

154184

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**5-TİYANAFTASEN-12-ON'UN SENTEZİ VE
FOTOPOLİMERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

Öğretmen Nihal ÇETİNER

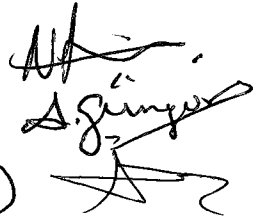
FBE Kimya Anabilimdalı Fizikokimya Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

Jüri : Prof. Dr. Atilla GÜNBÖR (MÜ)

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)



İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 GİRİŞ	1
2 TEORİK BÖLÜM.....	2
2.1 Fotokimya'ya Giriş.....	2
2.2 Fotokimya Kanunları.....	4
2.2.1 Absorbsiyon	4
2.2.2 Kuantum Verimi ve Etkinliği	6
2.3 Temel ve Uyarılmış Haller	6
2.4 Molekülün Uyarılması.....	7
2.4.1 Frank-Condon Olayı.....	8
2.5 Uyarılmış Moleküldeki Enerji Yayımı.....	9
2.5.1 Sistem içi ve Sistemlerarası Geçişler	11
2.5.1.1 Işımsız Geçişler	12
2.5.1.2 Işımlı Geçişler	12
2.6 Kromofor Gruplarının Uyarılması	13
2.7 Uyarılmış Hallerin Söndürme İşlemleri.....	14
2.8 Çözültide Söndürme İşlemleri.....	15
2.9 Fotofiziksel İşlemlerin Kinetiği	15
2.10 Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	16
2.11 Fotobaşlatıcı Sistemleri.....	18
2.11.1 I. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları	18
2.11.1.1 Aromatik Karbonil Bileşikleri.....	20
2.11.1.2 Peroksi Bileşikleri	23
2.11.2 II. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları.....	24
2.11.2.1 Aromatik Keton- Sinerjist Sistemi	27
2.11.2.2 Benzil ve Kinonlar	30
2.12 Oksijenin Geciktirici Etkisi.....	30
2.13 Fotobaşlatıcı Seçimi ve Konsantrasyonu.....	32
2.14 Işık Kaynakları	33
2.15 Zamana Bağlı İnfrared Spektroskopisi (RTIR)	34
3 DENEYSEL ÇALIŞMA	36

3.1	Kimyasal Maddeler	36
3.2	Cihazlar	36
3.3	TX-Np Sentezi.....	36
3.4	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon	39
3.5	Zamana Bağlı FTIR Spektroskopi Ölçüm Sonuçları.....	43
3.6	Fotobeyazlaşma.....	47
3.7	Floresans Spektrum Ölçümleri.....	48
3.7.1	Söndürme İşlemi	48
4	SONUÇ ve ÖNERİ	53
KAYNAKLAR.....		54
ÖZGEÇMİŞ.....		56



SİMGE LİSTESİ

- C Işıq hızı
 λ Dalgaboyu
h Planck sabiti
 ϵ Molar absorbtivite katsayısı
 ϕ Kuantum verimi
I Işıq şiddeti
 ν Işıqın frekansı



KISALTMA LİSTESİ

EA	Epoksi akrilat
MMA	Metilmetakrilat
NMDEA	N-Metilen dietanolamin
Np	Naftalin
RTIR	Zamana Bağlı Infrared Spektrofotometresi
St	Stiren
TMPTA	Trimetilol propan triakrilat
TX	Tiyazanton
TX-Np	5- Tiyanaftasen-12 -on
UV	Ultraviyole



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Elektrik ve manyetik alanların gösterimi.....	2
Şekil 2.2	Elektromanyetik spektrum.....	3
Şekil 2.3	Bir molekülün absorpsiyon spektrumu.....	5
Şekil 2.4	İki atomlu potansiyel enerji eğrileri ve Franck-Condon Geçişi.....	8
Şekil 2.5	Organik fotokimyasal reaksiyonların izlediği yol.....	9
Şekil 2.6	Organik fotokimyasal reaksiyonların spin konfigürasyonuna göre gösterimi.....	10
Şekil 2.7	Naftalin için Jablonski Diagramı.....	11
Şekil 2.8	Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi.....	31
Şekil 2.9	UV ile kürleştirmede kullanılan lambaların spektral çıktıları.....	34
Şekil 2.10	RTIR Spektrumu. ile kaydedilmiş bir polimerizasyon grafiği.....	35
Şekil 3.1	TX-Np'nin UV spektrumu.....	38
Şekil 3.2	TX-Np'nin IR spektrumu.....	38
Şekil 3.3	TX-Np'nin ¹ H NMR spektrumu.....	39
Şekil 3.4	TX-Np ve TX'in EA'da zamana bağlı FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları.....	45
Şekil 3.5	TX-Np ve TX'in EA'da zamana bağlı FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları.....	45
Şekil 3.6	TX-Np ve TX'in TMPTA'de zamana bağlı FTIR spektroskopisi ölçüm sonucu.....	46
Şekil 3.7	TX-Np ve TX'in TMPTA'de zamana bağlı FTIR spektroskopisi ölçüm sonucu.....	46
Şekil 3.8	TX-Np [5.96×10^{-5} M]'in fotobeyazlaşması.....	47
Şekil 3.9	TX-Np'nin St ilavesi sonrası floresans spektrumları.....	49
Şekil 3.10	TX-Np'nin MMA ilavesi sonrası floresans spektrumları.....	50
Şekil 3.11	TX-Np'nin Np [3×10^{-4} M] ilavesi sonrası floresans spektrumları.....	51

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Organik ve polimerik moleküllerdeki uyarılmış hal reaksiyon tipleri.....	13
Çizelge 2.2 Söndürme işlemlerindeki fotofiziksel işlemler.....	15
Çizelge 2.3 Fotofiziksel işlemler ve hızları.....	15
Çizelge 2.4 Tiyozanton türevleri.....	28
Çizelge 3.1 MMA'nın hava ortamında TX-Np beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu	40
Çizelge 3.2 MMA'nın azot ortamında TX-Np beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu.	42
Çizelge 3.3 MMA'nın TX-Np ve Np beraberindeki polimerizasyonu.....	42
Çizelge 3.4 MMA'nın TX ve Np beraberindeki polimerizasyonu.....	43



ÖNSÖZ

Söze tüm öğretmenlerimi anmakla başlamak istiyorum. Bilimsel gelişme onların ürünüdür.

Yalnız başladığım bu programın bir kısmına oğlum ile devam ettim ve şimdi de bir aile olarak bitiriyoruz. Aynı zamanda çalışarak bu işi yürütmek elbette kolay olmadı. Uzun sürdü ama bitirdim, mutluyum.

Bu tezin ortaya çıkmasında katkısı olanları anarken, başta konunun seçimi olmak üzere, çalışmam sırasında bilimsel ve manevi desteğini her zaman yanımda bulduğum, hoca-öğrenci ilişkisinin ötesinde sorunlarımı kendi sorunları gibi benimseyip yardımda bulunan, göstermiş olduğu anlayışıyla ve kişiliğiyle hayatım boyunca örnek alacağım kişilerden biri olan değerli hocam Doç.Dr.Nergis Arsu'ya sonsuz teşekkür ederim ve saygılarımı sunarım.

Yapıcı eleştiri ve uyarılarıyla beni aydınlatan tez jürisinin sayın üyeleri Prof. Dr. Atilla Güngör ve Prof.Dr.Hüseyin Yıldırım'a da ayrı ayrı teşekkür ederim.

Verdiği moral sayesinde motivasyonumun hep yüksek kalmasını sağlayan, bir abla gibi yakın bulduğum Yrd. Doç. Dr. Meral Aydın'a ayrıca teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan Araştırma Görevlisi arkadaşlarım Demet Karaca Balta ve Feyza Karasu'ya teşekkür ederim.

Prof.Dr.Yusuf Yağcı'ya ¹H-NMR ölçümlerinin yapılmasını sağladığı için teşekkür ederim.

Bana zamanlarını ayıran Araştırma Görevlileri Melda Altıkatoğlu, Neşe Atıcı ve İbrahim Ethem Özyiğit'e ayrı ayrı teşekkür ederim.

Fakülte çalışmalarına katılmama olanak verecek şekilde iş yerimde yaptığı ayarlamalar ve gösterdiği sabırdan dolayı Müdür vekilimiz Ergün Nart'a da ayrıca teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Kimya bölümündeki ban emeği geçen tüm hocalarıma ve adını saymadığım tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma ayrıca desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

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

Ve ailem..Manevi desteğinden dolayı sevgili eşim Ömer Faik'e , kendisine ayıracağım zamanların bir kısmını alarak bu işi yürüttüğüm biricik oğlum Ethem'e, maddi – manevi desteklerini esirgemeyen ailelerimize çok teşekkür ediyorum. Siz olmasaydınız başaramazdım. Sizleri çok seviyorum.

Nihal ÇETİNER

ÖZET

5-Tiyanafatasen-12-on (TX-Np), serbest radikal polimerizasyonunda hidrojen abstraksiyonu gerçekleştiren bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Fotobaşlatılmış polimerizasyon mekanizmasına yönelik bilgi edinmek amacı ile, fotobaşlatıcı içeren örnekler diklorometan içerisinde aydınlatılmış, α -amino alkil radikalinin polimerizasyonda başlatıcı radikal olarak rol aldığı bulunmuştur. Metilmetakrilatın polimerizasyonu farklı konsantrasyonlarda TX-Np beraberinde hava ortamında, fotoreaktör içinde yürütülmüştür. Singlet hal ömrü, PTI Time Master zaman ayrımlı spektrofotometre ile 0.4 ns olarak belirlenmiştir. Monomerler (MMA ve St) ve naftalin ile söndürme deneyleri TX-Np için gerçekleştirilmiş olup, stiren ve metilmetakrilat monomerleri ile naftalin çözeltisinin TX-Np fotobaşlatıcısının uyarılmış halini söndürmediği gözlenmiştir.

TX-Np'nin ve TX'in çok fonksiyonlu akrilatlar trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) ve P3038 (Epoksi akrilat-%25 tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA)) varlığındaki başlatma etkinlikleri RTIR spektrofotometresi ile izlenmiş, ve sonuçlar birbirleriyle kıyaslanmıştır.

Anahtar Kelimeler: II.Tip fotobaşlatıcı, serbest radikal polimerizasyonu, singlet hal ömrü, 5-Tiyanafatasen-12-on (TX-NP)

ABSTRACT

5-Thianapthasen-12-one (TX-Np) was synthesized as a complete hydrogen-abstraction type photoinitiator for free radicalic polymerization and characterized by using spectrophotometric methods. To obtain more information about their polymerization mechanism, the samples containing dichloromethane and photoinitiator (TX-Np) were irradiated and according to the results, it was found that α -amino alkyl radical is responsible for initiation process. Photopolymerization of methylmetacrylate in the presence of TX-Np with different concentrations was performed in a photoreactor in air atm. Singlet life time is calculated as 0.4 ns by PTI Time Master time resolved spectrofluorometer. Quenching experiments by monomers and naphthalene were also carried out for TX-Np, and the results showed that the excited state of photoinitiator TX-Np was quenched neither by monomers (MMA and St), nor naphthalene.

The initiating efficiencies of TX-Np and TX in the presence of multifunctional acrylates trimethylolpropantriacyrylate (TMPTA) and P 3038 (Epoxy acrylate- %25 tripropylenglicoldiacrylate (TPGDA)) were determined using by RTIR (Real Time Infrared) spectrophotometer and results were compared to each other.

Keywords: Type II. Photoinitiator, free radical polymerization, singlet lifetime, 5-Thianapthasene- 12-one (TX-Np).

1.GİRİŞ

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

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

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

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

Bu çalışmada yeni bir fotobaşlatıcı olan 5-tiyanaftasen-12-on (TX-Np) sentezlenmiş ve fotobaşlatma etkinliği incelenmiştir. Metilmetakrilatın TX-Np beraberinde serbest radikal polimerizasyonu hava ve azot ortamında yürütülmüş ve bulunan değerler tiyozanton ile elde edilenlerle kıyaslanmıştır. 5-Tiyanaftasen-12-on'un II. Tip bir fotobaşlatıcı davranışa sahip olduğu yapılan deneyler sonucunda görülmüştür.

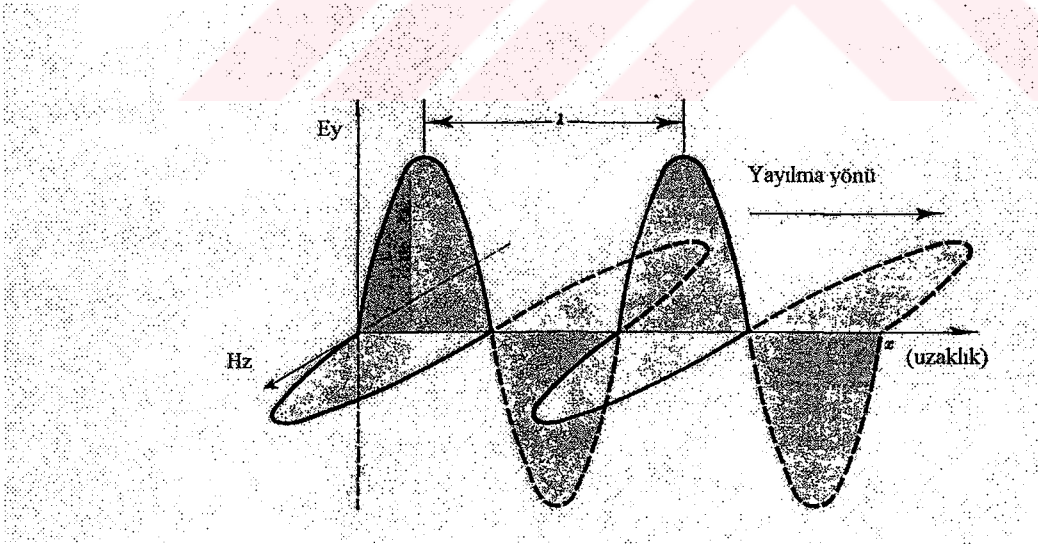
2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Fotokimya'ya Giriş

İnsanoğlunun, gerçekleşen en önemli olayı gözlemleyememiş olmasına rağmen, ilk fotokimyasal reaksiyonun milyarlarca yıl önce oluştuğu düşünülmekte. Yüksek enerjili solar radyasyon ($\lambda < 2000 \text{ \AA}^0$) büyük moleküllerin, polimerlerin ve polipeptidlerin meydana gelmesi için önemli bir faktördü. İnsanın düşüncesine göre en büyük fotokimyasal olgu, ışığın bir kuantının fotosentetik bir ünite tarafından absorblanması sonucu moleküler oksijenin atmosfere yayılması ve böylece 'yaşamın' başlamasıdır (Cowan, Drisko, 1976).

Fotokimya, ışığın madde ile etkileşimini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal reaksiyonları inceler (Gilbert, 1970).

Elektromanyetik radyasyon *foton* adı verilen ayrı (discrete) enerji paketlerinden oluşur. Bir foton titreşim yapan bir magnetik alan bir de elektrik alan bileşenine sahiptir. Bu elektrik ve magnetik alanların yönü hem birbirine, hem de fotonun hareket yönüne diktir. Foton hareket ederken elektrik ve manyetik alanlar titreşir. Bir saniyede olan titreşim(flip) sayısına frekans denir ve birimi ' s^{-1} ' dir(Gilbert, 1970).

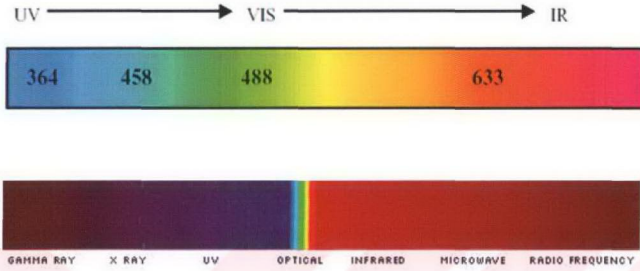


Şekil 2.1 Elektrik ve Manyetik alanların gösterimi

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

uzaklıktır. Dalganın frekansı ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır (Wayne, 1970).

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



Şekil 2.2 Elektromanyetik Spektrum

Bütün fotonlar aynı hızda (v) hareket eder. Elektromanyetik radyasyonun boşlukta ki hızı 2.99792×10^8 'dir ve bu hız ışık hızı olarak bilinir. Oysa, ortamda herhangi farklı bir madde varsa, ışık farklı hızda hareket eder (Guillet, 1985).

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

C = Ortamın dielektrik sabiti

η = Manyetik geçirgenlik

c = Işık hızı

Optik radyasyonun davranışı, dalga veya kuvantum karakterine sahip olmasına bağlıdır.

Fotonun belirli bir dalgaboyundaki enerjisi;

$$E = c/\lambda \quad (2.2)$$

c = ışık hızı (3×10^8 m/s)

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

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

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

2.2 Fotokimya Kanunları

İki temel fotokimya kanunu bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, Grotthus ve Draper tarafından açıklanmıştır. Bir molekül tarafından absorblanan ışık sadece o moleküldeki fotokimyasal olarak değişimi oluşturmak için etkin olabilir. İkinci kanun ise Stark ve Einstein tarafından açıklanmıştır. Buna göre 'bir molekül bir ışık (foton) absorbe eder ve diğer temel işlemler uyarılmış olan bu molekülden devam eder. Bu temel işlemler disosyasyon, izomerizasyon, floresans, fosforesans, ışısız geçişler ve molekülün uyarılmış halinin deaktivasyonuna yol açacak diğer tüm reaksiyonlardır (Gilbert, 1970).

2.1.1 Absorbsiyon

Işığın absorblanması kromofor grupların varlığı ile olur. Eğer monomer böyle bir grup içeriyorsa direkt olarak aydınlatma ile polimerizasyon başlar. Çoğu zaman monomerler ($\lambda > 320$ nm) ışığı geçirgendirler. Bu durumda foto başlatıcılar kullanılır (Yağcı, 1998).

