

754579

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ BİR FOTOBAŞLATICI OLARAK 5-TİYA-
PENTASEN-14-ON' UN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE
FOTOPOLİMERİZASYONUNUN İNCELENMESİ**

Kimyager Demet KARACA BALTA

FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nergis ARSU (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)
Prof.Dr. Yusuf YAĞCI (İTÜ)

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 Absorpsiyon ve Emisyon..... | 2 |
| 2.2 Işığın Madde ile Etkileşimi..... | 4 |
| 2.3 Beer-Lambert Yasası..... | 5 |
| 2.4 Uyarılmış Elektronik Haller..... | 6 |
| 2.5 Poliatomik moleküller tarafından Işığın Absorpsiyonu..... | 7 |
| 2.6 Singlet ve Triplet Haller..... | 7 |
| 2.7 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi..... | 9 |
| 2.8 Titreşim Seviyeleri..... | 11 |
| 2.9 Floresans..... | 12 |
| 2.10 Fosforesans..... | 14 |
| 2.11 Stokes Kayması..... | 15 |
| 2.12 Franck-Condon Olayı..... | 16 |
| 2.13 Elektron Transferi..... | 18 |
| 2.14 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitallerinin Yapısı..... | 18 |
| 2.14.1 Sigma Orbitalleri (s & s^* ; σ & σ^*)..... | 18 |
| 2.14.2 π Orbitalleri (1 & $^1^*$; π & π^*)..... | 19 |
| 2.14.3 Bağ Yapmayan Orbitaller (n)..... | 19 |
| 2.15 İyonlaştırıcı Radyasyon ve İyonizasyon..... | 21 |
| 2.16 UV ile Kaplama..... | 23 |
| 2.16.1 Çapraz Bağlanma Mekanizması..... | 23 |
| 2.16.2 Avantajları ve Dezavantajları..... | 25 |
| 2.17 UV Kürleştirme Donanımı..... | 25 |
| 2.17.1 Genel..... | 25 |
| 2.17.2 Lambalar..... | 26 |

| | | |
|--------|---|----|
| 2.18 | Aktinometri..... | 28 |
| 2.19 | Radikal Katılma Polimerizasyonu..... | 30 |
| 2.19.1 | Serbest Radikal Polimerizasyonu..... | 32 |
| 2.20 | Fotobaşlatıcı Sistemleri..... | 35 |
| 2.20.1 | I.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları..... | 38 |
| 2.20.2 | II.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları..... | 43 |
| 2.21 | Fotobaşlatıcı Seçimi..... | 49 |
| 2.22 | Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu..... | 50 |
| 2.23 | Oksijenin Geciktirici Etkisi..... | 50 |
| 3. | DENEYSEL BÖLÜM..... | 54 |
| 3.1 | Kimyasal Maddeler..... | 54 |
| 3.2 | Cihazlar..... | 54 |
| 3.3 | 5-Tiya-pentasen-14-on'un Sentezi..... | 54 |
| 3.4 | Fotobaşlatılmış Polimerizasyon..... | 58 |
| 4. | SONUÇLAR ve TARTIŞMA..... | 59 |
| 4.1 | Polimerizasyon Sonuçları..... | 59 |
| 4.2 | Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları..... | 67 |
| 4.3 | Fotobeyazlaşma..... | 69 |
| 4.4 | Floresans Spektrum Ölçümleri..... | 70 |
| 5. | SONUÇ ve ÖNERİ..... | 72 |
| | KAYNAKLAR..... | 73 |
| | ÖZGEÇMİŞ..... | 74 |

SİMGE LİSTESİ

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



KISALTIMA LİSTESİ

| | |
|--------------------|----------------------------------|
| A | Antrasen |
| Abs | Absorbans |
| DMF | N,N-Dimetilformamid |
| DMSO | Dimetilsülfoksid |
| EB | Elektron bombardımanı |
| ¹ H NMR | Proton NMR' 1 |
| HOMO | En yüksek dolu moleküler orbital |
| IC | Sistem içi dönüşüm |
| IR | Infrared |
| ISC | Sistemler arası geçiş |
| LUMO | En düşük boş moleküler orbital |
| MMA | Metilmetakrilat |
| NMDEA | N-Metildietanolamin |
| PI | Fotobaşlatıcı |
| RT-FTIR | Zamana bağlı infrared |
| St | Stiren |
| THF | Tetrahidrofur |
| TLC | İnce tabaka kromatografisi |
| TMPTA | Trimetilolpropantriakrilat |
| TX | Tiyozanton |
| TX-A | 5-Tiya-pentasen-14-on |
| TX-SH | 2-Merkapto tiyozanton |
| Vis | Görünür |
| UV | Ultraviyole |

ŞEKİL LİSTESİ

| | Sayfa |
|-------------|--|
| Şekil 2.1 | Elektromanyetik dalga.....2 |
| Şekil 2.2 | Elektromanyetik spektrum ve bölgelerinin sınıflandırılması.....3 |
| Şekil 2.3 | Elektron konfigürasyonları.....8 |
| Şekil 2.4 | Jablonski diyagramı.....10 |
| Şekil 2.5 | Enerji seviyeleri ve absorpsiyon spektrumu.....12 |
| Şekil 2.6 | Floresans mekanizması.....13 |
| Şekil 2.7 | Floresans ve absorbans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorbans spektrumu.....14 |
| Şekil 2.8 | Fosforesans mekanizması.....15 |
| Şekil 2.9 | Stokes kayması.....16 |
| Şekil 2.10 | İki atomlu potansiyel enerji eğrileri ve Franck-Condon geçişi.....17 |
| Şekil 2.11 | Sigma orbitalleri.....19 |
| Şekil 2.12 | Pi orbitalleri.....19 |
| Şekil 2.13 | Bağ yapmayan orbital.....20 |
| Şekil 2.14 | Formaldehit için, bağ yapan ve bağ yapmayan orbitaller (a); anti bağlanma orbitalleri (b).....20 |
| Şekil 2.15 | Formaldehit gibi karbonil grubu içeren bileşikler için temel hal (a); uyarılmış hal (b) elektronik düzenleme.....21 |
| Şekil 2.16 | Serbest radikal UV kürleştirme mekanizması.....23 |
| Şekil 2.17 | UV veya EB ışığının lineer polimer ile etkileşimi (a) Etkileşimin çapraz bağlı ağ yapı oluşturması (b).....24 |
| Şekil 2.18 | Laboratuvar UV kürleştirme ünitesi.....26 |
| Şekil 2.19 | Reflektör dizaynları.....26 |
| Şekil 2.20 | Tipik bir civa lambası (orta basınçlı).....27 |
| Şekil 2.21 | Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı.....28 |
| Şekil 2.22 | Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi.....53 |
| Şekil 3.1 | TX-A' nın UV spektrumu.....55 |
| Şekil 3.2 | TX-A' nın IR spektrumu.....56 |
| Şekil 3.3 | TX-A' nın ¹ H NMR spektrumları (a), (b).....57 |
| Şekil 4.1 | TX-A' nın sahip olduğu kromoforik gruplar.....59 |
| Şekil 4.2 | TX-A' nın ve MMA' nın polimerizasyonu sonucunda elde edilen polimerlerin UV spektrumları.....63 |
| Şekil 4.3.a | TX-A/TMPTA ve TX-A/NMDEA/TMPTA formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi ilk 1 s. polimerizasyon dönüşüm %' leri ölçümü.....68 |
| Şekil 4.3.b | TX-A/TMPTA ve TX-A/NMDEA/TMPTA formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi ilk 4 s. polimerizasyon dönüşüm %' leri ölçümü.....68 |
| Şekil 4.3.c | TX-A/TMPTA ve TX-A/NMDEA/TMPTA formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi 180 s. polimerizasyon dönüşüm %' leri ölçümü.....69 |
| Şekil 4.4 | TX-A' nın [$1,5 \times 10^{-4}$ M] 0, 90, 120, 150, 240 saniyeler sonucundaki fotobeyazlaşması.....70 |
| Şekil 4.5 | TX-A' nın floresans spektrum ölçümleri (a), (b).....71 |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | Sayfa |
|-------------|--|
| Çizelge 2.1 | Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler.....9 |
| Çizelge 2.2 | Radyasyon ile kürleştirilmiş kaplamaların bazı avantajları ve dezavantajları....25 |
| Çizelge 2.3 | Radikalik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler.....30 |
| Çizelge 2.4 | Tiyozanton türevleri.....45 |
| Çizelge 4.1 | TX-A varlığında MMA' nın DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....60 |
| Çizelge 4.2 | MMA' nın TX ve A beraberindeki polimerizasyonu.....62 |
| Çizelge 4.3 | TX-A' nın farklı çözücülerdeki etkinliği.....63 |
| Çizelge 4.4 | TX-A varlığında St' nin DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu....64 |
| Çizelge 4.5 | TX-A varlığında MMA' nın azot ve oksijen atmosferindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu.....65 |



ÖNSÖZ

Uzun ve yorucu; bir o kadar da eğlenceli, zevkli ve umut dolu geçti 2,5 yıl süren yüksek lisans eğitimim. Bu çalışmam boyunca elimden gelenin en iyisini yapmaya çalıştım. Ama hayatımın baş rol oyuncularını olmasaydı bu dönemi atlatmam herhalde bu kadar kolay olmazdı.

Bu nedenle, en büyük teşekkürlerimden birini hocam Sayın Doç.Dr. Nergis Arsu' ya yapmak istiyorum. Kendime çizdiğim bu yolda her zaman yanımda olduğunuz için, bilgi birikiminizi yılmadan bizlere aktarmaya çalıştığınız ve en önemlisi, büyük bir aileye sahip olmamızı sağladığınız için sonsuz teşekkürler... Ayrıca, ailemizin tüm bireylerine sürekli yanımda olup beni destekledikleri için minnettarım. Hepinizi çok seviyorum.

Sevgili hocam, Sayın Yrd.Doç.Dr. Meral Aydın; manevi desteğinizle, engin bilgilerinizle her zaman yanımda oldunuz ve biliyorum ki bundan sonrada her an yanımda olacaksınız. Herşey için çok teşekkür ederim.

Sayın Prof.Dr. Yusuf Yağcı hocam; engin bilgilerinizi bizden esirgemediğiniz, başımızın sıkıştığı her anımızda yardımımıza yetiştiğiniz teşekkür ederim.

Hayatımdaki yerin her zaman bir başkaydı. Sana nasıl teşekkür etmeliyim bilmiyorum Feyzacığım. Tüm okul ve çalışma hayatım boyunca yanımda olup beni tamamladığın ve yaşamımdaki varlığın için teşekkür ederim.

Derin bilgilerinden yararlanmamıza her zaman izin verip, güler yüzünü bizden esirgemeyen; Sayın Doç.Dr. Nüket Öcal' a ve kimya bölümü içerisindeki yardımlaşmanın en iyi örneğini gösterip bize her zaman destek olan grubuna çok teşekkür ederim.

Floresans ölçümlerimi almamda bana çok yardımcı olan sevgili hocam, arkadaşım Araş.Gör. Melda Altıkatoğlu' na sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Canım ailem, sizler olmasaydınız ne yapardım bilemiyorum. Yanımda olduğunuz ve desteğinizi esirgemediğiniz için çok teşekkür ederim... Sizi çok seviyorum.

En büyük destekçim, sevgili eşim Mehmet; seninle birlikte bir işin daha üstesinden geldik. Senin sevgin ve desteğin olmasaydı inan bunların hiçbiri olamazdı. Bana kalbinde kocaman bir yer açtığın ve hep yanımda olduğun için çok teşekkür ederim.

Tabii bir de teşekkür etmem gereken Elifim var. Hayatımıza yeni bir heyecan kattığın ve bizi tam bir aile yaptığın için sonsuz teşekkürler. Anneyle baba seni çok seviyor.

Kısaca hepinize, her şey için çok teşekkür ederim. İyi ki varsınız...

Demet KARACA BALTA

ÖZET

5-Tiya-pentasen-14-on (TX-A) yeni bir fotobaşlatıcı olarak sentezlendi ve karakterize edildi. Fotopolimerizasyon deneyleri MMA ve St için NMDEA varlığında ve yokluğunda, orta basınçlı civa lambası kullanılarak gerçekleştirildi. Hava ortamında TX-A' nın başlatma etkinliğine sahip olması çok önemlidir. TX-A iki kromoforik gruba sahiptir. Bunlardan biri tiyozanton, diğeri ise antrasendir. Bu nedenle TX-A' nın absorpsiyon özelliği çok ilginçtir.

Çok fonksiyonlu bir akrilat olan trimetilolpropantriakrilat (TMPTA)' ın polimerizasyonunu TX-A beraberinde orta basınçlı civa lambası kullanılarak gerçekleştirildi ve eş zamanlı FTIR spektrofotometresi ile izlendi. TX-A' nın fotobaşlatma deneyleri ayrıca gerçekleştirilmiş ve 240 s.' lik aydınlatma sonucunda fotobaşlatıcının tamamen harcandığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fotobaşlatıcı, serbest radikal polimerizasyonu, singlet hal ömrü, 5-Tiya-pentasen-14-on (TX-A), monomer, akrilat.



ABSTRACT

5-Thia-pentasen-14-one (TX-A) was synthesized as a new photoinitiator and characterized. Photopolymerization experiments were carried out for methylmethacrylate (MMA) and styrene (St) monomers in the presence and absence of N-methyldiethanolamine by using of medium pressure mercury lamp. It was very interesting to see the initiating efficiency of TX-A in the presence of air atmosphere. TX-A has two chromophore groups; one is thioxanthone and the other one is anthracene. Therefore TX-A has very interesting absorption properties.

Polymerization of trimethylolpropanetriacrylate as a multifunctional acrylate in the presence of TX-A were performed by using of medium pressure mercury lamp and followed by RT-IR. Photobleaching experiments of TX-A were also perform and photoinitiator totally bleached during 240 seconds of irradiation.

Key Words: Photoinitiator, free radical polymerization, singlet life time, 5-Thia-pentasen-14-one (TX-A), monomer, acrylate.



1. GİRİŞ

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

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

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

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

Tüm bunlar göz önünde bulundurularak bu çalışmada, iki kromoforik gruba sahip tek bileşenli yeni bir fotobaşlatıcı olan 5-Tiya-pentasen-14-on (TX-A) sentezlenmiş ve karakterize edilerek fotobaşlatma etkinliği incelenmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Absorpsiyon ve Emisyon

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

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

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

c = Işık hızı

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

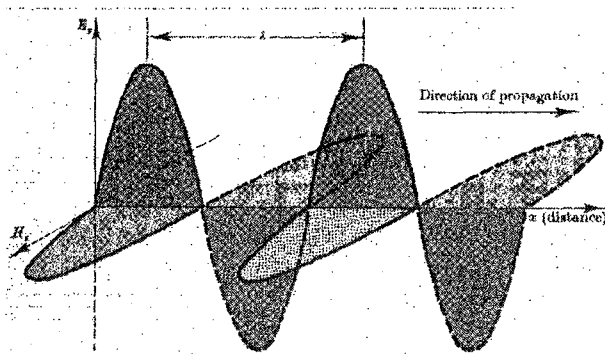
$$c' = c / (\epsilon/\eta)^{1/2} \quad (2.2)$$

c = Işık hızı

ϵ = Ortamın dielektrik sabiti

η = Manyetik geçirgenlik

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



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga

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

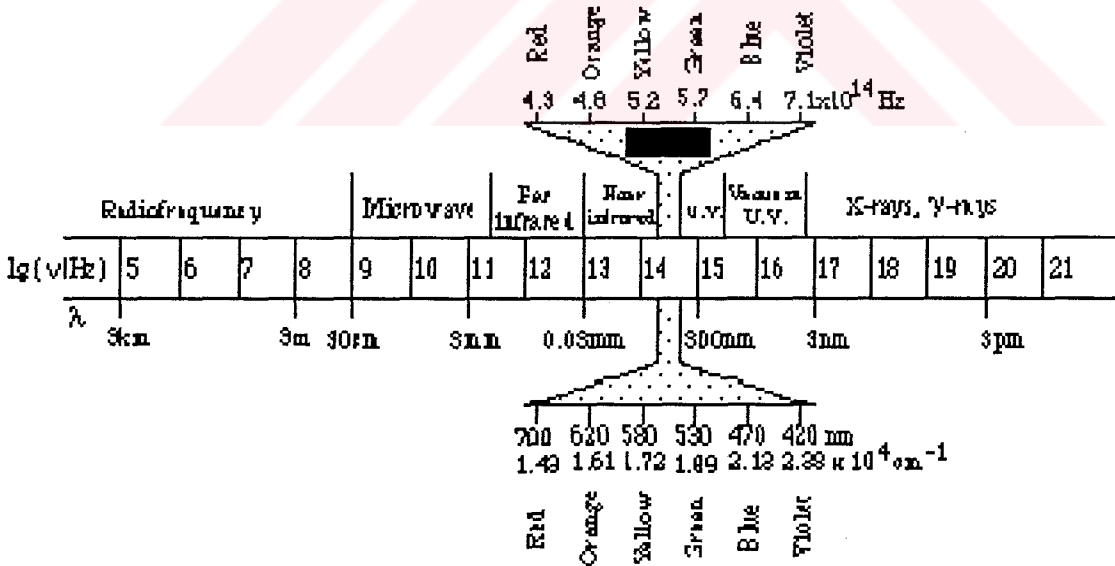
$$c' = \lambda \nu \quad (2.3)$$

c' = Işımanın yayılma hızı

λ = Dalga boyu

ν = Frekans

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



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

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

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

E = Fotonların her birinin enerjisi

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

ν = Işığın frekansı (s^{-1})

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

λ = Işığın dalga boyu (m)

$\acute{\nu}$ = Dalga sayısı (m^{-1})

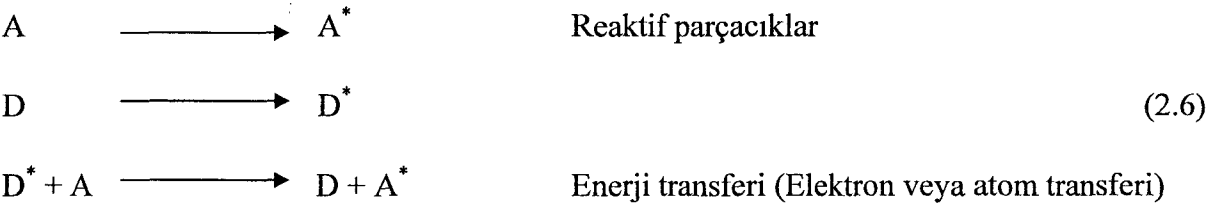
Bir fotonun enerjisi o fotonun frekansı, dalga boyu ve bundan dolayı da dalga sayısı ile ilişkilidir.

