ⁻⁴	-	2,5	58,9
4	1x10 ⁻³	-	6,81 ^b	41,4
5	1x10 ⁻³	2,6x10 ⁻²	12,3	38,1
6	1x10 ⁻³	2,6x10 ⁻²	13,2 ^b	31,1
7	5x10 ⁻⁴	-	4 ^b	84,5
8	1x10 ⁻⁴	-	3,5 ^b	45,7
9	5x10 ⁻⁴	2,6x10 ⁻²	9,8	55,9
10	5x10 ⁻⁴	2,6x10 ⁻²	9,5 ^b	36,3

^a [MMA] = 4,68 mol.L⁻¹.

^b Azot atmosferinde yürütülmüştür.

Fotoreaktör içerisinde, aydınlatma süresi 60 dakika, ışık yoğunluğu = 3 W/m².

Çizelge 4.11 MMA'nın TX-NMA ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

Deneme ^a	TX-NMA (mol.L ⁻¹)	NMDEA (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	Mn x 10 ⁻³ (g.mol ⁻¹)
1	1x10 ⁻³	-	4,45	42,4
2	5x10 ⁻⁴	-	3,65	34,8
3	1x10 ⁻⁴	-	0,95	32,6
4	1x10 ⁻³	-	2,15 ^b	25,9
5	1x10 ⁻³	2,6x10 ⁻²	5,48	14,2
6	1x10 ⁻³	2,6x10 ⁻²	4,46 ^b	16,4

^a [MMA] = 4,68 mol.L⁻¹.

^b Azot atmosferi altında yürütülmüştür.

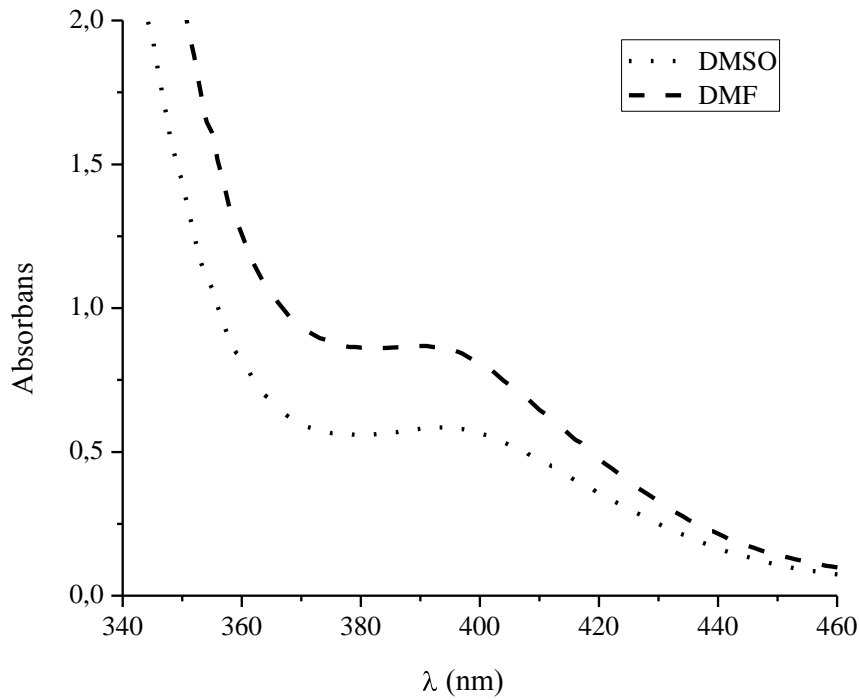
400 Watt civa lambası ile aydınlatma süresi 15 dakika, ışık yoğunluğu = 170 W/m².

MMA'nın fotopolimerizasyonunda kullanılan TX-NMA fotobaşlatıcısının fotopolimerizasyondaki etkinliğini saptamak amacıyla fotobaşlatıcının farklı konsantrasyonlarında, NMDEA varlığı ve yokluğunda hazırlanan formülasyonları hava ve azot atmosferinde aydınlatılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.10 ve 4.11'de verilmiştir. Siyah floresan lamba içeren fotoreaktör sisteminde ve civa lambasında en etkin fotobaşlatıcı konsantrasyonu 1x10⁻³ M olarak saptanmıştır (Çizelge 4.10, Çizelge 4.11, deneme 1).

Formülasyonlara ilave edilen tersiyer aminin ortamdaki oksijenin azalmasına yardımcı olurken aynı zamanda başlatıcı parçacıklar oluşturarak polimerizasyonun dönüşüm yüzdesine katkıda bulunacağı daha önceki çalışmalardan bilinmektedir (Keskin vd., 2006). Oluşacak olan α -amino alkil radikalinin polimerizasyondaki rolünü daha iyi anlamak için NMDEA'in ilave edildiği örneklerin fotopolimerizasyonu azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.10, deneme 5-6, 9-10, Çizelge 4.11, deneme 5-6). Her iki çizelgeden de görüldüğü gibi polimerizasyonda NMDEA ilavesi ile oluşan α -amino alkil radikalinin oksijen giderici etkisi mevcuttur. Amin ilavesiyle aydınlatılan örneklerden elde edilen poli(metil metakrilat) polimerlerinin molekül ağırlıklarının aminsiz örneklerin molekül ağırlıklarından daha düşük olması, aminlerin polimerizasyon reaksiyonlarında zincir transfer ajanı olarak davrandığını göstermektedir.

4.3.4 TX-NMA'nın Absorpsiyon Özelliklerine Çözücü Etkisi

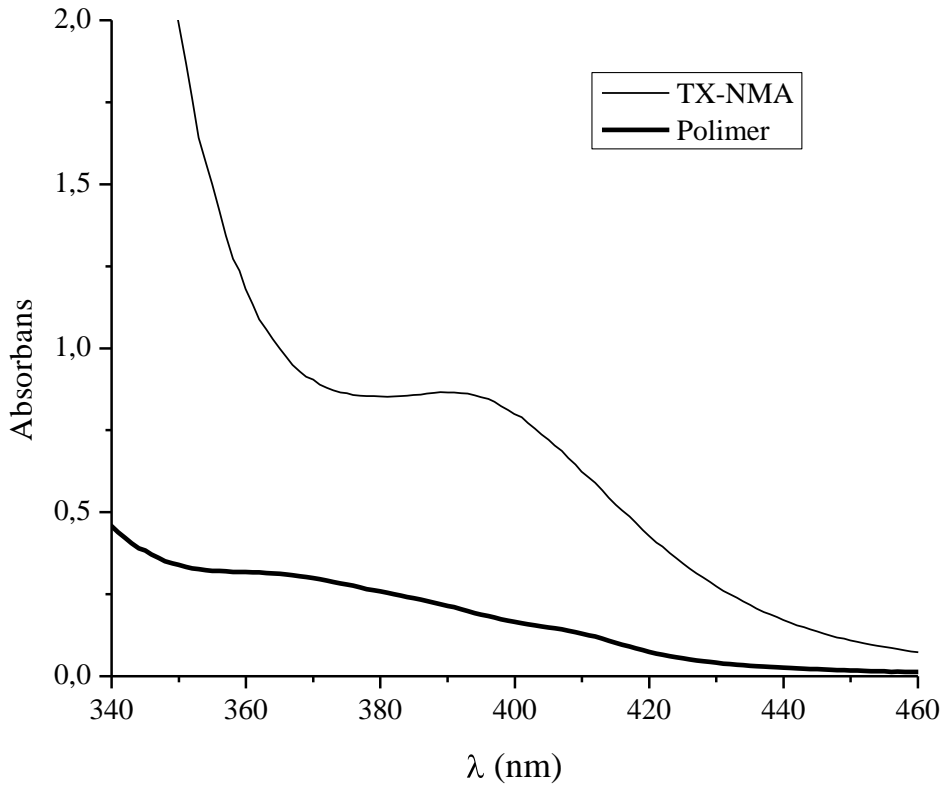
Bu çalışmada TX-NMA'nın DMSO ve DMF çözücülerinde eşit konsantrasyonda hazırlanan örneklerinin absorpsiyon spektrumlarındaki değişim incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.47'de verilmiştir.



Şekil 4.47 TX-NMA'nın [1×10^{-3} M] DMSO ve DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

Çözünürlük probleminden dolayı TX-NMA'nın absorpsiyon spektrumları yalnızca DMSO ve DMF içinde alınmıştır. Polariteleri kıyaslandığında polarite artışı ile absorpsiyon şiddetinde düşüş gözlenmiştir. Tiyokzanton bazlı başlatıcıların çoğunda gözleendiği gibi TX-NMA için de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri yaklaşık 320 nm'de ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri de 400 nm civarında görülmektedir. Çözücü polaritesinin artmasıyla $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde çok az da olsa batokromik etki görülmektedir ($\lambda_{\text{DMSO}} = 393 \text{ nm} > \lambda_{\text{DMF}} = 391 \text{ nm}$) (Şekil 4.47).

Polimerizasyon sonucunda elde edilen PMMA'nın ($M_n = 50000 \text{ g.mol}^{-1}$) absorpsiyon spektrumu alındığında (Şekil 4.48), polimere zayıf da olsa TX kromofor grubunun takıldığına yönelik bir bilgi edinilmiştir. Absorpsiyonun zayıf olmasının nedeni polimerin molekül ağırlığının 50000 civarında olması ve TX kromofor grubu absorpsiyonunun zayıflamasına neden olmasıdır.

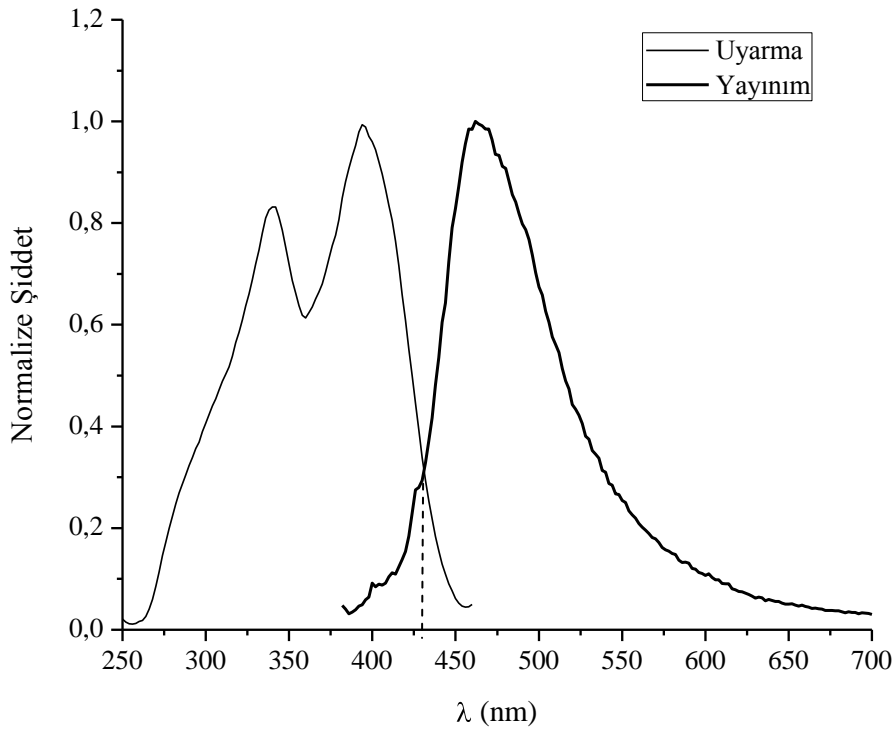


Şekil 4.48 TX-NMA ve polimerinin (50000 g.mol^{-1}) DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları.

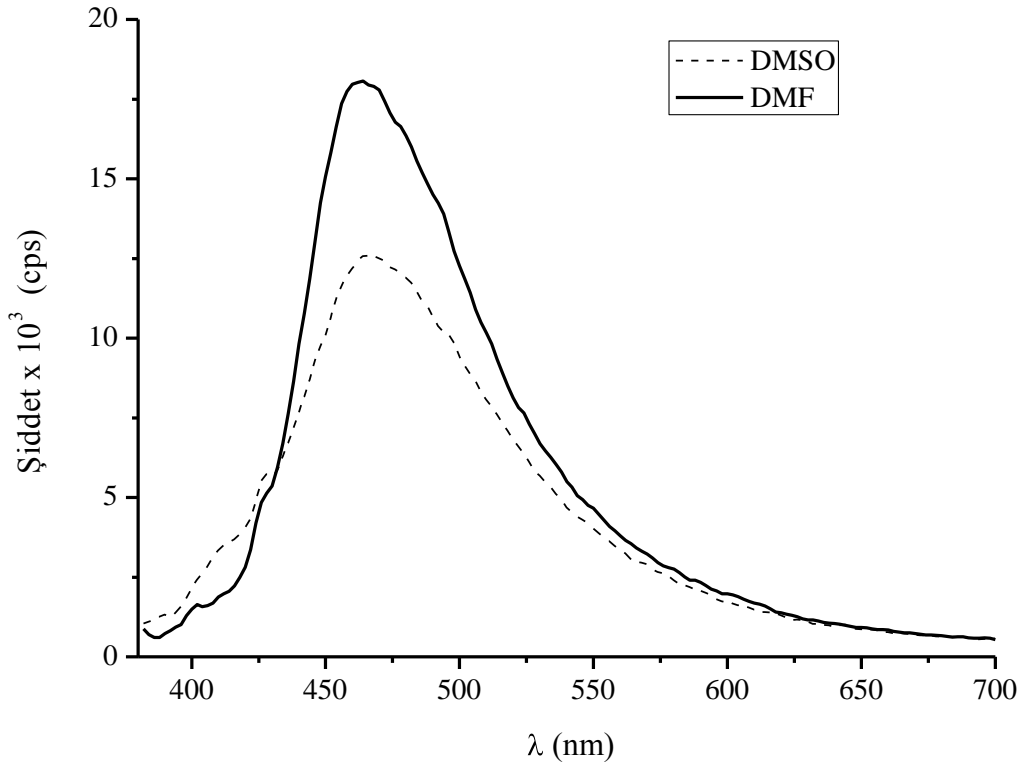
4.3.5 TX-NMA'nın Floresans Spektrumları

TX-NMA fotobaşlatıcısının floresans uyarma ve yayılım spektrumları 25°C 'de DMF

içerisinde, uyarma dalgaboyu 380 nm olacak şekilde ölçülmüştür. Şekil 4.49'da gösterildiği gibi uyarma ve yayınım grafikleri birbirinin ayna görüntüsü şeklindedir. Uyarma-yayınım spektrumlarının kesişim noktasına karşı gelen dalgaboyu dikkate alınarak TX-NMA'nın singlet enerjisi 278 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu çalışmada floresans ölçümlerine çözücü etkisi incelenmiştir. DMSO ve DMF çözücülerinde alınan floresans-yayınım spektrumlarında floresans şiddetinin sadece çözücü polaritesiyle değiştiği değil, aynı zamanda çözücünün protik veya aprotik olmasıyla da ilgili olduğu görülmüştür. Çözücü polaritesinin artmasıyla beraber floresans şiddetinde azalma gözlenmiştir (Şekil 4.50). (Dielektrik sabitleri; $\epsilon_{\text{DMSO}} = 46,7$, $\epsilon_{\text{DMF}} = 36,7$).