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu Beer ve Lambert'in kanunları ile birleştirilmiş 'Lambert – Beer Kanunu' ile açıklanır;

$$I = I_0 10^{-\epsilon.c.l} = e^{-2,303 \epsilon.c.l} \quad (2.4)$$

$$A = \log_{10}(I_0 / I) = \epsilon.c.l \quad (2.5)$$

A = Absorbans veya Optik Yoğunluk (OD)

I = Örnek çözeltiliden yansıyan radyasyon yoğunluğu

I_0 = Örneğe gelen radyasyon yoğunluğu

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

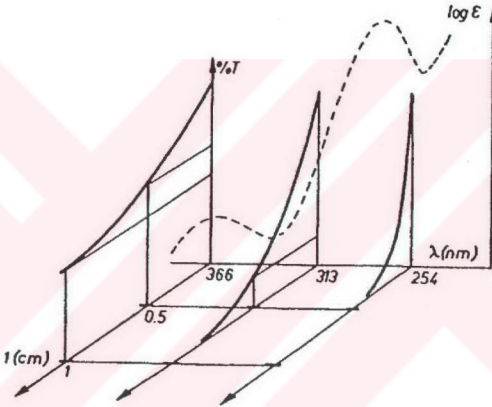
l = Örneğin kalınlığı

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

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

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

Radyasyonun absorpsiyonu dalgaboyunun fonksiyonudur. Şekil 2.3' de bir molekülün absorpsiyonu $\log \epsilon = f(\lambda)$ olarak gösterilmektedir. Şekilde optik örnek kalınlığının bir fonksiyonu olarak, çeşitli dalgaboylarındaki yüzde geçirgenlik (%T) gösterilmiştir (Rabek, 1996).



Şekil 2.3 Bir molekülün absorpsiyon spektrumu

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

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

Deneysel olarak gözlenen absorpsiyon A ile gösterilir.

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

olarak verilir.

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

2.2.2 Kuantum Verimi ve Etkinliği

Stark ve Einstein'a göre absorpsiyonu takip eden bir dizi işlemlerin yeterliliği kuantum verimi ile ölçülebilir (Gilbert, 1970).

Bir fotokimyasal reaksiyonda reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül ile birim zamanda absorblanan foton sayısı arasındaki kantitatif ilişki 'kuantum verimi' olarak tanımlanır (Φ). Bir molekül tarafından absorbe edilen ışık bir kuantum işlemidir ve kuantum verimi başlangıç işlemleri için ($\Phi_i = 1$) dir.

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

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

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

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

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

2.3 Temel ve Uyarılmış Haller

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron konfigürasyonu, elektronların en düşük enerjili orbitallere Hund kuralı ile yerleşimiyle ortaya çıkar. Bu durum, atomun veya molekülün temel enerji düzeyini veya temel halini oluşturur. İçindeki elektronları çiftleşmiş halde bulunan molekülün elektronik haline 'temel singlet hal' (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. Hund Kuralına göre en yüksek spin çokluğu en düşük enerji seviyesinde yer alır. Bu nedenle triplet hal kendisine karşılık gelen singlet halden daha aşağıda yer alır. Çünkü triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından Pauli (hariç tutma) Prensipli uyarınca aynı anda aynı yerde bulunamazlar. Elektronlar birbirinden uzakta olduğu için de elektronik itmede azalma ve sistemin enerjisinde düşüş olur (Cowan, Drisko, 1976).

2.4 Molekülün Uyarılması

Işığa hassas olan bir sistem ışığı absorbe etmeli ve bunu polimerizasyon başlatacak veya çapraz bağlanma reaksiyonu verecek türlerin oluşumunda kullanılmalıdır (Davidson, 1999).

Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili düzeye uyarılmasında absorblanan veya uyarılmış molekülün temel hale dönüşünde yayılan ışınma enerjileri 200 – 600 kJ/mol’ dür. Bundan dolayı moleküllerin elektronik spektrumları atomlarındaki gibi elektromanyetik spektrumun ultraviyole veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronik düzeylerarası geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir. Bu nedenle moleküllerin absorpsiyon spektrumları atomik absorpsiyon bantları gibi keskin değildir, ve spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme hareketi 10^{-10} saniyede, titreşim hareketi 10^{-2} saniyede gerçekleşirken, elektronun bir orbitalden diğerine geçişi 10^{-15} saniye gibi çok kısa bir sürede gerçekleşir. Bu süre molekülün geometrisinin değişmesi için çok kısadır, ayrıca oluşan uyarılmış düzey temel halle aynı geometrik yapıya sahip olmalıdır. (Cowan, Drisko, 1976).

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

$$E = E_E + E_T + E_D \quad (2.10)$$

olarak verilir

E_E : Elektronik enerji

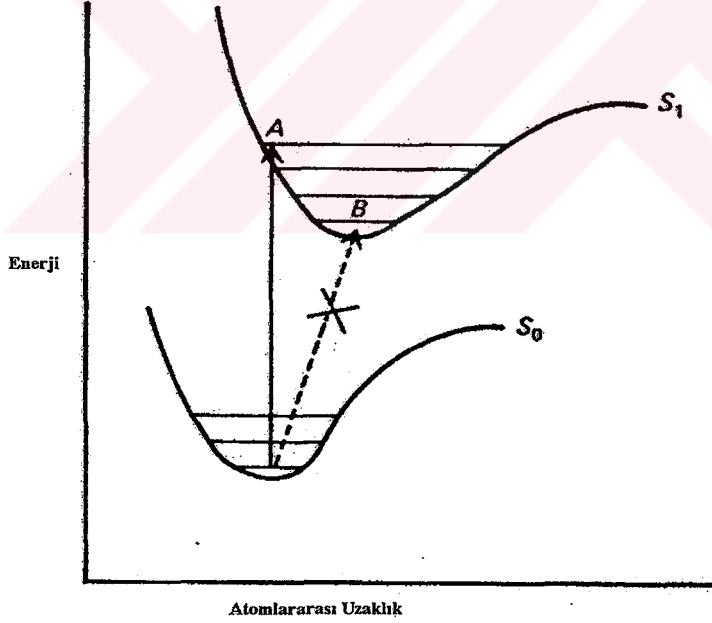
E_T : Titreşim enerjisi

E_D : Dönme enerjisi

2.4.1 Franck Condon Olayı

Işık absorpsiyonu ile molekülün uyarılması, uyaran ışık dalgasının bir titreşimi için geçen süre de olur. Dalgaboyu 300 nanometre olan bir ışık için bu değer 10^{-15} saniye dir. Bu süre molekülün geometrisinin değişmesi için çok kısadır. Bu nedenle oluşan uyarılmış hal temel hal ile aynı geometriye sahip olmalıdır. Bu durum iki atomlu bir molekül için Şekil (2.4)'de görülmektedir (Cowan,Drisko,1976).

Bu şekilde gösterilen eğriler 'Morse Eğrileri' olarak bilinir ve iki atomlu bir sistemin relatif enerjisini, atom çekirdekleri arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak göstermektedir. Eğrinin tüm noktaları boyunca molekülün çekirdeği hareketsizdir, yani enerji potansiyeldir.



Şekil 2.4 İki atomlu potansiyel enerji eğrileri ve Franck – Condon Geçişi

Potansiyel eğrilerdeki yatay çizgiler düzeylerin vibrasyonel seviyelerini göstermektedir. Bu çizgiler boyunca çekirdeğin enerjisi potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamıdır. 25°C sıcaklıkta birçok molekülün en düşük vibrasyonel seviyede olduğu bilinir ve uyarılma bu seviyeden başlar. Uyarılma sonrasında geometri değişmeyeceğinden molekül kendisine ışık

absorbsiyonundan sonra da aynı çekirdeklerarası mesafeyi bulmak zorundadır. Yani, elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ışık absorpsiyonu ile geçişi esnasında atomlararası uzaklık değişmez. Bu ilkeye “Franck - Condon Prensi” denir. Şekilde görüldüğü üzere S_0 ve S_1 düzeyleri arasındaki bu geçiş “Franck – Condon Geçişi” olarak isimlendirilir (Cowan,Drisko, 1976).

2.5 Uyarılmış Moleküldeki Enerji Yayımı

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

Tüm organik fotokimyasal reaksiyonlar Şekil 2.5’da gösterilen yolu izlerler (Turro, 1991).



Şekil 2.5 Organik fotokimyasal reaksiyonların izlediği yol

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

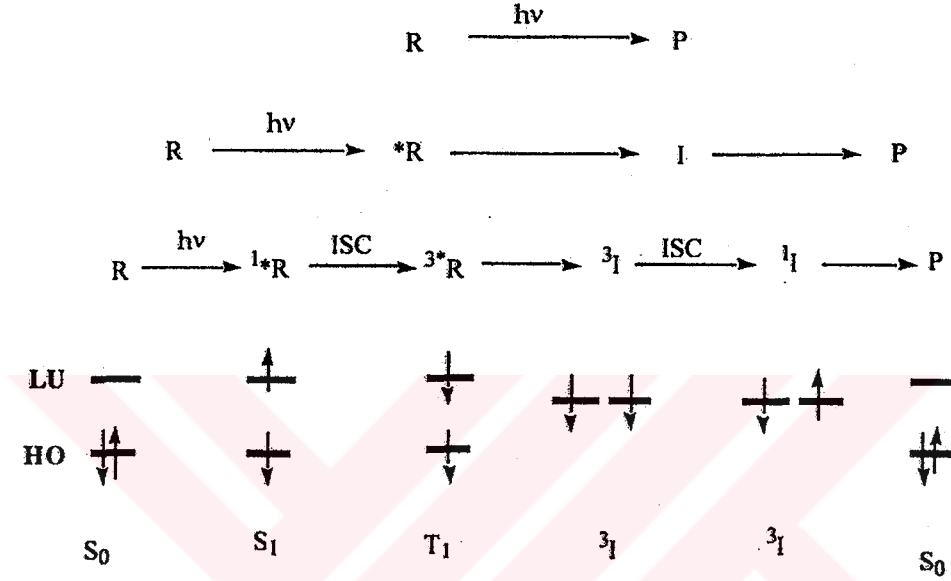
Tüm organik fotokimyasal reaksiyonların bu yolu takip edebilmesi için moleküllerin kimyasal reaksiyonlara ait dört önemli kurala uyması gerekir; (1) Enerjinin korunumu (2) Momentumun korunumu (orbital ve spin) (3) Kütleinin korunumu (4) Yükün korumu.

Şekil 2.5, reaksiyonlarda aşağıdaki adımların izlendiğini göstermektedir;

- Işığın bir fotonunun ($h\nu$), reaktan molekülü (R) tarafından, elektronik olarak uyarılmış molekülü (*R) oluşturması için absorblanması.
- Uyarılmış halin (*R), reaktif ara ürünü (I) oluşturmak için verdiği ilk fotokimyasal reaksiyon.

- c. Reaktif ara ürünün, ürünü (P) oluşturmak için termal olarak başlayan reaksiyonu.
- d. *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 konfigürasyonları Şekil 2.6'de gösterilmektedir (Turro, 1991).

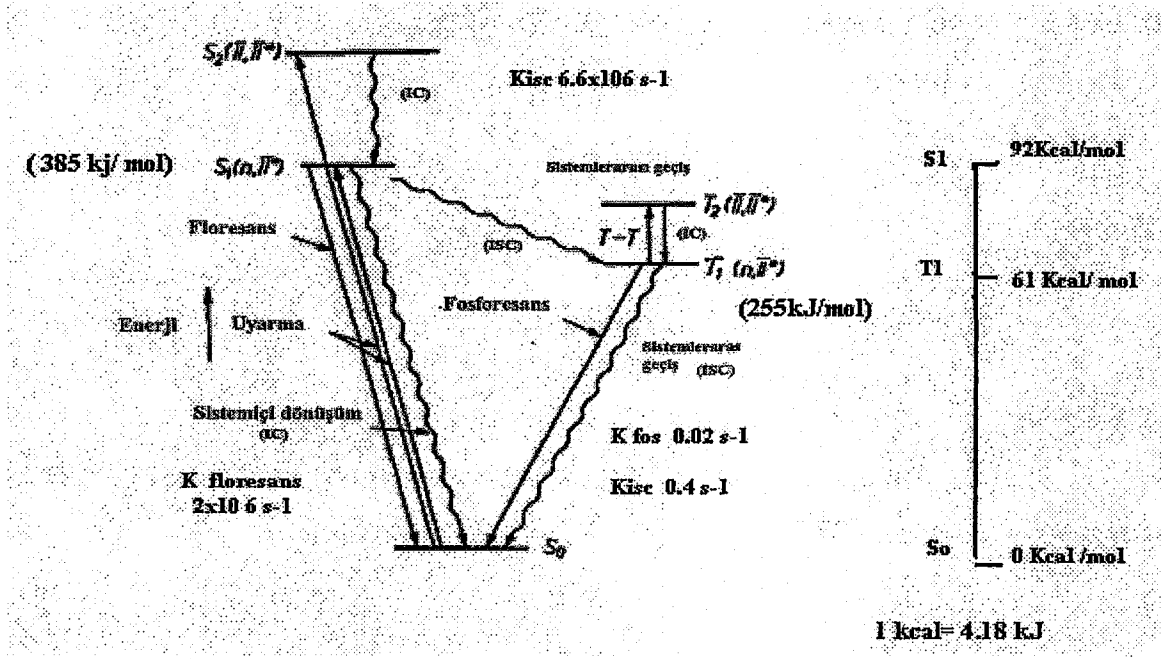


Şekil 2.6 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin konfigürasyonuna göre gösterimi (ISC) Sistemlerarası geçiş

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

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).

Enerji seviyeleri ve uyarılmış haldeki bir molekülde oluşabilecek fotofiziksel işlemler Jablonski Diagramı ile verilir (Şekil 2.7).



Kaynak: the science of Photobiology, Smith, K.C., Ed; Plenum Publishing Corporation, New York, 1977

Şekil 2.7 Naftalin için Jablonski Diagramı

Bu diagramda dikey yön artmakta olan enerjiyi göstermektedir. Yatay yönde hiçbir fiziksel değişim yoktur. Elektronik haller koyu yatay çizgilerle gösterilmiştir. S₀, S₁, S₂ ile sembolize edilmiş elektronik haller temel singlet, uyarılmış birinci ve ikinci singlet hali, T₁ ve T₂ ise triplet halleri göstermektedir (Cowan, Drisko, 1976).

Jablonski diagramında gösterilen ışımali işlemler; ışık absorpsiyonu, floresans, ve fosforesans, ışımaz işlemler ise; sistemiçi dönüşüm (IC) ve sistemlerarası geçişlerdir (ISC) (Cowan, Drisko, 1976).

2.5.1 Sistemiçi ve Sistemlerarası Geçişler

Bir molekül ışığı absorbladıktan sonra uyarılmış hale geçer. Bu hal kararlı değildir ve kısa sürer. Bir molekülün uyarılma işlemi oluştuktan sonra molekülün temel hale dönmesi için birçok yol bulunmaktadır.

Şekil 2.4' de görüldüğü üzere, uyarılma bölgesine A noktasından dikey olarak geçiş yapan molekül, temel seviyeye dönmek isterken kendisini minimum enerji seviyesinin üç titreşimsel seviye üzerinde bulur. Moleküldeki aşırı titreşimsel enerji çözücü molekülleriyle bimoleküler çarpışmalar vasıtasıyla harcanır. Bu işlem " Titreşimsel Relaksasyon" olarak adlandırılır ve elektronik seviyeler arası geçişlerden daha hızlı bir işlemdir. Elektronik

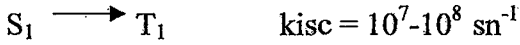
hallerde bir değişikliği içeren birçok işlem minimum titreşimsel seviyeden olur.(Cowan-Drisko, 1976).

2.5.1.1 Işımasız geçişler

Sistemii donüşüm (IC) benzer spin çoklukları arasında olan işımasız geçişlerdir, yani işık yaymazlar.

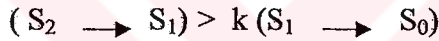


Farklı spin çoklukları arası işımasız geçişler sistemler arası geçiş (ISC) olarak adlandırılır.



Işımasız işlemlerin hızını etkileyen iki önemli faktor:

- a. enerji farkı : enerji seviyeleri arası boşluk arttıkça hız azalır



- b. spin korunumu : Direkt uyarılma ile bir temel singlet halden uyarılmış triplet hale geçiş spin yasaktır. Önce uyarılmış singlet hal oluşur; sonra buradaki çiftleşmemiş elektronlardan biri spin-orbital etkileşimi ile spin değiştirerek triplet hale geçer.

2.5.1.2 Işımalı geçişler

ISC ve IC den farklı olarak işımalı olan işlemler de vardır (florasan ve fosforesan).Kasha Kuralına göre verilen bir çokluğun işık yayınlama seviyesi, o çokluğun en düşük enerji seviyesidir (S_1 veya T_1). Bu durum, S_2-S_1 ve S_1-T_1 işımasız işlemlerinin hız sabitlerinin(S_1-S_0 ve T_1-S_0) işımalı olanlarla kıyaslandığında göreceli olarak büyük olduğunu gösterir (Cowan-Drisko, 1976).

Benzer spin çoklukları arası işımalı geçiş hız sabiti $k_f = 10^7-10^9 \text{ sn}^{-1}$

Farklı spin çoklukları arası işımalı geçiş hız sbt $k_p = 10^{-1}-10^4 \text{ sn}^{-1}$

Elektronik olarak uyarılmış halde bulunan bir atom fazla enerjisini, radyasyon yayımı veya çarpışma ile deaktive olarak kaybedebilir. Çok atomlu bir organik molekölün floresans işıması yayınlayabilmesi için molekülde herhangi bir kimyasal bozunmanın oluşmayacağı

uzun bir dalgaboyunda absorpsiyon gerçekleşmelidir. $n \longrightarrow \pi^*$ geçişine sebep olan karbonil gruplarının floresans yayımı, $\pi \longrightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan aromatik hidrokarbonlardan daha düşüktür. Aromatik halkalardaki π elektronlarının yoğunluğu da yüksek floresans verimleri için önemli bir faktördür. (Wayne, 1970)

2.6 Kromofor Grupların Uyarılması

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

Çizelge 2.1 Organik ve polimerik moleküllerdeki uyarılmış hal reaksiyon tipleri

$\pi \longrightarrow \pi^*$ Singlet Haller	$\pi \longrightarrow \pi^*$ Triplet Haller
- Proton transfer reaksiyonları	- Hidrojen atomu abstraksiyonu
- Çifte bağ etrafında bükülme	- Doymamış bağlara katılma
- Siklokatılma ve sikloeliminasyon	- Radikalik düzenlenme
- Sigmatropik düzenleme	
- Nükleofilik ve elektrofilik katılma	$n \longrightarrow \pi^*$ Halleri
- Siklik düzenlenme	- Atom abstraksiyonu
	- Radikal katılma
	- Elektron abstraksiyonu ve elektron transferi
	- α ve β bölünmesi

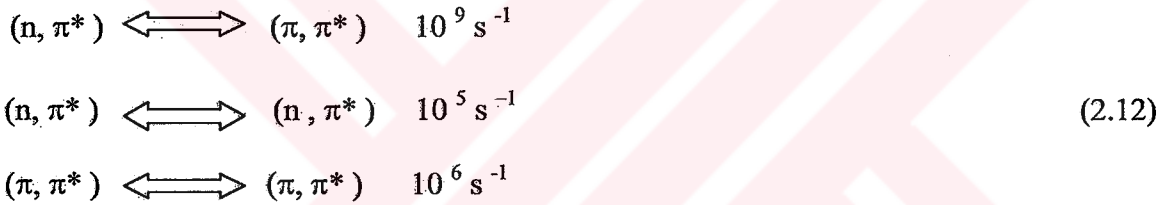
Alifatik ve aromatik ketonların $^3(n, \pi^*)$ hali, bir alkoksil veya ariloksil radikaline benzer, ve eğer uyarılmış molekül disosye olmazsa elektronca yetersiz oksijen atomunda tipik serbest radikal reaksiyonu verebilir. (Örneğin; moleküliçi veya moleküllerarası hidrojen abstraksiyonu.) (Rabek, 1996).

Sistemlerarası geçişin olasılığı ;



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

Sistemlerarası geçişin hız sabitleri Eşitlik 2.12'de gösterilmektedir (Rabek, 1996).



2.7 Uyarılmış Halleri 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;

- Çarpışmayla söndürme (difüzyon kontrollü veya difüzyon kontrolsüz)
- Konsantrasyonla söndürme
- Oksijenle söndürme
- Enerji transferi
- Işımalı göç (kendi kendine söndürme)

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

2.8 Çözeltide Söndürme İşlemleri

Basitleştirilmiş kinetik hesaplamalarda, uyarılmış haldeki moleküle (D^*), söndürücü molekülün (Q) katılmasıyla gerçekleşen söndürme işleminde dikkate alınacak fotofiziksel işlemler Çizelge2.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Söndürme işlemlerindeki fotofiziksel işlemler

Basamak		Hız
Uyarılma	$D_0 + h\nu \longrightarrow D^*$	I_a
Emisyon	$D^* \longrightarrow D_0 + h\nu'$	$k_E [D^*]$
Deaktivasyon	$D^* \longrightarrow D_0 + ısı$	$k_D [D^*]$
Söndürme	$D^* + Q \longrightarrow D_0 + Q^*$	$k_Q [D^*] Q$

2.9 Fotofiziksel İşlemlerin Kinetiği

Fotofiziksel işlemler, bir molekül tarafından fotonların absorpsiyonu sonucu gerçekleşir, ve Çizelge 2.3 ile özetlenebilir (Rabek, 1996).

Çizelge2.3 Fotofiziksel işlemler ve hızları

Basamak		Hız
Uyarılma	$S_0 + h\nu \longrightarrow S_1$	I_a
Sistem içi Dönüşüm	$S_1 \longrightarrow S_0 + ısı$	$k_{IC}[S_1]$
Sistemlerarası Geçiş	$S_1 \longrightarrow T_1 + ısı$	$k_{ISC}[S_1]$
Sistemlerarası Geçiş	$T_1 \longrightarrow S_0 + ısı$	$k_T[T_1]$
Floresans	$S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu_F$	$k_F[S_1]$
Fosforesans	$T_1 \longrightarrow S_0 + h\nu_P$	$k_P[T_1]$

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

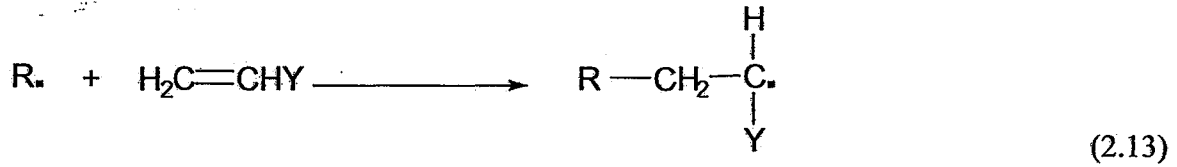
2.10 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Fotopolimerleşen formülasyonlarda reaksiyonu başlatan parçacıkların oluşumunu sağlayan ilk adım bir fotokimyasal reaksiyondur.

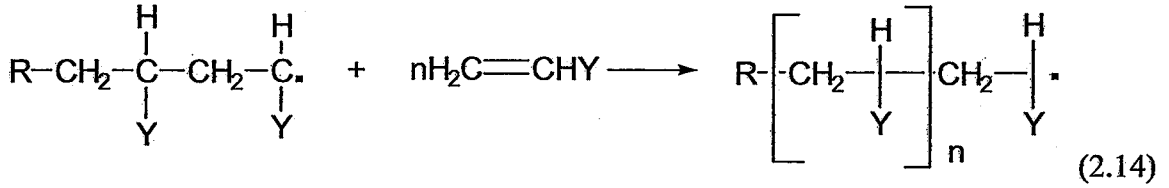
Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları zincir (katılma) reaksiyonu şeklinde oluşurlar. Burada temel adım bir radikalın (aktif varlık), akrilatın çifte bağına katılmasıdır. Formülasyonlardaki polimerleşen bileşenler fotoaktif olmadığı için, ışığı absorblayarak uyarılmış halden reaksiyonu başlatacak 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 'büyüme aşaması' denir. Aktif zincirlerin aktifliği bitince veya ortamda monomer kalmayınca polimerizasyon durur ve sona erer ki buna 'sonlanma aşaması' denir (O'dian, 1981).

Başlama :Uyarılmış moleküller radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonların, 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 kısmı radikal parçacığın monomerin çifte bağına katılarak, monomer üzerinde yeni bir radikal merkezi oluşturur.



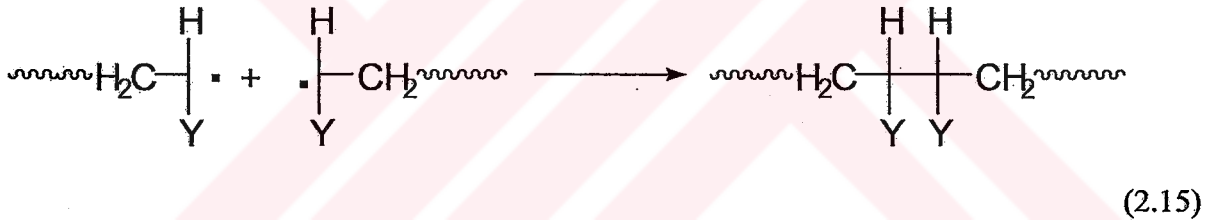
Büyüme:Bu aşamada monomer birimleri aktif radikallere bağlanırlar.



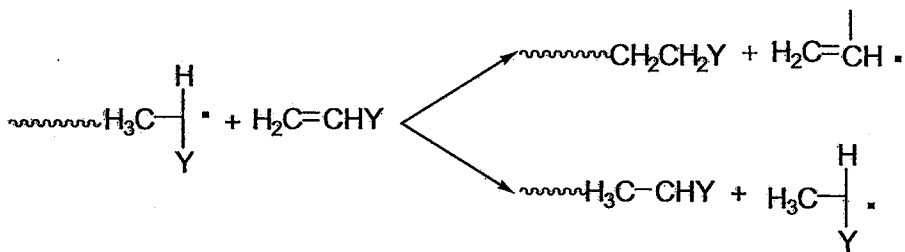
Sonlanma :

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

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

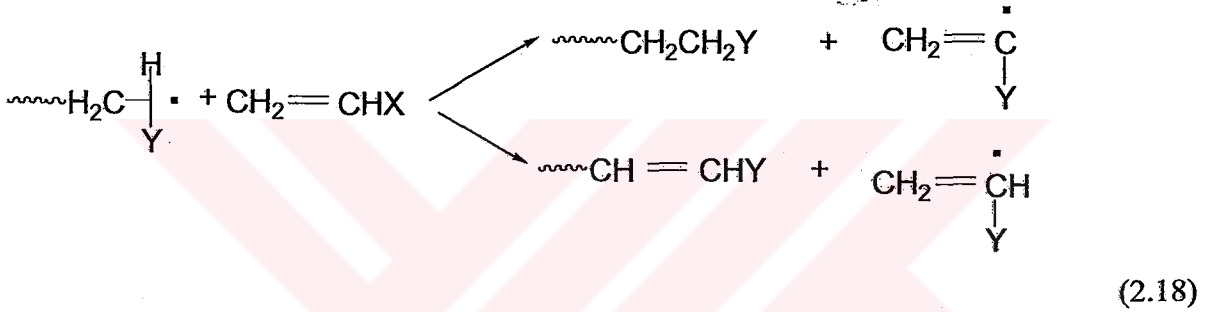
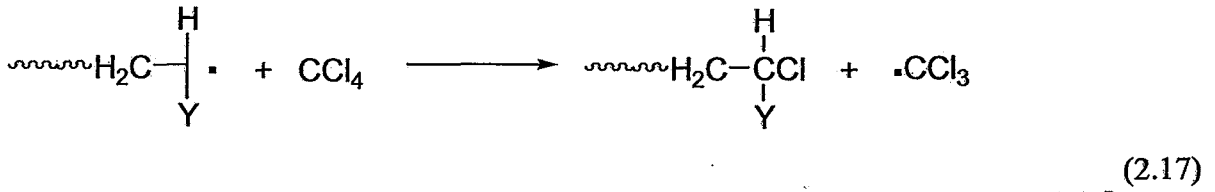


Orantısız Sonlanma : Doymamış sonlu bir grubun doymuş sonlu bir grup ile birlikte, iki polimer zincirinin içindeki hidrojen transferi sonucu oluşur (Oğian, 1981).



(2.16)

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



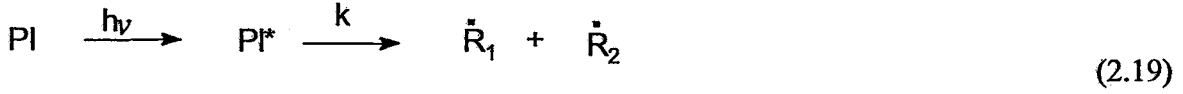
2.11 Fotobaşlatıcı Sistemleri

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

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

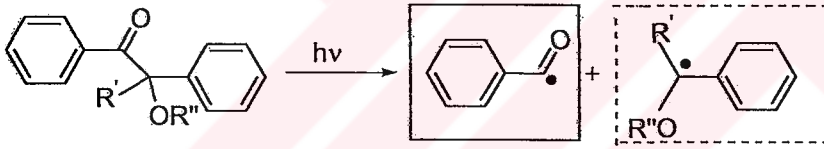
2.11.1 I.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

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



$$\frac{d[\dot{R}_1]}{dt} = \frac{d[\dot{R}_2]}{dt} = k [PI^*] \quad (2.20)$$

Bu başlatıcıların çoğunluğu uygun substituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α - bölünmesi; eğer bağ β pozisyonunda ise β - bölünmesi gerçekleşir. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme karbonil grubu ile alkil aril ketonun, karbon-karbon bağının α - bölünmesidir ki bu birinci tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.



$R' = H, \text{Alkyl, subst. Alkyl}$

$R'' = H, \text{Alkyl, subst. Alkyl}$

(2.21)

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

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

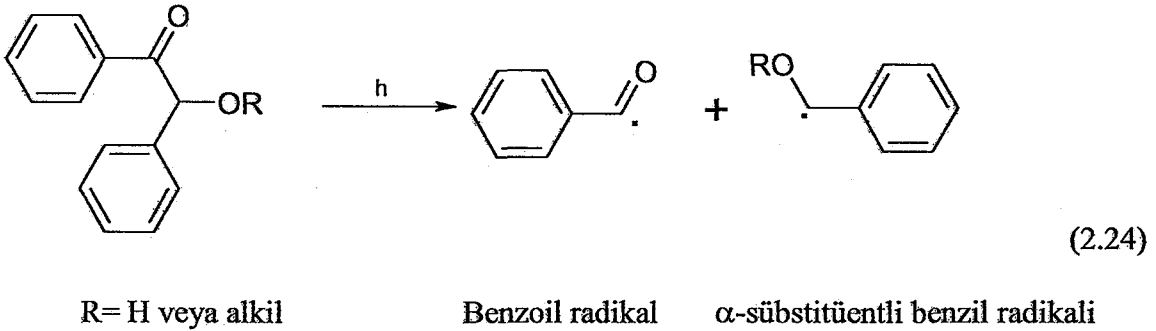


2.11.1.1 Aromatik Karbonil Bileşikleri

Benzoin ve türevleri; İlk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindedir ve radyasyonla kürleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler.

Bu başlatıcılar uzak-UV bölgede ($\lambda=300-400$ nm, $\epsilon \geq 100-200$ L mol⁻¹cm⁻¹) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuantum verimine sahiplerdir. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür, böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Davidson,1999; Fouassier, 1995).

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



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

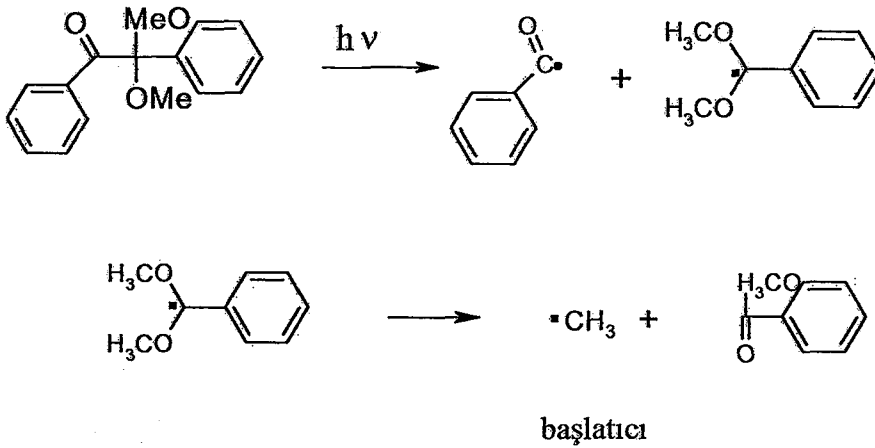
Benzoin türevlerinin α -bölünmesi sonucu benzoil ve eter radikalleri oluşur. Monomerin yokluğunda hidrojen abstraksiyonu meydana gelir ve sonuçta benzaldehit, benzil ve pinakol

türevleri oluşur. Benzoil ve benzil eter radikallerin reaktivitesi, radikalin konsantrasyonu düşük monomerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman hemen hemen aynı bulunur. Diğer taraftan, eğer radikal konsantrasyonu yüksek, monomerin konsantrasyonu düşük ise benzoil radikalleri monomere karşı daha reaktiftir (Yağcı, 1998).

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

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

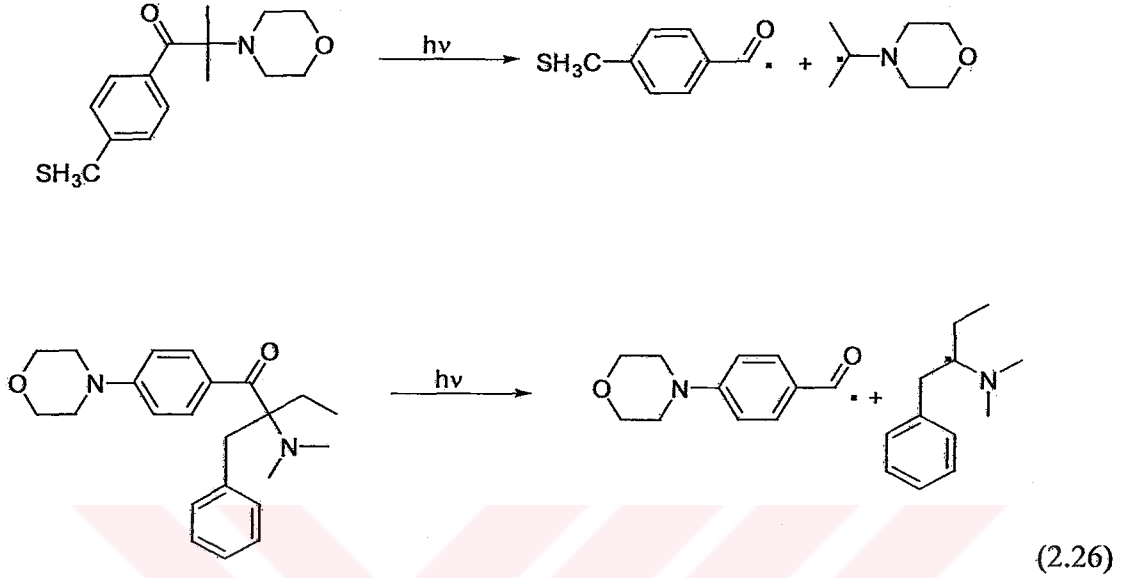
Bu başlatıcılarda benzoin eterler gibi, α -bölünmesi sonucunda bir benzoil radikali ve bir de dialkoksi radikali oluştururlar. Benzoil radikali vinil monomerlerin olefinik bağlarıyla hızlı reaksiyon verirken, dialkoksi radikalinin reaktivitesi düşüktür. Aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi dimetoksi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



α -Amino asetofenon türevleri; α -Bölünmesine uğrayarak tersiyer hidroksi alkil radikalleri veren en yeni fotobaşlatıcılardandır. En etkinleri, benzoil kısmına kuvvetli elektron verici

sübstitüentlerin yani alkil tiyo veya dialkil amino gruplarının takıldığı türevleridir (Dietliker,1991; Arsu ve Davidson, 1995; Jockush ve Turro, 1998; Aydın ve Arsu, 1999).

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

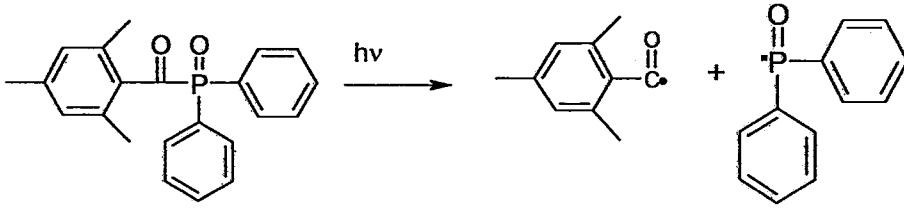


Bu bileşikler tiyozanton veya diğer sensitizerler ile sensitize edilebilirler. Böylece spektrumun yakın-UV ve hatta görünür bölgesine kadar çıkılabilir (Yağcı, 1998).

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

Açıl fosfin oksitler ve açıl fosfonatlar; değişik yapılarıyla serbest radikalik fotopolimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılırlar. Bunlar süstitüe benzoil radikalleri ve fosfor merkezli radikalleri verecek şekilde karbon-fosfor (C-F) bağ bölünmesine uğrarlar.

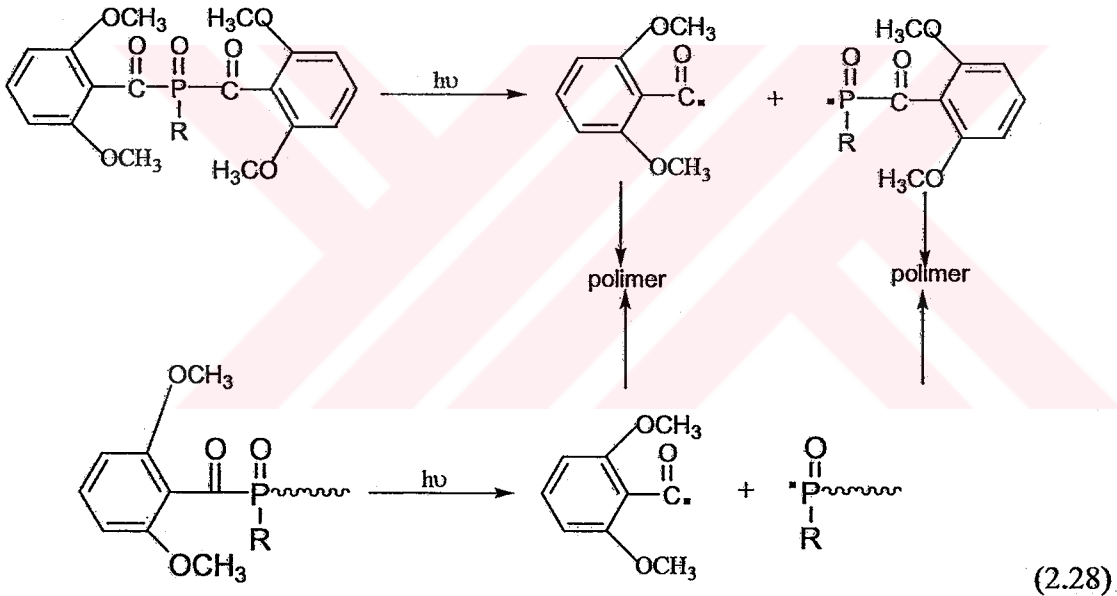
380 nm ve üzerindeki UV/görünür bölgesine yakın absorpsiyon bantlarına sahiptirler ve aydınlatma sonucunda renksizleşirler. Uzun dalgaboyunda absorpsiyon özellikleri ile stiren ve akrilat tipi monomerlerin polimerizasyonunda kullanılabilirler. Her iki radikal de akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonunu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



(2.27)

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

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



(2.28)

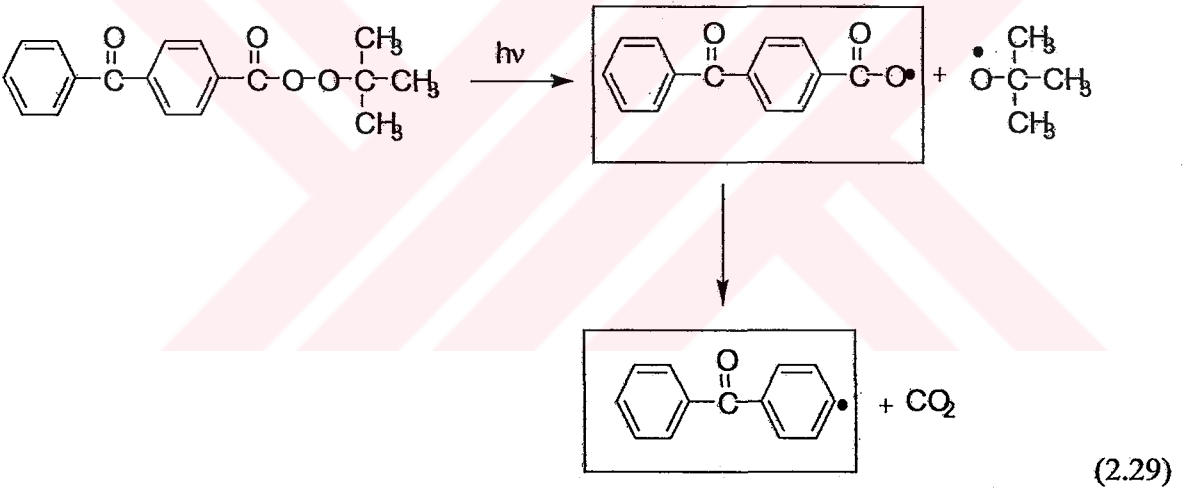
Fosfonil radikalının bu mükemmel reaktivitesi fosfor atomundaki yüksek elektron yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca piramit şeklindeki yapısıyla radikalın monomerle reaksiyon vermesi için uygun sterik ortam sağlanmış olmaktadır (Yağcı, 1998).

2.11.1.2 Peroksi Bileşikler

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

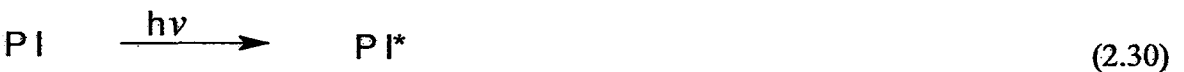
Hidrojen peroksit, akrilonitrilin serbest radikal polimerizasyonunda fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Ancak, hidrojen peroksit özellikle apolar monomerlerin varlığında zayıf absorpsiyona sahiptir.

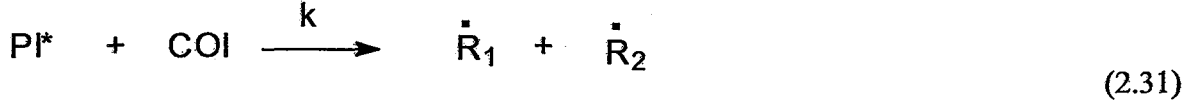
Organik peroksitler, benzoil peroksitlere benzer ve bilindiği gibi termal başlatıcılardır. Bunların fotobaşlatıcı gibi serbest radikal polimerizasyonunda kullanımında, 300 nm dalga boyunun üzerindeki düşük absorpsiyonları ve termal kararsızlıkları nedeniyle zorluklar yaşanır. Fotopolimerizasyon için $\lambda > 320$ nm üzerinde kromofor grupların absorpsiyonunda benzoil peroksit veya perbenzoik asit esterlerden herhangi biri takılır. Bu sistemlerde, uyarılma enerjisi ışık absorblayan aromatik karbonil bileşiğinden perester bileşiğine transfer edilir. Organik peroksitler vinil polimerizasyonunun başlatılmasında verimlidir. Buna rağmen çok yüksek termal kararlılığa sahip olmalarından dolayı fotobaşlatıcı olarak az kullanılırlar (Yağcı, 1998).



2.11.2 II. Tip Serbest Radikalik Başlatıcılar

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

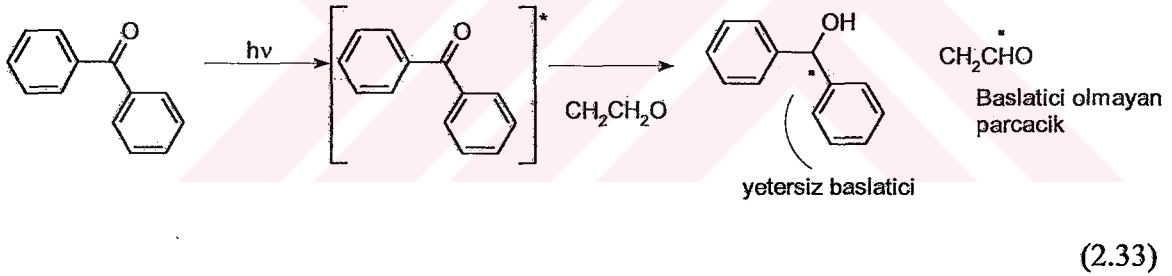




$$\frac{d[\dot{R}_1]}{dt} = \frac{d[\dot{R}_2]}{dt} = k [PI^*] [COI] \quad (2.32)$$

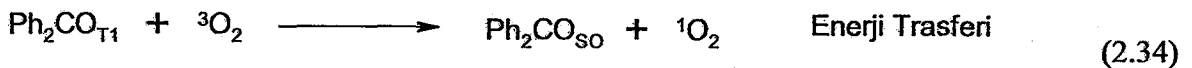
II. Tip başlatıcılarda, elektron veya hidrojen transferi ile radikaller oluşmaktadır. Başlatıcının ve sinerjistin tipine bağlı olarak reaksiyon bu iki yoldan birini izler. Bazı sistemlerde ikisi birden kullanılmaktadır (Yağcı, 1998).

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

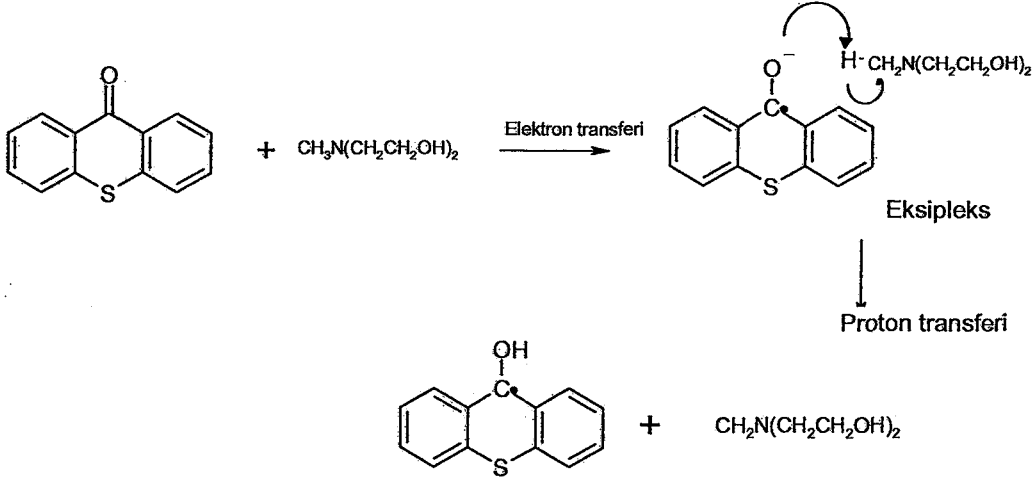


Hidrojen abstraksiyonu üç temel faktöre bağlıdır; ketonun triplet hal konfigürasyonu, ketonun triplet hal enerjisi, ve karbon-hidrojen bağının kuvveti. Triplet enerjinin, kırılacak karbon-hidrojen bağ disosiyasyon enerjisini yenebilmesi için yeterince yüksek olması gerekir. Eşitlik (2.33)'de hidrojen vericiler (alkoller, aminler) ile uyarılmış ketonların (benzofenon) hidrojen abstraksiyon reaksiyonu gösterilmektedir (Davidson,1999).

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



Düşük iyonlaşma potansiyeline sahip atom veya grupları içeren bileşikler, **elektron transfer** işlemiyle uyarılmış veya singlet hallerle reaksiyon verebilirler. Bu da proton transferi reaksiyonuna dönüşerek radikalik reaksiyon oluşturur (Hageman,1989).



(2.35)

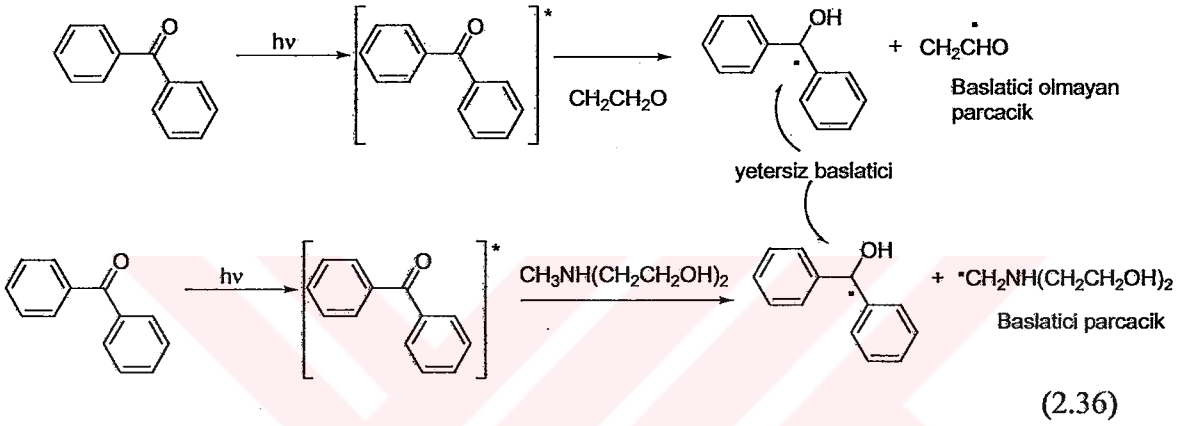
Bimoleküler bir reaksiyon olduğundan dolayı, II.tip başlatıcılar diğer I.tip başlatıcılara göre polimerizasyonu daha yavaş başlatırlar. Bu sistemler, uyarılmış triplet halin 'quench' edilmese karşı daha hassastırlar. Düşük triplet enerjiye sahip monomerlerle (örnek, stiren veya N-vinil karbazol) veya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

II tip sistemlerin uygulamalarında sinerjist (yardımcı başlatıcı) seçimi çok önem taşır. Uygun fiyatlarda olmaları ve yüksek etkiye sahip olmaları nedeniyle genellikle **aminler** kullanılır. Uyarılmış karbonil tripletleri, alkol veya eterlerden ziyade aminlere karşı iki, üç kez daha reaktiftir (Yağcı, 1998). Genellikle tersiyer aminler sinerjist olarak kullanılır. Çünkü; hem triplet haller ile çok etkin reaksiyon verirler, hem de oksijenin kürleşmedeki negatif etkisini geciktirirler (Davidson,1999).

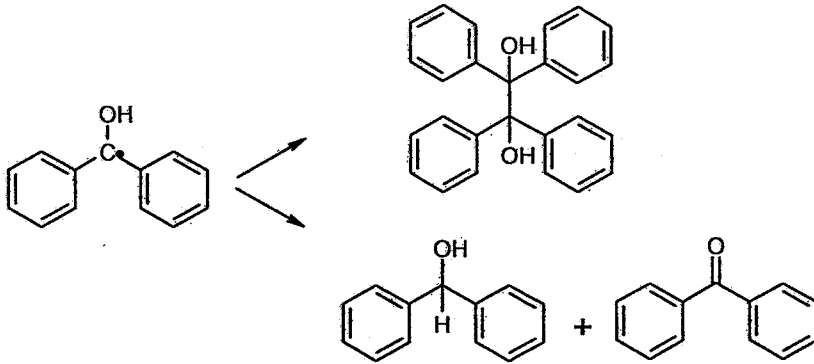
2.11.2.1 Aromatik Keton –Sinerjist Sistemi

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

Benzofenonun triplet halinin tersier aminlerden H ayırması reaksiyonda verilmiştir (Eşitlik 2.36).



Amin'den oluşan karbon merkezli radikal, uygun monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunu başlatabilir. α -Aminoalkil radikalleri özellikle akrilatların polimerizasyonu için uygundur. Stiren polimerizasyonunda az etkilidir. Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir. (Yağcı, 1998).

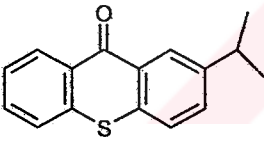


Hatta zincir sonlandırıcı olarak da rol oynar. Zincirin ketil radikali tarafından sonlandırılmasına engel olmak için onium tuzları veya bazı bromo bileşikler katılabilir (Yağcı, 1998).

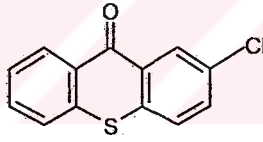
Benzofenon aromatik halkasına sübstüentlerin takılması ile absorbsiyon spektrumu kırmızıya kayar. İyi derecede kürleştirme oranı ve hacmine sahip olan 4,4-difenoksi benzofenon da olduğu gibi, 4 pozisyonundaki alkoksi sübstitüentler absorbsiyonu kırmızıya kaydırırlar. Sülfür sübstüentinin varlığı temel absorbsiyon bandını kırmızıya daha fazla kaydırır (Davidson, 1999; Dietliker, 1991)

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

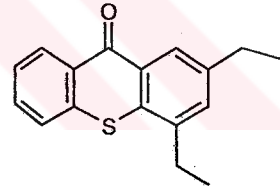
Çizelge 2.4 Tiyozanton türevleri



2-izopropil tiyozanton



2-kloro tiyozanton

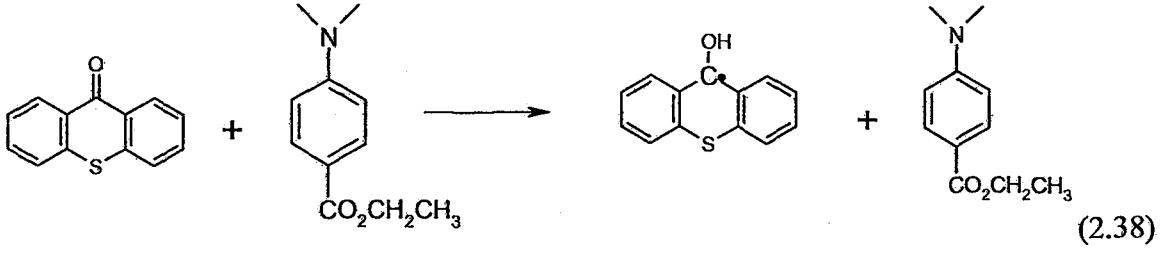


2,4-dietil tiyozanton

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

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

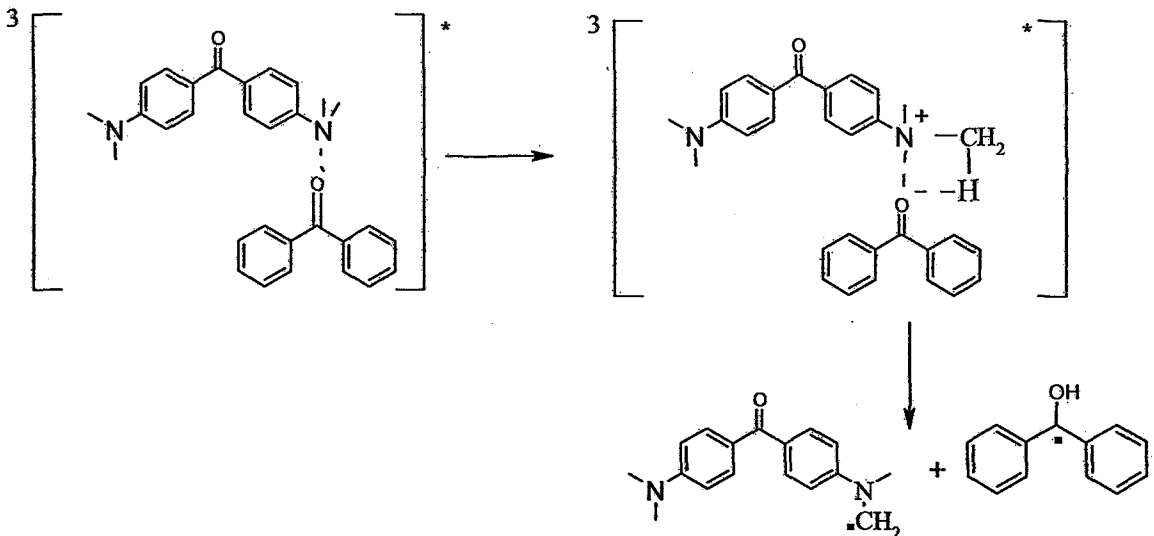
Son zamanlarda 400 nm de absorpsiyon veren tiyozantonlar sentezlenmiştir. Tiyozantonlar alifatik aminlerle olduğu gibi aromatik aminlerle de kullanılabilirler. Örneğin; etil-4 – dimetil amino benzoat ve ilgili esterleri sinercist olarak kullanılırlar (Davidson, 1999).



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

Bazen, temel hal moleküllerinden fotoindüklenmiş proton alma reaksiyonları verir ki bunlar göreceli olarak düşük verime sahiptir. Tersine çoğu zaman benzofenonlar ile birlikte kullanılır ve proton verici olarak hizmet eder.

Reaksiyon mekanizması elektron transferi ve proton abstraksiyonundan oluşur. Michler Ketonu ve benzofenon kombinasyonu sinerjistik bir etki verir. Yani bu sistem başlatıcı radikaller oluşturmada , her birinin aminlerle ayrı ayrı verdiği sonuçlardan daha etkilidir (Yağcı, 1998).



Ketokumarinler ; Tersiyer aminlerle yüksek verim veren II.tip bir başlatıcıdır. Uygun sübstütiyent seçimiyle spektrumun visible bölgesinde çeşitli dalgaboylarına kadar gidilebilir. Yine takılan bileşiklere göre kumarin elektron-verici veya elektron-alıcı olarak davranır. 5- ve 7- konumuna alkoksi grupları takılı olan 3-ketokumarinler iyi elektron-alıcılar dır ve yakın-UV bölgesinde iyi absorpsiyon verirler. Sinerjist olarak alkilaril aminler en uygun olanlarıdır (Yağcı, 1998).

2.11.2.2 Benzil ve Kinonlar

Benzil ve Kinonlar (9,10- fenantren kinon ve kamfor kinon gibi) proton verici gruplarla UV ve görünür bölgede fotobaşlatıcı olarak kullanılır. MMA'nın benzil ile fotopolimerizasyonu Hutchinson ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır (Hutchinson, 1973). Sonuçta, THF gibi H-verici bir çözücü kullanıldığında polimerizasyon hızının 3 kat daha arttığı gözlemlenmiştir (Yağcı, 1998).

2.12 Oksijenin Geciktirici Etkisi

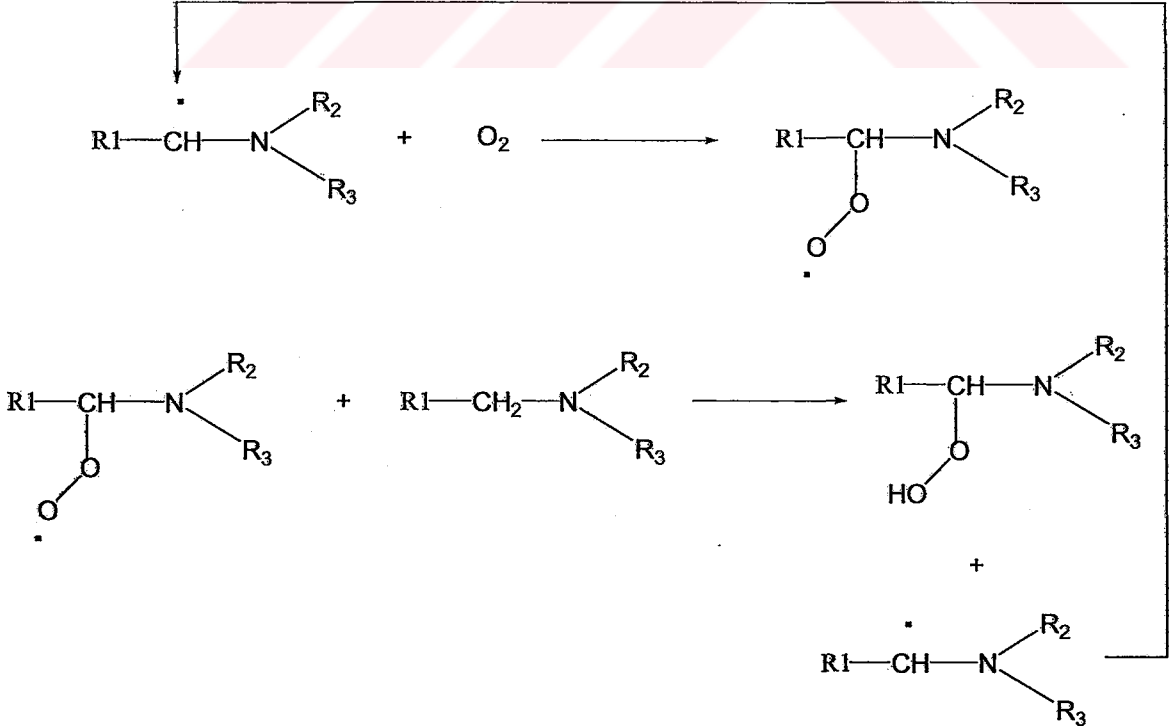
Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi, ve bununla bağlantılı olarak kısmen kürleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır.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

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

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

başlatıcı olarak aminler kullanılırsa primer radikaller bir ekzipleks şeklinde oluşur. Ekzipleks yapısı oksijenden etkilenmemektedir.

Işıklı kürleştirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak, veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I.Tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen abstraksiyonu ile α -aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.8' de gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen abstrakte ederek yeni bir α -aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen proses, tersiyer aminlerin oksijen inhibasyonunda ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (Dietliker,1991).



Şekil 2.8 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi

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

2.13. Fotobaşlatıcı Seçimi ve Konsantrasyonu

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

- Kūr sisteminde 300-400 nm dalgaboyu aralıđında iyi absorbsiyon karakterine sahip olmalıdır,
- Vinil monomerlerinin olefinik çift bağlarına katılabilecek serbest radikalleri etkin bir şekilde üretebilmeli,
- Prepolimer/ polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalı,
- Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğramalı ve kuvantum verimi ideal olarak 1 olmalı,
- Termal dayanıklılığa sahip olmalı, yüksek sıcaklıklarda dahi sistemin viskozitesini olumsuz yönde etkilememeli,
- Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalı,
- Film üzerinde sarılaşmaya ve istenmeyen kokulara yol açmamalı,
- Fotoreaksiyon ürünleri oluşan filmi bozucu nitelikte olmamalıdır,
- Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolay çözünmesi kullanımı açısından tercih edilir.

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

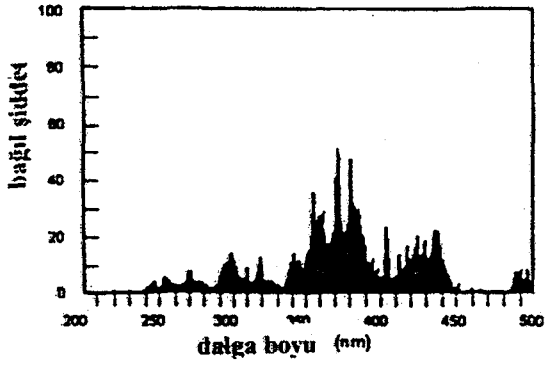
Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında UV ışığının absorblanması ile, film yüzeyine yakın bölgelerde serbest radikal üretimi daha yoğun olarak oluşur. Böylece yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve bundan dolayı oluşan serbest radikaller ışığı tutarak 'filtre

etkisi' gösterirler ve ışığın film içerisine geçmesini önlerler. Dolayısıyla polimerizasyonun hızı azalır. Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu birçok faktöre bağlıdır, bunlar; lambanın tipi, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, ortamda oksijenin bulunması, kürleştirilen tabakanın kalınlığı, oluşan çapraz bağ yoğunluğu, ve formülasyonun tipidir. Optimum konsantrasyonun sağlanmasının en önemli sebeplerinden biri de, fotobaşlatıcıların ışıkla sertleştirilen formülasyonlarda kullanılan bileşenlerin en pahalılarından olmasıdır. (Dietliker, 1991; Holman, 1984)

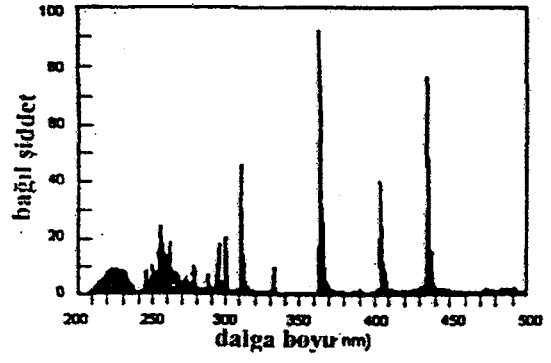
2.14 Işık Kaynakları

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

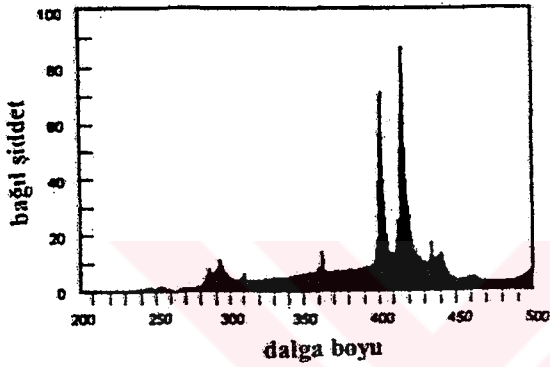
Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı), Elektrodsuz lambalar, Eksimer lambalar, Ksenon lambaları (Pulslu ve serbest çalışan), Spot kürleştirme lambaları, Devamlı dalga ve pulslu lazerler, Işın emisyonu diyotları UV ile kürleştirme uygulamalarında en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu lambaların yaygın olarak kullanılmasının nedenleri, başlatıcıları uyarmak için kullanılabilen emisyon spektrumuna sahip olması, lambayı çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin basit ve ucuz olmasıdır. Genel olarak 40-200 Watt/cm enerji aralığındaki lambalar kullanılır , özel uygulamalar için ise daha yüksek enerjili lambalar kullanılmaktadır. Orta basınçlı bir civa lambası, kapalı silindir biçiminde, her iki ucu tungsten elektrodlarıyla donatılmış, civa metali ve buharı, başlatıcı gaz olarak da argon içeren bir sistemdir. Lambaların spektral çıktıları Şekil (2.9)' da gösterilmektedir.



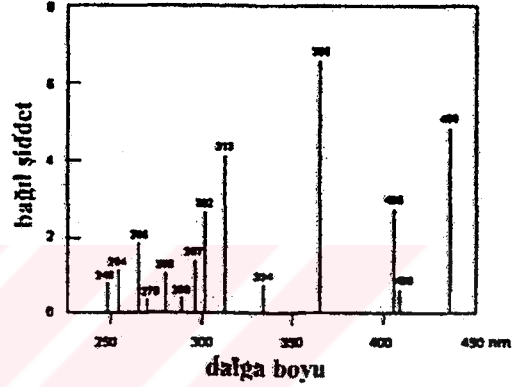
(A)



(B)



(C)

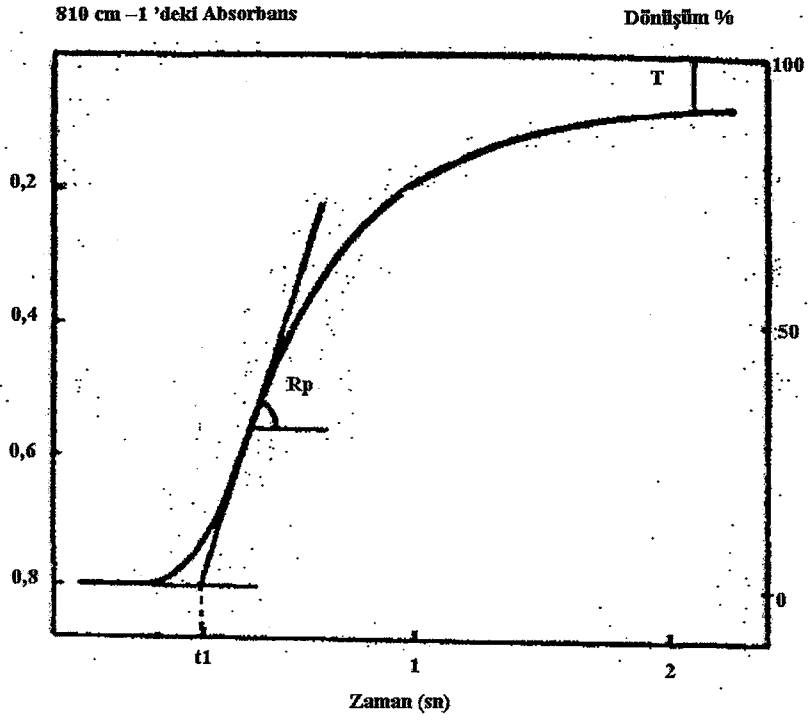


(D)

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

2.15 Zamana Bağlı İnfrared Spektroskopisi (RTIR)

Zamana bağlı infrared spektroskopisi (RTIR) metodu, fotopolimerleşen sistemlerde polimerizasyon hızını ve kısa sürede oluşan kuvantum verimini ölçmek için kullanılır. Bu metod özetle; örnek, UV veya lazer ışığıyla aydınlatılırken aynı anda reaktif çifte bağ absorbandsındaki düşüşün infrared spektroskopisiyle kayıt edilmesidir. Akrilik monomerler için çifte bağın yoğun absorpsiyon gösterdiği değer 810 cm^{-1} 'dir (Decker, 1980,1987). Şekil 2.10'da akrilik bir monomer için RTIR spektroskopisi tarafından kaydedilmiş tipik bir polimerizasyon grafiği gösterilmektedir.



Şekil 2.10 RTIR Spektroskopisi ile kaydedilmiş bir polimerizasyon grafiği

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

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit Fluka firmasından, Sülfürik asit Riedel firmasından ve Naftalin ise Merck firmasından sağlanmış olup sentez sırasında doğrudan kullanılmışlardır. Dioksan ve DMF Riedel firmasının ürünleridir. Merck firmasının ürünü olan diklorometan, destilasyon yolu ile saflaştırıldıktan sonra sonra Na_2SO_4 ile kurutulmuştur. Diklorometan ile aynı şekilde işleme tabi tutulan metanol de Merck ürünüdür ve polimerizasyon sonucu oluşan polimerleri çöktürmede kullanılmıştır. Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve N-metildietanolamin (NMDEA) Aldrich firmasının, P 3038 (Epoksi akrilat + % 25 TPGDA) ise Henkel firmasının ürünleridir ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmışlardır. Metilmetakrilat (MMA) ve Stiren (St) %5'lik NaOH ile yıkandıktan sonra, Na_2SO_4 ile kurutulmuştur ve vakum distilasyonunda saflaştırıldıktan sonra monomer olarak kullanılmıştır. Tiyozanton Ega Chemie firmasının bir ürünüdür.

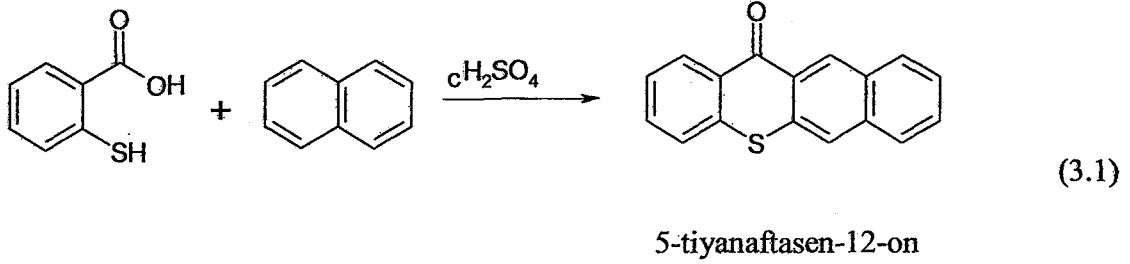
3.2 Cihazlar

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

3.3 5-Tiyanaftasen-12-on (TX-Np) Sentezi

Tiyosalisilik asit (1.6g, 0.0103 mol) bir reaksiyon balonu içerisine konulur. Üzerine konsantre sülfürik asit (15 ml) ayırma hunisinden azar azar ilave edilir ve 5 dakika karıştırılır. Naftalin (5.6325g, 0.044 mol) spatül yardımı ile karışıma 30 dakika içerisinde ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır, 60 °C de geri soğutucu altında 4 saat ısıtılır. Sonra bir gece oda sıcaklığında bekletilir. Reaksiyon karışımı 15 katı hacmindeki kaynayan suya yavaşça karıştırarak dökülür ve 5 dakika daha karıştırılır. Solüsyon bir gece

dinlendirilir ve filtre edilir. Kalıntı su ve dioksanda (20:80) kristallendirilir. Bu şekilde 5-tiyanaftasen-12-on elde edilir. (Catalina v.d, 1989; Martin v.d, 1965).

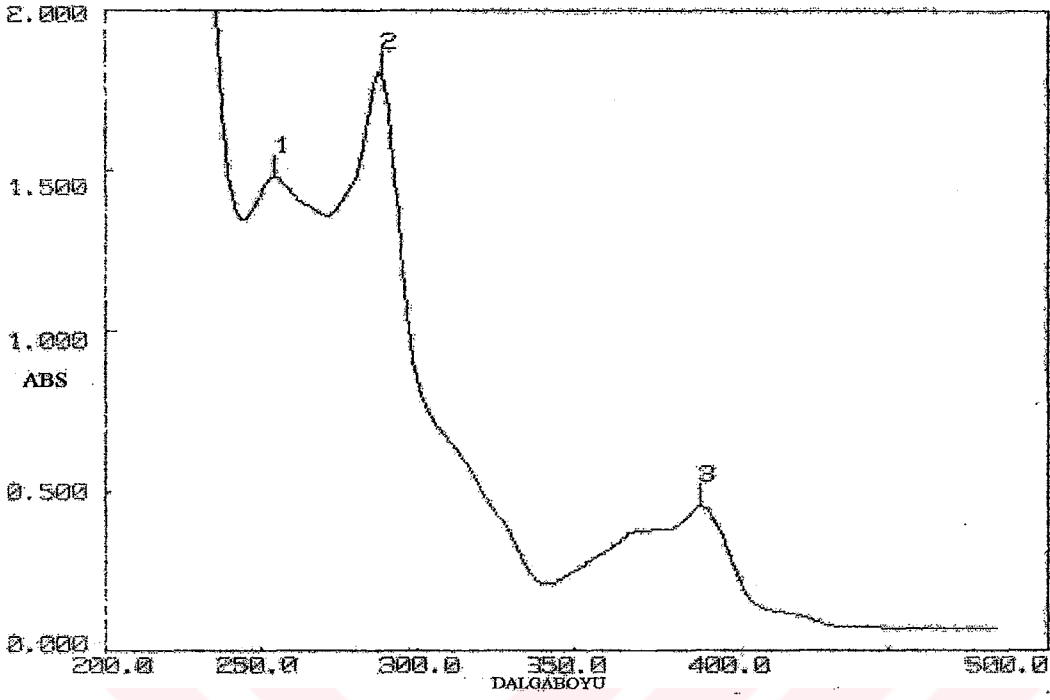


$\lambda_{\max} = 390\text{nm}$, e.n. = 180°C

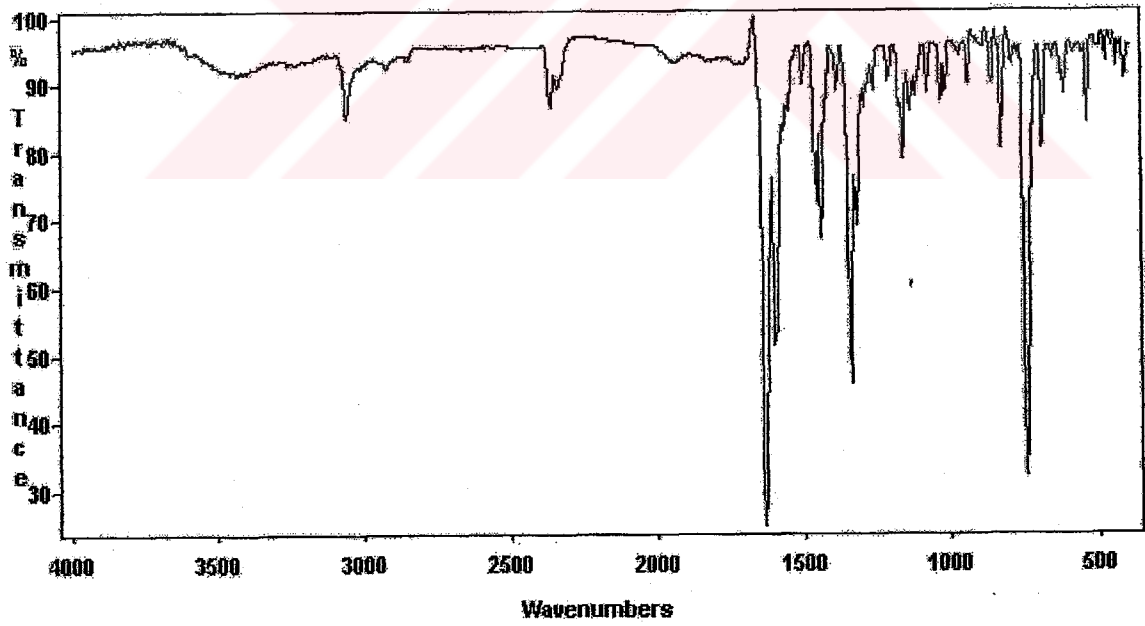
IR (KBr) : ν (cm^{-1}) = 3457 (OH ve SH gerilmeleri), 3056 (aromatik, C=C gerilimi), 2921 ve 2852 (alifatik C-H gerilmeleri), 1631 (C=O gerilimi), 1617 (aromatik, C=C gerilimi), 1438 ve 1387 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri), 1211 ve 1161 (C-O salınımı), 1033 (C-S salınımı).

$^1\text{H NMR}$ (250 MHz) .DMSO : d 8.52 – 7.65 (m, 9H, aromatik)

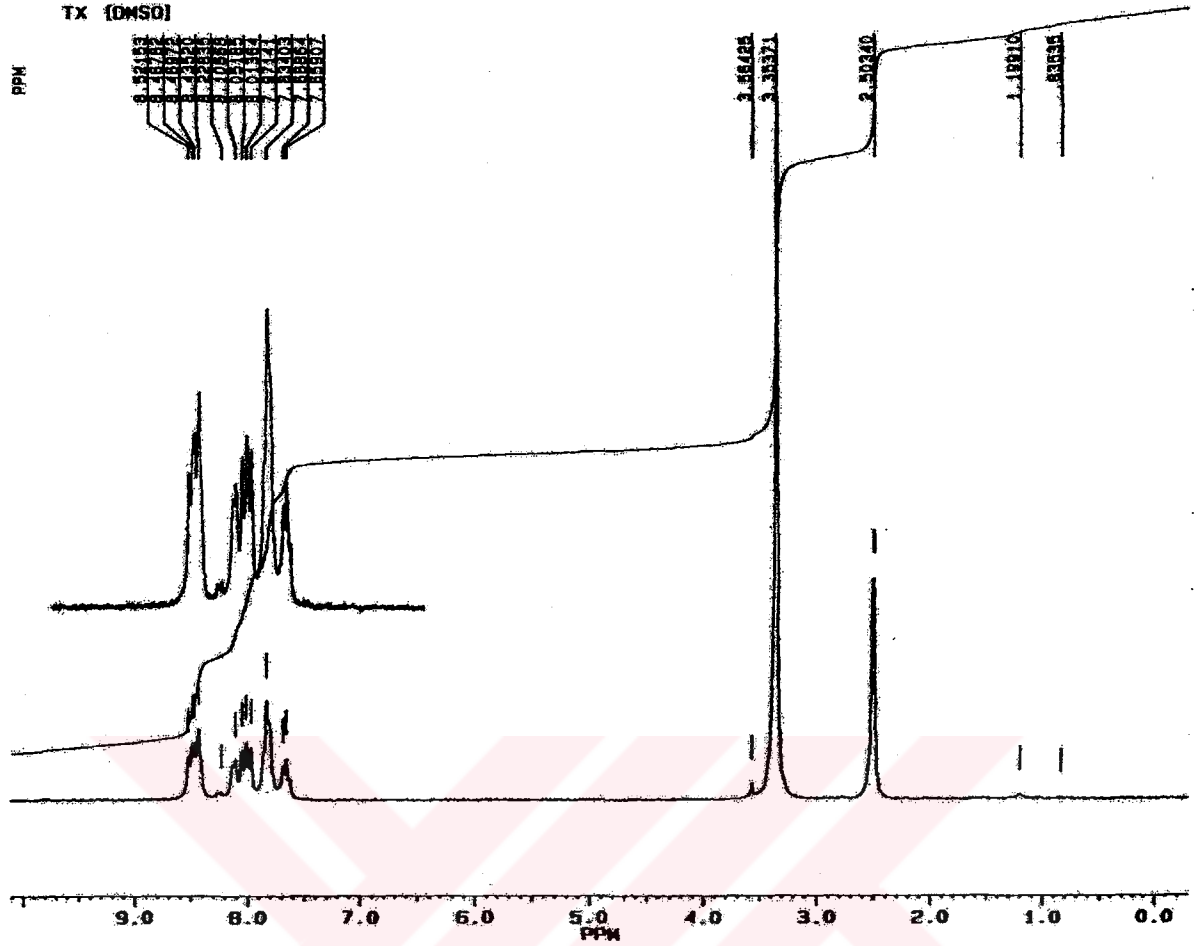
Elemental Analiz $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OS}$ (262 gmol^{-1});
 Hesaplanan; C, 77.83% ; H, 3.84% ; S, 12.22%
 Bulunan; C, 76.71% ; H, 3.11% ; S, 12.56%



Şekil 3.1 TX-Np'nin UV spektrumu $\lambda_{max}=390nm$



Şekil 3.2 TX-Np'nin IR spektrumu



Şekil 3.3 TX-Np'nin ^1H NMR spektrumu

3.4 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

TX-NP'nin diklorometan içerisinde farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanmıştır. Örnekler, Pyrex tüpler içinde 8 Watt'lık 8 adet Philips lambası ile donatılmış fotoreaktörde, hava ve azot atmosferinde 60 dakika aydınlatılmıştır. Süre bitiminde elde edilen polimerler metanol içerisinde çöktürülerek vakum etüvünde kurutulmuştur. Dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları gravimetrik olarak saptanmış ve Eşitlik (3.2) ve (3.3)'ye göre hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge (3.1) 'de özetlenmiştir.

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

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

M : Monomerin molekül ağırlığı (g)

w : Polimerin ağırlığı (g)

V : Çözelti Hacmi (ml)

t : Polimerizasyon Süresi (s)

II. Tip bir fotobaşlatıcı davranışından beklenildiği gibi, hava ortamında çalışıldığında triplet hali oksijen tarafından söndürüldüğünden (quench), TX-Np herhangi bir etkinlik göstermemiştir. Bu nedenle formülasyonlara farklı konsantrasyonlarda tersiyer bir alifatik amin olan N-metil dietanolamin ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 MMA’nin hava ortamında TX-Np beraberindeb fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Fotobaşlatıcı	[PI]x10 ³ (mol.l ⁻¹)	% Dön. ^a	R _p x 10 ⁵ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹) ^a	% Dön. ^b	R _p x 10 ⁵ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹) ^b
TX-Np	1.91	5.51	7.16	7.71	10.03
TX-Np	4.73	4.38	5.69	4.70	6.11
TX-Np	9.45	2.46	3.20	3.63	4.72
TX-Np	19	2.35	3.06	2.99	3.89
TX	1.91	8.74	11.36	10.26	13.30

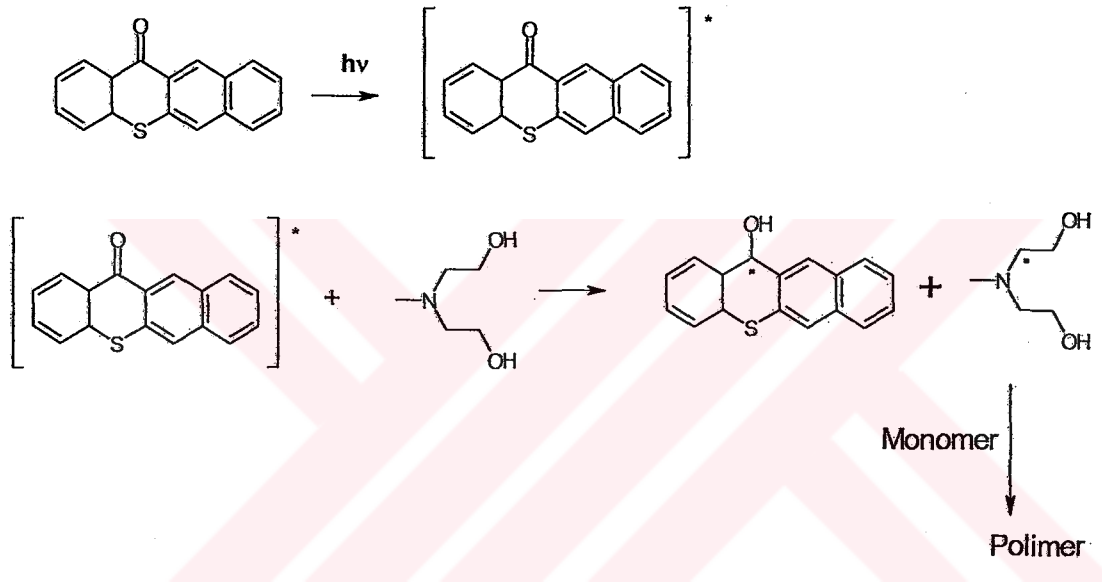
$$[MMA] = 4,68 \text{ mol.l}^{-1}, [CH_2Cl_2] = 7,76 \text{ mol.l}^{-1}$$

[NMDEA]^a: 2.48 x 10⁻² mol.l⁻¹, [NMDEA]^b: 5.0 x 10⁻² mol.l⁻¹, Aydınlatma süresi = 60 dak.

Çizelge 3.1’de görüldüğü gibi fotobaşlatıcı konsantrasyonu azaldıkça polimerizasyon hızı ve de dönüşüm yüzdesi artmaktadır. TX-Np fotobaşlatıcısı için optimum konsantrasyon değeri 1.91x 10⁻³ mol.l⁻¹ olarak saptanmıştır. TX-Np’nin etkinliğinin kıyaslanması için tiyozantonun

polimerizasyonu aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Tiyoanton, N-metil dietanolaminin farklı iki konsantrasyonunda en yüksek dönüşüm yüzdesine ulaşmıştır.

Bilindiği gibi, II.tip fotobaşlatıcılarda yardımcı başlatıcı olarak ilave edilen aminler oksijen konsantrasyonunu reaksiyon ortamında azaltırken aynı zamanda oluşan α -aminoalkil radikalleri de polimerizasyonda başlatıcı radikal görevi yapmaktadır. II. Tip fotobaşlatıcı davranışına sahip olduğu gözlenen TX-Np'nin triplet hali ($^3[\text{TX-Np}]$) amin varlığında, eşitlik (3.4)'de gösterildiği gibi aminden bir proton alarak ketil radikali oluşturmuş ve oluşan α -amino alkil radikali polimerizasyonda başlatıcı görevi görmüştür.



(3.4)

Formülasyonlara ilave edilen aminin sinerjistik etkisini gözlemek amacıyla deneyler azot (N_2) atmosferinde tekrarlanmıştır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 Azot ortamında MMA'nın TX-Np beraberindeki polimerizasyonu

$[TX-Np] \times 10^3$ (mol.l ⁻¹)	% Dön.	$R_p \times 10^5$ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)
4.73	1.07	1.39
9.45	0.88	1.14
1.91	0.36	0.47

$[MMA] = 4,68 \text{ mol.l}^{-1}$, $[CH_2Cl_2] = 7,76 \text{ mol.l}^{-1}$, Aydınlatma Zamanı = 60 dakika.

Amin beraberinde elde edilen dönüşüm yüzdeleri, azot atmosferinde elde edilen dönüşüm yüzdeleriyle kıyaslandığında, N-metil dietanolamin'in yalnızca oksijenin olumsuz etkisini gidermekle kalmayıp sinerjistik bir etkiye de sahip olduğunu görmekteyiz.

TX-Np'nin tiyozantonla kıyaslandığında daha az etkinlik göstermesinden dolayı, formülasyonlara naftalin ilave edilerek, naftalin kromofor grubundan dolayı herhangi bir söndürme (quenching) etkisinin var olup olmadığı incelenmiştir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3 MMA'nın TX-Np ve Np beraberinde polimerizasyonu

$[TX-Np] \times 10^3$ (mol.l ⁻¹)	$[Np] \times 10^3$	% Dön. ^a	$R_p \times 10^5$ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹) ^a	% Dön. ^b	$R_p \times 10^5$ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹) ^b
1.91	-	5.51	7.16	7.71	10.03
1.91	1.91	7.30	9.5	7.88	10.25
1.91	0.5	5.04	6.55	5.36	6.97

$[MMA] = 4,68 \text{ mol.l}^{-1}$, $[CH_2Cl_2] = 7,76 \text{ mol.l}^{-1}$
 $[NMDEA]^a : 2.48 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[NMDEA]^b : 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$
 Aydınlatma Zamanı = 60 dak.

Çizelge (3.3)'den görüldüğü gibi, TX-Np konsantrasyonu $[1.91 \times 10^{-3}] \text{ M}$ olduğunda dönüşüm yüzdesi 5.51 iken, $[5 \times 10^{-4}] \text{ M}$ naftalin ilavesi ile dönüşüm yüzdesi azalarak 5.04 olmaktadır. Naftalin konsantrasyonu artırıldığında, dönüşüm yüzdesinin beklenenin tersine arttığı (7.30) dolayısıyla da söndürme etkisinin oluşmadığı görülmektedir.

Benzer deneyler tiyozanton ve naftalin beraberinde tekrarlandığında dönüşüm yüzdelerinin TX-Np'den daha yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 MMA'nın TX ve Np beraberinde polimerizasyonu

[TX] x10 ³ (mol.l ⁻¹)	[Np] x10 ³ (mol.l ⁻¹)	% Dön. ^a	R _p x 10 ⁵ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹) ^a	% Dön. ^b	R _p x 10 ⁵ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹) ^b
1.91	3.98	7.07	9.19	7.54	9.8
1.91	1.91	6.88	8.94	8.35	10.86
1.91	-	7.76	10.08	7.93	10.31
1.91	1	7.29	9.47	5.75	7.47
1.91	0.5	7.29	9.61	7.63	9.92

$$[\text{MMA}] = 4,68 \text{ mol.l}^{-1}, [\text{CH}_2\text{Cl}_2] = 7,76 \text{ mol.l}^{-1}$$

[NMDEA]^a: $2.48 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, [NMDEA]^b: $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, Aydınlatma Süresi = 60 dak.

3.5 Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları

TX-NP'nin TMPTA ve P 3038 (EA+ %25 TPGDA) içerisinde değişik konsantrasyonlarda aminli olarak hazırlanan formülasyonlarının, potasyum bromür (KBr) ile hazırlanmış peletler üzerine damlatılarak, aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra FTIR spektrofotometresi ile spektrumları alınmıştır. Aydınlatma, Flexi-kür spot aydınlatma cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, cihaz orta basınçlı bir civa lambası ve kuvarz uçlu fiber optik esnek bir kablodan oluşmaktadır. Aydınlatmalar örnek hücrelerinde yapılmıştır. Formülasyonların farklı sürelerde aydınlatılması ile, 810 cm^{-1} de akrilatlar için $[-\text{CH}_2=\text{CH}_2-]$ karakteristik bükülme bandındaki değişim izlenmiştir. Dönüşüm derecesi IR absorpsiyonunun azalması ile ilişkilidir (Arsü ve Davidson, 1994). Polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi ve hızı eşitlik (3.5) ve (3.6)'e göre hesaplanmış, sonuçlar Şekil (3.4- 3.7)'de gösterilmiştir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100 \quad (3.5)$$

$$R_p = \frac{[M_0] (A_{810})_{t1} - (A_{810})_{t2}}{(A_{810})_{t0} (t_1 - t_2)} \quad (3.6)$$

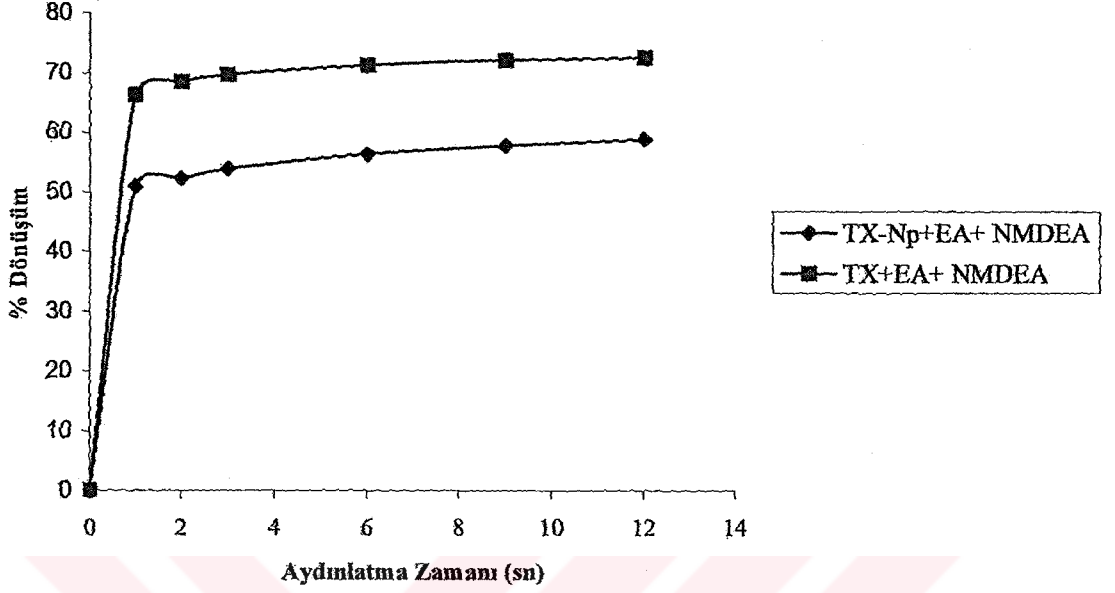
$(A_{810})_0$ = Aydınlatmadan önce 810 cm^{-1} 'deki absorbans değeri.

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

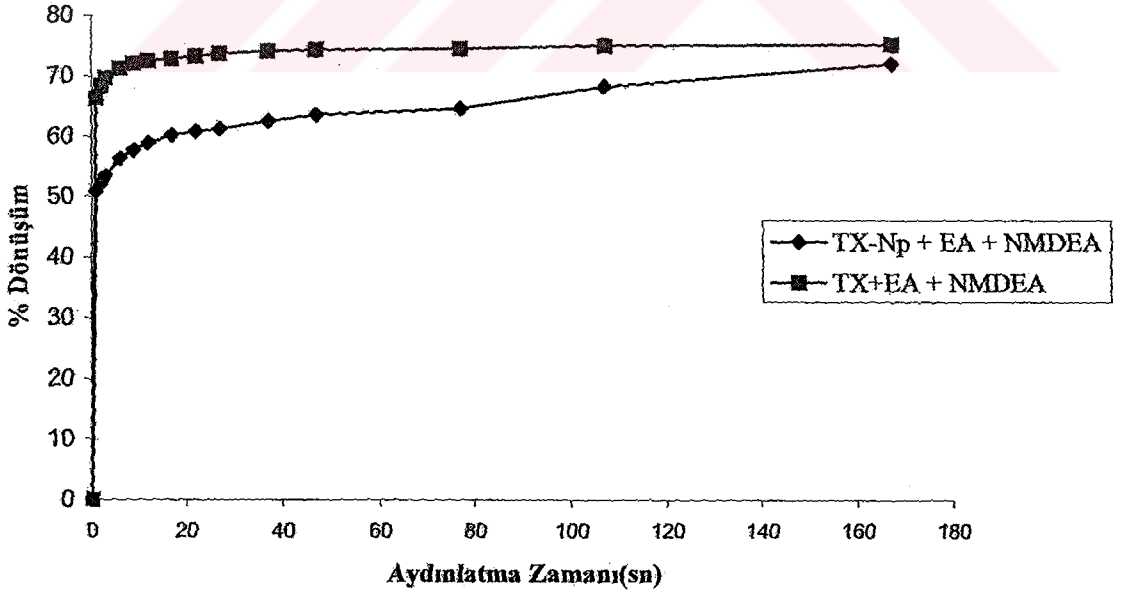
R_p = Polimerizasyon hızı.

$[M_0]$ = Monomer konsantrasyonu, mol.l^{-1}

Epoksi akrilat ve TPGDA içeren formülasyonların RT-FTIR sonuçları da yapılan diğer deney sonuçlarıyla uyum içindedir. 10s'lik aydınlatma süresi sonunda TX'in dönüşüm yüzdesi yaklaşık 70 civarında iken, TX-Np'nin bulunduğu formülasyonun dönüşüm yüzdesi 55 civarındadır. Aydınlatma süresi uzatıldığında, 170 s sonunda her iki formülasyonun dönüşüm yüzdesi birbirine yaklaşmaktadır (Şekil 3.4 -3.5).

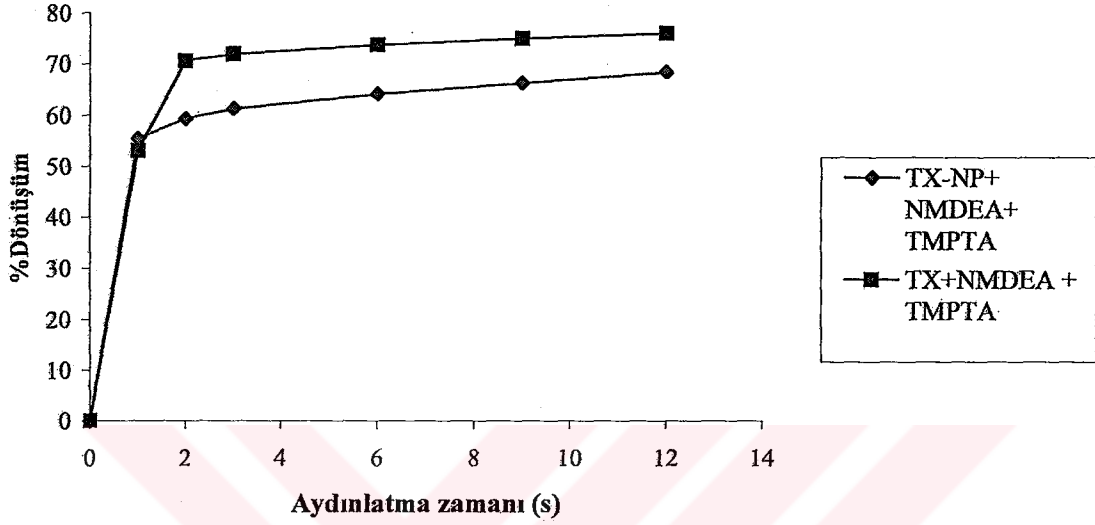


Şekil 3.4 TX-Np ve TX'in zamana bağlı FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları
 % 1.2 g TX-Np + % 10 NMDEA + % 88.8g EA
 %1 TX + % 10 NMDEA + % 89 EA

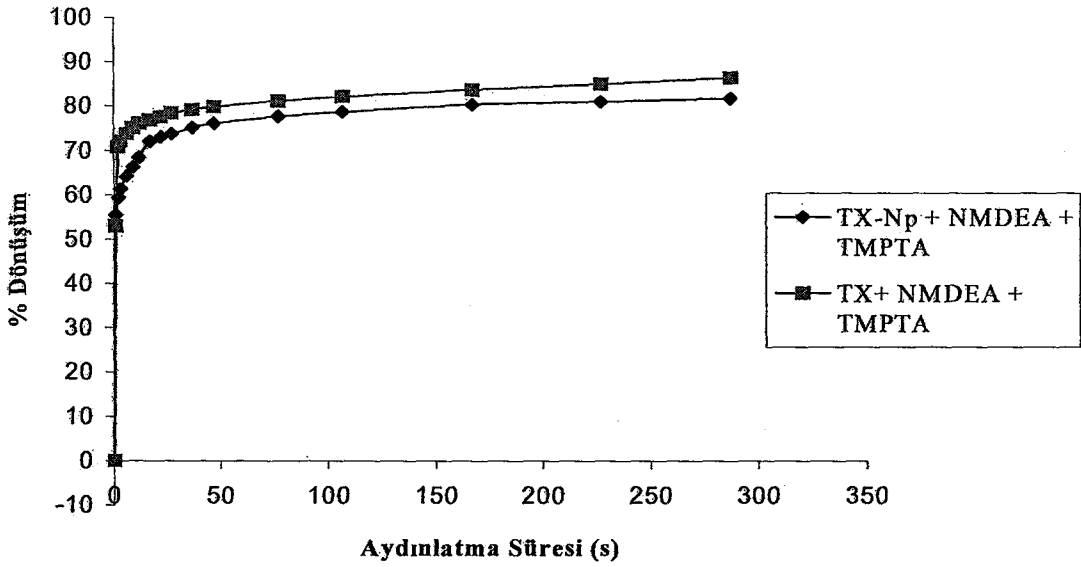


Şekil 3.5 TX-Np ve TX'in zamana bağlı FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları

Üç fonksiyonlu bir akrilat olan Trimetilolpropantriakrilatı (TPGDA) içeren formülasyon her iki fotobaşlatıcı için 12 sn sonunda Şekil (3.6)'deki gibi bir sonuç vermektedir. Yani TX varlığındaki formülasyonun 12 s sonunda dönüşüm yüzdesi yaklaşık 75 olurken, TX-Np içeren formülasyonun ki yüzde 65 civarındadır. 270 s sonunda her iki formülasyonun dönüşüm yüzdesi birbirine yaklaşmaktadır.



Şekil 3.6 TX-Np ve TX'in zamana bağlı FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları
 %1.2 g TX-Np + % 10 NMDEA + %88.8 TMPTA
 %1g TX + %10 NMDEA + % 89 TMPTA

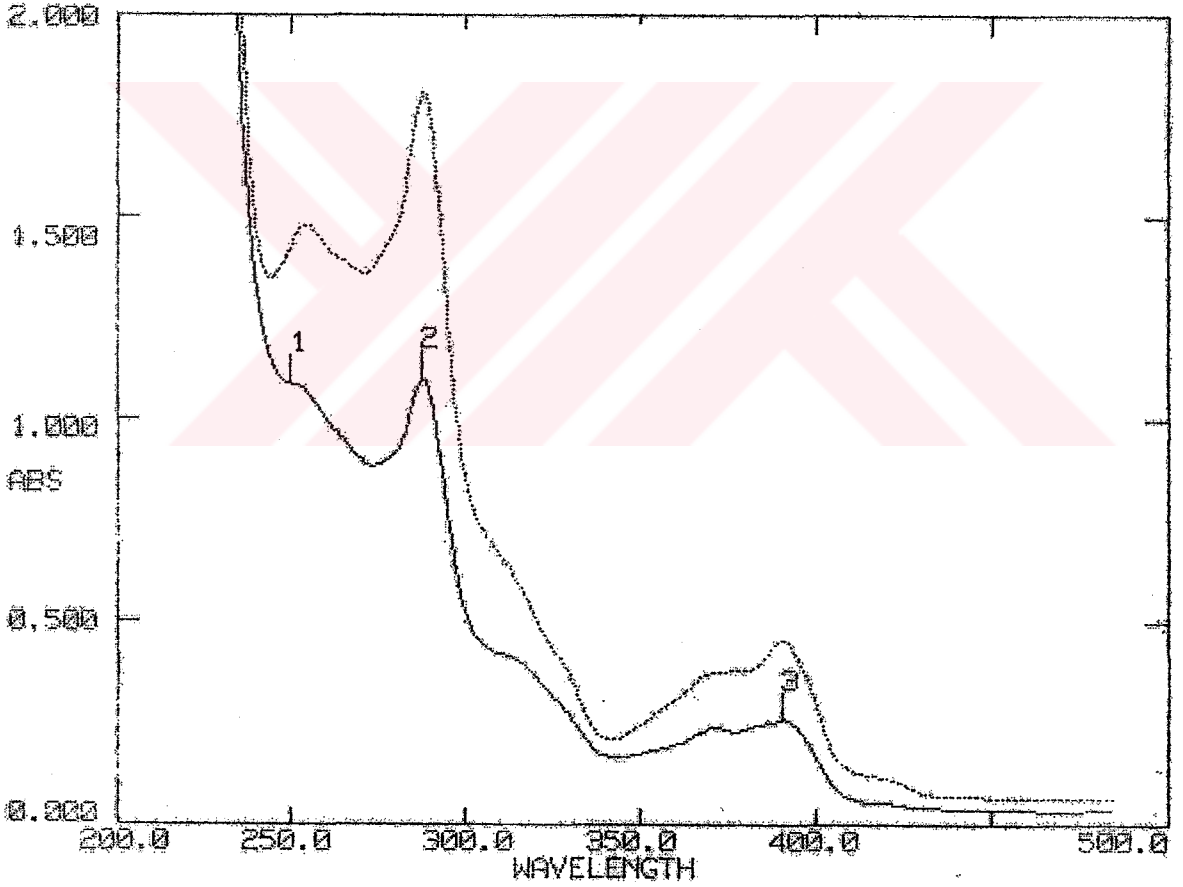


Şekil 3.7 TX-Np ve TX'in zamana bağlı FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları

3.6 Fotobeyazlaşma

Fotobayazlatıcının UV’de verdiği pikin şiddetinin, aydınlatmalar sonrasında azalması hatta bir süre sonra görülemeyecek kadar azalması fotobeyazlaşma olarak tanımlanır (Dietliker, 1991).

TX-Np’nin [$5.96 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$] konsantrasyonunda CH_2Cl_2 içinde ve amin beraberinde hazırlanan çözeltisinin UV spektrumu alındı. Daha sonra Macam Flexicure cihazı ile belli sürelerde aydınlatıldı ve her aydınlatmadan sonra UV spektrumundaki değişime bakıldı. 1240 s sonunda $\lambda = 390\text{nm}$ ’deki pikin azaldığı ve pikin absorbansının % 57 düştüğü görülmektedir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 TX-Np [$5.96 \times 10^{-5} \text{ M}$]’in fotobeyazlaşması (1240 sn)

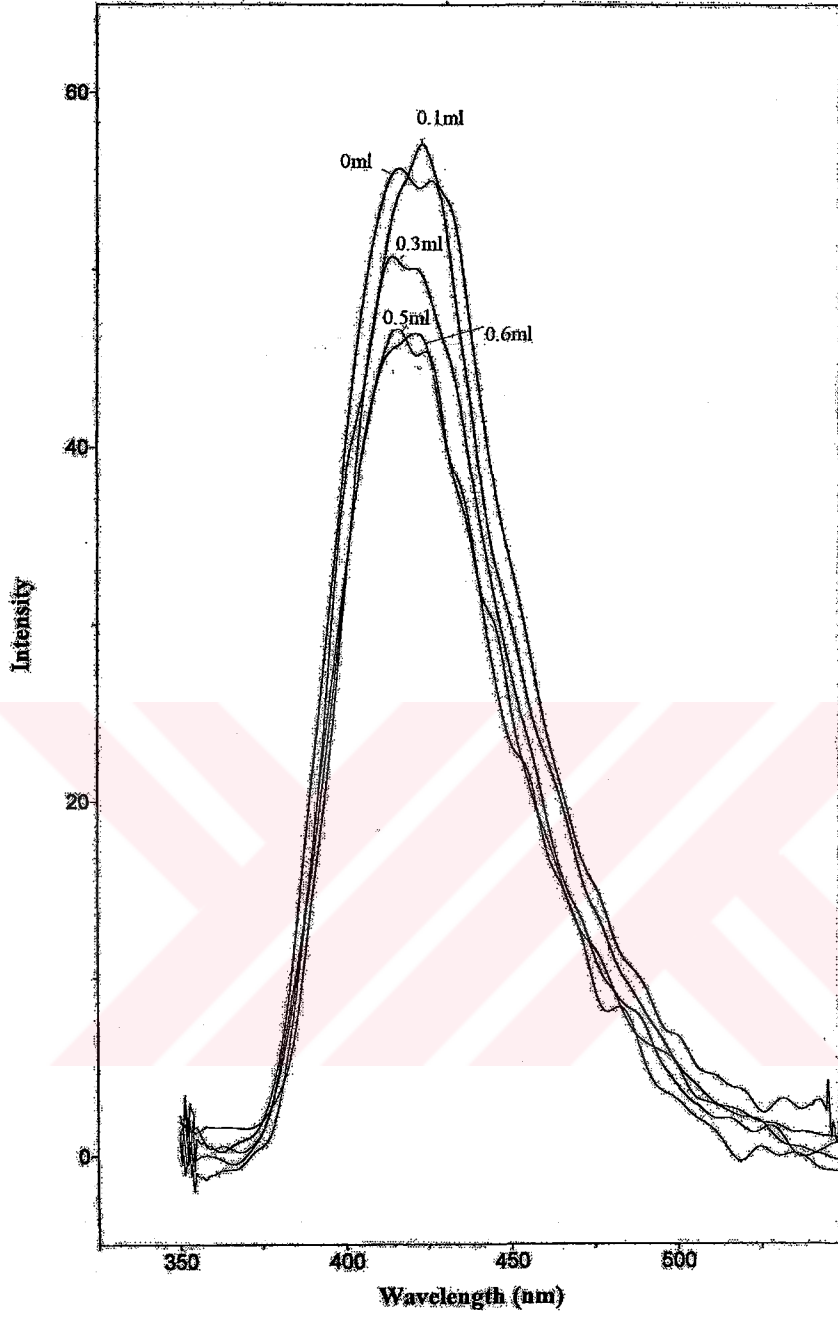
3.7 Floresans Spektrum Ölçümleri

Floresans spektrum ölçümleri için, TX-Np'nin diklorometandaki çözeltisi, $[4.76 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}]$ konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Ölçümler PTI-Time Master C71 zaman ayırlı spektrofluorometresinde, 1x1 cm suprasil kuvartz hücrelerde, uyarma dalga boyu 337 nm seçilerek alınmıştır. TX-NP'nin singlet hal ömrü floresans spektrum ölçümlerinden faydalanarak hesaplanmıştır. BaSO₄'ün sudaki çözeltisinden saçıcı olarak faydalanılmış ve elde edilen dikey grafikten singlet hal ömrü $0.4 \pm 1.5 \times 10^{-1}$ ns olarak bulunmuştur. Singlet hal ömrü çok kısa olmasına karşın fotobaşlatıcı etkinliğinin az olması dikkat çekici bulunmuştur.

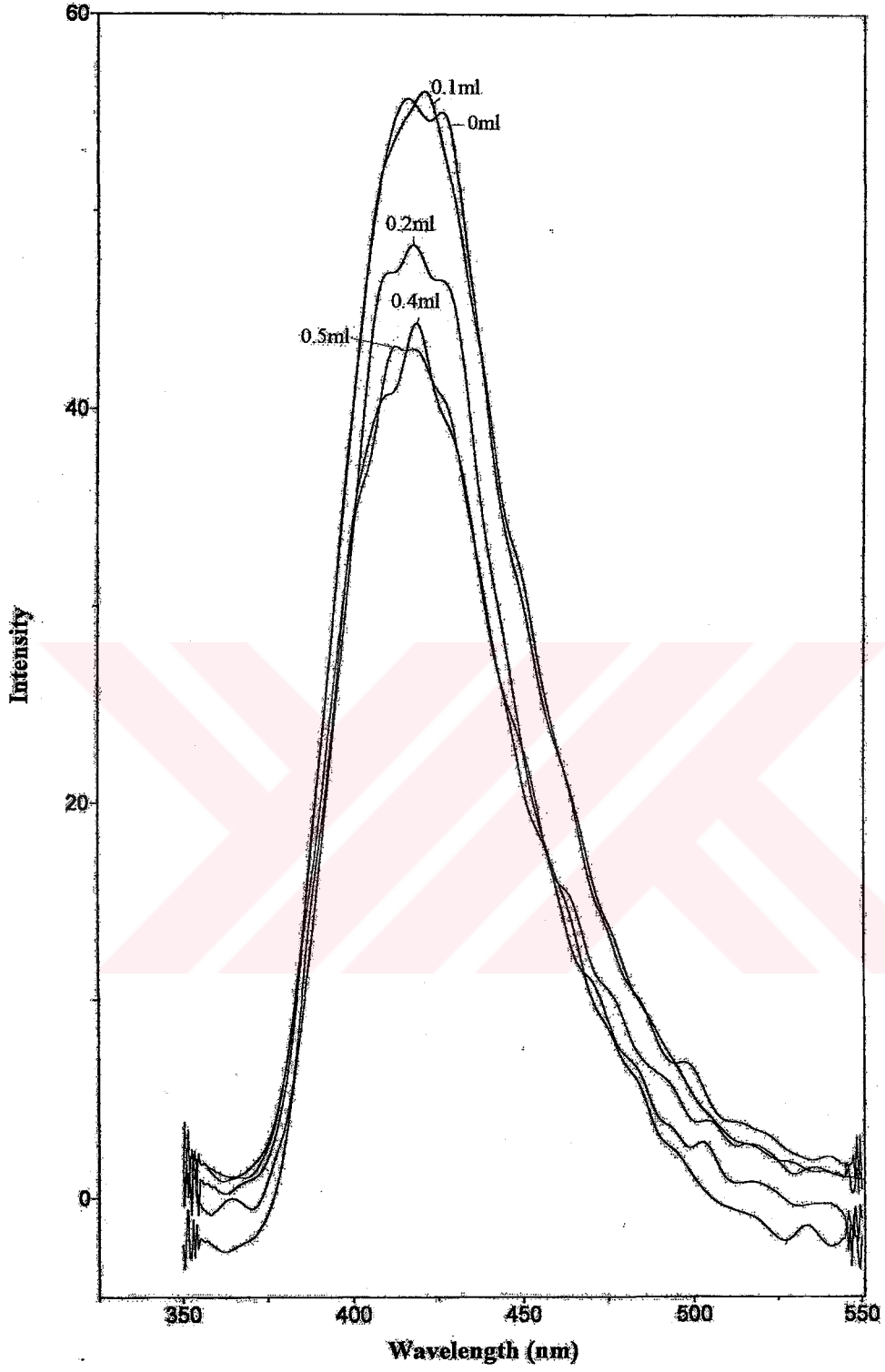
3.7.1 Söndürme İşlemi

Işıkla başlatılmış polimerizasyon reaksiyonlarında monomer, fotobaşlatıcının triplet hali ile etkileşir, ve başlatıcı radikal ile monomer radikalini üretir. (Fouassier, 1995)

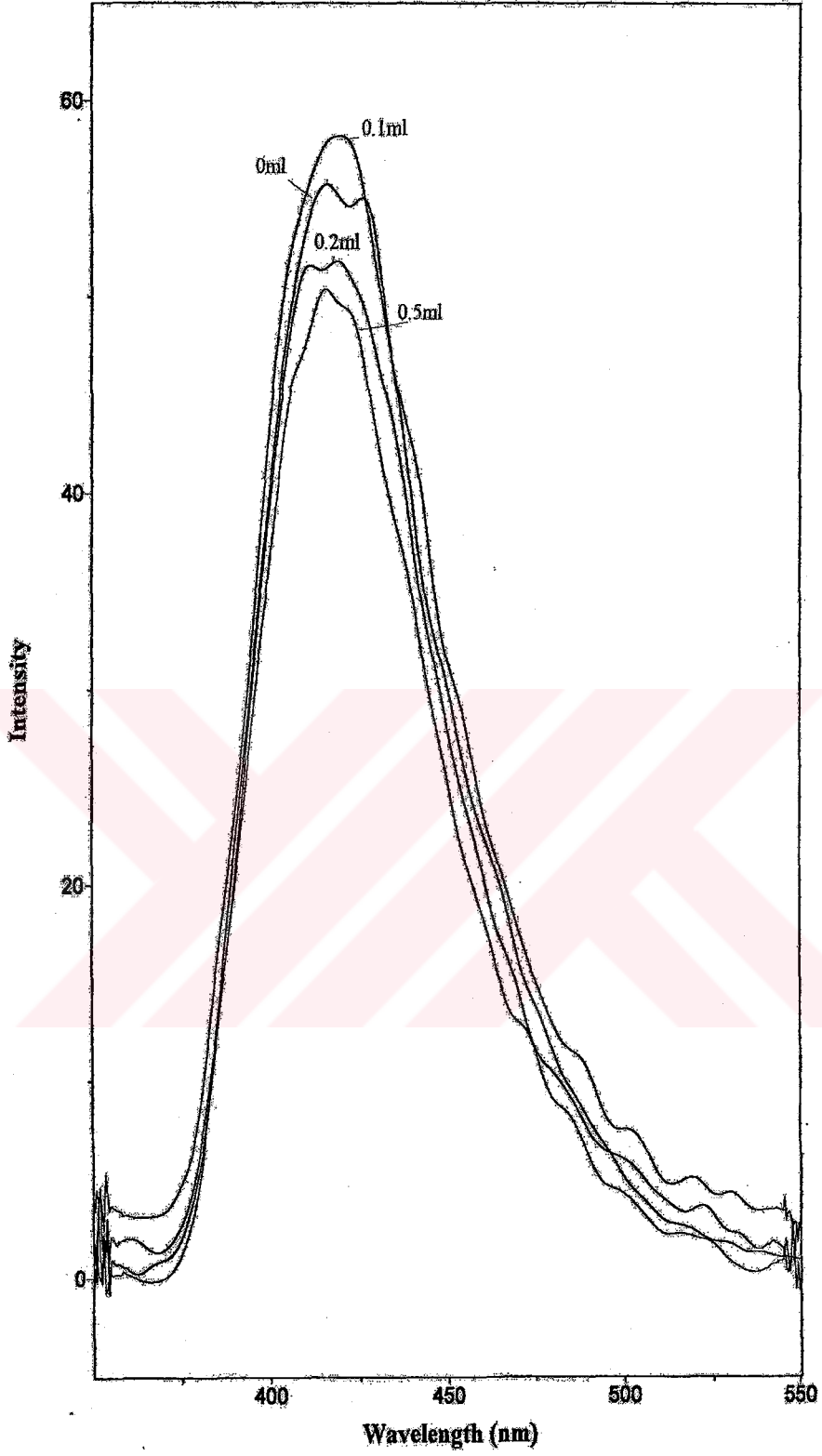
Monomerlerin ve naftalinin söndürücü etkisini incelemek için, hazırlanan TX-Np çözeltisine stiren, metilmetakrilat ve naftalin çözeltisi $[3 \times 10^{-4} \text{ M}]$, 0.1-0.6 ml aralığında ayrı ayrı ilave edilerek örneklerin spektrumları alınmıştır (Şekil 3.9 – 3.11).



Şekil 3.9 TX-Np' nin St ilavesi sonrası (0.1, 0.3, 0.5, 0.6 ml) floresan spektrumları



Şekil 3.10 TX-Np' nin MMA ilavesi (0.1, 0.2, 0.4, 0.5 ml) sonrası floresan spektrumları



Şekil 3.11 TX-Np' nin $Np[3 \times 10^{-4} M]$ ilavesi (0.1, 0.2, 0.5) sonrası floresans spektrumları

II. Tip fotobaşlatıcılar, bölünebilir fotobaşlatıcılara (I.Tip) göre daha uzun triplet hale sahip olduklarından monomer söndürmesinden etkilenebilirler. Ancak yapılan deneyler sonunda, TX-Np'de stiren veya metilmetakrilatın söndürücü etkisi gözlenmemiştir. Başlangıçtaki floresans grafiğine göre, stiren veya metilmetakrilat ilavesinden sonra piklerde azda olsa bir azalma görülmüştür. Fakat bunun söndürme (quench) etkisinden değil de seyreltmeden dolayı oluşan bir azalma olduğu düşünölmektedir.TX-Np çözeltilisine naftalin ilave edildiğinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir (şekil 3.11).



4.SONUÇ ve ÖNERİ

5-Tiyanaftasen-12-on fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve metilmetakrilat'ın fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonundaki fotobaşlatma etkinliği incelenmiştir. Sonuçlar tiyozantonun verdiği sonuçlar ile kıyaslanmış ve TX-Np nin TX kadar etkin olmadığı görülmüştür.

Çok fonksiyonlu akrilatların beraberinde fotobaşlatma etkinliği zamana bağlı FTIR spektrofotometresi ile izlenmiştir.Sonuçlar öncekileri doğrulamıştır.

5-Tiyanaftasen-12-on'un II. Tip bir fotobaşlatıcı davranışa sahip olduğu yapılan deneyler sonucunda görülmüştür.

TX-Np' nin düşük etkinlik göstermesi dikkat çekici bulunmuş olup, fotofiziksel özelliklerinin ileri teknikler kullanılarak daha detaylı incelenmesi yararlı olacaktır.



KAYNAKLAR

- Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., (1995), *J.Photochem. Photobiol A: Chem*, 87, 169-29.
- Arsu, N., Davidson, R.S., (1994), *J.Photochem & Photobiol A: Chem*, 84, 291-297.
- Aydin, M., Arsu, N., Die, A., (1999), *Makromol.Chem.* 266, 70.
- Catalina, F.; Tercero, J.M.; Peinado, C.; Sastre, R.; Mateo, J.L.; Allen, N.S.; (1989), *J.Photochem & Photobiol, A: Chem.*, 50, 249.
- Cowan, D.O., Drisko, R.L., (1976), "Elements of Organic Photochemistry" Plenum Press, New York and London
- Davidson, R.S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing ", SITA Technology Ltd., London.
- Decker, C., Fizet, M., (1980), *Macromol. Chem.Rapid.Comm.* 1, 637.
- Decker, C., (1987), *Radiation Curing of Polymer*, Ed, Randell, D.R., *Roy.Soc.Chem.* 16, 64.
- Dietliker, K., (1991), "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.3 " Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polymerization ", Ed.P.T.Oldring, SITA.
- Fouassier, J.P., (1995), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications", Henser Publishers.
- Guillet, J., (1985), "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- Gilbert, A., Cundall, R.B., (1970), "Photochemistry", Pitman Press, Great Britain.
- Hagemen, H.S., (1989), "Photopolymerization and Photoimaging Science and Tecnology" Allen, N.S.(Ed.) Elsevier Applied Science; London.
- Holman, R., (1984), "UV and EB Formulation for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Tech.
- Hutchison, J. , Lambert, M.C., and Ledwith, A., *Polymer*, (1973), 14, 250.
- Jockush, S., Turro, N.J., (1998), *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11773-11777.
- Jockush, S., Turro, N.J., (1999), *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 3921-3925.
- Martin, R.H , Defay, N., F. Geerds- Evrard, (1965), *Tetrahedron*, 21(7), 1833-45.
- Odian, G., (1981), " Principles of Polymerization ", Wiley-Interscience Press.
- Rabek, J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and New York.

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

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

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



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	20.06.1976	
Doğum yeri	Isparta	
Lise	1990-1993	Aydınlıkevler Lisesi
Lisans	1994-1999	Orta Doğu Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Kimya Öğr. Bölümü
Yüksek Lisans	2001-2004	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilimdalı

Çalıştığı kurumlar

1999-2000	MEB Eğirdir Lisesi Eğirdir
2000-	MEB Ayhan Şahenk İO Zeytinburnu