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

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

2.2 Işığın Madde ile Etkileşimi

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



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

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

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

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

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

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

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

2.3 Beer - Lambert Yasası

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

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

I = Geçen ışık yoğunluğu

I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.4 Uyarılmış Elektronik Haller

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

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

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

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

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

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

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

2.5 Poliatomik Moleküller Tarafından Işığın Absorpsiyonu

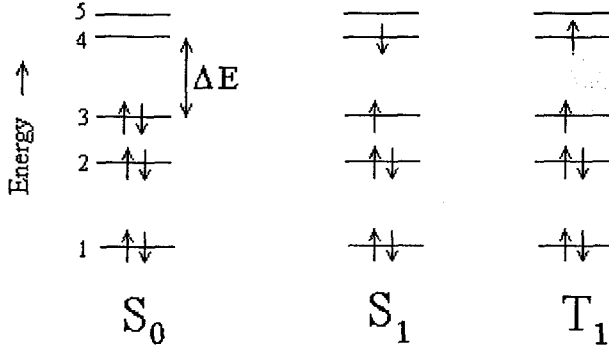
Poliatomik moleküllerin spektrumları diğerlerine göre daha komplekstir. Bu durumda poliatomik molekülün eylemsizlik momenti büyük olur ve rotasyonel ince yapı genellikle gaz fazı içinde daha uzun süre yeniden çözünemez (resolvable). Çözeltide çözücü molekülleri serbest dönmeyi engeller. Her molekülde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

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

2.6 Singlet ve Triplet Haller

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

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



Şekil 2.3 Elektron konfigürasyonları

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

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

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

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

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

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

$$\text{Çokluk} = 2S+1 \quad (2.14)$$

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

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

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

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

2.7 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi

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

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

Çizelge 2.1 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler

Fotofiziksel işlemler

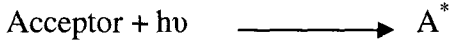
Termal enerjiye dönüşüm
Haller arasında dönüşüm
Enerji transferi
Işımalı dağılım

Fotokimyasal işlemler

Serbest radikal oluşumu
Halka kapanması
Molekül içi düzenleme
Eliminasyon

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

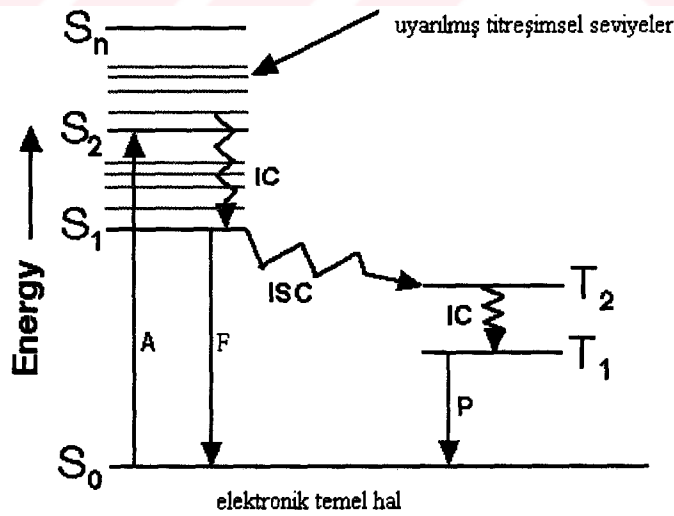
Farklı koşullar altında yürüyen birkaç farklı elektronik enerji transfer mekanizmaları olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki, ışımali enerji transferi olarak bilinen mekanizmadır. Bu işlem şu şekilde yürür:



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

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

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



Şekil 2.4 Jablonski Diyagramı

Bu diyagramda dikey yön artmakta olan enerjiyi göstermektedir. S₀, S₁, S₂ ile sembolize edilen elektronik haller temel singlet, uyarılmış birinci ve ikinci singlet hali gösterirken T₁ ve

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

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

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

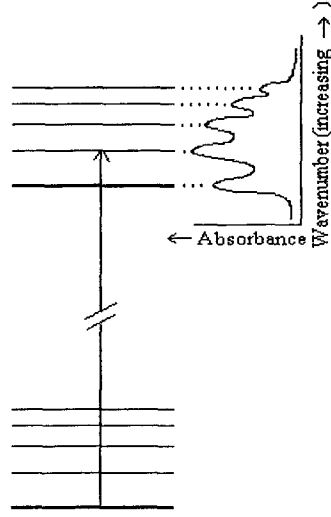
Spin çevrilme işlemi "Sistemler Arası Geçiş (ISC)" olarak adlandırılır ve genellikle absorpsiyon süreciyle alakalıdır, yavaştır ($\sim 10^{-9}$ saniye). Triplet durumda, temel duruma dönüş için spin çevrilmesi oluşmalıdır ve bu yavaş olduğu için triplet durumlar çoğu kez uzun ömürlüdür ($\sim 10^{-8}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

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

2.8 Titreşim Seviyeleri

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

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



Şekil 2.5 Enerji seviyeleri ve absorpsiyon spektrumu

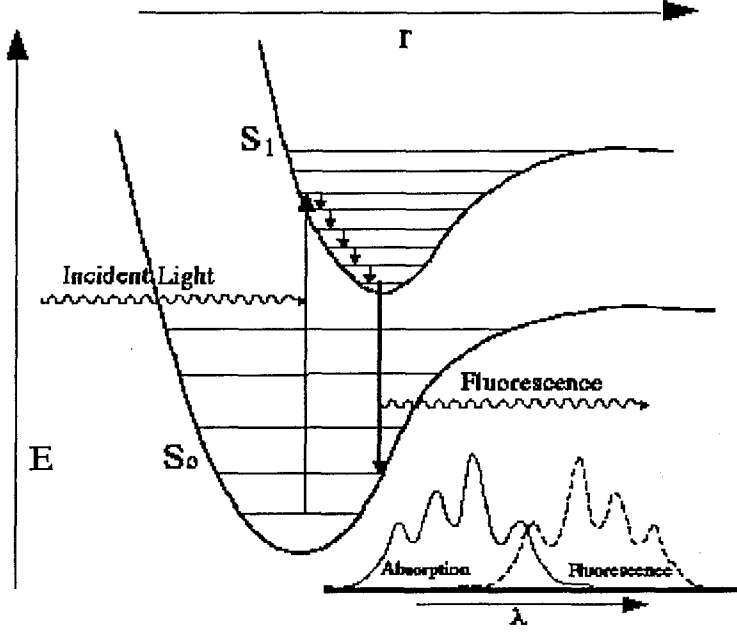
Katı veya sıvılardaki Kasha kuralına göre; foton absorpsiyonundan sonra molekül S_1 elektronik seviyesine doğru rahatlar ve bütün titreşimsel enerjisini pikosaniyeler içerisinde kaybeder. Daha sonra molekül geri kalan enerjisini ısı halinde, ışık yaymaksızın çevreye bırakır (ışınmasız gevşeme) veya bir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

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

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

2.9 Floresans

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



Şekil 2.6 Floresans mekanizması

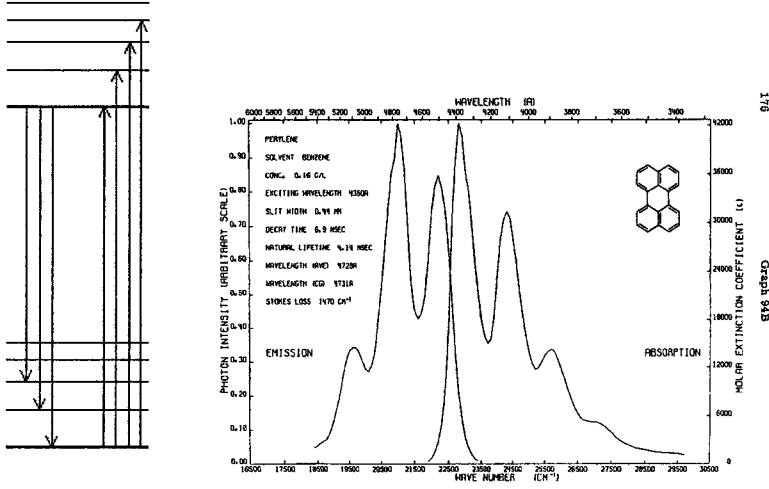
Şekil 2.6 ışığın, temel haldeki molekülü singlet halden (S_0) uyarılmış singlet hale (S_1) uyarmasını göstermektedir. Ayrıca buna göre molekül, uyarılmış singlet halin titreşimsel seviyelerine uyarılır. Bu olay, hızlı bir şekilde ışısız deaktivasyon aşaması üzerinden yürür, molekül en düşük uyarılmış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

Floresans olayının oluşumunu, birkaç faktör kontrol eder:

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

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

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



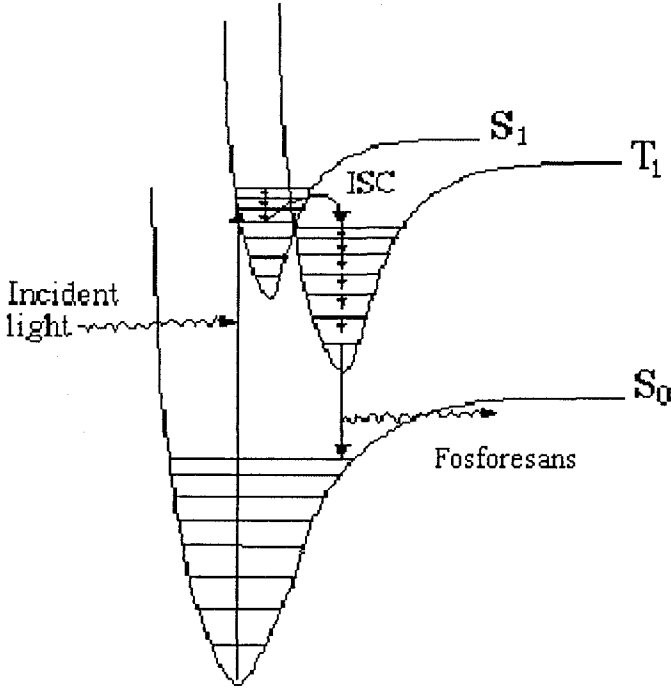
Şekil 2.7 Floresans ve absorpsiyon arasındaki ayna görüntüsünü gösteren floresans ve absorpsiyon spektrumu

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

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

2.10 Fosforesans

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



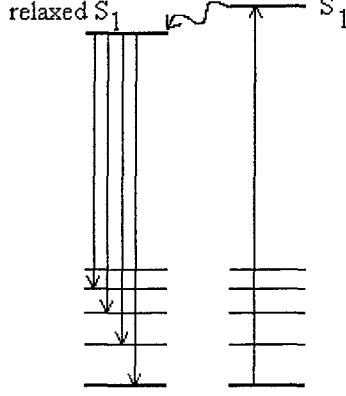
Şekil 2.8 Fosforesans mekanizması

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

2.11 Stokes Kayması

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

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



Şekil 2.9 Stokes kayması.

2.12 Franck – Condon Olayı

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

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

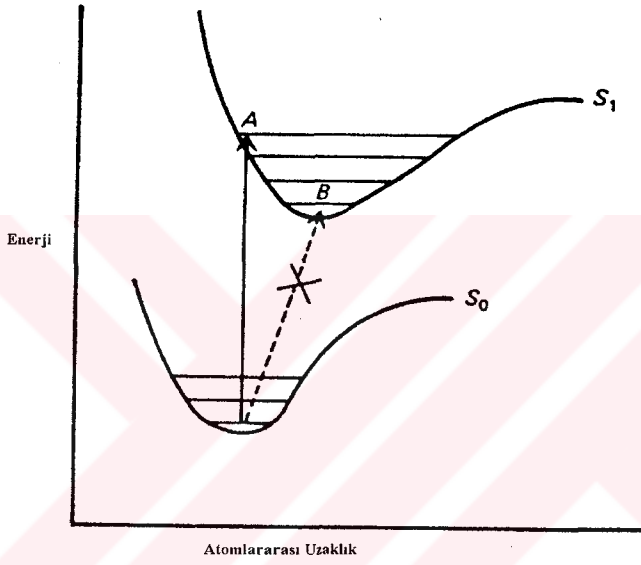
$$E = E_E + E_T + E_D \quad (2.16)$$

E_E = Elektronik enerji

E_T = Titreşim enerjisi

E_D = Dönme enerjisi

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

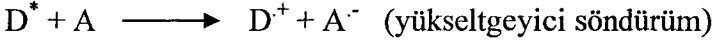
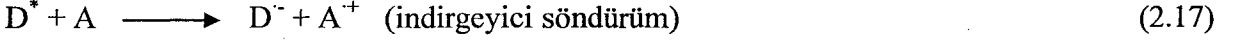


Şekil 2.10 İki atomlu potansiyel enerji eğrileri ve Franck-Condon geçişi

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

2.13 Elektron Transferi

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



2.14 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitallerinin Yapısı

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

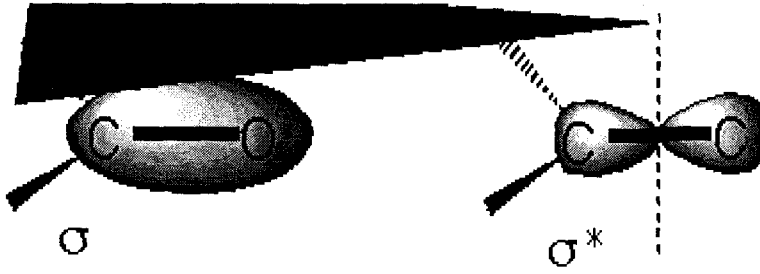
- a- Sigma bağlanma orbitalleri (s, σ)
- b- Sigma antibağlanma orbitalleri (s^*, σ^*)
- c- Pi bağlanma orbitalleri ($^1, \pi$)
- d- Pi antibağlanma orbitalleri ($^{1*}, \pi^*$)
- e- Bağ yapmayan orbitaller (n)

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

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

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

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



Şekil 2.11 Sigma orbitalleri

2.14.2 π Orbitalleri (π & π^*)

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

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

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



Şekil 2.12 Pi orbitalleri

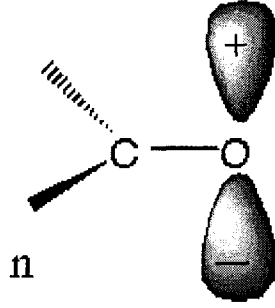
2.14.3 Bağ Yapmayan Orbitaller (n)

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

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

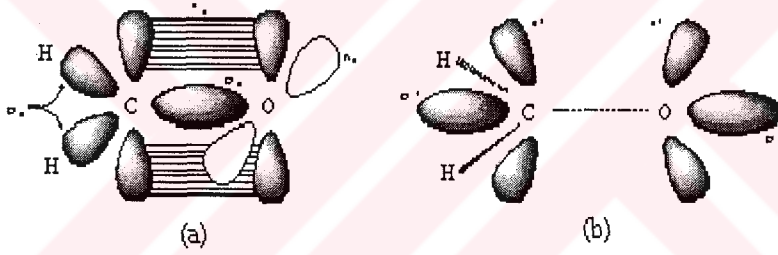
Karbonil örneğindeki oksijen için, n orbitali hemen hemen saf p karakterindedir. n orbitali, düşük iyonlaşma potansiyeli ve spektroskopik titreşim sabitlerinin göreceli hassaslığı (çünkü katkıları çok küçüktür) ile karakterize edilirler.

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



Şekil 2.13 Bağ yapmayan orbital

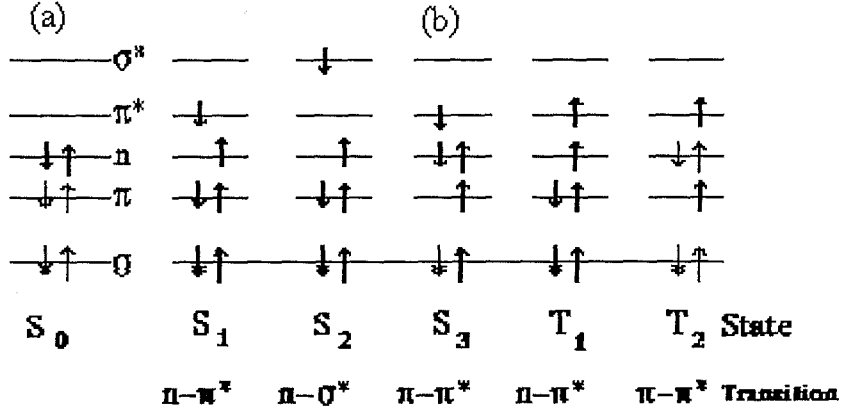
Elektronların uyarılmış hale geçişleri, orbitalinin içeriğinin tekrar düzenlenmesine göre karakterize edilirler. Örneğin formaldehidi göz önüne alalım:



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

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

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



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

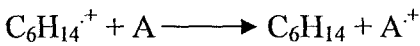
2.15 İyonlaştırıcı Radyasyon ve İyonizasyon

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

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



Daha sonra bu çözücü, antrasen (A) gibi bir subsubstratla etkileşir. A, A⁻ ve A^{+·} yı verir. Mekanizması ise aşağıdaki gibidir:



Sonradan T_1 ve S_1 halleri $A^{\cdot-} + A^{\cdot+}$ ve $C_6H_{14}^{+\cdot} + A^{\cdot-}$ ' nun rekombinasyonu ile oluşturulur. Tüm bunlar ışımamanın birkaç nanosaniyesi içinde gerçekleşir. Sonuç olarak sensitizer olmadan

sistemler arası geçişin hemen hemen sıfır olduğu moleküllerin uyarılmış triplet hallerinde çalışmak mümkündür. Triplet halin bu üretimi görünür ve yakın UV uyarılmaları ile mümkün değildir. Bunun yanında; yüksek enerjili elektronlar organik maddeleri etkilediği zaman, iyonizasyon bunu izleyen enerji kaybıyla oluşur.



e^{*****} : Yüksek enerjili elektron

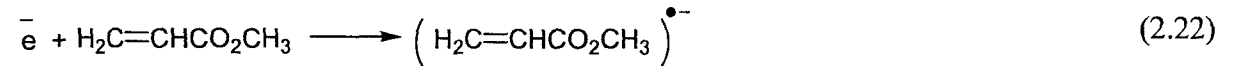
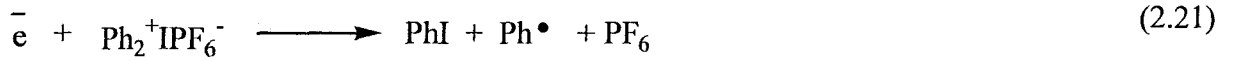
\bar{e} : Yavaş veya düşük enerjili elektron

M^+ : Moleküler iyonlar

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

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

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

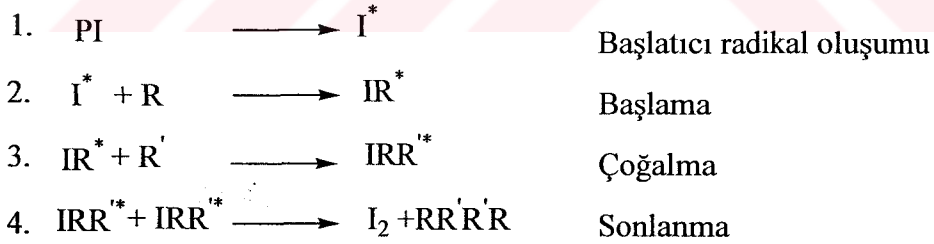


2.16 UV ile Kaplama

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

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

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

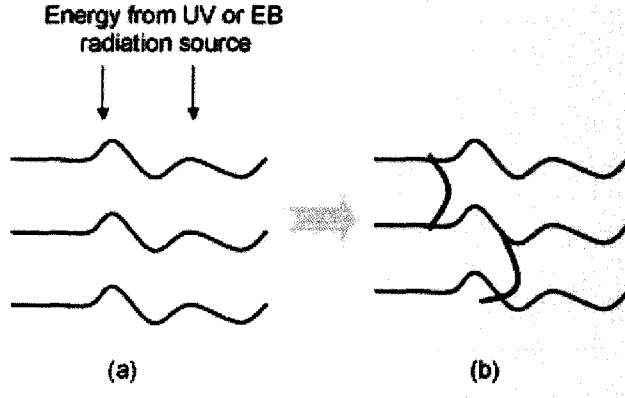


Şekil 2.16 Serbest radikal UV kürleştirme mekanizması

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

2.16.1 Çapraz Bağlanma Mekanizması

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



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

Radyasyonla kürleştirme teknolojisi en az dört değişkene bağlıdır:

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

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

- Fotobaşlatıcı
- Reaktif seyreltici
- Prepolimer (oligomer)