Şekil 4.49 TX-NMA'nın DMF içerisinde uyarma ve yayınım spektrumu ($\lambda_u=380$ nm).



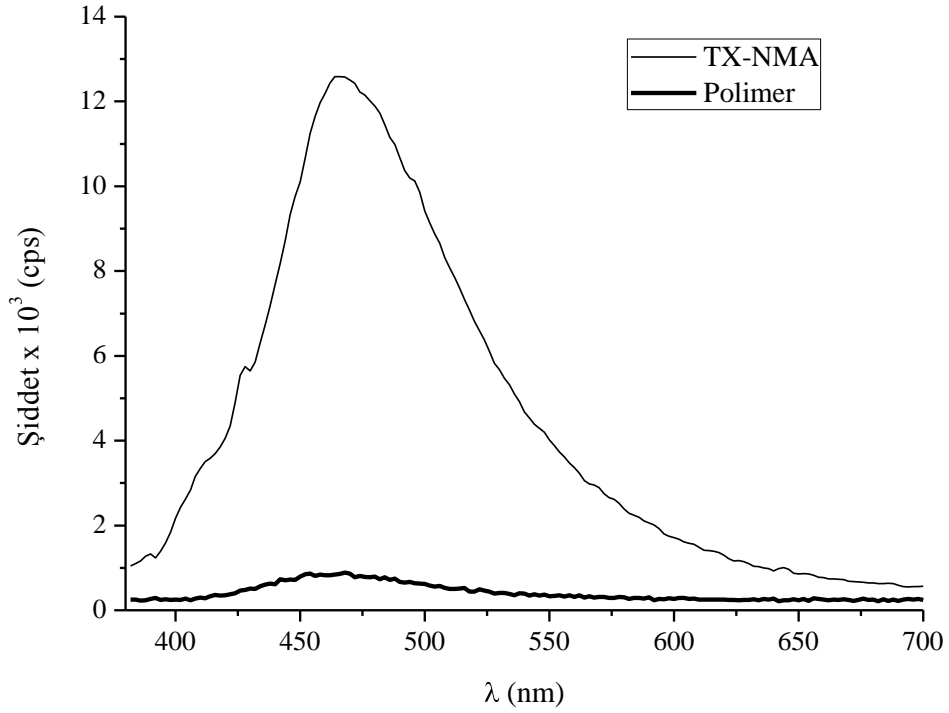
Şekil 4.50 TX-NMA'nın DMSO ve DMF içerisindeki floresans spektrumları ($\lambda_{u}=380$ nm).

TX-NMA'nın farklı çözücülerdeki floresans kuantum verimleri standart olarak 9,10-difenilantrasen kullanılarak Eşitlik 4.2'ye göre hesaplanmıştır. Çözücü polaritesinin artmasıyla kuantum verimlerinde azalma gözlenmektedir (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12 TX-NMA'nın floresans kuantum verimleri.

TX-NMA		
Çözücü	$\lambda_{maks.}$ (nm)	Floresans Kuantum Verimi (ϕ_f)
DMF	464	0,107
DMSO	466	0,084

Ayrıca fotobaşlatıcının fotobaşlatma mekanizmasını aydınlatmak amacıyla TX-NMA ve poli(metil metakrilat) polimerinin floresans spektrumları uyarma dalgaboyu 380 nm olacak şekilde alınmış, polimere takılan tiyokzanton kromofor gruplarının çok az olduğu görülmüştür (Şekil 4.51).

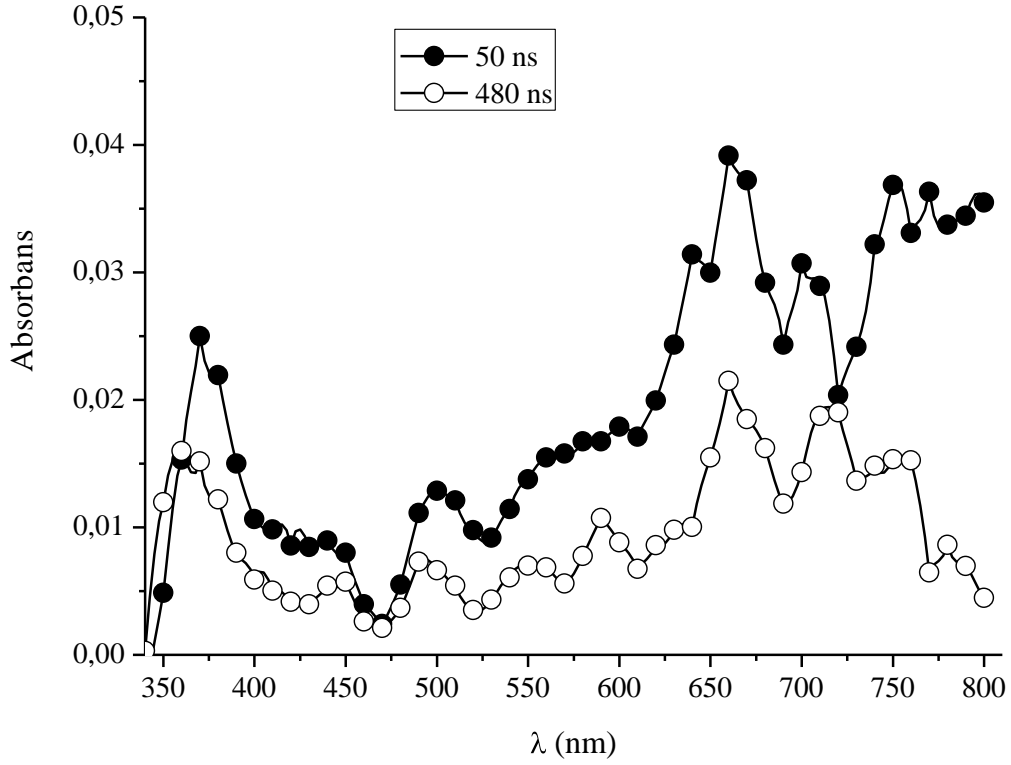


Şekil 4.51 TX-NMA ve polimerinin (50000 g.mol^{-1}) DMF içerisindeki floresans spektrumları ($\lambda_{\text{u}}=380 \text{ nm}$).

4.3.6 TX-NMA'nın Lazer Flaş Fotoliz Sonuçları

4.3.6.1 TX-NMA'nın Triplet-Triplet Absorbans Geçişleri

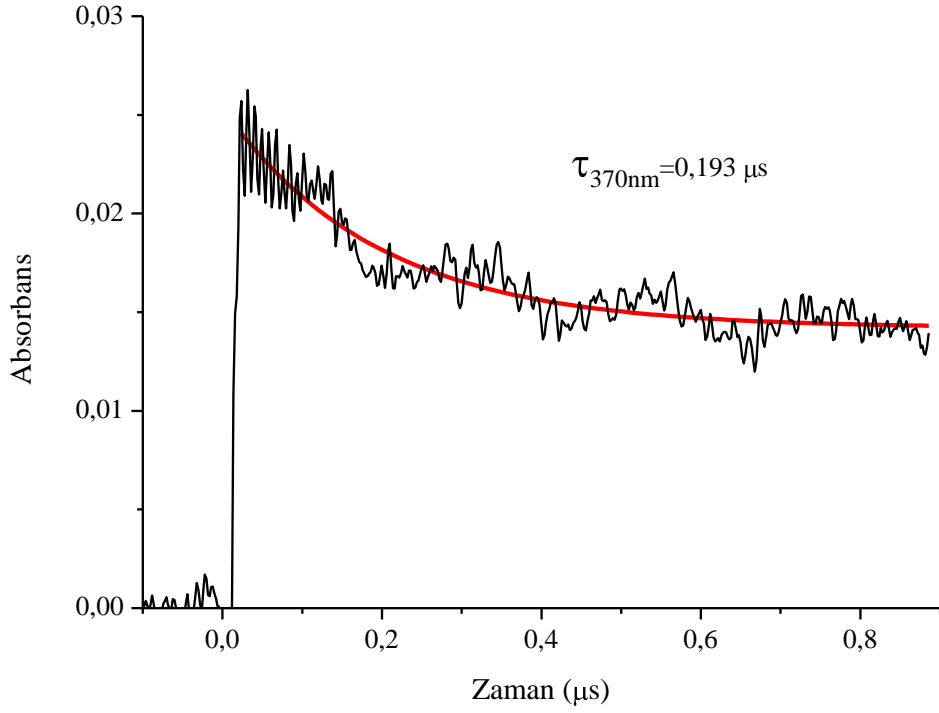
TX-NMA'nın triplet hali lazer flaş fotoliz tekniği kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.52'de TX-NMA'nın azot ile doyurulmuş DMF'deki çözeltisinin geçiş absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir. Spektrumlar 355 nm'de lazer ile aydınlatılarak 5 ns'de kayıt edilmiştir. Spektrum 370 ve 650 nm'de iki pik göstermektedir. 650 nm'deki pik tiyokzanton türevi olan TX-NMA'nın triplet-triplet absorpsiyonu olarak tanımlanmıştır.



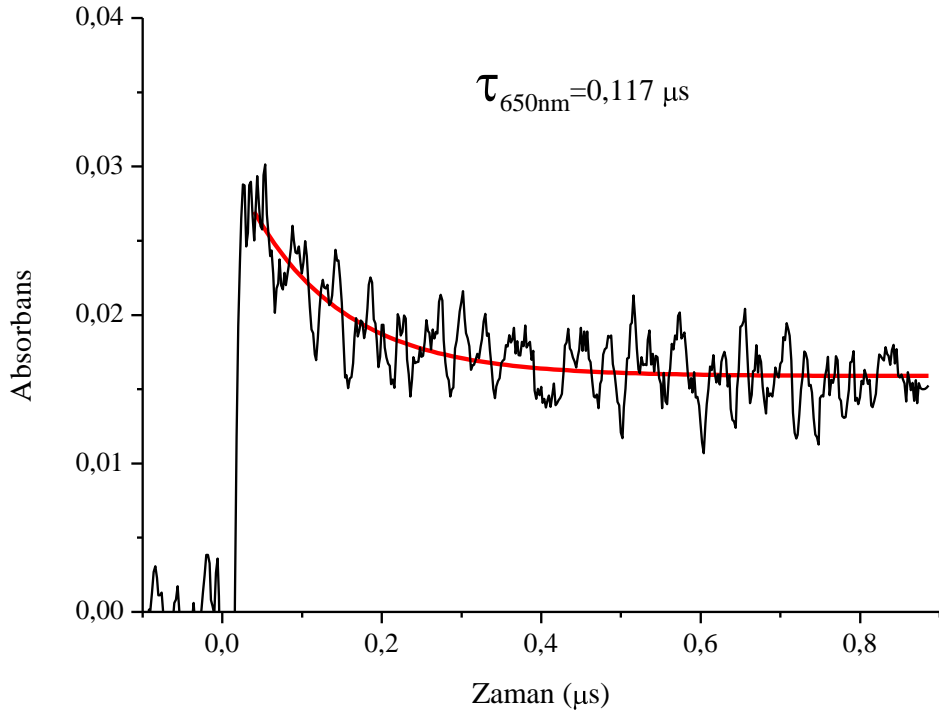
Şekil 4.52 TX-NMA'nın $[1,9 \times 10^{-4} \text{ M}]$ azot ile doyurulmuş DMF'deki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 50 ve 480 ns'de 25°C 'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.

TX-NMA, TX ve TX-SH'nin triplet-triplet spektrumlarına benzer olarak 650 nm'de geniş absorpsiyon kinetiği göstermektedir. 650 nm'de triplet-triplet absorpsiyonu 1. derece kinetiğe göre 0,117 μs ömründe azalmaktadır (Şekil 4.54).

380 nm'deki geçişi açıklamak daha zor olmakla beraber, TX-NMA'nın triplet-triplet absorpsiyonunun üstüste çakışmasından dolayı ortaya çıktığı düşünülmektedir. Tiyokzanton tripletleri ve tiyokzanton ketil radikallerinin 300-400 nm aralığında absorpsiyona sahip oldukları bilinmektedir (Şekil 4.52) (Ferreira vd., 2006; Aydın vd., 2005; Çokbağlan vd., 2003).

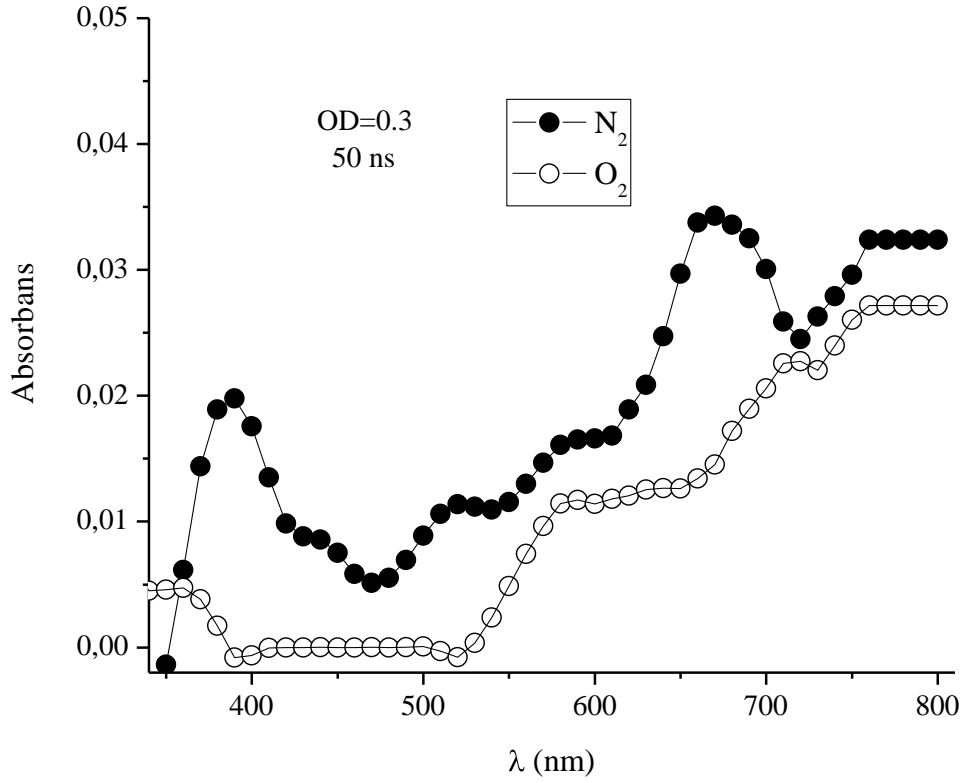


Şekil 4.53 TX-NMA'nın azot ile doyurulmuş DMF'deki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C'de 370 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.

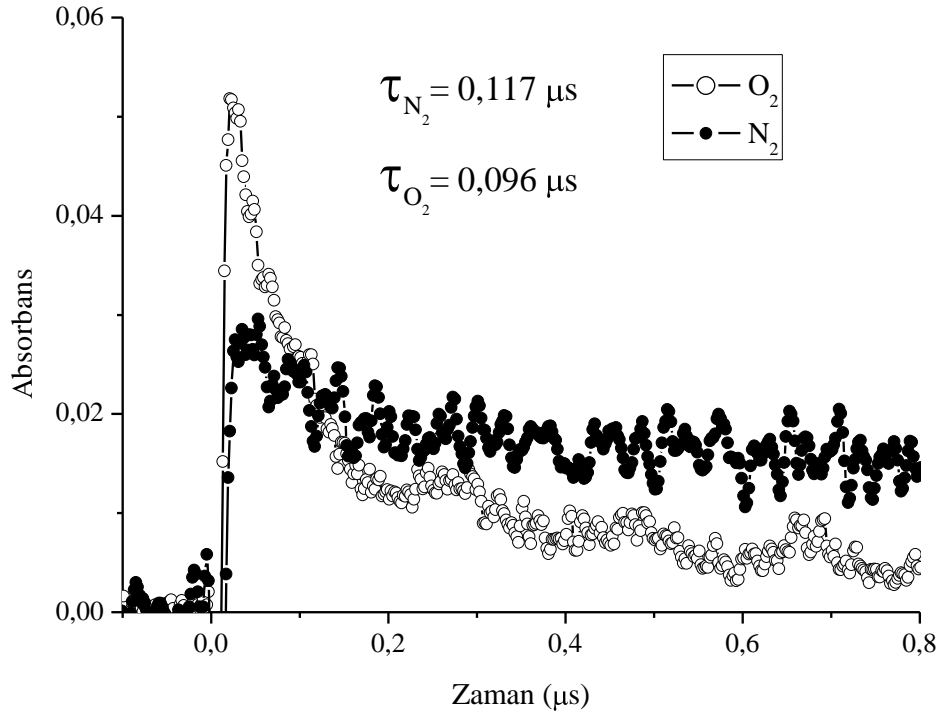


Şekil 4.54 TX-NMA'nın azot ile doyurulmuş DMF'deki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C'de 650 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetiği.

Her iki geçişin oksijen tarafından sönmüldüğü Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'da gösterilmektedir. Bu sönmüleme her iki geçişin de bir radikal veya triplet hal olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.55 TX-NMA'nın $[1,9 \times 10^{-4} \text{ M}]$ oksijen ve azot ile doyurulmuş DMF'deki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 50 ns'de 25°C 'de elde edilen absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.56 TX-NMA'nın oksijen ve azot ile doyurulmuş DMF'deki çözeltisinin lazer ile uyarılmasıyla (355 nm, 5 ns) 25⁰C'de 650 nm'de elde edilen absorpsiyon kinetikleri.

4.4 Gün Işığı Polimerizasyonu

Sentezlenen her üç görünür bölge fotobaşlatıcısı, güneş ışığı altında DMF içerisinde 1×10^{-3} M konsantrasyonda metil metakrilat monomeri varlığında 15 ve 30 dakika sürelerince aydınlatılmış, elde edilen polimerler metanolde çöktürüldükten sonra vakum altında kurutulup tartılmıştır. Polimerlerin dönüşüm yüzdeleri ve molekül ağırlıkları Çizelge 4.13'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.13 MMA'nın günışığı polimerizasyonu.

Fotobaşlatıcı	Kons. (mol.L ⁻¹)	15 dak. Dönüşüm (%)	30 dak. Dönüşüm (%)	M _n x 10 ⁻³ (g.mol ⁻¹) (30 dak.)
TX-MPA	1×10^{-3}	2,1	4,4	26,1
TX-MPM	1×10^{-3}	3,4	5,4	31,3
TX-NMA	1×10^{-3}	0,8	1,0	-

[MMA] = 4,68 mol.L⁻¹
Işık yoğunluğu (UVA) = 17 W/m².

4.5 Foto-DSC Çalışması

Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansını hızlı bir şekilde ölçmek için kullanılan etkin bir yöntemdir. Foto-DSC denemeleri sonucunda elde edilen ısı akış değerleri polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzde grafiklerine dönüştürülür ve kinetik incelemeler yapılabilmesine olanak sağlar (Doğruyol vd., 2008; Doğruyol vd., 2009; Cho vd., 2002).

%75 Epoksi akrilat (EA) ve %25 Tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA) monomerinin (P3038), TX-MPA, TX-MPM ve TX-NMA fotobaşlatıcıları ile başlatılmış fotopolimerizasyonu, orta basınçlı civa lambası içeren TA-DSCQ100 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu ünite 220–400 nm aralığında radyasyon yayar ve UV radiometer ile ölçülebilen 0–80 mW/cm² arası ışık şiddeti sağlar. Örneklerin ağırlığı $2 \pm 0,1$ mg'dır ve ölçümler azot atmosferinde (akış 50 ml/dak) oda sıcaklığında yapılmaktadır.

Örnekler oda sıcaklığında 4 dakika aydınlatılır. Isı akışı, sabit sıcaklıkta reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak elde edilir. Polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzdesi zamanın fonksiyonu olarak hesaplanır. Akrilat çifte bağları için reaksiyon ısı değeri teorik olarak $\Delta H_p^{teor.} = 86$ kJ/mol olarak kullanılmıştır (Andrejewska vd., 1998).

Sabit sıcaklıkta, foto-DSC'den ısı akışı (H_t), reaksiyon süresine karşı elde edilir. Polimerizasyon hızı (R_p) ve monomer dönüşüm yüzdeleri (C), zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıda belirtilen formüller ile elde edilir.

Polimerizasyon hızı;

Q/s: Saniyedeki ısı akışı,

M: Monomerin molar kütlesi,

n: Her bir monomer molekülündeki çifte bağ sayısı,

m: Örnekteki monomer kütlesi olmak üzere,

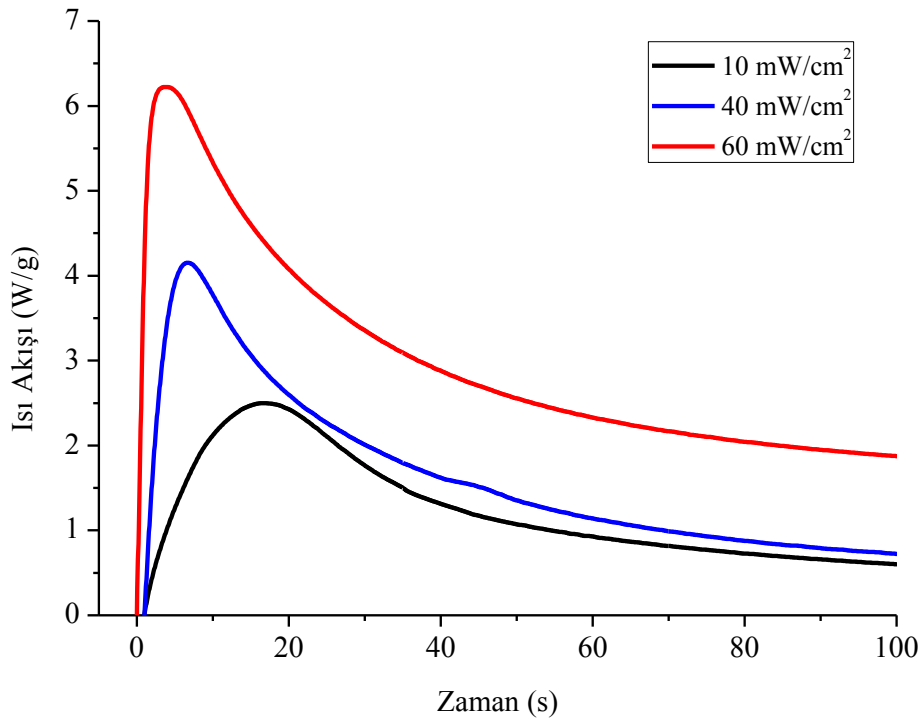
$$R_p = (Q/s)M/n \Delta H_p m \quad (4.7)$$

4.7 ile gösterilen eşitlikle hesaplanır. Monomer dönüşüm yüzdesi direkt ısı akışı eğrilerinden $C = \Delta H_t / \Delta H_p$ (Jiang vd., 2004; Maffezoli vd., 1998), formülü ile hesaplanabilir.

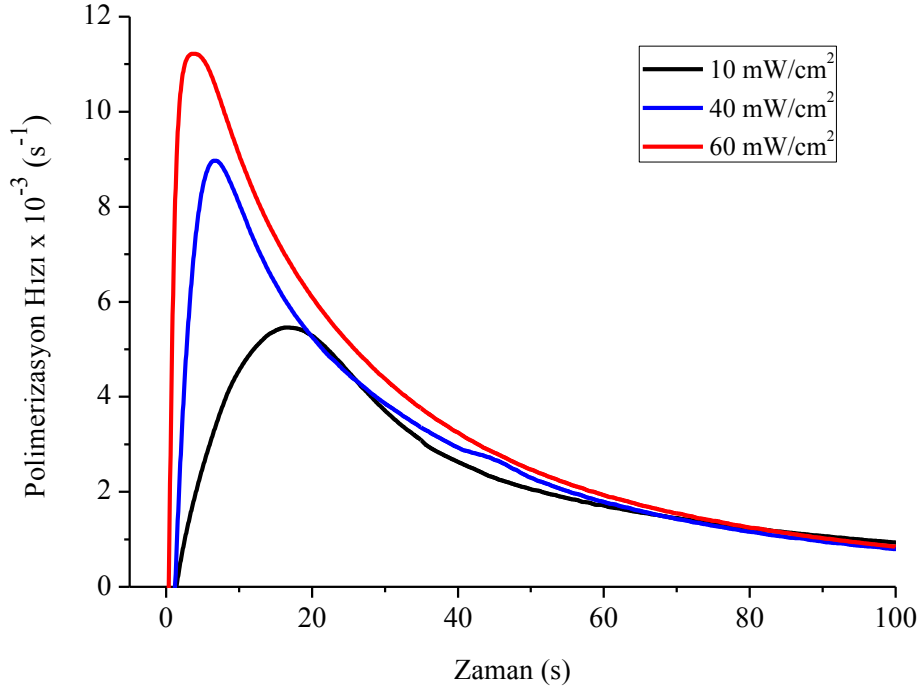
$$R_p = dC/dt = (dH_t/dt)/\Delta H_p \quad (4.8)$$

formülü (Eşitlik 4.8) ile verilmiştir (Maffezzoli vd., 1998; Wang vd., 2006).

EA+TPGDA monomerinin TX-MPA, TX-MPM ve TX-NMA fotobaşlatıcıları ile farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyonun zamana karşı ısı akış grafikleri “Q series explorer” programı ile “TA DSCQ100” cihazından doğrudan elde edilmiştir (Şekil 4.57, 4.60, 4.63).

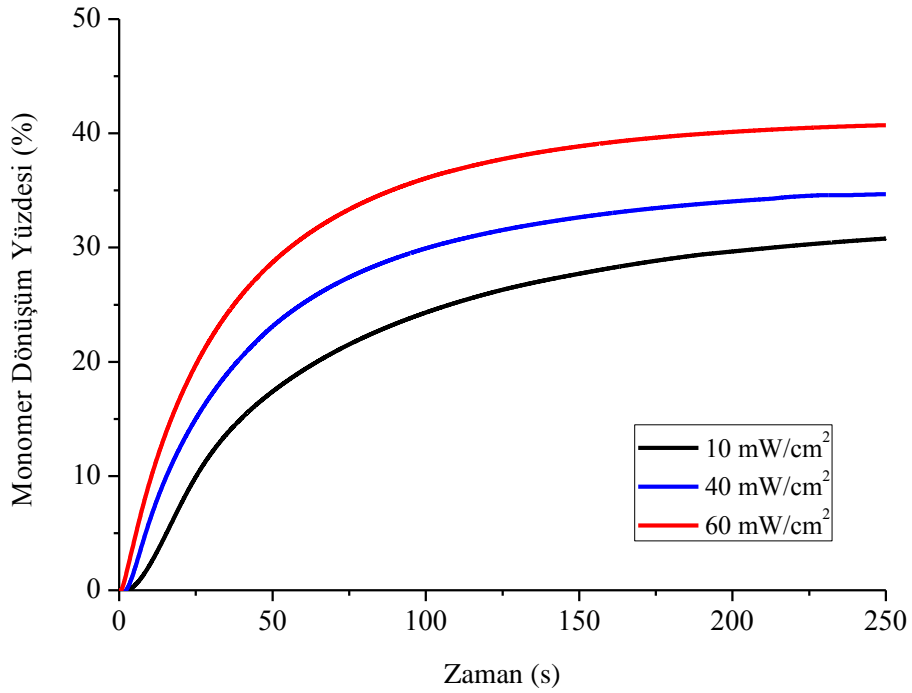


Şekil 4.57 TX-MPA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı ısı akış grafiği.

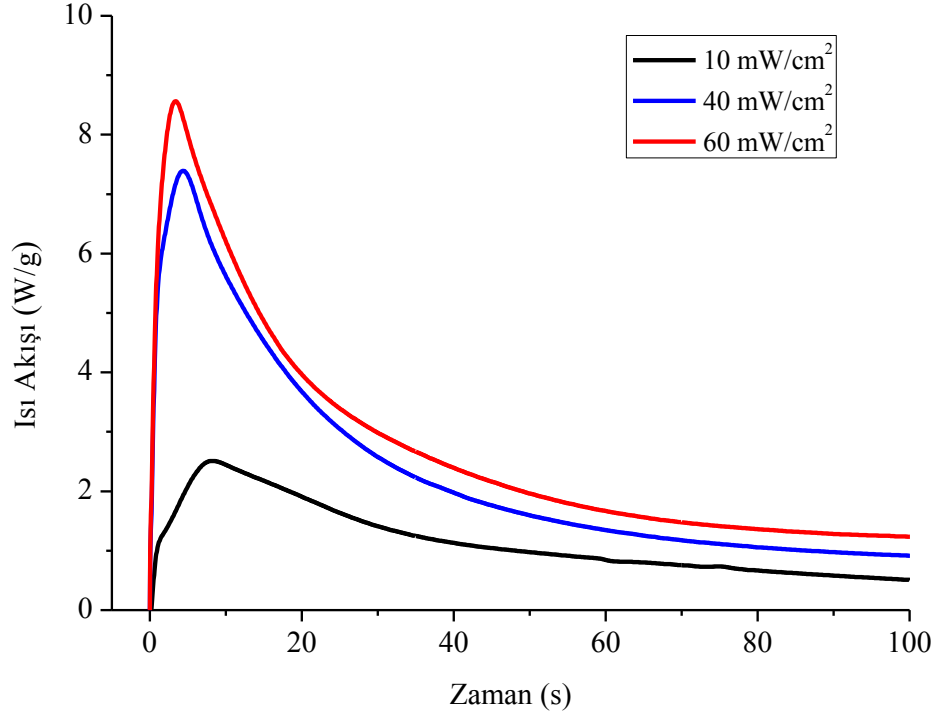


Şekil 4.58 TX-MPA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı hız grafiği.

Şekil 4.57, 4.58 ve 4.59'da görüldüğü gibi TX-MPA başlatıcısı için ısı akışı, polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzdesi değerleri ışık yoğunluğu 10 mW/cm²'den 60 mW/cm²'ye yükseldikçe artmaktadır.

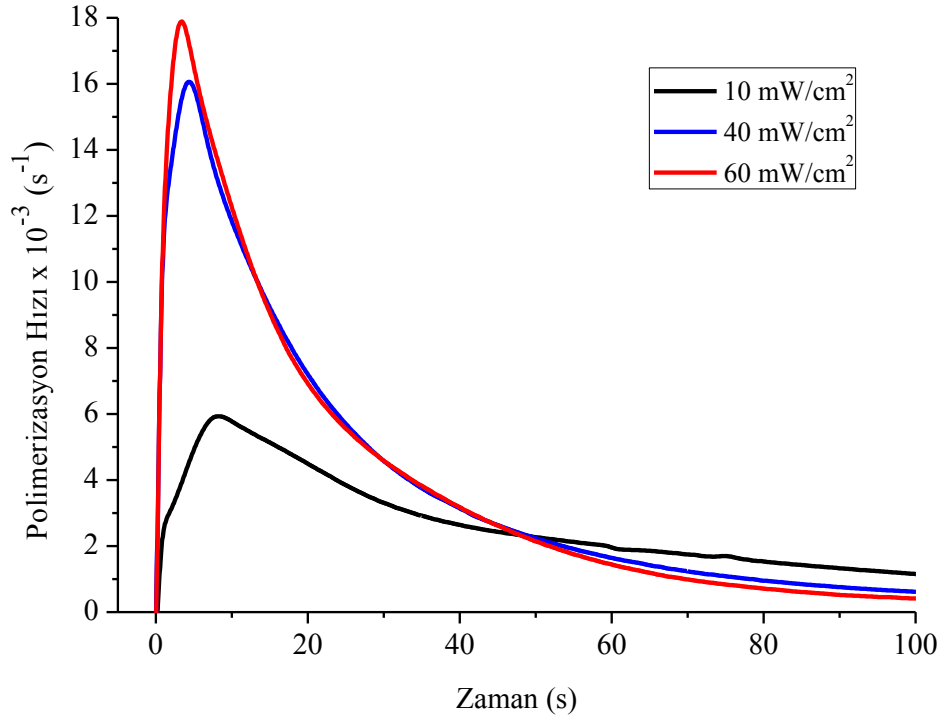


Şekil 4.59 TX-MPA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı monomer dönüşüm yüzdesi grafiği.

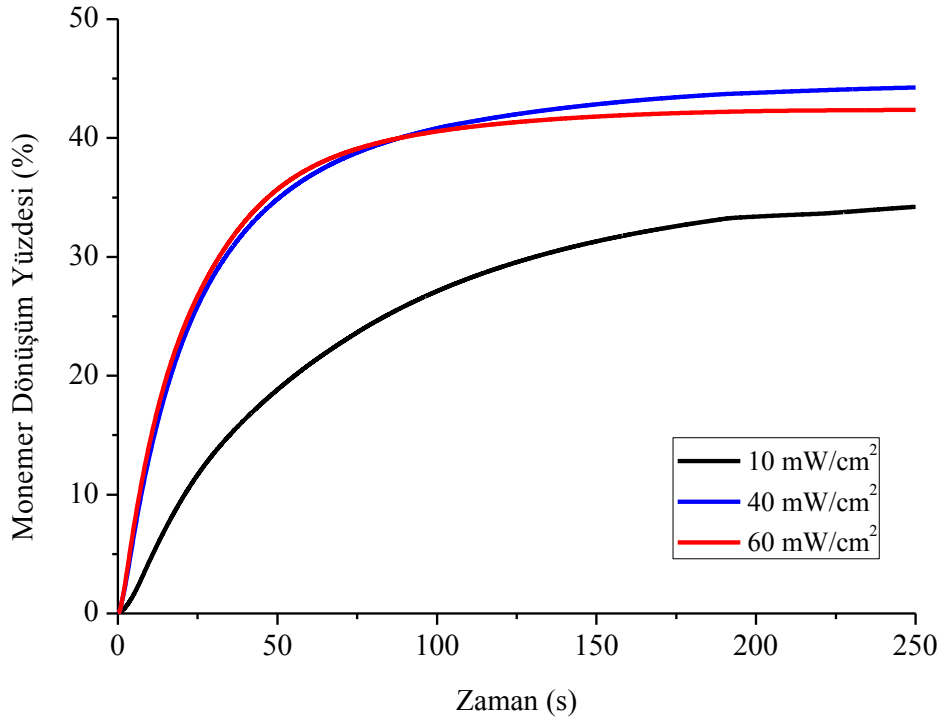


Şekil 4.60 TX-MPM ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı ısı akışı grafiği.

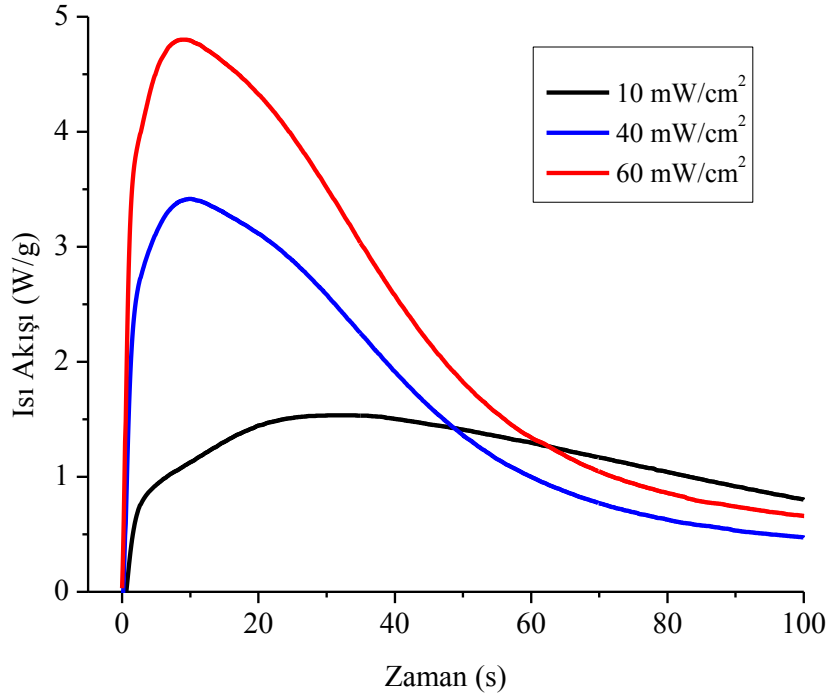
TX-MPM başlatıcısı için de Şekil 4.60, 4.61 ve 4.62'de görüldüğü gibi ısı akışı, polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzdesi değerlerinin ışık yoğunluğu yükseldikçe arttığı gözlenmiştir. Fakat 60 mW/cm² değerinde ters bir etki gözlenmekte ve son dönüşüm yüzde değerleri düşmektedir. Bunun nedeni de, yüksek ışık yoğunluğu değerinde başlama aşamasının daha etkin olması ve yüzeyde daha fazla sayıda radikal oluşmasıdır. Film yüzeyinde çok fazla sayıda oluşan radikaller filtre etkisi yaparak UV ışığının örneğin iç bölgelerine sızmasını engeller ve böylece son dönüşüm yüzde değeri yüksek ışık yoğunluklarında azalır (Doğruyol vd., 2009).



Şekil 4.61 TX-MPM ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı hız grafiği.

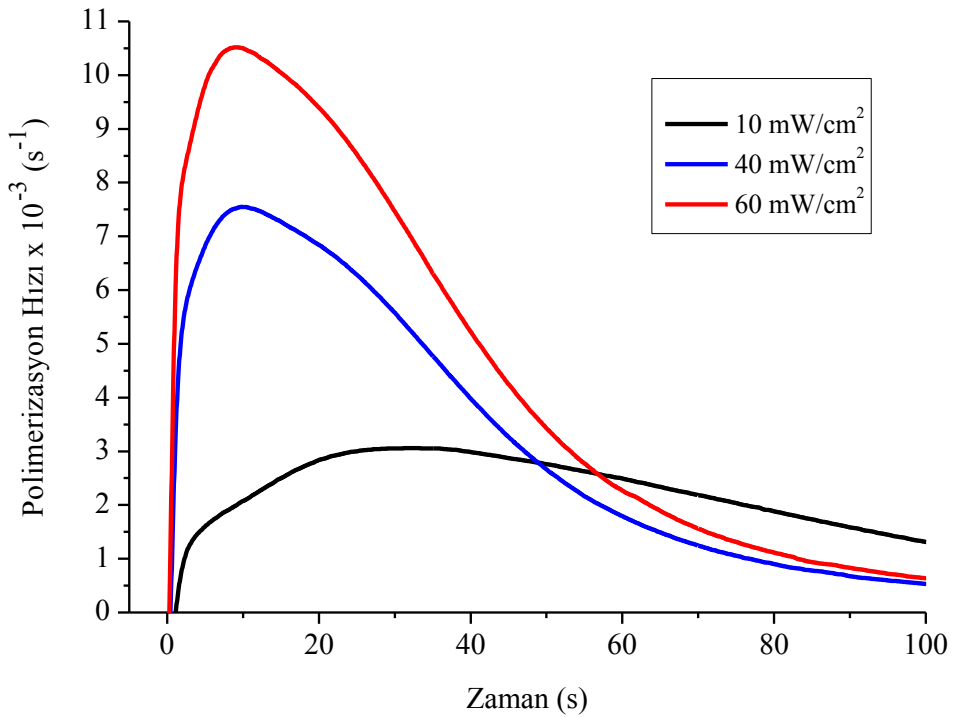


Şekil 4.62 TX-MPM ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı monomer dönüşüm yüzde grafiği.

