

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**I. TİP FOTOBAŞLATICI OLARAK 2(N-METİL-N-FENİLAMİNO) ASETONAFTON ve 2-MORFOLİNO
ASETONAFTON'UN SENTEZİ, FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN ve FOTOPOLİMERİZASYONUNUN
İNCELENMESİ**

Kimyager Sevnur KESKİN

**F.B.E Kimya Anabilim Dalı'nda Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jyden
Dr. Aysen Önen

eküle
Prof. Dr. Zekiye GINAR

NS
Doç. Dr. Nergis ARSU

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nergis ARSU

İSTANBUL, 2002

128675

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iii
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1 GİRİŞ	1
2 TEORİK BÖLÜM.....	2
2.1 Fotokimya'ya Giriş	2
2.2 Uyarılmış Moleküldeki Enerji Yayımı.....	4
2.3 Uyarılmış Haller	6
2.3.1 Hal Enerji Diagramları	6
2.3.2 Floresans	7
2.3.3 Franck-Condon Olayı.....	8
2.3.4 Sistemiçi ve Sistemlerarası Geçişler	10
2.3.5 Fotokimya Kanunları	10
2.3.6 Absorbsiyon	10
2.3.7 Kuantum Verimi ve Etkinliği.....	12
2.3.8 Kromofor Gruplarının Uyarılması	13
2.3.9 Fotofiziksel İşlemlerin Kinetiği	14
2.3.10 Uyarılmış Hallerin Söndürme İşlemleri.....	16
2.3.11 Çözeltide Söndürme İşlemleri.....	16
2.4 Aktinometri	18
2.5 Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	19
2.6 Fotobaşlatıcı Sistemleri.....	21
2.6.1 I. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları	23
2.6.2 II. Tip Serbest Radikal Başlatıcıları.....	28
2.7 Oksijenin Geciktirici Etkisi.....	29
2.8 Fotobaşlatıcı Seçimi ve Konsantrasyonu.....	31
2.9 Işık Kaynakları	32
3 DENEYSEL ÇALIŞMA	35
3.1 Kimyasal Maddeler	35
3.2 Cihazlar	35
3.3 MPA Sentezi	35

3.4	MPM Sentezi.....	38
3.5	Potasyumferriokzalat Aktinometrisi ile Işık Yoğunluğunun Hesaplanması.....	40
3.6	MPA ve MPM'in Kuantum Verimlerinin Hesaplanması	41
3.7	Floresans Spektrum Ölçümleri.....	43
3.7.1	Monomer ile Söndürme İşlemi.....	43
3.7.2	Amin ile Söndürme İşlemi.....	44
3.8	Kütle Polimerizasyonu.....	46
3.9	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon.....	48
3.10	Zamana Bağlı FTIR Spektroskopi Ölçüm Sonuçları.....	49
3.11	Ürün Analizi.....	51
4	SONUÇ ve ÖNERİ	55
KAYNAKLAR.....		56
ÖZGEÇMİŞ.....		57



SİMGE LİSTESİ

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



KISALTMA LİSTESİ

MPA	: 2-(N-metil-N-fenilamino)asetonafton
MPM	: 2-Morfolinoasetonafton
NMDEA	: N-Metilen dietanolamin
TMPTA	: Trimetilolpropantriakrilat
THF	: Tetrahidrofuran
MMA	: Metilmetakrilat
UV	: Ultra viyole
RTIR	: Zaman bağılı Infrared Spektorofotometresi



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Bir Mol Fotonun Dalgaboyu ile Enerjisi Arasındaki İlişki	3
Şekil 2.2	Organik Fotokimyasal Reaksiyonların İzlediği Yol	4
Şekil 2.3	Organik Fotokimyasal Reaksiyonların Spin Konfigürasyonuna Göre Gösterimi ...	5
Şekil 2.4	Jablonski Diagramı	6
Şekil 2.5	Hal Enerji Diagramı	7
Şekil 2.6	İki Atomlu Potansiyel Enerji Eğrileri ve Franck-Condon Geçişİ	9
Şekil 2.7	Bir Molekülün Absorbsiyon Spektrumu.....	11
Şekil 2.8	DMPA'nın Çözeltideki Fotokimyası.....	25
Şekil 2.9	Oksijenin Aminler Tarafından Yokedilmesi.....	30
Şekil 2.10	Lambaların Spektral Çıktıları	33
Şekil 2.11	RTIR Spekr. ile Kaydedilmiş bir Polimerizasyon Grafiği.....	34
Şekil 3.1	MPA'nın UV Spektrumu.....	36
Şekil 3.2	MPA'nın ¹ H-NMR Spektrumu.....	37
Şekil 3.3	MPM'in UV Spektrumu.....	38
Şekil 3.4	MPM'in ¹ H-NMR Spektrumu.....	39
Şekil 3.5	K ₂ CrO ₄ 'ün UV Spektrumu.....	40
Şekil 3.6	MPA'nın Asetonitrildeki Fotolizi.....	41
Şekil 3.7	MPA'nın 800 saniyede Oluşan Fotoliz Ürünü.....	42
Şekil 3.8	MPM'in Asetonitrildeki Fotolizi.....	42
Şekil 3.9	Amin ile Söndürme İşleminin Floresans Spektrumu.....	45
Şekil 3.10	Zamana Bağlı FTIR Spektroskopi Ölçüm Sonuçları.....	49
Şekil 3.11	MPA'nın Asetonitrildeki Fotodekompozisyonu.....	51
Şekil 3.12	Kütle Spektrum Sonuçları.....	52

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Organik ve Polimerik Moleküllerdeki Uyarılmış Hal Reaksiyon Tipleri.....	13
Çizelge 2.2 Fotofiziksel İşlemler ve Hızları	14
Çizelge 2.3 Söndürme İşlemlerindeki Fotofiziksel İşlemler.....	16
Çizelge 3.1 MPA ve MPM'in Kuantum Verimleri.....	43
Çizelge 3.2 Metilmetakrilatın Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu.....	47
Çizelge 3.3 Metilmetakrilatın Diklorometan İçerisindeki Fotobaşlatılmış Polimerizasyonu.....	48



ÖNSÖZ

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

Bilimsel ve manevi desteğini her zaman yanımda bulduğum, çalışmalarımda gösterdiğim emeği her zaman onurlandıran değerli hocam Doç.Dr.Nergis Arsu'ya sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan ve manevi desteğini hiç esirgemeyen Araştırma Görevlisi Dr. Meral Aydın'a teşekkür ederim.

¹H-NMR ölçümlerinin yapılmasını sağlayan Prof.Dr.Yusuf Yağcı'ya, GPC analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Prof.Dr.Gürkan Hızal'a çok teşekkür ederim.

Yapmış olduğum sentezler esnasında bilgileriyle çalışmalarına destek olan Doç.Dr. Nüket Öcal'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Araştırma Görevlisi Çiğdem Yolaçan ve İbrahim Etem Öztürk'e teşekkür ederim.

Kimya bölümündeki tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma ayrıca desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

ÖZET

2(N-Metil- N-fenil amino) asetonafton (MPA), ve 2-Morfolino asetonafton (MPM), bölünebilir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. MPA ve MPM 'in fotofiziksel özellikleri ve kuvantum verim değerleri hesaplanmıştır. Metilmetakrilat'ın polimerizasyon hızı MPA veya MPM beraberinde gravimetrik olarak saptanmıştır.

Fotobaşlatılmış polimerizasyon mekanizmasına yönelik bilgi edinmek amacı ile, fotobaşlatıcı içeren örnekler asetonitril içerisinde aydınlatılıp Kütle analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, açıl radikalının polimerizasyonda başlatıcı radikal olarak rol aldığı bulunmuştur.

Monomer ve amin ile söndürme deneyleri MPA için gerçekleştirilmiş ve Metilmetakrilat'ın MPA fotobaşlatıcısının uyarılmış halini söndürmediği gözlenmiştir. MPA/TMPTA (Trimetilolpropantriakrilat) formülasyonlarının dönüşüm yüzdeleri RTIR spektrofotometresi ile izlenmiş, ve MPA'nın etkin bir I.Tip fotobaşlatıcı olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: I.Tip fotobaşlatıcı, serbest radikal polimerizasyonu, kuvantum verimi, singlet hal ömrü, 2(N-Metil- N-fenil amino) asetonafton (MPA), 2-Morfolino asetonafton (MPM).

ABSTRACT

2-(N-Methyl-2-N-Phenylamino) acetophenone (MPA) and 2-Morpholinoacetophenone were synthesized as cleavable photoinitiators and characterized by using spectrophotometric methods. Photophysical properties and quantum yields of MPA and MPM were determined. The rate of polymerization of methylmethacrylate (MMA) in the presence of MPA and MPM were determined. To obtain more information about their polymerization mechanism, the samples contain acetonitrile and photoinitiator (MPA), were irradiated and Mass analysis were performed. According to the results, it was found that acyl radical is responsible for initiation process.

Monomer quenching and amine quenching experiments were also carried out for (MPA), and the results showed that MMA as monomer did not quench excited state of photoinitiator MPA.

Conversion percentage of polymerization of MPA/TMPTA formulations were determined using by RTIR (Real Time Infrared) spectrophotometer. According to the RTIR results, it can easily be said that MPA is a very efficient Type I initiator.

Keywords: Type I. Photoinitiator, free radical polymerization, quantum yield, singlet-triplet lifetime, 2-(N-Methyl-N-Phenylamino) acetophenone (MPA), 2-Morpholinoacetophenone.

1. GİRİŞ

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

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

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

Dünyada farklı endüstrilerde yaklaşık olarak tüketilen fotobaşlatıcı miktarı 25000 ton/ yıl civarındadır, ve her yılki artış miktarı %15 olarak düşünülmektedir. Bölünebilen bir fotobaşlatıcının sahip olması istenilen özellikleri arasında, ışık kaynağı ile uyum içinde olma, atmosferik oksijenin söndürme etkisinden kaçınmak için uyarılmış halinin ömrünün kısa olması, hızlı fotolize uğraması ve beyazlaşması, serbest radikallerinin monomere karşı etkinliği, formülasyonlarda iyi çözünür olması, ve renksiz, kokusuz ürünler oluşturması gelir. Formülasyonların geliştirilmesi, yeni fotobaşlatıcı, monomer/ oligomer sentezi ile UV ile sertleştirme işleminde sertleşme hızının artırılması amaçlanmaktadır. UV ile sertleştirme işleminde harcanan enerji 20 kWh iken, aynı işlem çözücünün kullanıldığı sistemlerde 234 kWh' çıkmaktadır. Her iki sistem kıyaslandığında %58 oranında pozitif getiri sağlayan UV sisteminin ekonomik ayrıcalığı açıkça görülmektedir. Sertleşme hızında sağlanabilecek % 15-20'lik artışın ülke ekonomisi ve sanayii açısından getirisi çok önemlidir. Dünyada UV ile kürleştirme işlemi kaplamalardan yapay organların yapımına kadar geniş bir alanda kullanılmaktadır. Türkiye'de' de bunun sınırlı bir alanda kalmasının önüne geçilmek zorundadır.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Fotokimya'ya Giriş

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

En eski fotokimyacılarından biri olan Giacomo Giamician, fotokimyanın olağanüstü potansiyelini farkederek 1912 yılında bir kehanette bulunur; "Solar enerji dünya yüzeyinde eşit olarak dağılmamıştır, ayrıcalıklı bölgeler vardır ve iklimleri açısından daha az tercih edilenler...Çorak topraklarda bacasız endüstriyel koloniler ortaya çıkacak, cam borulardan oluşan bir orman ovalara yayılacak ve cam binalar her yerde yükselecek."

Giamician'ın kehanetinin gerçekleşmesi bugünün kirlilik problemi yaşayan endüstrisi açısından oldukça çekici olmasına rağmen, fotokimyadaki hızlı gelişme uygun ve etkili yüksek yoğunluklu ışık kaynaklarının teknolojik olarak gelişiminden kaynaklanmaktadır. (Cowan, Drisko, 1976)

Fotokimya çalışmaları yıllar boyunca teknolojik ilerlemeler paralelinde sürekli geliştirilerek yürütülmüştür. Spektroskopi tekniklerinin, yüksek şiddete sahip ışık kaynaklarının gelişmesiyle fotokimyasal reaksiyonlar laboratuvar ortamlarında çok kısa sürelerde gerçekleştirilmektedir. (Cowan, Drisko, 1976)

Fotokimya, ışığın madde ile etkileşimini ve bunun sonucunda oluşan kimyasal reaksiyonları inceler. Optik radyasyon üç kısma ayrılır; Ultraviyole (UV), Görünür (VIS), ve İnfrared (IR) radyasyonu. (Rabek, 1996)

Dalgaboyu (λ nm)	Enerji (ΔE kcal/mol)
100 -----	28,6
280 -----UVC-----	102,1
315 -----UVB-----	90,8
400 -----UVA-----	71,5
GÖRÜNÜR BÖLGE	
800 -----	35,75
İNFRARED	
10,000-----	2,86

Şekil 2.1 Bir fotonun dalgaboyu ile bir mol fotonun enerjisi arasındaki ilişki

Optik radyasyonun davranışı , dalga veya kuvantum karakterine sahip olmasına bağlıdır. Fotonun belirli bir dalgaboyundaki enerjisi;

$$E = c/\lambda \quad (2.1)$$

$$c = \text{ışık hızı } (3 \times 10^8 \text{ m/s})$$

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

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h.c/\lambda = 28600/\lambda \quad (2.2)$$

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

Işığın rengi radyasyonun dalgaboyu ile hesaplanır. Dalgaboyu, uzayda dalgalar halinde yayılan elektromanyetik radyasyonun ardarda gelen tepe noktaları arasındaki doğrusal uzaklıktır. Frekans ise belirli bir noktadan birim zamanda geçen dalga sayısıdır. Dalga'nın frekansı ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır. (Wayne, 1970)

2.2. Uyarılmış Moleküldeki Enerji Yayımları

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

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



Şekil 2.2 Organik fotokimyasal reaksiyonların izlediği yol

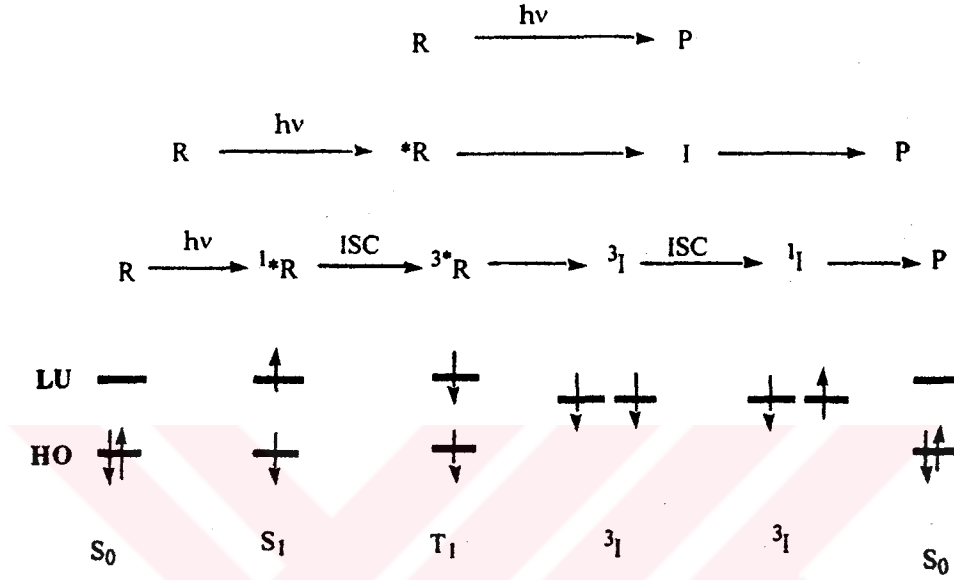
Şekilde R, reaksiyona giren molekülleri, P oluşan ürünü, $h\nu$, fotonları, *R, elektronik olarak uyarılmış molekülleri, ve I, elektronik olarak uyarılmış moleküllerden oluşan reaktif ara ürünleri sembolize etmektedir.

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

Şekil 2.2, reaksiyonlarda aşağıdaki adımların izlendiğini göstermektedir;

- (1) Işığın bir fotonunun ($h\nu$), reaktan molekülü (R) tarafından, elektronik olarak uyarılmış molekülü (*R) oluşturması için absorblanması.
- (2) Uyarılmış halin (*R), reaktif ara ürünü (I) oluşturmak için verdiği ilk fotokimyasal reaksiyon.
- (3) Reaktif ara ürünün, ürünü (P) oluşturmak için termal olarak başlayan reaksiyonu.
- (4) *R'nin direkt olarak P'ye dönüşümü ki bu durum fotokimyasal reaksiyonlarda özel koşullar için oluşur.

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



Şekil 2.3 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin konfigürasyonuna göre gösterimi

(ISC) Sistemlerarası geçiş

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

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

Temel hali singlet olan molekül uyarıldığında 'uyarılmış singlet hal' (S_1) şekline geçer. Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekülün yapısı gereği uyarılmış elektron spin değiştirir. Molekülün içinde spinleri paralel iki elektron olursa, içinde ortaklanmamış

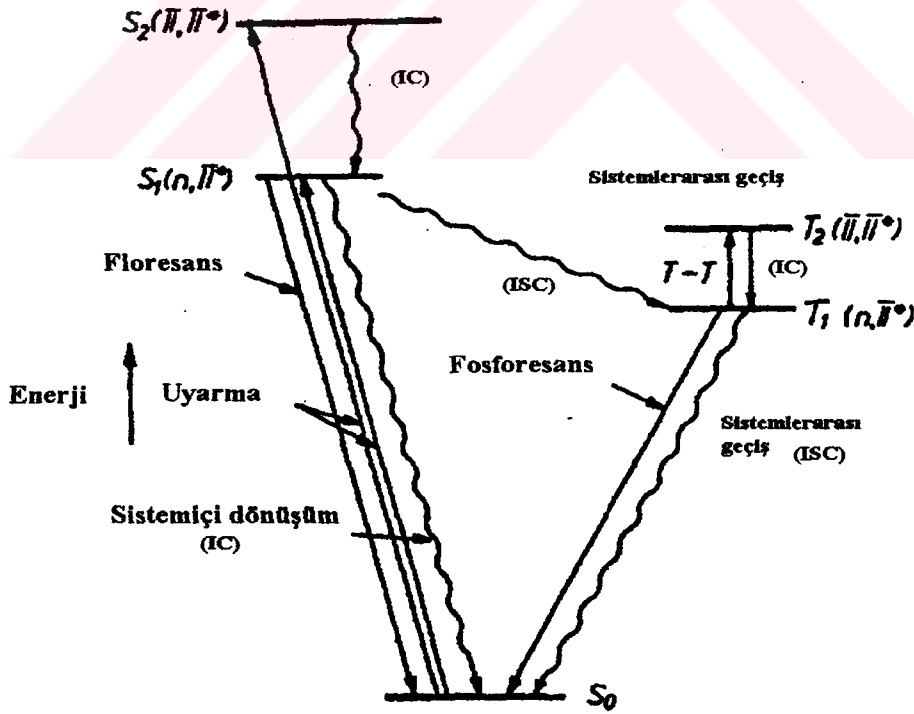
elektron içeren atom veya molekülün bu haline 'triplet hal' (T_1) denir. Uyarılmış her singlet hale karşılık gelen bir triplet hal vardır. Ayrıca triplet halin enerjisi singlet halden daha azdır, çünkü triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından Pauli prensibi uyarınca birbirlerine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirinden uzakta olduğu için de elektronik itmede azalma ve sistemin enerjisinde düşüş olur. (Cowan, Drisko, 1976)

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

2.3 Uyarılmış Haller

2.3.1. Hal Enerji Diagramları

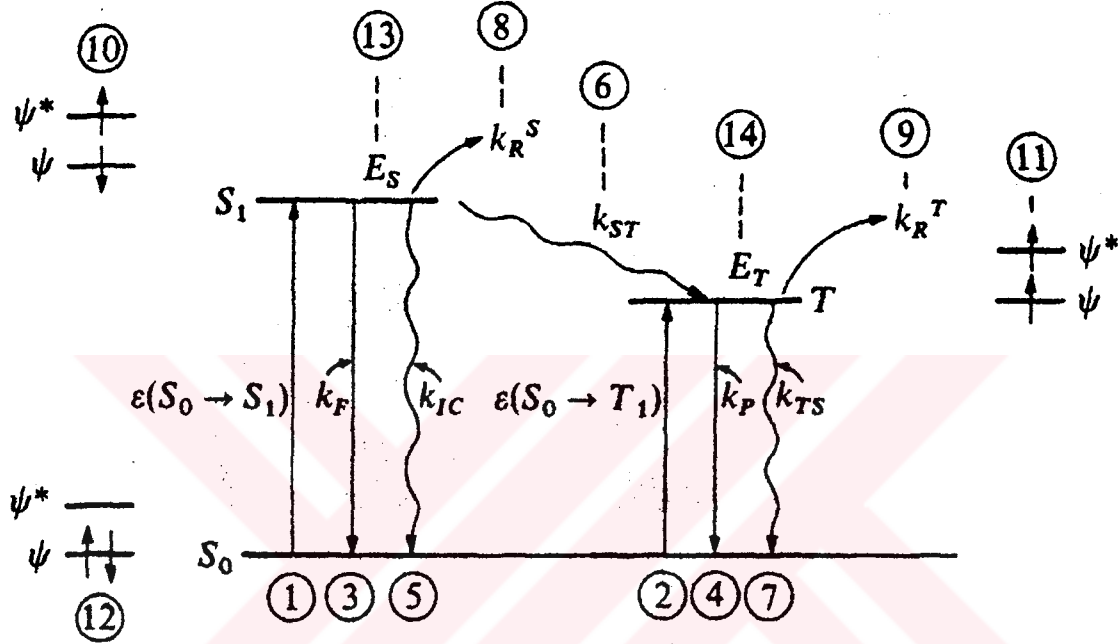
Enerji seviyeleri ve uyarılmış haldeki bir molekülde oluşabilecek fotofiziksel işlemler Jablonski Diagramı (Şekil 2.4) ve Hal Enerji Diagramı'nda (Şekil 2.5) gösterilebilir.



Şekil 2.4. Jablonski Diagramı

Bu diagramda dikey yön artmakta olan enerjiyi göstermektedir. S_0 , S_1 , S_2 ile sembolize edilmiş elektronik haller temel singlet, uyarılmış birinci ve ikinci singlet hali, T_1 ve T_2 ise triplet halleri göstermektedir. (Cowan, Drisko, 1976)

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



Şekil 2.5 Hal enerji diagramı

- (1) Singlet-singlet absorpsiyonu (2) Singlet-triplet absorpsiyonu (3) Floresans (4) Fosforesans (5) İç dönüşüm (6), (7) Sistemlerarası geçiş (8) Singlet hal reaksiyon hız sabiti (9) Triplet hal reaksiyon hız sabiti (10) Singlet hal orbital konfigürasyonu (11) Triplet hal orbital konfigürasyonu (12) Temel hal orbital konfigürasyonu (13) Singlet hal enerjisi (14) Triplet hal enerjisi

2.3.2 Floresans

Elektronik olarak uyarılmış halde bulunan bir atom fazla enerjisini, radyasyon yayımı veya çarpışma ile deaktif olarak kaybedebilir. Çokatomlu bir organik molekülün floresans ışıması yayınlatabilmesi için molekülde herhangi bir kimyasal bozunmanın oluşmayacağı uzun bir dalgaboyunda absorpsiyon gerçekleşmelidir. $n \longrightarrow \pi^*$ geçişine sebep olan

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

2.3.3. Franck- Condon Olayı

Bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili düzeye uyarılmasında absorblanan veya uyarılmış molekülün temel hale dönüşünde yayılan ışıma enerjileri 200 – 600 kJ/mol' dür. Bundan dolayı moleküllerin elektronik spektrumları atomlarındaki gibi elektromanyetik spektrumun ultraviyole veya görünür bölgelerinde gözlenir. Moleküler spektrum, elektronik düzeylerarası geçişlere ek olarak dönme ve titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri de içerir.

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

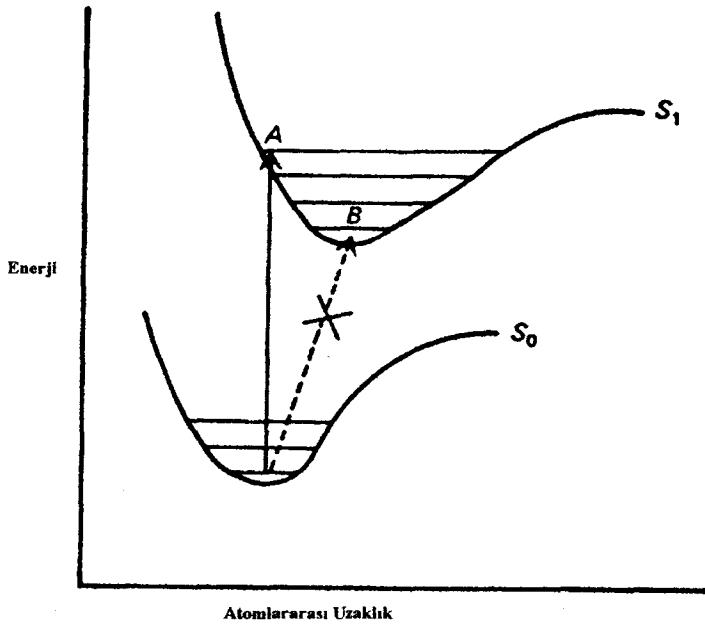
$$E = E_E + E_T + E_D \quad (2.3)$$

E_E : Elektronik enerji

E_T : Titreşim enerjisi

E_D : Dönme enerjisi

Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorblanması 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 değişmesi 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 atomlararası uzaklık değişmez. Bu ilkeye “**Franck – Condon Olayı**” denir. (Cowen, Drisko, 1976)



Şekil 2.6 İki atomlu potansiyel enerji eğrileri ve Franck – Condon Geçişi

Şekilde gösterilen ‘Morse Eğrileri’, iki atomlu bir sistemin relatif enerjisini, atom çekirdekleri arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak göstermektedir. Eğrinin 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 birçok molekülün en düşük vibrasyonel seviyede olduğu bilinir ve uyarılma bu seviyeden başlar. Uyarılma sonrasında geometri değişmeyeceğinden molekül kendisine ışık absorpsiyonundan sonra da aynı çekirdeklerarası mesafeyi bulmak zorundadır. (Franck – Condon Prensipleri) Şekilde görüldüğü üzere S_0 ve S_1 düzeyleri arasındaki bu geçiş “Franck – Condon Geçişi” olarak isimlendirilir. (Cowen, Drisko, 1976)

2.3.4. Sistem içi ve Sistemlerarası Geçişler

Bir molekülün uyarılma işlemi oluştuktan sonra molekülün temel hale dönmesi için birçok yol bulunmaktadır. Şekil 2.6’ da görüldüğü üzere, uyarılma bölgesine A noktasından dikey olarak geçiş yapan molekül, temel seviyeye dönerken minimum enerjisi üzerinde üç titreşimsel seviye bulunur. Moleküldeki aşırı titreşimsel enerji çözücü molekülleriyle

bimoleküler çarpışmalar vasıtasıyla harcanır. Bu işlem “ Titreşimsel Relaksasyon” olarak adlandırılır, ve elektronik seviyelerarası geçişlerden daha hızlı bir işlemdir. (Cowen-Drisko, 1976)

Sistemiçi geçişler, singletten singlete veya tripletten triplet hale ışımasız geçişlerdir;



Sistemlerarası geçişler ise farklı seviyelerdeki geçişlerdir;



2.3.5 Fotokimya Kanunları

İki temel fotokimya kanunu bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, Grotthus ve Draper tarafından açıklanmıştır. Bir molekül tarafından absorblanan ışık o moleküldeki fotokimyasal değişimi oluşturmak için etkin olabilir. İkinci kanun ise, ‘bir molekül tarafından absorbe edilen ışık bir kuantum işlemidir ve başlangıç işlemleri için verilen ($\Phi_i = 1$) inci temel işlemin kuantum verimidir. Bu temel işlemler disosyasyon , izomerizasyon, floresans, fosforesans, ışımasız geçişler ve molekülün uyarılmış halinin deaktivasyonuna yol açacak diğer tüm reaksiyonlardır.’

2.3.6. Absorbsiyon

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

$$I_t / I_o = 10^{\epsilon \cdot c \cdot l} = e^{-2,303 \epsilon \cdot c \cdot l} \quad (2.6)$$

$$A = \log_{10}(I_o / I_t) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.7)$$

A = Absorbans veya Optik Yoğunluk (OD)

I_t = Örnek çözeltiden yansıyan radyasyon yoğunluğu

I_0 = Örneğe gelen radyasyon yoğunluğu

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

l = Örneğin kalınlığı

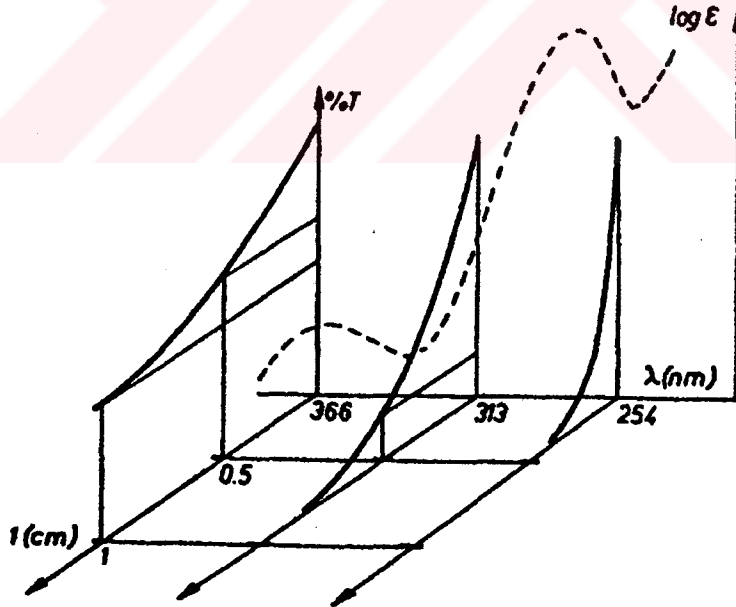
c = Molar konsantrasyon (mol.l^{-1})

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

$$I_a = I_0 - I_t = I_0 (1 - 10^{-A}) = I_0 (1 - 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}) \quad (2.8)$$

Radyasyonun absorpsiyonu dalgaboyunun fonksiyonudur. Şekil 2.7' de bir molekülün absorpsiyonu $\log \epsilon = f(\lambda)$ olarak gösterilmektedir. Şekilde optik örnek kalınlığının bir fonksiyonu olarak, çeşitli dalgalarda yüzde geçirgenlik (%T) gösterilmiştir.

(Rabek, 1996)



Şekil 2.7 Bir molekülün absorpsiyon spektrumu

Molar absorbtivite katsayısı, belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorblayacağı ışık kuantumunun olasılığının bir ölçüsüdür. Bir homojen karışımda birden fazla absorblayıcı parçacık bulunursa Beer-Lambert kanunu ; eşitlik (2.9) ile ifade edilir.

$$I/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i]l} \quad (2.9)$$

Deneyssel olarak gözlenen absorpsiyon A ile gösterilir.

$$A = \log_{10} (I/I_0) = \epsilon.c.l \quad (2.10)$$

olarak verilir.

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

2.3.7 Kuantum Verimi ve Etkinliği

Bir fotokimyasal reaksiyonda reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasında kantitatif ilişki, ve birim zamanda absorblanan foton sayısı 'kuantum verimi' olarak tanımlanır (Φ).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorblanan molekül sayısı}} \quad (2.11)$$

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

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

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

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

2.3.8. Kromofor Grupların Uyarılması

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

Çizelge 2.1 Organik ve polimerik moleküllerdeki uyarılmış hal reaksiyon tipleri

$\pi \rightarrow \pi^*$ Singlet Haller

- Proton transfer reaksiyonları
- Çifte bağ etrafında bükülme
- Siklokatılma ve sikloeliminasyon
- Sigmatropik düzenleme
- Nükleofilik ve elektrofilik katılma
- Siklik düzenlenme

$\pi \rightarrow \pi^*$ Triplet Haller

- Hidrojen atomu abstraksiyonu
- Doymamış bağlara katılma
- Radikalik düzenlenme

$n \rightarrow \pi^*$ Halleri

- Atom abstraksiyonu
- Radikal katılma
- Elektron abstraksiyonu ve elektron transferi
- α ve β bölünmesi

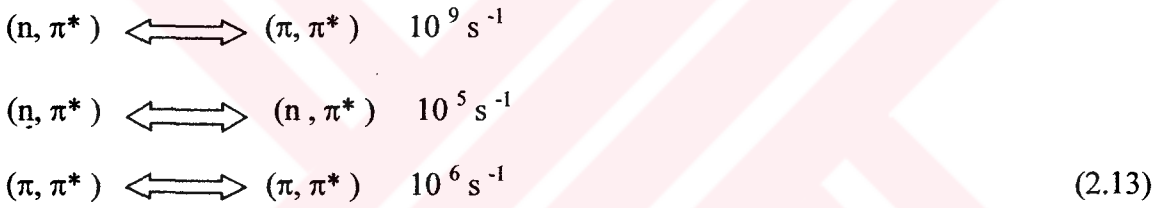
Alifatik ve aromatik ketonların $^3(n, \pi^*)$ hali, bir alkoksil veya ariloksil radikaline benzer, ve eğer uyarılmış molekül disosye olmazsa elektronca yetersiz oksijen atomunda tipik serbest radikal reaksiyonu verebilir. (Örneğin; molekülüçi veya moleküllerarası hidrojen abstraksiyonu.) (Rabek, 1996)

Sistemlerarası geçişin olasılığı ;



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

Sistemlerarası geçişin hız sabitleri eşitlik 2.13'de gösterilmektedir; (Rabek, 1996)



2.3.9. Fotofiziksel İşlemlerin Kinetiği

Fotofiziksel işlemler, bir molekül tarafından fotonların absorpsiyonu sonucu gerçekleşir, ve çizelge 2.2 ile özetlenebilir; (Rabek, 1996)

Çizelge 2.2. Fotofiziksel işlemler ve hızları

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

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

$$[S_1] = \frac{I_a}{k_{IC} + k_{ISC} + k_F} \quad (2.14)$$

$$[T_1] = \frac{k_{ISC} [S_1]}{k_T + k_P} \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.14) ve (2.15) düzenlendiğinde;

$$\frac{-d[S_1]}{dt} = k_{IC} [S_1] + k_{ISC} [S_1] + k_F [S_1] \quad (2.16)$$

$$\frac{-d[T_1]}{dt} = k_T [S_1] + k_P [T_1] \quad (2.17)$$

Eşitliklerin çözümü sonucunda,

$$\ln([S_1] / [S_0]) = -(k_{IC} + k_{ISC} + k_F) t \quad (2.18)$$

$$\ln([T_1] / [T_0]) = -(k_T + k_P) t \quad (2.19)$$

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

$$(\phi_F) = \text{Floresans Hızı} / \text{Absorpsiyon Hızı} = k_F [S_1] / I \quad (2.20)$$

$$(\phi_P) = \text{Fosforesans Hızı} / \text{Absorbsiyon Hızı} = k_P [T_1] / I \quad (2.21)$$

$$(\phi_P) / (\phi_F) = k_{ISC} / k_F = \tau_F \cdot k_{ISC} \quad (2.22)$$

τ_F = Floresans Yarıömrü (Rabek, 1996)

2.3.10 Uyarılmış Hallerin Söndürme İşlemleri

Uyarılmış singlet (S1), ve/veya triplet (T1) halleri, uyarılmış moleküller ile sistemi oluşturan bileşenlerin etkileşimi sonucunda deaktive olabilirler, ve bu işlem bimoleküler olarak kabul edilebilir. Söndürme işlemleri tiplerine göre beş sınıfa ayrılırlar;

- (1) Çarpışmayla söndürme (difüzyon kontrollü veya difüzyon kontrolsüz)
- (2) Konsantrasyonla söndürme
- (3) Oksijenle söndürme
- (4) Enerji transferi
- (5) Işımalı göç (kendi kendine söndürme)

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

2.3.11 Çözeltide Söndürme İşlemleri

Basitleştirilmiş kinetik hesaplamalarda, uyarılmış haldeki moleküle (D^*), söndürücü molekülün (Q) katılmasıyla gerçekleşen söndürme işleminde dikkate alınacak fotofiziksel işlemler Çizelge 2.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3 Söndürme işlemlerindeki fotofiziksel işlemler

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

Burada;

I_a = Absorbsiyon hızı (Einstein l^{-1} , s^{-1}), k_E , k_D , ve k_Q ; D^* 'ın emisyon, deaktivasyon ve söndürme hız sabitleri, $[D^*]$, uyarılmış molekülün, $[Q]$, söndürücü molekülün konsantrasyonlarıdır.

Uyarılmış molekülün konsantrasyonu,

$$d [D^*] / dt = [I_a - (k_E + k_D + k_Q [Q]) [D^*]] \quad (2.23)$$

Kararlı hal durumunda ise eşitlik (2.24) geçerlidir,

$$I_a = (k_E + k_D + k_Q [Q]) [D^*] \quad (2.24)$$

Söndürücü molekül (Q) yokluğunda, uyarılmış molekülün (D^*) emisyon kuvantum verimi eşitlik (2.25)' de gösterilmektedir;

$$\phi_0 = k_E [D^*] / I_a = k_E / (k_E + k_D) \quad (2.25)$$

Uyarılmış molekülün söndürücü molekül varlığındaki emisyon kuvantum verimi ise eşitlik (2.26)' de gösterilmektedir;

$$\phi_Q = k_E [D^*] / I_a = k_E / (k_E + k_D + k_Q [Q]) \quad (2.26)$$

Eşitlik (2.25) ve (2.26)'in birbirine bölünmesiyle “Stern – Volmer Eşitliği” elde edilir ve eşitlik (2.27) ile gösterilir,

$$\phi_0 / \phi_Q = (k_E + k_D + k_Q [Q]) / (k_E + k_D) \quad (2.27)$$

veya,

$$\phi_0 / \phi_Q = 1 + k_Q [Q] / (k_E + k_D) \quad (2.28)$$

veya,

$$\phi_0 / \phi_Q = 1 + k_Q \tau [Q] \quad (2.29)$$

$$\tau = 1 / (k_E + k_D) \quad (2.30)$$

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

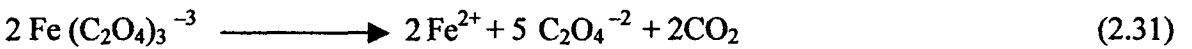
2.4 Aktinometri

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 ($K_3 Fe (C_2O_4)_3$)’ın sülfürik asit ile asitlendirilmiş sulu çözeltileri dalgaboyu 250 – 577 nm aralığında olan ışık ile aydınlatıldığında, okzalat iyonu oksitlenir, Fe^{3+} ise 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, çözeltiliye gelen ışığı absorbe edemezler. Fotolizden sonra Fe^{2+} iyonları kırmızı renkli 1,10-fenantrolindemir (II) kompleksine dönüştürülerek ışığı çok iyi absorblayıcı hale getirilebilir. Sistemin kuvantum verimleri ($\phi_{Fe^{2+}}$), dalgaboyundaki azalma ile düzgün olarak artmaktadır. Bu kuvantum verimleri reaktif ve ürün konsantrasyonlarına, çözeltiliye gelen ışığın şiddetine ve sistemin sıcaklığına çok az bağlıdır. (Calvert, Pitts, 1966)

$K_3 Fe (C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ çözeltisi sülfürik asit içerdiğinden, Fe^{3+} iyonlarının Fe^{2+} iyonlarına indirgenmesi ışık etkisiyle gerçekleşir, bu esnada okzalat iyonlarının oksidasyonu meydana gelir. Oldukça karmaşık olan reaksiyon mekanizması eşitlik (2.31) ile özetlenebilir. (Edward, Boschmann, 1981)



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

$$n_{Fe^{2+}} = (6,02 \times 10^{20} \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot \log_{10} (I_0 / I)) / (V_2 \cdot l \cdot \epsilon) \quad (2.32)$$

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)

V_3 = Örneğin son hacmi (ml)

$\log_{10} (I_0 / I) = 510 \text{ nm}$ 'de çözeltinin optik yoğunluğu

l = Spektrofotometre küvetinin boyutu (1 cm)

$\varepsilon = \text{Fe}^{2+}$ kompleksinin molar ekstrinksiyon katsayısıdır.

Eşitlik (2.32)'de hesaplanmış olan $n_{\text{Fe}^{2+}}$, kullanılan dalgaboyuna karşılık gelen kuvantum verimi $\phi_{\text{Fe}^{2+}}$, ışıklandırma süresi (t), ve absorbe edilen ışık miktarı gözönünde bulundurularak, gelen ışığın şiddeti,

$$I_0 = n_{\text{Fe}^{2+}} / \phi_{\text{Fe}^{2+}} \cdot t \text{ foton} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.33)$$

eşitliği ile bulunabilir.

2.5 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Fotopolimerleşen formülasyonlarda reaksiyonu başlatan parçacıkların oluşumunu sağlayan ilk adım bir fotokimyasal reaksiyondur. Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları zincir (katılma) reaksiyonu şeklinde oluşurlar. Burada temel adım bir radikalın (aktif varlık), akrilatın çifte bağına katılmasıdır. Formülasyonlardaki polimerleşen bileşenler fotoaktif olmadığı için, ışığı absorblayarak uyarılmış halden reaksiyonu başlatacak bir bileşene ihtiyaç duyulur. Bu komponent ışık veya ısı etkisiyle parçalanarak radikalleri üretir. Zincir reaksiyonunda radikalın çifte bağa katılması, bir başka çifte bağa katılacak yeni radikallerin oluşmasını sağlar. Daha sonra aktifleşmiş moleküle arka arkaya monomer molekülleri katılır ve zincir büyür. Monomer moleküllerinin aktifleşmiş moleküle hızla katılması aşamasına 'büyüme aşaması' denir. Aktif zincirlerin aktifliği bitince veya ortamda monomer kalmayınca polimerizasyon durur ve sona erer ki buna 'sonlanma aşaması' denir.

Başlama :

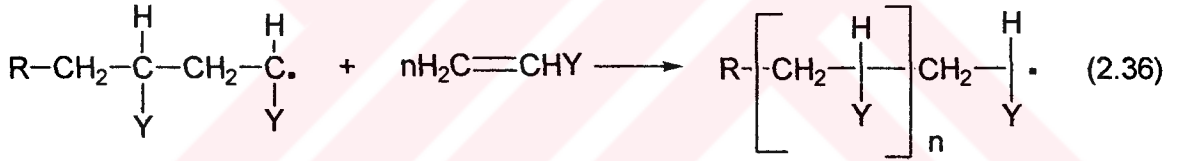
Uyarılmış moleküller radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonların, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (Ođian, 1981).

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



Büyüme :

Bu aşamada monomer birimleri aktif radikallere bağlanırlar.



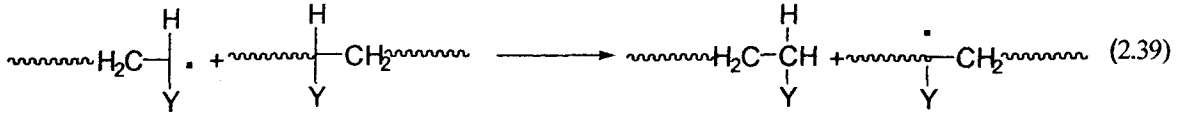
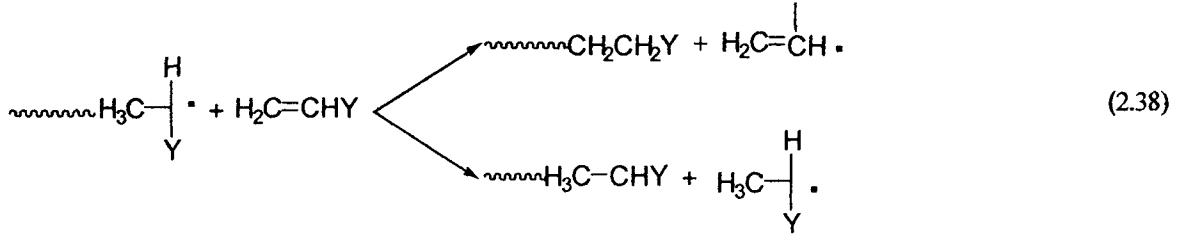
Sonlanma :

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

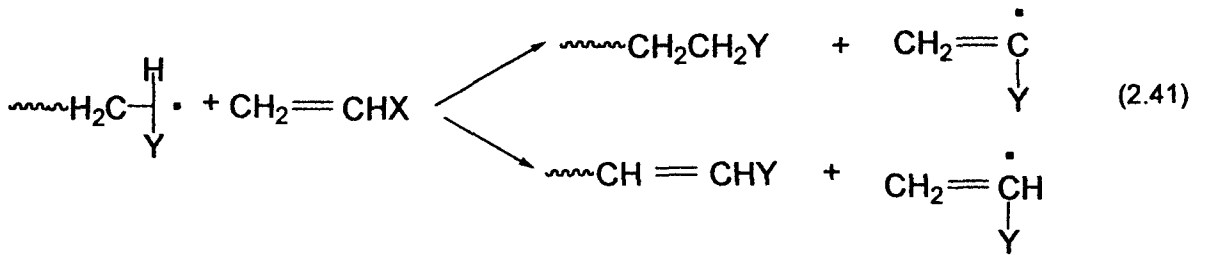
Birleşme ile Sonlanma : Bir polimer zincirini oluşturmak için iki radikal çifti içindeki katılmalarıdır.



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



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

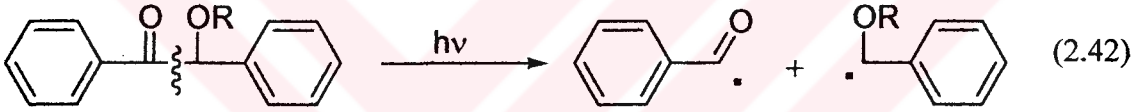


2.6 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre, serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler aracılığıyla polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmak için kullanılabilirler. Örneğin; iyodonyum tuzları, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri katyonik başlatıcılardır,

ancak bu başlatıcılar serbest radikal mekanizması ile de polimerizasyonu başlatabilirler. Serbest radikal başlatıcıları başlatıcı radikalın oluştuğu prosese göre I. tip ve II. tip sistemler olarak sınıflandırılabilirler.

I.tip başlatıcılar aydınlatma ile unimoleküler bağ bölünmesine uğrarlar. Başlatıcıların çoğunluğu uygun substituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir ki, 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.

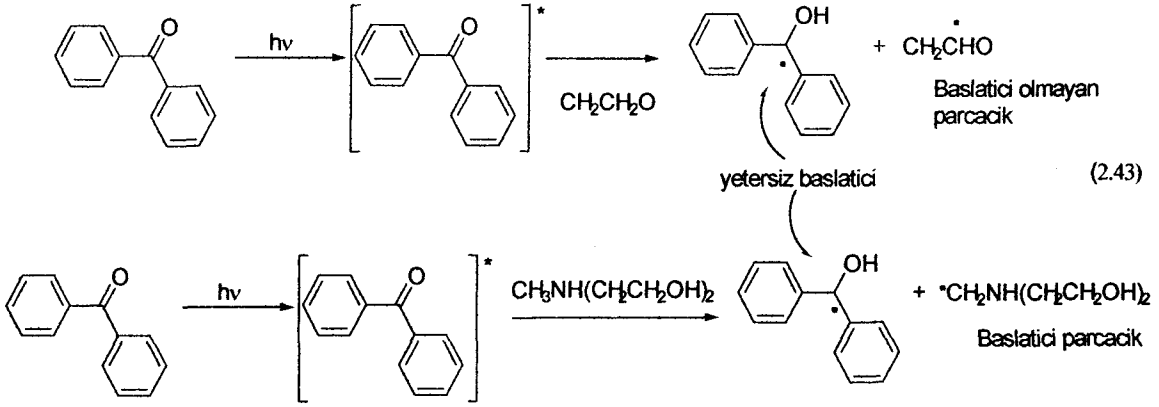


α -bölünme reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığından genellikle biri reaktiftir. Bölünme reaksiyonu ketonun uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur $k_{\text{dis}} > 10^9 \text{ sn}^{-1}$. Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1\text{-}50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez. (Davidson, 1999)

Eğer uyarılmış fotobaşlatıcı ikinci bir molekülle (sinerjist) bir bimoleküler reaksiyon sonunda radikalleri oluşturuyor ise, başlatıcı sistem II.tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır. Burada iki temel reaksiyon yolu mümkündür; uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu, veya fotoindüklenmiş elektron transferi.

Bimoleküler hidrojen abstraksiyonu di-aril ketonların çok bilinen bir reaksiyonudur ve fotobaşlatıcının kimyasal yapısına bağlıdır. Hidrojen abstraksiyonu üç temel faktöre bağlıdır; ketonun triplet hal konfigürasyonu, ketonun triplet hal enerjisi, ve karbon-hidrojen bağının kuvveti. Triplet enerjinin, kırılacak karbon-hidrojen bağ disosyasyon enerjisini yenebilmesi için yeterince yüksek olması gerekir. Eşitlik (2.43)'de hidrojen

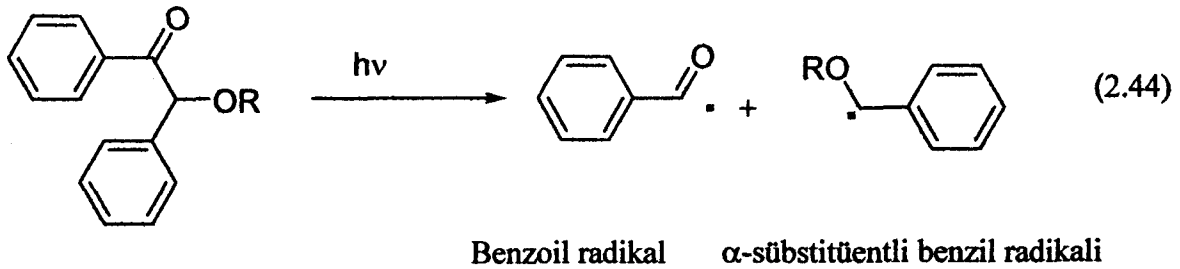
vericiler (alkoller, aminler) ile uyarılmış ketonların (benzofenon) hidrojen abstraksiyon reaksiyonu gösterilmektedir. (Davidson, 1999)



2.6.1 I.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

Benzoin ve türevleri, ilk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindendir ve radyasyonla kürleştirilmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. 300-400 nm arasında kuvvetli absorbsiyon özelliğine sahiptirler, ayrıca çok hızlı reaksiyon vermelerinden dolayı formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenmektedirler.

Ürün analizi, radikal yakalanması, ^1H 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), (Hageman, 1989), (Paul, S, 1986).

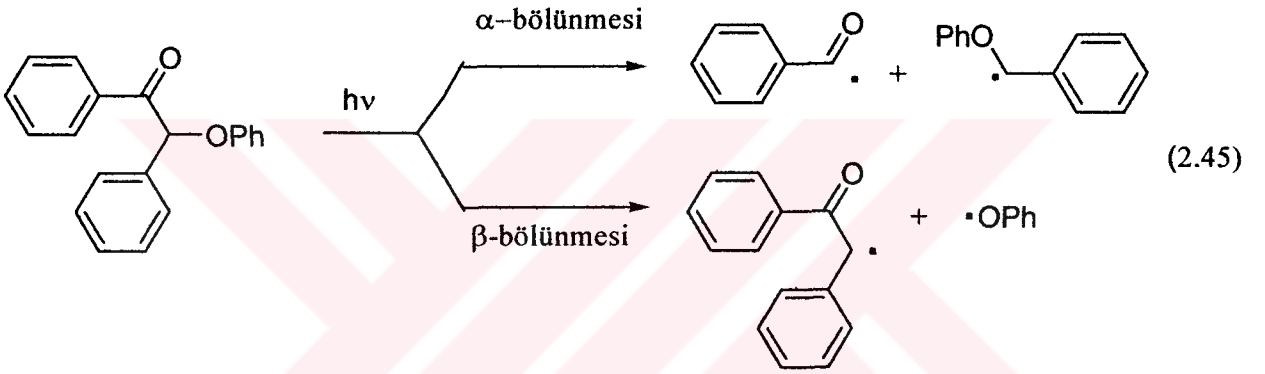


R = H veya alkil

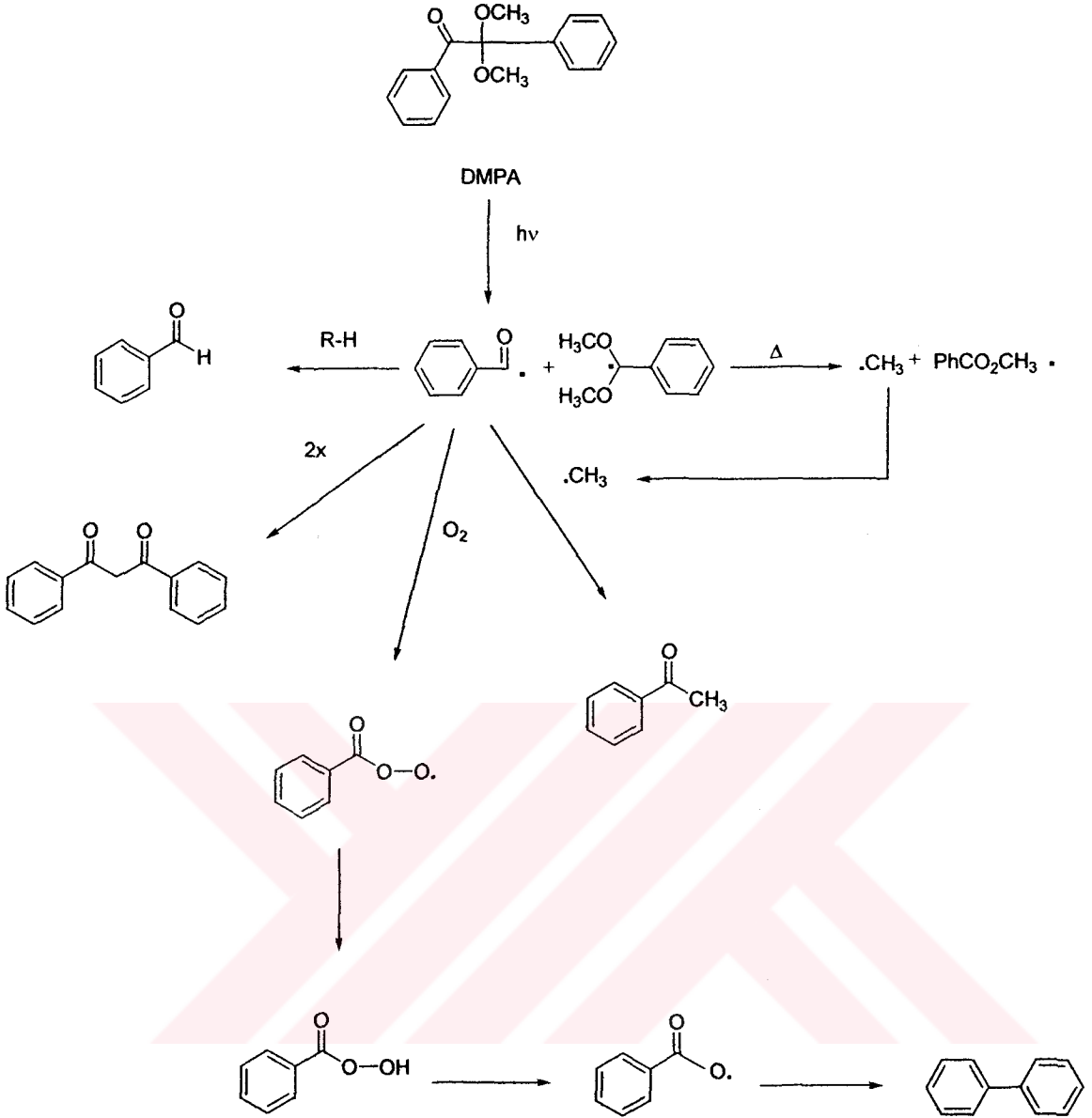
Oluşan benzoil radikali akrilatların, metakrilatların ve stirenin poimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. α -süstitüe benzoil radikalının başlatmadaki rolü tartışılrsa da bu radikalın reaktif olmadığı, ve akrilatların kürleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışına sahip olduğu gözlenmiştir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

Benzoin aril eterleri, çok yaygın olarak kullanılımasalarda bazı ilginç fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Bu bileşikler α ve β bölünme reaksiyonlarının her ikisini de verirler.

(Eşitlik 2.43) (Papap, 1978; Dietliker, 1991; Holman, 1984; Hageman, 1989; Fouassier, 1995; Paul, 1986)

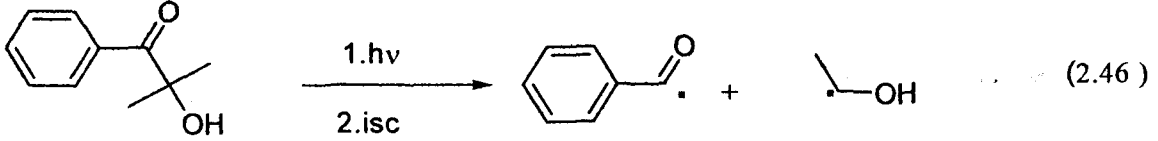


Benzil ketaller, sanayide en çok kullanılan ve α -bölünmesine uğrayan fotobaşlatıcılardandır. Bu fotobaşlatıcıların çok kullanılır olmasının nedenleri; yüksek termal kararlılıkları sonunda uzun süre dayanmaları, hızlı fotokimyasal reaksiyon vermeleri, radikallerinin etkin başlatma yükü üstlenmesi, ve yüksek verimle kolay sentezlenebilir olmalarıdır. Benzil ketallerin en yaygın örneği 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenondur (DMPA). (Dietliker, 1991).DMPA'nın fotokimyası, CIDNP (Kimyasal İndüklenmiş Dinamik Polarizasyon) tekniğinin kullanılması ile detaylı olarak Şekil 2.9'da gösterilmektedir.

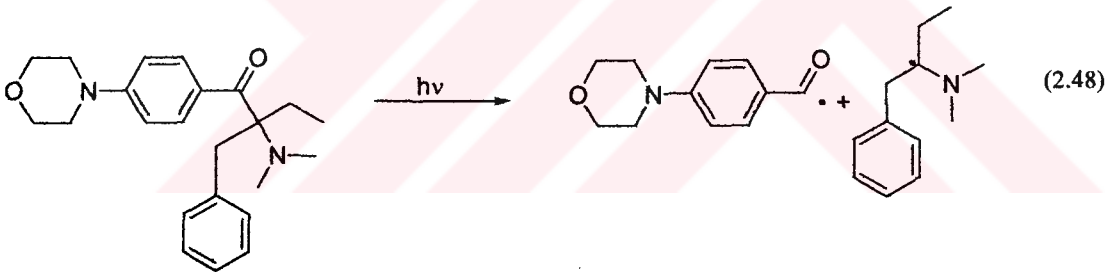
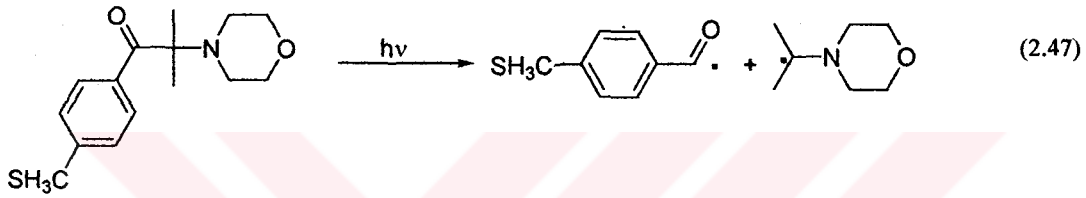


Şekil 2.8 DMPA'nın çözeltideki fotokimyası

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



α -amino asetofenon türevleri, α -bölünmesine uğrayarak tersiyer hidroksi alkil radikalleri veren en yeni fotobaşlatıcılardandır. En etkinleri, benzoil kısmına kuvvetli elektron verici sübstütüentlerin yani alkil tiyo veya dialkil amino gruplarının takıldığı türevleridir. Bu bileşikler tiyozanton veya diğer sensitizerler ile sensitize edilebilirler (Dietliker, 1991; Arsu, Davidson, Holman, 1995; Jockush ve Turro, 1998; Aydın ve Arsu, 1999).

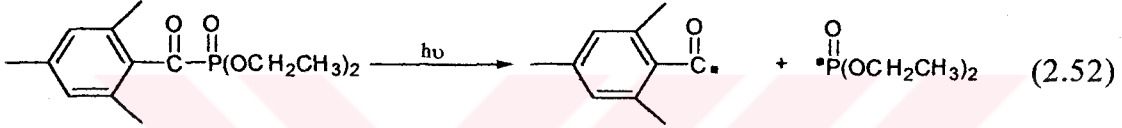
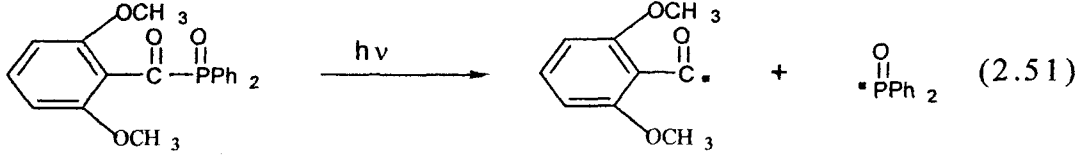
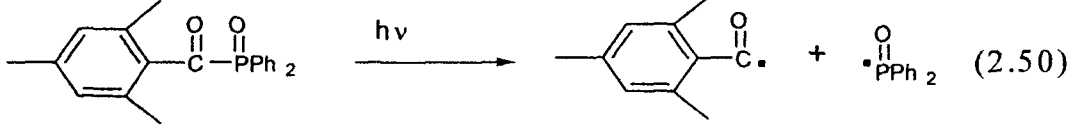


α -bölünmesine uğrayarak karbon sülfür bağ bölünmesi veren **tiyobenzoik s-aril esterleri** de I. tip fotobaşlatıcı sınıfına girer.

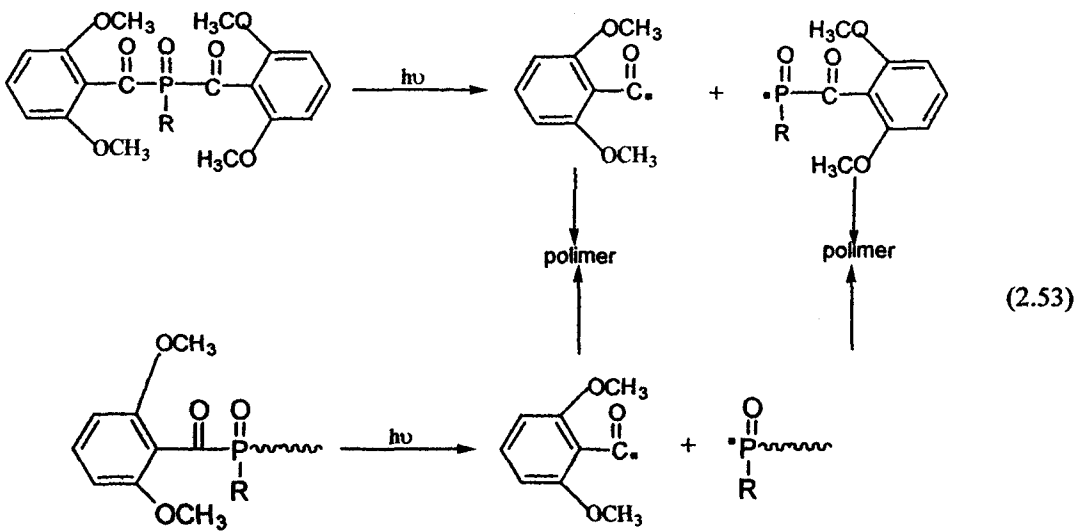


Açıl fosfin oksitler ve **bisaçıl fosfin oksitler**, sübstitüe benzoil radikalleri ve fosfor merkezli radikalleri verecek şekilde karbon- fosfor bağ bölünmesine uğrayan fotobaşlatıcılar. Her iki radikal de akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonunu

başlatırlar. 380 nm ve üzerindeki UV/görünür bölgesine yakın absorpsiyon bantlarına sahiptirler ve aydınlatma sonucunda renksizleşirler. (Dietliker, 1991; Baxter v.d., 1987; Jockush ve Turro, 1999; Baxter v.d., 1988)



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

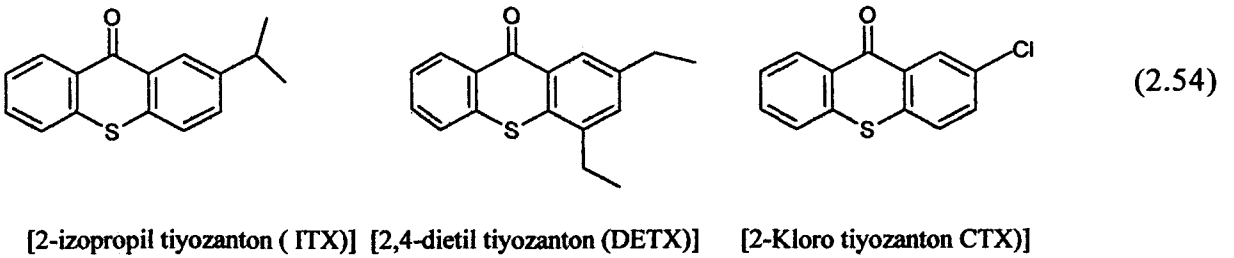


2.6.2. II. Tip Serbest Radikalik Başlatıcıları

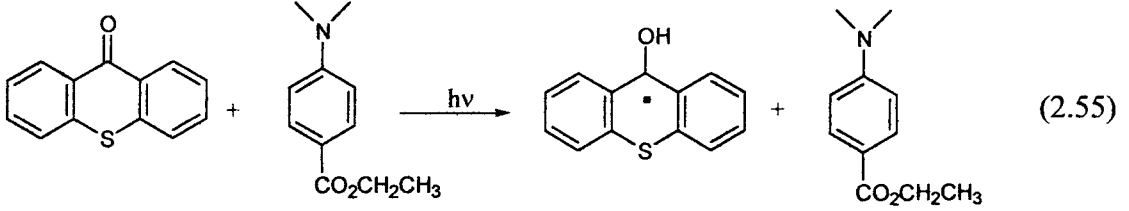
UV kuringde kullanılan bimoleküler fotobaşlatıcıların birçoğunun aktivitesinin aromatik ketonların fotoindirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar birçok tipteki hidrojen vericilerle reaksiyona girerek ürünleri verirler ki burada karbonil grubu alkole indirgenir. Radyasyonu absorblayan parçacık “sensitizer” olarak adlandırılır. Sensitizer sözcüğünün anlamı, kimyasal bir reaksiyon vermeden uyarılmış durumdan diğer moleküllere enerji aktaran bileşikler için kullanılmaktadır. İndirgeme ürünlerini veren iki farklı reaksiyon yolu bilinmektedir. Bunlar; uyarılmış keton tarafından hidrojen verici bileşikten hidrojen abstraksiyonu, ve uygun bir elektron vericiden uyarılmış ketona elektron ve proton aktarımıdır. Başlatıcının ve sinerjistin tipine bağlı olarak reaksiyon bu iki yoldan birini izler. Alkoller, eterler, tiyoller ve aminler, fotoindirgenme sırasında uyarılmış ketonla reaksiyona girebilirler. (Davidson, 1999)

Bimoleküler başlatma sistemlerinde **benzofenon** ve türevleri en çok kullanılan aromatik ketonlar arasında yer almaktadır. Benzofenonlar hakkında oldukça fazla araştırma yapılmış ve bunun sonucunda ketil radikalinin sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı saptanmıştır. Ayrıca benzofenonların N-metil dietanolamin ve trietanolamin gibi tersiyer aminler tarafından fotoindirgenmesi geniş bir biçimde incelenmiştir. (Dietliker, 1991)

Tiyoantonlar ~350 nm de güçlü bir absorbsiyon gösteren bileşiklerdir. Bunlar radyasyon kürleştirme sistemlerinde yaygın olarak kullanılırlar (Dietliker, 1991; Fouassier, 1985)



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



2.7 Oksijenin Geciktirici Etkisi

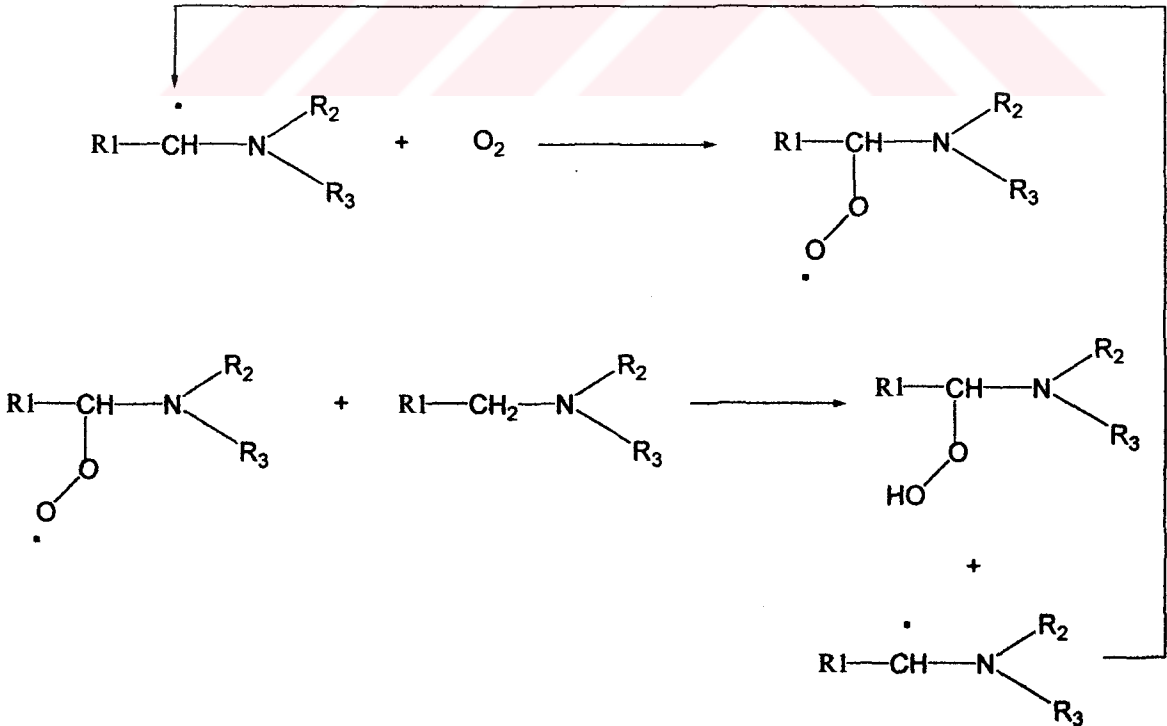
Işıkla başlatılmış polimerizasyon uygulamalarının birçoğu genellikle hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyonun başlangıç zamanının uzaması, düşük hız ve polimerizasyon derecesi, ve bununla bağlantılı olarak kısmen kürleşmiş kaplamaların eldesi ile sonuçlanmaktadır.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

Birçok ticari I.Tip fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet seviyelerine sahiptir, bu durumda bimoleküler triplet söndürmesi ihmal edilebilir değerdedir. Ancak birçok I.Tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($> 10^9 \text{ s}^{-1}$). Böylece, triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürülmesi oksijen konsantrasyonunun ($[\text{O}_2] \leq 2 \times 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$) olduğu durumda ihmal edilebilir. (Dietliker, 1991)

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

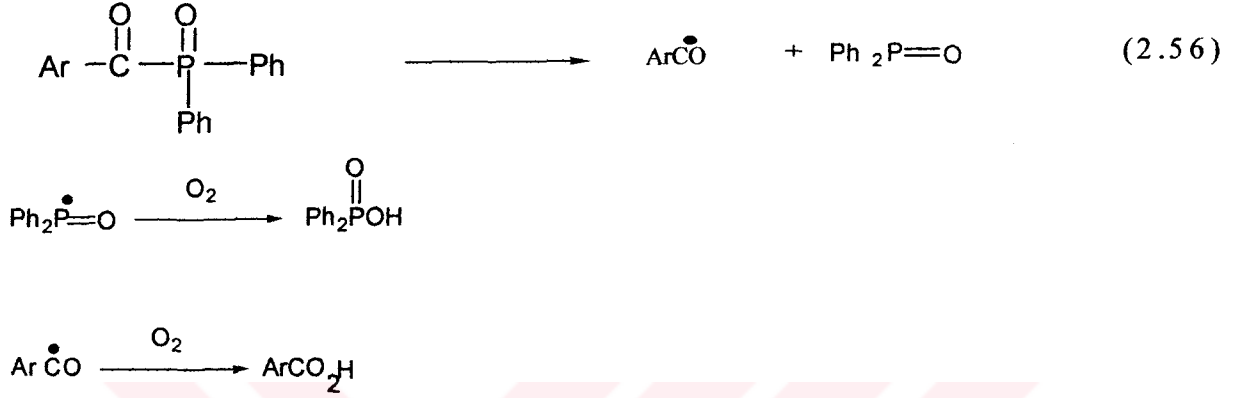
yardımcı başlatıcı olarak aminler kullanılırsa primer radikaller bir eksipleks şeklinde oluşur. Eksipleks yapısı oksijenden etkilenmemektedir.

Işıklı kürleştirme işlemlerinde oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak, veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I.Tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen abstraksiyonu ile α - aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.9' da gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen abstrakte ederek yeni bir α - aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen proses, tersiyer aminlerin oksijen inhibasyonunda ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır. (Dietliker, 1991)



Şekil 2.9 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi

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)



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

2.8 Fotobaşlatıcı Seçimi ve Konsantrasyonu

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

- Kür sisteminde 300-400 nm dalgaboyu aralığında iyi absorbsiyon karakterine sahip olmalıdır,
- Vinil monomerlerinin olefinik çifte bağlarına katılabilecek serbest radikalleri etkin bir şekilde üretebilmeli,
- Prepolimer/ polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalı,
- Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğramalı ve kuvantum verimi ideal olarak 1 olmalı,
- Termal dayanıklılığa sahip olmalı, yüksek sıcaklıklarda dahi sistemin viskozitesini olumsuz yönde etkilememeli,
- Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalı,
- Film üzerinde sarılaşmaya ve istenmeyen kokulara yol açmamalı,

- Fotoreaksiyon ürünleri oluşan filmi bozucu nitelikte olmamalıdır,
- Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolay çözünmesi kullanımı açısından tercih edilir.

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

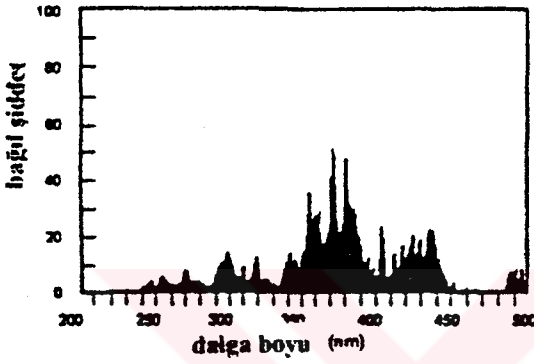
Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında UV ışığının absorblanması ile, film yüzeyine yakın bölgelerde serbest radikal üretimi daha yoğun olarak oluşur. Böylece yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve bundan dolayı oluşan serbest radikaller ışığı tutarak 'filtre etkisi' gösterirler ve ışığın film içerisine geçmesini önlerler. Dolayısıyla polimerizasyonun hızı azalır. Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu birçok faktöre bağlıdır, bunlar; lambanın tipi, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, ortamda oksijenin bulunması, kürleştirilen tabakanın kalınlığı, oluşan çapraz bağ yoğunluğu, ve formülasyonun tipidir. Optimum konsantrasyonun sağlanmasının en önemli sebeplerinden biri de, fotobaşlatıcıların ışıkla sertleştirilen formülasyonlarda kullanılan bileşenlerin en pahalılarından olmasıdır. (Dietliker, 1991; Holman, 1984)

2.10 Işık Kaynakları

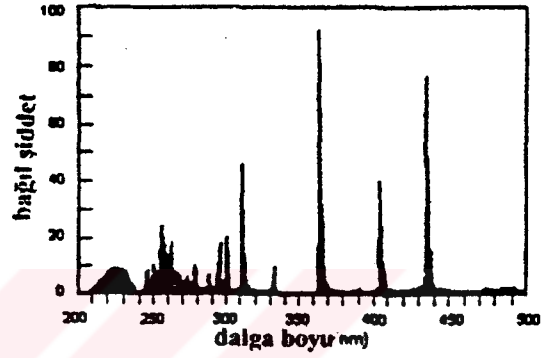
UV ile kürleştirme işlemlerinde fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak için birçok lamba çeşidi mevcuttur. Bu lambalar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler;

Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı), Elektropsuz lambalar, Eksimer lambalar, Ksenon lambaları (Pulsu ve serbest çalışan), Spot kürleştirme lambaları, Devamlı dalga ve pulslu lazerler, Işın emisyonu diodları

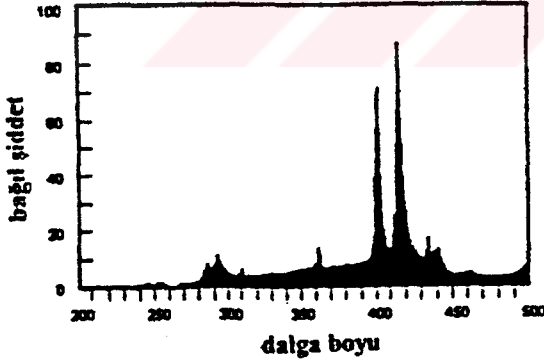
UV ile kürleştirme uygulamalarında en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu lambaların yaygın olarak kullanılmasının nedenleri, başlatıcıları uyarmak için kullanılabilen emisyon spektrumuna sahip olması, lambayı çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin basit ve ucuz olmasıdır. Genel olarak 40- 200 Watt/cm enerji aralığındaki lambalar kullanılır , özel uygulamalar için ise daha yüksek enerjili lambalar kullanılmaktadır. Orta basınçlı bir civa lambası, kapalı silindir biçiminde, her iki ucu tungsten elektrodlarıyla donatılmış, civa metali ve buharı, başlatıcı gaz olarak da argon içeren bir sistemdir. Lambaların spektral çıktıları şekil (2.10), da gösterilmektedir.



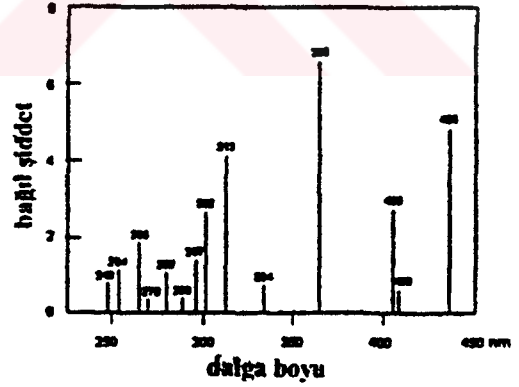
(A)



(B)



(C)



(D)

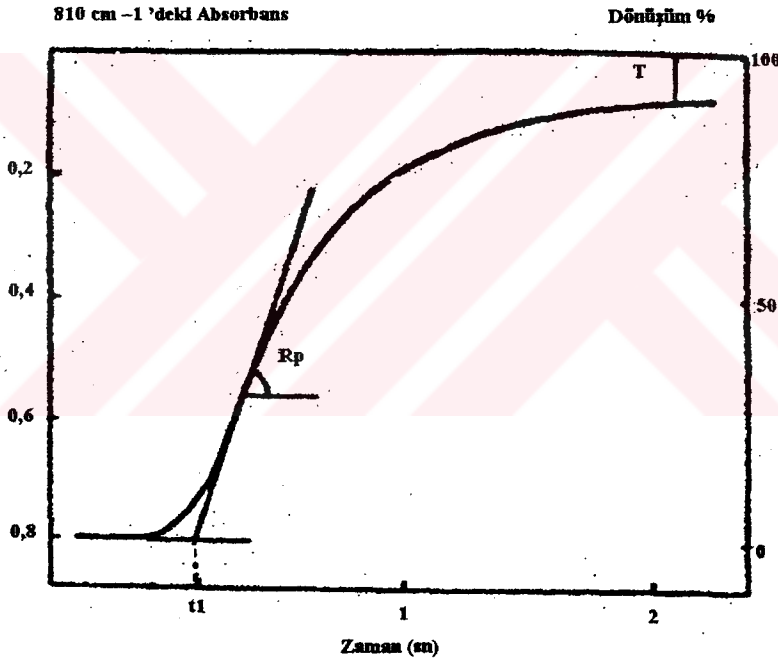
Şekil 2.10 UV ile kürleştirmede kullanılan lambaların spektral çıktıları. (A) Elektrod Lambası (D-Bulb), (B) Elektrod Lambası (H-Bulb), (C) Elektrod Lambası (V-Bulb), (D) Orta Basınçlı Civa Lambası

2.10 Zamana Bağlı İnfrared Spektroskopisi (RTIR)

Zamana bağlı infrared spektroskopisi (RTIR) metodu, fotopolimerleşen sistemlerde polimerizasyon hızını ve kısa sürede oluşan kuvantum verimini ölçmek için kullanılır.

Bu metod özetle; örnek, UV veya lazer ışığıyla aydınlatılırken aynı anda reaktif çifte bağ absorbansındaki düşüşün infrared spektroskopisiyle kayıt edilmesidir. Akrilik monomerler için çifte bağın yoğun absorbsiyon gösterdiği değer 810 cm^{-1} 'dir. (Decker, 1980,1987)

Şekil 2.11'de akrilik bir monomer için RTIR spektroskopisi tarafından kaydedilmiş tipik bir polimerizasyon grafiği gösterilmektedir.



Şekil 2.11 RTIR Spektroskopisi ile kaydedilmiş bir polimerizasyon grafiği

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

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Kimyasal Maddeler

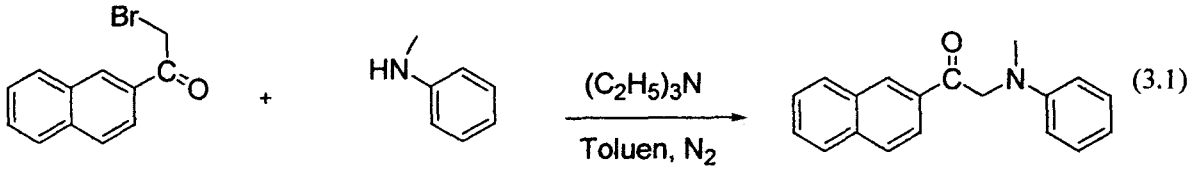
Alfa-brom-2'-asetonafton, N-metil anilin, trietilamin, ve morfolin Aldrich firmasının ürünleri olup sentez esnasında doğrudan kullanılmıştır. Toluen, diklorometan, etanol, metanol, asetonitril, aseton, ve kloroform Riedel firmasının ürünüdür, ve distillenerek saflaştırıldıktan sonra Na_2SO_4 ile kurutulmuştur. Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve N-metildietanolamin (NMDEA) Aldrich firmasının ürünleridir ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Metilmetakrilat (MMA) %5'lik NaOH ile yıkandıktan sonra, Na_2SO_4 ile kurutulmuştur ve vakum distilasyonunda saflaştırıldıktan sonra monomer olarak kullanılmıştır.

3.2 Cihazlar

UV-Vis spektrumları, Philips PU 8700 UV-Vis spektrofotometresinde, çözücü olarak kloroform kullanılarak elde edilmiştir. İnfrared spektrum ölçümleri için ATI Unicam Mattson 1000 FTIR Spektrofotometresi kullanılmıştır. Floresans spektrumları, PTI Time Master C71 zaman ayarlı spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. ^1H -NMR ölçümleri, Bruker 250 Mhz cihazında çözücü olarak CDCl_3 kullanılarak alınmıştır. G.P.C analizleri, 1ml/dak akış hızında elüent olarak THF ile birlikte üç sitrajel kolon (HR3, HR4, HR4E) kullanılarak ve bir Waters pompa içeren düzenek ile hazırlanmıştır. Macam Flexicure cihazı, iki ucu kuvarz ile kapatılmış fiber-optik bir kablo ve orta basınçlı civa lambası içeren aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır.

3.3 2(N-Metil- N-fenil amino) Asetonafton (MPA) Sentezi

Alfa-brom-2'-asetonafton (1,5 g, 0,006 mol), bir reaksiyon balonu içerisinde 10 ml toluende çözüldü. Çözeltiye trietilamin (0,9 ml) ve N-metilanilin (0,7 ml) karışımı yavaşça damlatılarak eklendi. Karışım oda sıcaklığında, azot atmosferi altında ışıktan korunarak 24 saat karıştırıldı. Sonuçta meydana gelen sarı çökelti filtre edilerek uzaklaştırıldı, süzüntü rotary-evaporatörden geçirilerek çözücünden uzaklaştırıldı. Ortamda kalan kahverengi yağlı sıvı etanolden kristallendirildi. Oluşan sarı 2(N-metil-N-fenilamino) asetonafton (MPA) kristalleri süzüldükten sonra vakum etüvünde kurutuldu ve karakterize edildi.



Alfa-brom-2'-asetonafton N-metil anilin

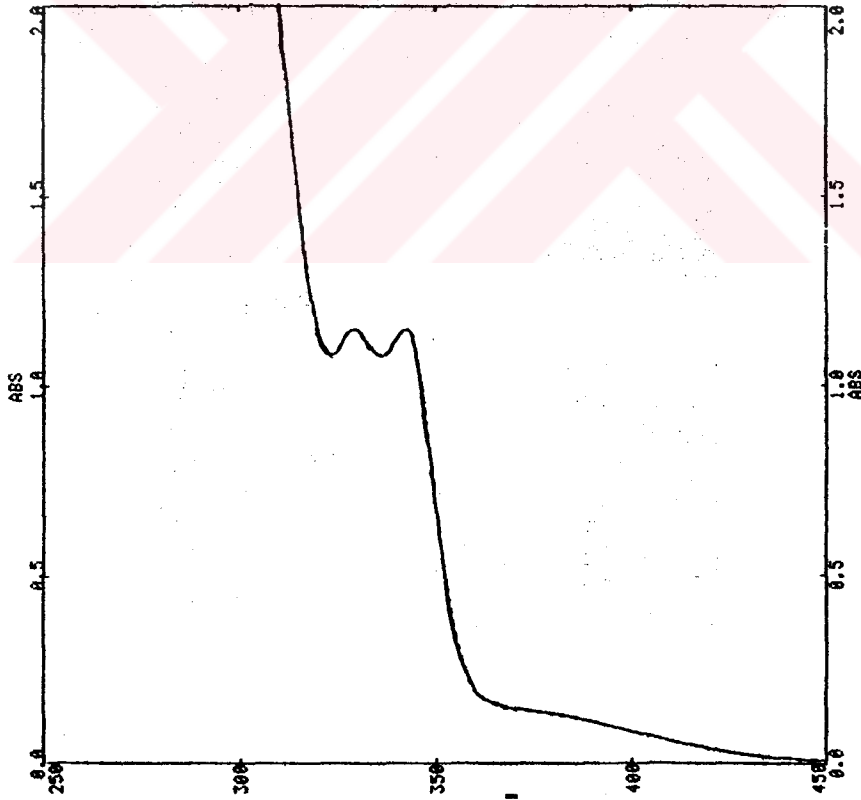
MPA

e.n : 110 °C

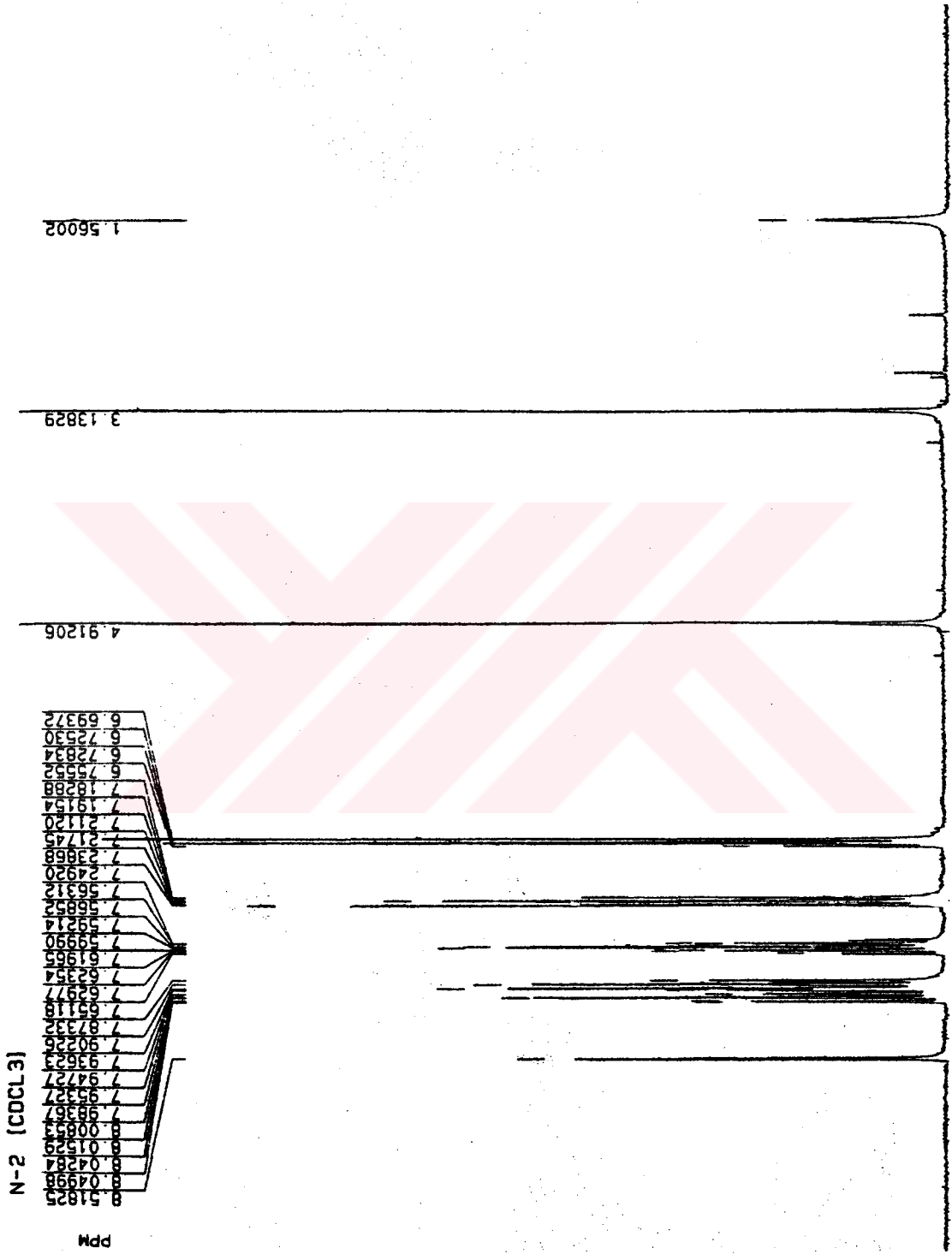
^1H NMR (250 MHz) CDCl_3 : δ 8.51 – 6.69 (m,12H, aromatik), 4.91 (m,2H, CH_2), 3.13 (s, 3H, CH_3)

IR (KBr) : ν 3055, 2902, 2305, 1702, 1600, 1523, 1370, 1217, 936, 834, 757 cm^{-1}

2(N-metil-N-fenilamino) Asetonafton' nun UV spektrumu Şekil 3.1'de, ^1H NMR spektrumu Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

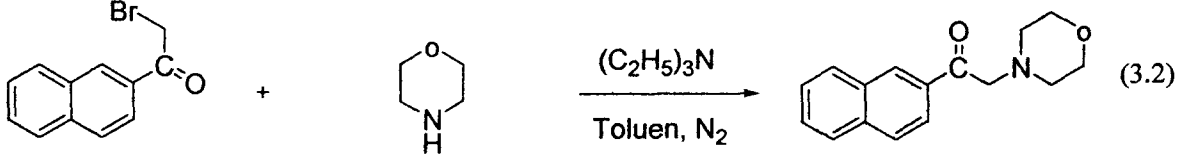


Şekil 3.1 MPA'nın UV spektrumu

Şekil 3.2 MPA'nın ¹H-NMR spektrumu

3.4 2-Morfolino Asetonafton (MPM) Sentezi

2-morfolino asetonafton sentezi için, MPA sentezinde kullanılan yöntem uygulanmıştır. Burada başlangıç maddelerinden N-metilanilin yerine morfolin kullanılmıştır, ve elde edilen 2-morfolino asetonafton (MPM), etanolden kristallendirilmiştir. Oluşan sarı kristaller vakum etüvünde kurutulduktan sonra karakterize edilmiştir.



Alfa-brom-2' asetonafton

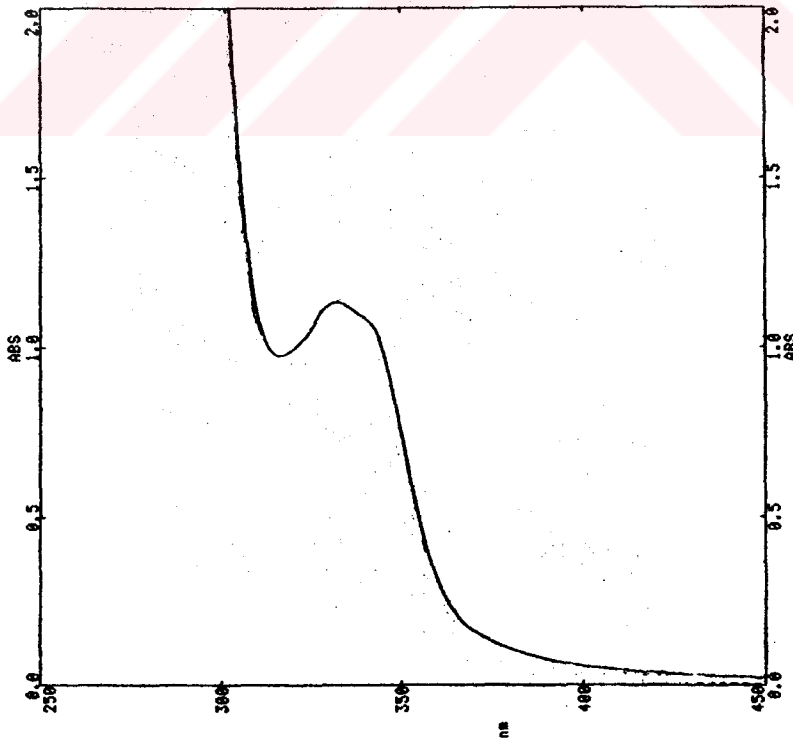
Morfolin

MPM

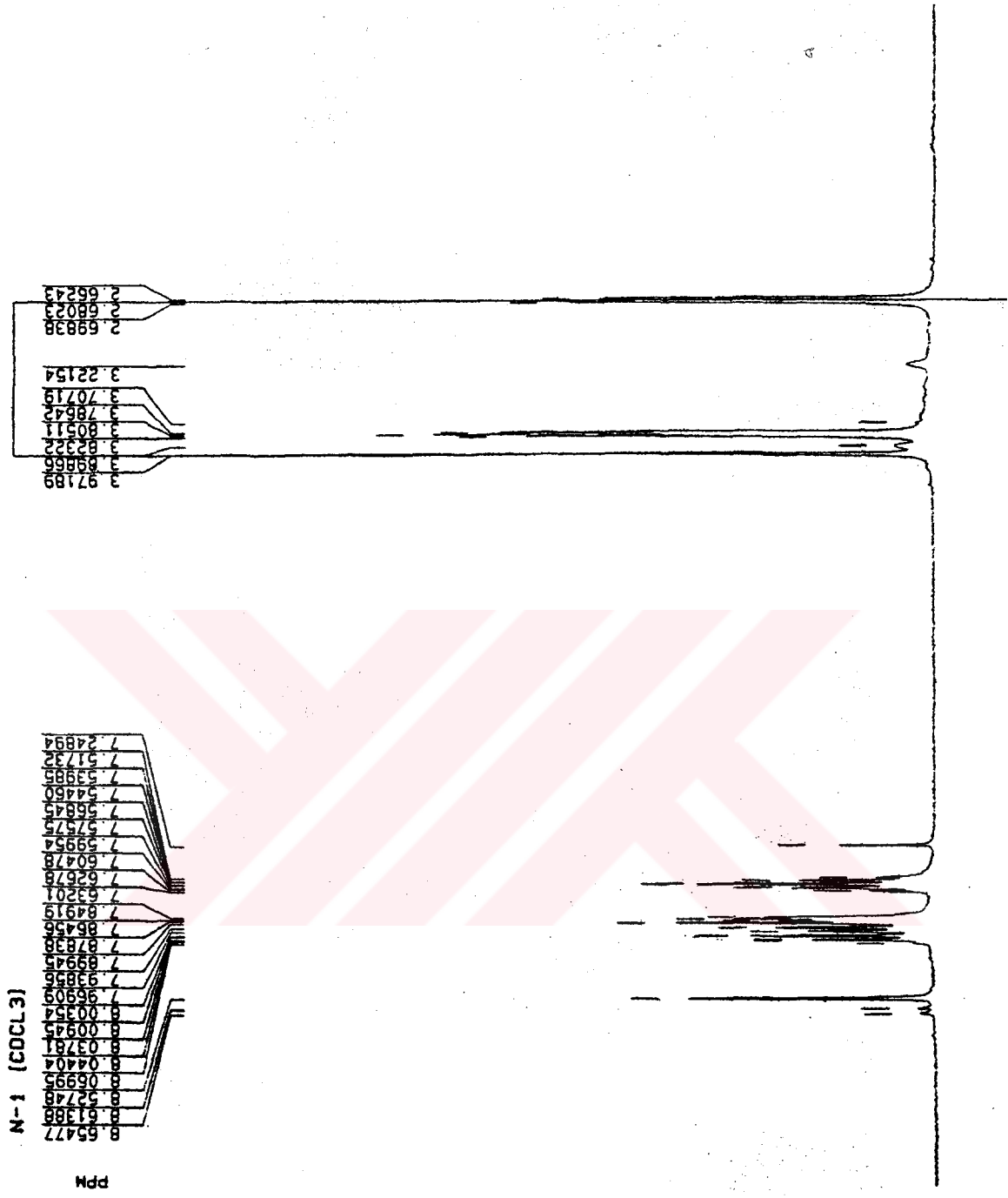
e.n : 85 °C

^1H NMR (250 MHz) CDCl_3 : δ 8.65 – 7.24 (m,12H, aromatik), 3.97 (s,2H,), 3.70-3.89 (m, 4H), 2.66-2.69 (m,4H)

IR (KBr) : ν 3055, 2978, 2825, 2365, 1702, 1472, 1395, 1293, 1140, 1012, 885, 834, 757, 502 cm^{-1}

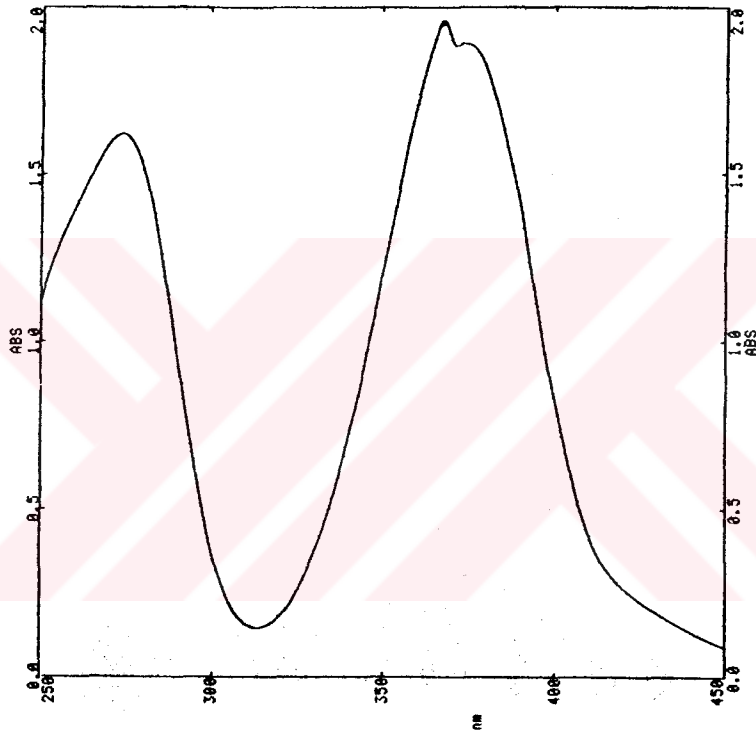


Şekil 3.3 MPM'in UV spektrumu

Şekil 3.4 MPM'in ¹H-NMR spektrumu

3.5 Potasyumferriokzalat Aktinometresi ile Işık Yoğunluğunun Hesaplanması

Potasyumferriokzalat aktinometresi fotokimyasal çalışmalarda kullanılan en iyi sıvı faz aktinometresidir. Bu çalışmada, 8 adet 8 Watt'lık Philips mor lambadan oluşan fotoreaktör, 400 Watt'lık orta basınçlı civa lambası, ve bir orta basınçlı civa lambasından oluşan Flexi-kür spot aydınlatma cihazının ışık yoğunluğu ölçülmüştür. Kuantum verimi hesaplama çalışmalarında monokromatik ışık sağlamak amacıyla, K_2CrO_4 'ün saf sudaki $[5 \times 10^{-4} M]$ çözeltisi hazırlanmış, bu çözeltinin UV spektrumu şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5 K_2CrO_4 'ün UV spektrumu

Kullanılan ışık kaynakları için potasyumferriokzalat yöntemi ile elde edilen ışık yoğunlukları;

8 Watt 8 adet Mor lamba için; $I_0 = 6,74 \times 10^{16} \text{ foton.s}^{-1}$

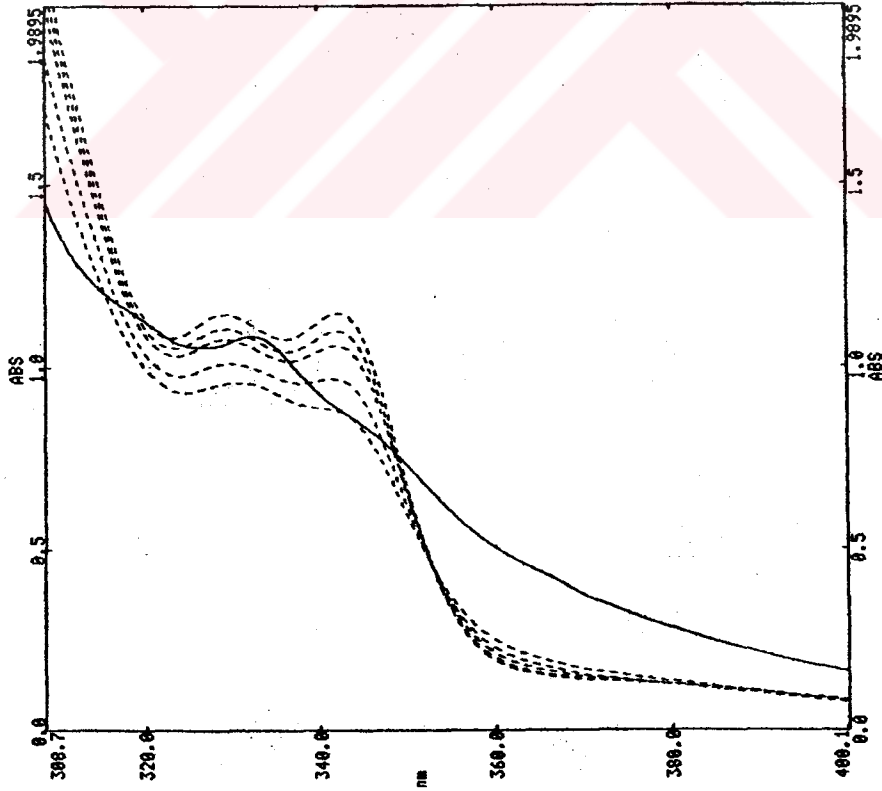
400 Watt Orta basınçlı civa lambası için; $I_0 = 7,12 \times 10^{16} \text{ foton.s}^{-1}$

Flexi-kür Spot Aydınlatma Cihazı (filtresiz) için; $I_0 = 4,37 \times 10^{16} \text{ foton.s}^{-1}$

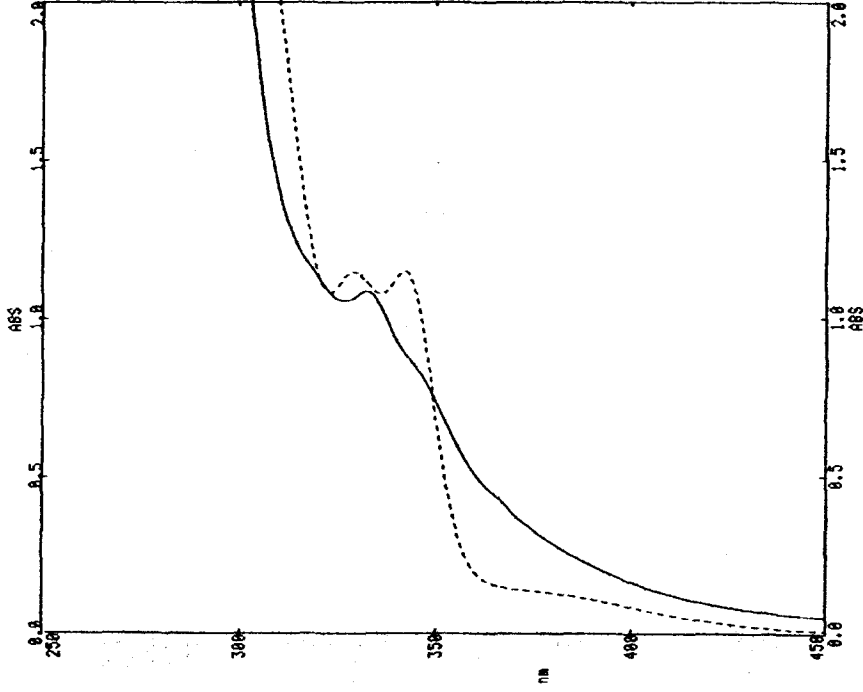
Flexi-kür Spot Aydınlatma Cihazı (K_2CrO_4 filtreli) için; $I_0 = 4,24 \times 10^{16} \text{ foton.s}^{-1}$

3.6 MPA ve MPM 'nin Kuantum Verimlerinin Hesaplanması

Işıyla başlatılmış polimerizasyon reaksiyonlarında başlatıcı, iyon yada radikalleri üretecek şekilde fotolize uğrar. Fotobaşlatıcının yokolma hızı başlatıcı radikalleri üretme hızı, yani polimerizasyon hızı anlamına geldiğinden çok önemlidir. Fotoliz reaksiyonu başlatıcının aydınlatma ile UV absorbansındaki azalmanın kayıt edilmesi ile izlenmiştir. Bunun için, MPA ve MPM fotobaşlatıcılarının asetonitrildeki $[6,25 \times 10^{-4}]$ çözeltileri hazırlanmış, ve örneklerin UV spektrumları Philips UV spektrofotometresi ile aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra alınmıştır. Aydınlatmalar, Flexi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak yapılmıştır. K_2CrO_4 filtre çözeltisi $[5 \times 10^{-4} M]$ kuvarz küvet içerisindeki örneklerin önüne yerleştirilmiş, ve 50 saniyeden başlayan aydınlatma sürelerinde örneğin fotobeyazlaşması incelenmiştir. Toplam aydınlatma süresi 800 saniyedir. MPA ve MPM için elde edilen spektrumlar şekil 3.6, 3.7, ve 3.8'de gösterilmektedir.

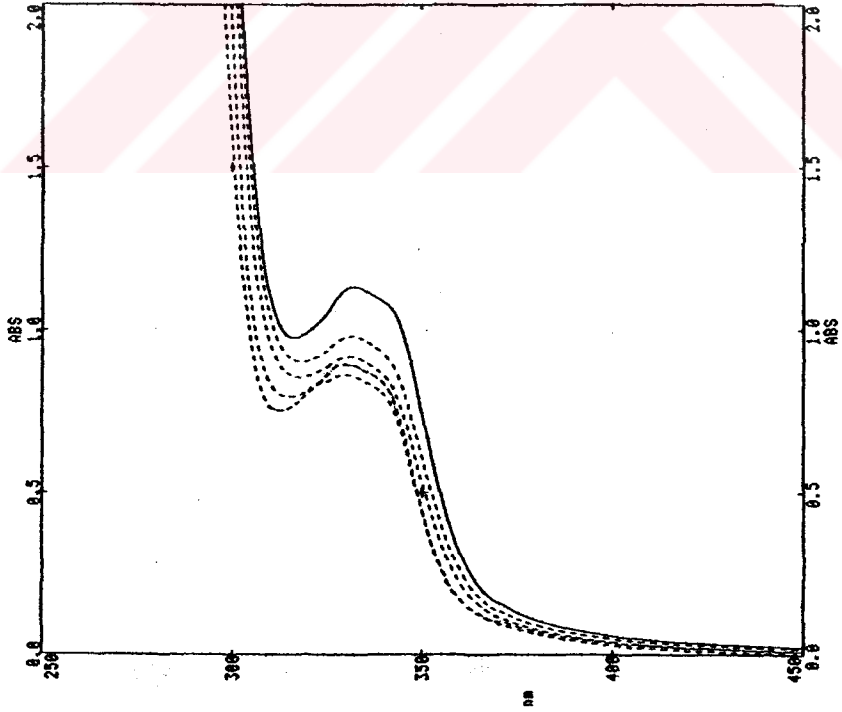


Şekil 3.6 MPA'nın asetonitrildeki fotolizi



Şekil 3.7 MPA'nın 800 saniyede oluşan fotoliz ürünü

(-----) Aydınlatmadan önce, (—) 800 sn sonunda.



Şekil 3.8 MPM'in asetonitrildeki fotolizi

K₂CrO₄ filtre çözeltisi kullanılarak yapılan aydınlatmalar sonucunda MPA ve MPM fotobaşlatıcıları için yapılan kuvantum verim hesabı sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 MPA ve MPM’in kuvantum verimleri

Fotobaşlatıcı (PI)	ϕ_1	ϕ_2	τ_s (ns)	τ_{sq} (ns)	kq (M ⁻¹ .s ⁻¹)
MPA	0,116	0,0769	1,89	1,72	5800x10 ⁶
MPM	0,108	0,0750	-	-	-

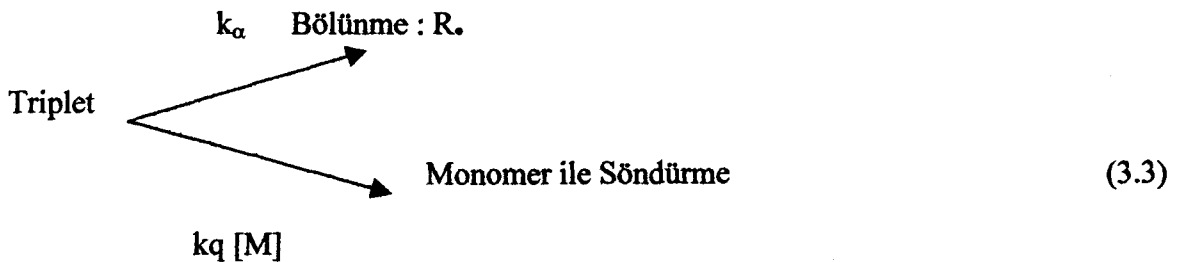
MPA ve MPM’in dekompozisyonu için hesaplanan kuvantum verim değerleri (ϕ_1), ve oluşan ürüne göre hesaplanan kuvantum verim değerlerinin (ϕ_2) birbiri ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Çizelgede, τ_s : singlet hal ömrü, τ_{sq} : söndürücü (amin) varlığındaki singlet hal ömrü, kq : söndürme hız sabitidir.

3.7 Floresans Spektrum Ölçümleri

Floresans spektrum ölçümleri için, MPA ‘nın asetondaki çözeltisi, 6,25 x 10⁻⁴ mol.l⁻¹ konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Ölçümler PTI-Time Master C71 spektrofotometresinde, 1x1 cm Suprasil kuvartz hücrelerde, uyarma dalgaboyu 337 nm seçilerek alınmıştır. MPA’nın asetondaki çözeltisine MMA monomeri [0,056 M] ve NMDEA [0,083 M] ilave edildikten sonra örneklerin spektrumları alınmış ve monomer ve aminin ‘söndürme etkisi’ incelenmiştir.

3.7.1 Monomer ile Söndürme İşlemi

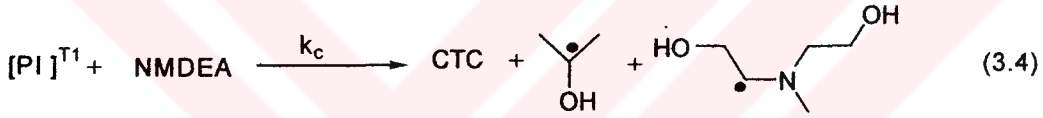
Işıkla başlatılmış polimerizasyon reaksiyonlarında monomer , fotobaşlatıcının triplet hali ile etkileşir, ve başlatıcı radikal ile monomer radikalini üretir. (Fouassier, 1995)



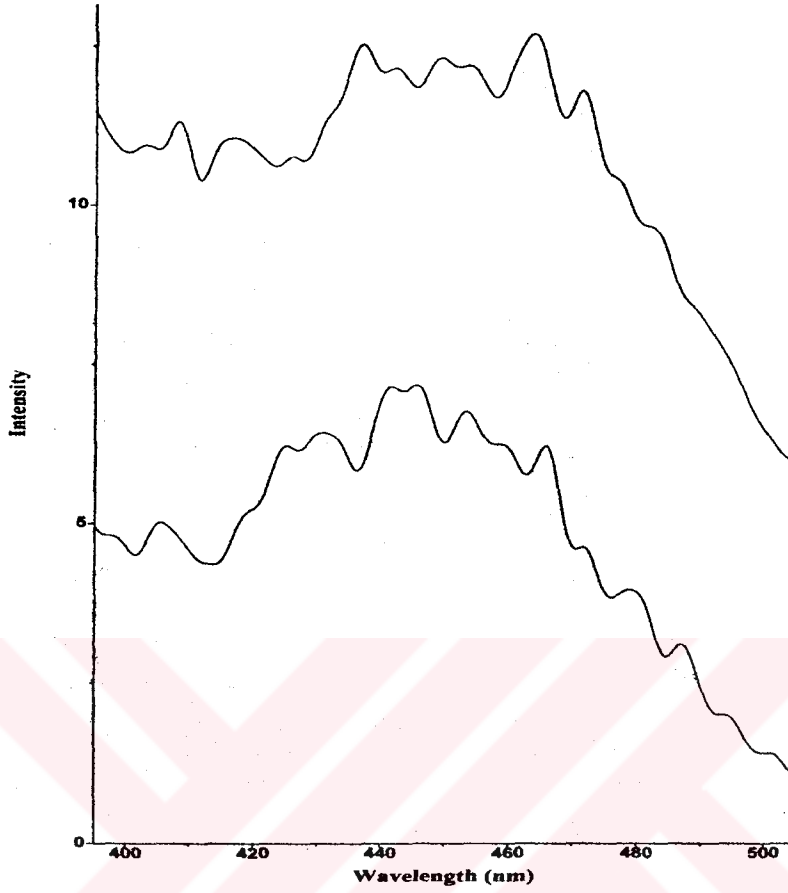
kq değerleri monomerin triplet deaktivasyon etkinliğine ve radikalın monomere olan ilgisine yönelik bilgi verir. Kısa triplet hal ömrüne sahip olan bölünebilir fotobaşlatıcılar (I.Tip) monomer söndürmesinden etkilenmezler. Bu çalışmada kullanılan metilmetakrilat monomerinin aseton çözeltisinde MPA'yı söndürmediği gözlenmiştir. Bu sonuç MPA'nın I.Tip fotobaşlatıcı davranışa uyduğunu doğrulamaktadır.

3.7.2 Amin ile Söndürme İşlemi

Fotoindüklenmiş elektron transfer reaksiyonları fotokimyada oldukça yaygın olarak incelenmiştir. Keton ile amin arasındaki etkileşim mekanizması üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu reaksiyon bir ketil radikali ve yük transfer kompleksinin (CTC) oluşumu aracılığıyla aminden türemiş bir radikal oluşumuna yol açar.



MPA'nın singlet hal ömrü floresans spektrum ölçümlerinden faydalanarak hesaplanmıştır. BaSO₄'ün sudaki çözeltisinden saçıcı olarak faydalanılmış ve elde edilen dikey grafikten singlet hal ömrü $1,89 \pm 1,021 \times 10^{-1}$ ns olarak bulunmuştur. MPA'nın asetondaki çözeltisine $[6,25 \times 10^{-4}]$, N-metildietanolamin $[0,083 \text{ M}]$ ilave edildiğinde başlangıçtaki floresans grafiğine göre singlet ömür değerinin azaldığı, yani aminin fotobaşlatıcının singlet halini söndürdüğü saptanmıştır. Amin ilavesinden sonra elde edilen değer $1,72 \pm 8,67 \times 10^{-2}$ ns'dir. Şekil 3.9'daki grafikte görüldüğü üzere, floresans şiddet değerinde de yarı yarıya düşüş gözlenmektedir. (Çizelge 3.1)



Şekil 3.9 Amin ile Söndürme İşleminin Floresans Spektrumu

Stern-Volmer eşitliği kullanılarak (3.5);

$$\frac{I_f^0}{I_f} = 1 + k_q \tau_f [Q] \quad (3.5)$$

I_f^0 = Floresans şiddeti

I_f = Söndürücü varlığındaki floresans şiddeti

$[Q]$ = Söndürücü konsantrasyonu

k_q = Söndürme reaksiyonunun hız sabiti

τ_f = S_1 - Singlet ömrü

yapılan hesaplama sonucunda, söndürme reaksiyonu hız sabiti, NMDEA'in 0,083 M konsantrasyonu için, $5800 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bulunmuştur. (Çizelge 3.1)

3.8 Kütle Polimerizasyonu

MPA ve MPM fotobaşlatıcılarının yapısı spektral ve elementel analiz sonuçları ile doğrulanmıştır. MPA ve MPM'in, asetonitril çözeltilerindeki ($6,25 \times 10^{-4} \text{ M}$) absorpsiyon spektrumlarından (Şekil 3.1 ve Şekil 3.3) elde edilen molar absorbtivite katsayıları sırasıyla; ($\lambda_{\text{max}} = 342,4$ için $\epsilon = 1897,6$; $\lambda_{\text{max}} = 329,7$ için $\epsilon = 1889,6$), ($\lambda_{\text{max}} = 332,3$ için $\epsilon = 1812,8$) olarak hesaplanmıştır.

Fotobaşlatıcının etkinliğini incelerken tüm işlemi gözönüne almak gereklidir. Buna, kullanılan lambaların tipleri ve güçleri de dahildir. Bu nedenle bu çalışmada farklı tipte lambalar kullanılmıştır.

MPA ve MPM fotobaşlatıcılarının hava varlığında MMA monomeri içerisindeki farklı konsantrasyonlarında, ışık kaynağı olarak 400 Watt'lık Orta basınçlı civa lambası kullanılarak kütle polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerler metanol içerisinde çöktürülerek vakum etüvünde kurutulmuştur. Dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları (R_p) gravimetrik olarak saptanmış eşitlik (3.6) ve (3.7)'e göre hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge (3.2) 'de özetlenmiştir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = w/m \times 100 \quad (3.6)$$

w : Elde edilen polimer miktarı

m: Kullanılan monomer miktarı

$$R_p = \frac{w \times 1000}{M \times V \times t} \quad (3.7)$$

M : Monomerin molekül ağırlığı (g)

w : Polimerin ağırlığı (g)

V : Çözelti Hacmi (ml)

t : Polimerizasyon Süresi (dak.)

Çizelge 3.2 Metilmetakrilatın fotobaşlatılmış kütle polimerizasyonu ^a

Fotobaşlatıcı (PI)	[PI] (mol.l ⁻¹)	[NMDEA] (mol.l ⁻¹)	[MMA] (mol.l ⁻¹)	% Dön.	R _p x 10 ⁵ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)	Mn	Mw/Mn
MPA	1 x 10 ⁻²	-	9,36	5,34	83,33	47000	1,59
MPA	2 x 10 ⁻²	-	9,36	5,64	88,00	-	-
MPA	4 x 10 ⁻²	-	9,36	4,59	71,66	-	-
MPA	2 x 10 ⁻²	0,34	9,00	7,93	123,67	36000	1,461
MPA	2 x 10 ⁻²	-	9,36	6,72	112,0 ^b	37000	1,457
MPM	1 x 10 ⁻²	-	9,36	3,55	55,33	43000	1,448
MPM	2 x 10 ⁻²	-	9,36	1,67	26,00	-	-
MPM	4 x 10 ⁻²	-	9,36	0,83	13,00	-	-
MPM	2 x 10 ⁻²	0,34	9,00	9,17	143,0	30000	1,514

a = 400 Watt Orta basınçlı civa lambası, Aydınlatma zamanı= 10 dakika

b = Azot atmosferi altında yürütülmüştür.

Çizelge 3.2'deki sonuçlara göre, polimerizasyon reaksiyonlarının hava ortamında yürütüldüğü düşünüldüğünde, fotobaşlatıcıların α - bölünmesine uğradığı ve oluşan radikallerin polimerizasyonu başlattığı görülmektedir.

I. Tip fotobaşlatıcılar için, özellikle triplet ömrü kısa olanlarda oksijenin geciktirici etkisi gözlenmemiştir. Daha önceki yapılan çalışmalarda (Arsu N.,PhD), I.Tip fotobaşlatıcılardan olan 2-Metil-1-(4-metiltiy)fenil-2-morfolino propanon'nun UV ile sertleştirme esnasındaki oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacıyla ilave edilen aminin polimerizasyonu arttırdığı saptanmıştır. Bu nedenle, bu çalışmada da formülasyonlara her iki fotobaşlatıcı için (MPA ve MPM), NMDEA ilave edilmiş ve kütle polimerizasyonu reaksiyonları tersiyer amin varlığında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2'den görüleceği gibi, I. Tip fotobaşlatıcının davranışına sahip olan MPA ve MPM için oksijenin geciktirici etkisi mevcuttur. Formülasyonlara ilave edilen NMDEA, sadece oksijenin geciktirici etkisini gidermekle kalmayıp, sinerjist olarak da davranarak polimerizasyonun hızını arttırmaktadır. Bu sonucu desteklemek amacıyla formülasyonlar azot atmosferinde aydınlatıldığında elde edile R_p değerlerinin, amin varlığında elde

edilenlere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bununla birlikte elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılım sonuçlarına göre amin varlığındaki örneklerin polimerizasyon dönüşüm yüzdeleri yüksek olmasına karşın, M_n değerlerinde %40 oranında bir azalma görülmektedir. Bunun nedeninin aminlerin formülasyonlarda zincir transfer ajanı olarak davranarak düşük molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumuna yol açmalarıdır.

3.9 Fotobaşlatılmış Polimerizasyon

MPA'nın diklorometan içerisindeki farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri Pyrex tüpler içinde hazırlanmıştır. Örnekler, 8 Watt'lık 8 adet Philips lambası ile donatılmış fotoreaktörde ($I_0 = 6,74 \times 10^{16}$ foton.s⁻¹) 60 dakika hava atmosferinde aydınlatılmıştır. Süre bitiminde elde edilen polimerler metanol içerisinde çöktürülerek vakum etüvünde kurutulmuştur. Dönüşüm yüzdeleri ve polimerizasyon hızları gravimetrik olarak saptanmış eşitlik (3.6) ve (3.7)'e göre hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge (3.3) 'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.3 MMA'nın Diklorometan içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu

Fotobaşlatıcı (PI)	[PI] (mol.l ⁻¹)	% Dön.	$R_p \times 10^5$ (mol ⁻¹ .l.s ⁻¹)
MPA	$5,45 \times 10^{-3}$	0,064	0,083
MPA	1×10^{-2}	0,085	0,11
MPA	2×10^{-2}	0,11	0,14

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

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

8 Watt 8 Philips lamba, Aydınlatma Zamanı = 60 dakika.

Çizelge 3.3'de gösterilmiş olan sonuçlara göre, metilmetakrilatin diklorometan içindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu beklenildiği gibi, kütle polimerizasyonuna kıyasla daha düşük dönüşüm yüzde değerleri vermiştir. MPA fotobaşlatıcısı için optimum fotobaşlatıcı konsantrasyon değeri $2 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ olarak saptanmıştır.

3.10 Zamana Bağlı FTIR Spektroskopi Ölçüm Sonuçları

MPA'nın trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) içerisinde değişik konsantrasyonlarda aminli ve aminsiz olarak hazırlanan formülasyonlarının, potasyum bromür (KBr) ile hazırlanmış tabletler üzerine damlatılarak, aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatma zamanından sonra FTIR spektrofotometresi ile spektrumları alınmıştır. Aydınlatma, Flexi-kür spot aydınlatma cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, cihaz orta basınçlı bir civa lambası ve kuvarz uçlu fiber optik esnek bir kablodan oluşmaktadır. Aydınlatmalar örnek hücresinde yapılmıştır. Formülasyonların farklı sürelerde aydınlatılması ile, 810 cm^{-1} 'de akrilatlar için $[-\text{CH}_2 = \text{CH}_2-]$ karakteristik bükülme bandındaki değişim izlenmiştir. Dönüşüm derecesi IR absorbansının azalması ile ilişkilidir. (Arsu ve Davidson, 1994) Polimerizasyonun dönüşüm yüzdesi ve hızı eşitlik 3.8 ve 3.9'ya göre hesaplanmış, sonuçlar şekil 3.10'da gösterilmiştir.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100 \quad (3.8)$$

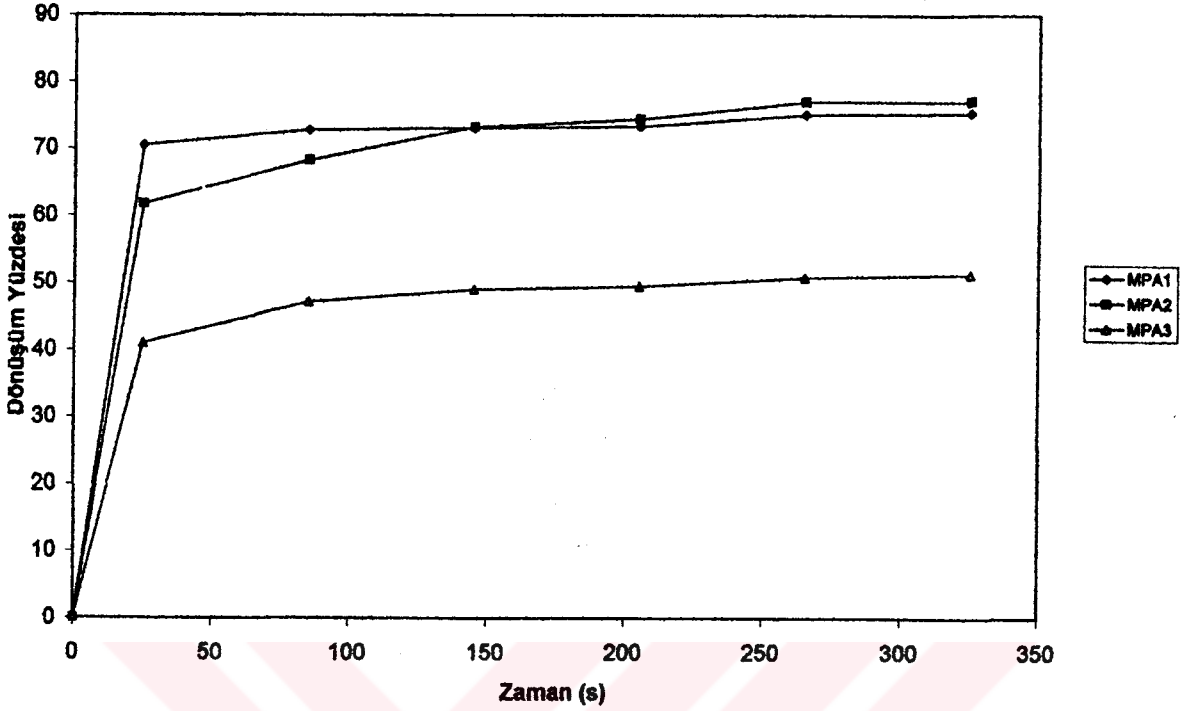
$$R_p = \frac{[M_0] (A_{810})_{t1} - (A_{810})_{t2}}{(A_{810})_{t0} (t_1 - t_2)} \quad (3.9)$$

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

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

R_p = Polimerizasyon hızı.

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



Şekil 3.10 Zamana bağlı FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları

Şekil 3.10'da gösterilen formülasyonların içeriği şöyledir ;

MPA1 = 0,01 g MPA + 1 g TMPTA (Kons. = %1)

MPA2 = 0,02 g MPA + 1 g TMPTA (Kons. = %2)

MPA3 = 0,01 g MPA + 0,9 g TMPTA + 0,1 g NMDEA

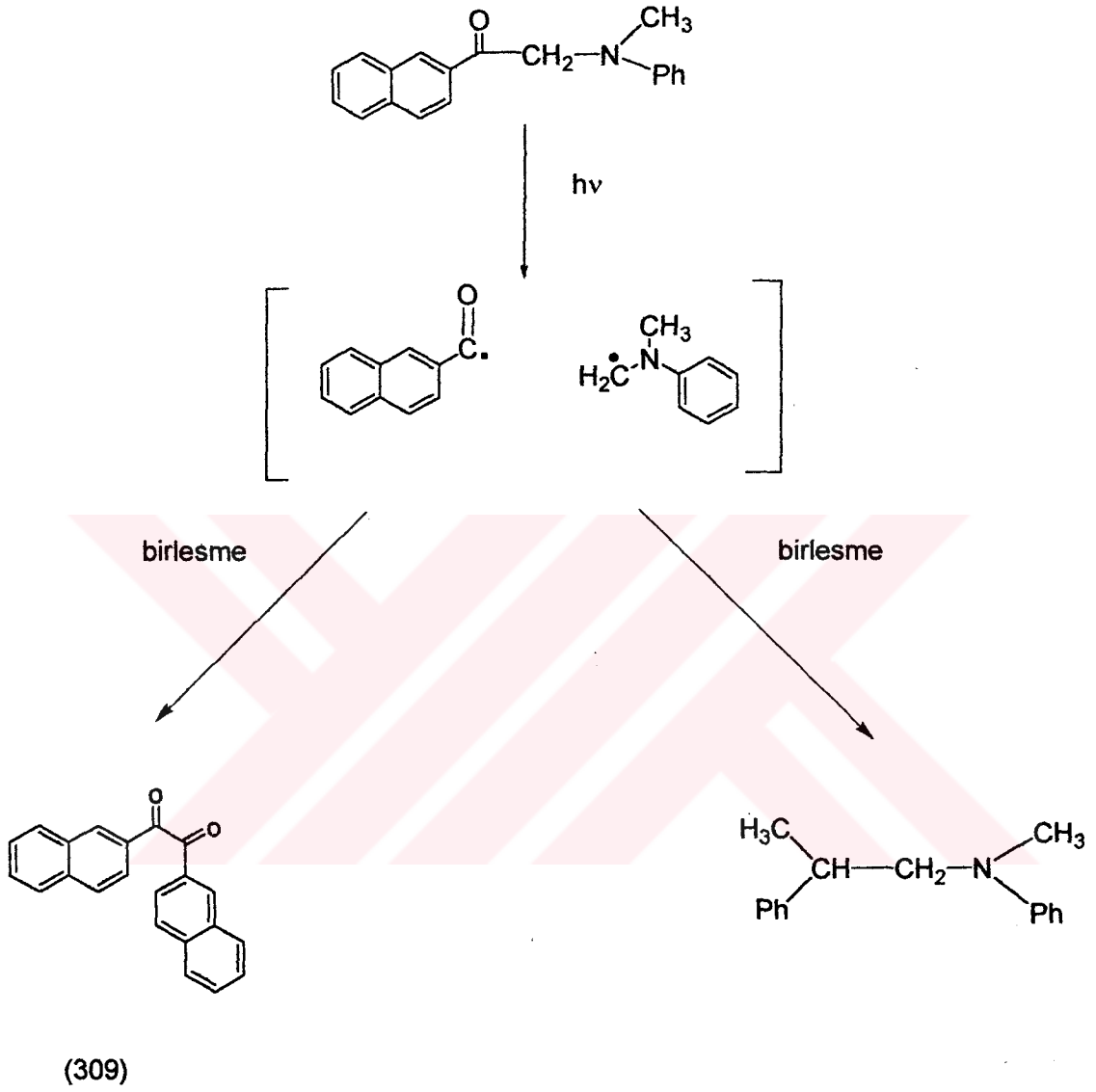
Şekil 3.10'daki grafik incelendiğinde, MPA'nın düşük konsantrasyon değerlerinde (%1 w/w), ilk 25 saniyelik aydınlatma süresinde % 70,5 gibi yüksek bir dönüşüm yüzdesine sahip olduğu görülmektedir. Fotobaşlatıcı konsantrasyonu arttırıldığında (%2w/w) dönüşüm yüzdesinde azalma gözlenmektedir. Bu azalmaya, yüzeyde oluşan serbest radikal konsantrasyonunun artması ile radikallerin ışığı tutarak filtre etkisi yaratmasının neden olduğu düşünülmektedir. Fotobaşlatıcı konsantrasyonunun %2 olduğu değer için ilerleyen aydınlatma sürelerinde, 5 dakikalık aydınlatma süresi sonunda elde edilen dönüşüm yüzdesi değerinin %1'lik fotobaşlatıcı konsantrasyonuna kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

Formülasyonlardan birine NMDEA ilave edildiğinde dönüşüm yüzdesinin aminsiz formülasyonlara kıyasla oldukça düşük kaldığı gözlenmektedir. KBr tabletleri üzerine damlatılan örneklerin film kalınlığı nedeniyle çözünmüş oksijen konsantrasyonunun düşük olması, ortamdaki aminin oksijenin geciktirici etkisini giderme anlamında bir faydası olmamakla birlikte, herhangi bir sinerjistik etkisi de gözlenmemiştir. Burada aminin yumuşatıcı (plasticizing effect) etkisinin veya zincir transfer ajanı olarak davranıp, düşük molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumuna yol açması ve bunun sonucunda da sertleşme derecesinde görünür bir düşüşe neden olması söylenebilir.

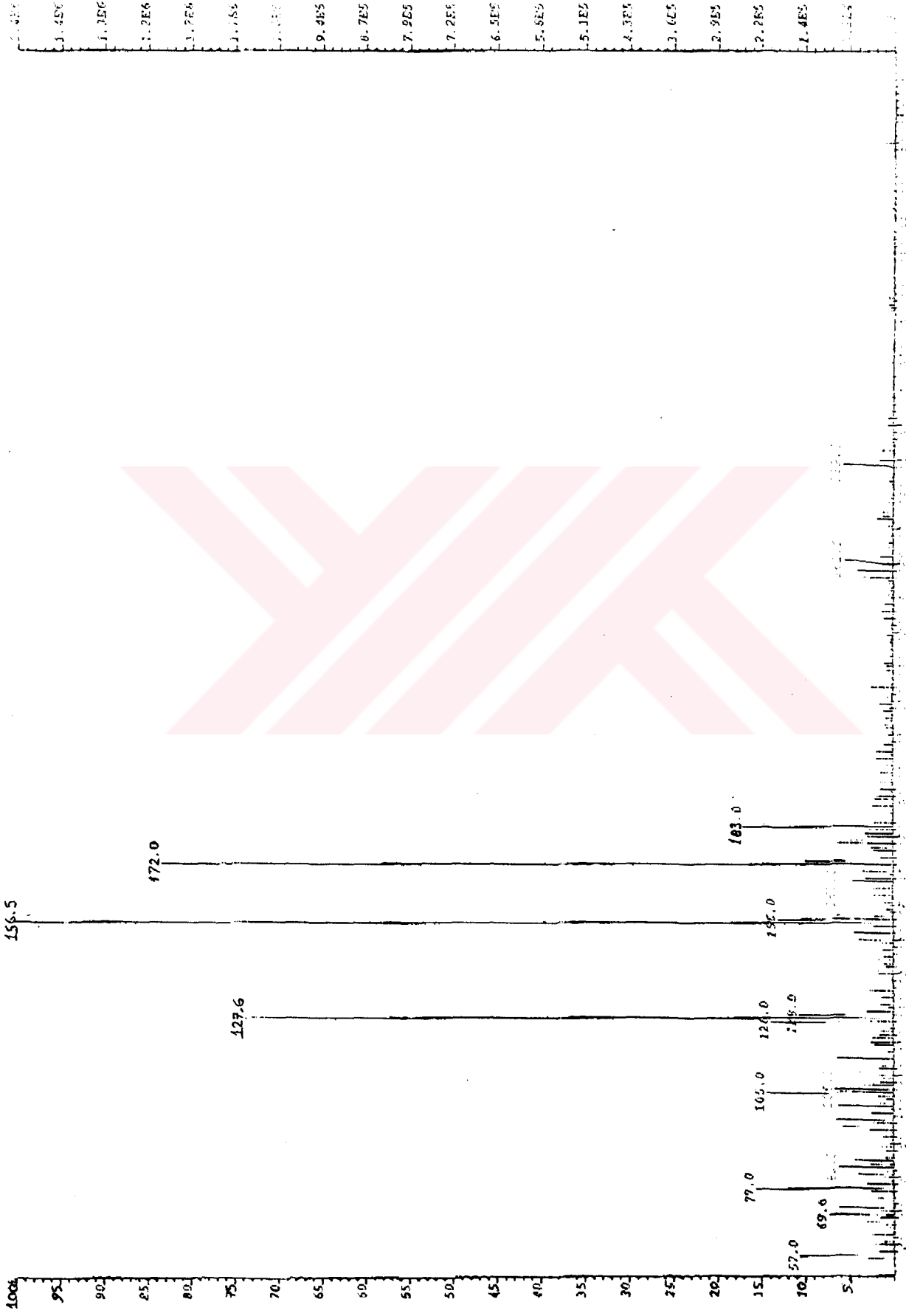
3.11 Ürün Analizi

2(N-Metil-N-Fenilamino)asetonafton [1×10^{-2} M], asetonitril içerisinde, 8 adet Philips mor lambanın bulunduğu fotoreaktörde 60 dakika süre ile aydınlatılmıştır. Aydınlatma sonucunda elde edilen örneklerin kütle spektrumları alınmıştır. Analiz sonuçlarına göre 2(N-Metil-N-Fenilamino) asetonaftonun fotodekompozisyonunun Şekil 3.11’de gösterildiği gibi gerçekleştiği saptanmıştır. 2(N-Metil-N-Fenilamino)asetonafton aydınlatıldığında α -bölünmesi sonucu oluşan $\text{NpCO}\cdot$ radikalinin polimerizasyonda başlatıcı radikal olarak görev aldığı, ve I. Tip fotobaşlatıcıların fotodekompozisyonunun tipik örneği olan açıl radikallerinin birleştiği sonucuna varılmıştır.

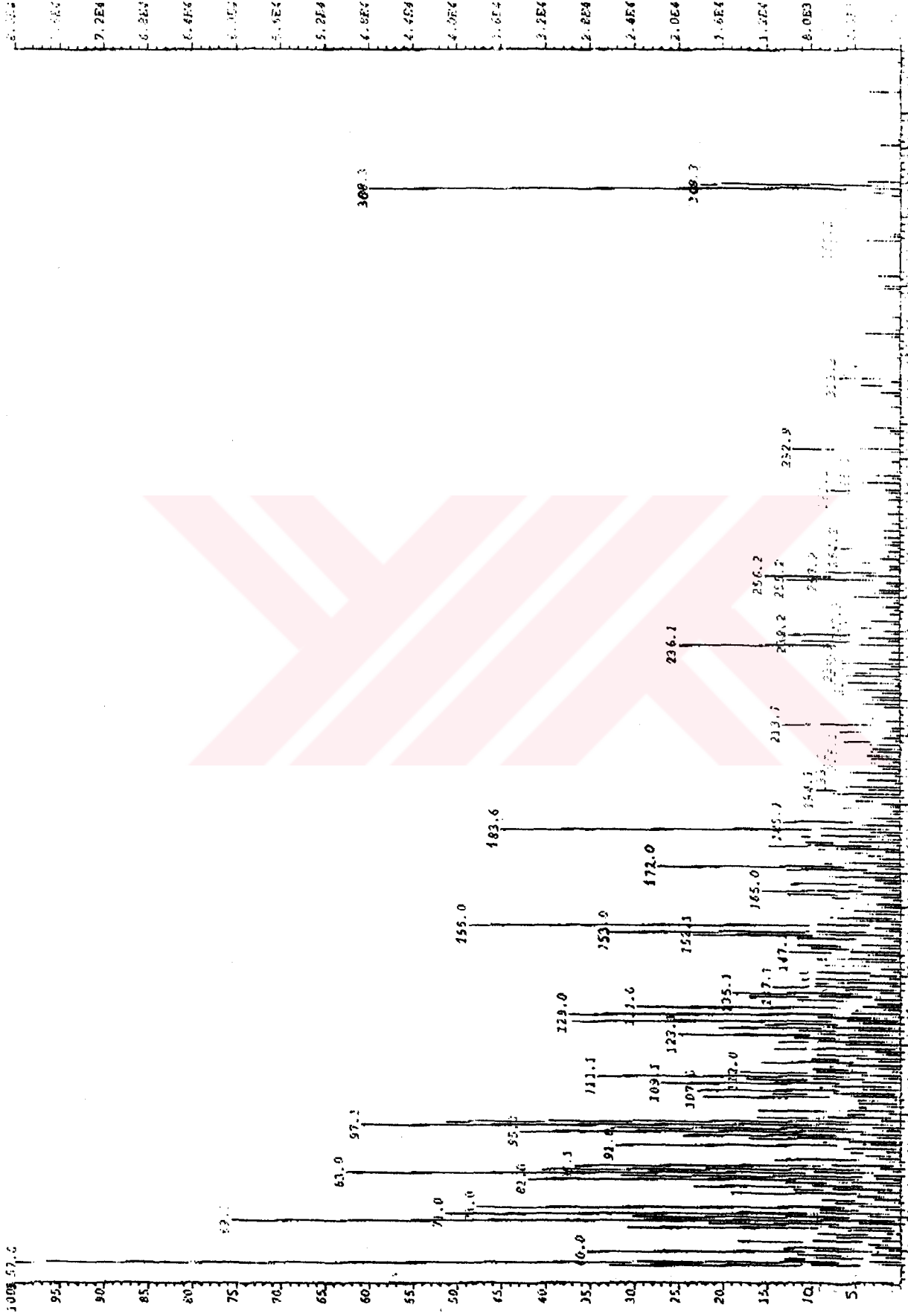
(FAB-MS; 309 (M-H), bulunan $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$; 310)



Şekil 3.11 MPA'nın asetonitrildeki fotodekompozisyonu



Şekil 3.12 Kütle Spektrum Sonuçları



Şekil 3.12'nin Devamı

4. SONUÇ ve ÖNERİ

2 (N-Metil- N-fenil amino) asetonafton (MPA), ve 2-Morfolino asetonafton (MPM), I.Tip fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. MPA ve MPM'in metilmetakrilat monomeri varlığındaki kütle polimerizasyonunda etkin fotobaşlatıcı davranışı gösterdiği bulunmuştur.

MPA/TMPTA formülasyonunun fotobaşlatılmış polimerizasyonu RTIR spektrofotometresi ile izlenmiştir ve 25 saniye sonunda %70 'lik bir dönüşüm değerine ulaşılmıştır. Bu değer I.tip fotobaşlatıcı özelliğine sahip olan MPAnin fotobaşlatmadaki etkinliğini göstermektedir.

Yeni sentezlenen MPA ve MPM'in fotofiziksel özelliklerinin ileri tekniklerin kullanımıyla daha detaylı olarak incelenmesi , mekanizmanın net olarak aydınlatılması açısından gereklidir.

KAYNAKLAR

Calvert, J.G., Pitts, J.N., (1996), "Photochemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York and London

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

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

Decker, C., Fizet, M., (1980), Macromol. Chem. Rapid. Comm. 1, 637.

Decker, C., (1987), Radiation Curing of Polymer, Ed, Randell, D.R., Roy. Soc. Chem. 16, 64.

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

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

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

Holman, R., (1984), "UV and EB Formulation for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Tech.

N. Arsu, (1993) "Some Aspects of Free Radical Polymerisation in UV-Curing" City University, London, UK

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

Paul, S., (1986), "Surface Coatings Science and Technology", Wiley-Interscience.

Papas, S.P., (1978), "UV Curing Science and Techn.", Vol. I., Tech. Marketing Corp., Stanford; CA.

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

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

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

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	28.03.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1988-1989	Özel Boğaziçi Lisesi
	1989-1995	Özel Ata Lisesi
Lisans	1995-1999	Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2000-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilimdalı

Çalıştığı kurumlar

1999-2000	Medistar Biomedikal Mühendislik A.Ş.
2000-2002	Nemed Tıbbi Ürünler San. A.Ş.
2002-	YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araş. Görevlisi