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

2.16.2 Avantajları ve Dezavantajları

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

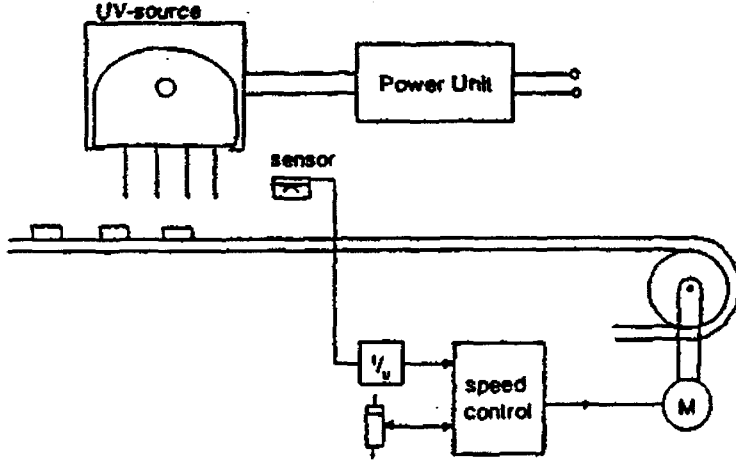
Çizelge 2.2 Radyasyon ile kürleştirilmiş kaplamaların bazı avantajları ve dezavantajları

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

2.17 UV Kürleştirme Donanımı

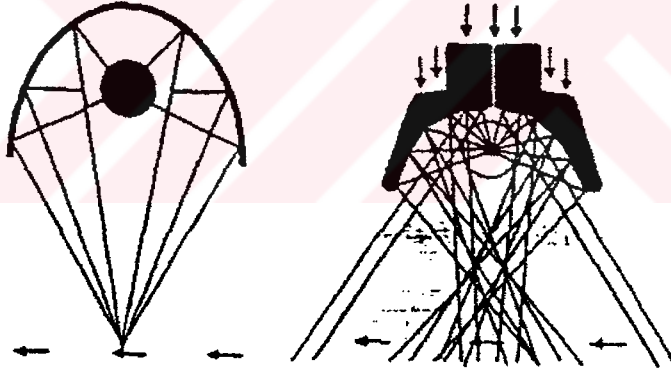
2.17.1 Genel

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



Şeki 2.18 Laboratuvar UV kürleştirme ünitesi

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



Şekil 2.19 Reflektör dizaynları

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

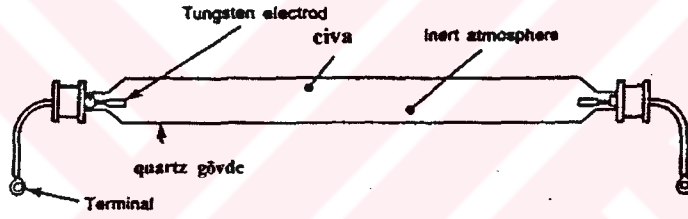
2.17.2 Lambalar

Bir seri lamba, polimerizasyonu başlatmak için kullanılabilir. Bunlar;

- Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı)
- Elektrotsuz lambalar

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

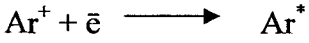
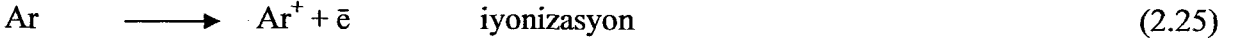
UV kürleştirme uygulamaları için en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu lambanın yaygın olarak kullanılmasının nedeni sadece başlatıcıları uyarmak için kullanılan emisyon spektrumuna sahip olması değil, aynı zamanda lambayı çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin de kolay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



Şekil 2.20 Tipik bir civa lambası (orta basınçlı)

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

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

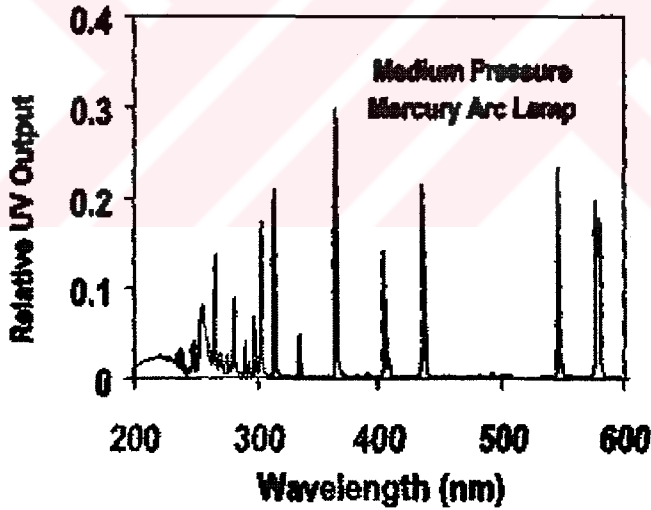


Ar^* : Argonun uyarılmış hali.

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



Orta basınçlı lambanın içinde yüksek plazma sıcaklığı nedeniyle, buharlaşmış civa birkaç uyarılmış halde bulunur. Uyarılmış halden düşük enerji seviyelerine geçiş çeşitli dalga boylarında ışığın serbest bırakılması ile sonuçlanır. Bu nedenle, orta basınçlı lambanın UV spektral çıktısı, 245 nm' nin altında UV' nin devamlılığı ile çok sayıda pik içerir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı

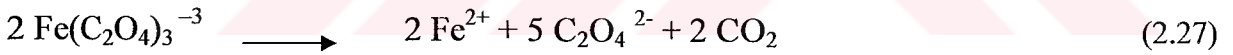
2.18 Aktinometri

Fotokimyasal sistemlerde kullanılan ultraviyole ışığın şiddetini ve ürünlerin kuvantum verimlerini saptamak için aktinometrik yöntemlerden faydalanılır. Geçmiş çalışmalarda sıkça kullanılan termofil – galvanometrik sistemli aktinometrelerin yerini günümüzde gaz ve sıvı fazlı kimyasal aktinometreler almıştır.

Parker ve Hatchard tarafından geliştirilmiş olan ‘‘Potasyumferriokzalat Aktinometrisi’’, fotokimyasal çalışmalarda kullanılan en iyi sıvı faz aktinometrisidir. Potasyumferriokzalat ($K_3Fe(C_2O_4)_3$) ’ın sülfirik asit ile asitlendirilmiş sulu çözeltileri, dalga boyu 250 – 577 nm aralığında olan ışık ile aydınlatıldığında okzalat iyonu oksitlenir; bunun yanında Fe^{3+} , Fe^{2+} , ya indirgenir. Potasyumferriokzalat sistemi için Fe^{2+} oluşumunun kuvantum verimleri kesin olarak bilinmektedir. Ayrıca sistemin 480 – 253,7 nm aralığındaki ışık absorpsiyonu da yüksektir.

Fotoliz sonucunda ürün olarak oluşan Fe^{2+} iyonu ve Fe^{2+} ’nın okzalat kompleksi, çözeltiye gelen ışığı absorbe edemezler. Fotolizden sonra Fe^{2+} iyonları kırmızı renkli 1,10-fenantrolindemir (II) kompleksine dönüştürülerek ışığı çok iyi absorplayıcı hale getirebilir. Sistemin kuvantum verimleri ($\Phi_{Fe^{2+}}$), dalgaboyundaki azalma ile düzgün olarak artmaktadır. Bu kuvantum verimleri reaktif ve ürün konsantrasyonlarına, çözeltiye gelen ışığın şiddetine ve sistemin sıcaklığına çok az bağlıdır (Calvert ve Pitts, 1966).

$K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ çözeltisi sülfirik asit içerdiğinden, Fe^{3+} iyonlarının Fe^{2+} iyonlarına indirgenmesi ışık etkisiyle gerçekleşir. Bu esnada okzalat iyonlarının oksidasyonu meydana gelir. Oldukça karmaşık olan reaksiyon mekanizması aşağıdaki eşitlik ile özetlenebilir (Edward ve Boschmann, 1981).



Fotoliz esnasında meydana gelen Fe^{2+} iyonlarının sayısı,

$$n_{Fe^{2+}} = (6,02 \times 10^{20} \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot \log_{10} (I_0 / I)) / (V_2 \cdot l \cdot \epsilon) \quad (2.28)$$

eşitliği ile hesaplanır. Bu eşitlikte,

$n_{Fe^{2+}}$ = Fotoliz sırasında meydana gelen Fe^{2+} iyonlarının sayısı

V_1 = Işıklandırılmış aktinometrik çözelti hacmi (ml)

V_2 = Analiz için alınan örneğin hacmi (ml)

$\log_{10} (I_0 / I)$ = 510 nm’ de çözeltilinin optik yoğunluğu

l = Spektrofotometre küvetinin boyutu (1 cm)

ϵ = Fe^{2+} kompleksinin molar ekstraksiyon katsayısı

Eşitlik 2.28 ile hesaplanmış olan $n_{Fe^{2+}}$, kullanılan dalga boyuna karşılık gelen kuvantum verimi $\Phi_{Fe^{2+}}$, ışıklandırma süresi (t), ve absorbe edilen ışık miktarı gözönünde bulundurularak gelen ışığın şiddeti,

$$I_0 = n_{Fe^{2+}} / \Phi_{Fe^{2+}} \cdot t \text{ foton.s}^{-1} \quad (2.29)$$

eşitliği ile bulunabilir.

2.19 Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Radikalik katılma polimerizasyonunun başlayabilmesi için polimerizasyon ortamında monomer varlığında serbest radikaller oluşturulmalıdır. Serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak ya da fiziksel etkenlerden yararlanarak üretilebilir (Çizelge 2.3).

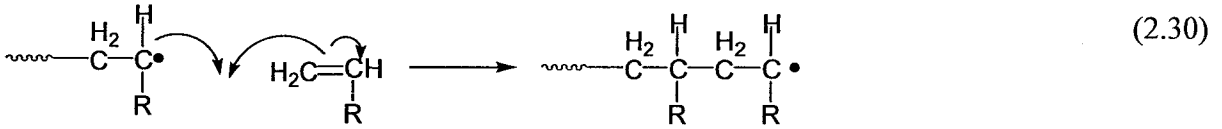
Çizelge 2.3 Radikalik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler.

| |
|--|
| Organik peroksit veya hidroperoksitler |
| Azo bileşikleri |
| Redoks başlatıcılar |
| Organometalik bileşikler |
| Isı |
| Işık ve UV-ışınları |
| Yüksek enerjili ışınlar |
| Elektrokimyasal yöntem |

Çizelge 2.3' de ilk dört grupta sıralanan kimyasal maddeler normal koşullarda kendiliğinden ya da ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturabilen bileşiklerdir. Isı, ışık, yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenlerce başlatılan radikalik polimerizasyon ortamında bulunan bir başka madde olabilir. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretiminin bir başka yoludur.

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

Radikalik katılma polimerizasyonu ayrıntılı araştırılmış, özellikleri iyi bilinen bir polimerizasyon yöntemidir. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme adımında aşağıdaki genel gösterimi verilen tepkimeyle aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar, diğer π elektronu zincir ucuna aktarılır (Saçak, 2002), (2.30).



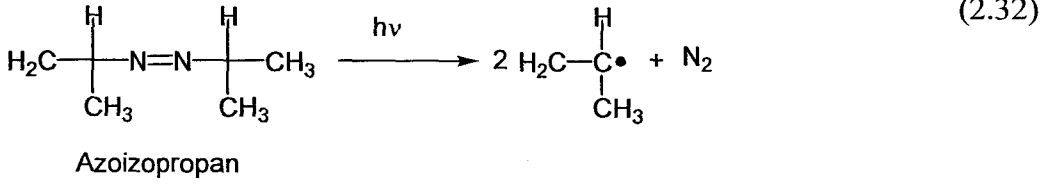
Görünür bölge veya UV ışınları etkisiyle vinil bromür, stiren, metilmetakrilat ve vinil alkil ketonlar gibi monomerler polimerleşirler. Buna fotopolimerizasyon denir. Vinil bromür, 300 nm veya daha düşük dalga boyundaki ışınları absorplayarak brom atomunun homolitik kopmasıyla doğrudan radikale dönüşür (Saçak, 2002), (2.31).



Vinil Bromür

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

Azo bileşikleri ve peroksitler gibi çoğu başlatıcılar aynı zamanda iyi bir fotosensitizerdir. Örneğin, ancak 180 °C dolayında radikal verimi iyi olan azoizopropan, UV ışınları etkisiyle aşağıdaki gibi parçalanarak oda sıcaklığında yeterli sayıda radikal üretir (2.32).



Fotopolimerleşen formülasyonlarda, başlatıcı parçacığın oluşumunu sağlayan birinci reaksiyon adımı bir fotokimyasal reaksiyondur. 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. Aydınlatma ile radikalleri oluşturan molekül veya moleküler sistemler radikal fotobaşlatıcılar olarak adlandırılır.

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

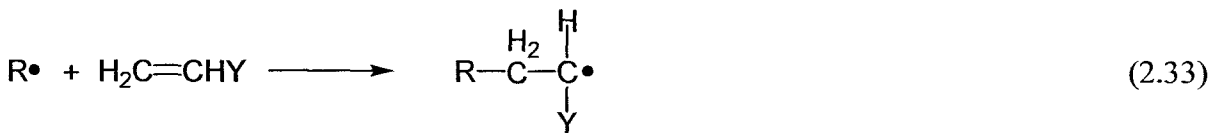
2.19.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

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

a-Başlama

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

Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır (Solomon, 1995), (2.33)

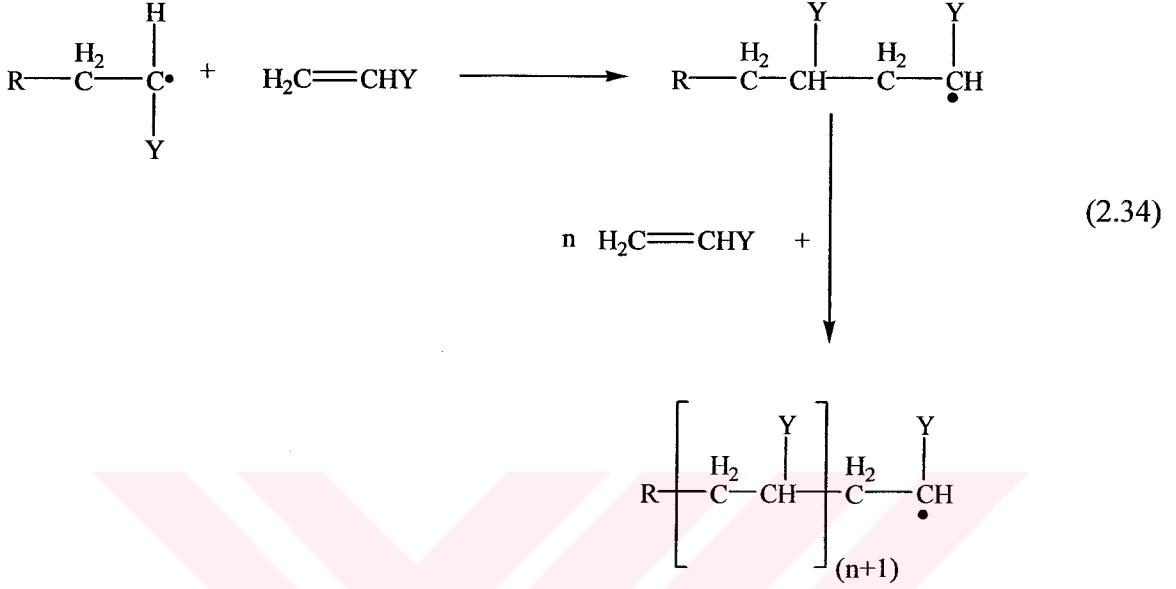


Radikallerin kararlılığı;

Primer > sekonder > tersiyer şeklindedir.

b-Büyüme

Aktif polimer zincirlerinin, monomer moleküllerini katarak büyüdüğü adımdır (2.34).



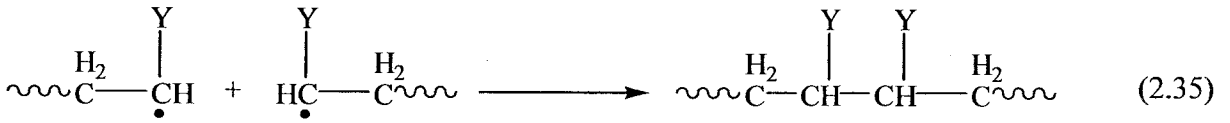
c-Sonlanma

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

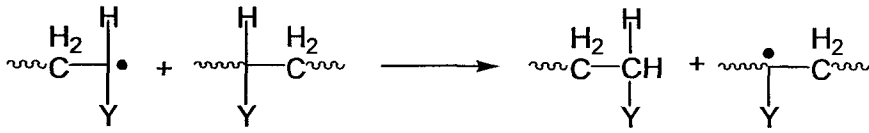
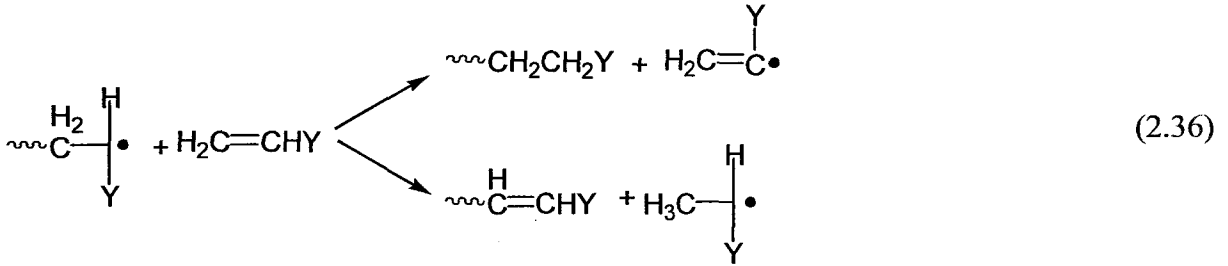
Sonlanma adımı iki mekanizma üzerinden yürür:

- Birleşme ile sonlanma
- Orantısız sonlanma

Birleşme ile sonlanma, bir polimer zincirini oluşturmak için iki radikal çifti arasındaki katılmalardır. Zincirlerin birleşme noktalarında, baş-baş düzeninde yapılar ortaya çıkar (2.35).



Orantısız sonlanma ise, doymamış sonlu bir grubun doymuş sonlu bir grup ile birlikte, iki polimer zinciri arasında hidrojen transferi sonucu oluşur. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar (ayrı-ayrı sonlanma), (2.36).



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

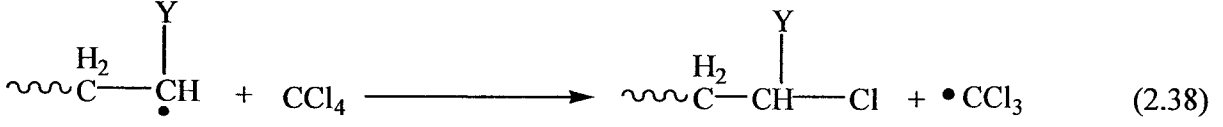
$$\frac{\text{Birleşerek sonlanma olasılığı}}{\text{Orantısız sonlanma olasılığı}} = \frac{k_{tc}}{k_{td}} = \frac{A_{tc} \cdot e^{-E_{tc}/RT}}{A_{td} \cdot e^{-E_{td}/RT}} = \frac{A_{tc}}{A_{td}} \cdot e^{(E_{td} - E_{tc})/RT} \quad (2.37)$$

oranıyla yorumlanır.

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

Zincir polimerizasyonu; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar; zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlardan oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları

çözücüden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir (O'dian, 1981), (2.38).



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

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

2.20 Fotobaşlatıcı Sistemleri

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

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

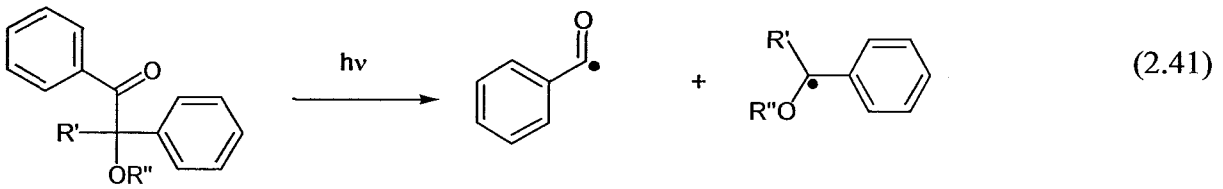
I. Tip Fotobaşlatıcılar

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



$$d[\text{R}_1\cdot]/dt = d[\text{R}_2\cdot]/dt = k[\text{PI}^*] \quad (2.40)$$

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



R' = H, Alkil, Süstitüe alkil

R'' = H, Alkil, Süstitüe alkil

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 ($k_{\text{dis}} > 10^9 \text{ sn}^{-1}$). Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1\text{-}50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez (Davidson, 1999). Stiren gibi düşük triplet enerjiye sahip ($E_T = 259 \text{ kJmol}^{-1}$) monomerlerin söndürücü etkisi bazen görülür (Yağcı, 1998).

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



II. Tip Fotobaşlatıcılar

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



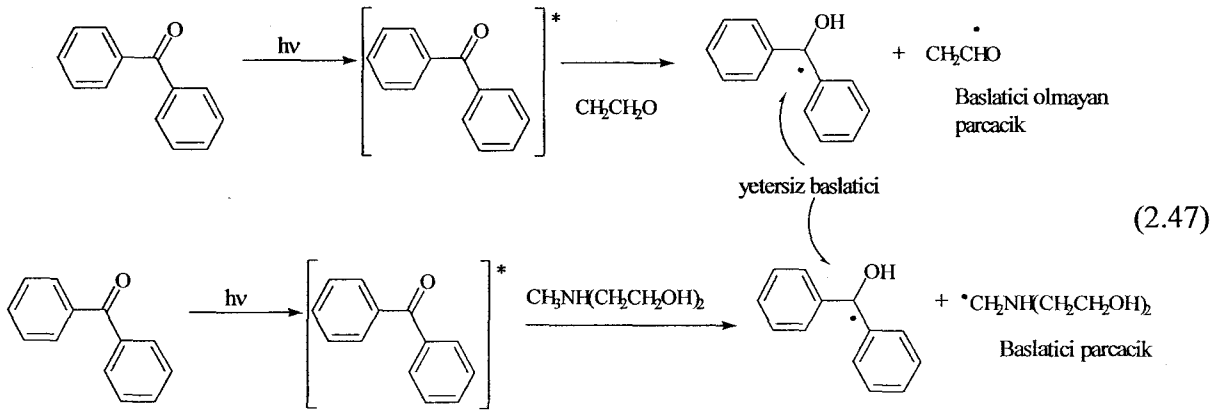
$$d[\text{R}_1\cdot] / dt = d[\text{R}_2\cdot] / dt = k[\text{PI}^*] [\text{CoI}] \quad (2.46)$$

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

1- Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu

2- Fotoindüklenmiş elektron transferi

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



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



Gerçekte bütün II.tip başlatıcılarda, sinerjist ile reaksiyon verme ve oksijene enerji transferi arasında bir yarış vardır. Hatta stiren, akrilat ve metakrilat grupları yüksek enerjili triplet halleri benzofenonda olduğu gibi söndürürler. II tip sistemlerde sinerjist önemli bir role sahiptir. Genellikle tersiyer aminler sinerjist olarak kullanılır. Çünkü hem triplet haller ile çok etkin reaksiyon verirler, hem de oksijenin kürleşmedeki negatif etkisini geciktirirler (Davidson, 1999).

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

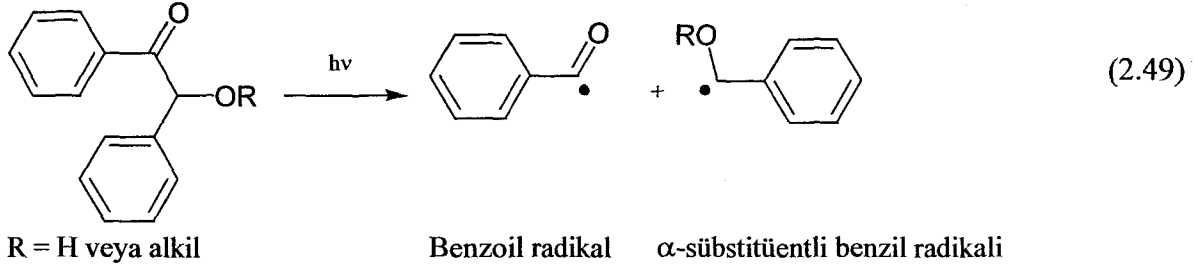
2.20.1 I.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

A. Aromatik karbonil bileşikleri

1. Benzoin ve türevleri

İlk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindendir ve radyasyonla kürleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak-UV bölgede $\lambda=300-400 \text{ nm}$ ($\epsilon \geq 100-200 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuantum verimine sahiptirler. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür, böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler (Davidson, 1999; Fouassier, 1995).

Ürün analizi, radikal yakalanması, ${}^1\text{H}$ NMR spektrumu ve kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyonu gibi tekniklerle yapılan incelemeler sonucunda, aydınlatma ile ele geçen ürünlerin benzoil ve α -süstitüe benzoil radikali olduğu saptanmıştır (Dietliker, 1991).



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

Benzoin türevleri α -bölünmesi sonucu benzoil ve eter radikallerini oluşturur. Monomerin yokluğunda hidrojen abstraksiyonu meydana gelir ve sonuçta benzaldehit, benzil ve pinakol türevleri oluşur. Benzoil ve benzil eter radikallerinin reaktivitesi radikalın 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).

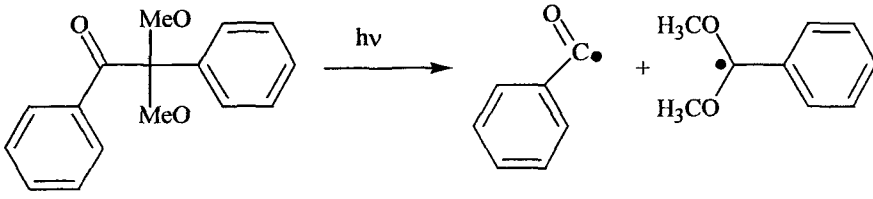
Fotoindüklenmiş α -bölünmesi reaksiyonu, stireni de içeren triplet söndürücülerden çok az etkilenir veya hiç etkilenmez. Triplet halin kısa ömre sahip olması bunda en büyük etkidir. Bu nedenle, benzoin fotobaşlatıcıları stiren monomeri de dahil olmak üzere endüstriyel uygulamalarda kolaylıkla kullanılmaktadır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

2. Benzil Ketaller

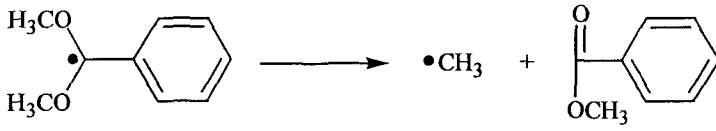
Vinil polimerizasyonu için geliştirilmiş ve sanayide en çok kullanılan I. tip başlatıcılardandır. Benzil ketaller, benzilik hidrojenin yokluğundan dolayı benzoin bileşiklerine göre daha yüksek termal kararlılığa sahiptirler. Bu nedenle uzun süre dayanırlar. Benzil ketallerin en bilinen örneği ticari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

Benzoin eterler gibi benzil ketaller de α -bölünmesi sonucunda bir benzoil radikali ve bir de dialkoksi radikali oluştururlar. Benzoil radikali vinil monomerlerin olefinik bağlarıyla hızlı reaksiyon verirken, dialkoksi radikalının reaktivitesi düşüktür. Aşağıdaki reaksiyonda

görüldüğü gibi dimetoksi benzil radikali parçalanma reaksiyonu vererek yine başlatıcı özelliğe sahip olan metil radikalini oluşturur (Yağcı,1998).



(2.50)

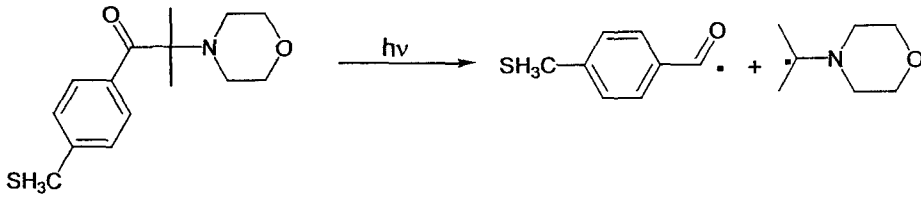


başlatıcı

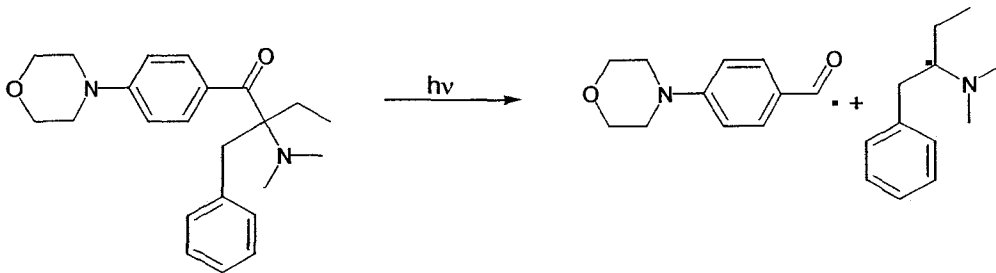
3. α -Amino asetofenon türevleri

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

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



(2.51)



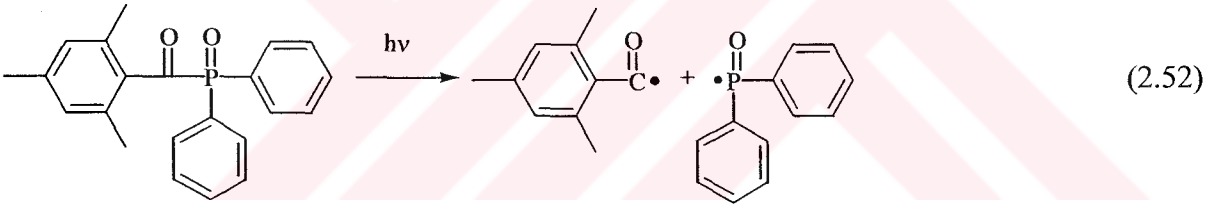
Bu bileşikler tiyozanton veya diğer yardımcı başlatıcılar ile sensitize edilebilirler. Böylece spektrumun yakın UV ve hatta görünür bölgesine kadar çıkılabilir (Yağcı, 1998).

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

4. Açıl Fosfin Oksitler ve Açıl Fosfonatlar

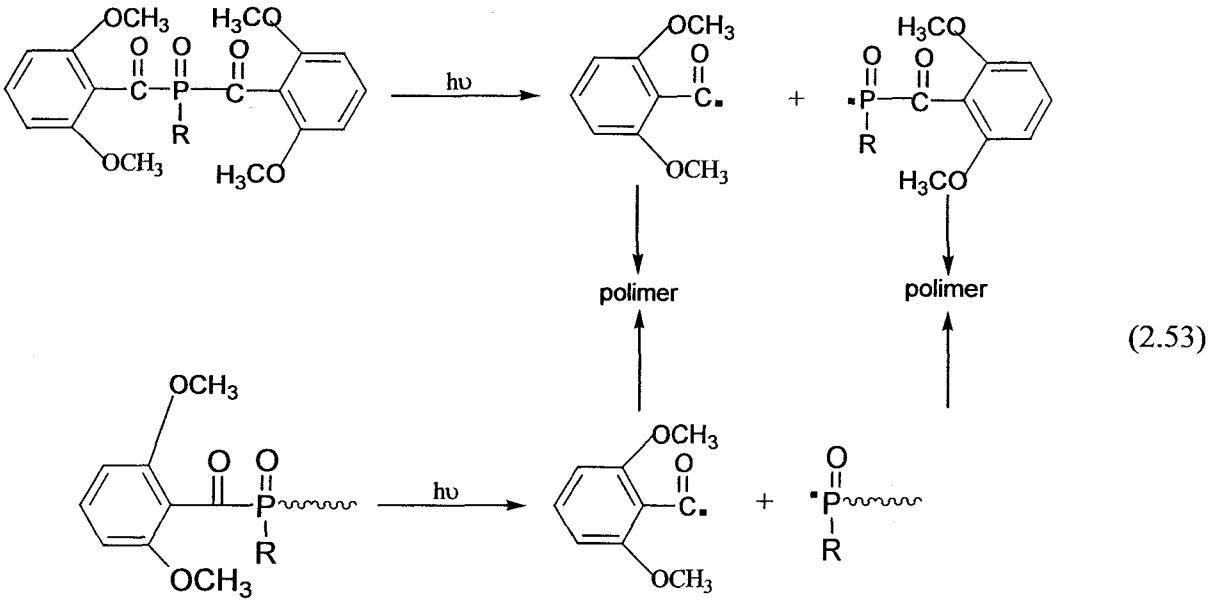
Değişik yapılarıyla serbest radikalik fotopolimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılırlar. Bunlar süstitüe benzoil radikalleri ve fosfor merkezli radikalleri verecek şekilde karbon-fosfor (C-P) bağ bölünmesine uğrarlar.

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



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

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



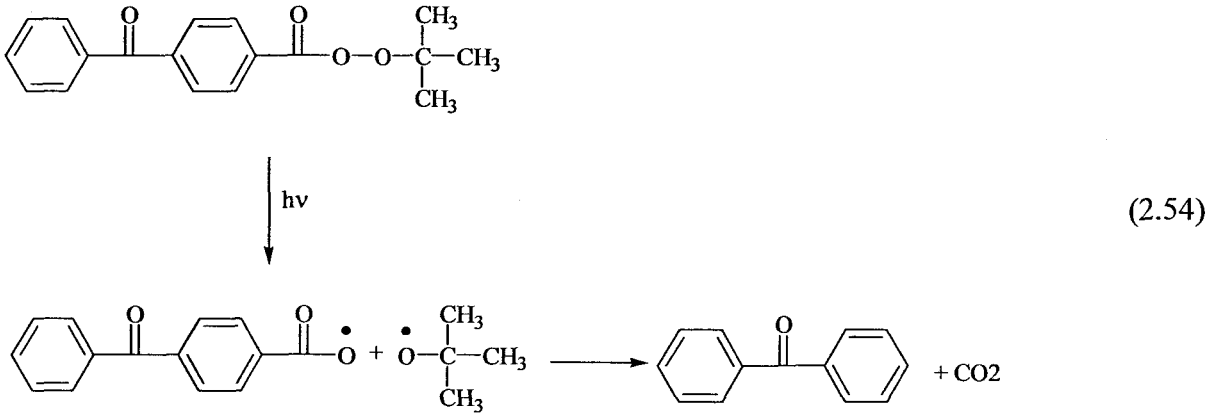
Fosfonil radikalinin bu mükemmel reaktivitesi fosfor atomundaki yüksek elektron yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca piramit şeklindeki yapısıyla, radikalın monomerle reaksiyon vermesi için uygun sterik ortam sağlanmış olmaktadır (Yağcı, 1998).

B. Peroksi Bileşikleri

Peroksitler vinil polimerizasyonda başlatıcı olarak kullanılmaktadırlar. Peroksitlerin, paylaşılmamış bir değerlikli elektron çifti, orbitallerinin üst üste bindirilmesiyle oluşan birbirine yakın iki oksijen atomunu içerir. O-O bağının ortalama bağ enerjisi yaklaşık olarak 143 kJmol^{-1} dür ve bu bağ oldukça zayıftır.

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

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



2.20.2 II. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

A. Aromatik Keton –Sinerjist / Yardımcı Başlatıcı Sistemi

Benzofenon gibi aromatik ketonların hidrojen verici gruplar (alkol, amin veya tioller) varlığında fotolizi radikal oluşumuna neden olur. Bu radikallerden biri karbonil bileşiğinden, diğeri ise H verici molekülden oluşur. Ortamda bir vinil monomeri varsa, ikinci radikal bir zincir reaksiyonunu başlatır. Karbonilden oluşan radikal ise genelde reaktif değildir (Yağcı,1998).

Benzofenonlardan başka tiyozanton, antrakinonlar, ketokumarinler ve bazı 1,2-diketonlar yardımcı başlatıcılar (sinerjist) ile beraber vinil polimerizasyonu başlatmada kullanılırlar. II. tip başlatıcılarda, başlatıcının ve sinerjistin tipine bağlı olarak elektron veya hidrojen transferi ile radikaller oluşmaktadır. Bazı sistemlerde ikisi birden kullanılmaktadır (Yağcı, 1998). Alkoller, eterler, tiyoller ve aminler fotoindirgenme sırasında uyarılmış ketonla reaksiyona girebilirler (Davidson, 1999).

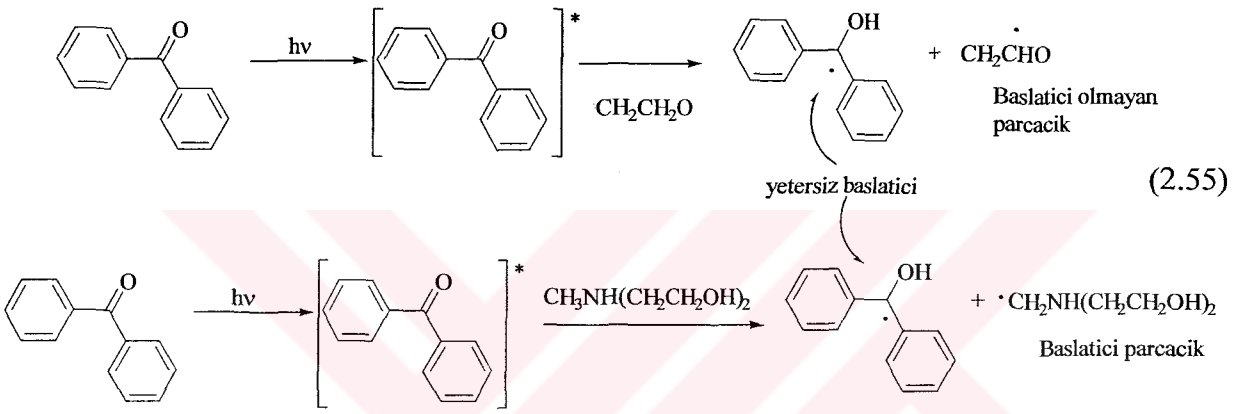
Bimoleküler bir reaksiyon olduğundan dolayı, II. tip başlatıcılar diğer I. tip başlatıcılara göre polimerizasyonu daha yavaş başlatırlar. Bu sistemler, uyarılmış triplet halin söndürülmesine (quench edilmesine) karşı daha hassastırlar. Düşük triplet enerjiye sahip monomerlerle (örnek olarak; stiren veya N-vinil karbazol) veya oksijen ile söndürme işlemi sonucunda küreleşme hızlarının azaldığı görülür (Yağcı, 1998).

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

1. Benzofenonlar

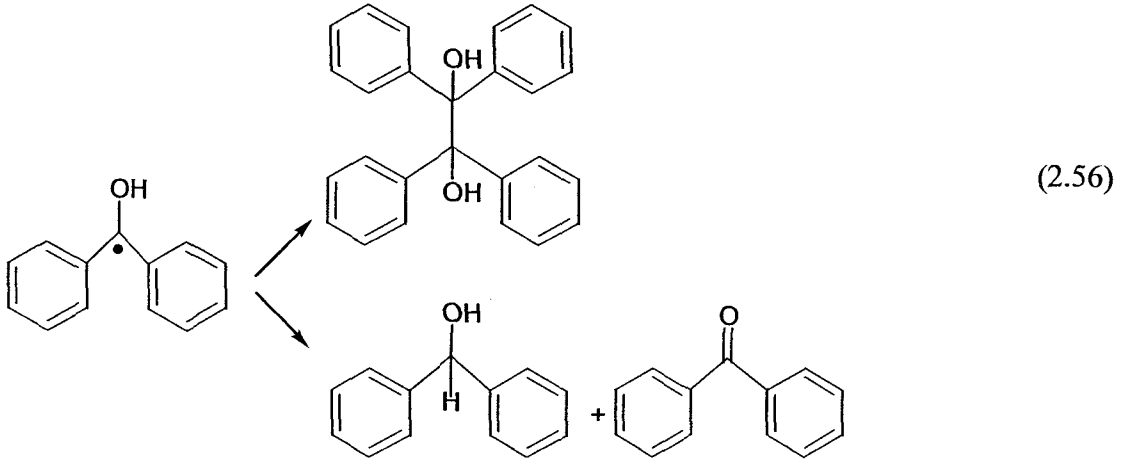
En ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonudur. Genellikle sinerjistik olarak bir alifatik amin kullanılır. Çünkü ketil radikalının sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bunun için N-metil grubu içeren aminler kullanılır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

Benzofenonun triplet halinin tersiyer aminlerden H koparması aşağıdaki reaksiyonda verilmiştir:



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

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



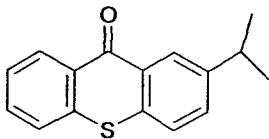
Ayrıca ketil radikalleri zincir sonlandırıcı olarak da rol oynar. Zincirin ketil radikali tarafından sonlandırılmasına engel olmak için onyüm tuzları veya bazı bromo bileşikleri kullanılabilir (Yağcı, 1998).

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

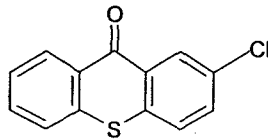
2. Tiyoantonlar

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

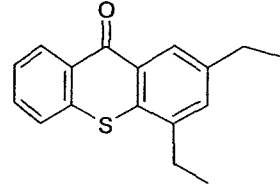
Çizelge 2.4 Tiyoanton türevleri



2-izopropil tiyoanton



2-kloro tiyoanton

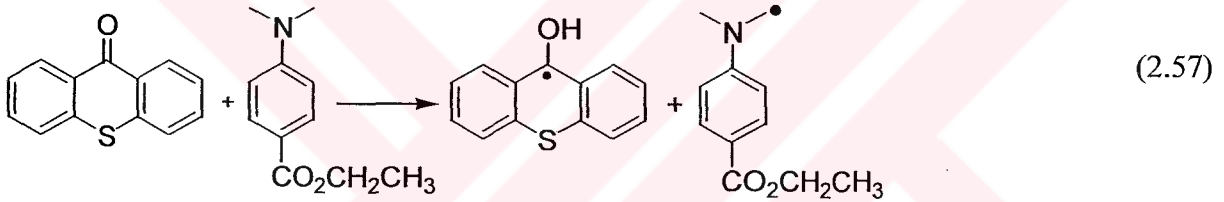


2,4-dietil tiyoanton

En yaygın kullanıma sahip olan ticari türevleri 2-kloro tiyozanton ve 2-izopropil tiyozanton'dur. İyonik tiyozanton (TX) 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.

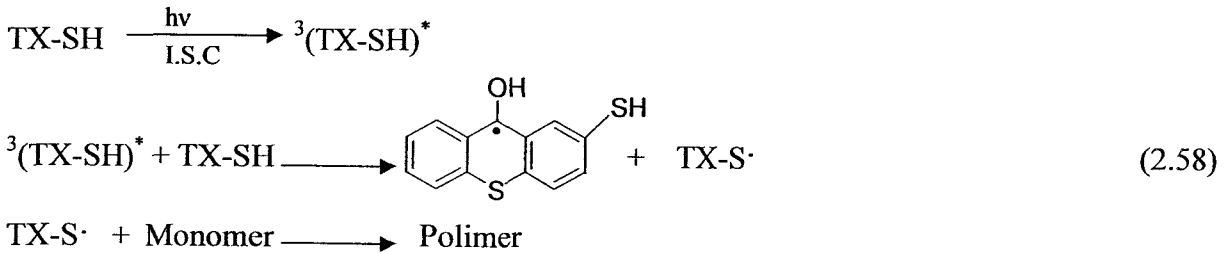
N-etoksi-2-metil piridinyum tuzu, tiyozanton ve monomer (metilmetakrilat) içeren karışıma eklendiğinde reaksiyon hızında bir artış olduğu gözlenir. Bu etki, tiyozantondan oluşan ketil radikalının piridinyum tuzu ile reaksiyon verip başlatıcı özelliğe sahip etoksi radikallerini oluşturmasıyla olur (Yağcı,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



Merkapto tiyozanton:

Serbest radikal polimerizasyonunda tiyozantonun tiyol türevinin fotobaşlatıcı olarak kullanımı incelenmiştir. Bu fotobaşlatıcının en büyük avantajı herhangi bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duymamasıdır. Bu nedenle tek bileşenli II. tip fotobaşlatma sistemi olarak ele alınabilir. Metilmetakrilat (MMA), stiren (St) ve çok fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonunda başlatıcı olarak davranma etkinliği incelenmiştir.



Fotobaşlatıcının başlatma mekanizması, temel haldeki 2-Merkapto tiyozanton (TX-SH)' un tiyol kısmı ile $^3\text{TX-SH}^*$ ' ın triplet halinin intermoleküler reaksiyonuna dayanmaktadır. TX-SH bir monomer varlığında aydınlatıldığında triplet fotosensitizer ve hidrojen verici olarak davranır ve tiyil radikalleri polimerizasyonu başlatır.

İntramoleküler hidrojen abstraksiyonunun laser flash fotoliz deneylerinin sonucunda elimine edilmiştir. Seyreltik TX-SH' ın flash fotolizi sonucunda 1. dereceden kinetik doğru ve ömrü 20 μs olarak bulunmuştur.

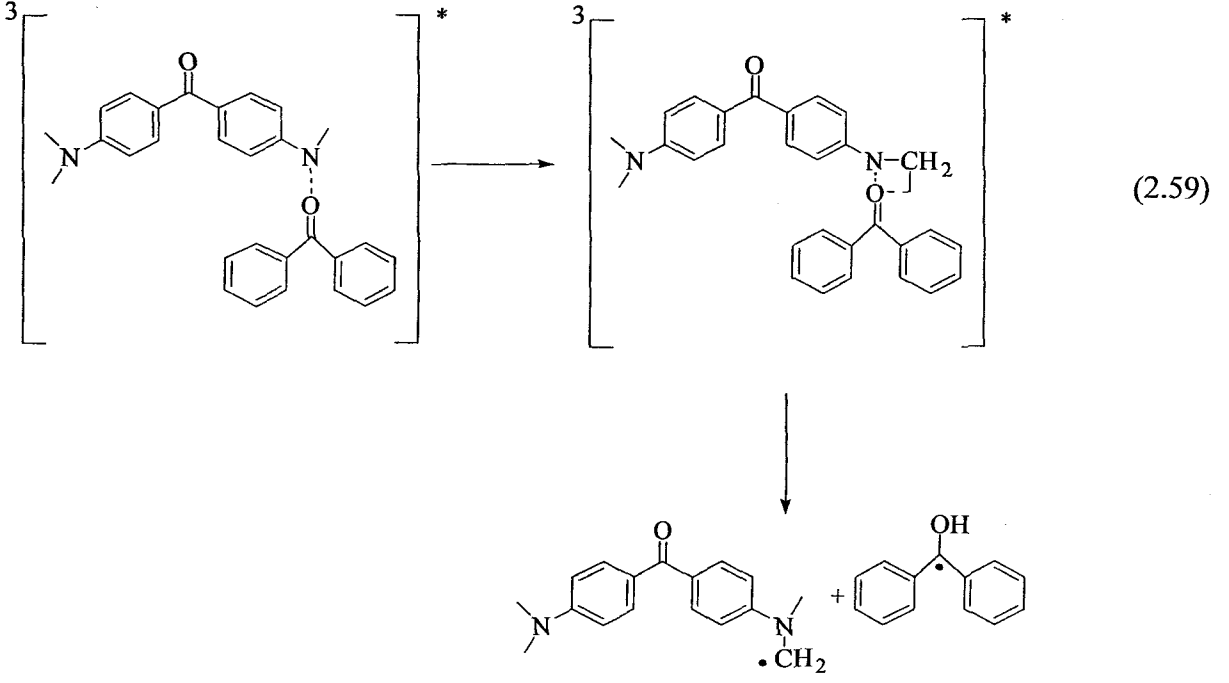
TX ve TX-SH' ın fosforesans spektrumları başlatma mekanizmasını açıklamak için gereken ilave bilgiyi sağlamıştır. 2-metil-tetrahidrofuran' daki TX-SH ve polimerin fosforesans spektrumlarının birbirine çok benzer olduğu görülmüştür. 77 °K' de ölçülen fosforesans ömürleri de benzer olarak 147 ms ve 145 ms olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar polimere TX grubunun takıldığını göstermektedir.

$n - \pi^*$ tripletlerinin fosforesans ömürleri, $\pi - \pi^*$ ömrü ile kıyaslandığında çok daha kısa olduğu bilinmektedir (100 ms'den fazla). TX-SH için en düşük triplet hal $\pi - \pi^*$ olarak bulunmuştur. Bu sonuç tiyozantonun kendisi içinde en düşük triplet halinin $\pi - \pi^*$ ile uyum içinde olduğunu göstermektedir.

3. Michler Ketonu

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

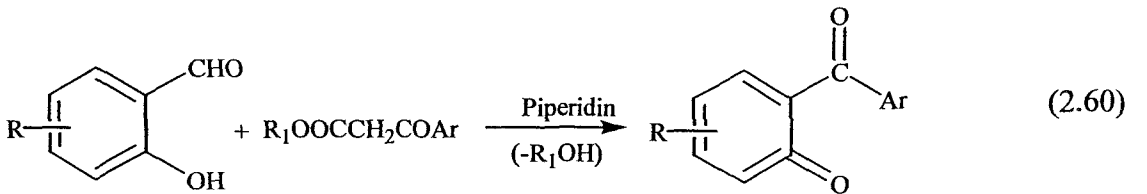
Bazen temel hal moleküllerinden fotoindüklenmiş proton alma reaksiyonları verir, ki bunlar göreceli olarak düşük verime sahiptir. Tersine çoğu zaman benzofenonlar ile birlikte kullanılır ve proton verici olarak hizmet eder. Reaksiyon mekanizması, elektron transferi ve proton abstraksiyonundan oluşur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



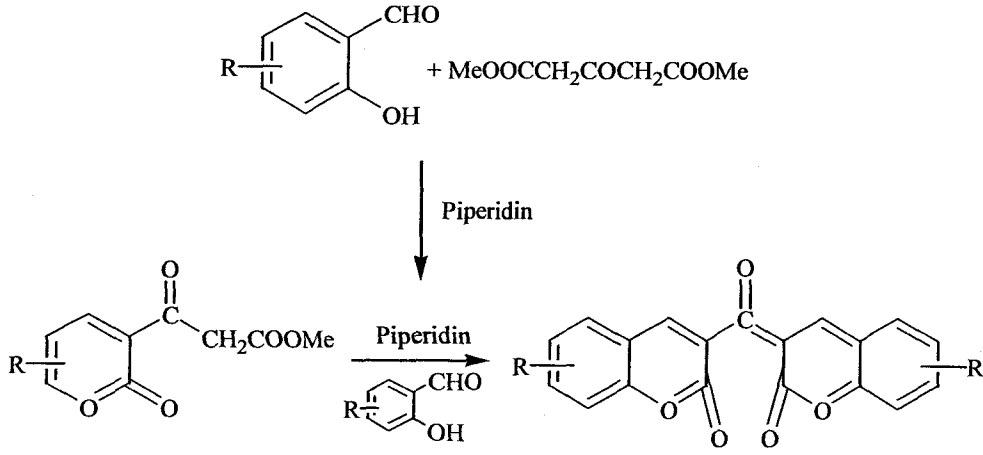
4. Ketokumarinler

Tersiyer aminlerle yüksek verim veren II. tip başlatıcılardır. Uygun sübstüent seçimiyle, spektrumun görünür bölgesinde çeşitli dalgalınlara kadar gidilebilir. Yine takılan bileşiklere göre, kumarin elektron verici veya elektron alıcı olarak davranır. 5- ve 7-konumuna alkoksi grupları takılı olan 3-ketokumarinler iyi elektron alıcılardır ve yakın UV bölgesinde iyi absorpsiyon verirler. Sinerjistik olarak alkilaril aminler en uygun olanlardır (Yağcı, 1998).

Ketokumarinlerin sensitizerleri, salisilaldehit türevlerinin β -ketoesterlerle kondenzasyonu sonucu kolayca hazırlanırlar (2.60).



Bisketokumarinler, benzer olarak ketodiesterlerden hazırlanırlar (2.61).



Ketokumatınların absorpsiyon maksimumları 330 – 470 nm arasında değişmektedir.

B. Benzil ve Kinonlar

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

2.21 Fotobaşlatıcı seçimi

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

- a- Kür sisteminde iyi absorpsiyon karakterine sahip olmalı; 300-400 nm aralığında olması tercih edilir,
- b- Vinil monomerlerin olefinik çifte bağlarına katılabilecek serbest radikallerin etkin üretimini sağlamalı,
- c- Pre-polimer / Polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalı,
- d- Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması ve ideal olarak kuvantum veriminin 1 olması,
- e- Fotobaşlatıcı termal dayanıklılık dahil olmak üzere uzun süre saklanabilmeli, yüksek sıcaklıkta bile sistemin viskozitesini olumsuz yönde etkilememeli,

- f- Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalı,
- g- Film üzerinde sarılaşmaya ve istenmeyen kokulara yol açmamalı,
- h- Fotoreaksiyon ürünleri oluşan filmi bozucu nitelikte olmamalı,
- i- Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolayca erimesi kullanım açısından tercih edilir.

2.22 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

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

Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında UV ışığın absorplanması ile film yüzeyine yakın bölgelerde daha yoğun serbest radikal üretimi gerçekleşir. Böylece yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve bundan dolayı oluşan serbest radikaller ışığı tutarlar ve film içine geçmesini önlerler. Polimerizasyon hızı da buna bağlı olarak azalır. Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu birçok faktöre bağlıdır. Bunlar arasında lambanın tipi, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, oksijenin ortamda bulunması veya bulunmaması, kürleştirilen tabakanın kalınlığı, çaprazlama yoğunluğu ve formülasyon tipi yer almaktadır.

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

2.23 Oksijenin Geciktirici Etkisi

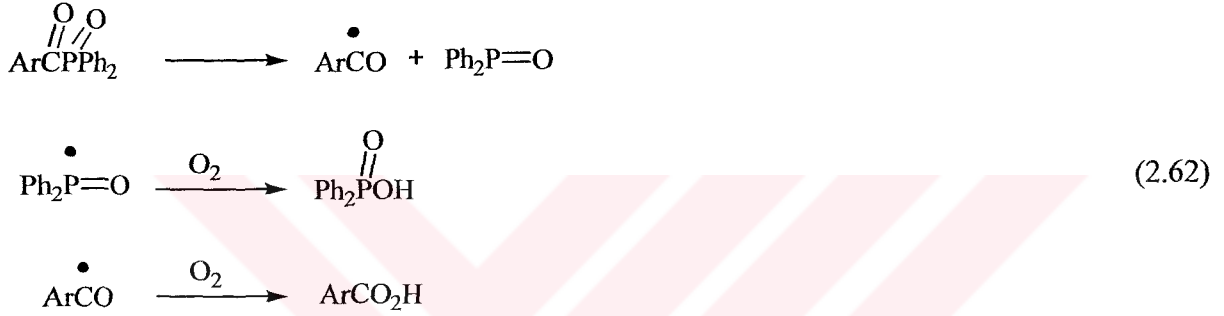
Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi ve bununla bağlantılı olarak kısmen kürleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır.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

- Fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder ve bu yüzden de primer radikallerin oluşumunu etkiler.

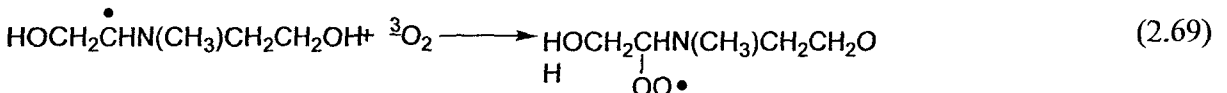
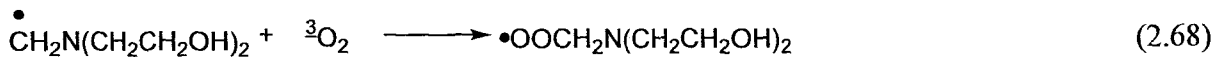
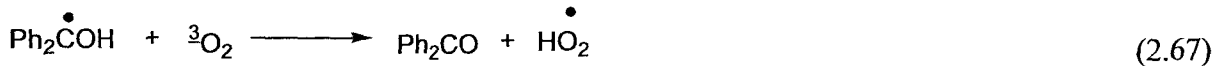
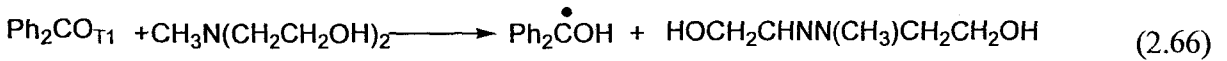
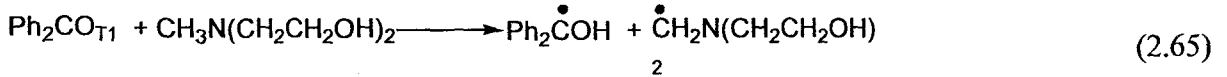
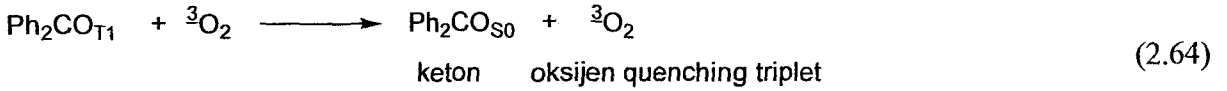
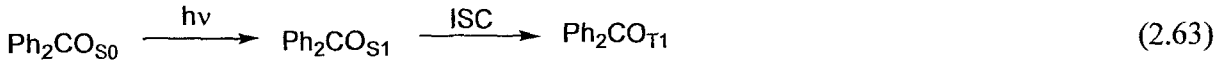
- Karbon merkezli primer radikaller veya büyüyen polimer zincirindeki radikalleri etkin bir şekilde yok eder.

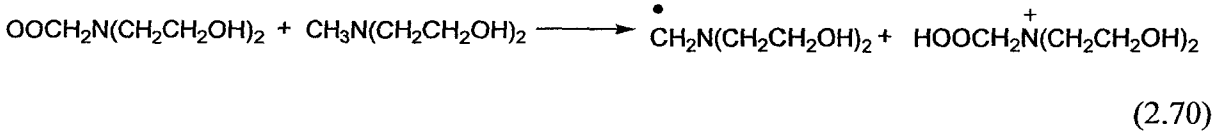
Birinci tip fotobaşlatıcılar çok kısa ömre sahip olduklarından oksijenin olumsuz etkisinden fazlaca etkilenmezler. Fakat ikinci tip sistemlerde, triplet başlatıcı ve sinerjist başlatıcı arasındaki bimoleküler reaksiyonlardan dolayı bu geçerli değildir (Davidson, 1999).

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

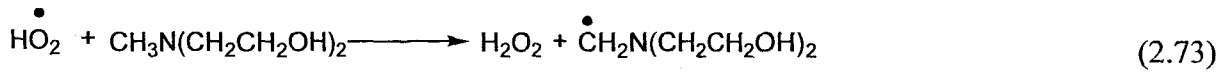


Oksijen inhibasyonunun II. tip başlatıcı sistemlerini etkilemesine örnek olarak benzofenon – amin sistemi alınabilir (Aydın ve Arsu, 1999).





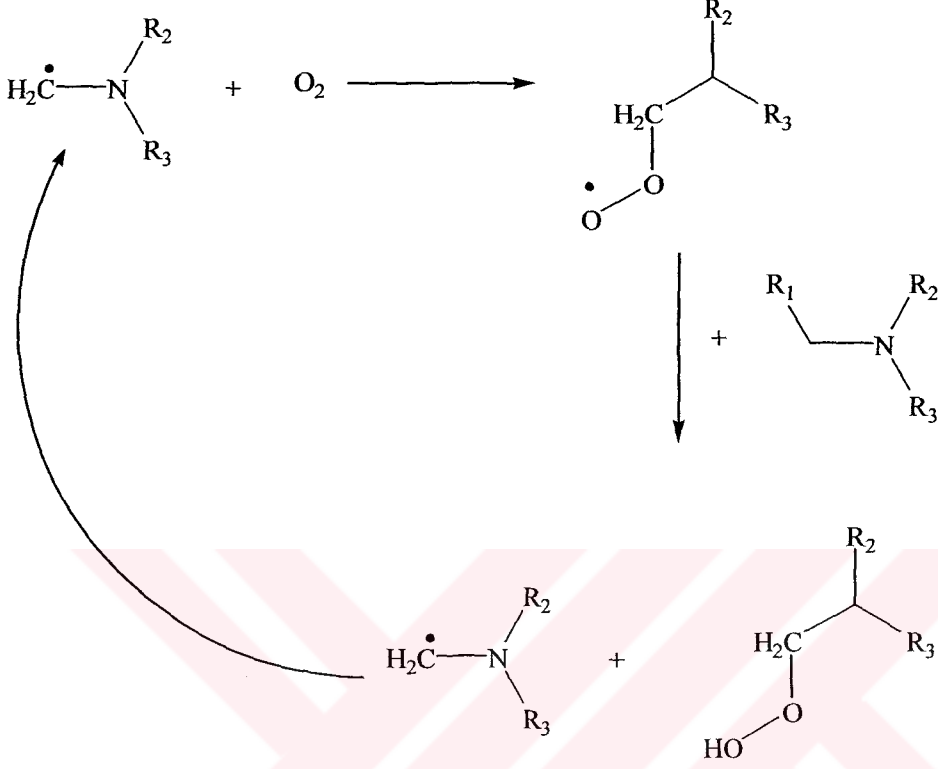
Eşitlik (2.65) ve (2.66) reaksiyonlarında benzofenon – ketil radikali oluşur. Bu da oksijen ile reaksiyona girerek (2.67) bir hidroperoksi radikal oluşturur ve bu radikal tersiyer aminle reaksiyon vererek diğer bir α -amino alkil radikalinin oluşumuna yol açar (Davidson, 1999).



Eşitlik (2.65) ve (2.66) da ki reaksiyonlarda üretilen α -amino alkil radikalleri oksijen ile reaksiyona girerek peroksi radikallerini verir (2.68), (2.69). Bu radikaller tekrar tersiyer aminlerle reaksiyon vererek α -amino alkil radikallerini üretir. Sinerjist olarak davranan bir aminin etkinliği ve oksijen inhibasyonunu gidermedeki yeteneği onun α C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir (Davidson, 1999).

Işıkla kürleştirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem, formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin, II. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması şekil 2.22' de aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen abstraksiyonu ile α -amino alkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.22' de gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen abstrakte ederek yeni bir α -amino alkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak için daha fazla oksijenle reaksiyona

girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen bu proses, tersiyer aminlerin oksijen inhibasyonunda ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır (Dietliker, 1991), (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit Fluka firmasından, Sülfirik asit (%98) Reidel firmasından sağlanıp sentez sırasında doğrudan kullanılmıştır. Sentez sırasında kullanılan Antrasen (A) Fluka firmasından, çözücü olarak kullanılan Asetik asit (buzlu) ise Reidel firmasından temin edilip doğrudan kullanılmıştır. Dioxan ve N,N-Dimetilformamid (DMF) sırasıyla Fluka ve Reidel firmalarının ürünleridir. Polimerizasyon sonucu oluşan polimerleri çöktürmede kullanılan metanol Merck ürünüdür ve destilasyon yolu ile saflaştırıldıktan sonra Na₂SO₄ ile kurutularak kullanılmıştır. Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve N-Metildietanolamin (NMDEA) Aldrich firmasının ürünüdür ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmışlardır. Monomer olarak kullanılan Metilmetakrilat (MMA) ve Stiren (St) %5' lik NaOH ile yıkandıktan sonra Na₂SO₄ ile kurutulmuş ve vakum destilasyonundan saflaştırılarak kullanılmıştır. Tiyoanton (TX) Ega Chemie firmasından sağlanmıştır.

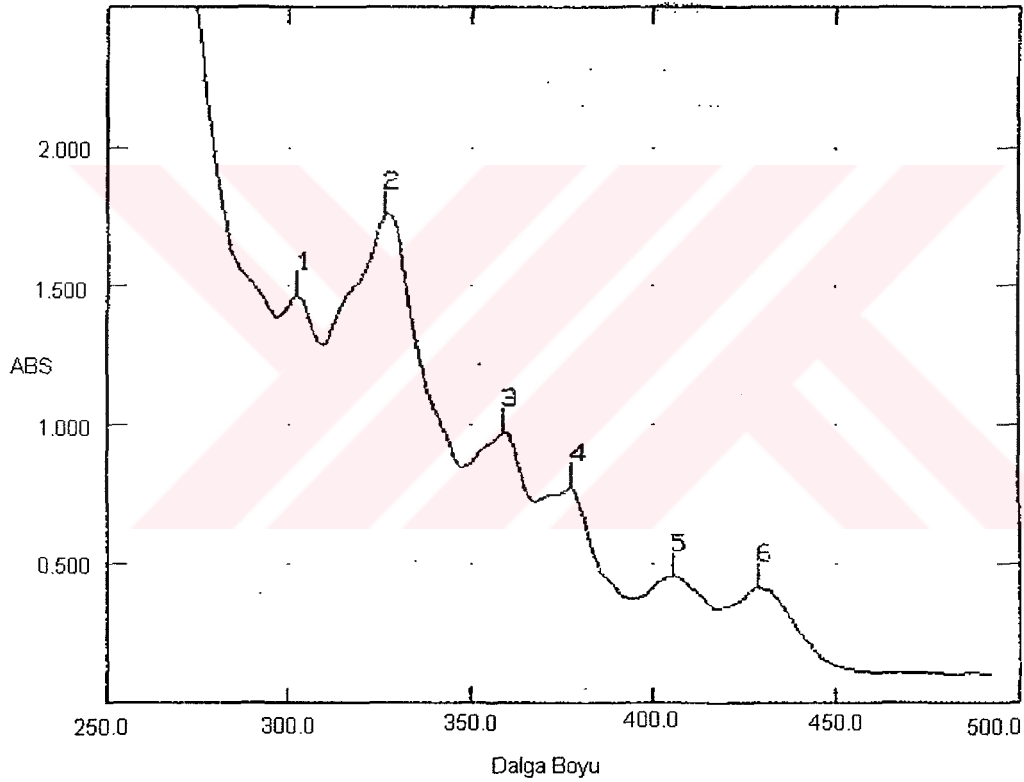
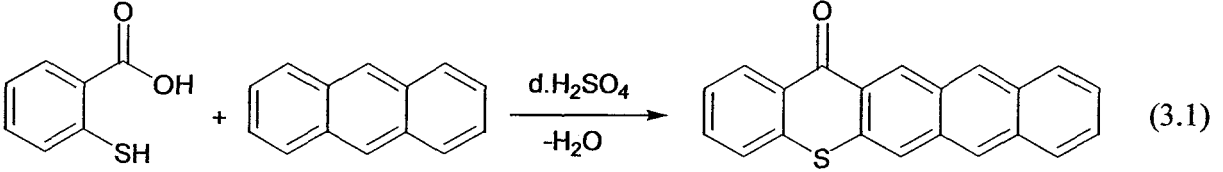
3.2 Cihazlar

UV-Vis spektrumları ATI Unicam UV-Vis spektrofotometresinde ve Agilent 8453 UV-Vis spektrofotometresinde çözücü olarak DMF kullanılarak alınmıştır. Infrared spektrum ölçümleri için ATI Unicam Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. Floresans spektrumları eldesinde PTI Time Master C71 zaman ayarlı spektrofotometre kullanılmıştır. ¹H-NMR ölçümleri, Bruker 250 MHz cihazında çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak alınmıştır. Fotopolimerizasyon işleminde orta basınçlı 400 W' lık civa lambası kullanılmıştır. Macam Flexicure cihazı kullanılarak RT-FTIR spektrofotometresinde % dönüşümler hesaplanmıştır. Bu cihaz iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber optik bir kablo ve aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır.

3.3 5-Tiya-pentasen-14-on' un Sentezi

1,08 g. antrasen (6×10^{-3} mol) bir reaksiyon balonu içerisine konular, üzerine 20 mL buzlu asetik asit ilave edilir. Geri soğutucu altında 118°C' de reflux edilerek antrasen çözülür. Üzerine konsantre sülfirik asit (4 mL) ilave edilir ve 5 dakika karıştırılır. 0,30 g. tiyosalisilik asit (2×10^{-3} mol) karışıma yavaş yavaş ilave edilir. 4 saat boyunca karışım 118°C' de geri soğutucu altında reflux edilir. 4 saat sonunda ısıtma işlemine son verilir ve karışım bir gece

oda sıcaklığında bekletilir. Reaksiyon karışımı, 15 katı hacmindeki kaynayan suya yavaşça karıştırılarak dökülür ve 5 dakika daha karıştırılır. Solüsyon 1 gece dinlendirilir ve süzgeç kağıdından süzülür. Kalıntı dioksan ve sudan (80:20) kristallendirilir. Kristallenen üründen bakılan TLC'lerden 5-Tiya-pentasen-14-on' un (TX-A) tek ürün olarak elde edildiği görülmüştür. Verim: %80; En: 230°C.



Şekil 3.1 TX-A' nın UV spektrumu

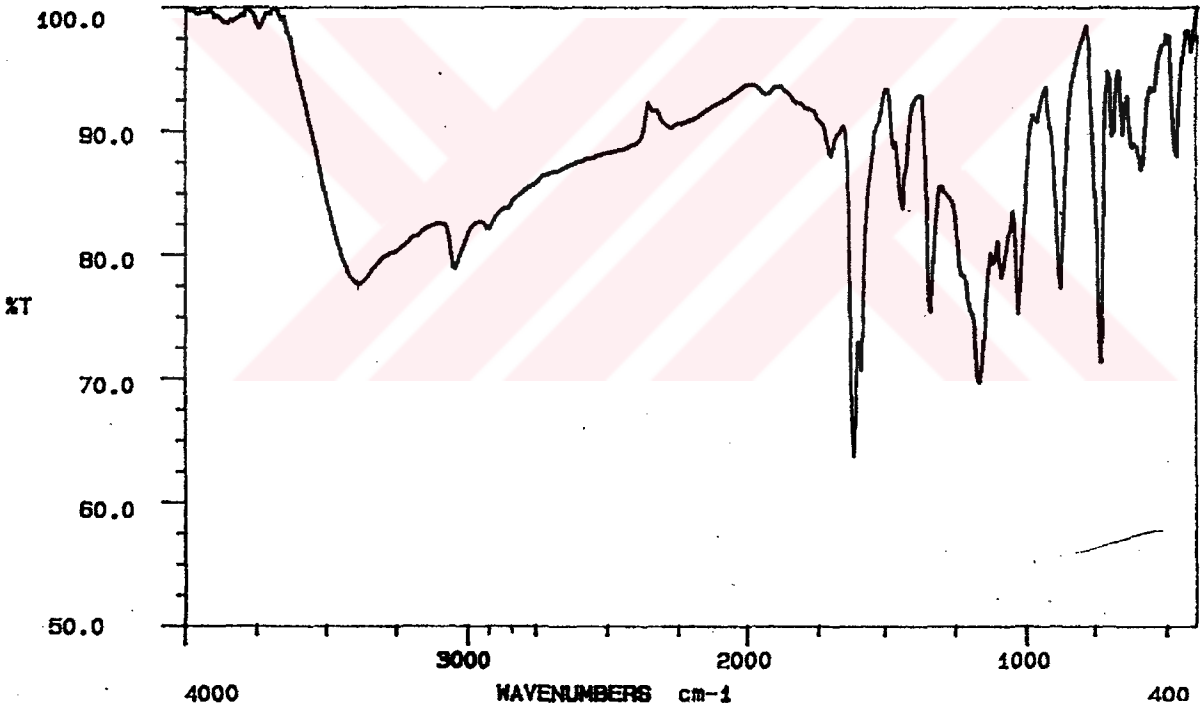
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| λ nm | 302.0 | 327.0 | 359.0 | 378.0 | 405.0 | 429.0 |
| ABS | 1.462 | 1.755 | 0.974 | 0.774 | 0.456 | 0.417 |
| ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) | 9747 | 11700 | 6493 | 5160 | 3040 | 2780 |

IR(KBr): ν (cm^{-1}) \rightarrow 3412 (OH ve SH gerilmeleri); 3055 (aromatik, C=C gerilmeleri); 2833-2917 (alifatik C-H gerilmeleri); 1676 (C=O gerilimi); 1630 (aromatik, C=C gerilmeleri); 1445 ve 1337 (alifatik C-H düzlem içi eğilimleri); 1261 ve 1168 (C-O salınımı); 1030 (C-S salınımı).

^1H NMR (CDCl_3), (250 MHz): $\delta = 7,32 - 8,87$ ppm (m, 12 H, aromatik)

Elementel Analiz Sonucu: $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{OS}$ (312 g/mol)

| | | | | |
|------------|---|-----------|----------|-----------|
| Hesaplanan | : | C; 80,77% | H; 3,85% | S; 10,26% |
| Bulunan | : | C; 79,84% | H; 4,00% | S; 9,57% |



Şekil 3.2 TX-A'nın IR spektrumu

3.4 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

TX-A' nın DMF içerisinde farklı konsantrasyondaki çözeltileri, NMDEA varlığında ve yokluğunda, monomer olarak MMA veya St kullanılarak hazırlandı. Örnekler pyrex tüpler içerisinde orta basınçlı civa lambasından oluşan bir fotoreaktör içerisinde 15' er dakika süre ile hava atmosferinde aydınlatıldı. Kullanılan civa lambası reaksiyon süresince musluk suyu (soğutma suyu) ile soğutuldu. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra örnekler, metanol içerisinde çöktürüldü ve krozelere süzülerek vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları eşitlik (3.2) ve (3.3)'e göre hesaplandı. Sonuçlar çizelge 4.1' de verilmektedir.

$$\text{Dönüşüm\%} = \frac{\text{Elde edilen polimer}}{\text{Monomer ağırlığı}} \times 100 \quad (3.2)$$

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

W : Polimerin ağırlığı (g)

M : Monomerin molekül ağırlığı (g)

V : Çözelti hacmi (mL)

t : Polimerizasyon süresi (s)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Son yıllarda yeni başlatıcıların sentezi, fotokimyasal reaksiyonlarının geliştirilmesi ve incelenmesine yönelik çalışmaların arttığı görülmektedir.

Fotobaşlatıcılar UV-Vis bölgede genellikle 250-550 nm aralığında ışığı absorblamak ve bu ışık enerjisini serbest radikalleri veya katyonlar gibi reaktif ara ürünleri oluşturmak için kimyasal enerjiye dönüştürürler. Bir fotobaşlatıcı sistemi istenilen absorpsiyon aralığında ışığı absorblamalı ve yüksek molar absorptivite katsayısına sahip olmalı; bunun yanı sıra kokusuz olması, zehirleyici olmaması, üretim koşullarında kararlı olması, raf ömrünün uzun olması ve fiyatı açısından da cazip olması arzu edilen özelliklerindedir.

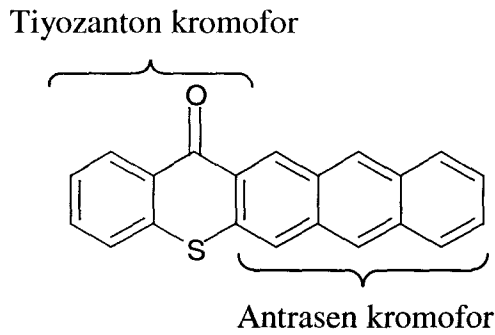
Antrasen düzlemsel yapıli aromatik bir bileşiktir ve uzun yıllardan beri fotoreaktivitesi incelenmektedir (Lu ve Liu, 2001).

Antrasene olan bu ilgi spektroskopik ve fotoreaktif özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

4.1 Polimerizasyon Sonuçları

Bu çalışmada yeni bir fotobaşlatıcı olan 5-Tiya-pentasen-14-on sentezlendi ve karakterize edildi. TX-A' nın fotopolimerizasyon reaksiyonları mono (MMA, St) ve çok fonksiyonlu akrilatlar (TMPTA) beraberinde incelendi.

TX-A iki kromoforik gruba sahip olan bir fotobaşlatıcıdır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 TX-A' nın sahip olduğu kromoforik gruplar

TX-A' nın fotobaşlatılmış polimerizasyonundaki etkinliğini incelemek amacıyla, çözücü olarak DMF kullanılarak MMA' nın polimerizasyonu amin varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 TX-A varlığında MMA' nın DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu

| [TX-A] (mol.l ⁻¹) | [NMDEA] (mol.l ⁻¹) | Dönüşüm % | R _p x10 ⁴ (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹) | M _n | D |
|----------------------------------|-----------------------------------|--------------|--|----------------|------|
| 6,4x10 ⁻⁴ | – | 15,30 | 7,95 | 21952 | 2,10 |
| | 5x10 ⁻² | 11,15 | 5,79 | 14692 | 1,23 |
| 1x10 ⁻³ | – | 11,66 | 6,05 | 28649 | 1,68 |
| | 5x10 ⁻² | 8,44 | 4,38 | 16067 | 1,47 |
| 2,5x10 ⁻³ | – | 10,62 | 5,52 | 22487 | 2,30 |
| | 5x10 ⁻² | 5,75 | 2,98 | 16874 | 1,81 |
| 5x10 ⁻³ | – | 4,47 | 2,32 | 20723 | 3,31 |
| | 5x10 ⁻² | 3,81 | 1,98 | 23724 | 2,32 |
| 1x10 ⁻² | – | 6,26 | 3,26 | 32478 | 1,96 |
| | 5x10 ⁻² | 3,97 | 2,06 | 48336 | 1,92 |

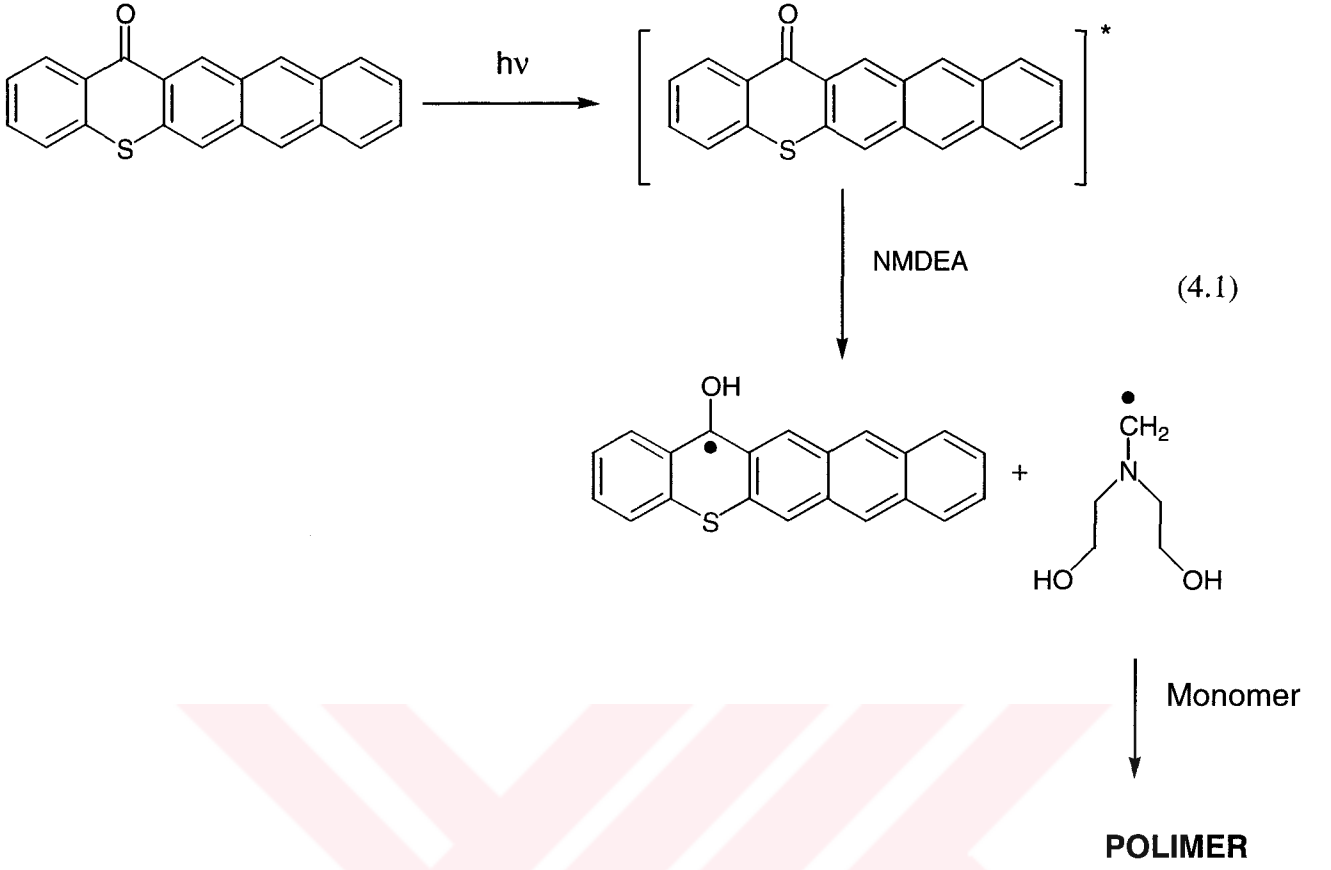
[MMA] : 4.68 mol.l⁻¹
t_{aydınlatma} : 15 dak.

TX-A fotobaşlatıcısı tiyozanton kromofor grubuna sahip olduğundan dolayı hava atmosferinde çalışıldığında, havanın oksijeninden olumsuz etkilenerek “quench” olacağı düşünülmüş ve formülasyonlara amin ilave edilmiştir.

Çizelge 4.1’ den görüleceği gibi, beş farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonunda MMA’ nın fotopolimerizasyonu incelendiğinde, en düşük fotobaşlatıcı konsantrasyonunda en yüksek dönüşüm yüzdesi elde edilmiştir.

Örnekler hava atmosferinde aydınlatıldığında polimerizasyonun dönüşüm yüzde değerleri, NMDEA ilavesiyle elde edilen dönüşüm yüzde değerlerinden çok daha yüksek değerler olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

İki kromofor gruba sahip olan TX-A’ nın NMDEA varlığındaki polimerizasyon mekanizmasının TX üzerinden yürüdüğü varsayılmaktadır (4.1).



TX-A fotobaşlatıcısı iki kromofor gruba sahip tek bileşenli olması nedeniyle paralel bir deney olarak TX ve A' dan oluşan ayrı bir formülasyon hazırlanarak polimerizasyon işlemleri yürütülmüştür. MMA' nın monomer, DMF' in çözücü olarak kullanıldığı formülasyonlara NMDEA' da ilave edilerek her iki fotobaşlatıcı sistemi kıyaslanmıştır (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 MMA' nın TX ve A beraberindeki polimerizasyonu

| [TX] (mol.L ⁻¹) | [Antrasen] (mol.L ⁻¹) | [NMDEA] (mol.L ⁻¹) | Dönüşüm % | R _p x10 ⁴ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹) |
|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------|--|
| 5x10 ⁻³ | 5x10 ⁻³ | 5x10 ⁻² | 2,01 | 1,04 |
| 5x10 ⁻³ | — | 5x10 ⁻² | 2,68 | 1,34 |
| — | 5x10 ⁻³ | 5x10 ⁻² | 3,77 | 1,96 |
| 5x10 ⁻³ | 5x10 ⁻³ | — | — | — |
| 5x10 ⁻³ | — | — | — | — |
| — | 5x10 ⁻³ | — | 0,68 | 0,37 |

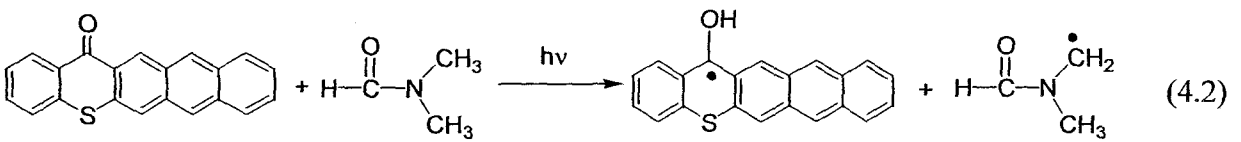
[MMA] : 4.68 mol.L⁻¹

t_{aydınlatma} : 15 dak.

Çizelge 4.2' ye bakıldığında tiyozantondan aminin ilave edilmediği formülasyonlarda polimer elde edilememişken, antrasenden %0,68 gibi çok az bir dönüşüm yüzdesi elde edilmiştir. Formülasyonlara amin ilavesiyle elde edilen polimer miktarları tek bileşenli fotobaşlatıcı olan TX-A ile kıyaslanamayacak kadar düşüktür.

Metilmetakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonu son derece ilginç olup reaksiyon mekanizmasının incelenmesi gerekliliğini doğurmuştur.

'Formülasyonlarda çözücü olarak bulunan N,N-dimetilformamid bir H-donor davranışına sahip midir?' (4.2) sorusunun cevabı araştırılmış ve bir seri çözücü denenmiştir.



Sonuçlar çizelge 4.3' te verilmektedir.

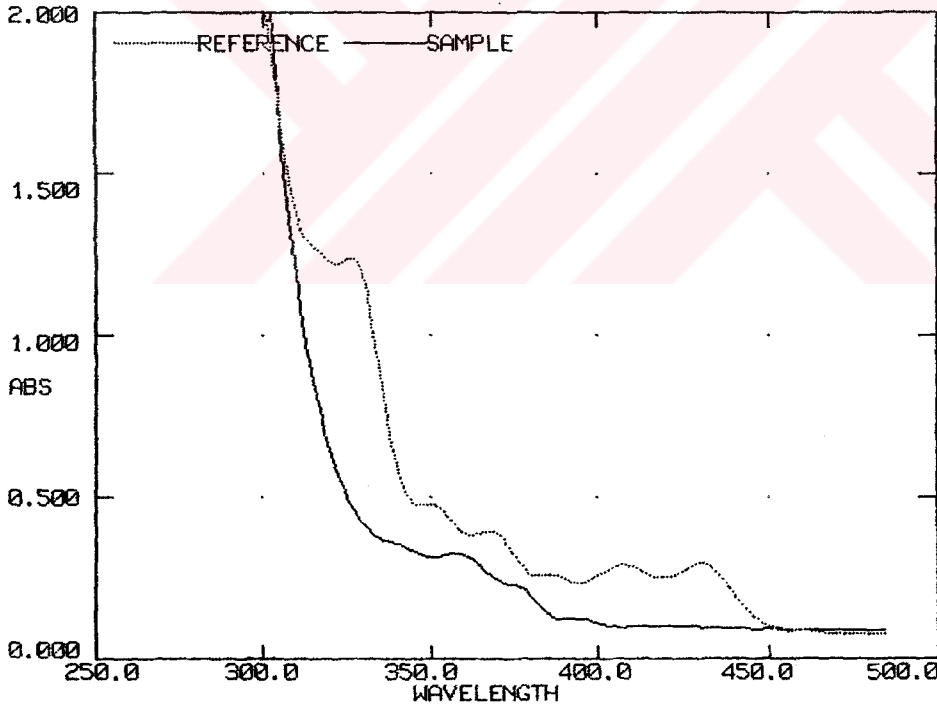
Çizelge 4.3 TX-A' nın farklı çözücülerdeki etkinliği

| [TX-A] (mol.L ⁻¹) | [NMDEA] (mol.L ⁻¹) | % Dönüşüm (DMF) | % Dönüşüm (DMSO) | % Dönüşüm (CH ₂ Cl ₂) |
|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|---------------------|---|
| 6,4x10 ⁻⁴ | — | 15,30 | 6,20 | 4,00 |
| | 5x10 ⁻² | 11,15 | 8,40 | 5,50 |

[MMA] : 4,68 mol.L⁻¹
 t_{aydınlatma} : 15 dak.

DMF' e alternatif olarak dimetilsülfoksit (DMSO) ve diklorometan (CH₂Cl₂) kullanılmıştır. Çizelge 4.3' e bakıldığında DMF' in proton verici davranışına sahip olduğu görülmekle birlikte DMSO ve CH₂Cl₂ varlığında da polimerizasyonun olduğu görülmektedir.

Metilmetakrilat polimerizasyonu sonucunda elde edilen polimerin UV spektrumu alındığında TX-A kromoforunun polimere takıldığı görülmektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2TX-A'nın;
 _____Hava atmosferindeki MMA polimerizasyonu
 sonucunda elde edilen polimerin UV spektrumları

Monomer olarak stirenin kullanıldığı formülasyonların polimerizasyonu benzer koşullarda gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 TX-A varlığında St'nin DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu

| [TX-A] (mol.L ⁻¹) | [NMDEA] (mol.L ⁻¹) | Dönüşüm % | R _p x10 ⁴ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹) |
|----------------------------------|-----------------------------------|--------------|--|
| 1x10 ⁻² | – | 4,32 | 2,09 |
| | 5x10 ⁻² | 8,63 | 4,18 |
| 5x10 ⁻³ | – | 3,63 | 1,76 |
| | 5x10 ⁻² | 9,38 | 4,54 |
| 2,5x10 ⁻³ | – | 3,66 | 1,77 |
| | 5x10 ⁻² | 7,52 | 3,64 |
| 1x10 ⁻³ | – | 3,67 | 1,77 |
| | 5x10 ⁻² | 7,00 | 3,39 |
| 6,4x10 ⁻⁴ | – | 3,82 | 1,85 |
| | 5x10 ⁻² | 4,37 | 2,11 |

[St] : 4,53 mol.L⁻¹
t_{aydınlatma} : 15 dak.

Stiren yüksek söndürüme sahip bir monomer olarak, TX-A' nın fotobaşlatıcı olarak kullanıldığı formülasyonlarda %4 oranında dönüşüme ulaşılmıştır [PI = 1x10⁻² M]. Formülasyonlara amin ilave edildiği zaman dönüşüm yüzdesinin %9' a çıktığı görülmüştür [PI = 5x10⁻³ M].

Çizelge 4.5' te görüldüğü gibi;

Çizelge 4.5 TX-A varlığında MMA'nın azot ve oksijen atmosferindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu

| Çözücü | [NMDEA] (mol.L ⁻¹) | % Dönüşüm (N ₂ atm.) | % Dönüşüm (O ₂ atm.) |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| DMF | - | - | 15,30 |
| CH ₂ Cl ₂ | - | - | 4,00 |

[TX-A] : 6,4x10⁻⁴ M

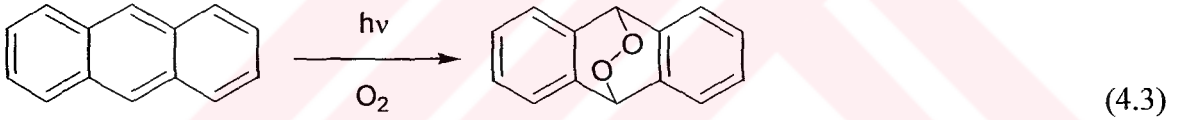
t_{aydınlatma} : 15 dak.

[MMA] : 4,68 mol.L⁻¹

MMA'nın TX-A beraberindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu azot atmosferinde CH₂Cl₂ ve DMF içinde yürütüldüğünde polimerizasyonun gerçekleşmediği görülmüştür.

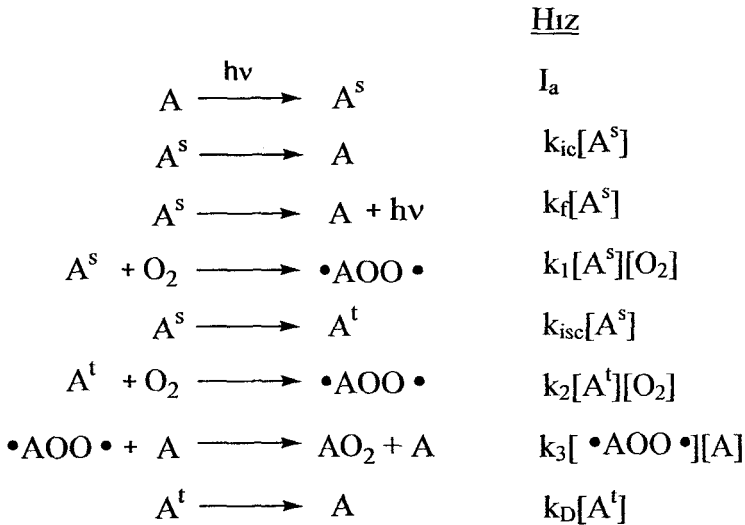
Antrasenin triplet halinin singlet haline göre daha uzun ömürlü olduğu bilinmektedir (Cowan, Drisko; 1976).

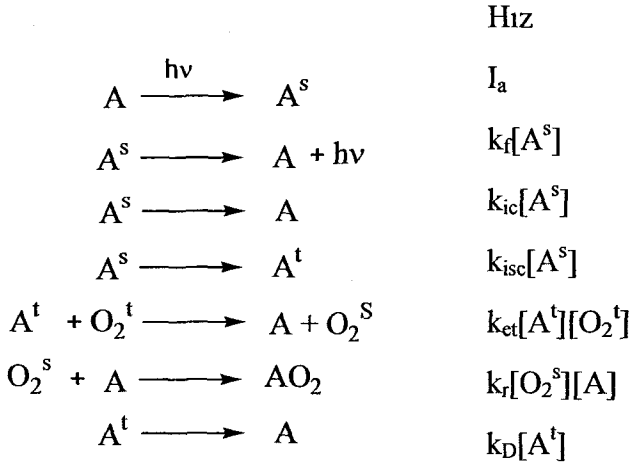
Hava ortamında veya oksijen ile doyurulmuş çözeltide endoperoksit oluşumu saptanmıştır (4.3). Elde edilen endoperoksit miktarı çözücü ve antrasen konsantrasyonuna bağlıdır.



Ortamdan O₂ uzaklaştırıldığında herhangi bir fotoliz ürününe rastlanmamıştır (Cowan, Drisko; 1976).

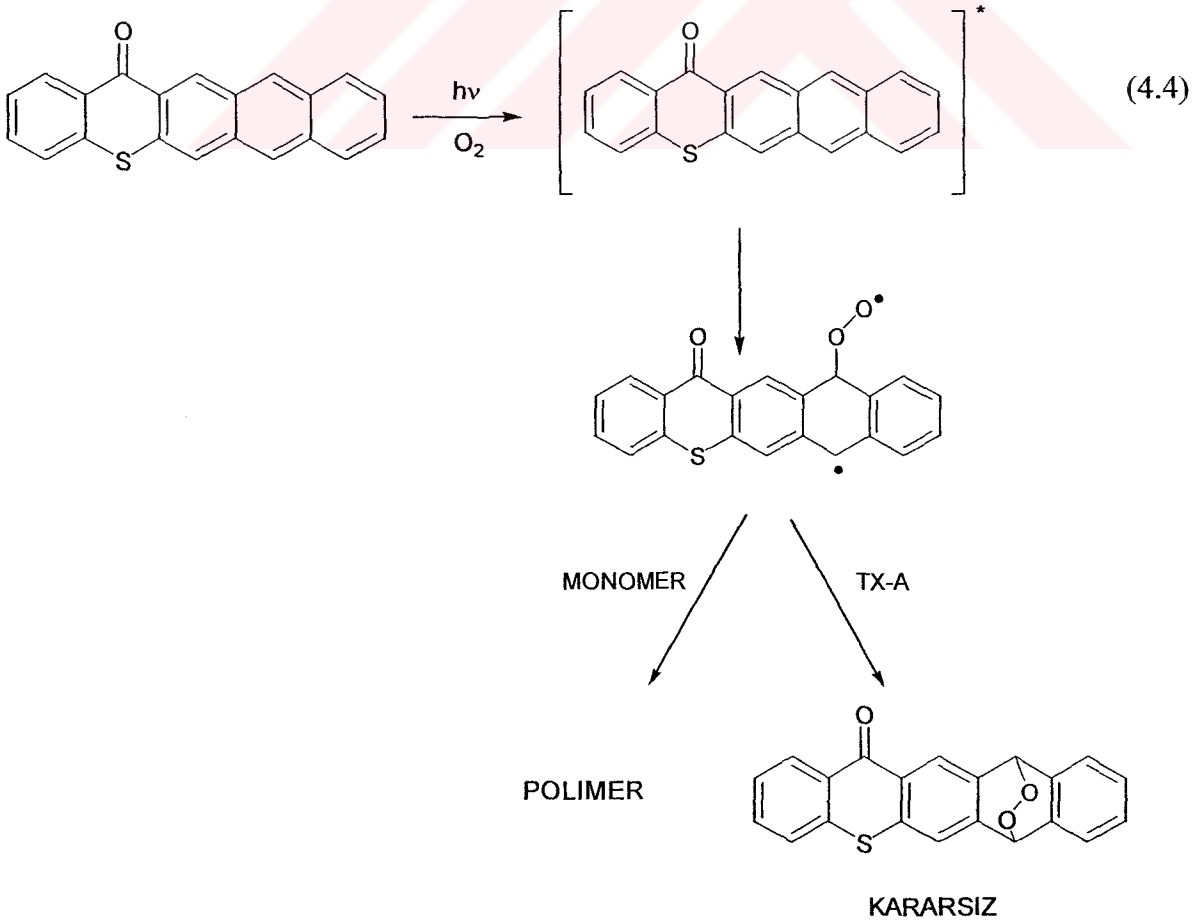
Mekanizma A



Mekanizma B

Mekanizma A, singlet veya triplet antrasen ile oksijenin oluşturduğu diradikal ara üründen endoperoksit oluşumunu göstermektedir.

TX-A' nın da benzer bir yol ile mekanizma A' ya göre bir diradikal ara ürün verdiği ve bu ara ürünün monomer varlığında polimer oluşturduğu düşünülmektedir (4.4).



4.2 Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi Ölçüm Sonuçları

TX-A' nın TMPTA içerisinde %1' lik (w/w) fotobaşlatıcı konsantrasyonunda aminli ve aminsiz olarak hazırlanan formülasyonlarının, potasyum bromür (KBr) ile hazırlanmış peletler üzerine damlatılarak aydınlatmadan önce ve herbir aydınlatma zamanından sonra FTIR spektrometresi ile spektrumları alınmıştır. Aydınlatma, Flexi-kür spot aydınlatma cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, cihaz orta basınçlı bir civa lambası ve kuvarz uçlu fiber optik esnek kablodan oluşmaktadır. Aydınlatmalar örnek hücrelerinde gerçekleştirilmiş ve formülasyonların farklı sürelerde aydınlatılması ile 810 cm^{-1} ' de akrilatlar için $[-\text{CH}_2-\text{CHR}-]$ karakteristik bükülme bandındaki değişim izlenmiştir. Dönüşüm yüzdeleri IR absorbansının azalması ile ilişkilidir (Arsu, Davidson, 1994).

Polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi ve hızı eşitlik (4.5) ve (4.6)' ye göre hesaplanmıştır. Sonuçlar şekil 4.3 a, b ve c' de gösterilmiştir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100 \quad (4.5)$$

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

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

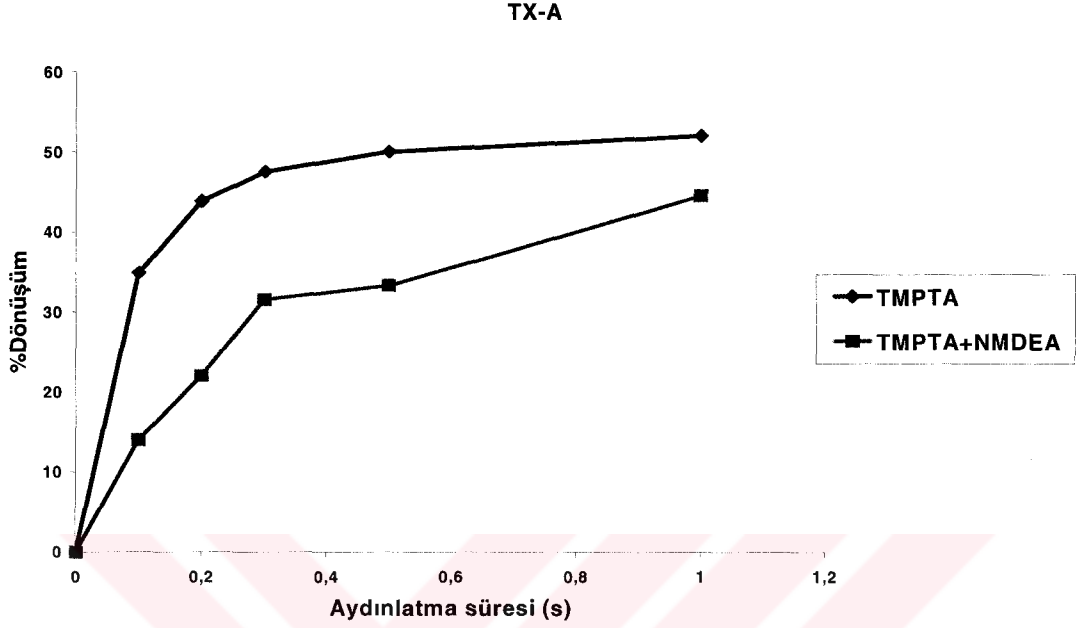
$$R_p = \frac{[M_0] (A_{810})_{t1} - (A_{810})_{t2}}{(A_{810})_{t0} \times (t_1 - t_2)} \quad (4.6)$$

R_p = Polimerizasyon hızı

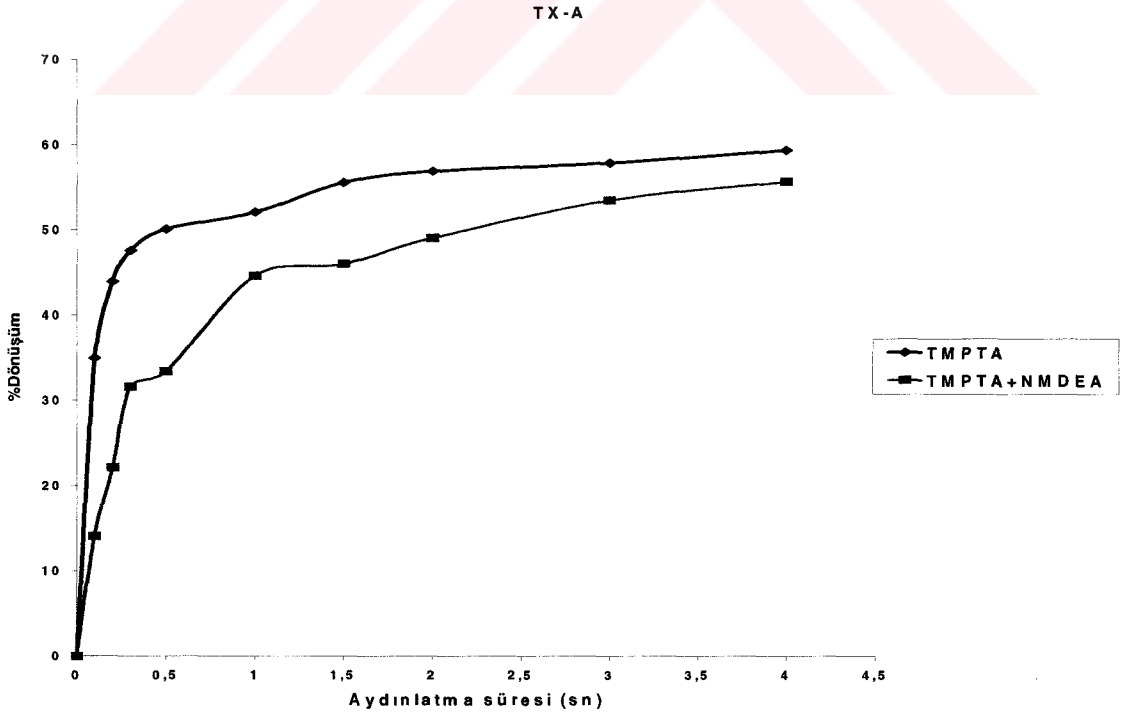
$[M_0]$ = Monomer konsantrasyonu

TX-A' nın [%1] fotobaşlatıcı olarak kullanıldığı TMPTA içeren formülasyonunun aydınlatma sürelerine bağlı olarak dönüşüm yüzdeleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, oksijenden olumsuz olarak etkilenmeyen TX-A, NMDEA' nin bulunmadığı durumda ilk 1 saniyelik aydınlatma sonucunda % 50' lik bir dönüşüme ulaşmıştır. Aynı formülasyona NMDEA [% 10] ilavesiyle dönüşüm yüzdesinin 44' lerde kaldığı ve yaklaşık % 20' lik bir düşme gösterdiği görülmektedir. Aydınlatma süresi arttırıldığında 4 saniyelik süre sonunda dönüşüm yüzdesi, aminsiz formülasyonda % 60' lara ulaşırken, amin içeren formülasyonun dönüşümü % 55' lere gelmiştir. Süre 180 saniyeye çıkarıldığında amin içermeyen

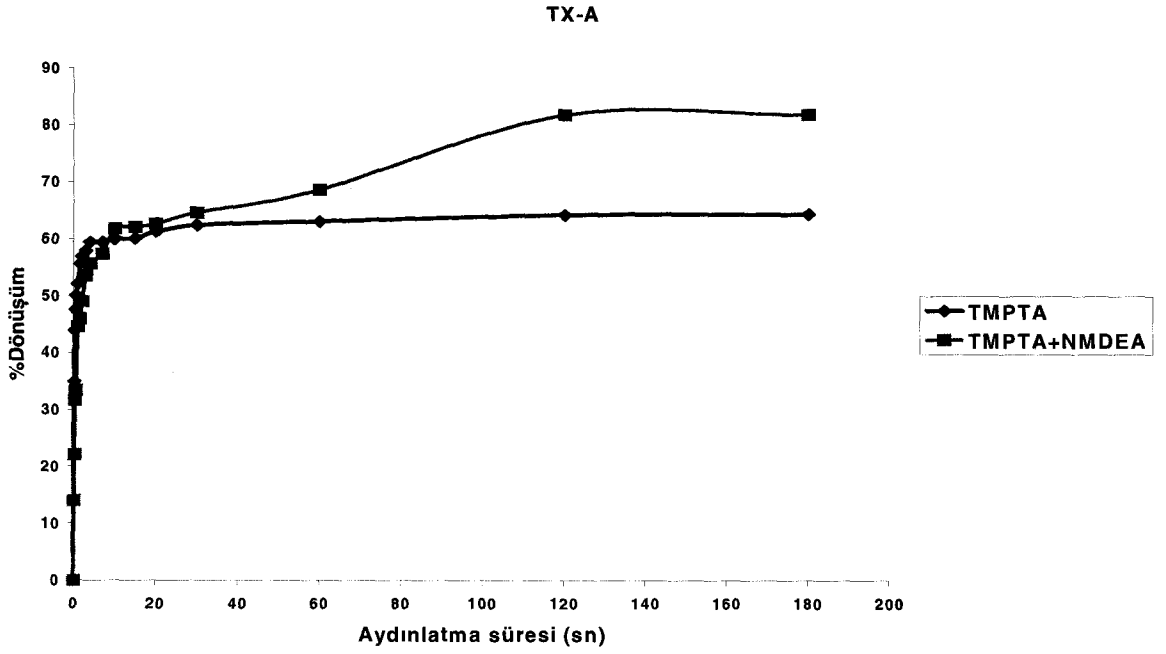
formülasyonun % 64' lük bir dönüşüme; amin içeren formülasyonun ise % 82' lik bir dönüşüme ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.3.a TX-A / TMPTA ve TX-A / NMDEA / TMPTA formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi ilk 1 saniyedeki polimerizasyon dönüşüm %' leri ölçümü



Şekil 4.3.b TX-A / TMPTA ve TX-A / NMDEA / TMPTA formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi ilk 4 saniyedeki polimerizasyon dönüşüm %' leri ölçümü



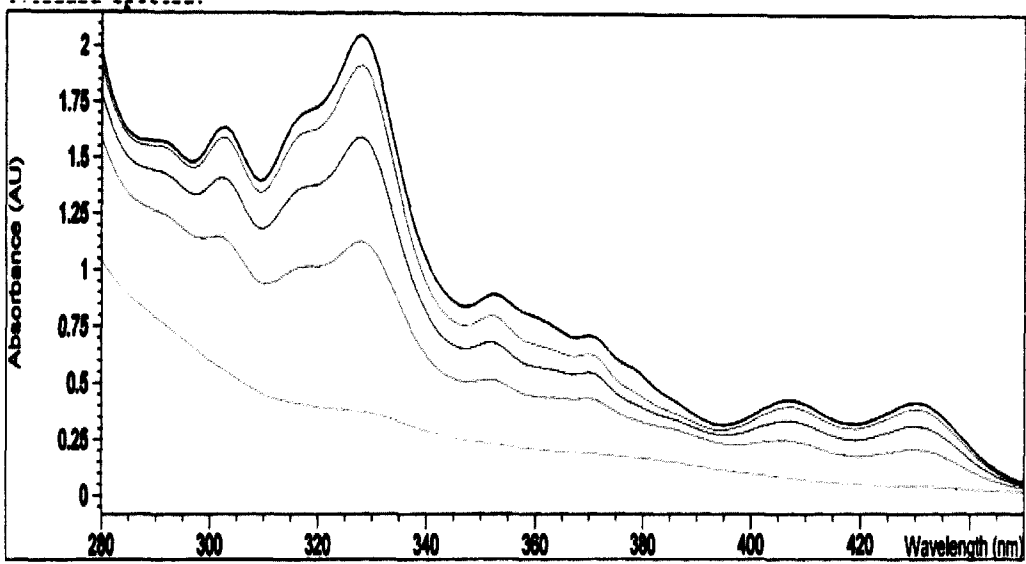
Şekil 4.3.c TX-A / TMPTA ve TX-A / NMDEA / TMPTA formülasyonlarının zamana bağlı FTIR spektroskopisi 180 saniyedeki polimerizasyon dönüşüm %' leri ölçümü

Trimetilolpropantriakrilat çok fonksiyonlu bir akrilat olup % 60' lık değerlerde camsılaşma özelliği gösterdiğinden, polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi aydınlatma süresi arttırılsa da değişmemektedir. Formülasyona amin ilave edildiğinde çözeltinin viskozitesi düştüğünden polimerizasyon hızı artmaktadır.

TX-A' nın ikinci tip başlatıcılardan olan tiyozanton kromofor grubunu içermesine karşın oksijen atmosferinde monofonksiyonel ve çok fonksiyonlu akrilatların polimerizasyonunu başlattığı saptanmıştır.

4.3 Fotobeyazlaşma

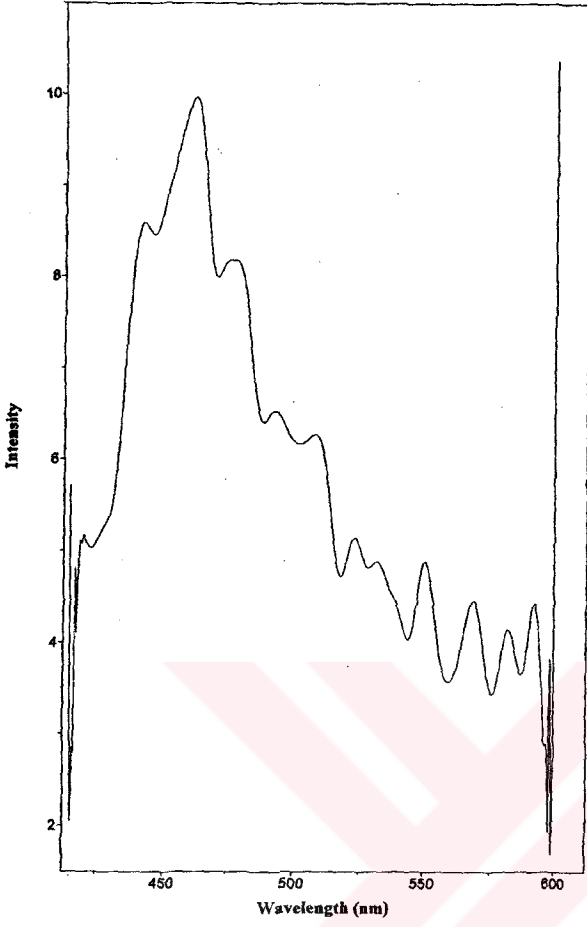
$1,5 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonunda, DMF içerisinde hazırlanan TX-A çözeltisi, orta basınçlı civa lambası içeren fleksi-kür aydınlatma cihazı ile belli sürelerde aydınlatılarak çözeltinin fotobeyazlaşması incelenmiştir (Şekil 4.4). 240 saniye (4 dak.)' lik aydınlatma süresi sonucunda TX-A fotobeyazlatıcısının tamamen dekompoze olduğu görülmektedir.



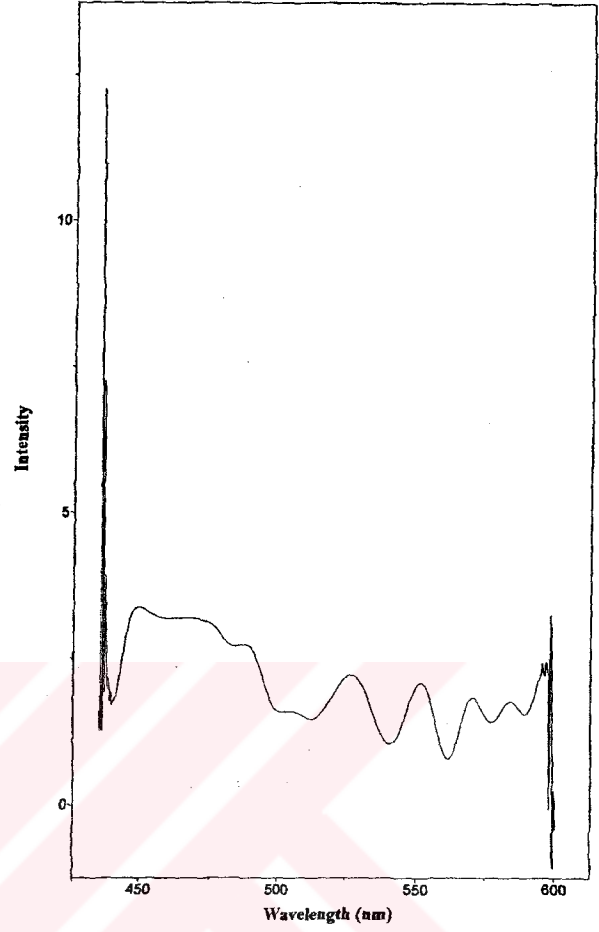
Şekil 4.4 TX-A' nın $[1,5 \times 10^{-4} \text{ M}]$ 0, 90, 120, 150, 240 saniyeler sonucundaki fotobeyazlaşması

4.4 Floresans Spektrum Ölçümleri

Floresans spektrum ölçümleri için, TX-A' nın DMF içerisindeki çözeltisi $[1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}]$ konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Ölçümler PTI-Time Master C71 zaman ayırlı spektrofloreometresinde, $1 \times 1 \text{ cm}$ suprasil kuvarz hücrelerde, uyarma dalga boyu 405 ve 428 nm seçilerek alınmıştır. TX-A' nın 407 ve 430 nm' deki singlet hal ömrü floresans spektrum ölçümlerinden faydalanarak hesaplanmıştır. BaSO_4 ' ün sudaki çözeltisinden seçici olarak faydalanılmış ve elde edilen dikey grafikten singlet hal ömrü 407 nm için 0,420 ns ve 430 nm için 0,110 ns olarak bulunmuştur (Şekil 4.5 a, b).



(a)

 $\lambda_{uyarma} : 405 \text{ nm}$ $\lambda_{emisyon} : 459,75 \text{ nm}$ 

(b)

 $\lambda_{uyarma} : 428 \text{ nm}$ $\lambda_{emisyon} : 466,5 \text{ nm}$

Şekil 4.5 (a), (b) TX-A' nın floresans spektrum ölçümleri

5. SONUÇ VE ÖNERİ

5-Tiya-pentasen-14-on (TX-A), yeni bir fotobaşlatıcı olup hava atmosferinde etkin başlatıcı radikalleri üretmektedir. Ancak varsayılan mekanizmanın ileri teknikler kullanılarak doğrulanması ve incelenmesi gerekmektedir. Bu incelemeler, Columbia Üniversitesi' nde Dr. Steffen Jockusch tarafından gerçekleştirilecek ve yayınlanacaktır.



KAYNAKLAR

Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., (1995), *J.Photochem. Photobiol A: Chem*, 87, 169.

Aydın, M., Arsu, N., Die, A., (1999), *Macromol.Chem.* 266, 70.

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

Cundall, R.B., Gilbert, A., (1970), "Photochemistry", Pitman Pres, Great Britain.

Davidson, R.S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing ", SITA Technology Ltd., London.

Dietliker, K., (1991), "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.3 " Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization ", Ed.P.T.Oldring, SITA.

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

Guillet, J., (1985), "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.

Hagemen, H.S., (1989), "Photopolymerization and Photoimaging Science and Tecnology" Allen, N.S.(Ed.) Elsevier Applied Science; London.

Jockush, S., Turro, N.J., (1998), *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11773-11777.

Lu, Q., Liu, M., (2001), *J.Photochem&Photobiol A: Chem*, 144, 159-165.

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

Papas, S.P., (1978), "UV Curing Science and Technology", Vol I, Technology Marketing Corporation, Standford; C.A.

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

Roffey, G.G., (1982), "Photopolymerization of Surface Coatings", Wiley-Interscience.

Saçak, M., *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.

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

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

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

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi 01.06.1978

Doğum Yeri İstanbul

Lise 1994-1998 Kabataş Erkek Lisesi

Lisans 1998-2002 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak.
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 2002-2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı

Çalıştığı Kurumlar

2002-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