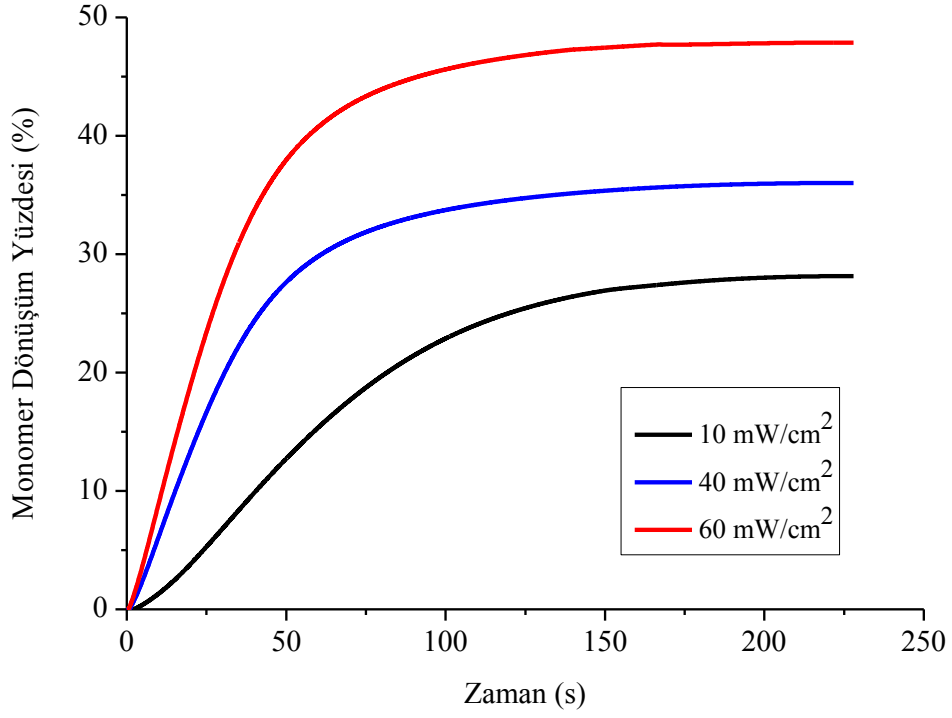


Şekil 4.63 TX-NMA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı ısı akış grafiği.

TX-NMA başlatıcısı için de ısı akışı, polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzdesi değerlerinin ışık yoğunluğu yükseldikçe arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.63, 4.64, 4.65).

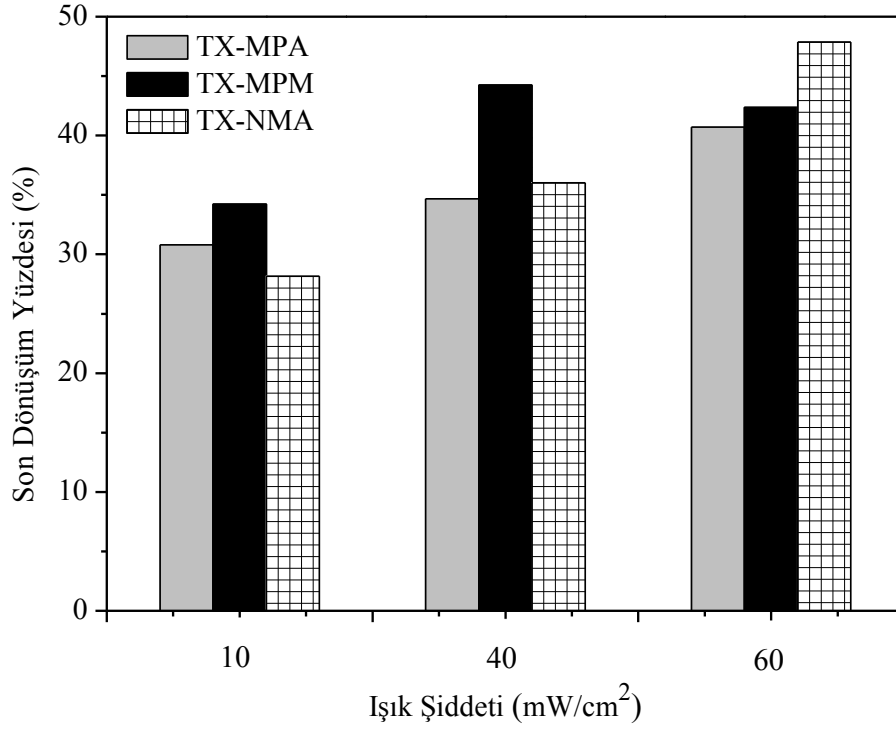


Şekil 4.64 TX-NMA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı hız grafiği.



Şekil 4.65 TX-NMA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı monomer dönüşüm yüzde grafiği.

Şekil 4.66, TX-MPA, TX-MPM ve TX-NMA ile başlatılmış P3038 epoksi bazlı diakrilat monomerinin fotopolimerizasyonunun 250 s süre ile aydınlatılarak foto-DSC'den elde edilmiş monomer dönüşüm yüzde değerlerini göstermektedir. Bu sonuçlara göre her üç fotobaşlatıcı içinde en etkin olanı TX-MPM'dir. 60 mW/cm² değerinde ise filtre etkisi nedeniyle ters bir etki gözlenmekte ve son dönüşüm yüzde değeri düşmektedir.



Şekil 4.66 TX-MPA, TX-MPM ve TX-NMA ile P3038'in fotopolimerizasyonunun zamana karşı monomer dönüşüm yüzde grafiği.

4.6 Açıl Fosfin Oksitlerin Serbest Radikal Polimerizasyonunda 2-Merkaptotiyokzantonun (TX-SH) Uyarıcı (Sensitizer) ve Yardımcı Başlatıcı Olarak Kullanılması

Serbest radikal polimerizasyonu için kullanılan 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfin oksit (TMDPO) ve bis(2,6-dimetoksibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfin oksit (BAPO) fotobaşlatıcılarının başlatma etkinliği, formülasyonlara 2-merkaptotiyokzaton'un (TX-SH) eklenmesiyle arttırılmıştır. TX-SH'nin burada iki görevi vardır, hem triplet uyarıcı olarak TMDPO ve BAPO'ya enerjisini aktarmak, hem de oksijenin geciktirici etkisini önlemek. Polimerizasyon çalışmalarına ek olarak lazer flaş fotoliz, floresans ve foto-DSC çalışmaları yapılmıştır. TX-SH ışığı absorplayarak ³(TX-SH)* uyarılmış hale geçmektedir, bu durumda enerjisini TMDPO ve BAPO'ya aktarır. TMDPO ve BAPO, α -bölünmesine uğrayarak başlatıcı radikalleri oluşturur. Hava ile doyurulmuş çözeltilere TX-SH'nin katılmasıyla mükemmel polimerizasyon verimleri elde edilmiştir. Bunun nedeni TX-SH'nin formülasyonlara katılmasıyla oluşan tiyil radikallerinin oksijenin olumsuz etkisini gidermesidir.

Bu çalışmada açıl ve bisaçilfosfin oksitlerin metakrilatlar ile polimerizasyonunda

formülasyonlara TX-SH'nin eklenmesiyle oluşan etkiler gözlenmiştir (Keskin vd., 2008).

4.6.1 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

Fotopolimerizasyon deneyleri hava ile doyurulmuş DMF çözeltileri içerisinde metil metakrilat ile fotobaşlatıcı olarak (2,4,6-Trimetilbenzoil) difenilfosfin oksit (TMDPO) ve bis-(2,6-dimetoksibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfin oksit (BAPO) kullanılarak TX-SH varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilmiştir, monomerin (MMA) polimere dönüşüm yüzdeleri Çizelge 4.14'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.14 MMA'nın TMDPO, BAPO, TX-SH ve TX beraberinde DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

Deneme	Fb ^a	[NMDEA] (mM)	[TX-SH] (mM)	[TX] (mM)	Dönüşüm ^b (%)	Mn x 10 ⁻³ (g.mol ⁻¹)	Mw/Mn
1	TMDPO	-	-	-	1,5	79,1	2,67
2	BAPO	-	-	-	5,5	74,4	2,59
3	TMDPO	10	-	-	2,7	66,1	2,83
4	BAPO	10	-	-	6,1	78,0	2,38
5	TMDPO	-	10	-	15,0	32,7	2,47
6	BAPO	-	10	-	17,5	38,9	2,26
7	TMDPO	-	1	-	15,0	26,6	2,63
8	BAPO	-	1	-	19,5	24,5	1,70
9	TMDPO	-	0,1	-	9,1	29,4	2,09
10	BAPO	-	0,1	-	9,1	30,0	2,56
11	TMDPO	-	-	1	12,2	31,8	1,85
12	BAPO	-	-	1	10,8	27,4	1,87
13	-	-	10	-	10,0	48,6	2,61
14	-	-	1	-	6,2	49,9	2,11

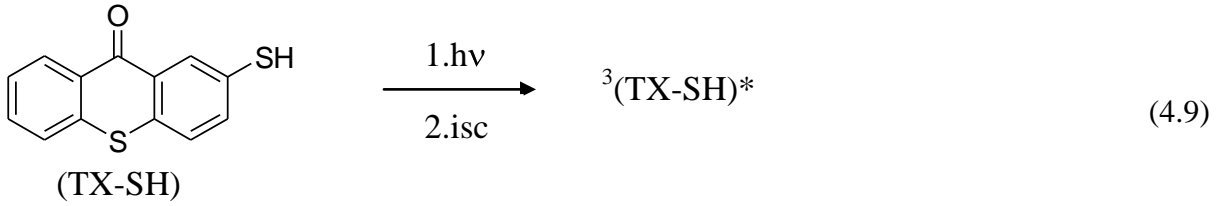
^a 1 mM. ^b [MMA] = 4,7 mM.

Çizelgede görüldüğü üzere, BAPO'nun başlatıcı olarak kullanıldığı fotopolimerizasyon düşük dönüşüm (%5,5) vermiştir. TX-SH'nin ilavesiyle ise dönüşümlerde belirgin bir artış gözlenmektedir (deneme 6, 8 ve 10). En yüksek dönüşüm ise TX-SH'nin 1 mM miktarda kullanıldığı polimerizasyonda mevcuttur (%19,5). TMDPO'nun kullanıldığı durumda dönüşüm yüzdesi TX-SH katılmasıyla %1,5'dan %15'e yükselmiştir. Daha yüksek TX-SH konsantrasyonunda elde edilen daha düşük dönüşüm (%17,5) yüzeydeki ışık absorpsiyonunun daha yüksek olması dolayısıyla ışığın örneğin içine sızmasının azalması nedeniyledir.

Açıl fosfin oksitlerin hava ortamında sertleşme etkinliği formülasyonlara aminlerin katılmasıyla arttırılabilir (Davidson, 1993; Hoyle vd., 1987). Bu çalışmadaki polimerizasyon

koşullarında NMDEA katılmasıyla dönüşümlerde TX-SH'ya oranla (deneme 5-10) daha az miktarda artış olmuştur (deneme 3 ve 4).

Daha önce yayınlandığı üzere TX-SH, aydınlatma ile metil metakrilat polimerizasyonunu başlatmaktadır (Çokbağlan vd., 2003). Polimerizasyon çalışmaları BAPO ve TMDPO yokluğunda sadece TX-SH ile de yapılmış (deneme 13 ve 14) ve sadece düşük dönüşümler (\leq %10) elde edilmiştir. Fakat BAPO (deneme 2) veya TX-SH'nın (deneme 14) katkı olmaksızın kullanıldığı durumda, başlatıcı karışımının (BAPO + TX-SH) kullanıldığı duruma göre daha düşük dönüşüm elde edilmiştir. Böylece dönüşümün mekanizmasının katkı değil sinerjistik olduğu söylenebilir. Bu mekanizmaya göre, BAPO ve TMDPO'nun TX-SH tarafından duyarlılaştırılması (uyarılması) mevcuttur. Burada TX-SH ışığı absorplayarak singlet uyarılmış hale geçer ve buradan hızlı bir şekilde triplet hale geçer (Eşitlik 4.9). TX-SH'nın triplet enerjisinin (272 kJ/mol) (Çokbağlan vd., 2003), TMDPO ve BAPO'nun triplet enerjilerinden (sırasıyla 263 ve 255 kJ/mol) (Jockusch vd., 1997), daha yüksek olduğu için, $^3(\text{TX-SH})^*$ 'dan aktarılan enerji ile TMDPO ve BAPO'nun etkin triplet halleri oluşur (Eşitlik 4.10 ve 4.11).



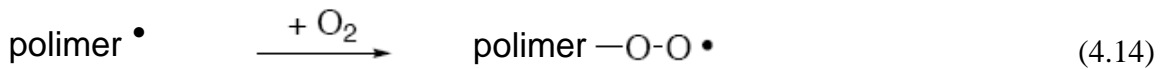
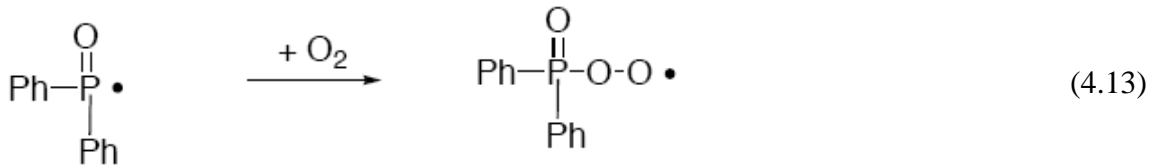
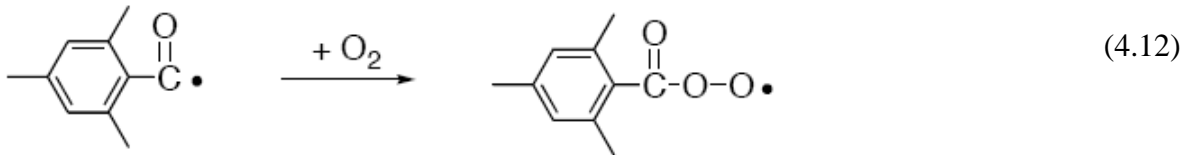
Moleküler oksijenin polimerizasyon mekanizması üzerindeki etkisini gözlemek için fotopolimerizasyon çalışmaları azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.15, TMDPO, BAPO, TX-SH ve/veya TX fotobaşlatıcıları varlığında monomerin (MMA) polimere dönüşüm yüzdelерini göstermektedir.

Çizelge 4.15 MMA'nın TMDPO, BAPO, TX-SH ve TX beraberinde DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.

Deneme	Fb ^a	[TX-SH] (mM)	[TX] (mM)	Dönüşüm (%)	Mn x 10 ⁻³ (g.mol ⁻¹)	Mw/Mn
1	TMDPO	-	-	5,4	23,7	4,53
2	BAPO	-	-	7,3	28,8	4,50
3	TMDPO	10	-	12,9	30,3	2,14
4	BAPO	10	-	12,2	34,8	2,11
5	TMDPO	1	-	10,9	47,7	2,15
6	BAPO	1	-	11,4	45,6	1,91
7	-	10	-	9,1	48,6	2,61
8	-	1	-	6,2	49,9	2,11
9	TMDPO	-	1	10,1	32,2	1,89
10	BAPO	-	1	8,5	28,3	1,73

^a Azot atmosferi altında yürütülmüştür.

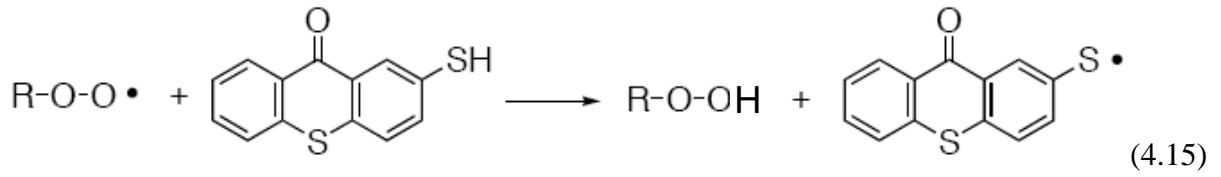
Beklenildiği üzere başka bir katkı olmadan TMDPO'nun (%5,4) ve BAPO'nun (%7,3), hava ile doyurulmuş koşullara kıyasla (%1,5 ve %5,5), oksijenin başlatıcı (Eşitlik 4.12 ve 4.13) ve polimer radikallerini (Eşitlik 4.14) söndürme etkisine bağlı olarak daha yüksek dönüşümler verdiği görülmüştür. TX-SH'nin varlığında ise ters bir etki gözlenmiştir. Diğer sonuçlarla karşılaştırıldığında oksijen varlığında daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir (Çizelge 4.14 ve 4.15).



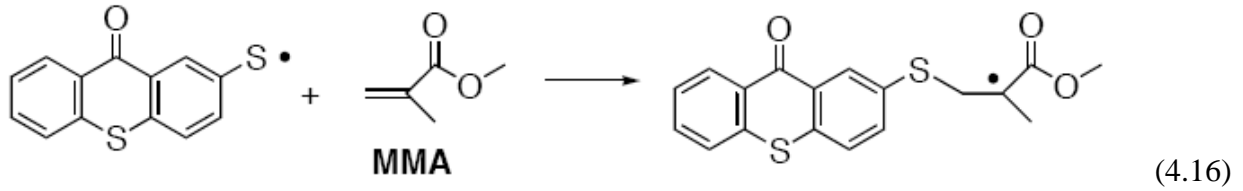
SH grubunun polimerizasyon üzerindeki etkisini görmek amacıyla polimerizasyon deneyleri, uyarıcı olarak TX-SH yerine TX kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Genel olarak TMDPO ve BAPO için TX'e nazaran TX-SH'nin uyarıcı olarak kullanıldığı durumda daha yüksek polimer verimleri elde edilmiştir (Çizelge 4.14 ve 4.15). Örneğin hava ile doyurulmuş

koşullarda TX-SH'nın BAPO için uyarıcı olarak kullanıldığı durumda %19,5'luk bir dönüşüm gözlenirken, TX'in kullanıldığı denemede sadece %10,8'lik dönüşüm elde edilmiştir. Bu sonuçlar SH grubunun polimerizasyon üzerindeki etkisini göstermektedir.

Önerilen mekanizma, oksijenin peroksi radikalleri üretmesi için radikal yakalaması (Eşitlik 4.12, 4.13 ve 4.14) ve peroksi radikallerinin TX-S' (tiyil) radikalleri oluşturmak üzere TX-SH'dan hidrojen almasıdır (Eşitlik 4.15).

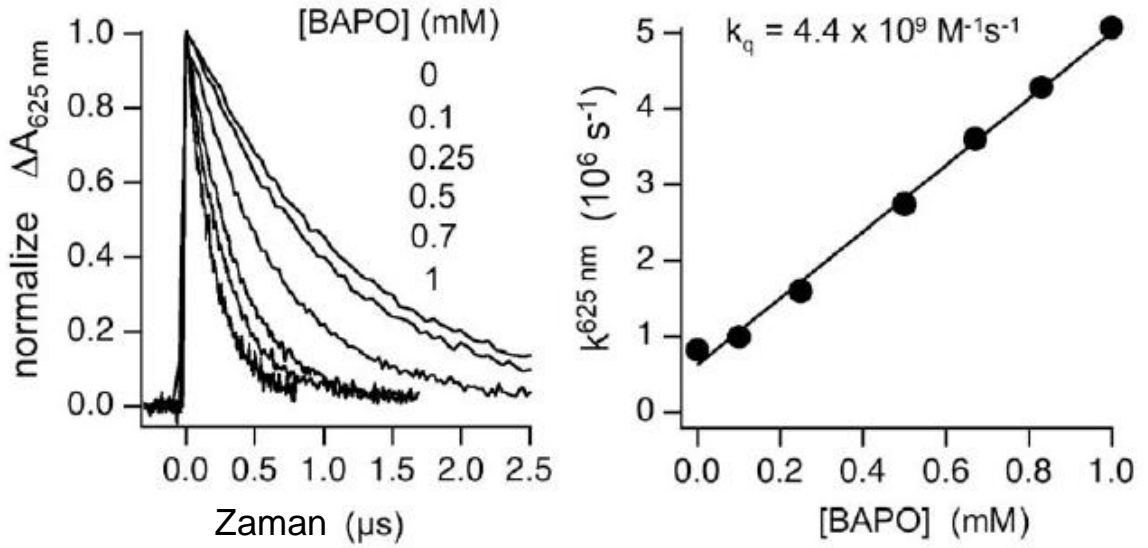


Tiyil radikalleri oksijenin geciktirici etkisini engeller ve monomerin çifte bağına katılarak polimerizasyonu başlatır (Eşitlik 4.16) (Keskin vd., 2008).



4.6.2 TX-SH'nın Uyarılmış Triplet Geçişlerinin BAPO ile Söndürülmesinin Lazer Flaş Fotoliz ile İncelenmesi

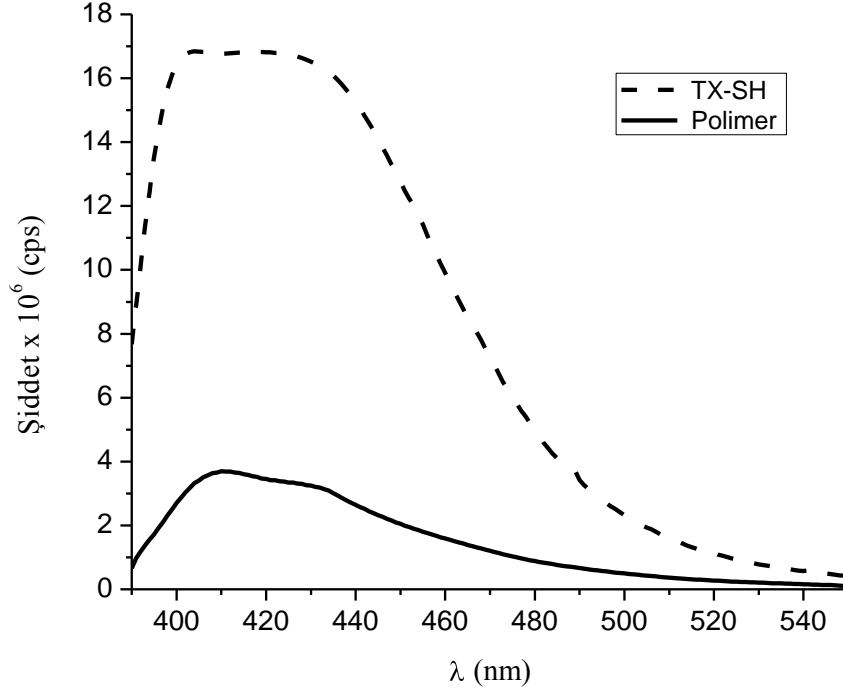
Triplet enerji aktarımının hız sabitini bulmak için lazer flaş fotoliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için TX-SH'nın asetonitril içerisindeki oksijensiz çözeltileri lazer pulslarıyla (355 nm, 5 ns), TX-SH'nın triplet hallerini oluşturmak için uyarılmıştır ve TX-SH'nın 625 nm'deki triplet-triplet absorpsiyonu gözlenmiştir (Çokbağlan vd., 2003). BAPO'nun sönüm grafikleri farklı konsantrasyonlarda kaydedilmiş ve birinci mertebeden kinetik model elde edilmiştir. Sönüm sonuçlarından BAPO'nun söndürme hız sabiti hesaplanmıştır ($k_q=4,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Şekil 4.67). Bu yüksek hız sabiti, polimerizasyon koşullarında BAPO'nun etkin duyarlılaştırılmasını göstermektedir (Keskin vd., 2008).



Şekil 4.67 Asetonitril içerisinde 23°C 'de BAPO tarafından söndürülen TX-SH tripletleri.

4.6.3 TX-SH ve Polimerinin Floresans Spektrumu

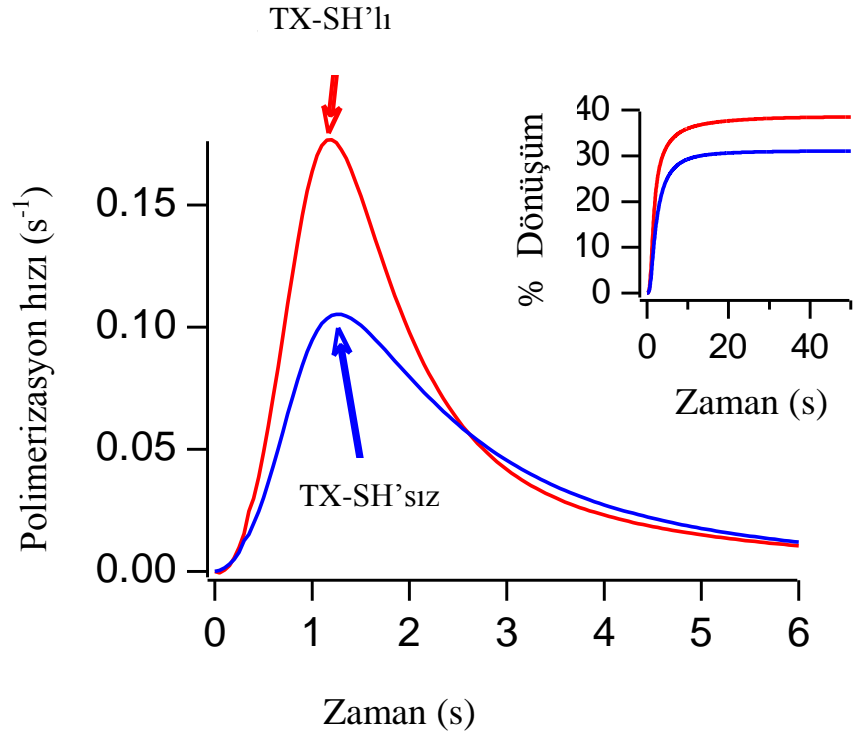
Bu mekanizmanın en önemli kısmı TX-kromoforunun polimer zincirine bağlanmış olmasıdır. Metil metakrilatın BAPO ve TX-SH varlığındaki fotopolimerizasyonundan elde edilen poli(metil metakrilat) polimerinin çözeltisi ile floresans çalışmaları yapılmıştır. TX-SH ve TX-SH kullanılarak hazırlanan poli(metil metakrilat) polimerinin floresans spektrumu benzen içerisinde, uyarma dalgaboyu 360 nm alınarak ölçülmüştür. Polimer çözeltisinin floresans spektrumunun TX-SH çözeltisiyle benzer olması (Şekil 4.68), TX-kromoforunun polimer zincirine bağlandığını göstermektedir (Keskin vd., 2008).



Şekil 4.68 TX-SH ile BAPO ve TX-SH kullanılarak hazırlanan poli(metil metakrilat) polimerinin benzen içerisindeki floresans spektrumu ($\lambda_{u} = 360$ nm).

4.6.4 BAPO ile TX-SH Varlığında ve Yokluğunda TMPTA'nın Polimerizasyonunun Foto-DSC ile İncelenmesi.

Polimerizasyon reaksiyonunun hızını bulabilmek için bir triakrilat olan ve film oluşturabilen TMPTA kullanılarak foto-DSC çalışması yapılmıştır. Bunun için BAPO, TX-SH ve TMPTA içeren formülasyon 10 saniye aydınlatılmış ve %38'lik bir dönüşüm elde edilmiştir. TX-SH'nin olmadığı durumda polimerizasyon daha yavaştır ve dönüşüm yüzdesi daha düşüktür (Şekil 4.69). Foto-DSC deneyleri formülasyonlara TX-SH'nin katılımının ne kadar önemli bir etki yaptığını göstermektedir.



Şekil 4.69 BAPO (%0,2) kullanılarak TX-SH (%0,02) varlığında ve yokluğunda TMPTA'nın polimerizasyonu ile elde edilen foto-DSC grafiği.

5. TARTIŞMA

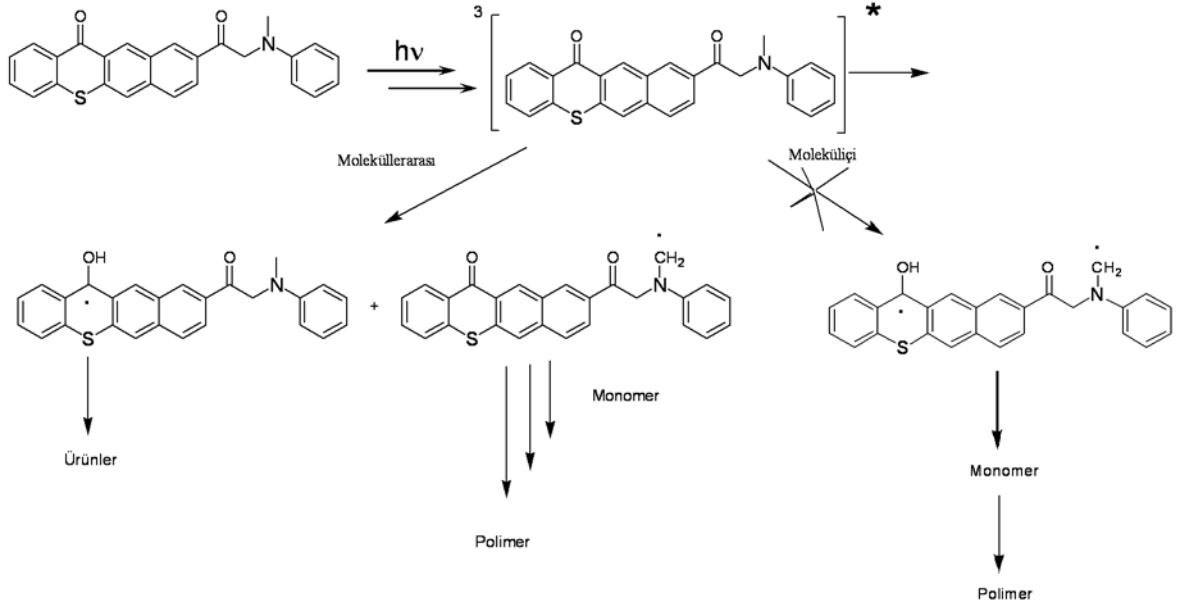
Tek bileşenli II.tip fotobaşlatıcı davranışı gösteren tiyokzanton bazlı görünür bölge fotobaşlatıcılarının sırasıyla; TX-MPA, TX-MPM ve TX-NMA, fotofiziksel özellikleri, fotokimyasal etkinlikleri ve fotobaşlatma mekanizmaları, UV-Vis absorpsiyon, floresans, fosforesans ve lazer flaş fotoliz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışıldı.

Başlatıcıların floresans ve fosforesanstan elde edilen fotofiziksel özellikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Başlatıcılar beraberinde elde edilen PMMA’nın absorpsiyon, floresans ve fosforesans spektrumları, polimerlere başlatıcıların kovalent olarak bağlandığını göstermektedir (Şekil 4.5, 4.8, 4.9, 4.11, 4.25, 4.28, 4.29, 4.31, 4.48 ve 4.51).

Çizelge 5.1 TX-MPA, TX-MPM ve TX-NMA’nın fotofiziksel özellikleri.

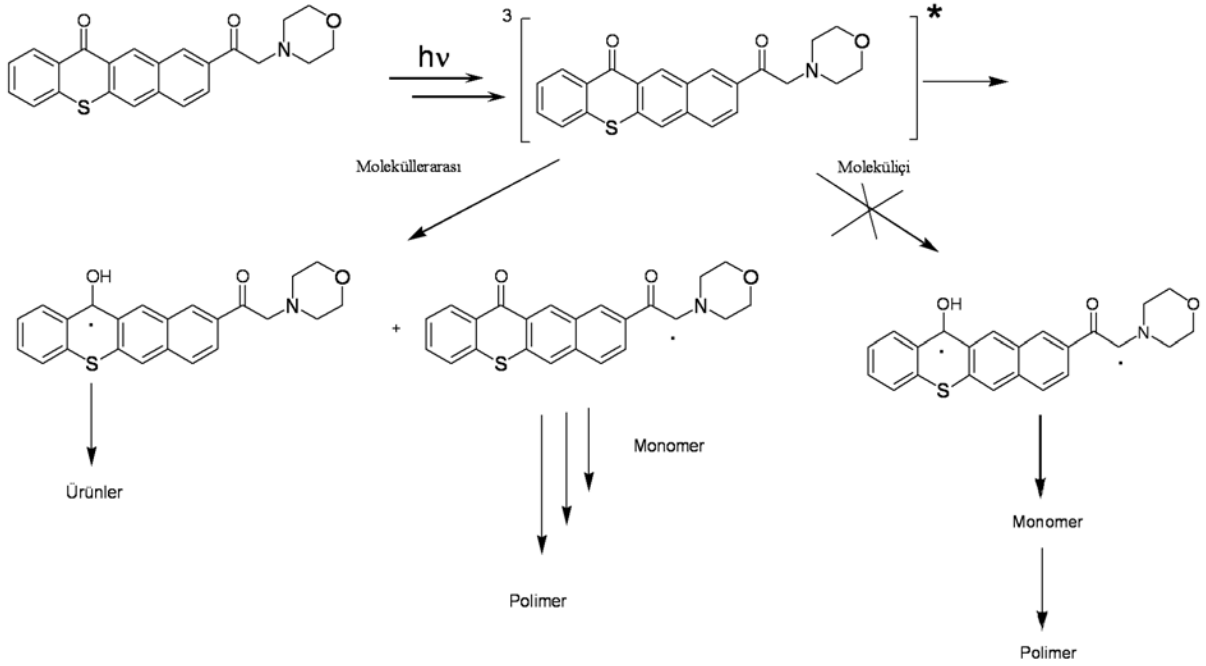
Fotofiziksel Özellikler	TX-MPA	TX-MPM	TX-NMA
E_{singlet} (kJ/mol)	286	295	278
E_{triplet} (kJ/mol)	222	218	-
τ_p (ms)	115	131	-
τ_T (μ s)	0,321	8,43	0,117
Φ_f	0,219	0,290	0,107

Lazer flaş fotoliz çalışmaları sonucunda, TX-MPA’nın triplet ömrü 0,321 μ s olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.17) ve başlatıcının farklı konsantrasyonlarında elde edilen triplet ömürlerinin farklılığı, fotobaşlatma mekanizmasının moleküllerarası hidrojen alınımı ile yürüdüğünü göstermektedir (Şekil 4.20 ve 5.1).

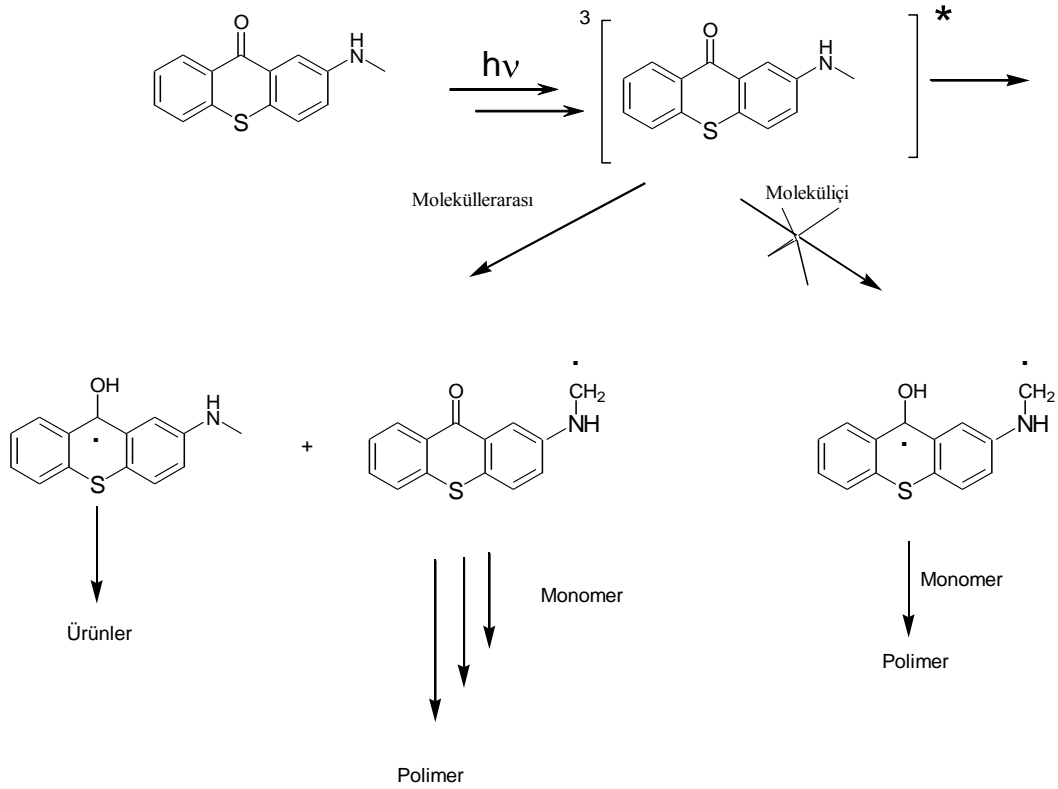


Şekil 5.1 TX-MPA'nın fotobaşlatma mekanizması.

Diğer iki fotobaşlatıcı için elde edilen sonuçlar da benzer olduğundan her iki başlatıcının da fotobaşlatma mekanizmasının TX-MPA'ya benzer olarak moleküllerarası hidrojen alınımı ile gerçekleştiği bulunmuştur (Şekil 5.2 ve 5.3).



Şekil 5.2 TX-MPM'nin fotobaşlatma mekanizması.



Şekil 5.3 TX-NMA'nın fotobaşlatma mekanizması.

Fotobaşlatıcıların çok fonksiyonlu akrilatlar beraberindeki fotopolimerizasyonu farklı ışık yoğunluklarında incelendi. Işık yoğunluğundaki artışın TX-MPM için fazla radikal üretimine ve bunun sonucunda da yüzeyde biriken radikallerin filtre etkisi oluşturarak polimerizasyon hızının düşmesine yol açtığı görülmüştür (Şekil 4.62). Fotobaşlatıcıların etkinliği foto-DSC ile kıyaslandığında en etkin fotobaşlatıcının TX-MPM olduğu ve 40 mW/cm^2 'de EA+TPGDA formülasyonununun %44,3'lük dönüşümü sağladığı bulunmuştur (Şekil 4.62).

Sentezlenen ve karakterize edilen her üç görünür gölge fotobaşlatıcısının, UV ile sertleştirilmiş kaplamalarda, özellikle görünür bölge fotobaşlatıcısı olarak pigmentler varlığında kullanım olanağı bulacağı beklenmektedir.

KAYNAKLAR

Allen N.S., Catalina F., Moghaddam B., Green P.N., Green W.A., (1986), "Photochemistry of Thioxanthenes-III Spectroscopic and Flash Photolysis Study on Hydroxy and Methoxy Derivatives", *Eur.Polym.J.*, 22:691-697.

Allen N.S., Salleh N.G., Edge M., Shah M. , Ley C., Morlet-Savary F. , Fouassier J. P., Catalina F., Green A., Navaratnam S., Parsons B.J., (1999), "Photophysical Properties and Photoinduced Polymerization Activity of Novel 1-chloro-4-oxy/acyloxythioxanthone Initiators", *Polymer*, 40: 4181-4193.

Andrejewska E., Andrzejewski M., (1998), "Polymerization kinetics of photocurable acrylic resins", *J. Polym. Sci. Part A. Polym Chem*, 36:665-673.

Angiolini L., Caretti D., Corelli E., Carlini C., Rolla P., (1996), "Copolymeric Systems Bearing Side-Chain Thioxanthone and α -Aminoacetophenone Moieties as Photoinitiators for Ultraviolet-Curable Pigmented Coatings", *J.of Applied Poly.Science*, 64:2247-2258.

Arsu N., Önen A., ve Yağcı Y., (1996), "Photoinitiated Zwitterionic Polymerization of Alkyl Cyanoacrylates by Pyridinium Salts", *Macromolecules*, 29:8973-8974.

Arsu N., (2002), "Use of 2-(*N*-methyl-*N*-phenylamino)-1-phenylethanol as synergist in UV-curing applications", *J.of Photochem. and Photobiol:A*, 153:129-133.

Arsu N., Holman R. ve Davidson R.S., (1995), "Factors Affecting the Photo-yellowing Occurs Photoinitiated Polymerization of Acrylates", *J.of Photochem. and Photobiol:A*, 87:169-175.

Aydın M., ve Arsu N., (1999), "The Effect of Amines on the Polymerization of Methyl methacrylate", *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 266:70-74.

Aydın M., Arsu N. ve Yagcı Y., (2005), "Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone thioacetic acid as One-component type II Photoinitiator", *Macromolecules*, 38:4133-4138.

Aydın M., Arsu N., ve Yağcı Y., (2003), "Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromol.Rapid Commun.*, 24:718-723.

Balta D.K, Arsu N., Yagci Y., Jockusch S., ve Turro N.J., (2007), "Thioxanthone-Anthracene: A New Photoinitiator for Free Radical Polymerization in the Presence of Oxygene", *Macromolecules*, 40:4138-4141.

Balta DK., Keskin S., Karasu F., ve Arsu N., (2007), "Quinoxaline Derivatives as Photoinitiators in UV-Cured coatings", *Progress in Org. Coatings*, 60:207-210.

Burget D., Mallein C., ve Fouassier J.P., (2004), "Photopolymerization of Thiol-allyl Ether and Thiol-acrylate Coatings with Visible Light Photosensitive Systems", *Polymer*, 45:6561-6567.

Burns G., (1967), "Flash Photolysis under Non-isothermal Conditions", *Canadian Journ.of Chemistry*, 45:2369-2374.

Catalina F., Tercero J.M., Peinado C., Sastre R., Mateo J.L., ve Allen N.S., (1989), "Photochemistry and Photopolymerization Study on 2-acetoxy and Methyl-2-Acetoxy Derivatives of Thioxanthone as Photoinitiators", *J.of Photochem. and Photobiol:A*, 50:249-258.

Cho J.D., Kim E.O., Kim H.K., Hong J.W., (2002), "An investigation of the Surface Properties and Curing Behavior of Photocurable Cationic Films Photosensitized by Anthracene", *Polym Test.*, 21:781-791.

Cho J.D., Kim H.K., Kim Y.S., Hong J.W., (2003), "Dual Curing of Cationic UV-curable Clear and Pigmented Coating Systems Photosensitized by Thioxanthone and Anthracene", *Polymer Testing*, 22:633-645.

Corrales T., Peinado C., Catalina F., Neumann M.G., Allen N.S., Rufs A.M., Encinas M.V., (2000), "Photopolymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Thioxanthone Derivatives: Photoinitiation Mechanism", *Polymer*, 41:9103-9109.

Corrales T., Catalina F., Allen N.S., Peinado C., (2005), "Novel Water Soluble Copolymers Based on Thioxanthone: Photochemistry and Photoinitiation Activity", *J.of Photochem. and Photobiol:A*, 169:95-100.

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

Cramer N.B., Reddy S.K., Cole M., Hoyle C. ve Bowman N., (2004), "Initiation and Kinetics of Thiol-ene Photopolymerizations without Photoinitiators", *Jour.of Polymer Sci.:Part A:Polym.Chem.*, 42:5817-5826.

Cramer N.B., Reddy S.K., Lu H., Cross T., Raj R., Bowman N., (2004), "Thiol-ene Photopolymerization of Polymer-derived Ceramic Precursors", *J.of Poly.Sci. Part A, Polymer*

Chem., 42:1752-1757.

Crivello J.V., (1999), "UV and Electron Beam-induced Cationic Polymerization", Nuclear Ins. and Methods in Physics Research B, 151:8-21.

Çokbağlan L., Arsu N., Yagci Y., Jockusch S., ve Turro N.J., (2003), "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 36:2649-2653.

Dalton J.C., Montgomery F.C., (1974), "Solvent Effects on Thioxanthone Fluorescence", *J.Am.Chem.Soc.*, 96:6230-6232.

Davidson R.S., (1993), "In Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Elsevier, London, 3:153.

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

Decker C., Nguyen T., (2000), "Photocrosslinking of Functionalized Rubbers IX. Thiol-ene Polymerization of Styrene-butadiene-block-copolymers", *Polymer*, 41:3905-3912.

Decker, C., Fizet M., (1980), "Laser Nephelometry Investigation of Fast Proceeding Photopolymerizations", *Makromol.Chem.Rapid.Commun.*, 1:637.

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

Dietliker K., Broillet S., Hellrung B., Rzadek P., Rist G., Wirz J., Neshchadin D., Gescheidt G., (2006), "Photophysical Investigations on Photoinitiators with Covalently Linked Thioxanthone Sensitizer Moieties", *Helv. Chim. Acta*, 89, 2211-2225.

Doğruyol Z., Karasu F., Balta D.K., Arsu N. ve Pekcan Ö., (2008), "Universality in Gelation of Epoxy acrylate with Various Photoinitiators: A Photo Differential Scanning Calorimetric Study", *Phase Transitions*, 81:935-947.

Doğruyol Z., Arsu N. ve Pekcan Ö., (2009), "Critical Exponents of Photoinitiated Gelation at Different Light Intensities", *J.of Macromol.Sci.Part B, Baskıda*.

Ferreira G.C., Schmitt C.C. ve Neumann M.G., (2006), "Dependence of the Thioxanthone Triplet-Triplet Absorption Spectrum with Solvent Polarity and Aromatic Ring Substitution",

J.Braz.Chem.Soc., 17: 905-909.

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

Hageman H.S., (1989), "Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology", Elsevier, London.

Hoyle C.E., Kim K.J., (1987), "The effect of aromatic amines on the photopolymerization of 1,6-hexanediol diacrylate", J.Appl.Polym.Sci., 33:2985-2996.

Jacobine A.F., (1993), "Thiol-ene Photopolymers", Radiation Curing in Poly.Sci.and Techn.:photopoly.mechanisms, III:219-68.

Jiang X.S., Xu H.J. ve Yin J., (2004), "Polymeric Amine Bearing Side-Chain Thioxanthone as a Novel Photoinitiator for Photopolymerization", Polymer 45:133-40.

Jiang X., Yin J., (2004), "Study of Macrophotoinitiator Containing in-chain Thioxanthone and Coinitiator Amines", Polymer, 45:5057-5063.

Jockusch S., Koptuyug I.V., McGarry P.F., Sluggett G.W., Turro N.J., Watkins D.M., (1997), "A Steady-State and Picosecond Pump-Probe Investigation of the Photophysics of an Acyl and a Bis(acyl)phosphine Oxide", J.Am.Chem.Soc., 119:11495-11501.

Jockusch S., ve Turro N.J., (1998), "Phosphinoyl Radicals Structure and Reactivity. A Laser Flash Photolysis and Time Resolved ESR Investigation", J.Am.Chem.Soc., 120:11773-11777.

Jockusch S., ve Turro N.J., (1999), "Radical Addition Rate Constants to Acrylates and Oxygene. α -Hydroxy and α -Amino Radicals Produced by Photolysis of Photoinitiators", J.Am.Chem.Soc., 121:3921-3925.

Kasapoğlu F., Önen A., Bıçak N., ve Yağcı Y., (2002), "Photoinitiated Cationic Polymerization Using a Novel Phenacyl Anilinium Salt", Polymer, 43:2575-2579.

Kayaman-Apohan N., Amanoel A., Arsu N., ve Güngör A., (2004), "Synthesis and Characterization of UV-Curable Vinyl Ether Functionalized Urethane Oligomers", Progress in Org. Coatings, 49:23-32.

Kawamura K., (2004), "Novel and Efficient Dye-linked Radical Generators for Visible Light Photoinitiating Polymerization", J.of Photochem. and Photobiol:A, 162:329-338.

Keskin S., ve Arsu N., (2006), "Using 2-(N-Methyl-N-Phenylamino) acetonaphthone as Photoinitiator for the Polymerization of Methyl methacrylate", *Polymer Bulletin*, 57:643-650.

Keskin S., ve Arsu N., (2006), "Investigation of the Photoinitiation of Methyl methacrylate Polymerization by 2-Morpholino acetonaphthone", *Progress in Organic Coatings*, 57: 348-351.

Keskin S., Jockusch S., Turro N.J. ve Arsu N., (2008), "2-Mercaptothioxanthone as Sensitizer and Coinitiator for Acylphosphine Oxide Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 41:4632-4634.

Kolczak U., Rist G., Dietliker K., ve Wirz J., (1996), "Reaction Mechanism of Monoacyl- and Bisacylphosphine Oxide Photoinitiators Studied by ^{31}P -, ^{13}C -, and ^1H -CIDNP and ESR", *J.Am.Chem.Soc.*, 118:6477-6489.

Krongauz V.V., Chawla C.P., (2003), "Revisiting Aromatic Thiols Effects on Radical Photopolymerization", *Polymer*, 42, 3871-3876.

Lee T.Y., Guymon C.A., Jönsson E.S. ve Hoyle C.E., (2004), "The Effect of Monomer Structure on Oxygen Inhibition of (meth)acrylates Photopolymerization", *Polymer*, 45:6155-6162.

Liska R., (2004), "Photoinitiators with Functional Groups. VI. Chemically Bound Sensitizers", *J.of Poly.Sci.Part A.Polym.Chem.*, 42:2285-2301.

Maffezzoli A., Terzi R., (1998), "Effect of Irradiation Intensity on the Isothermal Photopolymerization Kinetics of Acrylic Resins for Stereolithography", *Thermochimica Acta*, 321:111-121.

Mishra M.K., Yagci Y., (1998), "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", New York, Chapter 7.

Neumann M.G., Gehlen M.H., Encinas M.V., Allen N.S., Corrales T., Peinado C., ve Catalina F., (1997), "Photophysics and Photoreactivity of Substituted Thioxanthenes", *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 93:1517-1521.

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

Önen A., ve Yağcı Y., (2001), "Synthesis of a Novel Addition-fragmentation Agent Based on Michler's Ketone and Its Use as Photoinitiator for Cationic Polymerization", *Polymer*,

42:6681-6685.

Önen A., ve Yağcı Y., (2001), "Initiation of Cationic Polymerization by Using Allyl Anilinium Salts in the Presence of Free Radical Initiators", *Macromolecules*, 34:7608-7612.

Park Y., Kim J., ve Choi H., (2000), "Investigation of Process Optimization in Synthesis of Thioxanthone from 2,2'-Dithiobisbenzoic Acid and Cumene", *J.of Industrial and Engin.Chem.*, 6:431-436.

Pappas S.P., (1991), "Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology", Elsevier, London.

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

Rabek J.F., (1982), "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics", John Wiley & Sons, New York.

Şenyurt A.F., ve Hoyle C.H., (2006), "Three Component Ketocoumarin, Amine, Maleimide Photoinitiator II", *European Polymer Journal*, 42:3133-3139.

Segurola J., Allen N.S., Edge M., Mahon A., (1999), "Design of Eutectic Photoinitiator Blends for UV/Visible Curable Acrylated Printing Inks and Coatings", *Progress in Org. Coatings*, 37:23-37.

Segurola J., Allen N.S., Edge M., Parrondo A., Roberts I., (1999), "Photochemistry and Photoinduced Chemical Crosslinking Activity of Several Type II Commercial Photoinitiators in Acrylated Prepolymers", *J.of Photochem.Photobiol A:Chemistry*, 122:115-125.

Sluggett G.W., McGarry P.F., Koptuyg I.V., Turro N.J., (1996), "Laser Flash Photolysis and Time-Resolved ESR Study of Phosphinoyl Radical Structure and Reactivity", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 7367.

Temel G., Arsu N., ve Yağcı Y., (2006), "Polymeric Side Chain Thioxanthone Photoinitiator for Free Radical Polymerization", *Polymer Bulletin*, 57:51-56.

Thrush B.A., (2003), "The Genesis of Flash Photolysis", *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2:453-454.

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

Ye Q., Park J., Topp E., Spencer P., (2008), "Effect of Photoinitiators on the in vitro Performance of a Dentin Adhesive Exposed to Simulated Oral Environment", *Dental*

Materials, 4:452-8.

Yurteri S., Önen A., ve Yağcı Y., (2002), "Benzophenone Based Addition Fragmentation Agent for Photoinitiated Cationic Polymerization", European Polymer Journal, 38:1845-1850.

Wang H., Wei J., Jiang X., ve Yin J., (2006), "Novel Polymerizable N-aromatic Maleimides as Free Radical Initiators for Photopolymerization", Polymer International, 55:930-937.

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

Weber M., Khudyakov I.V., Turro NJ., (2002), "An Electron Spin Resonance and Laser Flash Photolysis Study of Radical Addition to Vinyl Acrylate and Related Alkenes", J. Phys. Chem. A, 106, 1938-1945.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	28.03.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1988-1989	Özel Boğaziçi Lisesi
	1989-1995	Özel Ata Lisesi
Lisans	1995-1999	Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2000-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı
Doktora	2002-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

1999-2000	Medistar Biyomedikal Mühendislik A.Ş.
2000-2002	Nemed Tıbbi Ürünler San. A.Ş.
2002-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi