

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

128643

YENİ BİR FOTOBAŞLATICI OLAN 2-MERKAPTO
TİYOZANTON'UN SENTEZİ ve
FOTOPOLİMERİZASYONUNUN İNCELENMESİ

Lerzan ÇOKBAĞLAN

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FOTOPOLİMERİZASYON MERKEZİ

Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı

: Doç. Dr. Nergis ARSU

[Handwritten signatures]
Ayşe
eküf

İSTANBUL, 2002

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iii
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
1 GİRİŞ	1
2 TEORİK BÖLÜM	2
2.1 Fotokimya	1
2.2 Işığın Kuantum Mekaniksel Tanımı	2
2.3 Işığın Madde ile Etkileşimi	4
2.4 Fotokimya Kanunları	4
2.5 Singlet ve Triplet Haller.....	5
2.6 Uyarılmış Enerjinin Dağılımı	5
2.7 Elektronik Olarak Uyarılmış Molekülün Enerji Dağılım Biçimleri	6
2.8 Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu.....	10
2.8.1 Serbest Radikal Başlatıcıları	10
2.9 Fotobaşlatıcı Sistemleri.....	12
2.9.1 I.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları	15
2.9.2 II.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları	20
2.10 Oksijen İnhibisyonu	21
2.11 Tiyo-en Çalışmaları	24
3 DENEYSEL ÇALIŞMA	28
3.1 Kimyasal Maddeler.....	28
3.2 Cihazlar	28
3.3 2-Merkapto Tiyoanton Sentezi	29
3.4 Polimerizasyon	30
3.5 Eş Zamanlı FTIR Spektroskopisi Sonuçları.....	31
3.6 Floresans Spektrum Ölçümleri	31
4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	32
5 SONUÇ ve ÖNERİ.....	42

KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	45



SİMGE LİSTESİ

ϵ_r	Ortaman dielektrik sabiti
η	Manyetik Geçirgenlik
c	Işık Hızı
c'	Işımanın yayılma hızı
ν	Frekans
λ_s	Dalgaboyu
$\acute{u}$	Dalga sayısı



KISALTMA LİSTESİ

NMDEA	: N-Metilen dietanolamin
TMPTA	: Trimetilolpropantriakrilat
DMF	: N,N-Dimetil formamid
THF	: Tetrahidrofuran
PMMA	: Polimetilmetakrilat
UV	: Ultraviyole
TX	: Tiyoanton
TX-SH	: 2-Merkapto tiyoanton
St	: Stiren



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Elektrik ve Manyetik Alanların Gösterimi	2
Şekil 2.2	Jablonski Diyagramı.....	7
Şekil 2.3	Organik Fotoreaksiyonlar	9
Şekil 2.4	Bazı Benzofenonların Absorbsiyon Spektrumları	20
Şekil 2.5	Bazı Tiyoantonların Absorbsiyon Spektrumları	21
Şekil 3.1	TX-SH ¹ H NMR Spektrumu.....	29
Şekil 3.2	TX-SH ¹³ C NMR Spektrumu.....	30
Şekil 4.1	Metilmetakrilatın DMF içinde farklı TX-SH konsantrasyonlarındaki fotobaşlatılmış polimerizasyonu	32
Şekil 4.2	Metilmetakrilatın DMF içinde TX-SH beraberinde farklı sürelerde fotobaşlatılmış polimerizasyonu	33
Şekil 4.3	TX-SH ve Polimerin UV Spektrumu	35
Şekil 4.4	TX-SH ve Polimerin Floresans Spektrumu	36
Şekil 4.5	TX-SH ve kısmen oksijen ile doyurulmuş TX-SH Floresans Spektrumu.....	37
Şekil 4.6	TX-SH/Stiren Floresans Spektrumu.....	40
Şekil 4.7	Eş Zamanlı FTIR Spektroskopi Sonuçları.....	41

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler	6
Çizelge 4.1	Değişik çözücülerdeki metilmetakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonu	31
Çizelge 4.2	Tiyofenol ve tiyozanton varlığında diklorometan içerisinde metilmetakrilatın polimerizasyonu	34
Çizelge 4.3	Stirenin fotobaşlatılmış kütle polimerizasyonu	35



ÖNSÖZ

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

Derin bilgisi ve ileri görüşleriyle çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan, bana göstermiş olduğu anlayışıyla, hayatım boyunca örnek alacağım kişilerden biri olan değerli hocam Doç.Dr.Nergis Arsu'ya sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımcı olan ve verdiği moral sayesinde motivasyonumun hep yükselmesini sağlayan Araştırma Görevlisi Dr. Meral Aydın'a teşekkür ederim.

Yapmış olduğum sentez sırasında derin bilgileriyle çalışmalarına ışık tutan Doç.Dr. Nüket Öcal'a teşekkür ederim.

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

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek olan eşim Tolga Çokbağlan'a teşekkür ederim.

OCAK 2002

Lerzan Çokbağlan

ÖZET

2-Merkaptotiyozanton (TX-SH), serbest radikal polimerizasyonunda hidrojen abstraksiyonu gerçekleştiren bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Metilmetakrilat ve stiren monomerlerinin polimerizasyonunda hava varlığı ve yokluğunda, fotobaşlatıcı etkinliği incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışma sonuçlarına göre , TX-SH monomer ile birlikte aydınlatıldığında hem triplet sensitizer ve hem de hidrojen verici davranışı sergilemektedir. Oluşan tiyil radikalleri polimerizasyonu başlatmaktadır.

Anahtar Kelimeler: 2-Merkapto tiyozanton, fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu, hidrojen abstraksiyonu, oksijen inhibasyonu



ABSTRACT

2-Mercaptothioxanthone (TX-SH), a complete hydrogen abstraction type photoinitiator for free radical polymerization, was synthesized and characterized. Its capability to act as an initiator for the polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence and absence of air was examined. It may be concluded that, when TX-SH is irradiated in the presence of the monomer, it can serve both as a triplet photosensitizer and hydrogen donor. Thus, the resulting thiyl radicals initiate the polymerization.

Key words: 2-mercapto thioxanthone, photoinitiated free radical polymerization, hydrogen abstraction, oxygen inhibition.



1. GİRİŞ

Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyon çok büyük ticari öneme sahiptir. UV ile sertleştirme endüstrisinin % 80 ' i serbest radikal polimerizasyonu yöntemini kullanmaktadır. Mürekkep, tahta kaplama, yapıştırıcı, optik fiber, baskı plakaları, baskı ve paketlenme ve 3D fotomodelleme alanlarında, radyasyonla sertleştirme teknolojisi yaygın olarak kullanılmaktadır.

Hemen hemen tüm UV ile sertleştirme işlemleri hava ortamında yürütüldüğünden atmosferdeki oksijen, filmlere yalnız sertleşmenin başında değil, sertleşme işlemi sırasında da nüfuz edebilir. Oksijen, başlatıcı radikalleri ve büyüyen polimer radikallerini yok ederek polimerizasyonu geciktirir. Bu problemle başa çıkmak için formülasyonlar azot battaniyesi altında sertleştirilebilir veya alternatif olarak formülasyonlara tersiyer aminler ilave edilir.

Tiyol bileşiklerinin ilavesi de oksijenin geciktirici etkisini, oluşan peroksi radikallerinin tiyolden hidrojen abstrakte ederek tiyil radikalleri oluşturması ile gidermektedir. Ancak tiyollerin en büyük dezavantajı istenilmeyen kokusudur.

UV ile sertleştirilen formülasyonlar, fotobaşlatıcı sinercist, oligomer ve reaktif seyrelticiden oluşur. Polimerizasyon işlemi, fotobaşlatıcılardan üretilen reaktif parçacıklar ile monomerlerin zincir reaksiyonlarından meydana gelir. Sisteme bağlı olarak, polimerizasyon radikalik, katyonik ve anyonik olabilir. Fotobaşlatıcının performansı, polimerizasyon sisteminin etkinliğini önemli ölçüde etkiler. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu ticari uygulamalar açısından her geçen gün çok daha fazla önem kazanmaktadır.

Bunun en önemli nedenleri arasında, yeni prepolimerlerin sentezi ve UV-vis ve IR bölgesinde değişen dalga boyundaki radyasyona etkin bir şekilde cevap veren geniş spektrum aralığına sahip olan fotobaşlatıcılardan kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada, yeni bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenen 2-Merkapto tiyozantonun (TX-SH) etkinliği metilmetakrilat (MMA) ve stirenin (St) fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda incelenmiştir.

Serbest radikal polimerizasyonu TX-SH için hava ve azot atmosferinde yürütülmüş ve bulunan değerler tiyol-tiyozanton sistemi ile kıyaslanmıştır.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Fotokimya

Fotokimya, ışığın madde ile etkileşimi sonucunda başlattığı kimyasal reaksiyon işlemleri ile ilgilidir. Bununla beraber, kimyasal reaksiyonların genellikle fotofiziksel işlemlerle bir yarış halinde olduğu bilinmektedir. Işık, diğer elektromanyetik radyasyonlarda olduğu gibi, bir hıza sahiptir, vakumda bu değer $c=2.997 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$ dir. Oysa, ortamda herhangi bir biçimde bir madde var ise, ışık farklı hızda hareket edecektir (Guillet, 1985). Bu hız c' ile gösterilirse;

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

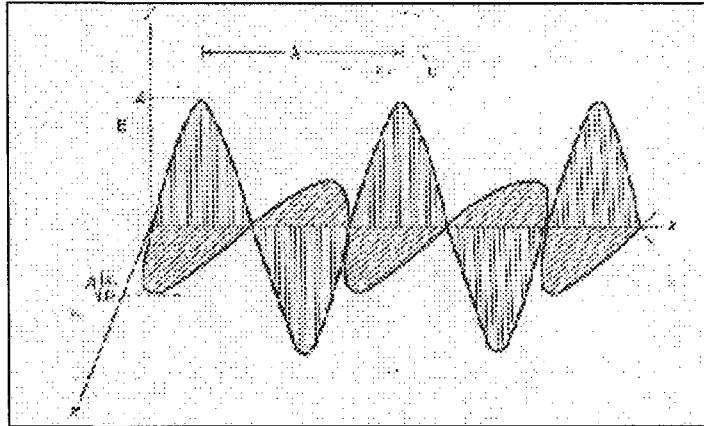
ϵ = Ortamın dielektrik sabiti

η =Manyetik Geçirgenlik

c = Işık Hızı

Elektromanyetizmin klasik teorisinde ışık, elektrik ve manyetik alanları içeren titreşimlerin çaprazlaması olarak açıklanır (Wayne, 1970).

Maxwell'in elektromanyetik alan teorisi, radyasyonu E, elektrik vektör ve manyetik vektör H terimleri ile tanımlar. Elektrik ve manyetik vektörler çoğalma yönüne göre dikeydirler ve birbirlerine göre doğru açılıdır (Wayne, 1970).



Şekil 2.1. Elektrik ve Magnetik alanların gösterimi

x Kartezyen koordinatı çoğalma yönündedir. Böylece elektrik vektörü xy düzleminde bulunur. Manyetik vektör H ise xz düzleminde. Radyasyonun yoğunluğu elektrik vektörünün büyüklüğünün karesiyle orantılıdır. A manyetik vektörünün büyüklüğüdür ve $A\sqrt{(\epsilon/\eta)}$ ile gösterilir ($\epsilon = \eta = 1$ vakumda) (Guillet,1985; Wayne, 1970).

Işığın rengi radyasyonun dalgaboyu ile hesaplanır. Dalgaboyu, ardarda gelen maksimum ve minimumlar arasındaki doğrusal uzaklıktır. Frekans ise belirli bir noktadan birim zamanda geçen dalga sayısıdır. Dalganın frekansı, ışığın geçtiği ortama bağlı olmayıp sadece ışımayı oluşturan kaynağın cinsine bağlıdır (Wayne, 1970).

$$c = \lambda \nu \quad (2.2)$$

c = ışımının yayılma hızı

ν = frekans

λ = dalgaboyu

2.2. Işığın Kuantum Mekaniksel Tanımı

Moleküller tarafından ışığın absorpsiyonu ve emisyonunu anlayabilmek için dalga teorisine ilave olarak ışığın, enerjileri kuantize olmuş fotonlardan oluştuğu dikkate alınmalıdır. Kuantum teorisinde herhangi bir elektromanyetik radyasyonun foton olarak adlandırılan partiküllerden oluştuğu gözönüne alınır ve fotonların herbirinin enerjisi E ile gösterilir (Guillet,1985).

$$E = h \nu = h c/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (2.3)$$

$\bar{\nu}$ = Dalga sayısı

ν = Frekans

c = ışık hızı

2.3. Işığın Madde ile Etkileşimi

Fotokimyada da kuantum teorisine uyulur. Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra da çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Kuantum verimi herhangi bir işlem için aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\Phi_i = \frac{\text{Üretilen molekül sayısı}}{\text{Absorblanan foton sayısı}} \quad (2.4)$$

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).

2.4. 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 disosiyasyon , izomerizasyon, floresans, fosforesans, ışımasız geçişler ve molekülün uyarılmış halinin deaktivasyonuna yol açacak diğer tüm reaksiyonlardır. Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu genellikle Beer- Lambert kanunu ile açıklanır (Guillet, 1985).

$$I/I_0 = 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l} \quad (2.5)$$

I_0 = gelen ışık yoğunluğu

I = geçen ışık yoğunluğu

ϵ = molar absorpsiyon katsayısı

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

Molar absorpsiyon katsayısı, belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorblayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Bir homojen karışımda birden fazla absorblayıcı parçacık bulunursa Beer-Lambert kanunu ; eşitlik (2.6) ile ifade edilir.

$$I/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i]l} \quad (2.6)$$

Deneyssel olarak gözlenen absorpsiyon A ile gösterilir.

$$A = \log_{10} (I/I_0) = \epsilon.c.l \quad (2.7)$$

olarak verilir.

2.5. Singlet ve Triplet Haller

Birçok moleküler sistemde temel haller singlettir. Burada tüm elektronlar çiftleşmiştir. Bir temel singlet halden direkt uyarılma ile uyarılmış triplet hale geçiş spin yasaklıdır ve $n\pi^*$ geçişleri için önemsizdir. Bununla beraber, triplet hal, bir üst uyarılmış seviyedeki çiftleşmemiş elektronlardan birinin, spin-orbital etkileşiminin bir sonucu olarak, uyarılmış singlet haldeki bir elektronun spin değişikliği ile yerleşmesidir. Bu sistemlerarası geçiş olarak bilinen bir işlemdir (ISC). Hund kuralına göre en yüksek spin çokluğu en düşük enerji seviyesinde olduğundan verilen elektronik konfigürasyonun triplet hali ona uygun olan singlet halin enerjisinden daha düşüktür. Eğer iki elektron paralel spine sahipse Pauling ' in hariç tutma prensibine göre aynı moleküller orbitali işgal edemezler ve sonuç olarak uzayın farklı bölgesinde yer alırlar. Bu nedenle, elektron-elektron itmesini azaltarak ve uygun halin enerji seviyesi düşer (Guillet, 1985).

2.6. Uyarılmış Enerjinin Dağılımı

Bir molekül bir foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçer. Çünkü onu çevreleyenlerle bir termal denge sözkonusu değildir ve genelde kısa ömre sahip olacaktır. Bunun nedeni de uyarılmış molekülün daha düşük hale deaktivasyonuna katkıda bulunacak olan bir seri işlemdir. Bütün bu kimyasal ve fiziksel işlemler (çizelge 2.1) de verilmiştir (Guillet, 1985).

2.7. Elektronik Olarak Uyarılmış Molekülün Enerji Dağılımı Biçimleri

Fotofiziksel İşlemler : Termal Enerjiye Dönüşüm

Haller Arasında Dönüşüm

Enerji Transferi

Işımalı Dağılım

Fotokimyasal İşlemler : Serbest Radikal Oluşumu

Halka Kapanması

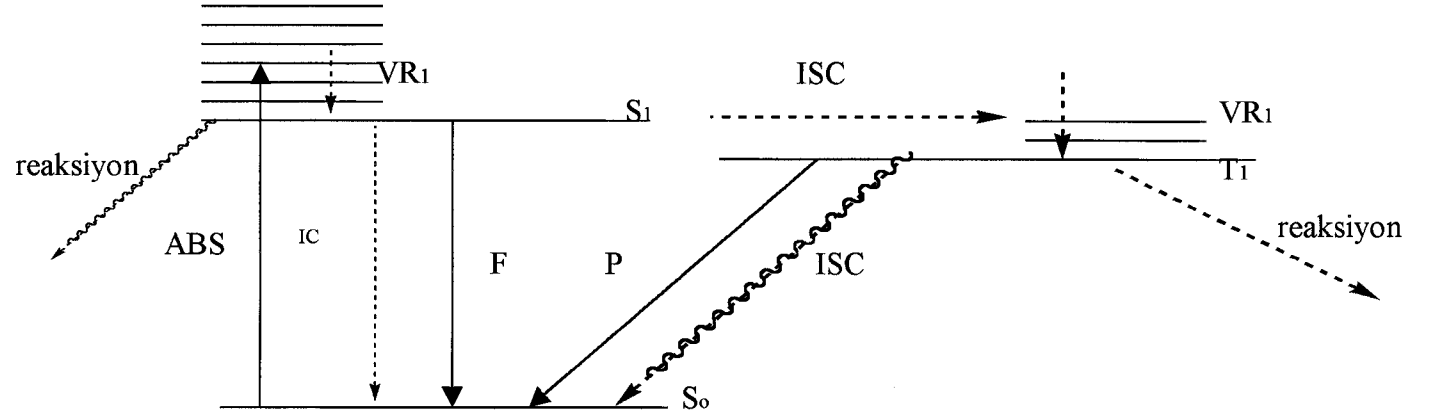
İntramoleküler Düzenleme

Eliminasyon

Çizelge 2.1 Fotofiziksel ve Fotokimyasal işlemler

Eğer bir işlem kimyasal olarak ayırdedilen ürünler verirse, bu işlemin fotokimyasal bir işlem olduğu söylenebilir. Diğer türlü kimyasal işlem bir fotofiziksel işlem olarak adlandırılabilir. Olası uyarılmış hallerden enerji dağılım biçimleri Jablonski diyagramında (Şekil 2.2) de verilmiştir.

Bu diyagramda sadece en düşük enerji seviyeleri S_1 ve T_1 gösterilmiştir (Guillet, 1985).



Şekil 2.2 Jablonski Diyagramı

Daha yüksek enerjili singlet ve triplet halleri vardır. Franck-Condon prensibine göre bir fotonun absorpsiyonu için geçen zaman ve bir elektronun uyarılmış hale geçişi 10^{-15} sn. mertebesi kadar çok kısadır. Bu birçok molekülün titreşim periyodu ile (10^{-13} sn.) kıyaslandığında, bu değerin çok küçük kaldığı görülmektedir ve bu nedenle çekirdek absorpsiyon işlemi sırasında pozisyonu ve kinetik enerjisini değiştiremez. Eğer kromofor, daha yüksek bir singlet hale uyarılırsa, sistemiçi geçiş (IC) olarak adlandırılan 10^{11} ile 10^{13} sn⁻¹ mertebesinde çok hızla oluşan bir işlem meydana gelir. Bu oluşumun gerçekleşme olasılığı, haller arasındaki enerji boşluğu ile ters orantılıdır. Bu nedenle, S₀ ve S₁ arasındaki büyük enerji boşluğu sistemiçi geçişle S₁' in S₀' a dönüşüm hızının azalmasına neden olur. Genelde, benzer çokluğa sahip haller arasındaki elektronik dönüşümler, sistemiçi geçiş olarak bilinir. Oysa ki, farklı çokluğa sahip haller arasındaki geçişler sistemlerarası geçiş (ISC) olarak bilinir. Bu işlemler, ışık fotonunun emisyonu olmaksızın gerçekleştiğinden ışımasız işlemler olarak adlandırılır (Guillet, 1985; Wayne, 1970; Cowan, 1976; Turro, 1991).

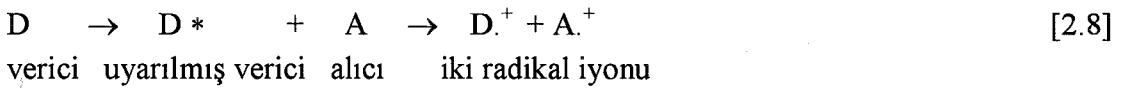
Sistemiçi ve sistemler arası geçişin tersine floresans ve fosforesans işlemleri ışımalıdır. Kasha kuralına göre verilen bir çokluğun ışık yayınlama seviyesi o çokluğun en düşük enerji seviyesidir (S_1 veya T_1). $S_2 \rightarrow S_1$ ve $S_1 \rightarrow T_1$ ışımasız işlemleri $S_1 \rightarrow S_0$ ve $T_1 \rightarrow S_0$ ile kıyaslandığında göreceli olarak büyük hız sabitlerini gösterir

$$K_f = 10^7 - 10^9 \text{ sn}^{-1} \quad K_p = 10^{-1} - 10^4 \text{ sn}^{-1}$$

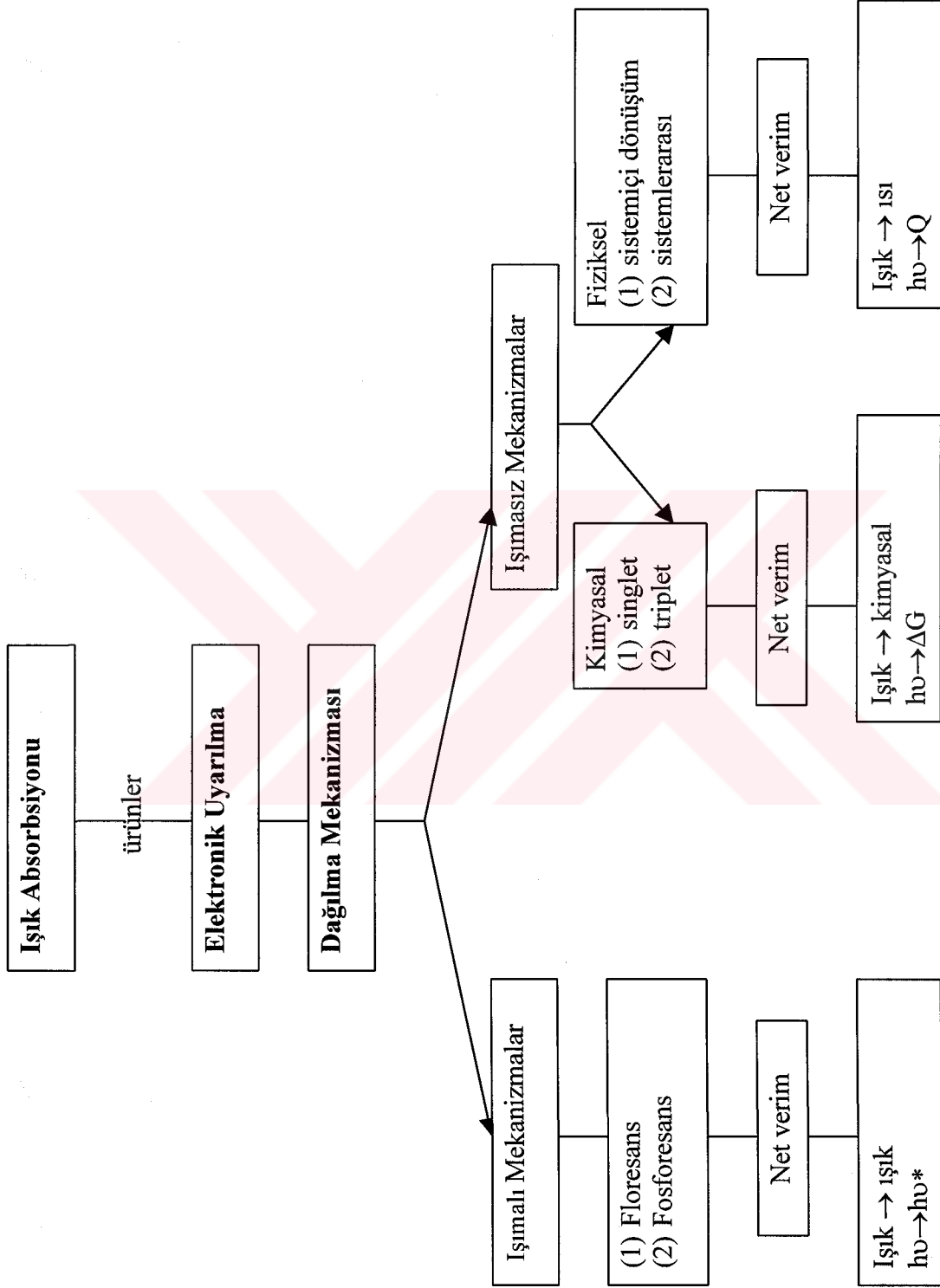
Bu ışımalı işlemlerin etkinliği genellikle düşük sıcaklıklarda veya yüksek viskoziteli çözücülerde artar. Bunun sonucu olarak emisyon spektrumları düşük sıcaklıklardaki matriksde (cam) veya oda sıcaklığında rijit bir polimerde ölçülür.

Uyarılmış triplet hallerin ömrü herhangi bir uyarılmış singlet halden daha uzundur. Böylece, belirgin fotobaşlatma işlemlerinde etkin olan birçok fotokimyasal reaksiyon triplet hal üzerinden gerçekleşir. Uzun ömre sahip olan triplet hallerin, bunun bir sonucu olarak bimoleküler reaksiyon verme olasılıkları kısa ömürlü uyarılmış singlet hallere göre çok daha fazladır. Fotobaşlatma işlemlerinin bir çoğunda triplet hal önemli bir kısmı oluşturur. Triplet enerji transferi, triplet hale sahip bir alıcı molekülünün verici molekülünden daha düşük enerjiye sahip olduğunda oluşur. Verici moleküller bu durumda sensitizer olarak adlandırılır.

Triplet haller bölünme ve elektron transfer reaksiyonlarının oluşumunda önemli ara ürünlerdir. Elektron transfer işlemleri de iki radikal parçacığı oluşturur (Cowan, 1976).



Organik fotoreaksiyonlar Şekil 2.3 de gösterildiği gibi özetlenebilir (Turro, 1991).



Şekil 2.3 Organik Fotoreaksiyonlar

2.8. Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyonu

Fotopolimerleşen formülasyonlarda, başlatıcı parçacığın oluşumunu sağlayan birinci reaksiyon adımı bir fotokimyasal reaksiyondur. Polimerizasyonun kendisi bir termal zincir reaksiyonudur. Bu zincir işlemi birincil fotokimyasal eylemi birkaç yüz kez hızlandırır ve fotopolimerizasyonun diğer birçok fotokimyasal reaksiyonun tersine neden çok etkin ve sanayi uygulamaları için kabul edilebilir bir işlem olduğunu açıklar. Polimerizasyona uğrayan formülasyon bileşenleri fotoreaktif olmadıklarından ışığı absorblayacak ve uyarılmış halinden reaksiyon verecek bir bileşiğin formülasyona ilave edilmesi gereklidir. Bu reaksiyon, polimerizasyon işlemini başlatacak 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 çifte bağlarına katılarak monomer üzerinde yeni bir radikal merkez oluşturur. Bu işlem polimerizasyon reaksiyonunun başlamasıdır. Başlama adımını çoğalma, zincir transferi ve sonlanma izler (Papaz, 1978; Odian, 1981; Roffey, 1982).

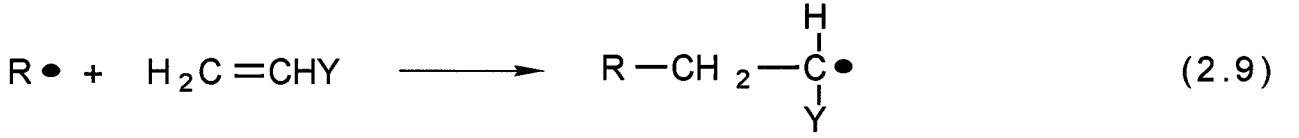
2.8.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu; serbest radikal parçacıkları tarafından başlatılan bir zincir reaksiyonudur. Başlama , çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşur. Serbest radikal polimerizasyonunda vinil monomerleri çok büyük öneme sahiptir (O dian, 1981).

Başlama :

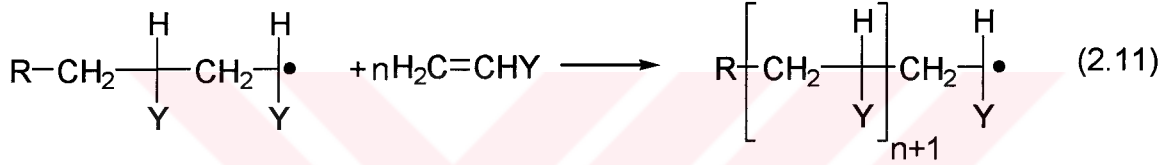
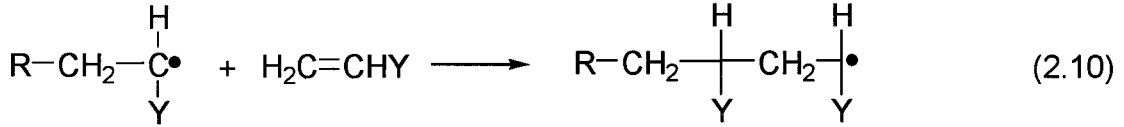
Uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonlarının, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (O dian, 1981).

Serbest radikal parçacıkların simetrik olmayan süstitüye alkene katılımı en kararlı radikalin 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 (O dian,1981).



Büyüme :

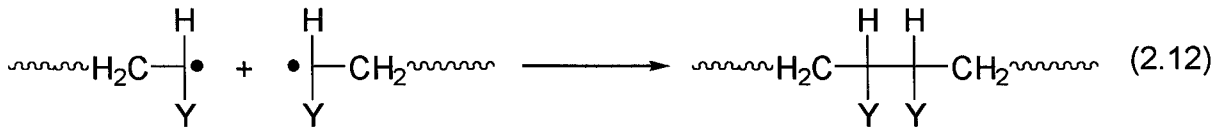
Büyüme adımı, büyüyen polimer zincir sonlarına monomerin katılma yolu ile ilerler.



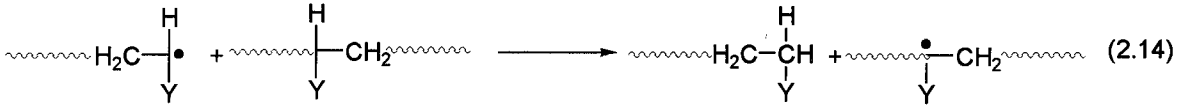
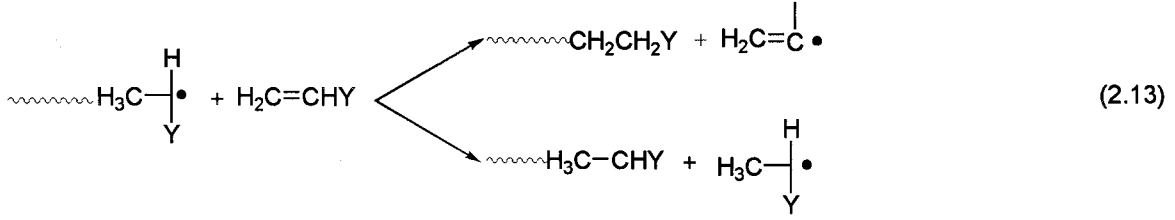
Sonlanma :

Büyüyen bir polimer zincirinin sonlanması, iki polimer radikalının bimoleküler bir reaksiyonunu kapsar. Sonlanma adımı, iki mekanizma yolu ile ilerler (Ođian, 1981).

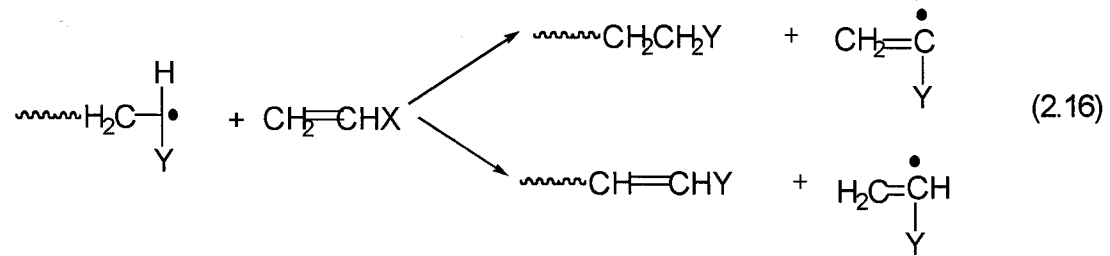
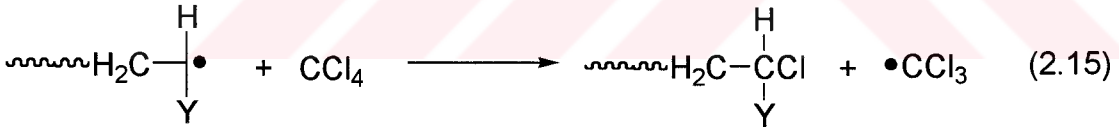
a) Birleşme ile Sonlanma : Bir polimer zincirini oluşturmak için, iki radikal çifti içindeki katılmalarıdır.



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



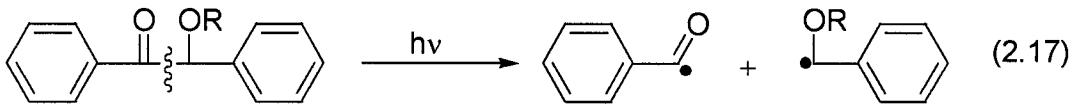
Zincir polimerizasyonu; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen, diğer reaksiyonlarda meydana gelebilir ve polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar; zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlarından oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücünden, reaksiyona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



2.9. Fotobaşlatıcı Sistemleri

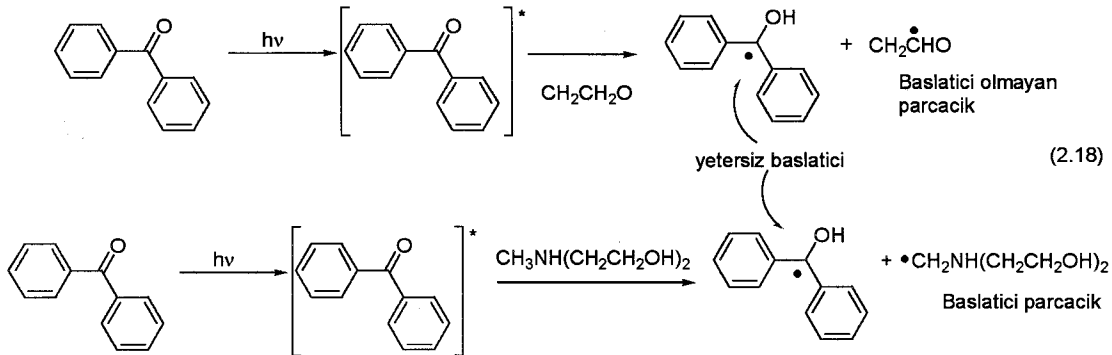
Başlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik veya anyonik olarak sınıflandırılırlar.

Nadir olarak başlatıcılar 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 α -bölünmesi reaksiyonu vererek iki radikal üretirler.

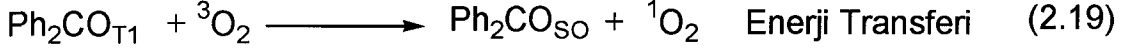


α -bölünme reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığından genellikle biri reaktiftir. Ketonun uyarılmış triplet halinden reaksiyon oluşur. Bölünme reaksiyonu çok hızlı bir şekilde oluşur $K_{\text{dis}} > 10^9 \text{ sn}^{-1}$. Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1\text{-}50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez (Davidson, 1999; Dietliker, 1991).

II. tip başlatıcılar, uyarıldıklarında uygun bir verici molekülünden atom veya elektron abstraksiyonu gerçekleştirerek karbon merkezli radikal oluştururlar ve bu polimerizasyon işleminde bu radikal başlatıcı parçacık olarak davranır (Davidson, 1999; Dietliker, 1991).

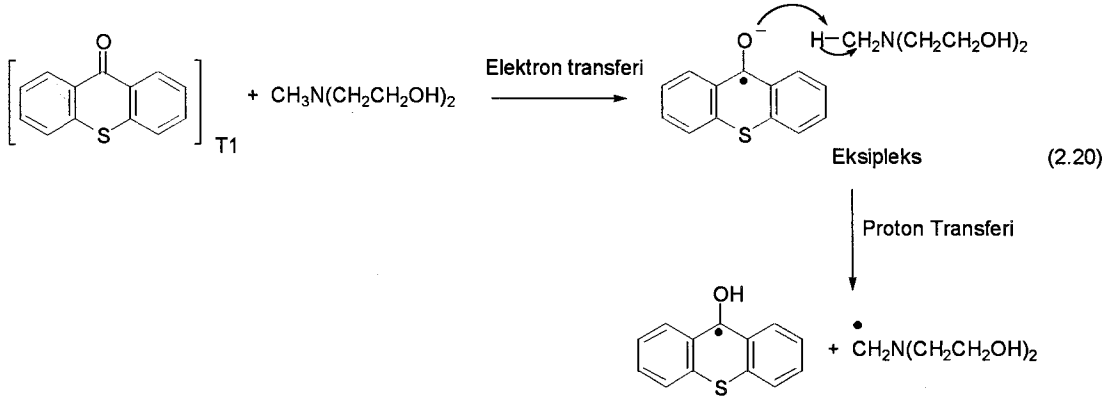


Fotobaşlatıcı olarak kullanılan benzofenon uzun triplet ömre sahiptir ($\sim 10^{-3} \text{ sn}^{-1}$) ve hidrojen veya elektron abstraksiyonu ile indirgenir. Ayrıca oksijene enerji transferi ile deaktive olur .

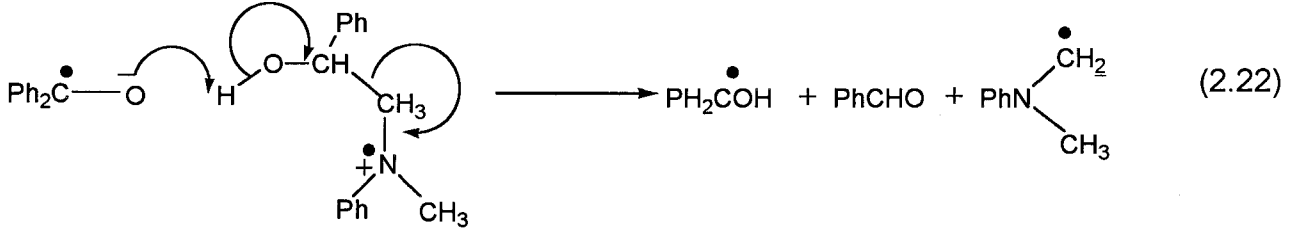
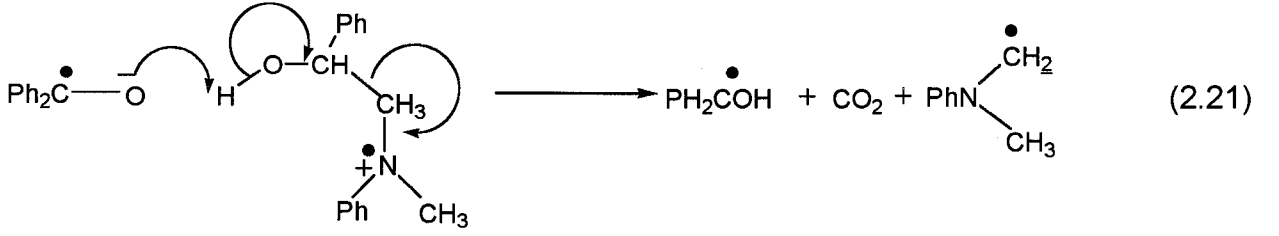


Bütün II.tip sistemlerde oksijene enerji transferi ve sinerjist ile reaksiyon arasında bir yarış vardır. Hatta akrilat, metakrilat grupları ve stirenin yüksek enerjili triplet hallerini benzofenonda olduğu gibi söndürürler. II. tip sistemlerde sinerjistin rolü çok önemlidir. Sinercist olarak genellikle tersiyer aminler kullanılır. Bunun nedeni; fotobaşlatıcının triplet haliyle etkin reaksiyon vermeleri ve kürleşmede oksijenin inhibasyon etkisini geciktirmeleridir (Davidson, 1999).

Triplet keton, alkanlar, eterler ve alkoller gibi çeşitli maddelerden hidrojen atomu abstrakte ederler. Düşük iyonizasyon potansiyeline sahip atom veya grupları içeren bileşikler elektron transfer işlemiyle uyarılmış ve singlet hallerle reaksiyon verebilirler. Bu da proton transferi reaksiyonuna dönüşerek radikalik reaksiyonları oluştururlar (Hageman, 1989).



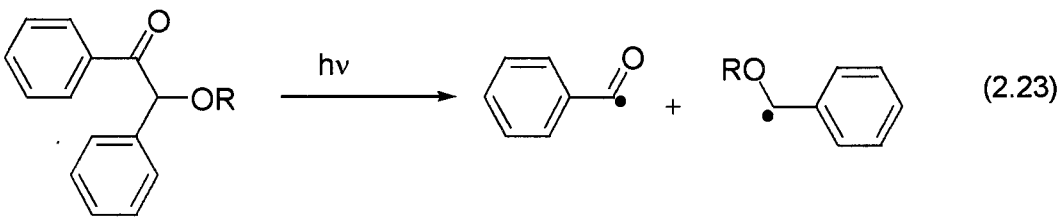
Bu mekanizma yardımıyla 2-amino alkollerin ve α -amino asitlerinde sinercist olarak davranabilecekleri saptanmıştır.



Ayrıca heteroçiklik bileşikler, aromatik nitro bileşikler, boyalar gibi diğer parçacıklar önerilen mekanizma uyarınca benzofenona benzer reaksiyon verirler (Davidson, 1999; Dietliker, 1991).

2.9.1. I.Tip Serbest Radikal Başlatıcıları

Benzoin ve benzoin eterler en erken bulunan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindendir ve radyasyonla kürleştirilmede yaygın olarak kullanılmışlardır. Ürün analizi, radikal yakalanması, ^1H NMR, kimyasal indüklenmiş dinamik polarizasyonu gibi tekniklerle yapılan incelemeler sonucunda bir benzoil ve α -süstitüe benzoil radikalinin oluştuğu saptanmıştır (Papaz, 1978; Dietliker, 1991; Paul, 1986).

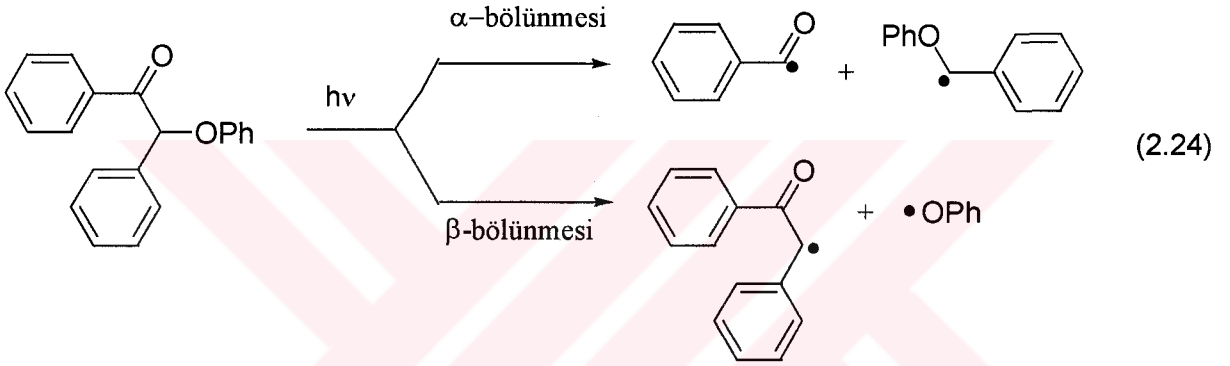


Benzoil radikal α -süstitüentli benzil radikali

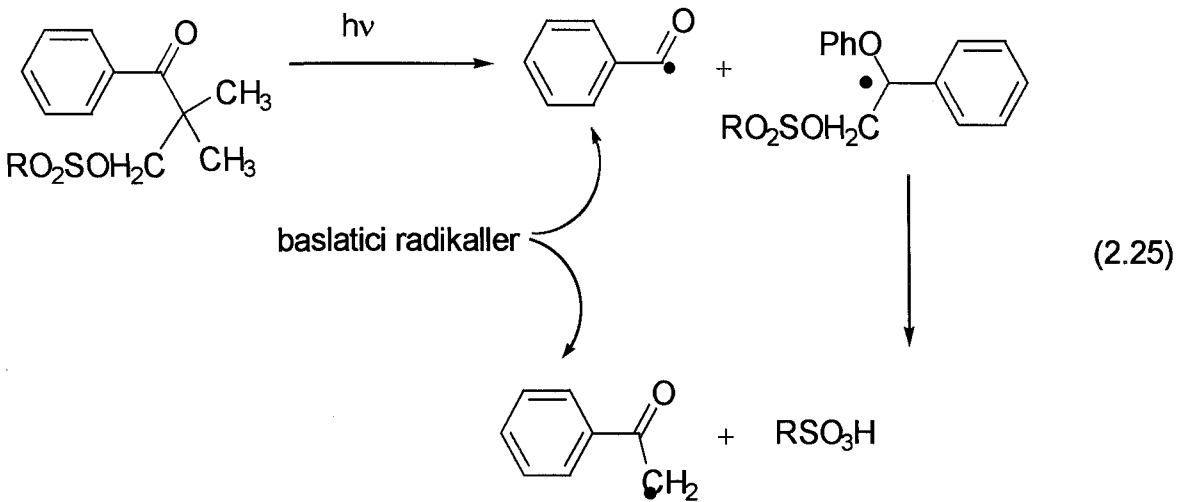
R = H veya alkil

Akrilatların, metakrilatların ve stirenin poimerizasyonunu benzoil radikali başlatmaktadır. Her ne kadar α -süstitüe benzoil radikalının başlatmadaki rolü tartışılada bu radikalın reaktif olmadığı ve akrilatların kürleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışına sahip olduğu gözlenmiştir (Davidson, 1999).

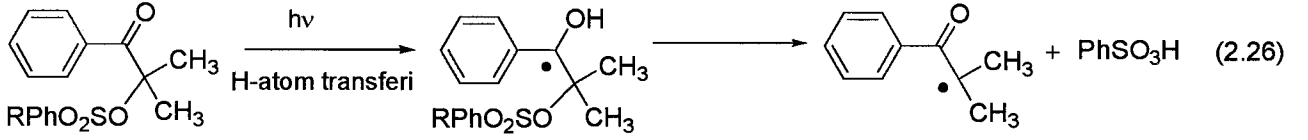
Benzoin aril eterleri, çok yaygın olarak kullanılımasalarda bazı ilginç fotokimyasal özelliklere sahiptirler. Bu bileşikler α ve β bölünme reaksiyonlarının her ikisinde verirler (Papas, 1978; Dietliker, 1991; Holman, 1984; Hagemen, 1989; Fouassier, 1995; Paul, 1986).



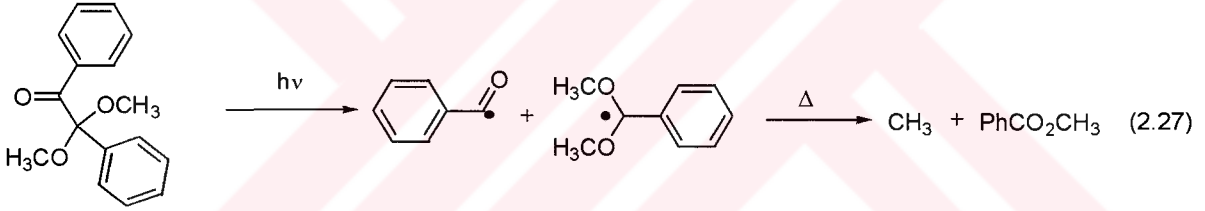
Benzoin etil eterin ilginç bir özelliği fotobeyazlaşma özelliğine sahip olup kompozitlerin kürleştirilmesi için kullanılmasıdır. Aydınlatma ile iki aktif radikal ve sülfonik asit verirler (Davidson, 1999).



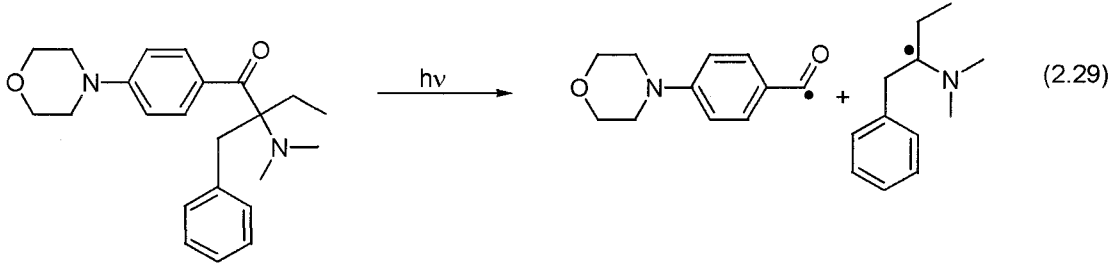
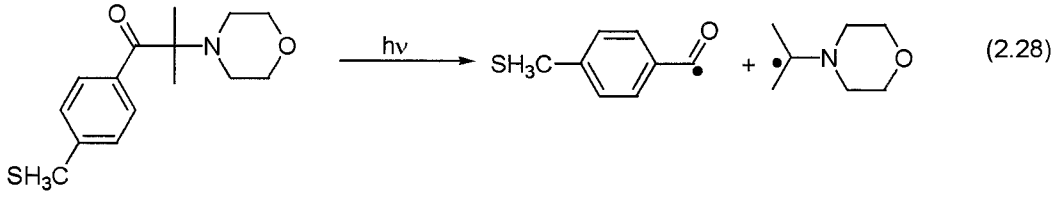
Sülfonik asit bir II. Tip radikalik sistemi ile de üretilebilir.



Benzil ketaller çok kullanılan ve ticari olarak sağlanabilen α -bölünmesine uğrayan fotobaşlatıcılardandır. Bunların en bilinen örneği 2,2-dimetoksi-2-fenil asetofenondur. Bu bileşik yüksek termal kararlılığa sahiptir. Çok hızlı fotokimyasal bölünme reaksiyonu verir (Dietliker, 1991).



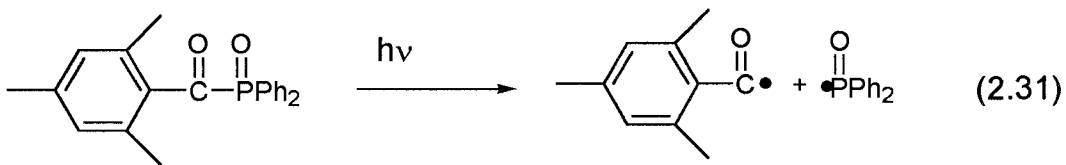
α -bölünmesine uğrayarak tersiyer hidroksi alkil radikalleri veren bir seri fotobaşlatıcı vardır. Son yıllarda α -amino asetofenon türevleri en yeni tip α -bölünebilen fotobaşlatıcılardandır. En etkinleri, benzoil kısmına kuvvetli elektron verici sübstitüentlerin yani alkil tiyo veya dialkil amino gruplarının takıldığı türevleridir. Bu bileşikler tiyozanton veya diğer sensitizerler ile sensitize edilebilirler (Dietliker, 1991; Arsu v.d., 1995; Jockush ve Turro, 1998; Aydın ve Arsu, 1999).

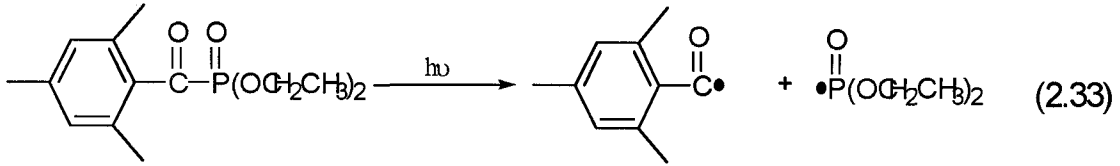
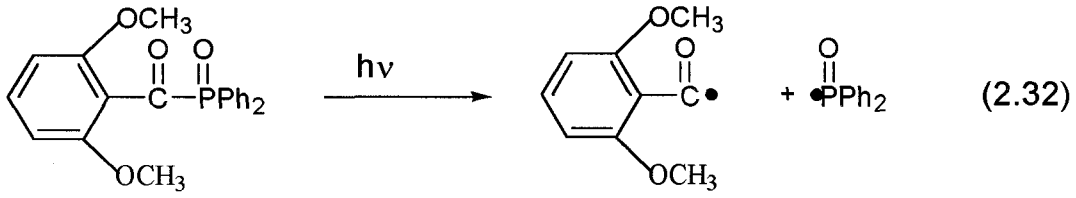


α -bölünmesine uğrayan karbon sülfür bağ bölünmesi veren tiyobenzoik s-aril esterleride I. tip fotobaşlatıcı sınıfına girer.

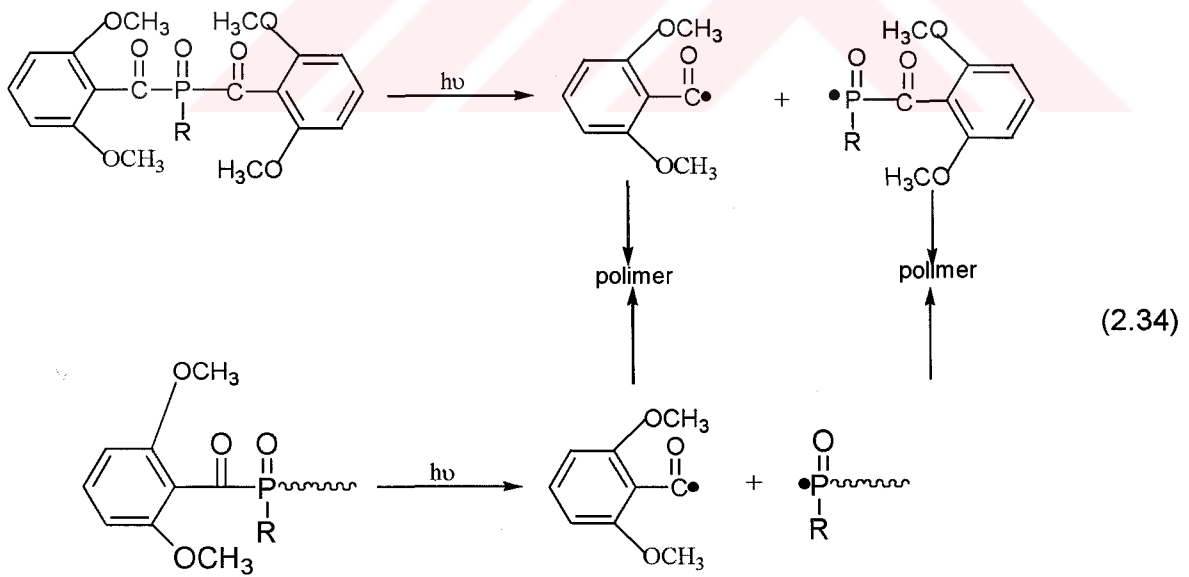


Karbon fosfor bağ bölünmesine uğrayan fotobaşlatıcılar açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitlerdir, bunlar süstitüe benzoil radikalleri ve fosfor merkezli radikalleri verecek şekilde bölünürler. Her iki radikalde akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonunu başlatırlar. 380 nm ve üzerinde absorpsiyona sahiptirler (Dietliker, 1991; Baxter v.d., 1987; Jockush ve Turro, 1999; Baxter v.d, 1988)



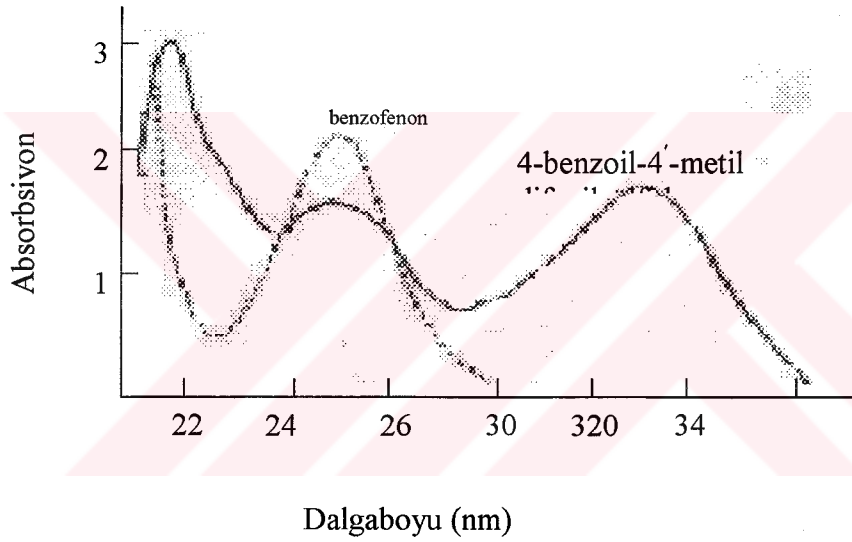


Bisaçilfosfin oksitin fotodekompozisyonu sonucu oluşan benzoil ve fosfinoil radikallerinden, fosfinoil radikalının benzoil radikalinden en az 3 kat daha reaktif olduğu bulunmuştur (Jockush ve Turro, 1999).



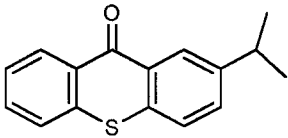
2.9.2. II. Tip Serbest Radikalik Başlatıcıları

Bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonu, en ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistemdir. Tersiyer amin olarak genellikle bir alifatik amin, çok reaktif bir N-metil grubunu içeren bir sinercist kullanılmıştır. Benzofenon aromatik halkası sübstitüentlerin takılmasıyla absorpsiyon spektrumu kırmızıya daha fazla kayar. İyi kürleştirme oranı ve kürleştirme hacmine sahip olan 4,4' -difenoksi benzofenon durumunda olduğu gibi, 4 pozisyonundaki alkoksi sübstitüentler absorpsiyonu kırmızıya kaydırırlar. Bir sülfür sübstitüentinin varlığı, absorpsiyon bandını daha fazla kırmızıya taşır (Davidson, 1999; Dietliker, 1991).

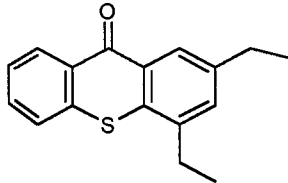


Şekil 2.4. Bazı benzofenonların absorpsiyon spektrumları

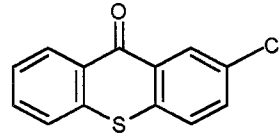
Tiyoantonlar ~350 nm de güçlü bir absorpsiyon gösteren bileşiklerdir. Bunlar radyasyon kürleştirme sistemlerinde yaygın olarak kullanılırlar (Dietliker, 1991; Fouassier, 1985).



2-izopropil tiyoanton (ITX)



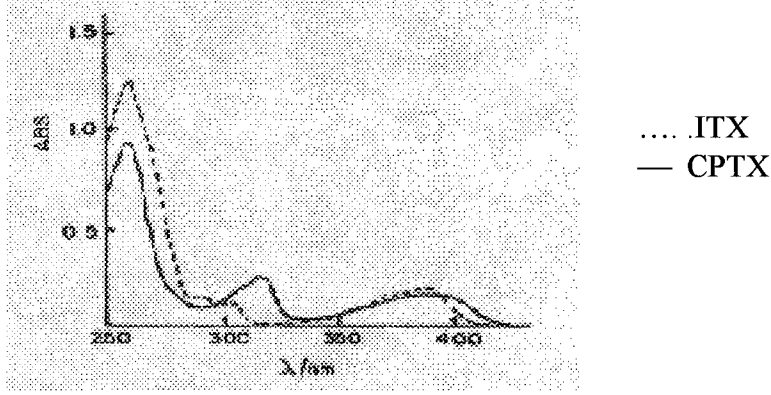
2,4-dietil tiyoanton (DETX)



2-Kloro tiyoanton (CPTX)

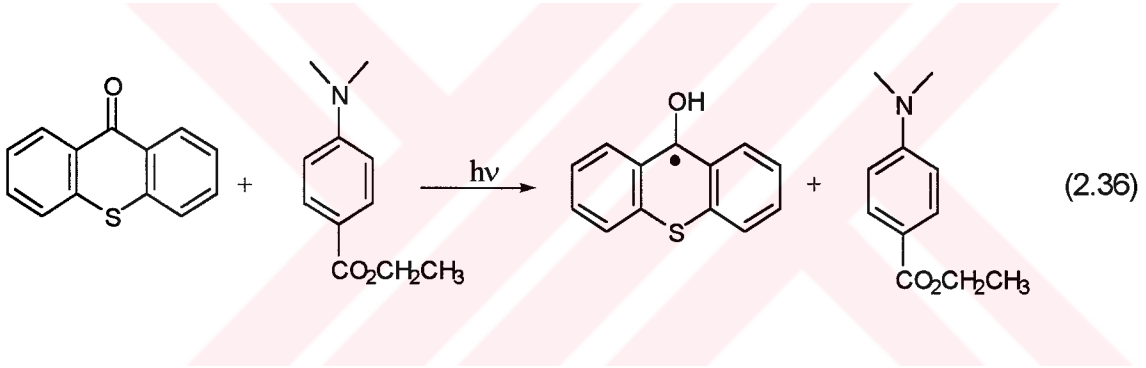
[2.35]

Son zamanlarda 400 nm de absorpsiyon veren tiyozantonlar sentezlenmiştir.



Şekil 2.5. Bazı tiyozantonların absorpsiyon spektrumları

Tiyozantonlar alifatik aminlerle olduğu gibi aromatik aminlerle de kullanılabilirler. Örneğin; etil-4-dimetil amino benzoat ve ilgili esterleri sinercist olarak kullanılırlar (Davidson, 1999).

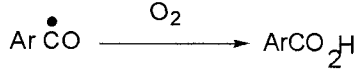
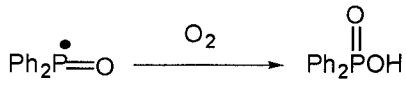


2.10. Oksijen İnhibasyonu

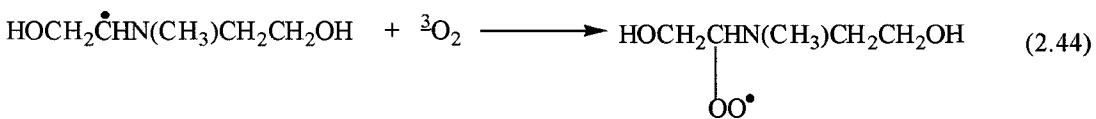
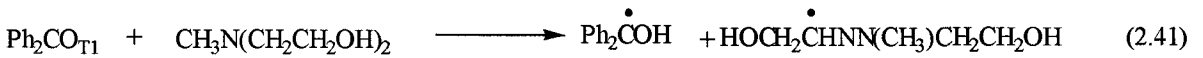
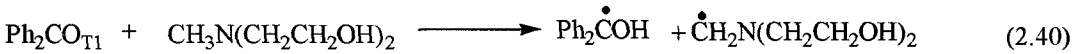
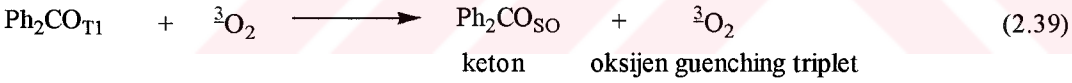
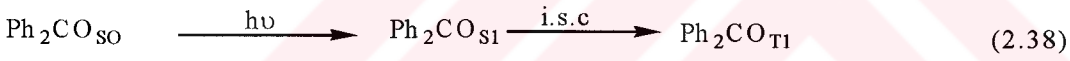
Oksijen inhibasyonu yalnızca kürleşme hızını düşürmekle kalmayıp, kinetik zincir uzunluğunuda düşürür ve oksitlenmiş parçacıkların kaplamada yer almasını sağladığından kaplamanın özelliklerini olumsuz etkiler. Bir formülasyonda varolan oksijen, fotobaşlatıcının aktif uyarılmış halini söndürür. Yani başlatıcı tarafından üretilen radikalleri ve büyüyen makroradikalleri yok eder.

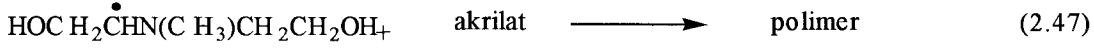
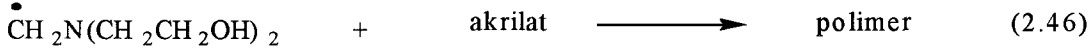
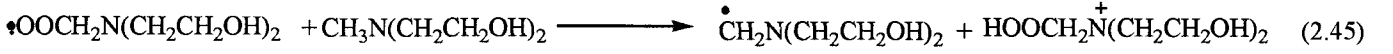
I. tip fotobaşlatıcılar çok kısa ömre sahip olduklarından oksijenin olumsuz etkisinden fazlaca etkilenmezler. Fakat II. Tip sistemlerde triplet başlatıcı ve sinercist başlatıcı arasındaki bimoleküler reaksiyondan dolayı bu geçerli değildir (Davidson, 1999).

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 inhibasyonun II. Tip başlatıcı sistemlerini etkilemesine örnek olarak benzofenon-N-metil dietanolamin sistemi alınabilir (Aydın ve Arsu, 1999).





Eşitlik (2.40) ve (2.41) reaksiyonlarında benzofenon-ketil radikali oluşur. Bu da oksijen ile reaksiyona girerek (2.42) bir hidroperoksi radikal, oluşturur ve bu radikal tersiyer aminle reaksiyon vererek diğer bir α -amino alkil radikalının oluşumuna yol açar (Davidson, 1999).

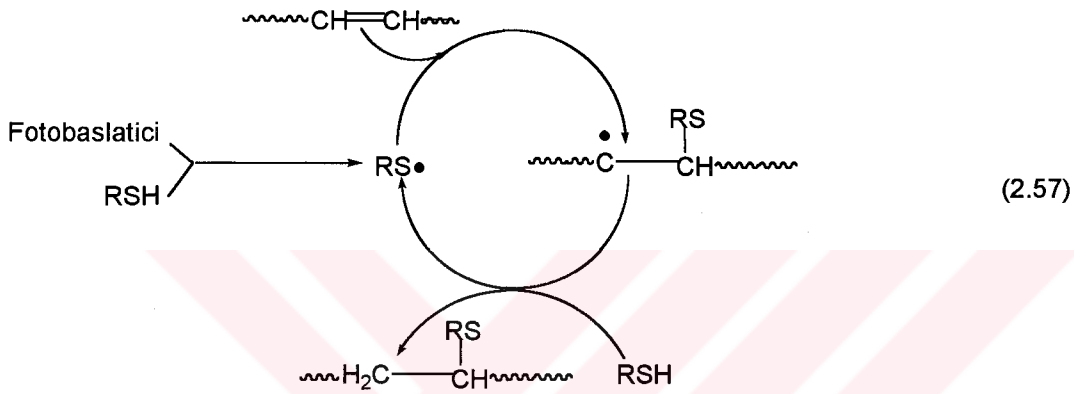


Eşitlik (2.40) ve (2.41) de ki reaksiyonlarda üretilen α -amino alkil radikalleri oksijen ile reaksiyona girerek peroksi radikallerini verir (2.43), (2.44). Bu radikaller tekrar tersiyer aminlerle reaksiyon vererek α -amino alkil radikallerini üretir. Sinercist olarak davranan bir aminin etkinliği ve oksijen inhibasyonunu gidermedeki yeteneği onun α -C-H bağının reaktivitesiyle ilgilidir (Davidson, 1999).

Oksijen inhibasyonundan etkilenmeyen polimerizasyon işlemleride mevcuttur. Tiyol-en reaksiyonları bunlara örnek olarak gösterilebilir.

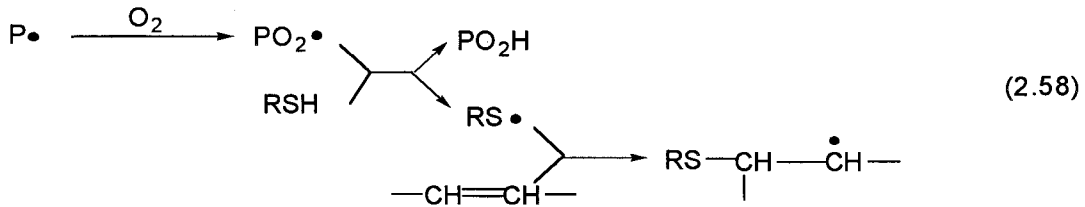
2.12 Tiyol-en Çalışmaları

Fotobaşlatılmış tiyol-en polimerizasyonları ile yapılan çalışmalar 20 yıldan daha fazla süredir sürmektedir. Bu çalışmalarda elde edilen ana bulgular Jacobine tarafından son zamanlarda geniş bir biçimde ele alınmıştır. Bu çalışmalara göre polimerizasyon, tiyil radikallerini (RS.) kapsayan bir zincir transfer reaksiyonu tarafından gerçekleştirilen basamak-büyüme katılma mekanizması ile ilerler (Decker ve Viet, 2000).



C. Decker ve T.Nguyen Thi Viet yapmış oldukları çalışmalarda tiyol-en reaksiyonlarını değişik yönleriyle ele almışlardır. Bu konuda yapılan çalışmalardan biri termoplastik stiren-butadien elastomerlerinin yüksek hızdaki fotoçapraz bağlanmaları üzerinedir. Bu konu üzerine daha önce yapılmış olan çalışmalarda görülmüştür ki fotobaşlatılmış tiyol-en polimerizasyonu termoplastik SBS kauçuğunu çapraz bağlamak için en verimli yoldur (Decker ve Viet, 2000).

Çapraz bağlanma prosesleri doymamış polibutadien ile birlikte kopolimerize olan multifonksiyonel akrilat veya tiyol monomerlerinin katılımı ile hızlandırılabilir. Tiyol-en polimerizasyonu, oksijenin geciktirici etkisine karşı çok duyarlı değildir. O₂ “scavenging”i sonucu oluşan peroksi radikalleri (PO₂•) tiyol ile de reaksiyona girerek zincir reaksiyonunun çoğalmasına katkıda bulunur (Decker ve Viet, 2000).

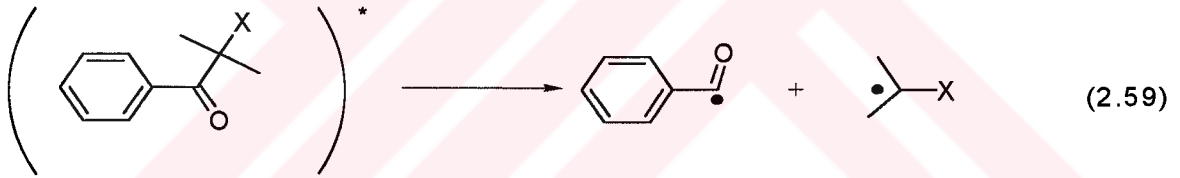


Termoplastik stiren/butadien elastomerleri bir üç fonksiyonlu tiyol çaprazbağlayıcının (TRIS) varlığında ultraviyole ışığı altında , ortam sıcaklığında çaprazbağlanma yapabilir. Polibutadien zincirindeki buten ve vinil çifte bağlarının her ikisi tiyol-en polimerizasyonu içinde basamak-büyüme katılması tarafından zincir transfer aracı olarak davranan tiyil radikalleri ile yürür (Decker ve Viet, 2000).

Kiyoshi Endo, Tomotsugu Shiroy, Kiyoshi Murata tarafından tiyol-en reaksiyonlarına yönelik yapılan diğer bir çalışma 1,2- disülfid sikliklerinin varlığında kontrollü radikal polimerizasyonudur. C-S bağlarının bağ disosyasyon enerjileri C-C bağlarından daha azdır. Böylece polimerler içindeki C-S bağlarının disosyasyonu ile S ve C radikallerini oluşturması mümkündür. Bundan başka, tiyil radikallerinin C radikallerinden daha kararlı olduğu bilinir. Bunlar yaşayan bir radikal polimerizasyonunu gerçekleştirmek için uygundur (Endo v.d, 2001)

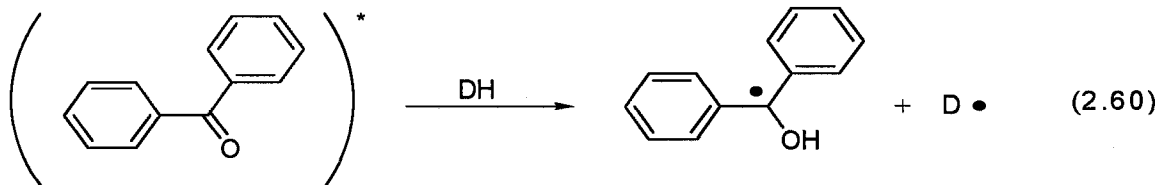
C. Decker ve T. Nguyen Thi Viet tarafından yapılan diğer bir çalışmada stiren-butadien-blok kopolimerlerinin tiyol-en polimerizasyonu üzerinedir. Bu çalışmada tiyol-en fotopolimerizasyonu ile çaprazbağlanma oluşturmak için SBS içine trifonksiyonel tiyolün yerleştirilmesi incelenmiştir. Burada polimerizasyon tiyil radikallerini (RS.) kapsayan bir zincir transfer reaksiyonu tarafından büyüyen basamak-büyüme katılma mekanizması tarafından yürür. Bundan başka polien-tiyol sisteminin çalışmasındaki en büyük engellerden biri merkaptanların kötü kokusudur. Polimer yapısının içine nüfuz eden tiyol ile birlikte merkaptanların kötü kokusu azalır. Bu konuda yapılan daha önceki çalışmaların amacı tiyolün kokusunu azaltmak, ışığa duyarlı formülasyonların ısı direncini geliştirmek, reaktivitesini etkilemeksizin tiyol konsantrasyonu ne kadar azaltılabiliyorsa o kadar azaltmaktır. Aynı sebepten ötürü fotobaşlatıcının konsantrasyonunda azaltılmıştır (Decker ve Viet, 2000).

Tiyol-SBS sisteminin fotoçaprazbağlanma reaksiyonunda fotobaşlatıcının etkisi Decker ve Viet tarafından incelenmiştir. Fotobaşlatıcılar, serbest radikal polimerizasyonda başlatıcı parçacık oluşturma mekanizmalarına göre ikiye ayrılmaktadır (Decker ve Viet, 2000). Uyarılmış fotobaşlatıcı fotobölünme ile ,



verir.

Uyarılmış fotobaşlatıcının hidrojen abstraksiyonu ile verdiği reaksiyon eşitlik (2.60) de gösterilmektedir.



II. tip fotobaşlatıcılarla, güçlü hidrojen verici görevi gören tiyoller, tiyol-en fotopolimerizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Fotobölünme reaksiyonu ile üretilen benzoil radikalide tiyolden hidrojen atomu abstrakte ederek çoğalan tiyil radikalini üretir (Decker ve Viet, 2000).



3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kimyasal Maddeler

Tiyosalislik asit, Tiyoferol Fluka Chemika firmasının bir ürünü olup sentez sırasında doğrudan kullanılmıştır. Benzen, Ak Kimya A.Ş. den temin edilmiş ve destillendikten sonra Na_2SO_4 ile kurutularak kullanılmıştır. Sülfürik asit, Riedel firmasından sağlanmıştır. Dioksan, THF, DMF, diklorometan Merck firmasının bir ürünü olup doğrudan kullanılmıştır. Metanol Merck firmasından sağlanmıştır ve fraksiyonlu destilasyon ile destillendikten sonra polimerizasyon sonrası polimerleri çöktürme işlemi için kullanılmıştır. TMPTA, NMDEA Aldrich firmasının bir ürünüdür ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanılmıştır. Metilmetakrilat ve stiren % 5lik NaOH ile yıkandıktan sonra, Na_2SO_4 ile kurutulmuştur. Vakumda destillendikten sonra, monomer olarak kullanılmıştır. Tiyoanton, Ega Chemie firmasının bir ürünüdür.

3.2. Cihazlar

UV-vis spektrumları Ati Unicam UV/vis Spektrofotometresinde çözücü olarak kloroform kullanılarak alınmıştır. IR ölçümleri için Ati Unicam Mattson 1000 FTIR Spektrofotometer kullanılmıştır. Floresans spektrumları, PTI Time Master C71 zaman ayarlı spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. ^1H -NMR ölçümleri, Bruker 250Mhz 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. Moleküler ağırlıklar, polistiren standartları kullanılarak hesaplanmıştır. Macam Flexicure Cihazı,iki ucu kuvarz ile kapatılmış bir fiber optik kablo ve aydınlatma ünitesinden oluşmaktadır.

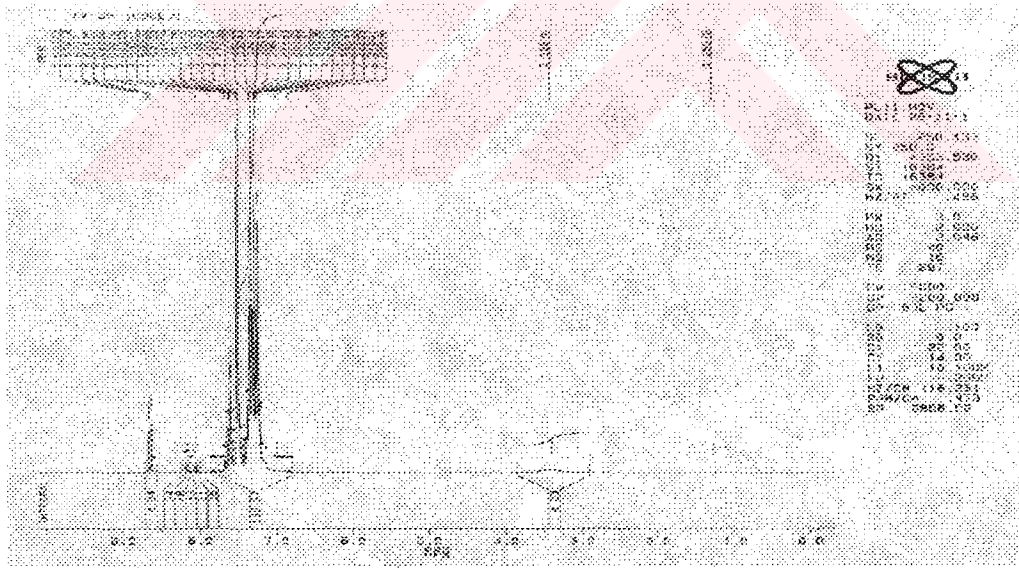
3.3. 2-Merkapto Tiyoanton Sentezi

Tiyosalisilik asit (1.6g , 0.0103 mol) 20 ml benzen içerisinde çözülür. Üzerine konsantre sülfürik asit (15 ml) ayırma hunisinden azar azar ilave edilir ve 5 dakika karıştırılır. 30 dakika içerisinde, tiyofenol (6g , 0.054 mol) karışıma dikkatlice eklenir. Daha sonra oda sıcaklığında 1saat, 80°C 'de 2 saat geri soğutucu altında ısıtılır. Karışım bir gece oda sıcaklığında bekletilir. Reaksiyon karışımı 10 katı hacimdeki kaynayan suya yavaşça dökülür ve 5 dakika daha karıştırılır. Solüsyon soğutulur ve filtre edilir. Kalıntı su ve dioksanda (20:80) kristallendirilir. Bu şekilde 2-merkapto tiyoanton (Catalina v.d, 1989) elde edilir.

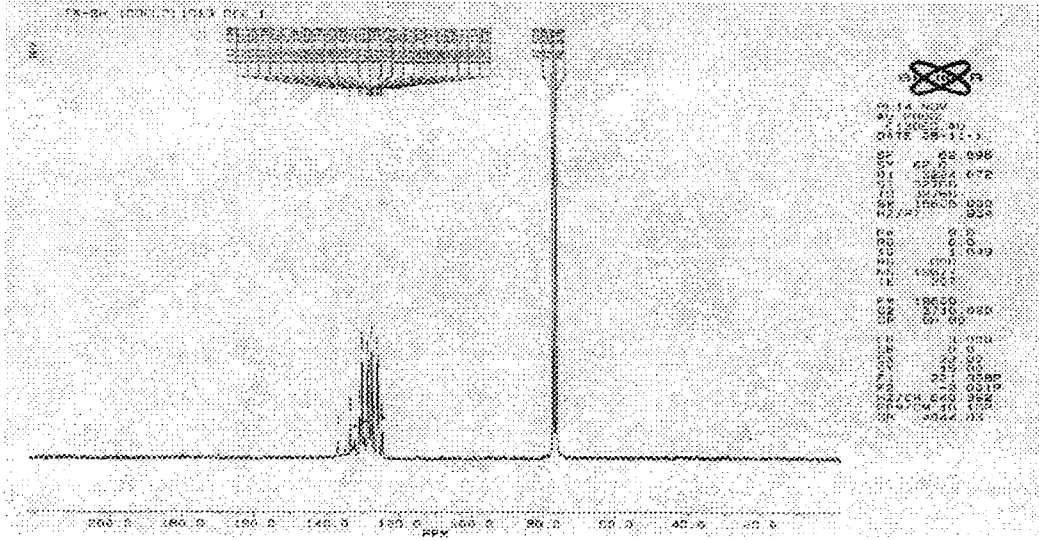
Verim : % 80, e.n : 149°C

^1H NMR (250 MHz) CDCl_3 : δ 7.58 – 7.26 (m, 7H, aromatik), 3.38 (b, 1H, SH)

^{13}C NMR (250 MHz) CDCl_3 : δ 171 (C=O), 137.03 – 125.01 (m, aromatik)



Şekil 3.1. TX-SH 'ın ^1H NMR'ı



Şekil 3.2. TX-SH'nin ^{13}C NMR 'ı

3.4. Polimerizasyon

Farklı konsantrasyonlarda 2-Merkapto tiyozantonun farklı çözücüler ile beraber MMA ve stiren ile bir tüp içerisinde hazırlandıktan sonra 8 adet Philips lambası ile donatılmış fotoreaktörde 60 dakika hava atmosferinde aydınlatıldı. Süre bitiminde elde edilen polimerler metanol içerisinde çöktürülür. Çöktürülen polimerler önceden ağırlığı ölçülmüş olan krozelerden süzülür ve vakum etüvünde kurutulur. Bu işlemlerden sonra gravimetrik olarak % dönüşüm ve R_p hesabı eşitlik (3.1) ve (3.2) ' e göre yapılır.

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{Elde Edilen Polimer Ağırlığı}}{\text{Monomer Ağırlığı}} \quad (3.1)$$

P : Elde edilen polimer miktarı

M: Kullanılan monomer miktarı

$$R_p = \frac{W \times 1000 \times 1}{M \times V \times t} \quad (3.2)$$

M : Monomerin molekül ağırlığı (g)

W : Polimerin ağırlığı (g)

V : Çözelti Hacmi (ml)

t : Polimerizasyon Zamanı (dak.)

3.5. Eş Zamanlı FTIR Spektroskopi Sonuçları

Formülasyonlar : 0.0018g TX-SH ve TX, % 10 NMDEA ve TMPTA içermektedir. Örnekler KBr peletleri üzerine damlatılarak FTIR spektrofotometresi ile aydınlatmadan önce ve her bir aydınlatmadan sonra spektrumları alınmıştır. Aydınlatma Flexi-kür spot aydınlatma cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, cihaz orta basınçlı civa lambası ve ucu kuvarz olan fiber optik esnek bir kablodan oluşmaktadır. Örnekler, örnek konulma hücrelerinde aydınlatılmıştır. Sonuçlar şekil 4.7 de verilmiştir

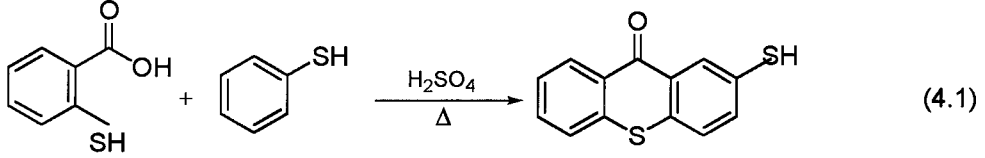
3.6. Floresans Spektrum Ölçümleri

TX-SH [1.25×10^{-3} mol. l^{-1}], $CHCl_3$ içinde hazırlanmıştır. Örnekler 1x1 cm Suprasil kuvarz hücrelerde, PTI-Time Master C71 spektrofotometresinde $\lambda_{\text{eksitasyon}} = 337$ nm de spektrumları alınmıştır. TX-SH/ $CHCl_3$ çözeltisine, değişen konsantrasyonlarda stiren [7.8×10^{-3} mol. l^{-1}], [15.4×10^{-3} mol. l^{-1}] ilave edildikten sonra spektrumları alınmıştır (Şekil 4.2).

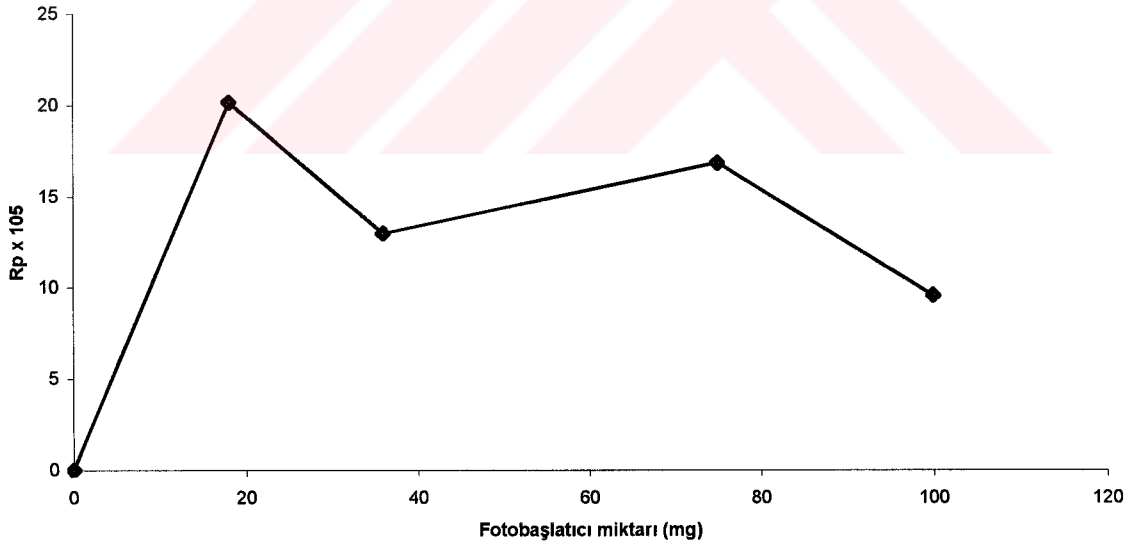
TX-SH/ $CHCl_3$ çözeltisi içinde bir kompresör yardımıyla hava geçirilerek O_2 'in geciktirici etkisi saptanılmıştır (Şekil 4.3).

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

2-Merkapto tiyozanton (TX-SH) 2-Hidroksi tiyozanton için literatürde verilen sentez metodu modifiye edilerek sentezlenmiştir (Catalina v.d, 1989).

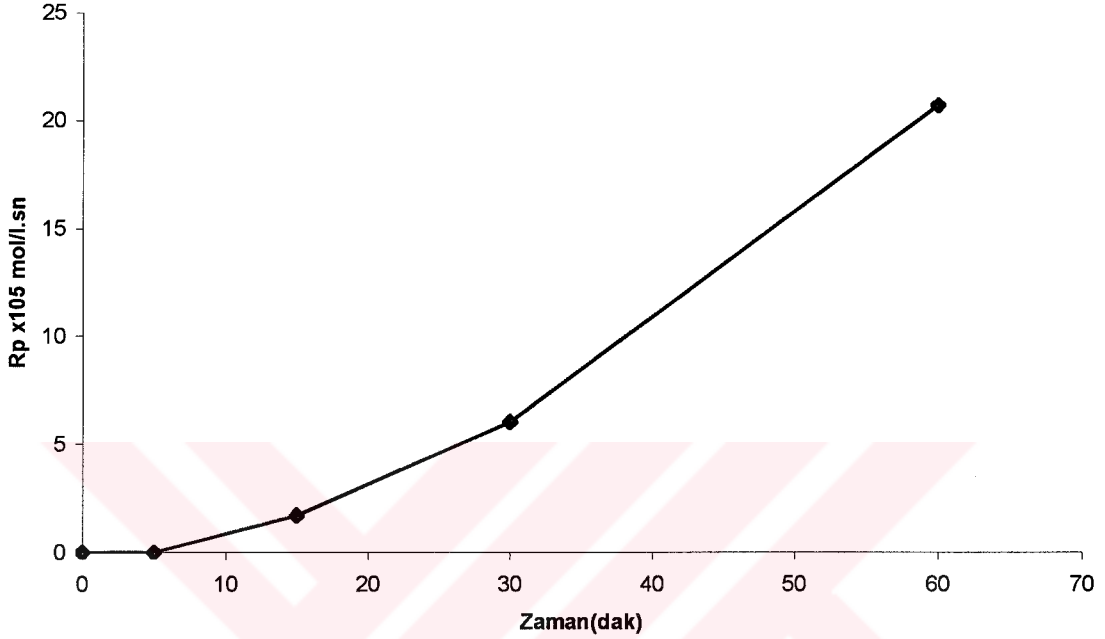


Fotobaşlatıcının yapısı spektral analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. TX-SH, tiyozantona benzer absorpsiyon karakteristiğine sahiptir. 383 nm de maksimum absorpsiyona sahiptir ($\epsilon = 3857 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Fotobaşlatıcılar, fotopolimerizasyon formülasyonlarının en önemli bileşenlerinden biridir. Fotobaşlatıcı konsantrasyonu polimerizasyonun hızı açısından çok büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle optimum fotobaşlatıcı konsantrasyonunu saptamak amacıyla bir seri deney gerçekleştirilmiş ve sonuçlar şekil 4.1. de verilmiştir. TX-SH için optimum fotobaşlatıcı konsantrasyonu, bu sonuçlara göre $7.4 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Metilmetakrilatın DMF içinde farklı TX-SH konsantrasyonlarındaki fotobaşlatılmış polimerizasyonu

$7.4 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ konsantrasyonunda hazırlanan örnekler , uygun aydınlatma zamanını saptamak için farklı sürelerde aydınlatılmıştır. Sonuçlar şekil 4.2 verilmiştir.



Şekil 4.2. Metilmetakrilatın DMF içinde ,TX-SH [$7.4 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$] beraberinde farklı sürelerde fotobaşlatılmış polimerizasyonu

TX-SH fotobaşlatıcı olarak MMA' ın polimerizasyonunda hava ve azot atmosferinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.1 de verilmiştir. Kıyaslama için tiyozanton (TX) veya tiyozanton-amin (TX-NMDEA) karışımlarının kullanıldığı polimerizasyon sonuçları çizelge 4.1 de yer almaktadır. N-Metil dietanol amin (NMDEA) gibi bir tersiyer amin etkin fotoindirgeme ve fotopolimerizasyon için önemlidir. NMDEA polimerizasyonda hidrojen verici olarak davranmasının yanısıra, oksijen ile birlikte reaksiyona girerek polimerizasyonda oksijenin geciktirici etkisini azaltmaktadır. Oksijenin tüketilmesi için kullanılan diğer bir teknikde tiyol bileşiklerinin katılımını içermektedir. Çünkü karbon merkezli radikallerin oksijen ile reaksiyonu sonucu oluşan peroksi radikalleri, tiyolden hidrojen abstrakte edebilirler.



Çizelge 4.1. Değişik çözücülerdeki metilmetakrilatın fotobaşlatılmış polimerizasyonu

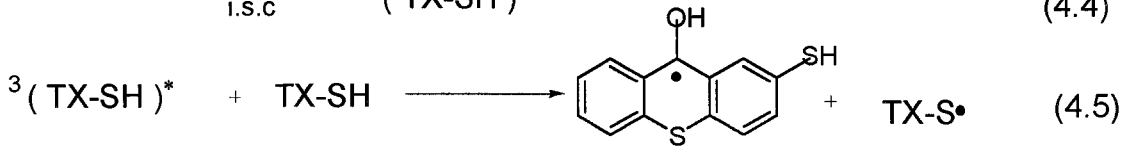
Fotobaşlatıcı (PI)	[PI] (mol.l ⁻¹)	Çözücü	MMA (mol.l ⁻¹)	NMDEA	R _p x 10 ⁵ (mol ⁻¹ .l.sn ⁻¹)	M _n ^c x 10 ⁻⁴	M _w /M _n
TX	8.49 x 10 ⁻³	CH ₂ Cl ₂	4.68	-	-	-	-
TX-SH	7.40 x 10 ⁻³	CH ₂ Cl ₂	4.68	-	10.19	2.0	1.99
TX	5.66 x 10 ⁻³	CH ₂ Cl ₂	3.12	2.91	43.03	1.8	1.91
TX-SH	4.92 x 10 ⁻³	CH ₂ Cl ₂	3.12	2.91	25.37	1.9	1.59
TX-SH	7.40 x 10 ⁻³	THF	4.68	-	5.86	1.7	1.73
TX-SH	7.40 x 10 ⁻³	CH ₂ Cl ₂	4.68	-	14.30 ^b	2.5	1.89
TX-SH	7.40 x 10 ⁻³	DMF	4.68	-	21.36	2.8	1.60

^aλ = 350 nm, Aydınlatma zamanı = 60 dak.

b = azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir

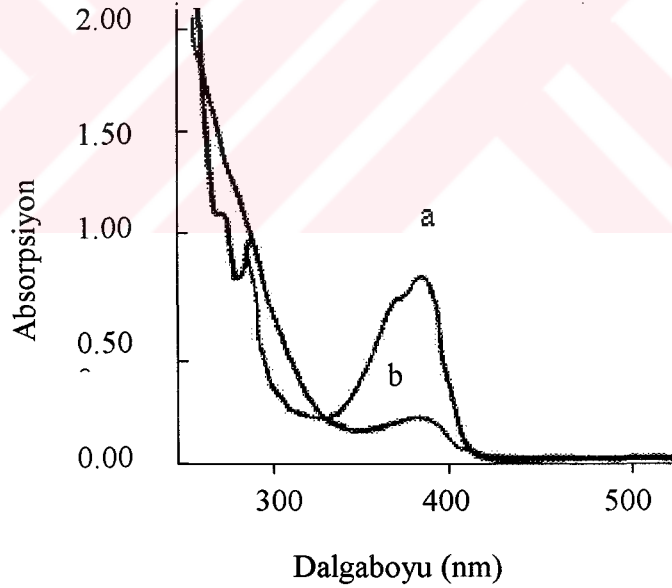
c = GPC ile bulunan değerler

Bununla beraber, pratik uygulamalarda tiyoller kokuları nedeniyle tercih edilmemektedirler. TX-SH, kokusuz olup, herhangi bir yardımcı fotobaşlatıcıya gerek duymaksızın polimerizasyonu başlatmaktadır. Polimerizasyon işlemi eşitlik (4.4), (4.5), (4.6) de verilmiştir.



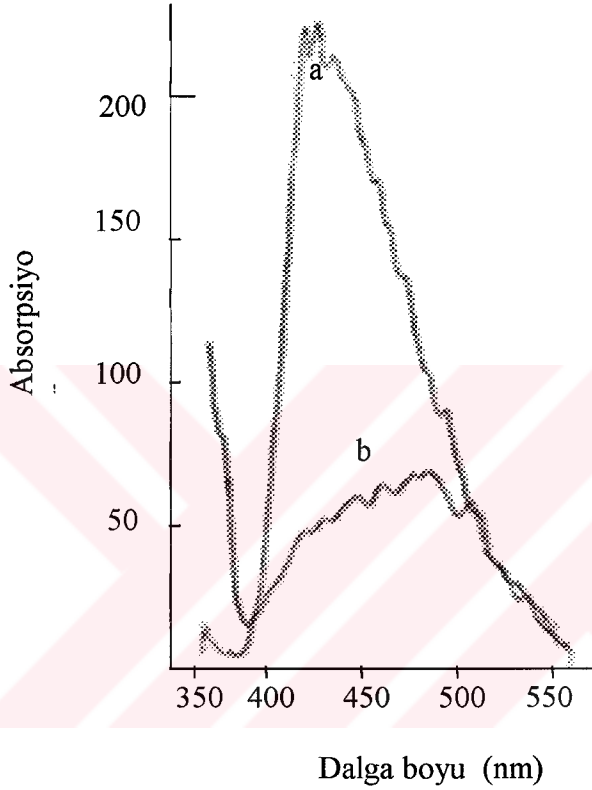
Buna göre, tiyol bileşikler kuvvetli hidrojen verici karakter gösterdiğinden triplet TX-SH molekülünden hidrojen abstrakte ederek çoğalan tiyil radikallerini ürettikleri sanılmaktadır. Burada, intramoleküler hidrojen abstraksiyonu dikkate alınmaz, çünkü aromatik grupların rijitliği nedeniyle uyarılmış karbonil grubu ile tiyolün etkileşimi uygun değildir.

Benzer kısıtlamalar, Michler ketonu içinde verilmiştir. Michler ketonu hem kromoforik ve hidrojen verici kısımların her ikisine de sahiptir. TX-SH ' dan oluşan ketil radikalının dimer dönüşümü beklenir ve triplet TX-SH için potansiyel hidrojen verici kısmı oluşturur. Bu mekanizma tanımının bir sonucu olarak tiyozanton parçacığı polimer zincirine takılmaktadır. Ele geçen PMMA 'ın UV spektrumu (şekil 4.3-b), TX-SH 'ın spektrumuna (şekil 4.3-a) benzer ve 383 nm de bir maksimum vermektedir .



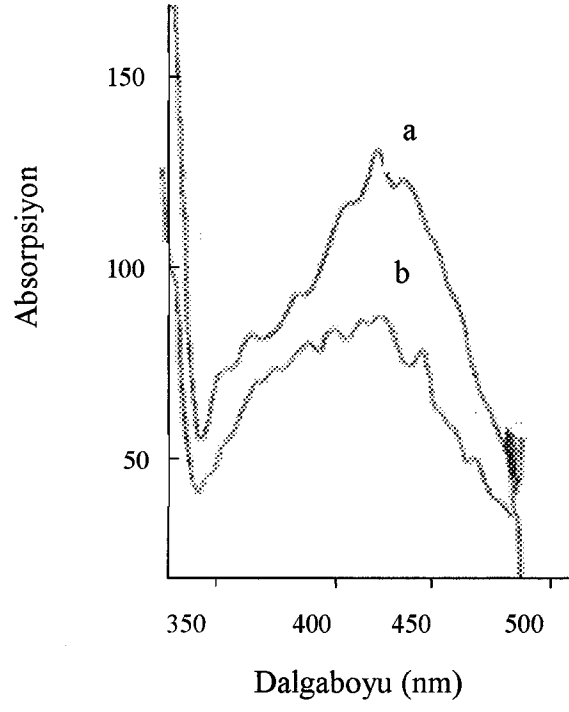
Şekil 4.3. (a) TX-SH /CHCl₃'ın absorpsiyon spektrumu ve (b) fotobaşlatılmış polimerizasyonda elde edilen polimerin absorpsiyon spektrumu

Polimerin ^1H NMR spektrumu tiyozanton parçacığının varlığını gösteren aromatik protonların zayıf rezonansını içermektedir. Polimere kovalent olarak takılan TX ' in floresans spektrumu başlama mekanizması için bir kanıt sağlamaktadır. TX-SH ve PMMA ' in floresans spektrumları hemen hemen aynı olup, polimerin floresans şiddeti daha zayıftır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. (a) TX-SH ' in floresans spektrumu ve (b) fotobaşlatılmış polimerizasyonda elde edilen polimerin floresans spektrumu, $\lambda_{\text{exc.}} = 337 \text{ nm}$

TX-SH' in $[1.25 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}]$ kloroform içindeki çözeltisinden hava kompresörü ile hava geçirilerek çözelti kısmen oksijence doymuş hale getirildikten sonra floresans spektrumu alınmış ve şekil 4.5 verilmiştir. Şekil 4.5. den de görüleceği gibi TX-SH başlatıcısı için az da olsa oksijenin söndürücü etkisi gözlenmiştir.



Şekil 4.5. (a) TX-SH ' ın floresans spektrumu ve (b) kısmen oksijen ile doyurulmuş TX-SH' ın floresans spektrumu, $\lambda_{exc.} = 337$ nm

MMA 'nın fotobaşlatılmış polimerizasyonu, TX ve tiyofenol'un çeşitli konsantrasyonlarda kullanılmasıyla izlenmiş ve sonuçlar (izelge 4.2) de verilmiştir. Polimerizasyon hızı bir bileşenli sistem olan TX-SH'a göre çok yavaştır.

Çizelge 4.2. Tiyofenol ve tiyozanton (TX) varlığında diklorometan içerisinde metilmetakrilatın polimerizasyonu^a

[Tiyofenol] (mol.l ⁻¹)	R _p x 10 ⁵ (mol ⁻¹ .l.sn ⁻¹)
8.1 x 10 ⁻³	2.2
1.8 x 10 ⁻²	3.47
4.5 x 10 ⁻²	1.86
6.7 x 10 ⁻²	0.89
9.1 x 10 ⁻²	-

^a [MMA] =4.65 mol.l⁻¹, [TX] =8.45 x 10⁻³ mol.l⁻¹, λ =350 nm,

Aydınlatma zamanı = 60 dak.

Fotobaşlatıcı TX-SH 'ın diğer göze çarpan avantajı, stiren bazlı monomer formülasyonlarında uygulanabilirliğidir. Aromatik karbonil-amin bileşimi akrilatlar için etkin bir fotobaşlatıcı sistemi olmasına rağmen, stirene karşı daha az reaktiftir. Bunun nedeni, monomerin yüksek söndürme hızı ve stiren ile α -amino alkil radikallerinin düşük reaktivitesidir.

Çizelge 4.3 de görüleceği gibi TX-SH stirenin polimerizasyonunu TX-NMDEA bileşiminden çok daha etkin olarak başlatmaktadır. TX-SH için gözlenen yüksek başlatma etkinliği yüksek reaktiviteli tiyil radikallerinden kaynaklanmaktadır.

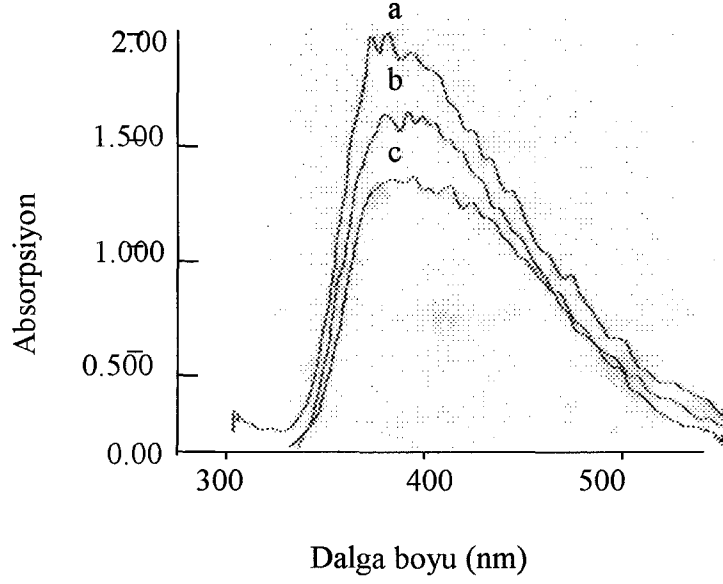
Çizelge 4.3. Stirenin fotobaşlatılmış kütle polimerizasyonu^a

Fotobaşlatıcı (PI)	[PI] (mol l ⁻¹)	R _p x 10 ⁵ (mol ⁻¹ l s ⁻¹)	M _n ^c x 10 ⁻⁴
TX-SH	7.43 x 10 ⁻³	9.6	0.56
TX ^b	8.48 x 10 ⁻³	4.98	18.1

^a λ = 350 nm, Aydınlatma zamanı = 60 dak.

b= 4.36 mol.l⁻¹, NMDEA ,Aydınlatma zamanı= 60 dak. c= GPC ile bulunan değerler

TX-SH' ın [1.25 x 10⁻³ mol.l⁻¹] konsantrasyonundaki kloroform içindeki çözeltisine stiren monomerinin söndürücü etkisini gözlemek amacı ile farklı konsantrasyonlarda stiren ilave edilmiş ve floresans spektrumları alınmış ve Şekil 4.6 da verilmiştir.



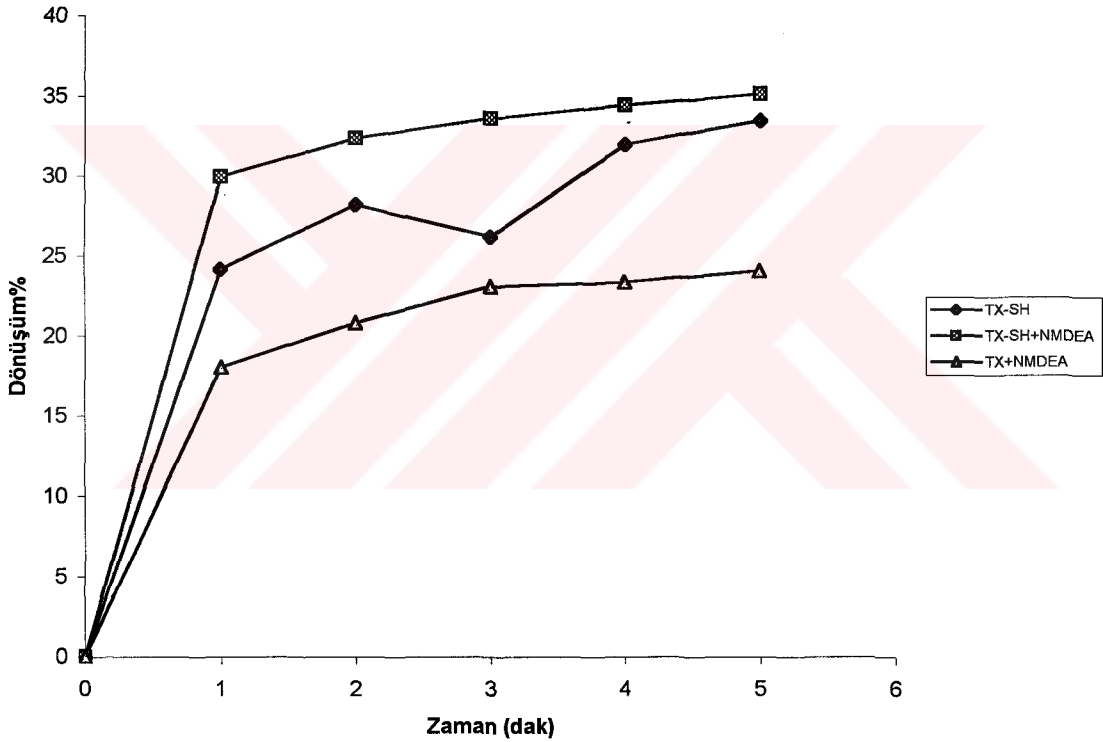
Şekil 4.6. (a) TX-SH' in $[1.25 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}]$ floresans spektrumu, (b) TX-SH' in stiren $[1.7 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}]$, (c) TX-SH' in stiren $[3.4 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}]$

Zaman bağı FTIR Spektroskopi deneyleri , flexicure spot aydınlatma cihazı ile Trimetilolpropantriakrilat içinde hazırlanan TX-SH , TX-SH/NMDEA ve TX/NMDEA formülasyonlarının farklı sürelerde aydınlatılması ile 810 cm^{-1} deki akrilatlar için karakteristik olan absorbans pikinin değişimi gözlenmiştir. Dönüşüm derecesi IR absorbasının azalması ile ilişkilidir (Arsu ve Davidson, 1994) ve Eşitlik [4.7] kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen veriler şekil 4.7 de gösterilmektedir.

$$\text{Dönüşüm\%} = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100 \quad [4.7]$$

TX-SH/TMPTA formülasyonu hava ortamında 5 dakika aydınlatma süresinde %34 'lük bir dönüşüme sahip olurken, tersiyer bir amin olan NMDEA'nin ilavesi ile Dönüşüm % 'si 35 'e ulaşmıştır. II.Tip fotobaşlatıcı olan Tiyoanton (TX)'nun bulunduğu formülasyonlarda oksijenli ortamda polimerizasyon gerçekleşmediğinden,NMDEA ilavesi ile Polimerizasyonun Dönüşüm % 'si 24 olarak bulunmuştur. Oksijenin polimerizasyonu geciktirme etkisi, TX-SH kullanılarak hazırlanan filmlerde çok fazla olmamakla birlikte, bu etkinin TX 'in kullanıldığı filmlerde çok kuvvetli olduğu görülmektedir.

TX-SH'ın polimerizasyonu başlatma yeteneği TX/NMDEA sistemine kıyasla çok fazladır.



Şekil 4.7. Eş Zamanlı FTIR Spektroskopi Sonuçları

5. SONUÇ ve ÖNERİ

2-Merkaptotiyozanton (TX-SH), serbest radikal polimerizasyonunda hidrojen abstraksiyonu gerçekleştiren bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. TX-SH tipik tiyozanton molekülü absorbands karakteristiğine sahiptir ($\lambda_{\text{max.}} = 383 \text{ nm}$). Yapılan deneyler sonucunda TX-SH ' ın serbest radikal polimerizasyonunda etkin bir fotobaşlatıcı davranışı sergilediği bulunmuştur. Bu yeni fotobaşlatıcının en önemli avantajları, kokusuz olması ve herhangi bir hidrojen vericiye gereksinim duymaksızın akrilat ve stiren monomerlerinin hava varlığı ve yokluğunda polimerizasyonunu başlatmasıdır. Bütün bu özellikleri nedeni ile pratik uygulamalarda yer alacağı düşünülmektedir. Başlatma mekanizmasına daha ileri teknikler, lazer flash fotolizi ve EPR gibi kullanılarak aydınlatma gereklidir.



KAYNAKLAR

- Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., 1995, J.Photochem. Photobiol A: Chem, 87, 169.
- Arsu, N., and Davidson, R.S., 1994, J,Photochem& Photobiol A : Chem, 84, 291 – 297.
- Aydın, M., Arsu, N., Die,A., 1999, Makromol.Chem. 266, 70.
- Baxter, J.E., Davidson, R.S., Hagemen, H.J., McLauchlan, K.A., Stevens, D.G., 1987 J.Chem.Soc., Chem. Commun, 73.
- Baxter, J.E, Davidson, R.S., Hageman, H.J., Overeem, T., 1987, Macromol. Rapid. Commun., 8,311.
- Baxter,J.E., Davidson, R.S., Hageman, H.J., and Overeem, T., 1988, Macromol. Chem., 189, 2769.
- Catalina, F.; Tercero, J.M.; Peinado, C.; Sastre, R.; Mateo, J.L.; Allen, N.S.; 1989, J.Photochem & Photobiol, A: Chem., 50, 249.
- Cowan, D.O., Drisko, R.L., 1976, “ Elements of Organic Photochemistry” Plenium Press, Newyork 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., Thi Viet, T.N., 2000,Journal of Applied Polymer Science, Vol.77,1902-1912 .
- Decker, C., Thi Viet, T.N., 2001,Journal of Applied Polymer Science, Vol.82, 2204-2216 .
- Decker, C., Thi Viet, T.N., 2000, Journal of Applied Polymer Science, Vol.41, 3905-3912 .
- C. Decker, Thi Viet, T.N., 2000, Macromol. Chem.Phys.,No.8.
- Dietliker, K., 1991,Chemistry and Tecnology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints, Vol.3 “ Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization ”, Ed.P.T.Oldring, SITA.
- Endo, K., Shiroy, T., Murata, K., 2001, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 39, 145-151.
- Fouassier, J.P., 1995 ,“Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring”, Fundamentab and Applications, Henser Publishers.
- Guillet, J., 1985, "Polymer Photophysics and Photochemistry", Camdridge University Press, Cambridge.
- Hagemen, H.S., 1989, “Photopolymerization and Photoimaging Science and Tecnology” Allen,N.S.(Ed.) Elsevier Applied Science; London.

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

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

Jockush, S., Turro, N.J., 1999, J.Am. Chem.Soc, 121, 3921-3925.

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

Papas, S.P., 1978, "UV. Curing Science and Tecnology ", Vol.I., Technology Marketing Corporation, Stanford;C.A..

Paul, S., 1986,"Surface Coatings Science and Tecnology", Wiley-Interscience.

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

Turro, N. J., 1991, "Modern Molecular Photochemistry", University Science Books, NY.

Wayne,R.P., 1970, "Photochemistry", London Press.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	03.04.1974	
Doğum yeri	Elazığ	
Lise	1988-1991	İntaş Lisesi
Lisans	1991-1995	İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya bölümünü
Yüksek Lisans	2000-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı.



**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
AKADEMİK PERSONELİ
BİLİMLER ANABİLİM DALI**