

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**N,N-DİETANOLAMİN BAĞLI BENZOFENON
TÜREVİ TEK BİLEŞENLİ FOTOBAŞLATICI
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
FOTOPOLİMERİZASYONU**

Kimyager Burak ENGİNOL

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yard.Doç.Dr. Meral AYDIN (YTÜ)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	<i>Sayfa No</i>
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BÖLÜM	4
2.1. Absorpsiyon ve Emisyon	4
2.2. Işığın Madde ile Etkileşimi	6
2.3. Lambert-Beer Yasası	7
2.4. Uyarılmış Elektronik Haller	8
2.5. Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitalerinin Yapısı	9
2.5.1. Sigma Orbitaleri ($s \rightarrow s^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$)	10
2.5.2. π Orbitaleri ($\pi \rightarrow \pi^*$)	11
2.5.3. Bağ yapmayan Orbitaler (n)	11
2.6. Elektronik Geçişler	12
2.7. Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi	14
2.8. Singlet ve Triplet Haller	15
2.8.1. Jablonski Diyagramı	17
2.9. Fosforesans	18
2.10. Franck-Condon Olayı	19
2.11. UV ile Sertleştirme Reaksiyonları	21
2.12. Serbest Radikal Polimerizasyonu	21
2.13. UV Sertleştirme Donanımı	24
2.13.1. Lambalar	25
2.14. UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Bileşenleri	26
2.15. Fotobaşlatıcılar	29
2.15.1 Fotobaşlatıcı Seçimi	30
2.16. Fotobaşlatıcı Sistemleri	30

2.16.1.	I. Tip Fotobaşlatıcılar	31
2.16.2.	II. Tip Fotobaşlatıcılar	33
2.16.3.	Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar	36
2.17.	UV ile Sertleştirilmiş Kaplamalar	40
2.17.1.	UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Avantajları	40
2.17.2.	UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Dezavantajları	41
2.18.	UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Karakterizasyonu	42
2.19.	FTIR Spektroskopisi Yöntemi	43
2.20.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	43
2.20.1.	Fotokalorimetre	48
2.20.2.	DSC' de Sıcaklık Akışı	48
3.	DENEYSEL ÇALIŞMA	49
3.1.	Kimyasal Maddeler	49
3.2.	Sentezler	49
3.2.1.	Akrilik asid 4-Benzoil-fenil ester Sentezi	49
3.2.2.	3-[Bis-(2-hidroksi-etil)-amino]-propionik asid 4-benzoil fenil ester Sentezi (BPDEA)	50
3.3.	Fotopolimerizasyon Reaksiyonu	50
3.4.	Enstrumanlar	50
3.4.1.	Eş Zamanlı Fourier Infrared Spektroskopisi Polimerizasyon Çalışmaları (RT-FTIR)	51
3.4.2.	Foto Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	51
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	52
4.1.	Sentez	52
4.2.	Fosforesans Ölçümü	55
4.3.	Fotobeyazlaşma	56
4.4.	Fotobaşlatılmış Polimerizasyon	57
4.5.	RT-FTIR ve Foto-DSC Sonuçları	58
4.5.1.	RT-FTIR Sonuçları	58
4.5.2.	Foto-DSC Sonuçları	59
5.	SONUÇ	61
6.	KAYNAKLAR	62
	ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGE LİSTESİ

∂	Gerilim
ε	Gerinim
[c]	Molar Konsantrasyon
A	Absorbans
Ar*	Argonun uyarılmış hali
c	Işık Hızı
c'	Işımanın Yayılma Hızı
E _D	Dönme enerjisi
E _E	Elektronik enerji
E _T	Titreşim enerjisi
h	Planck Sabiti
Hg*	Cıvanın uyarılmış hali
I	Işık Yoğunluğu
I ₀	Gelen ışık yoğunluğu
I _t	Geçen ışık yoğunluğu
k	Hız Sabiti
l	Işık Etkisinde Bırakılan Ortamın Kalınlığı (cm)
R _p	Polimerizasyon hızı
S	Toplam Açısal Momentum
S ₀	Temel Singlet Hal
S ₁	Uyarılmış Singlet Hal
T	Transmitans
T ₁	Uyarılmış Triplet Hal
δ	Gerilim ve Gerinim Arasındaki Faz Açısı
ΔE	Enerji Toplamı
ε	Ortamın Dielektrik Sabiti
η	Manyetik Geçirgenlik
λ	Dalga Boyu
\acute{u}	Dalga Sayısı
ν	Işığın Frekansı
Φ	Kuantum Verimi
ϵ	Molar Absorpsiyon Katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

^1H NMR	Proton NMR'ı
DAP	Diallil Ftalat
DEEA	Etoksietil Akriyat
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EB	Elektron Bombardmanı
EHA	2-Etilhekzil Akriyat
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
IBoA	İzobornil Akriyat
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MEA	Metoksietil Akriyat
MMA	Metilmetakriyat
NVP	N-Vinil Prolidon
PEA	Fenoksi Akriyat
PI	Fotobaşlatıcı
PVC	Poli Vinil Klorür
RT-FTIR	Zamana Bağlı Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
TMPDAE	Trimetilolpropan Diallil Eter
TMPTAE	Trimetilol Triallil Eter
TMPTA	Trimetilolpropan triakriyat
TX	Tiyokzanton
TX-A	Tiyokzanton-antrasen
TX-SH	2-Merkapto-tiyokzanton
TXSCH ₂ COOH	2-Tiyokzanton-tiyooasetikasit
TXOCH ₂ COOH	2-(Karboksimetoksi)tiyokzanton
UV	Ultraviyole
VA	Vinil Asetat
Vis	Görünür

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler.....	14
Tablo 2.2 Tiyokzanton türevleri.....	35
Tablo 4.1 CHCl ₃ içerisinde MMA' nın fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu (60 dk, $\lambda_{\max}=350\text{nm}$).....	58

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga [1].....	4
Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum ve bölgelerinin sınıflandırılması [2].....	6
Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.4 Elektronik olarak uyarılmış hal geçişleri [3].....	10
Şekil 2.5 Sigma ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) orbitalleri [4].....	10
Şekil 2.6 Pi ($\pi \rightarrow \pi^*$) orbitalleri [4].....	11
Şekil 2.7 Bağ yapmayan orbital.....	11
Şekil 2.8 Elektronik geçişler [5].....	12
Şekil 2.9 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri [6].....	12
Şekil 2.10 $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri [7].....	13
Şekil 2.11 $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri [6].....	14
Şekil 2.12 Donor ile acceptor arasındaki ilişki [8].....	15
Şekil 2.13 Elektron konfigürasyonları.....	16
Şekil 2.14 Jablonski diyagramı [9].....	17
Şekil 2.15 Fosforesans mekanizması.....	19
Şekil 2.16 İki atomlu potansiyel enerji eğrileri ve Franck-Condon geçişi [10].....	20
Şekil 2.17 UV kürleştirme ünitesi.....	24
Şekil 2.18 Orta basınçlı civa lambası.....	25
Şekil 2.19 Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı [12].....	26
Şekil 2.20 Diferansiyel taramalı kalorimetre[14].....	44
Şekil 2.21 Diferansiyel taramalı kalorimetre analiz çıktısının temsili çizimleri [14]..	44
Şekil 2.22 Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı.....	46
Şekil 2.23 Polimer numune ve referans için penlerin cihazdaki yerleşimi.....	46
Şekil 2.24 DSC için kullanılan pen çeşitleri (a) Grafit pen; (b) Altın pen; (c) Bakır pen; (d) Alüminyum pen [13].....	47
Şekil 3.1 Akrilik asid 4-Benzoil-fenil ester sentezi.....	49
Şekil 3.2 3-[Bis-(2-hidroksi-etil)-amino]-propionik asid 4-benzoil-fenil ester sentezi (BPDEA).....	50
Şekil 4.1 BPDEA'nın UV absorpsiyon spektrumu.....	52
Şekil 4.2 BP' nin UV absorpsiyon spektrumu.....	53
Şekil 4.3 BPDEA'nın GC-MS spektrumu.....	54
Şekil 4.4 BPDEA Fosforesans Spektrumu ve Fosforesans ömrü.....	55
Şekil 4.5 BPDEA Fotobeyazlaşma Sonuçları.....	56
Şekil 4.6 BPDEA ve Polimer'in UV spektrumu.....	57
Şekil 4.7 BP(%0,1), BP(%1), BPDEA(%0,1) ve BPDEA (%1) FTIR % Dönüşüm Grafiği.....	59
Şekil 4.8 BP(%0,1), BP(%1), BPDEA(%0,1) ve BPDEA (%1) Foto-DSC Isı Akış Grafiği.....	60
Şekil 4.9 BP(%0,1), BP(%1), BPDEA(%0,1) ve BPDEA (%1) Foto-DSC % Dönüşüm Grafiği.....	60

ÖNSÖZ

Uzun ve yorucu; bir o kadar da eğlenceli, zevkli ve umut dolu geçti 1,5 yıl süren yüksek lisans eğitimim. Bu çalışmam boyunca elimden gelenin en iyisini yapmaya çalıştım. Ama hayatımın başrol oyuncularını olmasaydı bu dönemi atlatmam herhalde bu kadar kolay olmazdı.

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

Sevgili hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Meral Aydın; manevi desteğinizle, engin bilgilerinizle her zaman yanımda oldunuz. Her şey için çok teşekkür ederim.

Sayın Gökhan Temel hocam; bilgilerinizi benden esirgemediğiniz, başımın sıkıştığı her anımızda yardımına yetiştiğiniz ve bu çalışma boyunca her daim maddi manevi yanımda olduğunuz için çok teşekkür ederim.

Floresans ölçümlerimi almamda bana çok yardımcı olan sevgili hocam, Araş. Gör. Demet Karaca Balta' ya sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

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

Kısaca hepimize, her şey için çok teşekkür ederim.

İyi ki vardınız, iyi ki varsınız, iyi ki var olacaksınız...

Burak ENGİNOL

ÖZET

Amin bağlı tek bileşenli II. Tip bir fotobaşlatıcı olan BPDEA' nın sentezi yüksek verim ile gerçekleştirilmiştir ve tek fonksiyonlu ve çok fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonu, herhangi bir yardımcı başlatıcıya gerek duyulmaksızın yürütülmüştür. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonlarında benzofenon (BP)/yardımcı başlatıcı (MDEA) sistemine oranla BPDEA daha etkili bir başlatma yetisi göstermiştir. Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA)' in BPDEA ve BP/MDEA ile fotobaşlatılmış polimerizasyonu Eşzamanlı IR spektroskopisi ve Foto-DSC yöntemleri ile incelenmiştir. Karbonil gruplarındaki triplet radikallerin oksijen tarafından söndürülmesinin polimerizasyon hızı üzerine etkisi gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Benzofenon, serbest radikal polimerizasyonu, tek bileşenli sistemler, II. tip sistemler, UV sertleştirme, RT-FTIR, Foto-DSC.

ABSTRACT

Synthesis of one-component amine linked type II photoinitiator (BPDEA) was achieved in high yields, and photopolymerization of mono and multiacrylate monomers were performed with BPDEA in the absence of a coinitiator in air and nitrogen atmosphere. Due to the one component nature of the photoinitiator, BPDEA is more effective than benzophenone (BP) combined with coinitiator (MDEA) system in the photoinduced free radical polymerization. The photoinduced polymerization Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) with BPDEA and BP/MDEA was investigated by using Realtime IR Spectroscopy and Photo-DSC Methods. The inhibiting effect of oxygen on the rate of polymerization was observed to be due to quenching of the triplet radicals by the carbonyl compound.

Keywords: Benzophenone, free radical polymerization, one-component photoinitiator, type II system, UV Curing, RT-FTIR, Photo-DSC

1. GİRİŞ

Günümüzde, sanayiden gelen isteklere paralel olarak malzeme performansındaki özellikler sürekli geliştirilmekte ve yeni kriterler eklenmektedir. Bu nedenle yeni ve üstün özellikli malzemelere olan ihtiyaç ve buna cevap verebilecek malzeme arayışları yoğun bir biçimde devam etmektedir.

Teknoloji alanında ileri durumda bulunan ülkelerde, bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının önemli bir bölümü, üstün özellikli yeni malzemelerin üretimine imkân verecek farklı kimyasal yapılardaki monomer ve polimerlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonuna yöneliktir.

Değişik amaçlar için kullanılan materyalin, çeşitli dış etkenlerden korunması amacı ile veya dekoratif nedenler ile yüzeylerinin ince bir polimerik film ile kaplanması uzun zamandan beri çalışılan ve sürekli bir evrim içinde olan geliştirilmiş teknolojik bir konudur. 1960'lı yıllarda, UV ile sertleştirilen kaplamaların kullanılması, kaplama endüstrisinde yeni teknolojik gelişmelere yol açmıştır. Bu yöntemin diğer klasik kaplama yöntemlerine olan üstünlükleri özetle aşağıdaki gibi sıralanabilir;

Bu tür kaplamaların oda sıcaklığında hızlı kuruyabilmesinden dolayı yüksek verimle çalışma ve enerji tasarrufu sağlaması,

Çözücü içermediğinden çevre kirliliğine neden olmaması,

Isıya duyarlı yüzeylere uygulanmasındaki kolaylığı,

Son üründeki kalitenin üstünlüğü ve sürekliliği olarak sıralanabilir.

UV ışınlarına duyarlı kaplama formülasyonlarının hazırlanmasında yer alan en önemli bileşenler olarak reaktif oligomerler, reaktif seyrelticiler ve fotobaşlatıcılar sayılabilir. Bu tür sistemlerde ayrıca, reaktif olmayan boyar maddeler, plastikleştiriciler, yapışmayı arttırıcılar, akışkanlık sağlayıcı maddeler de kullanılmaktadır.

Bu bileşenler arasında, son üründeki birçok özellikleri belirlemesi nedeni ile reaktif oligomerler ayrı bir önem taşırlar. Bu nedenle, kaplamanın göstermesi arzu edilen performansını belirleyen ve bu özellikleri yapısında bulunduran, UV ve / veya EB ışınlarına duyarlı olan oligomerlerin tasarlanması, sentezlenmesi ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Endüstride, UV ışınları ile sertleştirilen yüzey kaplama formülasyonlarında kullanılan oligomerler, akrilat, doymamış poliester/stiren, tiol-en ve epoksi türleri olmak üzere başlıca dört sınıfta toplanmaktadır. Üstün kaplama performansının gerekli olduğu uygulamalar için, akrillenmiş üretan oligomerler tercih edilmektedir. Bu tür

oligomerlerin kullanılması ile hazırlanan kaplamaların, aşınmaya karşı dirençli, sağlam bir yapıya sahip ve yırtılmaya karşı dayanıklı oldukları, ayrıca poliüretanların düşük sıcaklıklarda gösterdikleri üstün davranış özellikleri sergiledikleri bilinmektedir.

Diğer yandan, poliakrilatların sağladığı üstün optik özellikler ve çeşitli hava koşullarında gösterdikleri direnç gibi aranan nitelikler de akrillenmiş üretanlardan hazırlanan koruyucu kaplamaların özellikleri arasındadır. Genellikle, akrilat fonksiyonel grupları ile örtülmüş poliüretan oligomerler, vinil monomerler (reaktif seyrelticiler) ile birlikte kullanılmaktadır. Bu seyrelticiler, oligomerin viskozitesini uygulama alanının gerektirdiği değere düşürdükleri gibi, hazırlanan filmin yapısında da kaldıkları için filmin fiziksel özelliklerini oligomerden sonra etkileyen ikinci önemli parametre olarak değerlendirilmelidir. Bu nedenle, koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılacak formülasyonda oluşan polimerik filmin özellikleri, oligomer ve reaktif seyreltici türlerine, ayrıca bunların oranlarına önemli ölçüde bağlı kalmaktadır. Bu amaçla yapılmış değişik çalışmalar mevcuttur. Ancak çalışmalar genellikle formülasyon içinde yüksek oranda kullanılan bileşenler üzerinde yapılmıştır.

Formülasyonlarda, çapraz bağlanmayı arttırmak amacıyla en az iki fonksiyonel grup olmak üzere, değişik yapıda bileşenler kullanılmakta ve bu bileşenlere de *çapraz bağlayıcılar* denilmektedir. Reaktif seyrelticiler de bu görevi yapmakla birlikte birincil görevleri seyreltme işini yapmaktır.

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

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

Fotobaşlatıcı sentezi ve geliştirilmesi genellikle güç ve iddialı bir iştir. Bu nedenle radyasyonla sertleştirme proseslerinde, ürün ve market gelişimi açısından çok büyük

öneme sahiptir. Dünyada farklı endüstrilerde yaklaşık olarak tüketilen fotobaşlatıcı miktarı 25.000 ton/yıl civarındadır ve her yıl artış miktarı % 15 olarak düşünülmektedir. Ayrıca etkin fotobaşlatıcıların sentezlenmesi fotopolimerizasyonun verimine önemli katkıda bulunmaktadır.

Fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonlarından en çok kullanılan başlatıcılar kolay sentezlenebilir olmalarından ötürü II. tip fotobaşlatıcılardır. II. tip fotobaşlatıcılar arasında Benzofenon türevleri az sarılaşmaya neden olmaları ve ucuz olmaları nedeniyle tercih edilirler. Ancak bu başlatıcılar bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duyarlar. Tersiyer aminler kullanılan yardımcı başlatıcılar arasında en çok tercih edilenlerdendir. Bunların dezavantajları ise, düşük molekül ağırlığına sahip olmaları nedeniyle sertleşmiş kaplamalardan kolayca göç etmeleridir. Bu da istenilmeyen bir özelliktir. Bu nedenle bu çalışmada, başlatıcıya bir amin bağlanarak tek bileşenli bir başlatıcı sentezlenmiş ve böylece ilave bir yardımcı başlatıcıya gerek duymanın önüne geçilmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Absorpsiyon ve Emisyon

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

Genel bir ifade ile ışık, elektromanyetik bir dalgadır ve uzayda $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ hızla yayılır. Fakat ışık, ortamda bir madde varsa farklı hızda hareket edecektir (Guillet, 1985). Bu hız c' ile gösterilirse;

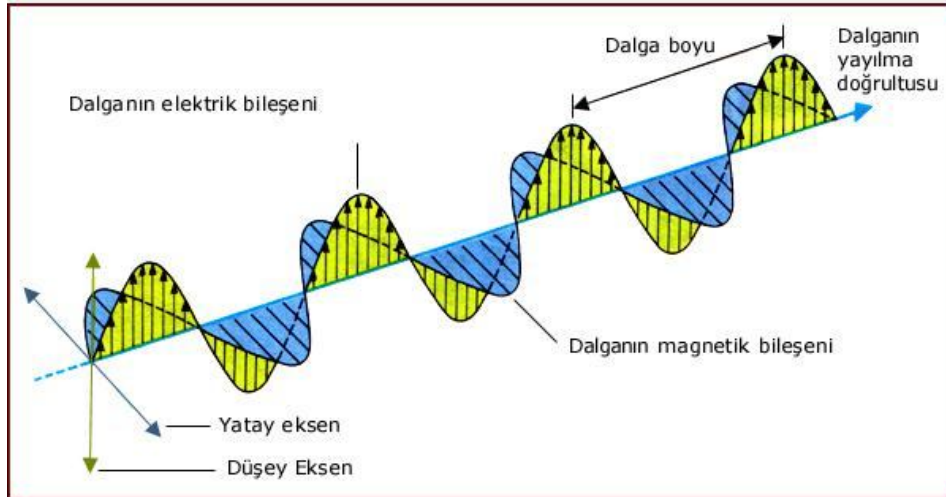
$$c' = c / (\epsilon / \eta)^{1/2} \quad (2.1)$$

c = Işık hızı

ϵ = Ortamın dielektrik sabiti

η = Manyetik geçirgenlik

Elektromanyetik teoremin temeli olan Maxwell' in elde ettiği denklemler; zamanla değişen bir manyetik alanın bir elektrik alan oluşturması gibi, zamanla değişen bir elektrik alanın da bir manyetik alan oluşturacağını söylemektedir (Wayne, 1970), (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga [1]

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

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

c' = Işımanın yayılma hızı

λ = Dalga boyu

ν = Frekans

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, foton olarak adlandırılan partiküllerden oluşur. Elektromanyetik ışınlar, yayınladıkları ışığın enerjisine veya özelliklerine göre ölçülmektedir. Yayımlanan bir ışık fotonunun enerjisi ile dalga boyu arasında,

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \nu \cdot \text{foton}^{-1} \quad (2.3)$$

bağıntısı bulunur.

h = Planck sabiti (6.62620×10^{-34} J.s)

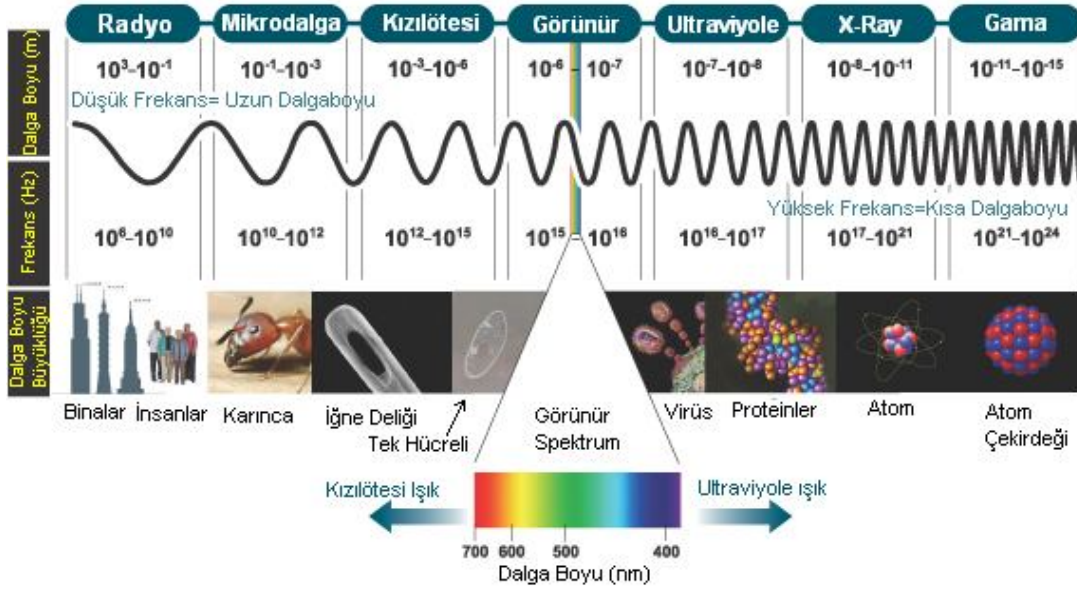
ν = Işığın frekansı (s^{-1})

λ = Dalga boyu ($Å^\circ$, nm veya cm)

c = Işık hızı (2.997925×10^8 m.s $^{-1}$)

ν = Dalga sayısı (cm^{-1})

Elektromanyetik ışınlar, uzun radyo dalgaları ile çok kısa dalga boyulu γ -ışınları arasında geniş bir spektrum kapsar. Bununla birlikte absorpsiyon ve ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun 200 ila 700 nm dalga boyu aralığında gerçekleşir (Pappas, 1978), (Şekil 2.4).



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum ve bölgelerinin sınıflandırılması [2]

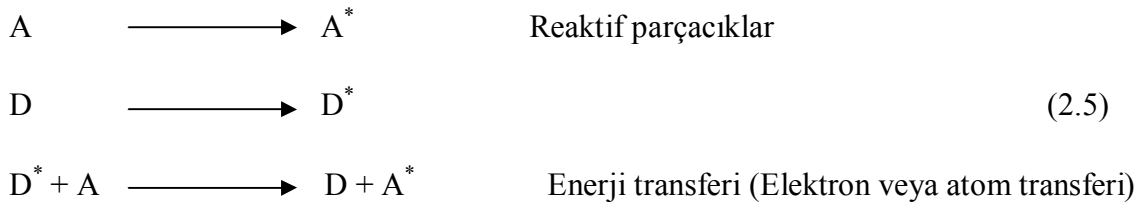
Bir fotonun enerjisi o fotonun frekansı, dalga boyu ve bundan dolayı da dalga sayısı ile ilişkilidir.

$$\text{Enerji} \propto \text{Frekans} \propto \frac{1}{\text{Dalga boyu}} \propto \text{Dalga sayısı} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4 ile belirli dalga boyu ve belirli geçişler için gerekli enerji miktarları hesaplanabilmektedir.

2.2. Işığın Madde ile Etkileşimi

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



Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşabilir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül

arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı *kuantum verimi* olarak tanımlanır.

$$\Phi_i = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan foton sayısı}} \quad (2.6)$$

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

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

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

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

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

2.3. Lambert-Beer Yasası

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

Işık ile başlatılmış polimerizasyonun ilk aşamasında, ışık enerjisi fotobaşlatıcı tarafından absorbe edilmektedir. Bunun için, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırlarının, ışık kaynağının yayınladığı ışığın spektrumu ile aynı bölgede olması gerekmektedir (Randy ve Rabek, 1975).

Fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu UV-Vis spektrofotometre ile bulunmaktadır. Bir reaksiyon tüpünün yüzeyine düşen ışığın şiddeti I_0 , tüpten geçen ışığın şiddeti I_t ile gösterilirse, ortamın geçirgenliği veya geçirgenlik oranı,

$$T = I_t / I_0 \quad (2.7)$$

bağıntısı ile verilir (O'dian, 1970).

Ortamdan geçen ışık şiddeti Lambert-Beer yasası ile verilmektedir (Şekil 2.3).

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

I_t = Geçen ışık yoğunluğu

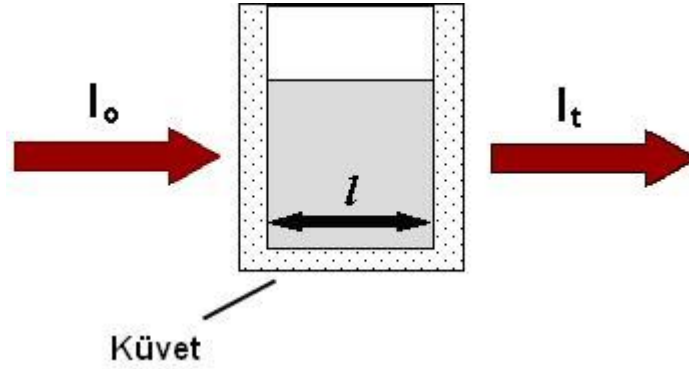
I_0 = Gelen ışık yoğunluğu

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

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

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

Bu eşitlik, örneğin içinden geçen ışık şiddetinin (I_t), yol uzunluğu (l) ve örnek konsantrasyonunun (c) artması ile azalacağını gösterir.



Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

Eşitliğin düzenlenmesi ile I_t / I_0 oranını veren daha genel bir ifade elde edilebilir;

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

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

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

Molar absorpsiyon katsayısı (ϵ), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Lambert-Beer yasasında molar absorpsiyon katsayısı kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalga boyu ile değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığına, konsantrasyona ve ışık şiddetine bağlı değildir (Pappas, 1978).

Bir homojen karışımda birden fazla absorplayıcı parçacık bulunursa Lambert-Beer kanunu aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

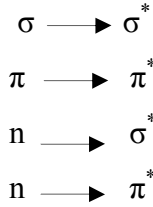
$$I_t/I_0 = 10^{-[\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_i c_i] \cdot l} \quad (2.11)$$

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

2.4. Uyarılmış Elektronik Haller

Moleküler Orbital Teorisi'nde iki atom arasındaki kimyasal bağ, bağ, anti-bağ ve bağ yapmayan orbitallerden meydana geldiği düşünülmektedir. Bağ yapmayan bir orbital için ön koşul, çiftleşmemiş bir çift elektronu bulunan bir hetero atom (oksijen veya azot gibi) içermesidir. Bir bağ moleküler orbitali, bir bağ yapmayan orbitalden daha düşük enerjiye sahiptir. Anti-bağ orbitali ise en yüksek enerjiye sahiptir (Dietliker, 1991).

Elektronik geçişler;



orbitallerinde meydana gelmektedir. Bütün moleküller d bağlarına sahiptir. p veya p* orbitalleriyle ilgili geçişler, yapıda çifte bağların varlığını gerektirir (Dietliker, 1991).

Sonuç olarak UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi elektronik absorpsiyon spektroskopisi gibi algılanabilir. Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar; radyasyon sertleştirilmesinde karşılaşılan fotosensitizer ve ışığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle p orbitalleri, bağ yapmayan orbitaller ise n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden p* anti-bağ orbitaline yükselir. Işığın absorpsiyonu elektronun p veya n-bağ orbitalinden, p* orbitaline yükselmesine neden olabilir (Cowan ve Drisko, 1976).

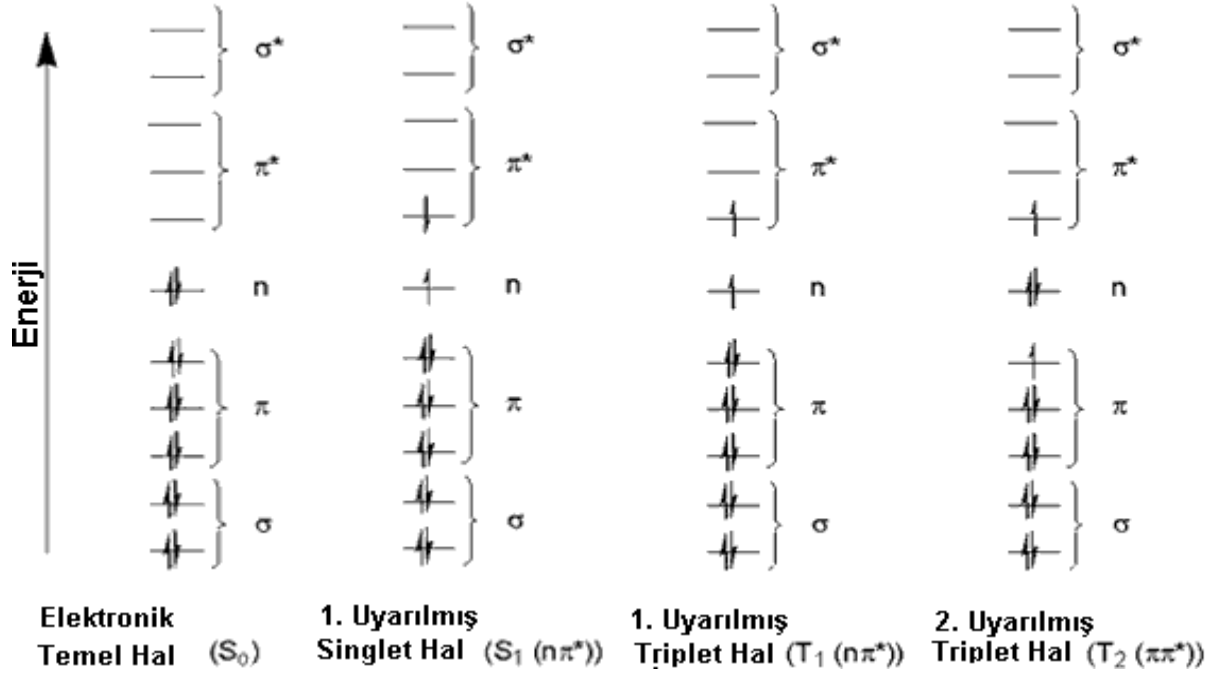
2.5. Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitallerinin Yapısı

Moleküler sistemin uyarılması, molekülün elektronik yapısının tekrar düzenlenmesine sebep olur. Fotokimya ile ilişkili 5 tip moleküler orbital yapısı mevcuttur (Şekil 2.4). Bunlar:

a- Sigma bağlanma orbitalleri (s, σ)

b- Sigma anti bağlanma orbitalleri (s*, σ^*)

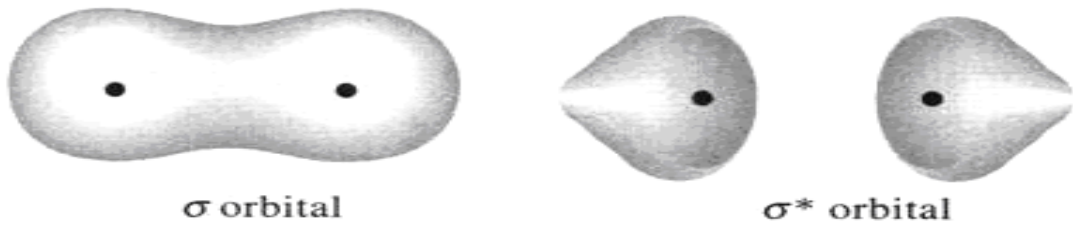
- c- Pi bağlanma orbitalleri (π)
- d- Pi anti bağlanma orbitalleri (π^*)
- e- Bağ yapmayan orbitaller (n)



Şekil 2.4 Elektronik olarak uyarılmış hal geçişleri [3]

2.5.1. Sigma Orbitalleri ($s \rightarrow s^*$; $\sigma \rightarrow \sigma^*$)

Atomik orbitallerinin “uç uca” örtüşmesi, diğer bir deyişle tek lop örtüşmesi ile oluşur. Şekil 2.5’te gösterildiği gibi, bir sigma orbitalinin yük yoğunluğu bağ eksenini çevresinde simetriktir. Her iki orbital de nükleer eksenlerine göre silindirik yapıdadırlar. Bununla birlikte s^* orbitaline uyarıldığında bağın kırılmasına sebep olurlar. Organik moleküllerde daha çok s-s, p-p veya s-p orbitalleri arasında meydana gelir.



Şekil 2.4 Sigma ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) orbitalleri [4]

2.5.2. π Orbitaleri ($\pi \rightarrow \pi^*$)

Pi (π) orbitaleri, iki tane p atomik orbitalerinin “yan yana” örtüşmesi ile oluşurlar. İki lob örtüşmesi ile meydana gelirler (Şekil 2.6). Bu orbitaler bağ eksenini doğrultusunda düğüm düzlemine sahiptir. Yük yoğunlukları bağ ekseninin altında ve üstünde bulunur.



Şekil 2.5 Pi ($\pi \rightarrow \pi^*$) orbitaleri [4]

Pi bağları çoklu bağlarda gözlenir ve atomik p orbitalerinin kombinasyonundan doğar. Örneğin; etilen molekülünde her bir karbon atomunun p atomik orbitalindeki elektronu, delocalize moleküler pi orbitalerini oluşturmak için üst üste çakışır (Cundall ve Gilbert, 1970).

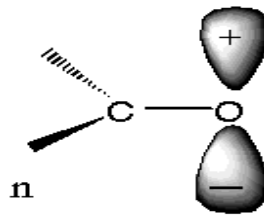
π ve π^* orbitaleri, fotokimyada en önemli orbitaldir. Çünkü hemen hemen tüm elektronik geçişler bir π ya da π^* orbitali içerirler (Şekil 2.6).

2.5.3. Bağ Yapmayan Orbitaler (n)

n orbitaleri genellikle hetero atom içeren moleküller için mümkün olan en düşük enerji geçişini içerirler (Cundall ve Gilbert, 1970). Bağ yapmayan orbital olarak bilinirler, çünkü bağlanmada yer alan kısımları çok küçüktür.

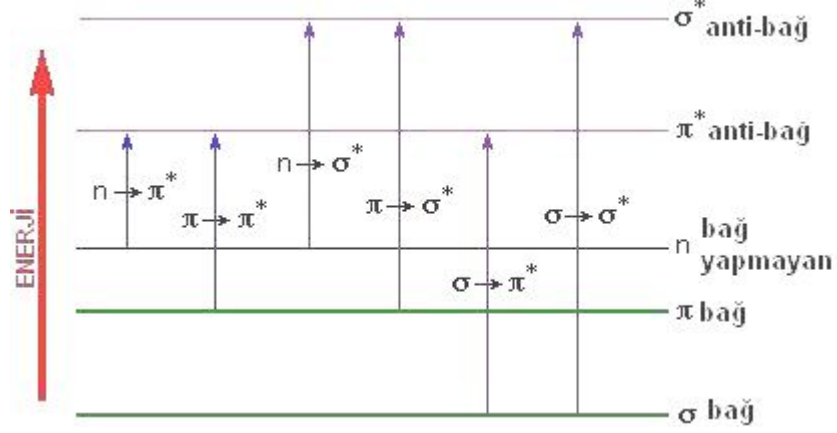
Karbonil örneğindeki oksijen için, n orbitali hemen hemen saf p karakterindedir. n orbitali, düşük iyonlaşma potansiyeli ve spektroskopik titreşim sabitlerinin göreceli hassaslığı ile karakterize edilir. Çünkü katkıları çok küçüktür.

Bağ yapmayan n orbitaleri bağlanmaya çok az katkıda bulunmalarına rağmen uyarılmış hale geçişte önemli bir rol oynarlar (Şekil 2.7).



Şekil 2.6 Bağ yapmayan orbital

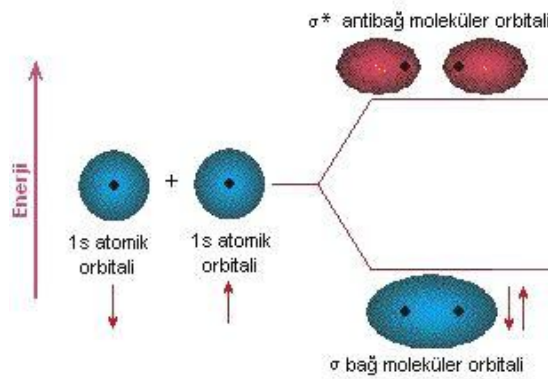
Çoğu kez, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve anti bağ (karşı bağ) orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır. Şekil 2.8’de gösterildiği gibi, organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$



Şekil 2.7 Elektronik geçişler [5]

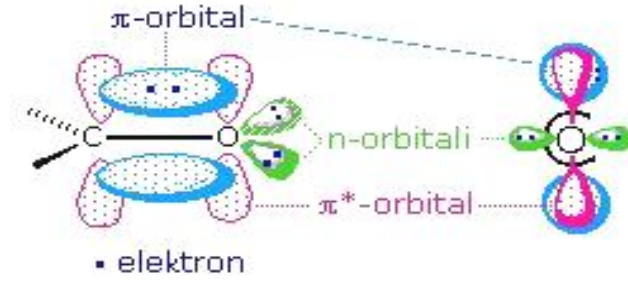
2.6. Elektronik Geçişler

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri: Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak anti bağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur (Şekil 2.9). Diğer elektronik geçişlere kıyasla, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen metan’ın 124 nm’de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan’ın absorpsiyon piki ise 135 nm’de görülür ki bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır. C-C bağının kuvveti C-H bağınınkinden daha az olduğundan bunun uyarılması daha az enerji ister [4].



Şekil 2.8 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri [6]

$n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri: Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir (şekil 2.10). Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptiviteler düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla $100-3.000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aralığında yer alır.

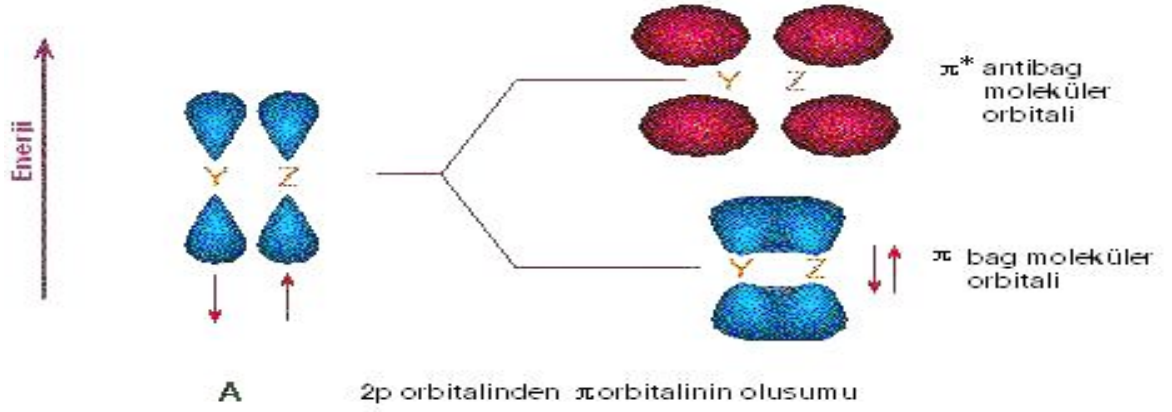


şekil 2.9 $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri [7]

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri: Bu geçişler 200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV-Vis spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir (şekil 2.11). Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorptiviteleri çoğu kez düşük olup, genellikle $10-100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ aralığında yer alırlar. Buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler normal olarak $1.000-10.000$ arasına rastlar.

Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (*hipsokromik veya maviye kayma*). Her zaman olmasa bile çoğu kez $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşıt eğilim (*batokromik veya kırmızıya kayma*) geçerlidir.



Şekil 2.10 $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri [6]

2.7. Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi

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

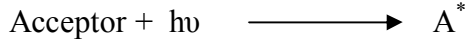
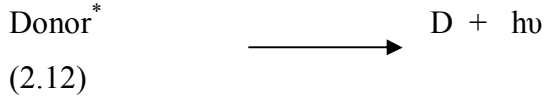
Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır (Cowan ve Drisko, 1976).

Tablo 2.1 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler

Fotofiziksel işlemler	Fotokimyasal işlemler
Termal enerjiye dönüşüm	Serbest radikal oluşumu
Haller arasında dönüşüm	Halka kapanması
Enerji transferi	Molekül içi düzenleme
Işımalı dağılım	Eliminasyon

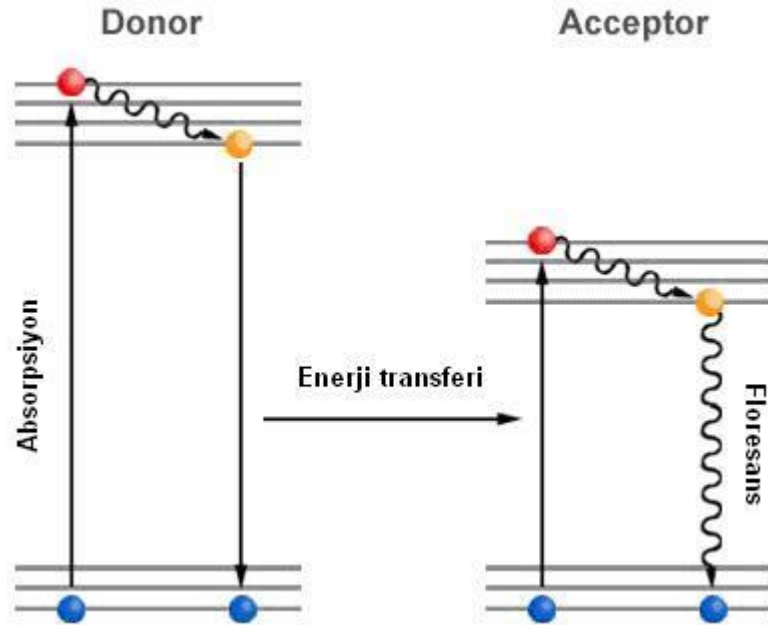
Elektriksel olarak uyarılmış hal olduğu zaman Tablo 2.1’de de belirtildiği gibi, elektronik enerji transferi ve kimyasal reaksiyon içeren diğer işlemlerle birlikte elektron transferiyle de deaktifte edilebilirler.

Farklı koşullar altında yürüyen birkaç farklı elektronik enerji transfer mekanizmaları olduğu düşünülmektedir. Bunlardan ilki, ışmalı enerji transferi olarak bilinen mekanizmadır. Bu işlem şu şekilde yürür (Şekil 2.12):



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

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

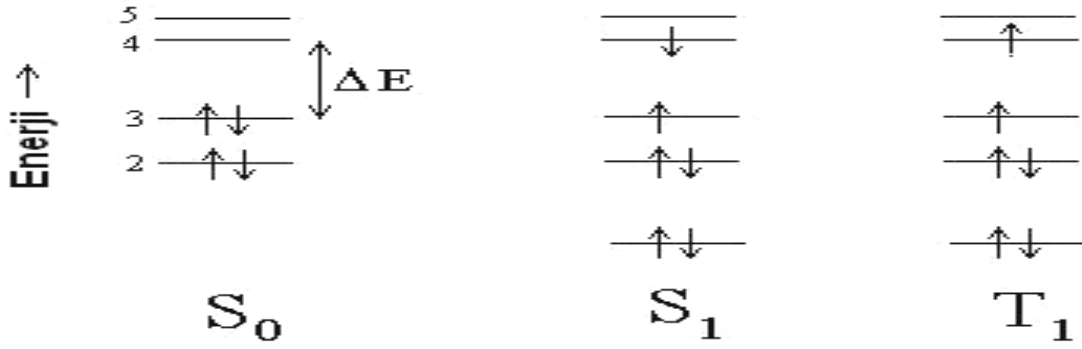


Şekil 2.11 Donor ile acceptor arasındaki ilişki [8]

2.8. Singlet ve Triplet Haller

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

Şekil 2.13'teki diyagram, 6 elektronlu bir molekülün moleküler orbitallerini göstermektedir. S_0 ile tanımlanan ilk konfigürasyon en düşük enerjiye sahip olanıdır. Çünkü bütün elektronlar mümkün olan en düşük enerji seviyelerindedirler. Buna *molekülün temel hali* denir.



Şekil 2.12 Elektron konfigürasyonları

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

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

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

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

$$S = -\frac{1}{2} (\downarrow \text{ için}) \quad (2.14)$$

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

$$\text{Çokluk} = 2S + 1 \quad (2.15)$$

Eğer iki elektronun spinleri antiparalel ise *spinleri çiftleşmiştir* denir. Sonuçta ortaya çıkan toplam açısal momentum (S) sıfırdır. Bu nedenle spin çokluğu tektir ve *singlet haldedir* denir. Bununla birlikte, eğer çiftleşmemiş iki elektronun spinleri paralel ise (

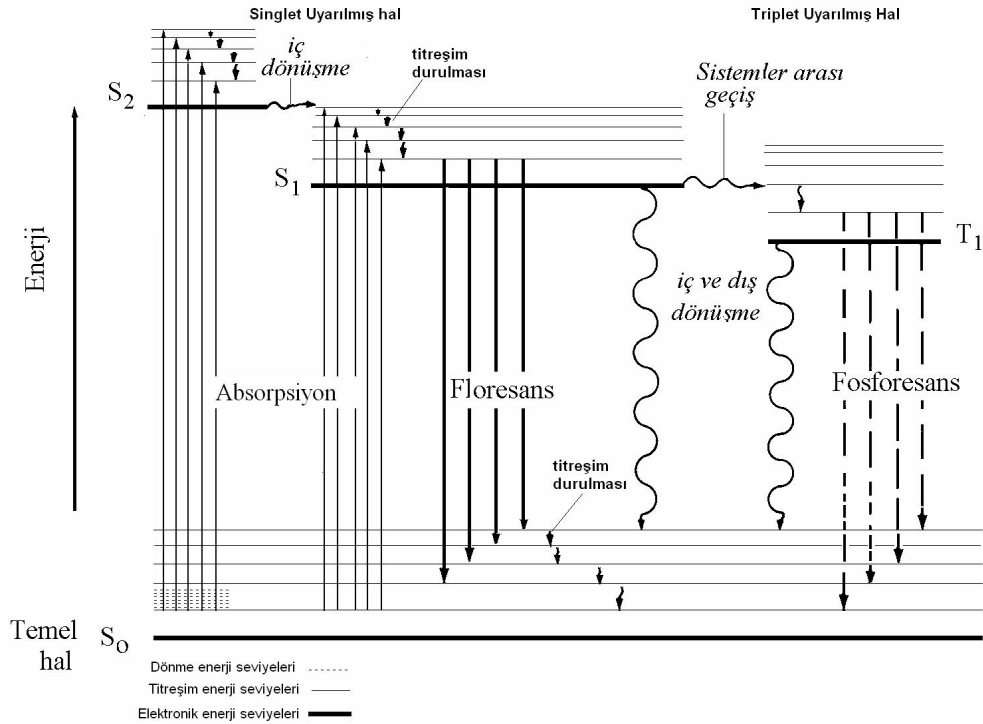
ya $\uparrow\uparrow$, ya da $\downarrow\downarrow$) bu sefer sonuçta ortaya çıkan toplam açısal momentum (S) tektir ve spin çokluğu üçtür. Bu *triplet hal* olarak bilinir.

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

S_0 'dan T_1 'e geçiş Wigners kuralına uymaz. Bu nedenle çok düşük olasılıkla gerçekleşir ve *spin yasaklı* denir. Yine de spin-yörünge çiftleşmesi nedeniyle singlet halden triplet hale geçiş olasıdır. Bir elektronun spin-yörünge çiftleşmesi, onun spin ve orbital açısal momentumu arasındaki manyetik etkileşimdir.

2.8.1. Jablonski Diyagramı

Olası uyarılmış hallerden enerji dağılım biçimleri Jablonski diyagramında verilmiştir (Şekil 2.14).



Şekil 2.13 Jablonski diyagramı [9]

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

Jablonski diyagramında gösterilen ışıklı işlemler ışık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans; ışımsız işlemler ise sistem içi dönüşüm (IC) ve sistemler arası geçişlerdir (ISC) (Cowen ve Drisko, 1976), (Şekil 2.14).

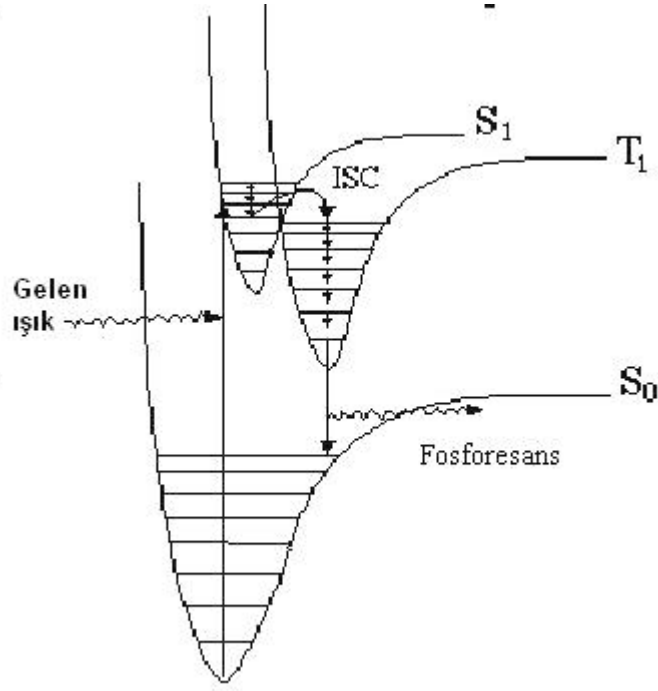
S_0 ile S_1 arasındaki dikey uzaklık temel haldeki molekülün uyarılmış ilk elektronik hale ilerlemesi için gerekli olan enerji (ΔE) miktarıdır. Aynı zamanda T_1 her zaman için S_1 'den daha düşük enerjilidir.

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

Uyarılmış singlet durumlar temel hale spin dönüştürümü gerektirmeyen bir işlemle döndüklerinden kısa ömürlüdürler ($\sim 10^{-12} - 10^{-9}$ saniye). Bir molekülde ilk geçiş olduğu zaman, bir foton daha yüksek enerji geçişi yerleşimine yol açacak şekilde absorplanabilir. Normal olarak bu uyarılmış durum ısı enerjisi şeklinde enerji kaybeder. Etraftaki moleküller en düşük uyarılmış singlet hale yerleşirse sistemler arası geçişe uğrayabilirler. Tüm bu işlemler Şekil 2.14'teki Jablonski diyagramı yardımıyla özetlenebilir.

2.9. Fosforesans

Fosforesans, farklı spin çokluğundaki iki hal arasında ışıklı geçişe göre gerçekleşen emisyon olarak tanımlanabilir. Örneğin, T_1 ve S_0 arasında uyarıcı kaynak yok olduktan sonra fosforesans ışınması birkaç saniye devam eder. Fosforesansın mekanizması Şekil 2.15'te gösterilmiştir. Floresans'tan farklı olarak fosforesans'ta maddeler soğurdukları enerjiyi hızlıca geri vermezler.



Şekil 2.14 Fosforesans mekanizması

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

2.10. Franck-Condon Olayı

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

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

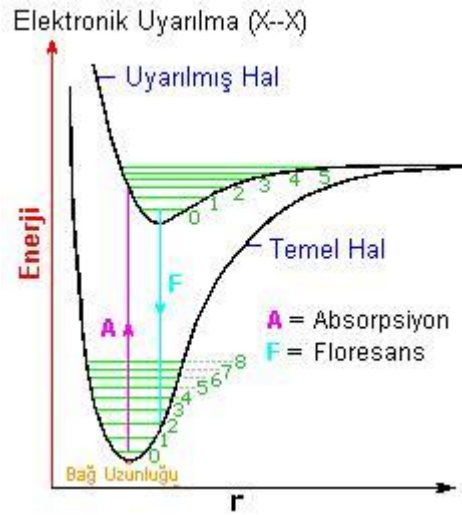
$$\mathbf{E=E_E+E_T+E_D} \quad (2.16)$$

E_E = Elektronik enerji

E_T = Titreşim enerjisi

E_D = Dönme enerjisi

Bir UV veya görünür bölge fotonunun absorplanması sonucu molekülün elektronik enerjisiyle beraber dönme ve titreşim enerjileri de değişebilir. Bu nedenle, moleküllerin absorpsiyon spektrumları atomik absorpsiyon bantları gibi keskin değildir ve spektruma geniş bantlar hakimdir. Dönme hareketi 10^{-10} saniyede, titreşim hareketi 10^{-2} saniyede gerçekleşirken elektronun bir orbitalden diğerine geçişi 10^{-15} saniye gibi çok kısa bir sürede gerçekleşir. Bu süre molekülün geometrisinin değişimi için çok kısadır. Ayrıca oluşan uyarılmış düzey temel hal ile aynı geometrik yapıya sahip olmalıdır. Elektronun alt enerji düzeyinden üst enerji düzeyine ışık absorpsiyonu ile geçişi esnasında atomlar arası uzaklık değişmez. Bu ilkeye *Franck - Condon Olayı* denir (Cowan ve Drisko, 1976), (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 İki atomlu potansiyel enerji eğrileri ve Franck-Condon geçişi [10]

Şekil 2.16'de gösterilen morse eğrileri, iki atomlu bir sistemin bağıl enerjisini, atom çekirdekleri arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak göstermektedir. Enerjinin tüm noktaları boyunca molekülün çekirdeği hareketsizdir, yani enerji potansiyeldir. Potansiyel eğrilerdeki yatay çizgiler düzeylerin vibrasyonel seviyelerini göstermektedir. Bu çizgiler boyunca çekirdeğin enerjisi, potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamıdır. 25 °C sıcaklıkta birçok molekülün en düşük vibrasyonel seviyede olduğu bilinir ve uyarılma bu seviyeden başlar. Uyarılma sonrasında geometri değişmeyeceğinden molekül kendisine ışık absorpsiyonundan sonra da aynı çekirdekler arası mesafeyi bulmak zorundadır. Şekil 2.16'de görüldüğü üzere S_0 ve S_1 düzeyleri arasındaki bu geçiş *Franck - Condon Geçışı* olarak isimlendirilir (Cowan ve Drisko, 1976).

2.11. UV ile Sertleştirme Reaksiyonları

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

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

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

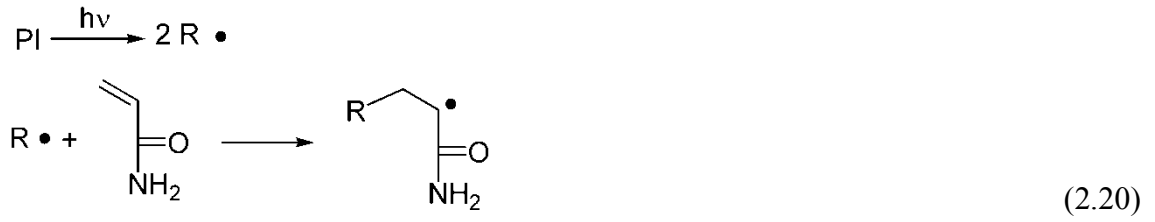
2.12. Serbest Radikal Polimerizasyonu

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

- **Başlama**

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

Başlama aşaması, başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır (Solomon, 1995), (2.20).

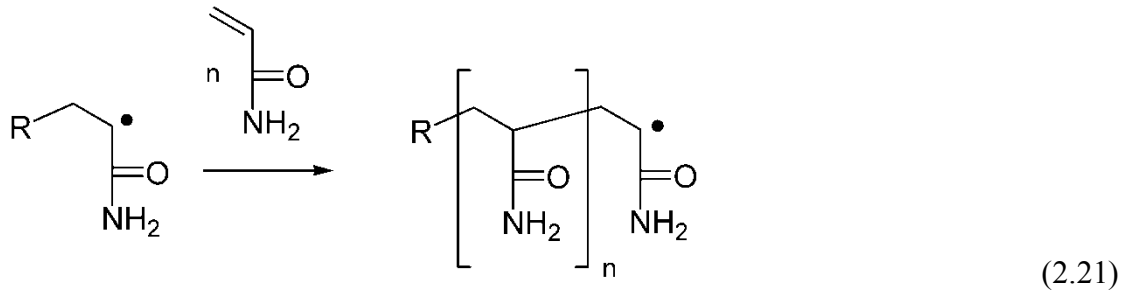


Radikallerin kararlılığı;

Primer > sekonder > tersiyer şeklindedir.

- **Büyüme**

Aktif polimer zincirlerinin, monomer moleküllerini katarak büyüdüğü adımdır (2.21).



- **Sonlanma**

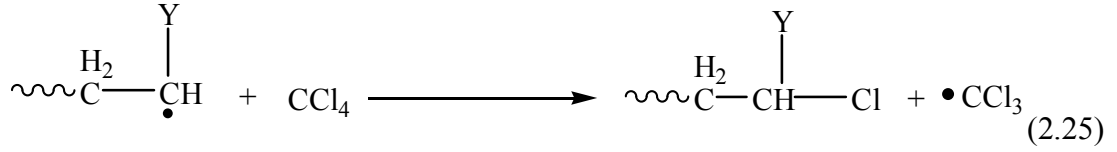
Sonlanma adımında aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir moleküle etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönüşürler.

Sonlanma adımı iki mekanizma üzerinden yürür:

1. Birleşme ile sonlanma
2. Orantısız sonlanma

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

Transfer reaksiyonları çözücünden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton abstraksiyonunu içermektedir (Oğian, 1981), (2.25).

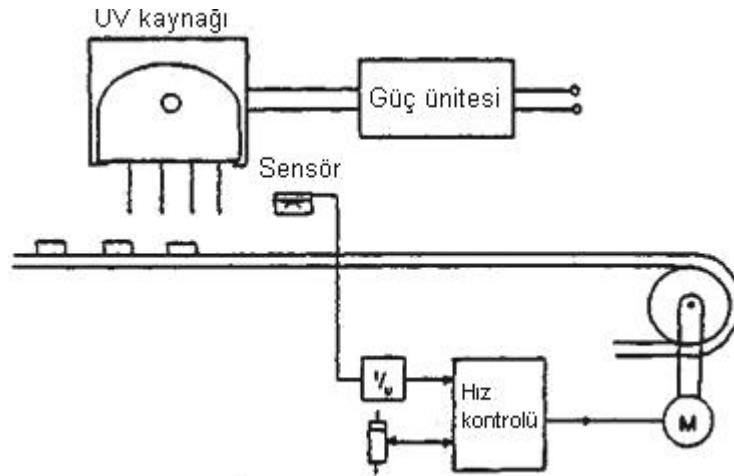


Sonlanma reaksiyonları, radikalleri başka radikaller meydana getirmeksizin harcar ve oluşum hızları, reaksiyon hızını ve üretilen polimerlerin ortalama moleküler ağırlığını düşürür. Sonlanma reaksiyonlarının katılımını kolaylaştıran iki önemli faktör vardır. Bunlar:

- Radikallerin yüksek konsantrasyonu,
- Düşük viskoziteye sahip ortamdan yararlanabilen radikallerin yüksek hareketliliği'dir.

2.13. UV Sertleştirme Donanımı

Temel bir UV sertleştirme biriminde şekil 2.17'de gösterildiği gibi bir veya daha çok lamba mevcuttur. Sertleştirilecek madde lambaların altından, hareketli bantlar kullanılarak geçirilir. Bantların hızı, kaplamanın ne kadar süre ile ışığın etkisinde kalacağını belirler.



şekil 2.17 UV sertleştirme ünitesi

Diğer önemli parametre reflektör sisteminin dizaynıdır. Buna ait çeşitli görüşler bulunmaktadır. Bunlar; ışığı kaplamanın üzerine odaklayan parabolik reflektör

kullanmanın daha iyi olduğunu savunanlar ve oval reflektörleri ışınları yaymak için, büyük bir kaplama alanı sağlayan odaklanmamış parabolik reflektörü tercih edenler olarak ikiye ayrılırlar.

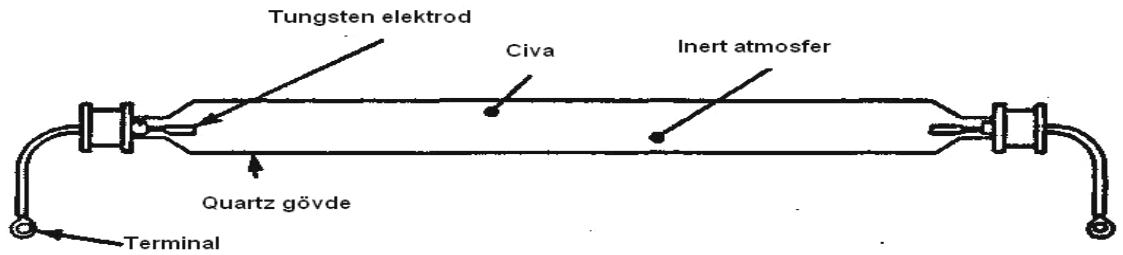
Lambanın tipi ve güç oranında sertleştirme verimi ve ışınlanma bölgesindeki ısının miktarının da önemli bir etkisi vardır.

2.13.1. Lambalar

Polimerizasyonu başlatmak için birçok lamba çeşidi kullanılabilir. Bunlar;

- Civa lambaları (Düşük, orta ve yüksek basınçlı)
- Elektrotsuz lambalar
- Ekzimer lambalar
- Ksenon lambaları (Serbest çalışan ve pulslu)
- Spot sertleştirme lambaları
- Devamlı dalga ve pulslu lazerler
- Işın emisyonu diodları

UV sertleştirme uygulamaları için en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu lambanın yaygın olarak kullanılmasının nedeni sadece başlatıcıları uyarmak için kullanılan emisyon spektrumuna sahip olması değil, aynı zamanda lambayı çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin de kolay ve çok ucuz olmasıdır. Şekil 2.18’de tipik bir civa ark lambası şekli vardır.

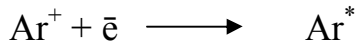


Şekil 2.18 Orta basınçlı civa lambası

Her iki ucunda da elektrotları olan, uçları lehimle kapatılmış cam silika ya da kuvarz tüptür. UV ışığını geçirir. Tüp az miktarda civa ve inert gaz ile doldurulmuştur. Lambanın içinde ark oluşumunu sağlayabilmek için, elektrotlar genellikle alkalin metal karışımı ve tungsten'den yapılır. Elektrotlara doğru yüksek voltaj eklenmesiyle gaz

boşalımı yaptırılır. Boşalımla uyarılan civa buharı düşük enerji haline döndüğünde UV ışığı lambadan yayılır. İnerit gaz olarak genellikle argon kullanılır. Çünkü argon, lambanın çalışmaya başlamasına, elektrotların ömrünün uzamasına ve termal kayıpları en aza indirmeye yardımcı olur.

Orta basınçlı civa lambaları 25 ile 70 cm arasında çeşitli uzunluklardadır ve çapı da yaklaşık olarak 2.2 cm'dir. Lamba yapımı sırasında, lambanın içine yaklaşık olarak 1.4 - 15 mgHgcm⁻¹ ark ağırlığında civa eklenir. Civa lambasının içindeki basınç 10² ile 10⁴ Torr arasındadır (760 Torr = 1 atm). Yüksek bir voltaj, elektrotlara karşı uygulandığı zaman işletilen gaz iyonlaşır.

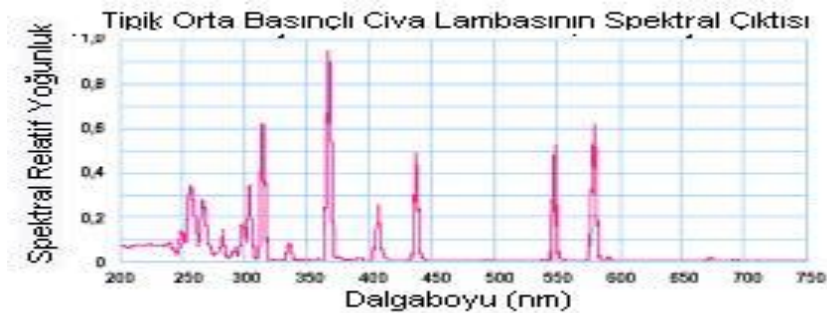


Ar* = Argonun uyarılmış hali

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



Orta basınçlı lambanın içinde yüksek plazma sıcaklığı nedeniyle, buharlaşmış civa birkaç uyarılmış halde bulunur. Uyarılmış halden düşük enerji seviyelerine geçiş çeşitli dalga boylarında ışığın serbest bırakılması ile sonuçlanır. Bu nedenle, orta basınçlı lambanın UV spektral çıktısı, 245 nm'nin altında UV'nin devamlılığı ile çok sayıda pik içerir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19 Orta basınçlı civa lambasının UV spektral çıktısı [12]

2.14. UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Bileşenleri

UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalarda üç temel öge bulunmaktadır (Frish, 1984):

- a) Reaktif oligomerler

b) Reaktif çözücüler ve çapraz bağ oluşturunucular (bir veya çok fonksiyonel gruplu monomerler)

c) Fotobaşlatıcılar

UV ışınları ile sertleşebilen sistemlerde, yukarıdaki temel öğelerin dışında, amaca göre çok çeşitli katkı maddeleri de kullanılmaktadır. Bunlar, reaktif olmayan pigmentler, yapışmayı artırıcılar, plastikleştiriciler, akışkanlığı ayarlayıcılar, boyalar, yüzey kayganlaştırıcılar gibi çok çeşitli kimyasal maddelerdir.

a) Reaktif Oligomerler

UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların fiziksel özelliklerini belirleyen en önemli öğedir. Bu nedenle, reaktif oligomerlerin tasarımları, özel uygulama alanının gerektirdiği fiziksel özellikleri sağlayacak şekilde yapılmakta ve bu özellikler özel test yöntemleri ile karakterize edilmektedir. Endüstride yaygın olarak kullanılan oligomerler dört grupta sınıflandırılabilir. Bunlar:

1. Epoksi oligomerler,
2. Tiyolen oligomerler,
3. Doymamış poliestere/stiren oligomerler,
4. Akrilat oligomerler

Epoksi Oligomerler:

Epoksi esaslı oligomerler, metal yüzeyine iyi yapışabilmeleri, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı olmaları nedeniyle, metallerin fonksiyonel ve dekorasyon amaçlı kaplanması için çok kullanılmaktadır. Epoksitler, UV ışınları etkisi ile Lewis veya Bronsted asidi oluşturabilen katyonik başlatıcılarla, halka açılması ile polimerize olarak sertleşebilmektedir.

Tiyolen Oligomerler:

Tiyollerin serbest radikallerle reaksiyona girerek, tiyil radikalleri oluşturdukları ve bunların etkin olarak çifte bağlara katılabildikleri, 1960 yılı sonlarında W. R. Grace firması araştırma laboratuvarlarında ilk olarak gözlenmiştir.

Tiyolen oligomerler, baskı plakalarının hazırlanmasında fotopolimer olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, polivinil klorür (PVC) yer karolarının kaplanması ve elektronik endüstrisinde kullanımı da önem kazanmıştır.

Doymamış Poliester/Stiren Oligomerler:

Doymamış poliesterlerin, alkil benzoineter fotobaşlatıcılar kullanılarak, UV ışınları etkisi ile polimerize oldukları Du Pont laboratuvarlarında saptanmıştır. Ticari olarak, ilk defa 1960 yılında mobilya endüstrisinde dolgu verniği olarak Almanya'da uygulanmasına başlanmıştır.

Endüstride iki tip doymamış poliester oligomer kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, havanın oksijeninden etkilenenler olarak adlandırılan türüdür. İtakonik, oleik ve fumarik asitlerden gelen doymamış grupları içerir. Diğeri ise havanın oksijeninden etkilenmeyen, allil fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiş tiplerdir. Bunlara örnek olarak trimetilolpropan diallil eter (TMPDAE), trimetilol triallileter (TMPTAE), diallil ftalat (DAP) oligomerleri verilebilir.

Akrilat Oligomerler:

Akrilatların elektronca fakir doymamış yapılarının ışığa karşı duyarlı olmaları nedeni ile doymamış akrilat fonksiyonel gruplarını içeren oligomerin sentezleri önemli yer tutmaktadır. Bu amaçla akrilat grupları çeşitli yöntemlerle polimer zincirine bağlanmakta ve zincirin yapısına göre;

- a) Akrillenmiş poliesterler
- b) Akrillenmiş epoksitler
- c) Akrillenmiş polieterler
- d) Akrillenmiş akrilatlar
- e) Akrillenmiş poliüretanlar

olmak üzere beş genel sınıfta toplanmaktadır (Pelgrims, 1978; Sacks, 1982; Vrancken, 1984; O'Hara, 1985; Dufour vd., 1991).

• Reaktif Çözücüler

Oligomerler, UV-ışınları ile hazırlanan filmlerde, elde edilecek filmin fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli öğelerden biri olmalarına karşın aşağıdaki nedenlerden dolayı reaktif çözücülerle birlikte kullanılmaktadır (Mark, 1990).

I. Oligomerlerin viskozitesi yüksek olduğundan, klasik sistemlerde kullanılan ekipmanlar ile uygulanmaları zordur.

II. Düşük çapraz bağ yoğunluklu film oluşturmaları ve yavaş kurumaları nedeni ile elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri yetersiz kalmaktadır.

Sonuç olarak oligomerler, reaktif çözücülerin belirli oranlarda katılması ile uygulama alanının gerektirdiği viskoziteyi ve fiziksel özellikleri gösterebilecek şekilde formüle edilerek kullanılmaktadır.

Kullanılan reaktif çözücüler (monomerler) tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki grupta toplanmaktadır. Genellikle tek fonksiyonel gruplu monomerler oligomerin viskozitesini düşürmek için kullanılmaktadır. Bu monomerler, elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini de etkilemekle birlikte, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığının da artmasını sağlamaktadır (Polmanter, 1959).

Fenoksi akrilat (PEA), etoksietil akrilat (DEEA), metoksietil akrilat (MEA), izobornil akrilat (IBoA), N-vinil piroolidon (NVP), vinil asetat (VA), 2-etilhekzil akrilat (EHA) çok kullanılan tek fonksiyonlu monomerler içinde yer almaktadır. Çok fonksiyonel gruplu monomerler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak, filmin sertlik, sağlamlık ve kimyasal maddelere dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerinin istenilen sınırdan olmasını ayarlamaktadır. Bu monomerler, gereğinden fazla kullanılması durumunda filmde büzülme, kırılmalara ve dolayısı ile filmin yüzeye iyi yapışmamasına neden olurlar. Uygulamada, dietilenglikol dimetakrilat, 1,6-hekzandiol diakrilat, trimetilolpropan triakrilat, gliserilpropoksi triakrilat gibi çok fonksiyonlu çeşitli monomerler kullanılmaktadır.

2.15. Fotobaşlatıcılar

UV ışını ile başlatılan, serbest radikal polimerizasyonu için, UV ışını ile parçalanarak polimerizasyonu başlatıcı serbest radikalleri oluşturabilen fotobaşlatıcılar gerekmektedir. Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyonda, iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotobaşlatıcı gelen ışığı absorblayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri oluşturmaktadır.

İkinci tip fotobaşlatıcılar, ışığın etkisi ile uyarılmış duruma geçerler. Fakat başlatıcı radikal oluşturmazlar. Bunlar kendilerine H verebilen maddelerle etkileşmeye girerek,

serbest radikallerin H taşıyıcı üzerinde oluşmasını sağlarlar. Enerji transferini sağlayan bu tip fotobaşlatıcı, fotosensitizer, H taşıyıcı ise yardımcı başlatıcı olarak tanımlanmaktadır.

2.15.1. Fotobaşlatıcı Seçimi

Dekoratif veya fonksiyonel amaçlı kaplamalarda oluşan koruyucu filmlerin istenilen fiziksel özellikleri gösterebilmesi, polimerin belirli zincir uzunluğuna erişmesi ile gerçekleşmektedir. Büyümekte olan polimer radikallerinin O₂ ile oluşturdukları peroksit radikalleri zincir büyümesinde etkin değildirler. Bu nedenle, oksijen, akrilat monomerlerinin polimerizasyonunda etkin bir önleyicidir. Kısa zincirli polimer molekülleri oluşturması nedeni ile kaplamanın yüzeyi yumuşak ve yapışkan (tacky) kalmaktadır.

Oksijenin, polimerizasyonu önleyici etkisi, iki yolla giderilmektedir. Birincisinde, fotobaşlatıcı sistemini değiştirerek, diarilketon/tersiyeramin başlatıcı sistemlerinde olduğu gibi, polimerizasyonda büyüme hızı artırılıp, oksijenin önleyici etkisi en az düzeye indirilmektedir. Diğer yöntemde ise polimerizasyon azot (N₂) atmosferi altında yapılmaktadır (Pappas, 1978; Sacks, 1982; Vrancken, 1984; Bassi, 1987).

Fotobaşlatıcıların seçiminde önem verilecek diğer unsurlar:

- a) Fotobaşlatıcının ve parçalanma ürünlerinin zehirli olmamaları ve ayrıca hazırlanan filmlerde sararma ve koku gibi kalıcı bozukluklara neden olmamaları gerekmektedir.
- b) Fotobaşlatıcının konsantrasyonunun fazla olması durumunda, gelen UV ışınlarının büyük bölümü filmin yüzeyine yakın yerlerde tutulmaktadır. Filmin derinliklerinde polimerizasyon tam olmamakta, bu durum filmin fiziksel özelliklerini etkilemektedir.
- c) UV ışınlarını absorplayan pigmentleri içeren filmlerin hazırlanmasında, başlatıcı radikallerin oluşabilmesi için fotobaşlatıcının molar-absorbsiyon sabitinin (ϵ) görünür bölgeden daha yüksek olması gerekmektedir (Pappas, 1978; Sacks, 1982; Vrancken, 1984).

2.16. Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler aracılığıyla oluşan polimerizasyon reaksiyonlarını da başlatmak için kullanılabilirler.

Katyonik başlatıcılardan olan iyodonyum tuzları, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri, serbest radikal mekanizmasıyla da polimerizasyonu başlatabilirler (Davidson, 1999).

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

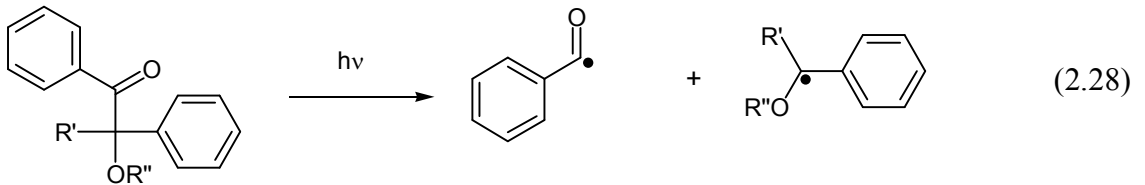
2.16.1. I. Tip Fotobaşlatıcılar

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



$$d[R_1\cdot]/dt = d[R_2\cdot]/dt = k[PI^*] \quad (2.27)$$

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



R' = H, Alkil, Süstitüe alkil

R'' = H, Alkil, Süstitüe alkil

α-bölünmesi reaksiyonu sonucu oluşan iki radikal parçacığından genellikle biri reaktiftir. Bölünme reaksiyonu, ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur ($k_{\text{dis}} > 10^9 \text{ sn}^{-1}$). Bu nedenle, I. tip

fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler ($\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$) ve bunun sonucunda bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez (Davidson, 1999). Stiren gibi düşük triplet enerjiye sahip ($E_T = 259 \text{ k.J.mol}^{-1}$) monomerlerin söndürücü etkisi bazen görülür (Yağcı, 1998).

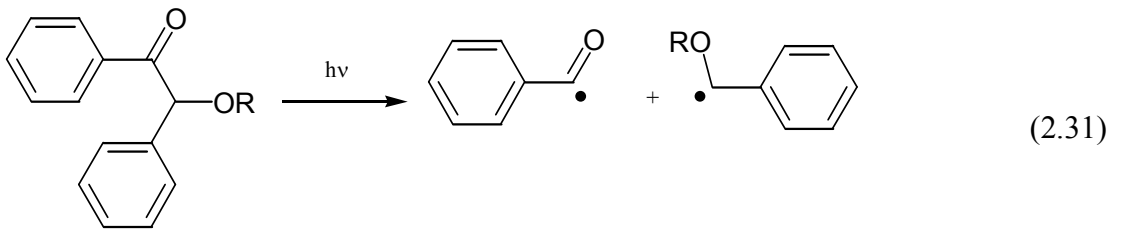
Bölünebilen bir bileşiğin absorpsiyon karakteristiği istenilen özellikte değilse (çok düşük dalga boyunda absorblama gibi) “sensitizer” kullanılması önerilir. Sensitizer gelen ışığı absorplar ve triplet enerjisi fotobaşlatıcıya transfer edilir. Bu olay ekzotermiktir, yani sensitizerin triplet enerjisi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



Benzoin ve türevleri

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

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



R = H veya alkil

Benzoil radikal

α -süstitüentli benzil radikali

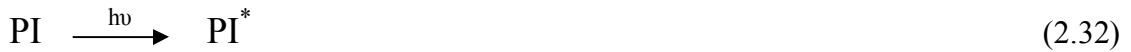
Oluşan benzoil radikali akrilatların, metakrilatların ve stirenin polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. α -süstitüe benzoil radikalının başlatmadaki rolü tartışılrsa da bu radikalın reaktif olmadığı ve akrilatların sertleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışına sahip olduğu gözlenmiştir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

Benzoin türevleri α -bölünmesi sonucu benzoil ve eter radikallerini oluşturur. Monomerin yokluğunda hidrojen abstraksiyonu meydana gelir ve sonuçta benzaldehit, benzil ve pinakol türevleri oluşur. Benzoil ve benzil eter radikallerinin reaktivitesi radikalın konsantrasyonu düşük, monomerin konsantrasyonu yüksek olduğu zaman hemen hemen aynı bulunur. Diğer taraftan, eğer radikal konsantrasyonu yüksek, monomerin konsantrasyonu düşük ise benzoil radikalleri monomere karşı daha reaktiftir (Yağcı, 1998).

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

2.16.2. II. Tip Fotobaşlatıcılar

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



$$d[R_1\cdot] / dt = d[R_2\cdot] / dt = k[PI^*] [CoI] \quad (2.34)$$

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

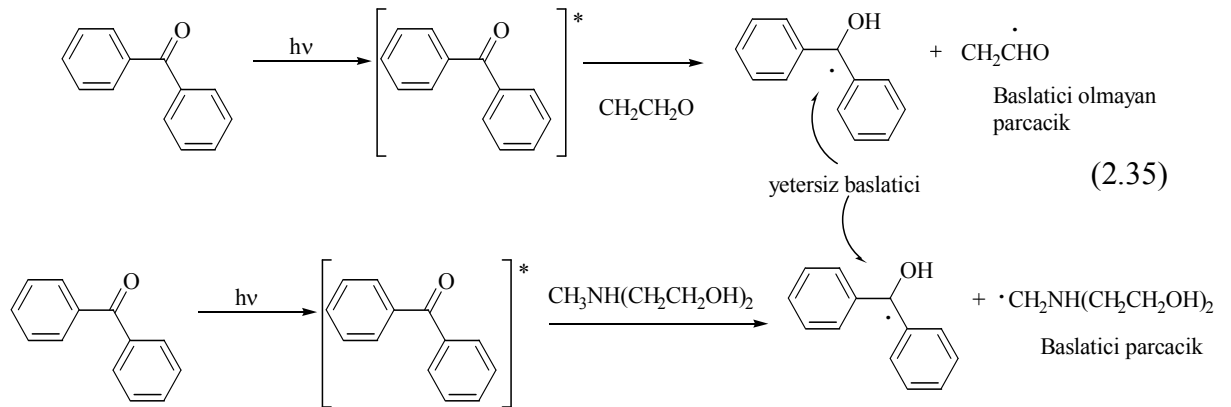
- 1- Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu,

2- Fotoindüklenmiş elektron transferi'dir.

Hidrojen abstraksiyonu üç temel faktöre bağlıdır. Bunlar; ketonun triplet hal konfigürasyonu, ketonun triplet hal enerjisi, ve karbon-hidrojen bağının kuvvetidir. Triplet enerjinin, kırılacak karbon-hidrojen bağ disosiyasyon enerjisini yenebilmesi için yeterince yüksek olması gerekir.

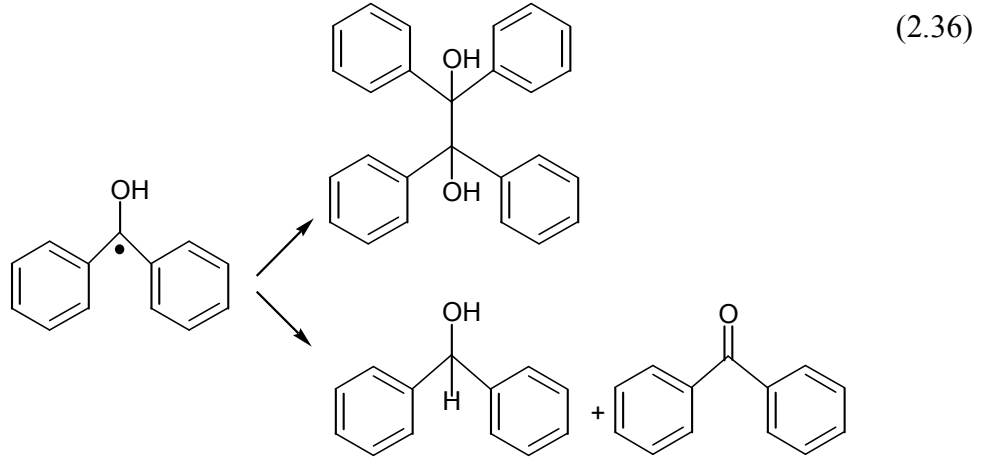
1. Benzofenonlar

En ucuz ve en yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyonudur. Genellikle sinerjist olarak bir alifatik amin kullanılır. Çünkü ketil radikalının sterik nedenler dolayısıyla başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bunun için N-metil grubu içeren aminler kullanılır ve bunlar çok reaktiftir (Dietliker, 1991). Benzofenonun triplet halinin tersiyer aminlerden H koparması aşağıdaki reaksiyonda verilmiştir:



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

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



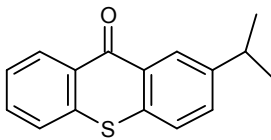
Ayrıca ketil radikalleri zincir sonlandırıcı olarak da rol oynar. Zincirin ketil radikali tarafından sonlandırılmasına engel olmak için onyum tuzları veya bazı bromo bileşikleri kullanılabilir (Yağcı, 1998).

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

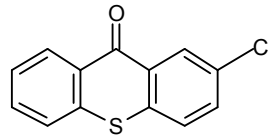
2. Tiyokzantonlar

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

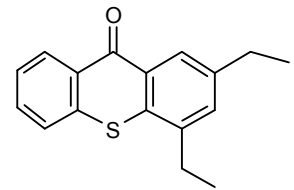
Tablo 2.2 Tiyokzanton türevleri



2-izopropil tiyozanton



2-kloro tiyozanton

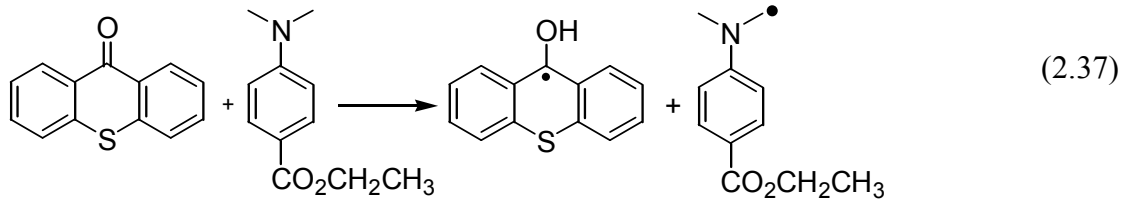


2,4-dietil tiyozanton

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

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

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



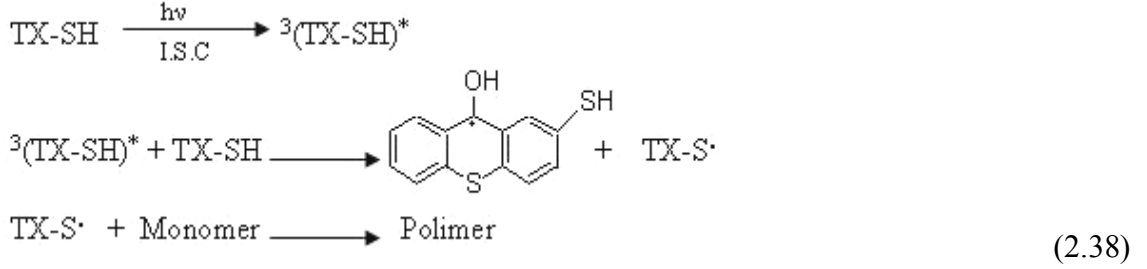
2.16.3. Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Tiyokzanton ve tiyokzanton türevleri serbest radikal polimerizasyonunda II. tip fotobaşlatıcı davranışı sergilerler. Bu bileşikler fotobaşlatma işleminde triplet uyarılmış hallerinin bir hidrojen vericiden hidrojen abstrakte etmesi sonucunda oluşan başlatıcı radikal ile polimerizasyonda görev alırlar.

Tiyokzanton bazlı tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcılar son yıllarda sentezlenmiş ve fotopolimerizasyon reaksiyonlarındaki etkinlikleri incelenmiştir. Fotobaşlatma mekanizmaları ileri teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır (Aydın vd.; 2003)

Merkapto tiyokzanton

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



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

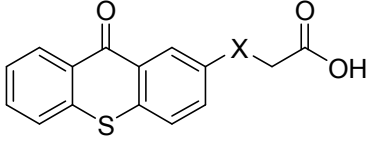
İntramoleküler hidrojen abstraksiyonunun laser flash fotoliz deneylerinin sonucunda elimine edilmiştir. Seyreltik TX-SH'nin flash fotolizi sonucunda 1. dereceden kinetik doğru ve ömrü 20 μs olarak bulunmuştur.

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

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

Tiyokzanton asetik asit türevleri

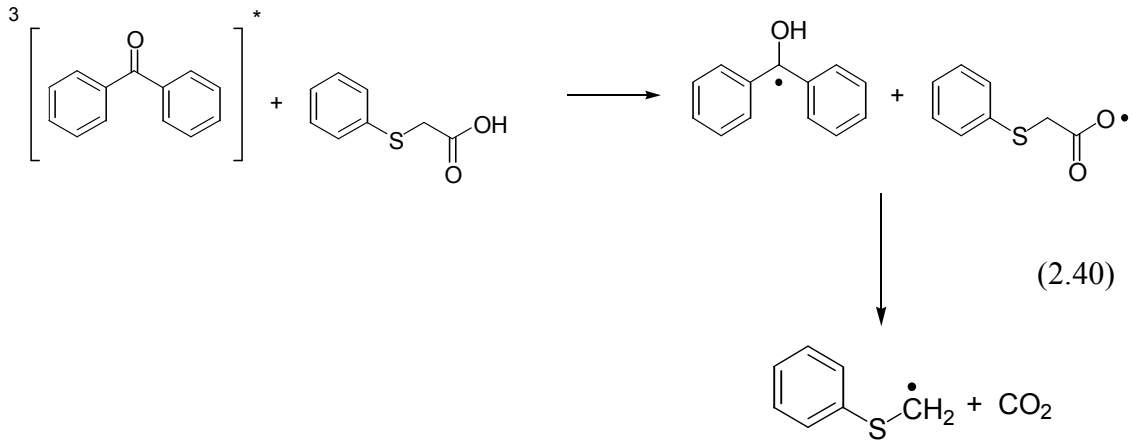
Tek bileşenli fotobaşlatıcı sistemine örnek olarak tiyokzanton asetik asit türevleri verilebilir. Bu fotobaşlatıcılarda ışık absorplama, elektron ve hidrojen veren kısımlar aynı molekülde bulunur.



X= O,S

(2.39)

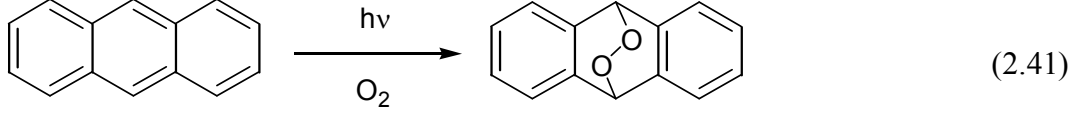
Daha önce yapılan çalışmalarda, çift bileşenli sistemlerde (başlatıcı + yardımcı başlatıcı) karbonil grubu içeren bir aromatik bileşiğin uyarılması ile dekarboksilasyona uğrayan yardımcı başlatıcıyı içeren bir fotobaşlatıcı sistemi incelenmiştir. Uyarılmış aromatik karbonil bileşenleri benzofenon gibi kükürt veya oksijen içeren karboksilik asitlerle karboksilat radikali vererek elektron transferi yaparlar. Daha sonra bu radikalin dekarboksilasyonu bir alkil radikal üretir (Aydın vd., 2003).



Bir tiyokzanton türevi olan tiyokzanton tiyoasetik asit yakın UV bölgede mükemmel bir optik absorpsiyona sahiptir. Kükürt içeren karboksilik asitlerin dekarboksilasyon reaksiyonu fotouyarılmış aromatik karbonil bileşeni üzerinden yürür. Tiyokzanton tiyoasetik asidin fotolizi sonucu karbondioksit çıkışı meydana gelir ve fotopolimerizasyonu başlatacak aktif parçacık oluşturur (Aydın vd., 2003).

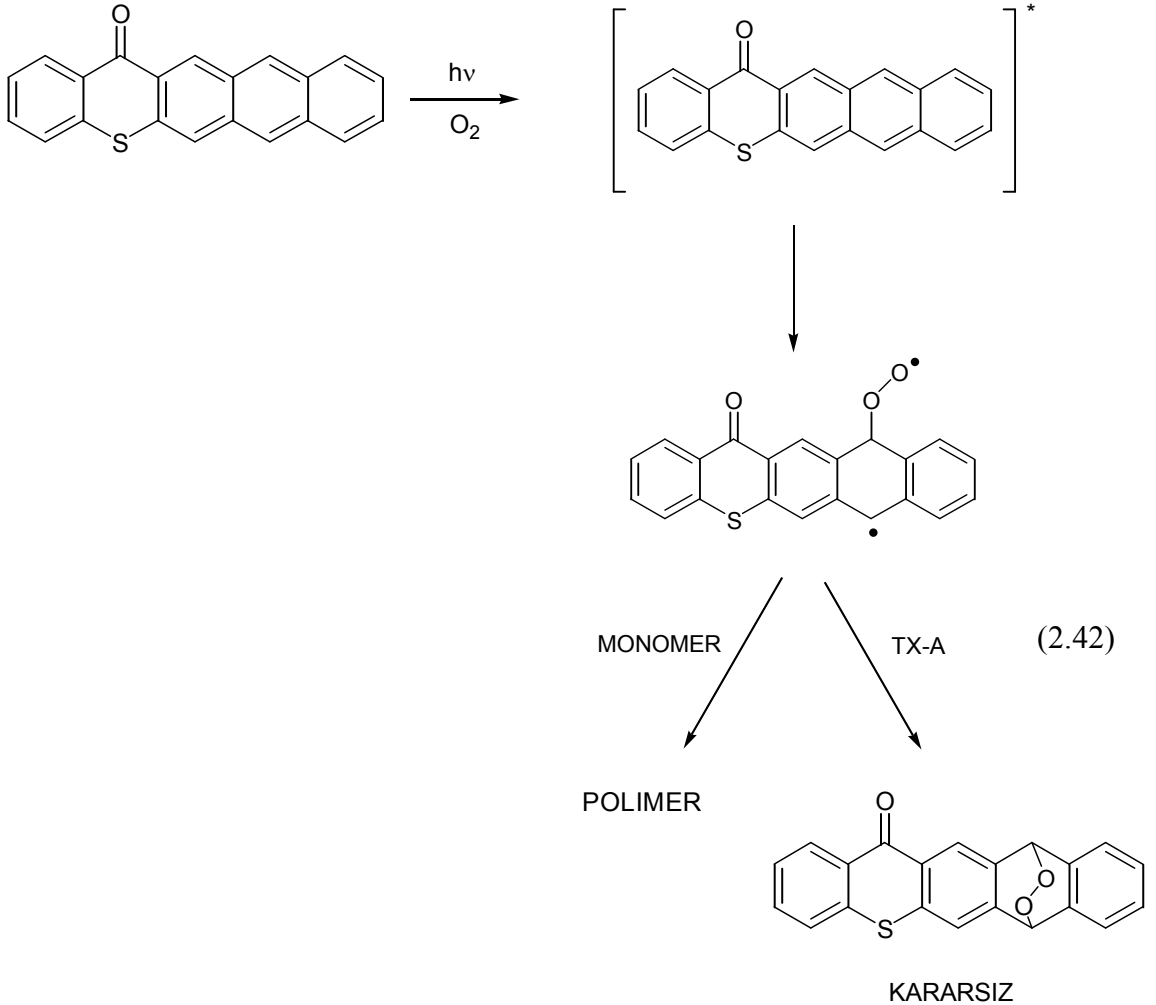
Tiyokzanton Antrasen (TX-A)

Antrasenin triplet halinin singlet haline göre daha uzun ömürlü olduğu bilinmektedir (Cowan, Drisko; 1976). Hava ortamında veya oksijen ile doyurulmuş antrasen çözeltisinde endoperoksit oluşumu saptanmıştır (2.41). Elde edilen endoperoksit miktarı çözücü ve antrasen konsantrasyonuna bağlıdır.



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

Tiyokzanton antrasen serbest radikal polimerizasyonu için etkili bir fotobaşlatıcıdır. Radikal oluşturmak için fazladan hidrojen vericiye gereksinim duymaz ve hava ortamında hem akrilat hem de stiren polimerizasyonunu başarıyla gerçekleştirir. TX-A fotobaşlatıcısı da, antrasene benzer şekilde aşağıdaki mekanizmaya uygun olarak bir diradikal ara ürün verir ve bu ara ürün monomer varlığında polimer oluşturur (2.42).



2.17. UV ile Sertleştirilmiş Kaplamalar

Son yıllarda petrol maliyetinde görülen artışlar, çözücü içeren kaplama sistemlerinin neden olduğu çevre kirliliği sonucunda yeni bir teknoloji olan, UV ışınları ile hazırlanan kaplamaların önemini arttırmaktadır. Bu kaplamaların endüstrideki uygulama alanları (Sacks, 1982; Colbert, 1982; Crosset, 1985);

- a) UV ışınları ile sertleşebilen kaplamaların endüstrideki ilk uygulamaları ahşap mobilya sektörü olup, 1960 yılı başlarında Almanya'da başlamıştır.
- b) Elektronik endüstrisinde, baskı devrelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.
- c) Mobilya ve otomotiv endüstrisinde uygulanmaktadır. Mobilya endüstrisinde imitasyon kaplama malzemesi olarak geniş uygulaması olan PVC filmler üzerine dekoratif baskıların yapılmasında kullanılmaktadır.
- d) Kağıt, metal, plastik film gibi malzemelerin üzerine yapılan baskıları korumak amacı ile baskı üstü lakı olarak veya baskı işlemlerinde mürekkep olarak kullanılmaktadır.
- e) Hava koşullarından kolayca etkilenen optik elyaflar, hızlı kuruyan UV ışınları sistemi ile kaplanmaktadır. Bu kaplamalar elyafları dış etkenlerden korumanın yanısıra elyafların fiziksel özelliklerini de iyileştirmektedir.
- f) PVC yer karolarının, seramiklerin dekoratif ve fonksiyonel amaçlı kaplamalarında kullanılmaktadır.
- g) Elektronik sanayiinde önemli yeri olan sıvı kristal üretiminde kullanılmaktadır.
- h) Hassas yüzeylerin yapıştırma işlemlerinde kullanılmaktadır.
- i) Dış dolgu malzemelerinde kullanılmaktadır.
- j) Darbeye dayanıklı çok katlı emniyet camları üretiminde kullanılmaktadır.

2.17.1. UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Avantajları

UV ışınları ile sertleştirilen kaplamaların başlıca avantajları şunlardır:

- UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalarda, sertleşme olayı (curing) bir radikal zincir reaksiyonudur. Vinil tipi polimerizasyonda olduğu gibi, büyümekte olan polimer radikalleri birkaç saniye içinde en büyük boyutlarına ulaşırlar. Sonuç olarak üretim çok hızlı, kaliteli ve yüksek kapasitede yapılabilir (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).

- Klasik kaplama sistemlerinde, polimerik film oluşturucular, çözücüler ile seyreltilmektedir. Yüzey üzerinde film oluşturma işlemi, çözücünün ısı yoluyla uzaklaştırılması ile yürütölmektedir. Bazı kaplama sistemlerinde oluşan bu film, 170-180 °C gibi sıcaklıkta 20-30 dakika tutularak çapraz bağ yoğunluğu fazla, dayanıklı filmler yapılmaktadır. Bu işlemler için büyük ısı enerjisine gereksinim vardır. Gerçekte, harcanan enerjinin büyük kısmı, çözücüyü uzaklaştırmakta, yüzeyi kaplanacak parçaları ve kurutma tünelineeki hava kitesini gereksiz doğal gazla ısıtılan fırınlarda harcanan enerjinin, ancak % 1'lik kısmının polimerik filmde çapraz bağ oluştırmakta kullanıldığı, yapılan çalışmalarla saptanmıştır (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).
- Çözücü içermemesi nedeni ile çevre kirlenmesi en az düzeye indirilmektedir.
- Uygulamada açığa çıkan çözücülerin geri kazanılması veya yakılması için ek tesis yatırımlarına gerek yoktur. Bu yöntemde, toplam yatırım ve üretim maliyetleri daha düşüktür.
- Elde edilen filmlerin, çapraz bağ yoğunluklarının yüksekliğinden dolayı ısıya, kimyasal maddelere ve aşınmaya karşı dayanıklılığı fazladır.
- Düşük kaliteli kağıt, polietilen ve polipropilen gibi birçok polimerik malzemeler ısıya karşı duyarlılıkları nedeni ile kolaylıkla deforme olmakta baskı işlemleri için özel tedbirlere gerek duyulmaktadır. Bu nedenle, klasik sistemlerde, bu tür ısıya duyarlı yüzeylerin baskı veya kaplamaları, düşük sıcaklıkta çalışan ve uzun kurutma fırınlarında yavaş bir üretim hızıyla yapılmaktadır. UV ışınları ile çalışan sistemlerde ise yüksek kapasitede ve kalitede üretim mümkün olmaktadır (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).
- Diğer sistemlere göre, elektrik ile çalışan UV sistemlerinin yapımı, kullanımı ve bakımı daha kolaydır. Ayrıca boyutlarının küçük olması fabrika yerleşim alanında da önemli tasarruf sağlamaktadır.

2.17.2. UV ile Sertleştirilmiş Kaplamaların Dezavantajları

- ◆ Bazı pigmentlerin, UV ışınlarını kuvvetli şekilde absorblaması veya yansıtması pigment oranı yüksek malzemelerin UV ışınları sistemi ile hazırlanmasında güçöklere neden olabilmektedir.
- ◆ Uygulama alanına göre istenilen viskoziteyi sağlamakta sorunlar ortaya

çıkabilmektedir. Kullanılan reaktif çözücüsünün fazlası elde edilecek filmin özelliklerini aksi yönde etkileyebilmektedir.

◆ Bazı koşullarda, havadaki oksijenin polimerizasyonu engellemesi nedeni ile zayıf fiziksel özellikler içeren filmler elde edilebilmektedir (Chojnowski ve Wilczek, 1978; Mark, 1990).

2.18. UV Işınları ile Sertleşebilen Kaplamaların Karakterizasyonu

Endüstride ilk uygulanmaya başlandığı yıllarda, UV ışınları ile sertleşebilen kaplamaların özellikleri, filmin yüzeyinin kuruluğu, çözücülere karşı olan dayanıklılığı ve band ile yapılan yapışma testleri ile belirlenmiştir. Bu teknolojinin, endüstride yaygınlaşması ile daha kapsamlı test yöntemlerinin kullanılma gereksinimi doğmuştur.

UV ışınları ile sertleşebilen koruyucu kaplamalar, değişik endüstrilerdeki kullanım amaçlarına bağlı olarak çok çeşitli özellikler gösterirler. Önemli olan klasik kaplama sistemlerinde olduğu gibi, film özelliklerinin kesin olarak ölçülebilmesidir. Herhangi bir yöntemle kaplanmış yüzeyde oluşturulan koruyucu filminin, fiziksel özelliklerinin anlamlı olabilmesi için, filmin her defasında kontrollü şartlarda ve belli enerji harcanarak hazırlanması gerekmektedir (Pasternack, 1983).

Deney sonuçlarının duyarlı ve tekrarlanabilir olabilmesi için filmlerin homojen olarak hazırlanması ve kalınlığının her yerde aynı olması gereklidir. Gerek toz, gerekse hava kabarcıklarının film içinde kalması ile meydana gelebilecek bozukluklar önlenmelidir. Dekoratif veya fonksiyonel kaplama amacı ile yüzeyde oluşan filmlerin fiziksel özelliklerini belirlemek amacı ile iki tip örnek hazırlanmaktadır. Ürünün performansı hakkında bilgi edinebilmek için kriterler:

1. Kalite kontrol amacı ile üretim sırasında yapılan testlerde, yüzeyleri kaplanmış test örnekleri kullanılmaktadır.

2. Bazı testlerde ise, ürünün özel performans değerlerini belirlemek amacı ile serbest film örnekleri kullanılmaktadır.

Her iki tip örnek hazırlama işleminde de örneklerin tamamen kurumuş olmasına özen gösterilmelidir.

UV ile sertleşen kaplamalarda, polimerizasyonun gerçekleşmesini Zamana Bağlı FTIR (RT-FTIR) Spektroskopisi ve Foto – Diferansiyel Taramalı Kalorimetri tekniklerini kullanarak izleyebiliriz.

2.19. FTIR Spektroskopisi Yöntemi

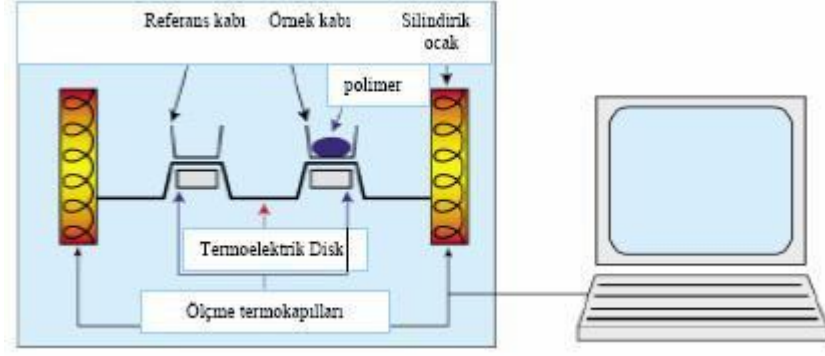
FTIR, Matematiksel Fourier Dönüşümü metodu ile bir frekans dizisinden oluşan kırmızı ötesi sinyali frekanslarına ayıran ve her birini şiddeti ile gösteren işlem sonucunda ölçüm yapar [11]. Organik ve inorganik bileşiklerin her ikisinde de karakter tanımlanması için kullanılabilir. Bu teknik, çeşitli kızılötesi ışık dalga boylarının absorpsiyonunu materyalin yapısı itibariyle ölçme amaçlı ele alır. Bu kızılötesi absorpsiyon bantları spesifik moleküler bileşikleri ve yapılarını tanımlar.

Sertleşebilen filmlerin karakterizasyonu için, en çok kullanılan yöntem IR analizidir. Filmlerin IR-spektrumlarında, UV ışınlama süresine bağlı olarak çift bağların azalışları izlenerek polimerizasyon dönüşüm oranı saptanmaktadır (Feit, 1973).

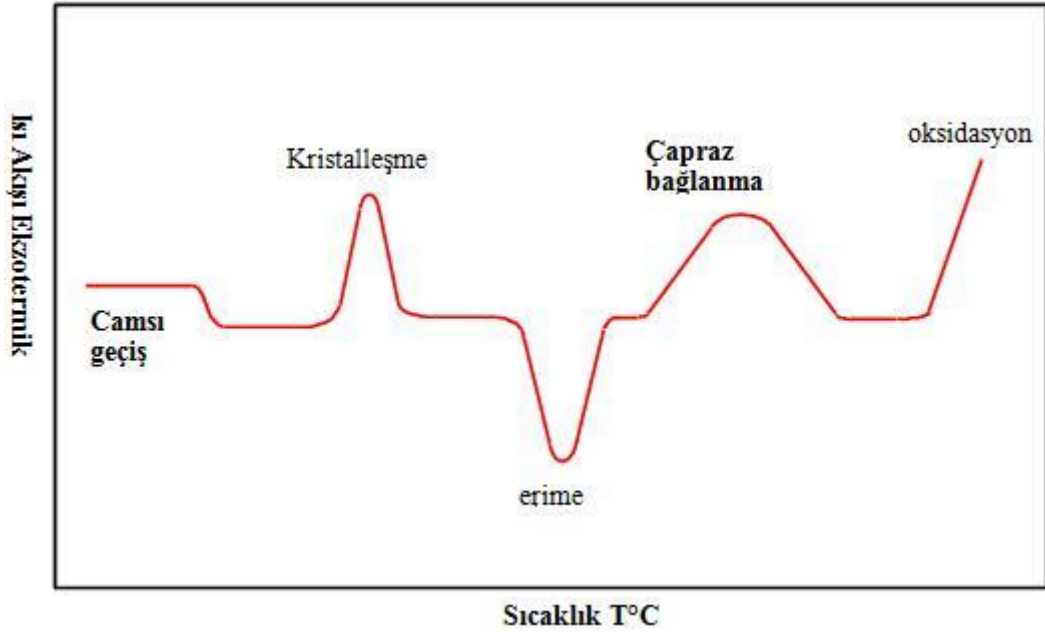
2.20. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre, maddeleri sabit basınçta kontrollü ısı/zaman programına maruz bırakarak sıcaklıklarını ve ısı akışlarını ölçer. Faz değişikliği, erime, oksidasyon ve diğer sıcaklıkla ilgili değişikliklerin sebep olduğu fiziksel geçişler süresince maddelerin endotermik ve ekzotermik işlemlerinde kalitatif ve kantitatif bilgi sağlar [14].

Şekil 2.25'te gösterilen diferansiyel taramalı kalorimetrede (DSC), polimer örneğinin bulunduğu boş ve bir referans maddesinin bulunduğu iki küçük metal kap (pen) özel elektrik ısıtıcısı ile ısıtılırlar. Numune ve referans malzeme aynı test sıcaklığı içindedir ve bir ısı sensörü ile her bir kabın sıcaklığı izlenir. Test sırasında genellikle sistemin sıcaklığı zamanın fonksiyonu olarak lineer biçimde arttırılır. Geçiş (transition) sırasında numune aniden ısı absorplar, eklenen ısı sensör tarafından bulunur. Bulunan sonuç DSC eğrisinin tepe noktasıdır. Referans ısı akışından, numunenin ısı akışı çıkarılarak diferansiyel ısı akışı hesaplanır. Şekil 2.20 ve Şekil 2.21'de diferansiyel taramalı kalorimetrenin temsili bir çizimi ve analiz çıktısı görülmektedir [14].



Şekil 2.20 Diferansiyel taramalı kalorimetre [14]



Şekil 2.21 Diferansiyel taramalı kalorimetre analiz çıktısının temsili çizimleri [14]

DSC ile polimerik malzemelerin geçiş sıcaklığı, reaksiyon ısısı, geçiş ısısı ve ısı kapasitesi belirlenir. DSC kullanımının en önemli avantajlarından biri hızıdır. Ayrıca çok küçük numunelerin dikkatli ölçümleri için uygundur (Li ve Lee, 2005).

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) termo analitik bir tekniktir. Hem numune hem de referans deney süresince hemen hemen aynı sıcaklıklarda muhafaza edilirler. Genelde bir DSC analizi için sıcaklık programı, bir zaman fonksiyonu olarak düzenli bir şekilde artan sıcaklığı tutan numune ile düzenlenir. Referans örneğinin tetkik edilmesi için sıcaklık değerinin üstünde bulunan sınırları iyi belirlenmiş bir sıcaklık kapasitesine sahip olması gerekir. Bu tekniğin temelini teşkil eden ana prensip, numune, dönem

geçişleri gibi fiziksel bir değişime uğradığı zaman numune ve referansı aynı sıcaklıkta muhafaza edebilmek için daha fazla ya da daha az sıcaklığa ihtiyaç olmasıdır. Daha fazla ya da daha az sıcaklığın numunede bir akım sağlaması işlemin endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlıdır. Örneğin; yoğun bir numune eridiğinde bir sıvı olması için referans ile numunenin sıcaklığını aynı oranda arttırmak gerekecektir. Katıdan sıvıya dönebilmesi için numune tarafından sıcaklık absorplanarak endotermik bir geçişe uğrar. Bununla birlikte numune kristalleşme gibi ekzotermik işlemlere uğradığı zaman numunenin ısı derecesini yükseltmek için daha az sıcaklık gerekecektir. Numune ile referans arasındaki sıcaklık akışı gözlemlendiğinde, diferansiyel taramalı kalorimetreler geçişler süresince absorplanan ya da salıverilen enerji miktarını hesaplayabilirler. DSC ile camsı geçişler gibi çok ince değişimler bile gözlemlenebilir. DSC genellikle endüstriyel alanda bir kalite kontrol aracı olarak polimer serleşmesini araştırmak ve uygun olabilen saflığını değerlendirmek için kullanılır.

Diferansiyel taramalı kalorimetre, numune ile inert referans madde arasındaki sıcaklık farkını sıfıra yaklaştırmak için gerekli olan enerjinin ölçüldüğü bir tekniktir. İki çeşit DSC sistemi vardır (Li ve Lee, 2005).

Genel olarak kullanılan DSC’de referans ve numunenin sıcaklıkları birbirinden bağımsız benzer ısıtıcılarla kontrol edilir. Referans ve numunenin sıcaklıkları ısıtıcılardan çıkan ısının değiştirilmesiyle aynı seviyeye getirilir. Bunun için gerekli enerji, numunenin referansa bağlı olarak ölçülen entalpisi veya ısı kapasitesi hesaplanarak sağlanır.

Diğeri ise ısı akışlı DSC sistemidir. Burada ise numune ve referans düşük dirençli ısı akışına bağlıdır (metal bir disk) ve kapalı sistem tek bir ısıtıcı vardır. Örneğin entalpi veya ısı kapasitesindeki değişiklikler referansın sıcaklığına göre değişime sebep olur. Isı akışındaki bu fark diferansiyel termal analizle kıyaslanır. Çünkü numune ve referans termal bağlantı içindedir.

Numune ile referansı aynı sıcaklıkta tutmak için gerekli olan enerji farkı numunedeki ısı değişikliği tarafından sağlanır. Numune ile referans arasındaki fazla enerji düşük dirençli ısı akışı sağlayan metal diske iletilir. Bu özellik diferansiyel termal analiz’de (DTA) bulunmaz.



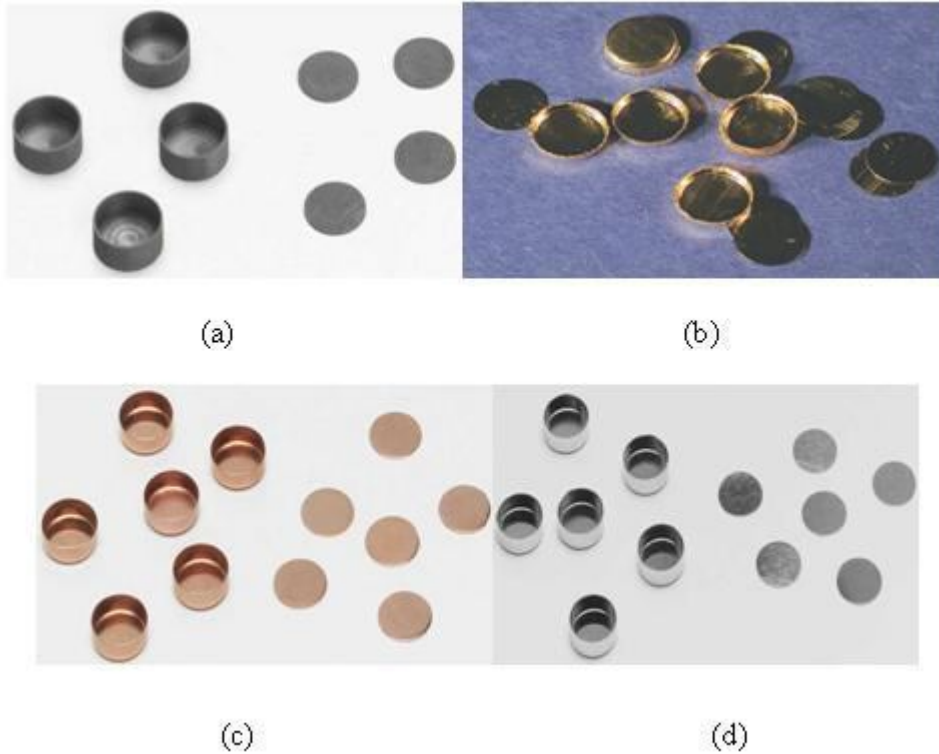
Şekil 2.22 Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı

Tipik bir diferansiyel taramalı kalorimetre 2 tane sızdırmaz pen içerir. Bu penlerden biri numune diğeri referans için kullanılır (Şekil 2.23). Genelde referans peni boştur. Bu penler genelde alüminyumdan oluşmuştur ya da çevrilidir ve ışın kalkanı gibi davranırlar (Şekil 2.24). İki pen arasındaki sıcaklık akışı farkı izlenirken, penler düzgün bir şekilde ısıtılır ya da soğutulur. Bu sabit bir sıcaklık altında (izotermal olarak) yapılabilir. Fakat daha genel bir biçimde sabit bir oranda sıcaklığı değiştirerek yapılır.



Şekil 2.23 Polimer numune ve referans için penlerin cihazdaki yerleşimi

DSC, deney süresince, referans ile numune arasındaki sıcaklık akışındaki farkları ortaya çıkarır. Bu bilgi bir zaman fonksiyonu olarak numune ve referans arasındaki diferansiyel sıcaklık akışı farkının bilgisayarda bir grafiği ile sonuçlanır. Hiçbir termodinamik kimyasal bir işlem gerçekleşmezken numune ile referans arasındaki sıcaklık akışı farkı, ısı ile hafif bir şekilde değişir ve grafikte bir düzlük gözlenir. Buna rağmen bir ekzotermik ya da endotermik işlem numune içinde iki sıcaklık akışı arasında oldukça önemli bir sapmayla sonuçlanabilir. Sonuç, DSC eğrisinde bir piktir. Genelde diferansiyel sıcaklık akışı numunenin sıcaklık akışından referansın sıcaklık akışını çıkartarak hesaplanır. Endotermik işlemler negatif bir pik ile ekzotermik işlemler ise pozitif bir pik ile gösterilir. Sıvı, kristal ya da pudra gibi formlarda genelde alüminyum bir numune peninin içinde bulunan numune hücrelerine yerleştirilir. Numune penleri yüksek termal iletkenliğe sahip olacak şekilde düzenlenmişlerdir. Numune genelde 100 mg ile 0.1 mg arasında ağırlığa sahiptir. Cihazın bölümleri genelde dış termal karışıklıklardan numune ve referansı korumak için hava sızdırmazdır. Bu da değişen basınç ve atmosfer altında deneylerin gerçekleşmesine izin verir.



Şekil 2.24 DSC için kullanılan pen çeşitleri (a) Grafit pen; (b) Altın pen; (c) Bakır pen; (d) Alüminyum pen [13]

2.20.1. Fotokalorimetre

Foto DSC tekniğinde standart DSC cihazı, ışın kaynaklarını barındırmak üzere modifiye edilmektedir. Genelde bu deneyler açık örnek kaplarıyla (sample pan) yapılabilir de, potansiyel buharlaşmayı engellemek üzere kapalı modifikasyonlar tercih edilmektedir. Foto DSC deneylerinin büyük çoğunluğu sabit sıcaklık altında, birkaç kez yapılmak suretiyle, sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon kinetiği elde edilmesini sağlamaktadır (Li ve Lee, 2005).

Fotokalorimetre, DSC'nin içinde yer alan numunelerin görünebilir ya da mor ötesi ışın ile aydınlatılmasına izin verir. Numuneler (genelde foto polimerler) ışığı karşıladığı zaman sıcaklık salıverilir. Bu sıcaklık hesaplanır ve bağlı rölativiteye ve/veya reaksiyonun kinetiğine çalışmak için kullanılır. Çalışılan reaksiyonlar tipine özgü olarak hızlı ve sonuçlar 15 dakikadan daha az bir süre içinde elde edilir.

2.20.2. DSC'de Sıcaklık Akışı

Kalorimetreler tarafından dengelenen güç numune ve referans için kullanılan ısıtıcılara ayrılır. Bu Pelkin Elmer tarafından öncülük edilen klasik DSC dizaynidir. Hem numune hem de referans aynı ısı derecesinde, onların ısıtıcıları tarafından kullanılan elektrik gücü kontrol edilerek muhafaza edilirler. Bu ısıtılan elementler termal denkleşmenin, soğutmanın, ısıtmanın mümkün olabileceği şekilde çabuk ilerlemesini sağlamak için yaklaşık 1 gram olacak şekilde tartılan çok küçük miktarlarda muhafaza edilirler. Numune ve referans ayrı ayrı ısıtıcılarının üzerine yerleştirilir ve ısı dereceleri penlerin hemen altında bulunan elektronik sıcaklık sensörleri kullanarak kontrol edilir.

Elektronik olarak, araçlar iki tane sıcaklık kontrol dairelerinden oluşmaktadır. Ortalama bir sıcaklık kontrol devresi sıcaklık kontrol programının gelişimini kontrol etmek için kullanılır. Dizayn edilen bu devre operatör tarafından kontrol edilen sıcaklığın numune ve referansın ortalama sıcaklığı olmasını garantiler. Diferansiyel bir sıcaklık kontrol ünitesi numune ve referansın bağıntılı sıcaklıklarına karar vermede kullanılır. Gücü ayrı ayrı ısıtıcılara gönderirken her ikisinde aynı sıcaklıkta muhafaza edilmesini garantiler. Diferansiyel sıcaklık kontrol devresinden DSC eğrisini meydana getirmek için faydalanılır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kimyasal Maddeler:

Reaksiyonda kullanılan benzofenon Aldrich firmasından temin edilmiş ve etanol ile kristallendirildikten sonra kullanılmıştır. Kloroform, Trietilamin (%99) ve Etanol Merck firmasından, 4-Hidroksibenzofenon (%98), N-metildietanolamin (%99) ve N, N-dietanolamin (%98) Aldrich firmasından temin edilmiştir. Metil metakrilat (MMA) (%99) Aldrich firmasından alınmış ve kullanımdan önce %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanmış ve Na₂SO₄ ile kurutulmuştur. Trimetilolpropan triakrilat (TMPTA) Cognis firmasından alınmıştır.

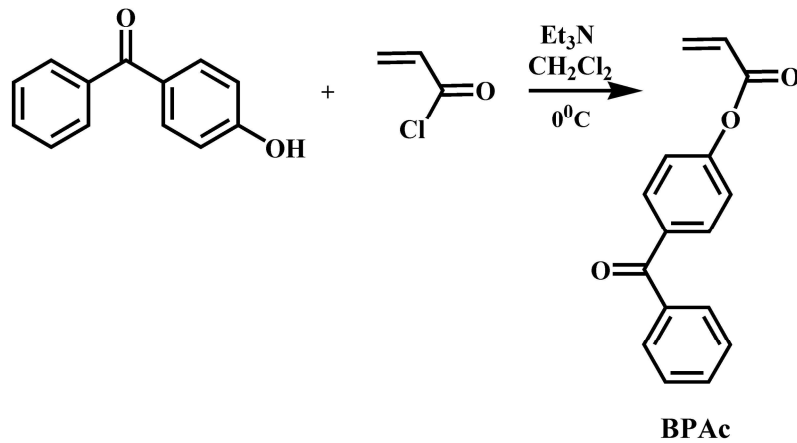
3.2. Sentezler :

3.2.1. *Akrilik asid 4-Benzoil-fenil ester Sentezi:*

5 mL CH₂Cl₂ içersinde 1g 4-hidroksi benzofenon (5mL) çözüldü ve 0,70 mL trietilamin (Et₃N, 5 mmol) eklenerek buz banyosuna yerleştirildi. Azot atmosferi altında 0,6 mL Akriloil klorür buz banyosundaki çözeltiliye damla damla eklendi. İşlem sonunda reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat süre ile karıştırıldı. Karışım, saf su (100mL), doymuş tuz çözeltisi (NaCl, 100mL) ve doymuş NaHCO₃ çözeltisi (100mL) ile yıkandı ve organik faz Na₂SO₄ 'şe kurutuldu. Solvent döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılıp ham ürün n-hekzan ile kristallendirildi. *Verim: % 80.1*

HNMR (250 MHz, CDCl₃), 6.68 ve 6.61 ppm (d, 1 H, CH=CH₂), 6.38-6.34 ppm (m, 2 H), 7.87- 6.04 ppm (m, 9 H, aromatik).

FT-IR (ATR): 3060, 2363, 1730, 1646, 1594 cm⁻¹.



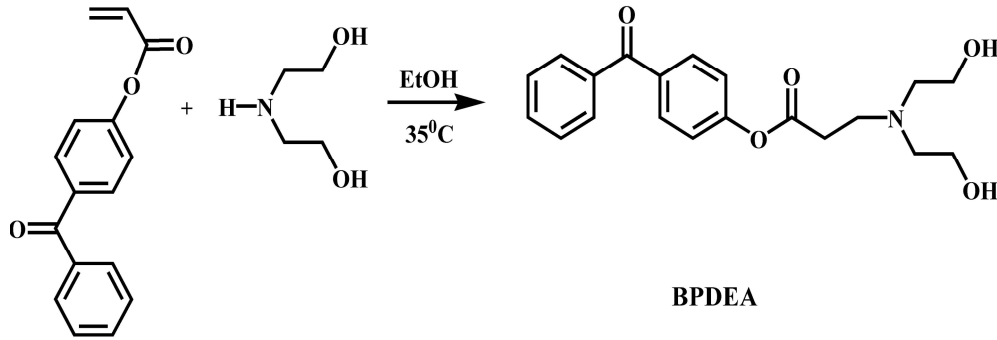
Şekil 3.1 Akrilik asid 4-Benzoil-fenil ester sentezi

3.2.2. 3-[Bis-(2-hidroksi-etil)-amino]-propionik asid 4-benzoil-fenil ester Sentezi (BPDEA):

BPAC (0,5 g, 1,98 mmol) ve dietanolamin (0,2 g, 1,98 mmol) 10 mL etanol çözeltisi içinde oda sıcaklığında 30 dk. süre ile karıştırıldı. Daha sonra çözelti sıcaklığı 35⁰ C' ye çıkartıldı ve 4 sa. boyunca bu sıcaklıkta bekletildi. TLC kontrolünden sonra, vakum altında oda sıcaklığında etanol ortamdan uzaklaştırıldı. Verim (%100)

(250 MHz, CDCl₃), 3.55 ppm (t, 2H, HO-CH₂), 2.65 ppm (t, 2H, N-CH₂), 7.77- 6.87 ppm (m, 9 H, aromatik).

FT-IR (ATR): 3362, 2949, 1731, 1638, 1599 cm⁻¹.



Şekil 3.2 3-[Bis-(2-hidroksi-etil)-amino]-propionik asid 4-benzoil-fenil ester sentezi (BPDEA)

3.3. Fotopolimerizasyon Reaksiyonu:

MMA, fotobaşlatıcı ve yardımcı başlatıcı içeren uygun konsantrasyondaki çözeltiler $\lambda=350$ nm' de 12 adet lambalı fotoreaktörde 60 dk. boyunca hava ortamında ve azot atmosferinde aydınlatıldı. Daha sonra polimerler metanol içersinde çöktürüldü ve vakum altında kurutuldu. Dönüşüm hesaplamaları gravimetrik methodlarla yapılmıştır.

3.4. Enstrümanlar:

UV-Vis spektrumları, Varian UV-Visible Carry 50 spektrofotometresi ile çekilmiştir. Fosforesans spektrumları Jobin Yvon-Horiba Fluoromax-P cihazında 77⁰ K' de kaydedilmiş ve Niclolet 6700 FT-IR spektrofotometresi IR spektrumlarının saptanmasında kullanılmıştır. Polimerlerin GPC jel geçirgenlik kromatografileri farklı por büyüklüklerine sahip dört ultrastirajel kolonu ve bir pompa yardım ile gerçekleştirilmiştir. Elüent olarak tetrahidrofuran (THF, akış hızı 0,3 nL min⁻¹), detektör olarak ise diferansiyel refraktometre kullanılmıştır. Sayı ortalamalı molekül ağırlıkları,

polistren standartlarına göre belirlenmiştir.

3.4.1. Eş Zamanlı Fourier Infrared Spektroskopi Polimerizasyon Çalışmaları (RT-FTIR):

Fotobaşlatıcı, yardımcı başlatıcı ve çok fonksiyonlu monomer (TMPTA) içeren bir dizi formülasyon tek tek KBr pellet üzerine kaplandıktan sonra, FTIR kabinine yerleştirildi. Orta basınçlı cıva ark lamba, ışık kaynağı olarak kullanıldı ve esnek fiber optik kablo yardımı ile formülasyon aydınlatıldı. C=C bağlarının polimerizasyon esnasında harcanmasını hesaplayabilmek için, spektrometre 810 cm⁻¹ dalga boyunu algılayacak şekilde ayarlandı. Dönüşüm yüzdesi, α , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı;

$$\alpha = (A_0 / A_t) / A_0 \quad (3.1)$$

$A_0 = t=0$ (Başlangıç) anındaki absorbans değeri

$A_t = t$ anındaki absorbans değeri

3.4.2. Foto Diferansiyel Taramalı Kolorimetri (DSC) :

Fotobaşlatılmış TMPTA polimerizasyonu, orta basınçlı cıva ark lambalı TA-DSCQ100 ekipmanı ile yapılmıştır. Bu ünite çoğunlukla 220 – 400 nm aralığındaki radyasyonu emmektedir ve geniş bir UV aralığına sahip UV radyometre ile ölçülmüş ışık yoğunluğu 40 mW cm⁻² desteklenmektedir. Azot atmosfer altında (azot akışı 50 mL/dk.) işleme tabi tutulmuştur. Örnekler oda sıcaklığında 4 dk. aydınlatılmıştır. Akış hızı izotermal koşullar altında Foto-DSC kullanılarak reaksiyon zamanının fonksiyonu olarak gözlemlenmiş ve hem polimerizasyon hem de dönüşüm oranları zamanın fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Akrilat çifte bağlarının teorik entalpi değeri $\Delta H_p^{theor} = 86$ kJ/mol olarak literatürden bulundu ve bu değer hesaplamalarda kullanıldı. Polimerizasyonun reaksiyon hızı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı:

$$R_p = (Q/s)M/n \Delta H_p m \quad (3.2)$$

$Q/s =$ saniyedeki ısı akışı

$M =$ monomerin molar kütlesi

$n =$ monomer molekülü başına düşen çifte bağ sayısı

$m =$ ortamdaki monomer kütlesi

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

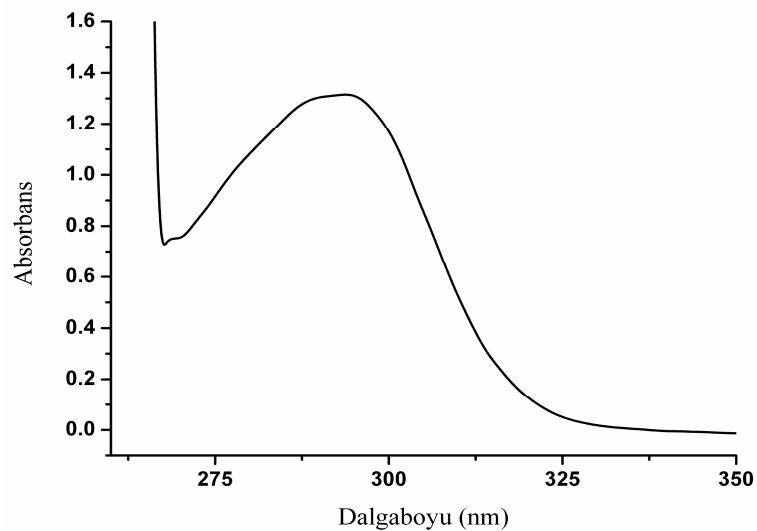
4.1. Sentez:

II. tip bir fotobaşlatıcı olan BP' a dietanolamin bağlanarak tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı sentezi gerçekleştirildi. Sentez iki aşamalı olarak yürütüldü. Birinci aşamada; 4-hidroksibenzofenon akrillenirildi ve ikinci aşamada ise akrillenirilen benzofenon (BPAc) ve *N, N*-dietanolamin arasında Michael katılma reaksiyonu gerçekleştirildi. (Şekil 3.1, Şekil 3.2)

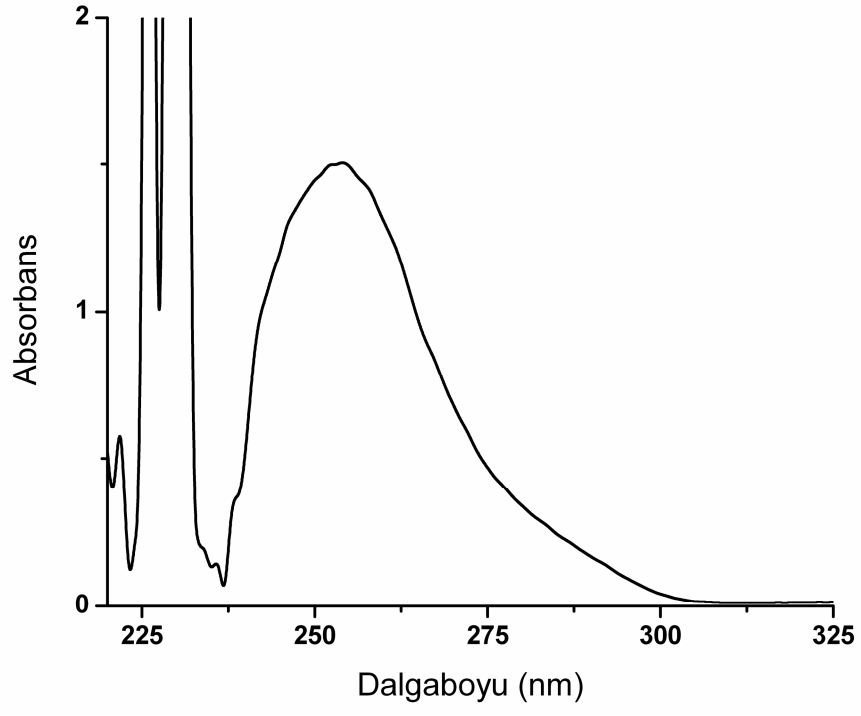
Fotobaşlatıcının karakterizasyonu deneysel bölümde de verildiği gibi HNMR ve spektroskopi (GC, MS, IR) teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. GC-MS sonuçları, Micheal katılması sonucu elde edilen BPDEA bileşiğinin yüksek saflıkta elde edildiğini göstermektedir (Şekil 4.3). FTIR analizlerine göre, hidroksi benzofenon grubunun akrillenmesi sonucunda, fenolik hidroksil sinyalleri kaybolmuş ve 1731 cm⁻¹' de akril grubunun ester piki gözlemlenmiştir. Micheal katılması reaksiyonundan sonra, *N, N*-dietanolamin grubunun hidroksil sinyalleri 3362 cm⁻¹' de görünmektedir.

BPDEA fotobaşlatıcısının kloroform içindeki absorpsiyon spektrumu Şekil 4.1' de verildi. λ_{\max} = 294 nm, molar absorptivite katsayısı ϵ_{294} =10400 mol⁻¹L cm⁻¹

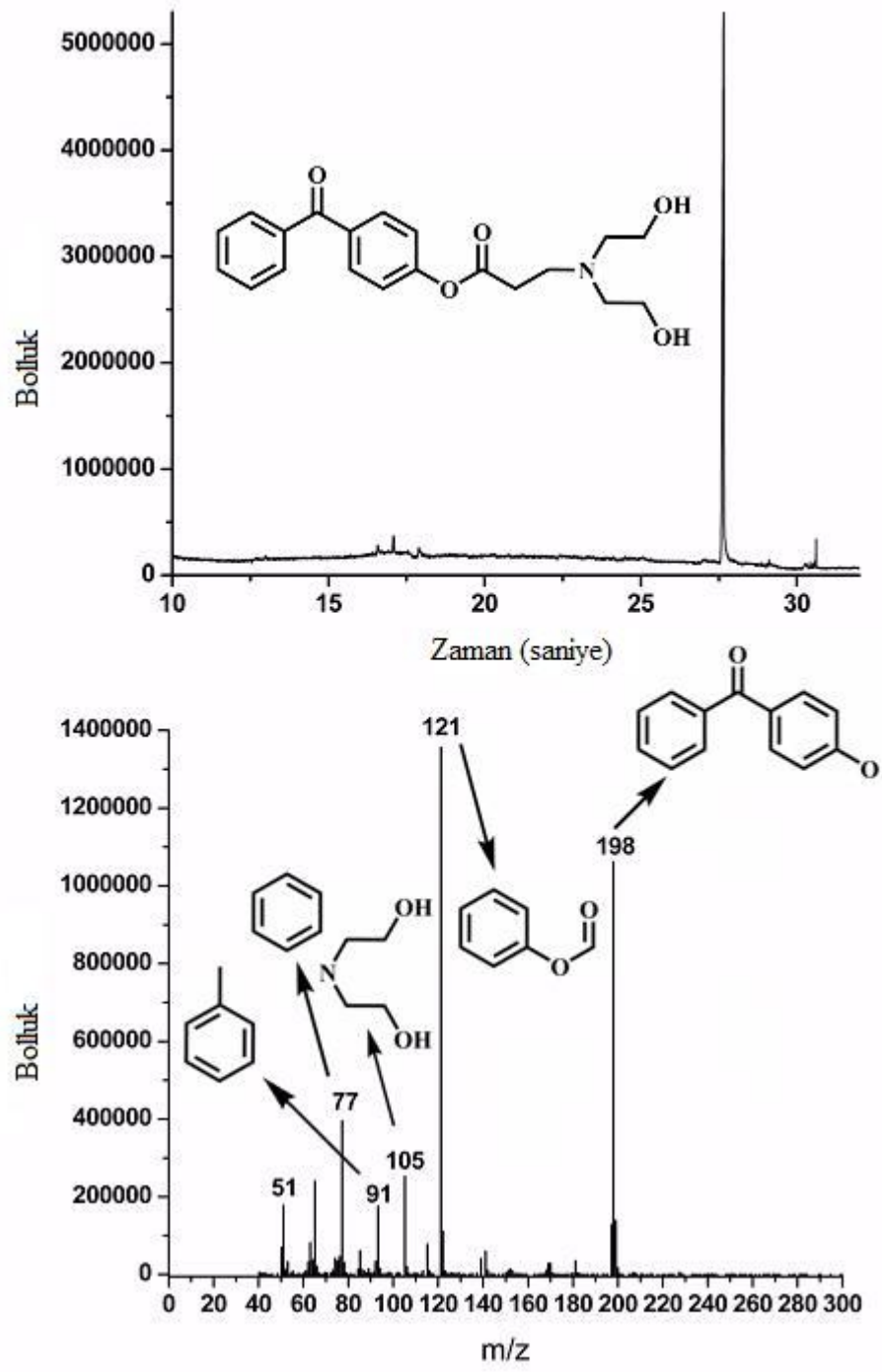
Şekil 4.1 ve Şekil 4.2' den de görüldüğü gibi BPDEA'nın UV absorpsiyon spektrumu BP'nin absorpsiyon spektrumuna benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1 BPDEA'nın UV absorpsiyon spektrumu



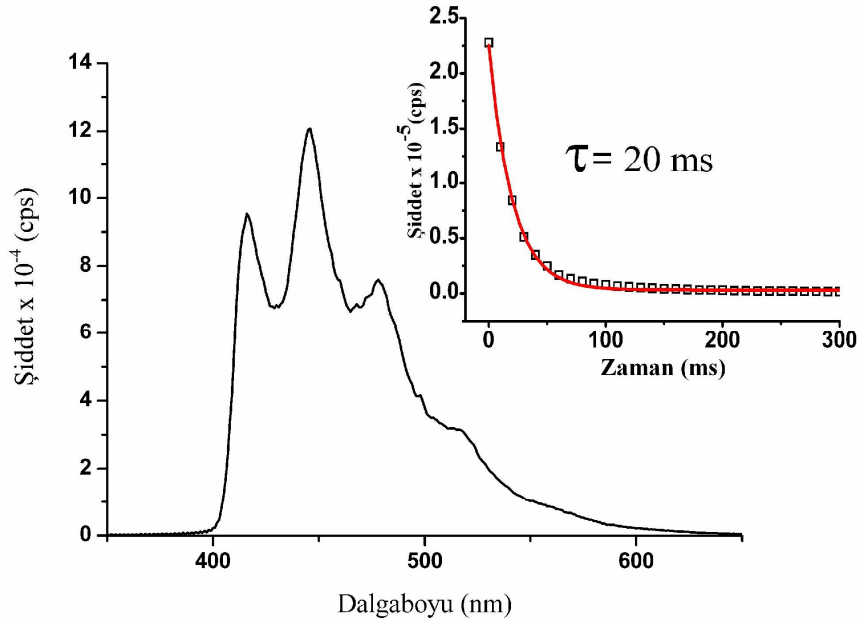
Şekil 4.2. BP' ni UV absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.3. BPDEA' nın GC-MS spektrumu

4.2. Fosforesans Ölçümü:

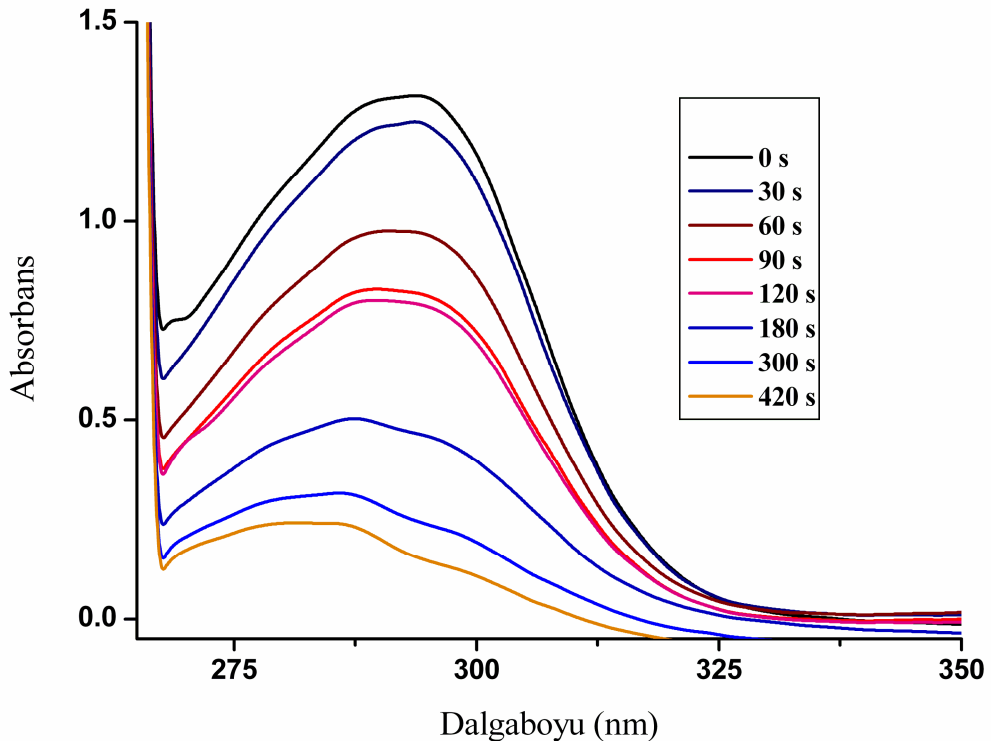
Yeni bir tek bileşenli fotobaşlatıcı olan BPDEA'nın fotofiziksel özellikleri de incelendi. Benzofenon ve benzofenon türevlerinin floresans spektrumlarının alınamadığı literatürden bilinmektedir. Benzer şekilde BPDEA'nında floresans spektrumu gözlenemedi. Başlatıcının fosforesans ölçümü etanolde ve 77 K' de gerçekleştirildi (Şekil 4.4). BPDEA'nın fosforesans spektrumu ve fosforesans ömrü verilmiştir. Fosforesans ölçümleri triplet davranışlarını açıklamak için gereklidir. Şekil 4.4' te BPDEA'nın (0,0) emisyon bandına karşı geldiği dalga boyu 446 nm olarak bulunmuş ve yaklaşık triplet enerjisi 298 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Fosforesans ömrü ise 20 ms olarak bulunmuştur (Şekil 4.4). $n \rightarrow \pi^*$ tripletlerinin fosforesans ömrü, $\pi \rightarrow \pi^*$ tripletlerine kıyasla oldukça kısadır (birkaç mili saniye seviyesinde). Fosforesans ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre bu başlatıcının triplet hali yoğunluklu olarak $n \rightarrow \pi^*$ geçişini içermekle beraber bir miktar $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin de mümkün olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4 BPDEA Fosforesans Spektrumu ve Fosforesans ömrü

4.3. Fotobeyazlaşma:

BPDEA'nın fotobeyazlaşması kloroform içinde hava ortamında gerçekleştirildi. Belli zaman aralıklarında fotobaşlatıcıyı içeren çözelti UV ışık ile aydınlatılarak UV-Vis spektrometre yardımıyla 294 nm' deki absorpsiyon bandının değişimi izlendi. Aydınlatma süresine bağlı olarak 294 nm' deki pikin azaldığı ve 420 s sonunda hemen hemen tamamen tükendiği görüldü. Bu azalmanın başlatıcının kendi üzerinde bulunan amin grubundan bir proton abstrakte etmesi sonucunda oluştuğu düşünülmektedir. (Şekil 4.5)



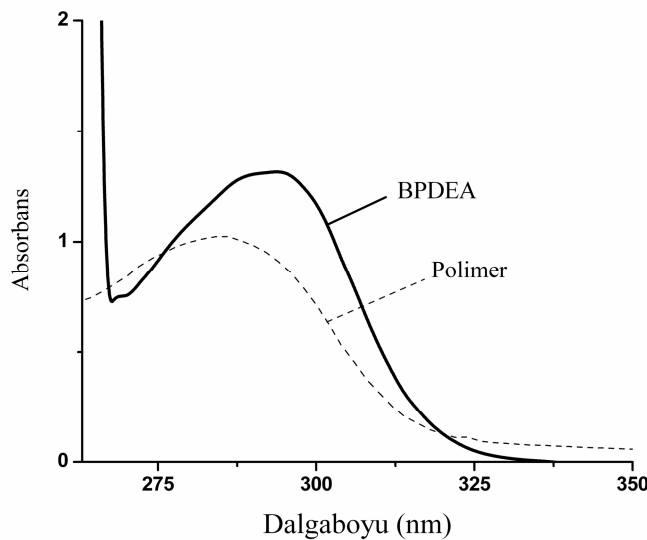
Şekil 4.5 BPDEA Fotobeyazlaşma Sonuçları

4.4. Fotobaşlatılmış Polimerizasyon:

MMA'nın fotobaşlatılmış polimerizasyonu, BPDEA beraberinde hava atmosferinde 60 dakika süre ile aydınlatılarak gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar MMA'nın benzo fenon ve tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin varlığında elde edilen sonuçlarla kıyaslandı. Tüm sonuçlar Tablo 4.1' de verildi.

Polimerizasyon reaksiyonuna başlatıcını konsantrasyonunun etkisi incelendi. Bunun için; 1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 5×10^{-3} ve 5×10^{-4} M başlatıcı konsantrasyonları seçildi. Düşük başlatıcı (BPDEA) konsantrasyonlarında polimer elde edilememesinin nedeni oksijenin başlatıcı radikallerini söndürme özelliğinden kaynaklanmaktadır. Ancak yüksek konsantrasyonlarında bu etkinin kalktığını ve yaklaşık %6'lık bir dönüşüm ile polimer elde edildiği görülmüştür (Tablo 4.1). Polimerizasyon reaksiyonları azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. 1×10^{-2} M başlatıcı konsantrasyonunda dönüşüm yüzdesinin %13,5 olduğu bulunurken, BP ve MDEA'nın hava ortamındaki polimerizasyonundan %8,3 dönüşüm yüzdesiyle polimer elde edilmiştir. Kullanılan MDEA'nın zincir transfer ajanı davranışı sergilediği polimerin molekül ağırlığındaki düşüşten anlaşılmaktadır (Tablo 4.1).

BPDEA'nın fotobaşlatma mekanizmasını incelemek amacıyla elde edilen polimerin UV spektrumu alındı (Şekil 4.1). Başlatıcının UV spektrumu ile polimerin UV spektrumu kıyaslandığında benzerlik görülmektedir (Şekil 4.6). Başlatıcının polimerizasyon esnasında monomere kovalent olarak takıldığını göstermektedir. Fosforesans ölçümleri de UV spektrumlarından elde edilen sonuçları doğrulamaktadır.



Şekil 4.6 BPDEA ve Polimer'in UV Spektrumu

Tablo 4.1 CHCl₃ içersinde MMA' nın fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonu (60 dk, λ_{max}=350 nm)

Fotobaşlatıcı (PI)	[PI] (mol.L ⁻¹)	[MDEA] (mol L ⁻¹)	Dönüşüm (%) (Hava)	Dönüşüm (%) (Azot)	M _n (g mol ⁻¹)	M _w /M _n
BPDEA	1x10 ⁻²	-	5.9	-	33.195	1.84
BPDEA	5x10 ⁻⁴	-	0.0	7.0	83.800	1.52
BPDEA	1x10 ⁻³	-	0.0	8.3	62.715	1.67
BPDEA	5x10 ⁻³	-	0.0	12.4	35.140	1.95
BPDEA	1x10 ⁻²	-	0.0	13.5	39.045	1.83
BP	1x10 ⁻²	1x10 ⁻²	8.3	-	25.880	1.40
BP	1x10 ⁻²	5x10 ⁻²	8.1	-	13.050	1.40
BP	1x10 ⁻³	5x10 ⁻³	5.3	-	27.050	1.63

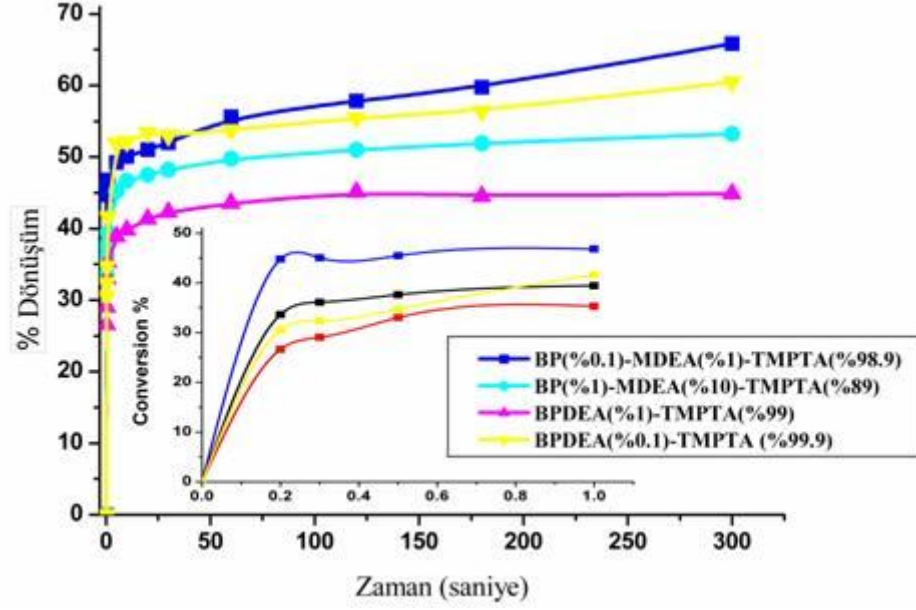
4.5. RT-FTIR ve Foto-DSC Sonuçları:

4.5.1. RT-FTIR Sonuçları:

Zamana Bağlı FTIR Spektroskopisi kullanıldı. Çok fonksiyonlu bir monomer olan trimetil propantriakrilatın (TMPTA) fotopolimerizasyonun BPDEA ve BP/MDEA başlatıcıları kullanılarak incelendi.

Aydınlatma sonucunda monomerin 810 cm⁻¹' deki çifte bağındaki azalma FTIR ile izlendi. Formülasyonlarda farklı iki konsantrasyon kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7' de verildi. Şekil 4.7' ye bakıldığında en yüksek dönüşüm yüzdesi %65 ile BP(%0,1)+MDEA formülasyonuna ait olduğunu, bu formülasyonu tek bileşenli BPDEA'nın izlediğini görmekteyiz. Aydınlatmanın ilk 5 s' sinde ise BPDEA' nın %0,1' lik konsantrasyonunu içeren formülasyonun dönüşüm yüzdesinin %52, BP/MDEA' nın dönüşüm yüzdesinin ise %48 olduğunu görmekteyiz.

Her iki başlatıcı sistemi kıyaslandığında; BPDEA' nın başlatma etkinliğinin BP/MDEA' ya göre daha fazla olduğu görülmektedir. Fotobaşlatıcı konsantrasyonu artırıldığında yüzeydeki başlatıcı radikallerinin artması dolayısıyla filtre etkisi oluşmakta ve polimerizasyonun verimi düşmektedir. Çok fonksiyonlu bir akrilat olan TMPTA' nın polimerizasyon esnasındaki viskozite artışı nedeniyle polimerin dönüşüm yüzdesinin en yüksek %65' lere çıktığı görülmektedir.

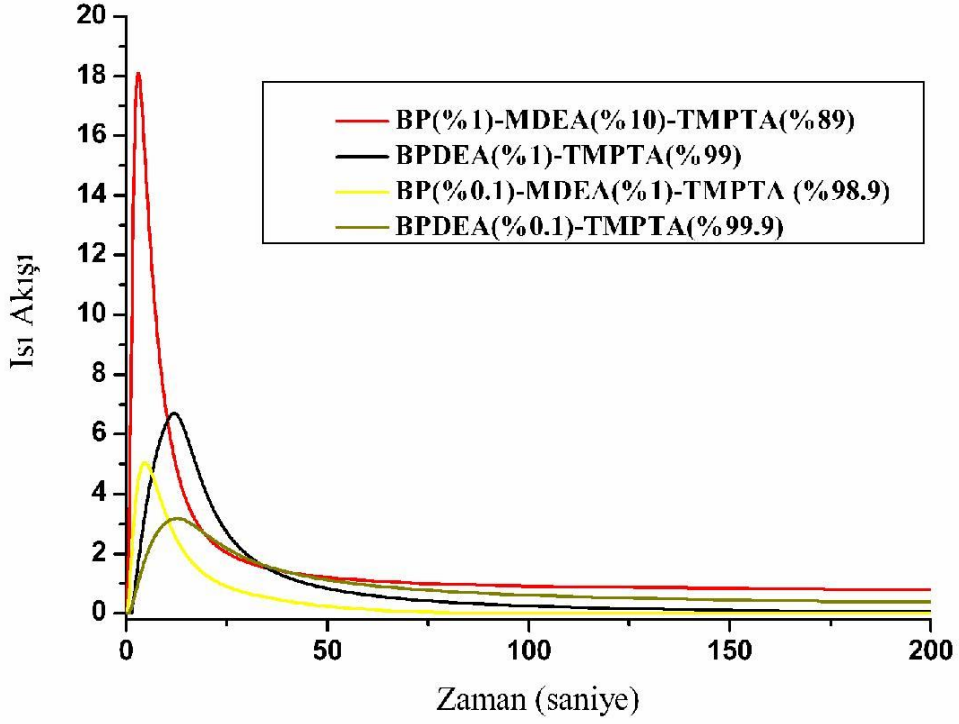


Şekil 4.7 TMPTA' in BP ve BPDEA' nın farklı konsantrasyonlarında fotobaşlatılmış polimerizasyonlarının RT-FTIR ile elde edilen % dönüşümleri

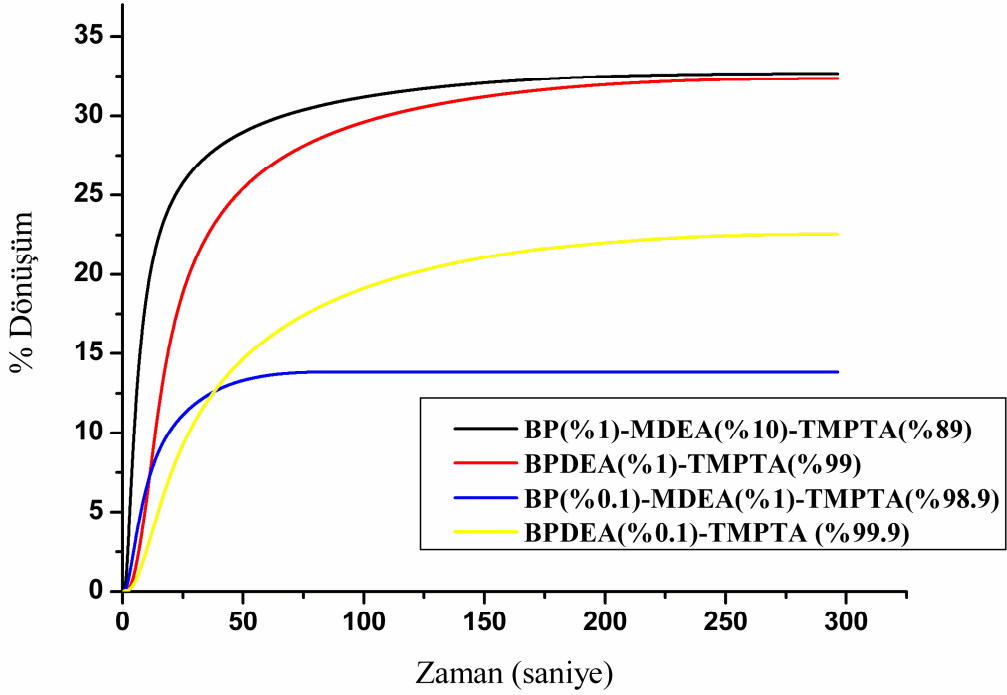
4.5.2. Foto-DSC Sonuçları:

Foto-DCS, fotobaşlatıcı performansını etkin ve hızlı bir şekilde saptanması için kullanılan en önemli metotlardan biridir.

RT-FTIR deneylerinde kullanılan formülasyonlar, Foto-DSC ölçümlerinden de kullanıldı. Foto-DSC' den elde edilen ısı akışları grafiğe geçirildi ve Şekil 4.8' de verildi. Isı akışları kullanılarak monomerin polimere dönüşüm yüzdeleri hesaplandı ve Şekil 4.9' da gösterildi. Elde edilen sonuçlara göre; BPDEA(%1) ve BP(%1)/MDEA başlatıcı içeren formülasyonların dönüşüm yüzdelerinin benzer olduğu bulunmuştur. RT-FTIR ile elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında oluşan farklılığın film kalınlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Düşük başlatıcı konsantrasyonlarında dönüşüm yüzdelerinin her iki başlatıcı içinde düşük olduğu bulunurken, BPDEA' nın bulunduğu formülasyonun dönüşüm yüzdesi 300 s sonunda %20 dönüşüme ulaşırken, BP/MDEA içeren formülasyonun dönüşüm yüzdesi %15'te kalmaktadır.



Şekil 4.8 TMPTA' in BP ve BPDEA' nin farklı konsantrasyonlarında fotobaşlatılmış polimerizasyonlarının Foto-DSC ısı akış grafiği



Şekil 4.9 TMPTA' in BP ve BPDEA' nin farklı konsantrasyonlarında fotobaşlatılmış polimerizasyonlarının Foto-DSC ile elde edilen % dönüşümleri

5. SONUÇ:

BP bazlı dietanolamin içeren tek bileşenli II. tip bir başlatıcı olan BPDEA yüksek verimle sentezlendi. Fotobaşlatıcı spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi ve fotofiziksel özellikleri incelendi. Tek fonksiyonlu bir monomer olan Metil metakrilatın (MMA) ve çok fonksiyonlu bir monomer olan Trimetilolpropantriakrilatın (TMPTA) fotobaşlatılmış polimerizasyonu BPDEA' nın ve BP/MDEA' nın farklı iki konsantrasyonunda gerçekleştirildi ve fotopolimerizasyon reaksiyonları Zaman Bağlı FTIR ve Foto-DSC yöntemleriyle incelendi. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, BPDEA' nın yardımcı bir başlatıcıya gerek duymaksızın MMA' nın ve TMPTA' nın polimerizasyonunu etkin olarak başlattığı bulunmuştur.

6. KAYNAKLAR

- Abboud, M., Turner, M., Duguet, E., Fontanille, M., (1997), *J. Mater. Chem.* 7, 1527.
- Arsu, N., Davidson, R.S., Holman, R., (1995), *J.Photochem. Photobiol A: Chem*, 87, 169.
- Aydin, M., Arsu, N., Yagci, Y., (2003), "One Component Bimolecular Photoinitiating Systems, 2 - Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecular Rapid Communication* 24,12, 718-724.
- Bassi, L. G., Lamberti, F., (1987), "Photoinitiator of Polymerization: Recent Developments and Evolution", *J. Of Radn. Curing*, 14, 18-31.
- Bauer, F., Flyunt, R., Czihal, K., Langguth, H., Mehnert, R., Schubert, R., Buchmeiser, M.R., (2007), "UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles", *Elsevier, Progress in Organic Coatings* 60, 121–126.
- Bauer, F., Ernst, H., Decker, U., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Mehnert, R., Peuker, C.H., (2000), *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 2654.
- Bauer, F., Mehnert, R., (2005), "UV Curable Acrylate Nanocomposites: Properties and Applications", *Journal of Polymer Research* 12, 483–491.
- Bauer, F., Sauerland, V., Glasel, H.J., Ernst, H., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Marquardt, B., Mehnert, R., (2002), "Preparation of Scratch and Abrasion Resistant Polymeric Nanocomposites by Monomer Grafting onto Nanoparticles, 3a Effect of Filler Particles and Grafting Agent", *Macromol. Mater. Eng.* 287, 546–552.
- Balta, D.K., Arsu, N., Yagci, Y., (2007), "Thioxanthone-Anthracene: A New Photoinitiator For Free Radical Polymerization in The Presence of Oxygen", *Macromolecules* 40 (12), 4138-4141.
- Cokbaglan, L., Arsu, N., Yagci, Y., (2003), "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator For Free Radical Polymerization", *Macromolecules* 36, 8, 2649-2653.
- Chiwada, G., (2005), "Effects of Additives and Structure of Surfactants on Fire Retardancy of Polymer Nanocomposites", *The Faculty of The Graduate School, Marquette University, Postgraduate Thesis*, 1-8.
- Chojnowski, J., Wilchek, L., (1978), "Macromolecul Chemistry", 180.
- Colbert, J. C., (1982), "Modern Coating Technology Review", No:201, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.
- Cowan, D. O., Drisko, R. L., (1976), "Elements of Organic Photochemistry" Plenium Press, NewYork and London.
- Crosset, A. M. J., Su, W. F. A., (1985), "Ultraviolet Radiation Curable Paints", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, No:1, 113-120, USA.
- Cundall, R. B., Gilbert, A., (1970), "Photochemistry", Pitman Pres, Great Britain.
- Davidson, R. S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing", SITA Technology Ltd., London.
- Dietliker, K., (1991), "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.3 " Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization ", Ed.P.T.Oldring, SITA.

- Dufour, P., Pincus, A., Tanifiata, T., Skelhorne, G. G., Knight, R. E., (1991), "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings", Inks & Paints, Vol. I, SITA Technology, England.
- Ebbesen, T. W., (1997), "Carbon Nanotubes", CRC Press, Boca Raton, FL.
- Egerton, T. A., Everall, N. J., Mattinson, J. A., Kessel, L. M., Tooley, I. R., (2007), "Interaction of TiO₂ nano-particles with organic UV absorbers", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 193, 10–17.
- Feit, E. D., (1973), "Photopolymerization of Urethane-Modified Methacrylates for Insulating Magnet Wire", Advances in Chemistry Series, 129,269-277, ACS, Washington D.C.
- Feyza, K., Aydin, M., Kaya, M.A., Balta, D.K., Arsu, N., (2008), "Determination of Photoinitiated Polymerization of Multifunctional Acrylates with Acetic Acid Derivatives of Thioxanthone by RT-FTIR", Progress in Organic Coatings (Basimda).
- Fouassier, J. P., (1995), "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring Fundamentals and Applications", Henser Publishers.
- Frish, E. E., (1984), "Silicones in Artificial Organs", ACS Symposium Series, Washington D.C.
- Glasel, H.J., Bauer, F., Ersnt, H., Findeisen, M., Hartmann, E., Langguth, H., Mehnert, R., Schubert, R., (2000), Macromol. Chem. Phys., 201, 2765.
- Glasel, H.J., Hartmann, E., Mehnert, R., Hirsch, D., Battcher, R., Hormes, J., (1999), Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 151, 200.
- Glasel, H.J., Hartmann, E., Mehnert, R., Wennrich, L., Duschke, A.P., Khalil, H., Hallmeier, K.H., Makhova, L., Thieroff, C., Buchmeiser, M.R., (2007), "Synthesis of Polar and Non-Polar Nano-Corundum and Uses for Aluminium Carboxylate Hybrid Nanocomposites with Enhanced Surface Mechanical and Viscoelastic Properties", Macromol. Mater. Eng., 292, 1140–1148.
- Guillet, J., (1985), "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- Hajji, P., David, L., Gerard, J.F., Pascault, J.P., Vigier, G., (1999), Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 37, 3172.
- Iijima, S., (2002), "Carbon nanotubes: Past, Present, Future", Physica B, 323, 1-5.
- Labana, S. S., (1968), "Kinetics of High-Intensity Electron Beam Polymerization of a Divinyl Urethane", Journal of Polymer Science, Part-A, 6, 3283-3293.
- Levine, E., (1983), "Formulating Ultraviolet Curable Coatings", Modern Pain and Coatings, 73/8, 26-29.
- Li, L., Lee, L.J., (2005), "Photopolymerization of HEMA/DEGDMA Hydrogels in Solution", Polym. Eng. and Sci., 46, 11540-11547.
- Li, F., Zhou, S., Gu, G., Wu, L., (2006), "UV-Curable Coatings With Nano-TiO₂", Polym. Eng. and Sci., 1402-1410.
- Ives, G. C., Mead, J. A., Riley, M. M., (1971), "Handbook of Plastics Test Methods", Published for the Plastics Institute, London.
- Mark, J. E., (1990), "Silicon-containing Polymers", Silicon Based Polymer Science,

Vol.224, 47-68, Washington.

Odian, G., (1970), "Principles of Polymerization", 2nd Ed:1-12, Mc-Graw Hill Inc., New York.

O'Hara, K., (1985), "Liquid Resin Systems for UV Curing-A Review", *Polymer Paint Colour J.*, 175/4141, 254-270.

Pappas, S. P., (1978), "UV Curing: Science and Technology, Technology Marketing Corporation", Stanford, USA.

Pasternack, G., (1983), "Film Property Measurements of Radiation-Cured Coatings", *Radiation Curing*, 10/4.

Pelgrims, J., (1978), "Present Status of Ultraviolet Curable Coatings Technology in the United States", *J. Oil Chem. Assoc.*, 61, 114-118.

Peukert, M., Schwarzer, H.C., Gotzinger, M., Günter, L., Stenger, L., (2003), *Adv. Powder Technol.*, 14, 411.

Pinnavaia, T. J., Beall, G. W., (2000), "Polymer-Clay Nanocomposites: Book Review", John Wiley & Sons Ltd, ISBN 0-471-63700-9, Chichester, UK.

Pinnavaia, T. J., Lan, T., (2000), "Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites and Methods of Preparation", US Pat., 6.017.632, 25.01.2000a, Appl. 20.08.1998, to Claytec Inc.

Polmanter, K. E. and Hunter, M. J., (1959), *J. Appl. Polm. Sci.*

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

Ranby, B., Rabek, F.J., (1975) "Photodegradation Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers", John Wiley and Sons, London.

Sacks, M., (1982), "UV Curing of Coating, Printing Inks and Adhesives", Report No: 152, Process Economics Program, Menlo Park, California.

Schaefer, D.W., Justice, R.S., (2007), "How Nano Are Nanocomposites?", *Macromolecules*,

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

Chem. Mater., (2001), "Organic-Inorganic Nanocomposites Materials", 13, 10.

Von Werne, T., Patten, T. E., (1999), "Preparation of Structurally well defined Polymernanoparticle Hybrids with Controlled / Living Radical Polymerization", *J. Am Chem. Soc.*, 121, 7409-10.

Vrancken, A., (1984), "Radiation Curing in the Eighties", *J.Oil Chem.Assoc.*, 67/5, 118-126.

Vu, C., LaFerté, O., Eranian, A., (2002), "Conference Proceedings", Radtech, 330-337, USA.

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

Zheng, X., (2005), "Applications of Polymer-Layered Clay Nanocomposites", *Maguette Üniversitesi Doktora Tezi*, 1-7, Milwaukee, Wisconsin.

Wan, T., Wang, Y. C., Feng, F., (2005), "Preparation of Titanium Dioxide /

Polyacrylate Nanocomposites by Sol–Gel Process in Reverse Micelles and in situ Photopolymerization”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, 5105–5112.

Wan, T., Feng, F., Wang, Y. C., (2006), “Structure and thermal properties of titanium dioxidepolyacrylate nanocomposites”, Polymer Bulletin 56, 413–426.

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

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] <http://www.ahmetyildiz.net/isik.htm>

[2] <http://www.andor.com/learn/light/>

[3] <http://www.photobiology.info/develop/photochemistry.asp>

[4] [http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Ultraviyole%20\(morotesi\).ppt](http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Ultraviyole%20(morotesi).ppt)

[5] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>

[6] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/intro3.htm>

[7] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/Spectrpy/UV-Vis/uvspec.htm#uv1>

[8] <http://mekentosj.com/science/fret/fret.html>

[9] <http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental/Molekuler%20Luminesans%20Spektr oskopisi.ppt>

[10] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/photchem.htm>

[11] <http://tr.wikipedia.org/wiki/FTIR>

[12] http://www.spectralinnovations.com/uv_technologies/ultraviolet_lamps.htm

[13] <http://las.perkinelmer.com/Catalog/ProductInfoPage.htm?ProductID=B0182902>

[14] <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~fl0501/ter.htm>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	02.05.1984	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1998-2002	İstanbul Beşiktaş Sakıp Sabancı Anadolu Lisesi
Lisans	2002-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2007-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı