T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# FOTOBAŞLATICI SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

AYLİN GÜRTUNA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. MERAL AYDIN

İSTANBUL, 2017

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

## FOTOBAŞLATICI SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Aylin GÜRTUNA tarafından hazırlanan tez çalışması 08.12.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Meral AYDIN

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Meral AYDIN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nergis ARSU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

Marmara Üniversitesi

# ÖNSÖZ

Her daim çalışmalarımda destek ve yardımcı olan değerli tez danışmanım Prof. Dr. Meral AYDIN'a;

Bu tezin ortaya çıkmasında çok büyük katkısı olan, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, her türlü hoşgörüsü ve yardımseverliğiyle destek olan değerli hocam Prof. Dr. Nergis ARSU'ya;

Yapmış olduğum sentezlerin karakterizasyonunda yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Nüket ÖCAL'a

Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını ve bilgisini her zaman paylaşan Doç. Dr. Demet Karaca BALTA'ya;

Tez çalışmalarım boyunca her türlü destek ve yardımda bulunan canım arkadaşlarım Gönül BATIBAY, Tuğçe ÇİNKO, Hicret KIRTAY, Deniz KILIÇ, Elif ÖZÇELİK ve Saliha MUTLU'ya;

Her zaman bana destek olan, maddi manevi yardımlarını esirgemeyen canım aileme çok teşekkür ederim.

Kasım, 2017

Aylin GÜRTUNA

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ..... vi

KISALTMA LİSTESİ ..... vii

ŞEKİL LİSTESİ ..... viii

ÇİZELGE LİSTESİ ..... x

ÖZET ..... xi

ABSTRACT ..... xii

BÖLÜM 1

GİRİŞ ..... 1

1.1 Literatür Özeti ..... 1
1.2 Tezin Amacı ..... 2
1.3 Hipotez ..... 2

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ ..... 3

2.1 Işığın Tarihçesi ve Doğası ..... 3
2.2 Fotokimya ..... 5
2.3 Elektromanyetik Spektrum ..... 7
2.4 Beer – Lambert Kanunu ..... 9
2.5 Elektronik Geçişler ..... 12
2.6 Singlet ve Triplet Haller ..... 16
2.7 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi ..... 17
2.8 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Durumu ..... 18
2.9 Ayna Görüntüsü İlişkisi ve Franck Condon Prensibi ..... 20
2.10 UV ile Kürleştirme Reaksiyonları ..... 21
2.11 Serbest Radikal Polimerizasyonu ..... 22
2.11.1 Başlama ..... 22
2.11.2 Çoğalma ..... 22

2.11.3 Sonlanma ..... 23
2.12 Fotobaşlatıcı Sistemleri ..... 24
2.12.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar ..... 24
2.12.1.1 Benzoin ve Türevleri ..... 25
2.12.1.2 Benzilketaller ..... 25
2.12.1.3 α-Amino Asetofenon Türevleri ..... 25
2.12.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar ..... 26
2.12.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri ..... 26
2.12.2.2 Tiyokzantonlar ..... 27
2.12.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar ..... 28
2.12.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH) ..... 28
2.12.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri ..... 29
2.13 Fotobaşlatıcı Seçimi ..... 30
2.14 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu ..... 31
2.15 Oksijenin Geciktirici Etkisi ..... 31

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEMLER ..... 34

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ..... 34
3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler ..... 34
3.3 İnce Tabaka Kromotografisi ..... 35

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR ..... 36

4.1 4-(2-metil-2-morfolin-4-ilpropanoil)-1-metiltiyo-9H-tiyokzanten-9-on (TX-907) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu ..... 36
4.1.1 TX-907'nin Absorpsiyon Spektrumu ..... 37
4.1.2 TX-907 Fotobaşlatıcısının Hava Ortamındaki Fotolizi ..... 38
4.1.3 TX-907 Fotobaşlatıcısının Floresans Özelliğinin İncelenmesi ..... 40
4.1.4 TX-907 Fotobaşlatıcısının NMDEA ile Sönümlenmesinin Floresans Tekniği ile İncelenmesi ..... 42
4.1.5 Metilmetakrilat (MMA)'nın TX-907 Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Çalışmaları ..... 47

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER ..... 52

KAYNAKLAR ..... 54

ÖZGEÇMİŞ ..... 56

## SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| $\lambda$ | Dalgaboyu |
| c | Işık hızı |
| E | Fotonların enerjisi |
| h | Planck sabiti |
| $\upsilon$ | Işığın frekansı |
| $\acute{\upsilon}$ | Dalga sayısı |
| $\phi$ | Kuantum verimi |
| T | Transmitans |
| $I_t$ | Geçen ışık yoğunluğu |
| $I_0$ | Gelen ışık yoğunluğu |
| C | Molar konsantrasyon |
| l | Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı |
| $\varepsilon$ | Molar absorptivite katsayısı |
| A | Absorbans |
| $S_0$ | Temel singlet hal |
| $S_1$ | 1. singlet hal |
| $S_2$ | 2. singlet hal |
| $T_1$ | Triplet hal |
| $E_{Sn}$ | Singlet durum enerjisi |
| $E_{Tn}$ | Triplet Durum Enerjisi |

## KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| DMF | N,N-Dimetilformamid |
| FT-IR | Fourier dönüşümlü kızılaltı |
| $^{1}$H-NMR | Proton NMR'ı |
| IR | Kızılötesi |
| Irg-907 | Irgacure 907 |
| LC-MS | Sıvı-kütle kromotografisi |
| MMA | Metil Metakrilat |
| nm | Nanometre |
| NMDEA | N-Metildietanolamin |
| s | Saniye |
| TX | Tiyokzanton |
| TX-907 | 4-(2-metil-2-morfolin-4-ilpropanoil)-1-metiltiyo-9H-tiyokzanten-9-on |
| $TXSCH_2COOH$ | 2-Tiyokzanton-tiyoasetikasit |
| TX-SH | 2-Merkapto tiyokzanton |
| UV | Ultraviyole |
| Vis | Görünür |

# ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa


Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga ..... 5
Şekil 2. 2 Elektromanyetik spektrum ..... 8
Şekil 2. 3 Lambert-Beer kanununun şematik gösterimi ..... 11
Şekil 2. 4 Moleküler orbitaller ve ışık absorpsiyonu sonucu meydana gelebilecek elektronik geçişler ..... 12
Şekil 2. 5 Uyarılmış singlet ve triplet haller ..... 17
Şekil 2. 6 Jablonski diyagramı ..... 19
Şekil 2. 7 Absorpsiyon ve floresans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren absorpsiyon ve floresans spektrumu ..... 20
Şekil 2. 8 Franck-Condon geçişi ..... 21
Şekil 2. 9 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması ..... 22
Şekil 2. 10 Fotobaşlatılmış serbest polimerizasyonunun çoğalma aşaması ..... 23
Şekil 2. 11 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması ..... 23
Şekil 2. 12 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma ..... 23
Şekil 2. 13 α ve β bölünmeleri ..... 24
Şekil 2. 14 Benzoinin fotobaşlatma mekanizması ..... 25
Şekil 2. 15 Irg-651'in fotobaşlatma mekanizması ..... 25
Şekil 2. 16 Irg-907'nin fotobaşlatma mekanizması ..... 26
Şekil 2. 17 Benzofenonun NMDEA varlığında fotobaşlatma mekanizması ..... 27
Şekil 2. 18 Ticari tiyokzanton türevleri ..... 27
Şekil 2. 19 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması ..... 29
Şekil 2. 20 $TXSCH_2COOH$ fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması ..... 30
Şekil 2. 21 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi ..... 33
Şekil 4. 1 TX-907 fotobaşlatıcısının sentezi ..... 37
Şekil 4. 2 TX-907 [$5x10^{-3}$ M]'nin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumu ..... 37
Şekil 4. 3 TX [$6.67x10^{-5}$ M]'in DMF, Irg-907 [$2.78x10^{-5}$ M] ve TX-907 [$5x10^{-3}$ M]'in metanol içindeki absorpsiyon spektrumları ..... 38
Şekil 4. 4 TX-907 [$5x10^{-3}$ M]'nin metanol içerisinde absorpsiyon spektrumunun aydınlatma zamanına bağlı olarak değişimi ..... 39
Şekil 4. 5 TX-907 [$5x10^{-3}$ M]'nin metanol içerisinde NMDEA [$5x10^{-2}$ M] varlığında absorpsiyon spektrumunun aydınlatma zamanına bağlı olarak değişimi ..... 40
Şekil 4. 6 TX-907 fotobaşlatıcısının metanol içerisinde alınan floresans spektrumu ($\lambda_{uy}$: 395 nm) ..... 41

Şekil 4. 7 TX'in DMF ve TX-907'nin metanol içerisindeki floresans yayınım spektrumlarının karşılaştırılması ..... 42
Şekil 4. 8 TX-907 fotobaşlatıcısının [2.5x$10^{-3}$ M] metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda NMDEA eklenmesiyle elde edilen floresans yayınım spektrumu ($\lambda_{uy}$:395 nm) ..... 44
Şekil 4. 9 TX-907 fotobaşlatıcısının [2.5x$10^{-3}$ M] metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda NMDEA eklenmesiyle elde edilen floresans yayınım spektrumu ($\lambda_{uy}$:505 nm) ..... 45
Şekil 4. 10 TX-907 fotobaşlatıcısının [2.5x$10^{-3}$ M] metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda NMDEA eklenmesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($K_{sv(402)}$:19.04) ..... 46
Şekil 4. 11 TX-907 fotobaşlatıcısının [2.5x$10^{-3}$ M] metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda NMDEA eklenmesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($K_{sv(505)}$: 16.98) ..... 47
Şekil 4. 12 TX-907 [5x$10^{-3}$ M]'nin metanol ve TX-907 ile sentezlenen PMMA'nın $CH_2Cl_2$ içerisindeki absorpsiyon spektrumları ..... 49
Şekil 4. 13 TX-907'nin metanoldeki ve TX-907 ile sentezlenen PMMA'nın $CH_2Cl_2$ içerisindeki floresans yayınım spektrumu ..... 50
Şekil 4. 14 TX-907 fotobaşlatıcısının olası fotobaşlatma mekanizması ..... 51

# ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa


Çizelge 2.1 Karbonil grubunda meydana gelebilecek elektronik geçişler ve ona ait bilgiler ..... 13
Çizelge 2.2 Çifte bağ içeren kromofor gruplarının $\lambda_{max}$ olan etkisi ..... 14
Çizelge 2.3 Konjugasyonun dalgaboyuna etkisi ..... 15
Çizelge 2.4 Karbonil grubunun absorpsiyonuna konjugasyonun etkisi ..... 16
Çizelge 2.5 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler ..... 18
Çizelge 4.1 MMA [4.68 M]'nın TX-907 fotobaşlatıcısı ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu ..... 48
Çizelge 5.1 TX-907'nin fotofiziksel özellikleri ..... 52

# ÖZET

## FOTOBAŞLATICI SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Aylin GÜRTUNA

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Meral AYDIN

Bu çalışmada, tiyokzanton bazlı 4-(2-metil-2-morfolin-4-il-propanoil)-1-metiltiyo-9H-tiyokzanten-9-on (TX-907) fotobaşlatıcısı sentezlendi. TX-907 fotobaşlatıcısının karakterizasyonu spektrofotometrik yöntemlerle (UV-Vis, FT-IR, $^{1}$H-NMR, LC-MS (ESI, Q-TOF)) gerçekleştirildi.

Metil metakrilat (MMA)'ın TX-907 beraberinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu N,N-dimetilformamid (DMF) içinde farklı başlatıcı konsantrasyonlarında, tersiyer bir amin olan N-metil dietanolamin (NMDEA) varlığında ve yokluğunda gerçekleştirildi. TX-907'nin fotobaşlatmada etkin olan konsantrasyonu saptandı.

TX-907 fotobaşlatıcısının fotofiziksel özellikleri UV-Vis spektrofotometresi ve floresans spektroskopisi yöntemiyle incelendi. TX-907'nin singlet enerjisi, Stern-Volmer sönümlenme sabitleri ve 9,10-difenilantrasen kullanılarak floresans kuantum verimi hesaplandı.

Sentezlenen TX-907 tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcı davranışına sahip olduğu ve fotobaşlatma mekanizmasının moleküliçi hidrojen alımı ile gerçekleştiği bulundu.

**Anahtar Kelimeler:** Fotobaşlatıcı, fotopolimerizasyon, tiyokzanton, floresans

## ABSTRACT

### SYNTHESIZE AND CHARACTERIZATION OF PHOTOINITIATOR

Aylin GÜRTUNA

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Meral AYDIN

In this study, thioxanthone based 4-(2-methyl-2-morpholinopropanoyl)-1-(methylthio)-9H-thioxanthen-9-one was synthesized. This photoinitiator was characterized by spectrophotometric techniques such (UV-Vis, FT-IR, $^{1}$H-NMR, LC-MS (ESI, Q-TOF)). Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate was carried out in N,N-dimethylformamide (DMF) with different TX-907 concentrations in the presence and absence of a tertiary amine (NMDEA) and optimum concentration of TX-907 was determined.

Singlet energy, Stern-Volmer quenching constants and fluorescence quantum yield by using 9,10-diphenyl anthracene as standart are calculated.

It is found out that, TX-907 has one component type II photoinitiator behaviour and the mechanism of photoinitiation is based on intramolecular hydrogen abstraction mechanism.



**Keywords:** Photoinitiator, photopolymerization, thioxanthone, fluorescence

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Özeti

Fotobaşlatılmış polimerizasyon bilimi ve yeşil teknolojisi son yıllarda birçok alanda hem bilimsel hem de endüstriyel uygulamalar açısından önemi gittikçe artarak devam etmektedir [1].

UV enerji kaynağı yoluyla fotobaşlatıcının serbest radikaller veya protonik asitler üretmek amacıyla kullanılması UV kürleme işleminin özüdür. Bu düşük enerjili soğukta uygulanabilen, çevre dostu teknoloji, geleneksel solvent bazlı reçine teknolojisinde kullanılmakla beraber kaplamalar, vernikler, grafik sanatlar, yüksek hızlı baskılar, metal dekorasyonları, yapıştırıcılar, laminantlar, baskı kartları, görüntüleme, diş kozmetiği ve birçok alanlarda kullanılmaktadır.

1940'larda UV ile kürlenebilir mürekkepler ve kaplamalar ilk kez ortaya çıkınca ışığa duyarlı kimyasalların ticari kullanımı ve UV kürleme imkanları da keşfedilmeye başlandı. 1960'lara gelindiğinde teknoloji geliştirilmiş ve UV kaplamalar ve mürekkepler için üretim hatları ortaya çıkmıştır. O dönemlerde ticari nitelikte az sayıda fotobaşlatıcı mevcuttu. Benzofenon, benzil ve antrakinonlar gibi diğer endüstrilerde kullanılan birçok malzeme UV endüstrisinde uygulandı. Işığa duyarlı ekran şablonları ve baskı plakaları için diazo bileşikleri, fosfatlar, krom tuzları kullanıldı.

1970'lerde fotobaşlatıcı alanında uzman kimya üreticileri benzoin eterler, benzil ketaller (Union Carbide, BASF), hidroksiasetofenonlar (Merck, Ciba), benzofenonlar ve tiyokzantonlar (Ward Blenkinsop) üretmeye başlarak piyasaya sürmüşlerdir. Bu üretimler UV formülasyon hazırlayanlara çok daha geniş bir fotobaşlatıcı seçeneği

sunarak teknolojide büyük bir ilerleme sağlamıştır. Bu ilerleme, Ciba'nın yüksek hızlı alkilaminoasetofenonları ve BASF'ın fosfin oksitleri geliştirerek titanyumdioksit beyaz boyalarının kürlenmesine mükemmel bir çözüm sunmasıyla 1980'lere kadar sürdü. 2000'li yıllarda ise söz konusu sayılan tüm alanlarda değişiklikler ortaya çıkmaya devam etti [2].

Serbest radikalik fotobaşlatıcılar I. tip ve II. tip fotobaşlatıcılar olarak iki sınıfa ayrılır. I. tip fotobaşlatıcılar UV ışık ile aydınlatılmaları sonucu homolitik bağ bölünmesi gerçekleştirerek reaksiyon başlatacak aktif radikaller oluştururlar. Bu radikaller $\alpha$ veya $\beta$ bölünmesi sonucu meydana gelir. II. tip fotobaşlatıcılar ise ışığı absorplayarak kendiliğinden radikaller oluşturamazlar. Bunun nedeni; UV ışığının enerjisi bağı kıracak kadar çok yüksek bir enerjiye sahip olmamasıdır. Bu nedenle yardımcı bir başlatıcıya gerek vardır. Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcılarda ise fotobaşlatıcı ve yardımcı başlatıcı aynı molekül üzerinde bulunur [3].

Bir fotobaşlatıcının yapısı, UV ışığının etkisi altında radikaller üretmek üzere tasarlanmıştır. Fotobaşlatıcıların ticari alanlarda kullanımları için proses mümkün olduğunca verimli olmalıdır ve harika bir kürleme sağlamalıdır. Bununla birlikte, radikal üretimi süreci boyunca fotofiziksel ve fotokimyasal adımları etkisiz hale getiren birçok uygulama vardır. Akademik çalışmalar bu uygulamaların iyi bir şekilde anlaşılması, normal test prosedürlerinin sanayide geniş çaplı kullanılması ve fotobaşlatıcıların etkinliğinin incelenmesi için araç sunmaktadır.

### 1.2 Tezin Amacı

Bu tezin amacı absorpsiyon özellikleri iyi olan yeni bir fotobaşlatıcı sentezlemek ve bu fotobaşlatıcının fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin incelenmesi ayrıca fotopolimerizasyon reaksiyonlarında fotobaşlatma etkinliğinin araştırılmasıdır.

### 1.3 Hipotez

I. tip bir fotobaşlatıcı olan Irg-907'nin tiyokzantonlanması sonucunda daha uzun dalgaboylarında absorpsiyon özelliği göstereceği düşünülerek görünür bölgede fotobaşlatma özelliğine sahip etkin bir fotobaşlatıcı sentezlenebileceği varsayılmıştır.

# BÖLÜM 2

# GENEL BİLGİ

## 2.1 Işığın Tarihçesi ve Doğası

1704 tarihinde, Isaac Newton ışığı taneciklerin veya parçacıkların akışı olarak tanımlamıştır. Bu tanım, ışığın doğrusal hareketini açıklar ve prizma kullanarak güneş ışığının renk yelpazesine bölünmesiyle ilgili deneysel gösteri de dâhil olmak üzere kırılma ve yansıma teorilerinin geliştirilmesine olanak sağlar. Farklı renk ışınlarının içinde bulunan parçacıklar muhtemel olarak kütle, boyut veya akışkanlık olmak üzere farklı özelliklere sahiptirler. Beyaz ışık renkli ışınlardan oluşur ve şeffaf malzemelerin renkleri de seçici emilim sonucunda meydana gelir. Newton, dalgaların ışınlar gibi hareket etmeyip açıyla yayıldıklarını ve gök cisimlerinden gelen ışık dalgalarını taşıyacak ortamın bulunmadığını şiddetle savunmuştur.

Işığın, dalgalar halinde yayıldığı fikri Descartes tarafından La Dioptrique'de 1637 yılında yayınlandı. Descartes ışığı, elastik ortamdaki basınç dalgası olarak nitelendirmiştir. Newton'un akranı olan Hollandalı Christiaan Huygens dalga teorisini geliştirdi. Işığın doğrusal yayılımı hakkındaki açıklaması günümüzde "Huygens ilkesi" olarak bilinmektedir. Huygens bu ilkesiyle, kırılmanın daha yoğun ortamda daha düşük bir hız ile gerçekleşeceğini doğru şekilde açıkladı.

Thomas Young'ın çift yarık deneyinde, küçük bir kaynaktan gelen monokromatik ışık, opak bir ekranda iki ayrı yarığı geçmiş ve iki kirişin üst üste bindiği yerde girişim saçakları yarattığı saptanmıştır. Bu etkiyi Thomas Young sadece dalgalarla açıklamıştır. Augustin Fresnel 1821'de, dalganın, bir ses dalgasının uzunlamasına salınımıyla tezat

oluşturduğu gibi, enine bir salınım gerçekleştirmesi gerektiğini gösterdi. Newton'un taraflı ışınlar fikrini takiben, çift kırınımda olduğu gibi gözlemlenen kutuplanma polarizasyonunun gerekli olduğunu buldu. Fresnel ayrıca kısmi yansıma, iletim teorileri ve gölge kenarlarındaki kırınım teorilerini geliştirdi. Dalga teorisinin nihai kanıtı, James Clerk Maxwell denklemleriyle geldi ve bir elektromanyetik dalganın ışığınkine eşit bir hızda iletileceği sonucuna vardı. 1900'lerde Max Planck ışığın tanecikli bir yapıdan meydana geldiğini savunmuştur.

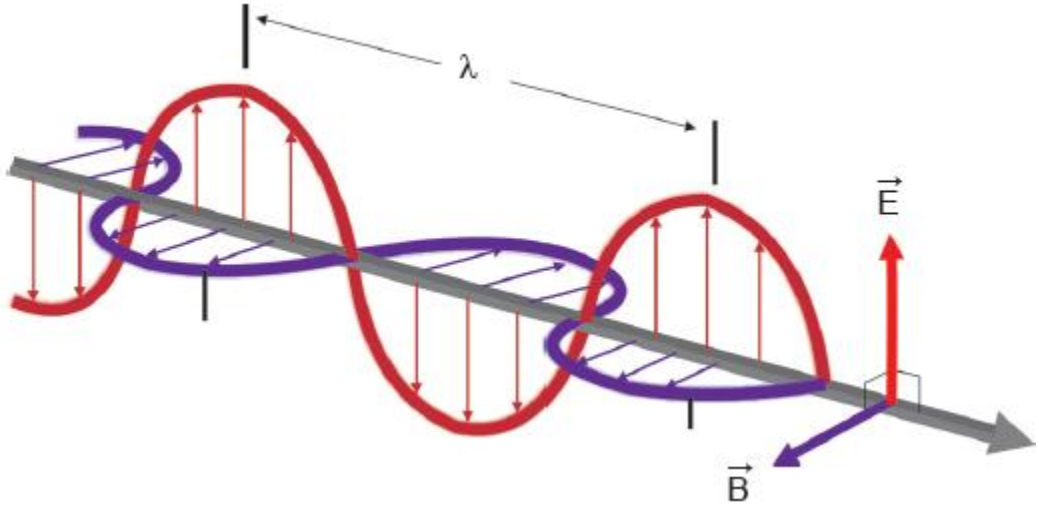
1905'te Albert Einstein, elektromanyetik radyasyonun kendisinin kuantumladığını varsayarak fotoelektrik etkisini açıkladı. Böylece elektronlar, ışınımın ayrı bir kuantumda absorbe edildiği metal yüzeyden elektron sökebilir kanısına vardı.

1924'te Louis de Broglie ışık için, parçacıklarla ilgili özelliklere sahip bir dalga ise, parçacıkların buna paralel olarak dalga benzeri özellikleri olabileceği fikrini önerdi. Üç yıl sonra George Thomson ve Clinton Davisson ve Lester Germer tarafından iki klasik deneyde bu fikir teyit edildi. Her iki deneyde de bir engel ile karşılaşan bir ışık ışını gibi parçacık demetinin geometrik ışından daha fazla dalga gibi davranabileceğini gösterdi.

Madde davranışının genel dalga teorisi (dalga mekaniği), 1926'da Schrödinger, Broglie'nin fikirlerini takiben gelişmiştir. Dalga mekaniği, mikroskopik parçacıkların nasıl tanımlandığı anlayışını canlandırdı ve bu sistemlerin (ünlü Heisenberg belirsizlik bağıntısı) sahip olabileceği içeriğe sınırlamalar koydu. De Broglie ve Schrödinger 20. yüzyılın sonlarında ışığın tek bir modelle açıklanamayacağı kanısına vardılar. Ve ışığın hem tanecik hem de dalga modeli ile açıklanması gerektiğini belirlediler.

Işık genel bir ifadeyle elektromanyetik bir dalgadır. Işık aynı zamanda enerji ve momentum paketleri taşıyan soyut parçacıklar yani fotonların akışıdır. Işığın elektrik ve manyetik alanların birleşimi olarak yayıldığı fikri Micheal Faraday tarafından nitel olarak geliştirilmiş olsa da, sürecin açıkça anlaşılabilmesi için Maxwell tarafından önerilecek matematiksel bir bağıntıya ihtiyacı vardı. Elektromanyetik dalga denklemi Maxwell denklemlerinden türetilmiş ve ışığın ve diğer tüm elektromanyetik dalgaların serbest uzayda aynı hızla hareket ettiği gösterilmiştir. Burada ise yalnızca değişkenlerin doğası ile ilgilenilmiştir. Bir elektromanyetik dalganın, elektrik alan ve manyetik alan

olmak üzere iki değişkeni vardır [4]. Her ikisi de vektörel niceliktir ve bu değişkenler hem yayılım yönüne çapraz hem de diklemesine ilerler (Şekil 2.1).




Şekil 2. 1 Elektromanyetik dalga

Dalgaboyu, birbirine komşu olan iki dalganın tepe noktaları arasında kalan mesafedir ve λ ile gösterilir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı υ ile gösterilir ve belli bir noktadan belli bir zaman birimi içinde geçen dalga sayısıdır. Işığın yayılma hızı c ile gösterilir ve dalgaboyu ve frekansın çarpımı ile bulunur [5].

## 2.2 Fotokimya

Canlı sistemlerde ve çevrede oluşan kimyasal süreçlerin önemli bir özelliği olan fotokimyasal reaksiyonlar çevremizde sıklıkla meydana gelir. Fotokimyanın gücü ve çok yönlülüğü, hayatımızın kalitesini arttırma, iyileştirme, enerji üretimi ve modern dünyanın problemlerine yönelik "yeşil" çözümler arama yoluyla giderek daha da önem kazanmaktadır. Birçok endüstriyel ve teknolojik süreç, fotokimya ve yeni birçok cihazın geliştirilmesi, fotokimyasal araştırmalarla mümkün olmaktadır. Fotokimya, madde ile görünür veya morötesi ışın arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan kimyasal reaksiyonları ve fiziksel değişimleri tanımlar.

Kuantum teorisinin gelişimi, yirminci yüzyılın başlarında maddenin ve ışığın özelliklerine ve davranışına ilişkin tahminlerin yapılmasıyla başlamıştır. Maddedeki elektronların her biri dalga benzeri ve parçacık benzeri özelliklere sahiptir ve kuantum teorisi maddenin enerjisinin nicelleştirildiğini gösterir. Yani sadece belirli enerji seviyelerine müsaade

verilmektedir. Maddenin kuantize edilmiş enerji seviyeleri, görünür veya ultraviyole ışığın enerjisiyle aynı düzeye sahip bir ayrıma sahiptir. Böylece, görünen veya ultraviyole ışığın maddeyle absorpsiyonu elektronları daha yüksek enerji seviyelerini uyararak elektronik olarak uyarılmış türler üretebilir.

Güneş ışığına maruz kalma sonucunda oluşan elektronik uyarılmalar; boyaların solması, bitkilerin fotosentez yapması ve moleküllerin bozulması gibi kimyasal değişikliklere neden olabilir. Elektronik olarak uyarılmaların söz konusu olduğu diğer durumlarda, ışık emisyonuyla (lüminesans) veya fazla enerjinin ısıya dönüşmesi ile sonuçlanan bir dizi fiziksel süreçle deaktive edilebileceği gibi temel durumun yeniden düzenlenmesine de neden olabilir. Elektronik olarak uyarılmış durumlar, bazı kriterlere uyulması koşuluyla, temel durumda bulunan moleküller ile etkileşime girerek, enerji transferi veya elektron transfer reaksiyonlarına neden olabilir.

Bir elektronun iki nicellenmiş enerji durumu arasında transferine neden olabilen üç temel ışık-madde etkileşim süreci vardır:

1- Işık absorpsiyonu sırasında iki elektronik hal arasındaki enerji farkına eşit bir enerjiye sahip olan foton, elektronu düşük enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyesine hareket ettirmek için sahip olduğu enerjiyi kullanıp elektronik olarak uyarılmış hal oluşturabilir. Bu süreçte foton tamamen yok olur ve enerjisi absorpsiyon gerçekleştiren türlerin toplam enerjisinin bir parçası haline gelir.

Işık absorpsiyonu ile ilgili iki temel ilke fotokimyasal dönüşümleri anlamanın temelidir. Bunlar:

- Grotthuss-Draper yasası, yalnızca kimyasal madde tarafından absorbe edilen ışığın fotokimyasal değişimi getireceğini belirtmektedir.

- Stark-Einstein yasası, molekül tarafından gerçekleşen ışık absorpsiyonuna ait birincil eylemin tek kuantumlu bir süreç olduğunu belirtmektedir. Yani absorbe edilen her foton için yalnızca tek bir molekül uyarılmıştır. Bu yasa, ışık absorpsiyonlarının büyük çoğunluğunda görülür. Ancak lazer gibi şiddetli ışık kaynaklarının, örneklerin ışınlaması için kullanıldığı durumlarda istisnalar ortaya çıkar. Bu gibi durumlarda iki veya daha fazla fotonda eş zamanlı veya sıralı absorpsiyon meydana gelebilir.

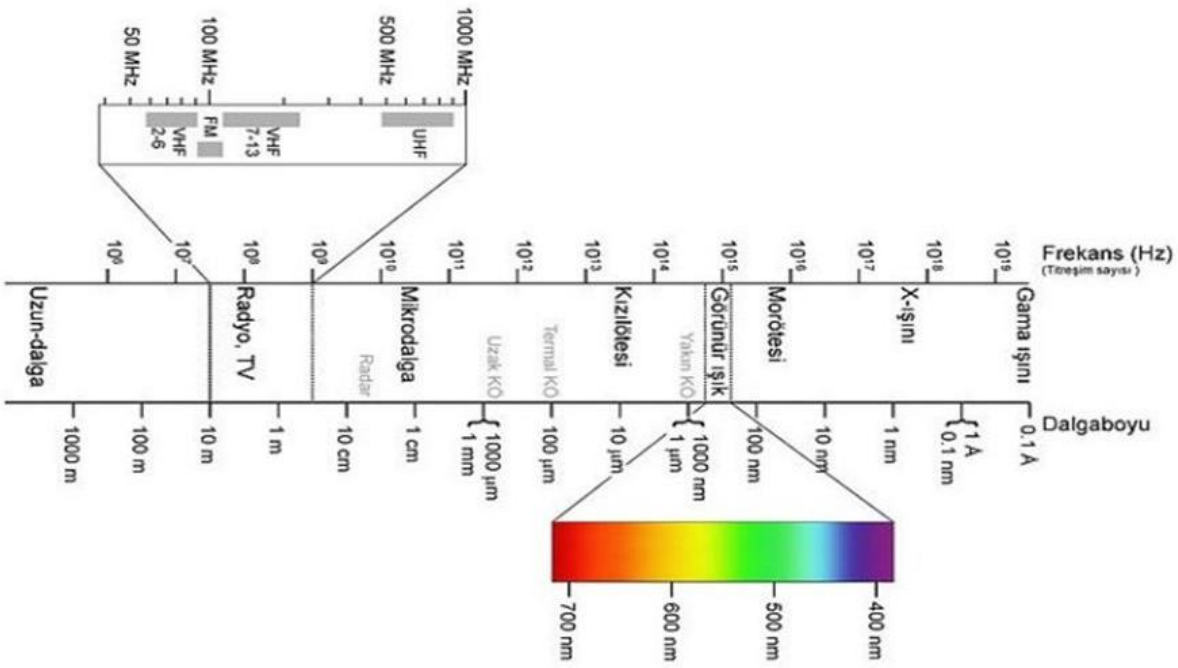
2- Spontan emisyon uyarılmış bir atom veya molekül, diğer atomların veya moleküllerin etkisi olmadan iki durum arasındaki enerji farkına eşit bir enerji ile foton yaydığında oluşur.

Işık, rasgele zamanlarda ve her yöne doğru yığınlar halinde yayılmıştır. Böylece, yayılan fotonların hem zaman hem de mekanda birbirleriyle faz farkı oluşur. Bu nedenle spontan emisyonla üretilen ışığa tutarsız ışık denir.

3- Uyarılmış emisyon, iki durum arasındaki enerji farkına eşit bir enerjinin fotonu uyarılmış bir atom veya molekül ile etkileşime girdiğinde oluşur. Uyarılmış emisyon tarafından üretilen fotonlar uyarıcı fotonlarla aynı fazdadır ve aynı yönde ilerlemektedir. Yani uyarılmış emisyon tarafından üretilen ışık uyumlu ışıktır. Uyarılmış emisyon, lazer hareketinin temelini oluşturur [6].

## 2.3 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik spektrum geniş bir yelpazeyi kapsar. Elektromanyetik spektrum, güneşten gelen ışınları, radyo dalgalarını, mikrodalgaları, kızılötesi ışınlarını, görünür spektrumun çeşitli renklerini, UV ışığını, X ışınlarını ve kozmik ışınları kapsar (Şekil 2.2). Bu enerji bantları dalga formu olarak tanımlanabilir ve UV spektrumu için dalga boyları nanometre (nm) veya $10^{-9}$ metre (bir milyarda bir metre) olacak şekilde tanımlanır. Bu dalga bantlarının çoğu yapay olarak oluşturulabilir ve çok sayıda amaç için kullanılabilir.




Şekil 2. 2 Elektromanyetik spektrum

Daha uzun dalga bantları telekomünikasyon, radyo vb. görevinde veya mikrodalga fırınlarında kimyasal tepkime başlatmak için veya uygun fırınlarda ısı kaynağı olarak kullanılabilir. 700 ile 2000 nm arasında değişen dalgaboylarında kızılötesi ışınları ısı enerjisi sağlayabilir.

Görünür bölge gökkuşağı renklerini içerecek şekilde 700 nm'deki kırmızı ışıktan 400 nm'deki mavi ışığa kadar sıralanan renkleri içerir. 430 nm'de Neodynium-YAG lazeri, 488 nm'de Argon lazeri, 647 nm'de Kripton lazeri, 694 nm'de Ruby lazeri gibi görünür spektrumda ayrı bir dalgaboyu ışığı sağlayabilen birçok lazer de mevcuttur.

UV spektrumu 100-400 nm arasındaki enerji bandını kapsar. UV spektrumu sıklıkla UV-A, UV-B veya UV-C olarak tanımlanır ve bunlar sırasıyla 320-400 nm, 280-320 nm ve 200-280 nm'lik dalgaboyu bantlarına karşılık gelir. UV-A, UV-B ve UV-C aynı zamanda uzun UV, orta UV ve kısa UV olarak adlandırılabilir. Vakum UV, dalgaboyu bantlarının 100-200 nm kısmına denk gelir.

Kısa dalgaboylarında yayımlanan fotonlar, daha uzun dalga boylarına göre daha yüksek enerji seviyesine sahiptir ve elde edilebilecek iyileşme derinliğine göre daha az girişkendir. UV ışını 500 nm'de 350 nm'den çok daha derine nüfuz eder. Daha kısa dalgaboylarında çok yüksek enerjili ($10^{-12}$ m) X ışınlarının alanı vardır [7].

Kuantum teorisine göre, elektromanyetik radyasyon yani ışık nicellendirilebilir. Işık absorpsiyonu ve emisyonu, fotonların enerji aktarımı ile oluşur. Bu fotonlar dalga ve parçacık benzeri özelliklere sahiptir ve her foton Planck yasası ile verilen belirli bir enerjiye (E) sahiptir. Bu enerji eşitlik 2.1 yardımıyla ile hesaplanabilir [6].

$$E = h\upsilon = h.c/\lambda = hc\acute{u} \quad (2.1)$$

E: Fotonların her birinin enerjisi ($J.foton^{-1}$)

h: Planck sabiti ($6,6256x10^{-34}$ J.s.foton-1)

c: Işık hızı ($2,9979x10^{8}$ $m.s^{-1}$)

λ: Işığın dalgaboyu (m)

υ: Işığın frekansı ($s^{-1}$)

ú: Dalga sayısı ($m^{-1}$)

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 ‘‘kuvantum verimi’’ olarak tanımlanır ve Φ ile gösterilir (Eşitlik 2.2).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan molekül sayısı}} \quad (2.2)$$

Bir fotokimyasal reaksiyonun oluşum mekanizmasını anlamak için kuvantum verimi değeri (Φ) çok önemlidir.

Φ = 1 ise, absorplanan her foton bir fotokimyasal reaksiyona yol açar.

Φ < 1 ise, diğer reaksiyonlar da ana reaksiyonla yarış halindedir.

Φ > 1 ise, bir zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir [8].

Enerjinin korunumu kanununa göre Φ toplam = ∑ Φ i = 1’ dir. Tüm işlemlerin başlangıç kuantum verimlerinin toplamı 1’ e eşittir [5], [9], [10].

### 2.4 Beer – Lambert Kanunu

Işığın absorpsiyonu maddeden maddeye büyük ölçüde değişir. Küvet içindeki madde aydınlatıldığında, maddeye gönderilen ışığın yoğunluğu geçen ışığın yoğunluğundan

daha büyük olduğu görülür. Bu ışık yoğunlukları arasındaki fark absorpsiyon değerini göstermektedir. Maddenin absorpsiyonu gelen ışığın dalgaboyuna karşı çizildiğinde oluşan grafik absorpsiyon spektrumu olarak adlandırılır [6].

Fotopolimerizasyonun ilk basamağında fotobaşlatıcı ışık enerjisini absorbe eder. Bunun gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu ışık kaynağının yaydığı ışık spektrumu ile aynı alanda olması gerekmektedir [11].

UV-Vis spektrofotometresi ile fotobaşlatıcıların absorpsiyon spektrumu bulunmaktadır. Küvete gönderilen ışığın şiddeti ($I_o$), küvetten geçen ışığın şiddeti ($I_t$) ile gösterilirse, ortamın geçirgenliği ya da geçirgenlik oranı,

$$T = I_t / I_o \quad (2.3)$$

bağıntısıyla verilir [12].

Lambert-Beer kanunu ile ortamdan geçen ışığın şiddeti belirlenebilir.

$$I_t = I_o \times 10^{-\varepsilon.[c].l} \quad (2.4)$$

$\varepsilon$: Molar absorptivite katsayısı

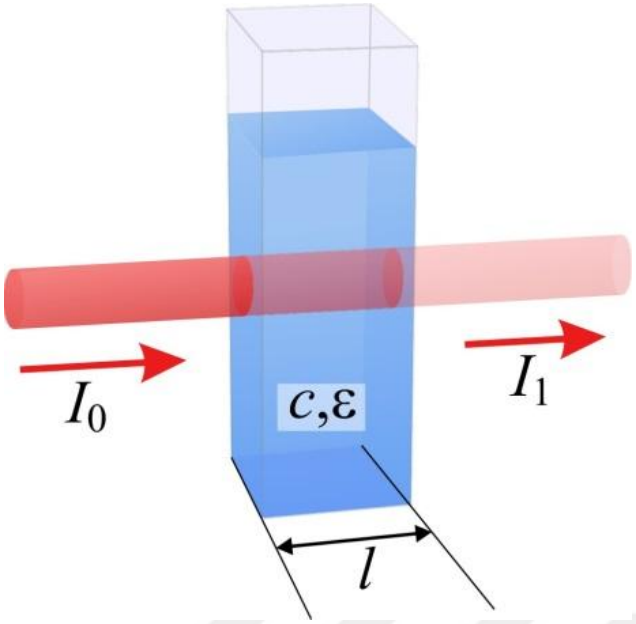
$I_t$: Geçen ışık yoğunluğu

$I_o$: Gelen ışık yoğunluğu

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

l: Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı (cm)

2.4 eşitliği, yol uzunluğu (l) ve örnek konsantrasyonunun (c) artmasıyla örneğin içinden geçen ışık şiddetinin ($I_t$) azalacağını gösterir (Şekil 2.3).




Şekil 2. 1 Lambert-Beer kanununun şematik gösterimi

eşitliği düzenlenerek $I_t/I_o$ oranı daha genel bir şekilde 2.5 eşitliği ile ifade edilir.

$$-\ln(I_t/I_o) = -\log T = \varepsilon.c.l = A \quad (2.5)$$

2.5 eşitliğinde T transmitansı, A absorbansı ifade eder.

$$A = \varepsilon.c.l \quad (2.6)$$

Molar absorptivite katsayısı ($\varepsilon$), belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsüdür. Molar absorpsiyon katsayısı ($\varepsilon$), kullanılan ışığın dalgaboyuna göre değişir, maddeye özgü bir katsayıdır ve bu katsayı konsantrasyona, ışık şiddetine ve tüpün kalınlığına bağlı değildir [13].

Birden fazla absorplayıcı parçacık bulunan homojen karışımlar Lambert-Beer kanunu ile 2.7 eşitliğinde belirtildiği gibi ifade edilir.

$$I_t/I_o = 10^{-[\varepsilon_1 . c_1 + \varepsilon_2 . c_2 + \ldots\ldots\ldots + \varepsilon_i . c_i].l} \quad (2.7)$$

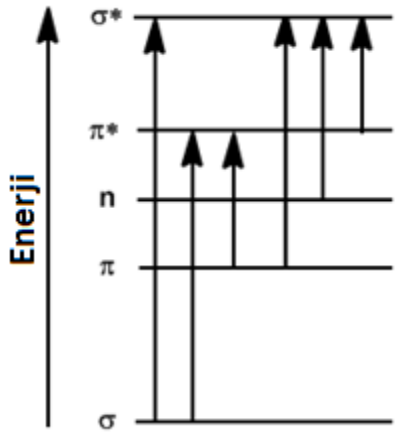
Lambert Beer kanunu sadece fototermal, elektromekanik veya fotoablativ sistemlerin minimum koşulları altında yani absorplayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonunda ve düşük radyasyon yoğunluğu durumlarında monofotonik ışığın absorpsiyonunu açıklamaya yarar [14].

## 2.5 Elektronik Geçişler

Bir organik molekülün elektronik yapısındaki değişiklikler molekül orbital teorisi ile açıklanabilir [15]. Bu kurama göre beş tip molekül orbital yapısı vardır. Bunlar bağ yapan orbitaller ($\sigma$ ve $\pi$), bağ yapmayan orbitaller (n) ve anti bağ orbitalleridir ($\sigma^*$ ve $\pi^*$), [16].

Karbonil grubu, meydana gelebilecek olası elektronik geçişlerin çoğunu simgelemektedir. Karbonil grubu, normal olarak karşılaşılan kararlı bir konfigürasyon olan temel hale ait elektronik konfigürasyonuna sahiptir. Dolu bağ yapan orbitallerin sayısı dolu anti bağ orbitallerin sayısını aşarsa, bağ (grup) bozulmadan kalır. Dolu anti bağ orbitallerin sayısı dolu bağ yapan orbitallerin sayısını aşarsa, bağ kırılır ve grup ayrışır. Bağ yapmayan orbitaller, bir diğer bağ yapmayan orbitalle arasında elektron transferi olmadıkça veya söz konusu orbitale elektron geçmedikçe bu süreçte çok az etkili olurlar. Bağ yapmayan orbitaller bu nedenle bağ yapan orbitaller ile anti bağ orbitalleri arasındaki dengeyi değiştirme etkisi çok azdır.

Şekil 2.4'de ışığın absorplanması sonucu meydana gelebilecek olası elektron geçişleri gösterilmektedir ve orbital enerji düzeyleri artan bir düzende verilmektedir.




Şekil 2. 4 Moleküler orbitaller ve ışık absorpsiyonu sonucu meydana gelebilecek elektronik geçişler

Bağ yapan veya bağ yapmayan orbitallerden anti bağ orbitallere doğru gerçekleşebilecek elektron geçişleri şunlardır:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$

$\pi \rightarrow \pi^*$

$n \rightarrow \sigma^*$

$n \rightarrow \pi^*$

Organik moleküllerin tümü $\sigma$ bağı içerir. Bağ yapmayan orbitaller (n), oksijen veya azot gibi eşleşmemiş elektron çiftleri olan heteroatomlardır.

Elektronik geçişler, en yüksek enerji seviyesini en düşük dalgaboyunda gerçekleşecek şekilde farklı dalgaboylarında meydana gelir. Bu geçişlerden $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi en yüksek enerjiye ihtiyaç duyan geçiştir ve yalnızca 180 nm'den daha düşük dalgaboylarında meydana gelen ışımalar bir $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi için yeterli enerjiye sahiptir. Bu nedenle bu geçiş UV sistemlerinde gerçekleşmez çünkü lamba muhafazaları ve atmosfer tarafından dalga boyları absorbe edildiğinden söz konusu dalga boylarına erişilemez.

Geçişlerin çoğu simetri ve spin seçim kurallarından yasaklıdır. Çizelge 2.1'de karbonil grubundaki geçişler verilmekte ve o geçişlere ait seçim kuralı, dalgaboyu ve absorpsiyon gücü gösterilmiştir.

Çizelge 2. 1 Karbonil grubunda meydana gelebilecek elektronik geçişler ve onlara ait bilgiler

| **Elektron Geçişi** | **Maksimum Dalgaboyu ($\lambda_{max}$) (nm)** | **Seçim Kuralı** | **Absorpsiyon Gücü** |
|---|---|---|---|
| $\pi \rightarrow \pi^*$ | 170 | İzinli | Kuvvetli |
| $n \rightarrow \sigma^*$ | 180 | Simetri yasaklı | Zayıf |
| $n \rightarrow \pi^*$<br>$S_0 \rightarrow S_n$ | 280 | Simetri yasaklı | Daha zayıf |
| $n \rightarrow \pi^*$<br>$S_0 \rightarrow T_n$ | 350 | Simetri ve spin yasaklı | Çok zayıf |

Söz edilmeye değer bir başka nokta farklı geçişlerin etkisidir. Karbonil grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişi elektromanyetik spektrumun UV bölgesinde meydana gelir ve bu durum; $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin bağı zayıflattığı kadar olmasa da karbonil bağını zayıflatır. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi ise bağı daha da ciddi bir şekilde destabilize eder. İki çeşit $n \rightarrow \pi^*$ geçişi mevcuttur. Triplet durumun enerjisi ($E_{Tn}$) singlet durum enerjisinden ($E_{Sn}$) daha düşük olduğu için ($E_{Tn}<E_{Sn}$), triplet durumun dalgaboyu daha büyüktür. Bununla birlikte, bu geçiş spin çevirme gerektirdiği için gerçekleşme olasılığı ve dolayısıyla absorpsiyon gücü de çok daha düşüktür.

Geçişlerin yasak olmasının nedenlerinden biri de, uyarılmış elektronların içinden çıktığı orbitalin şekil ve düzleminin, uyarılmış elektronların içine geçeceği orbital şekil ve düzleminden farklı olmasıdır. Simetrik yasak geçiş örneği olan $n \rightarrow \pi^*$ geçişi bu duruma örnektir.

Bahsedilen bu geçişler sadece karbonil gruplarıyla sınırlı değildir. Nitekim bazı fotobaşlatıcılar kromofor olarak diğer çoklu bağ içeren sistemleri kullanmaktadır. Bu sistemler sadece C=C'ından (katyonik sistemlerde sensitizer olarak kullanılan antrasenler) oluşabilir veya karbon=heteroatom ya da heteroatom=heteroatom çift bağından oluşabilir. Kromofor grupta bulunan atom türünün maksimum dalgaboyuna ($\lambda_{max}$) olan etkisi çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 2 Çifte bağ içeren kromofor grupların $\lambda_{max}$ olan etkisi

| **Kromofor Grup** | **$\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişine ait $\lambda_{max}$ (nm)** | **$n \rightarrow \pi^*$ Geçişine ait $\lambda_{max}$ (nm)** |
|---|---|---|
| >C=C< | 170 | - |
| -C=C- | 170 | - |
| >C=O | 166 | 280 |
| >C=N | 190 | 300 |
| -N=N- | - | 350 |
| >C=S | - | 500 |

Çizelge 2.2'den de anlaşılacağı üzere $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine göre nispeten atom türünden daha az etkilenirler. Bunun sonucunda da n orbitalindeki elektronların bağlanmaya katılmadıkları ve bağlanma sistemine katkıda bulunan heteroatomun özelliklerini koruduğu anlaşılmaktadır.

Konjuge delokalize orbitallerin sayısı arttıkça, $\lambda_{max}$'ları daha yüksek dalgaboylarına doğru kayar. Çizelge 2.3'te bu duruma ait örnekler verilmiştir.

Çizelge 2. 3 Konjugasyonun dalgaboyuna etkisi

| **Kromofor Grup** | **$\lambda_{max}$ (nm)** | **$\varepsilon_{max}$** |
|---|---|---|
| -C=C- | 170 | 16,000 |
| -C=C-C=C- | 220 | 21,000 |
| -C=C-C=C-C=C- | 260 | 35,000 |

$\lambda_{max}$, çizelge 2.3'te uzun dalgaboylarına kaymakla kalmamış aynı zamanda artan konjugasyon ile birlikte absorpsiyon şiddeti de artmıştır.

Sıklıkla, serbest radikal fotobaşlatıcılarında karbonil grubu içeren konjuge sistem, bir fotonun başlangıç absorpsiyonunda yer alan fotoaktif kısımdır. Karbonil gruba farklı grupların bağlanması, absorpsiyonu da farklı şekillerde etkiler. Bazıları maksimum absorpsiyonu daha uzun dalga boylarına doğru kaydırır. Buna batokromik etki (kırmızıya kayma) denir. Eğer $\lambda_{max}$ daha düşük dalgaboyuna kayarsa buna hipsokromik etki (maviye kayma) denir.

Çizelge 2. 4 Karbonil grubunun absorpsiyonuna konjugasyonun etkisi

| **Kromofor Grup** | **$\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişine ait $\lambda_{max}$ (nm)** | **$n \rightarrow \pi^*$ Geçişine ait $\lambda_{max}$ (nm)** |
|---|---|---|
| -C=O | 166 | 280 |
| -C=C-C=O | 240 | 320 |
| -C=C-C=C-C=O | 270 | 350 |

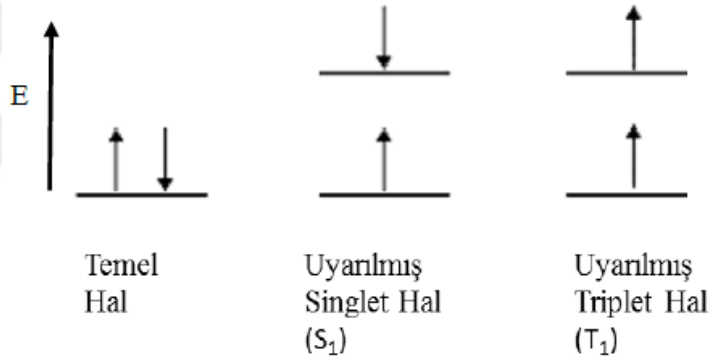
Çizelge 2.4'te görüldüğü gibi kromofor gruplarının yaptığı iki geçiş ve bunlara ait $\lambda_{max}$'ları verilmiştir. Her iki geçişe ait $\lambda_{max}$'ları konjugasyon arttıkça arttığı görülmektedir. Ancak burada daha da önemli olan $\lambda_{max}$ konjugasyon arttıkça $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin UV bölgesine kaymasıdır. Seçim kuralları ve enerji karşılıkları UV kürleme işleminde yararlı olabilecek olası geçişlerin $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin olduğunu belirtmektedir. Seçim kurallarına göre diğer geçişler $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine nazaran daha olasıdır. Ancak bu geçişler sahip oldukları yüksek enerjilerinden dolayı pratik bir önem taşımazlar. Bu da, fotobaşlatıcılarda serbest radikal UV kürlenmesi işleminde karbonil bağının önemini gösterir. Çünkü oksijen yokluğunda (veya heteroatomların yokluğunda) n temelli geçişlerin meydana gelme olasılığı olmaz. Tabii ki, sisteme giren enerji gerçekleşecek olan geçiş türünü de etkiler. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi 200-700 nm değerleri arasındaki spektral bölgede absorpsiyon gerçekleştirirler [17].

## 2.6 Singlet ve Triplet Haller

Elektron çekirdek çevresinde dönerken aynı zamanda kendi ekseni etrafında da döner. Elektronun kendi ekseni etrafında dönmesine spin denir ve bu hareket de spin hareketi olarak adlandırılır. Spin hareketi elektrona bir açısal momentum kazandırır. Dış manyetik alan varlığında elektron spini manyetik alanla aynı yönlü ve zıt yönlü olarak yönlenir. Bu nedenle spin kuantum sayısı ($m_s$) +1/2 ve -1/2 değerlerini alabilir. Elektron spin yönü yukarı doğru ise $m_s$, +1/2, aşağı doğru ise -1/2 değerini alır. Spin kuantum sayısının sadece bu iki değeri alabiliyor olması bir orbitalde en fazla iki elektronun bulunabileceğini gösterir.

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron yapısı, elektronların en düşük enerjili orbitallere “Hund Kuralı” yerleşimiyle ortaya çıkar. Bu durum, atomun veya molekülün temel enerji seviyesini veya temel halini oluşturur. İçindeki elektronları çiftleşmiş halde bulunan molekülün elektronik haline temel singlet hal ($S_0$) denir. Temel hali singlet olan molekül uyarıldığında uyarılmış singlet hal ($S_1$) şekline geçer.

Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekülün yapısı gereği uyarılmış elektron, spin değiştirir. Molekülün içinde spinleri paralel iki elektron olursa, atom veya molekülün bu haline triplet hal ($T_1$) denir. Uyarılmış her singlet hale karşılık gelen bir triplet hal vardır. Ayrıca triplet halin enerjisi singlet halden daha azdır, çünkü triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından Pauli Prensibi uyarınca birbirlerine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirinden uzakta olduğu için de elektronik itmede azalma ve sistemin enerjisinde düşüş olur [10].

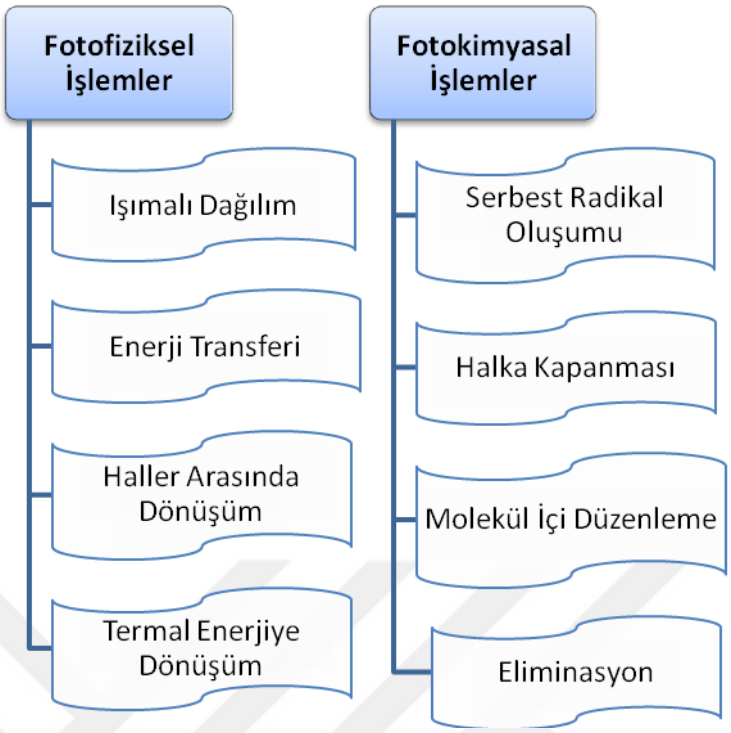



Şekil 2. 5 Uyarılmış singlet ve triplet haller

## 2.7 Uyarılmış Hal Enerji Transfer İşlemi

Işık absorplayan bir molekül elektronik olarak uyarılmış hale geçer. Etrafındaki moleküllerle termal dengede olmadığından dolayı kısa ömre sahiptir. Bu uyarılmış molekül iki çeşit enerji dağılım işlemi yapar. Bunlar; fotofiziksel ve fotokimyasal işlemlerdir [10].

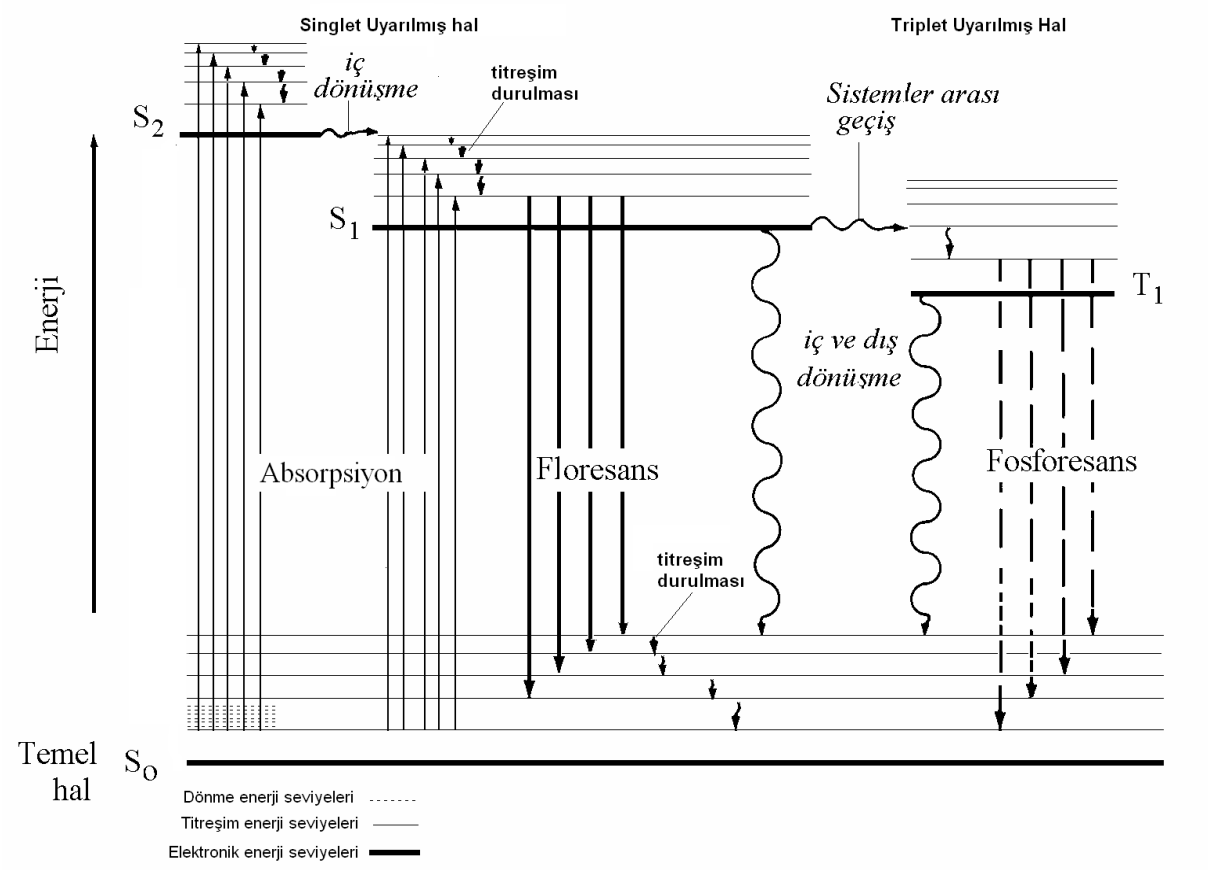
Çizelge 2. 5 Fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler




## 2.8 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Durumu

Uyarılmış haldeki bir atom veya molekül kararsızdır. Bu nedenle fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Atom veya moleküller uyarılmış halden temel hale dönüşümünü ışık yayarak gerçekleştirebilir. Işık yayarak yapılan bu dönüşüme lüminesans denilmektedir. Atom veya moleküller çeşitli yollarla uyarılabilirler. Gerekli olan bu uyarılma enerjisi kimyasal tepkimelerden sağlanıyorsa, bunun sonucu gözlenen lüminesans olayına kemilüminesans, bir elektrot tepkimesinden sağlanıyorsa elektrolüminesans denilmektedir. Biyolojik sistemlerde gözlenen lüminesansa da biyolüminesans denilmektedir [18].

Uyarılma molekülün fotonları absorplaması sonucu oluşuyorsa gözlenen lüminesans olayı fotolüminesans olarak adlandırılır. Jablonski diyagramı bir fotolüminesans molekülünün kısmı enerji seviyesi diyagramıdır (Şekil 2.6). Bu diyagramda dikey yön artmakta olan enerjiyi göstermektedir. $S_0$ ile sembolize edilen elektronik haller temel singlet hali, $S_1$ uyarılmış birinci singlet hali gösterirken $T_1$ uyarılmış birinci triplet hali göstermektedir [10].




Şekil 2. 6 Jablonski diyagramı

$S_0$ ile $S_1$ arasındaki dikey uzaklık temel haldeki molekülün uyarılmış ilk elektronik hale geçmesi için gerekli olan enerji miktarıdır. Aynı zamanda $T_1$ her zaman için $S_1$'den daha düşük enerjiye sahiptir.

Jablonski diyagramında iki ana geçiş gösterilmektedir. Bunlar; ışımalı geçiş ve ışımasız geçiştir. Molekülün yapabileceği ışımalı geçişler floresans ve fosforesanstır. Uyarılmış singlet halden temel hale geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denilmektedir. Bu ışımalı geçişin ömrü kısadır ve $10^{-9}$-$10^{-5}$ s sürer [19].

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\upsilon \qquad (2.8)$$

Uyarılmış triplet halden temel singlet hale geçiş sırasında yayılan ışığa fosforesans denilmektedir. Bu geçişin ömrü $10^{-3}$-$10^{-2}$ s'dir.

$$T_1 \rightarrow S_0 + h\upsilon \qquad (2.9)$$

Elektromanyetik ışıma emisyonunun olmadığı elektronik geçişlere ışımasız geçiş denilmektedir. Işımasız geçişler iç dönüşüm ve sistemler arası geçişlerdir. Aynı tür iki hal arasında spin izinli ışımasız geçişe iç dönüşüm denilmektedir.

$T_2 \rightarrow T_1 + ısı$ (2.10)

$S_1 \rightarrow S_0 + ısı$ (2.11)

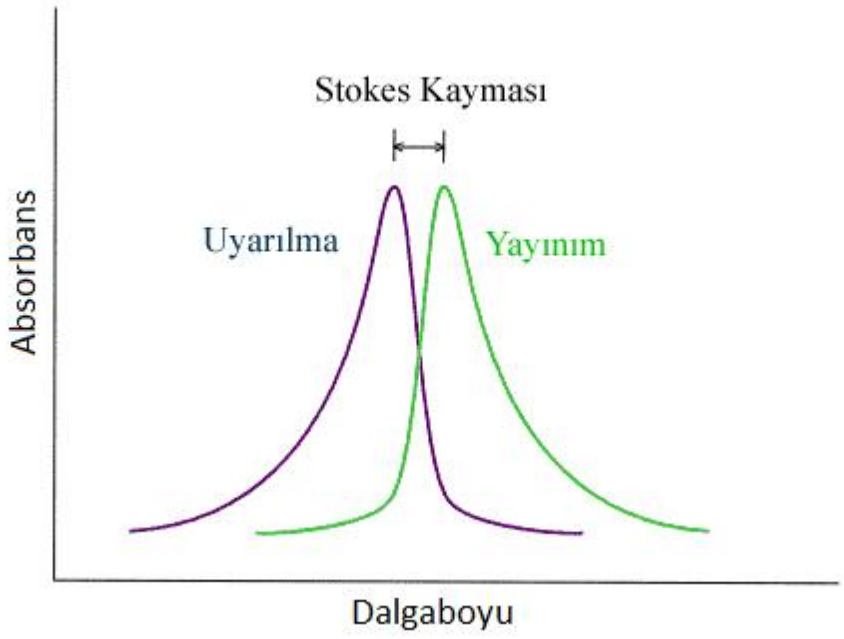
Farklı tür iki hal arasında spin yasaklı ışımasız geçişe de sistemler arası geçiş denilmektedir.

$S_1 \rightarrow T_1 + ısı$ (2.12)

$T_1 \rightarrow S_0 + ısı$ (2.13)

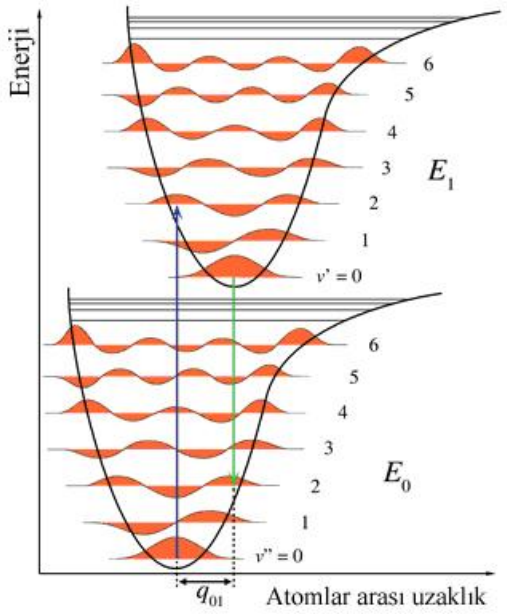
## 2.9 Ayna Görüntüsü İlişkisi ve Franck Condon Prensibi

Genellikle absorpsiyon spektrumu ile floresans spektrumu arasında ayna görüntüsüne benzer bir simetri vardır (Şekil 2.7).




Şekil 2. 7 Absorpsiyon ve floresans arasındaki ayna görüntüsünü gösteren absorpsiyon ve floresans spektrumu

Ayna görüntüsü ilişkisi, $S_0$ ve $S_1$'in titreşim enerji seviyelerine ait enerji aralığının benzerliğinden kaynaklanmaktadır. Çoğu molekülde bu enerji seviyeleri $S_0$ ve $S_1$'in değişik elektron dağılımlarından fazlaca etkilenmez. Franck-Condon prensibine göre, bütün elektron geçişleri dikeydir. Yani, çekirdeklerin konumunda değişiklik olmadan ya da minimum seviyede meydana gelirler. Bunun sonucunda, eğer 0. ve 2. titreşim seviyeleri arasındaki bir geçiş ihtimali absorbsiyonda en büyükse, emisyonda da ona karşılık gelen geçiş en muhtemel geçiştir (Şekil 2.8).




Şekil 2. 8 Franck-Condon geçişi

## 2.10 UV ile Kürleştirme Reaksiyonları

Farklı tip ve özellikteki polimerlerin sentezlenmesi için kullanılacak proseslerden birisi de ışık ile indüklenmiş kimyasal proseslerdir. Bu proses fotopolimerizasyon olarak adlandırılır. UV ile kürleşme sürecinde ilk ve önemli olan adım UV enerjisinin absorpsiyonudur. Formülasyona dahil olan fotobaşlatıcı bu işlemi gerçekleştirmek ve reaktif bir tür üretmek için ışık enerjisini kullanmak üzere tasarlanmıştır. UV kürleştirme reaksiyonları için iki temel mekanizma vardır. Bunlar; katyonik polimerizasyon ve serbest radikal polimerizasyonudur. En yaygın olarak serbest radikal polimerizasyonu kullanılmaktadır. Bu proseste serbest radikallerin oluşumu, UV kürleştirme işleminin ilk adımını oluşturur. Monomerler ve oligomerler kürleştirilecek formülasyonda polimerik bir matris üretmek için gereklidir. UV kürleştirme endüstrisi,

kuruluşundan bu yana cıva lambaları kullanarak morötesi ışık üretmektedir ve orta basınçlı cıva lambasını (MPM lamba) o tarihten bu yana neredeyse tüm talepleri yerine getirecek şekilde geliştirmektedir.

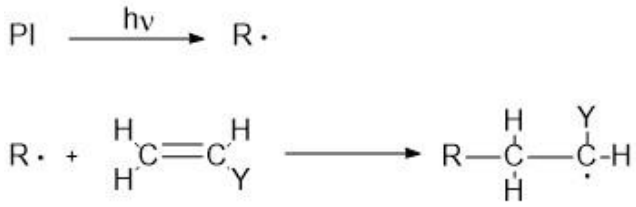
Kürleştirme işleminin verimliliği ve hızı, pek çok faktöre bağlıdır. Kürleşme sürecini etkileyen faktörler; bağlayıcılar, monomerler, pigmentler, katkı maddeleri, ışık şiddeti, polimerik matrisin viskozitesi ve film kalınlığıdır.

## 2.11 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal fotopolimerizasyonu fotokimyasal bir süreç sonucu meydana gelen bir zincir reaksiyonudur. Temel adım olarak bir radikalin çifte bağa katılmasıyla beraber meydana gelen monomerik radikal merkezin, başka bir çifte bağla reaksiyona girerek zincir reaksiyonları meydana getirmesi esasına dayanır. Üç aşamadan oluşur. Bunlar; başlama, çoğalma ve sonlanma adımıdır [20].

### 2.11.1 Başlama

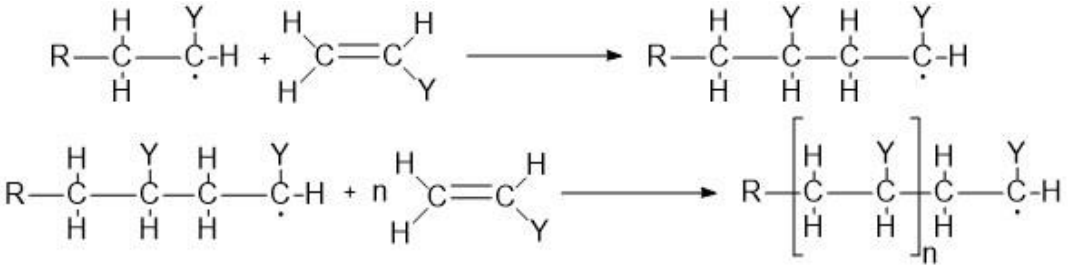
Başlama adımı, başlatıcıdan birincil radikal üretilmesi ve bu radikalin, monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır (Şekil 2.9).




Şekil 2. 9 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması

### 2.11.2 Çoğalma

Hızlı bir şekilde monomerler aktif radikalik merkeze katılır ve bunun sonucunda büyüyen aktif polimer zincir reaksiyonları meydana gelir. Bu reaksiyonlar çoğalma aşaması olarak tanımlanır (Şekil 2.10).



Şekil 2. 10 Fotobaşlatılmış serbest polimerizasyonunun çoğalma aşaması

### 2.11.3 Sonlanma

Büyümekte olan aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir molekül ile etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve büyümeyi durdurarak sonlanırlar. İki farklı mekanizma üzerinden sonlanma adımı gerçekleşebilir.

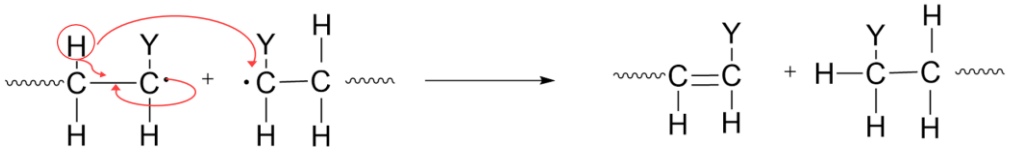
- Birleşme ile sonlanma (Şekil 2. 11)
- Orantısız sonlanma (Şekil 2. 12)

Birleşme ile sonlanma adımı bir polimer zinciri oluşmak için iki radikal çiftinin birbirleri arasındaki başa-baş katılmalarıdır.



Şekil 2. 11 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması

Orantısız sonlanma adımında bir radikal zincirinin sonundaki radikal, ortamda bulunan bir diğer radikal zincirinin karbon atomunun yanındaki karbon atomuyla etkileşmesi sonucu hidrojen abstrakte eder. Bu hidrojen abstraksiyonu sonucu iki radikalik polimer zinciri de ayrı ayrı sonlanma gerçekleştirir.



Şekil 2. 12 Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması

## 2.12 Fotobaşlatıcı Sistemleri

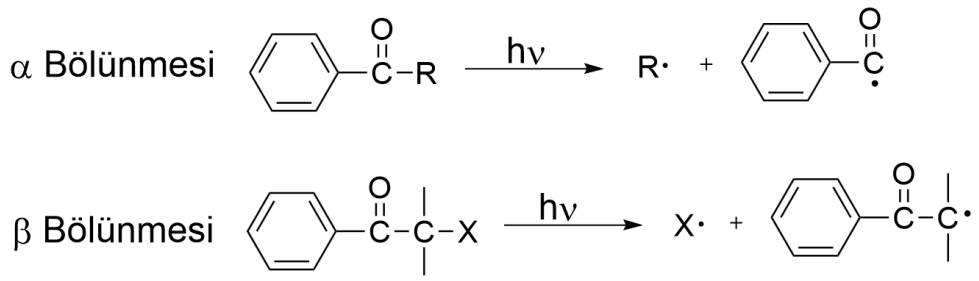
Fotobaşlatıcılar, ışığı absorplayarak monomerlerin çifte bağına katılabilecek reaktif parçacıklar üretebilen kimyasal maddelerdir. Fotobaşlatıcılar, başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Fotobaşlatıcılar nadiren farklı işlemler 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 [21].

Serbest radikalik fotobaşlatıcılar, başlatıcı radikalin oluştuğu prosese göre I. tip ve II. tip sistemler olarak iki sınıfa ayrılırlar.

### 2.12.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar

Homolitik bağ bölünmesine uğrayarak, reaksiyonu başlatacak radikali oluştururlar. Bağ bölünmesinin gerçekleşmesi için fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir [1].

I. tip fotobaşlatıcılar çoğunlukla uygun substituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Karbonil grubunun yanındaki komşu bağda gerçekleşen bölünme α bölünmesi, β pozisyonundaki bağda gerçekleşen bölünme β bölünmesi olarak adlandırılır (Şekil 2.13). α bölünmesinin gerçekleştiği reaksiyona I. Tip Norrish reaksiyonu denilmektedir. β bölünmesi, alfa karbon ile C-Cl, C-S veya C-N gibi heteroatomlar arasındaki bağ zayıf olduğu zaman gerçekleşir. β konumundaki C-Cl gibi zayıf bir bağ atomu bölünmeye duyarlı hale getirir ve bu yüzden bölünme bu konumdan gerçekleşir [2].

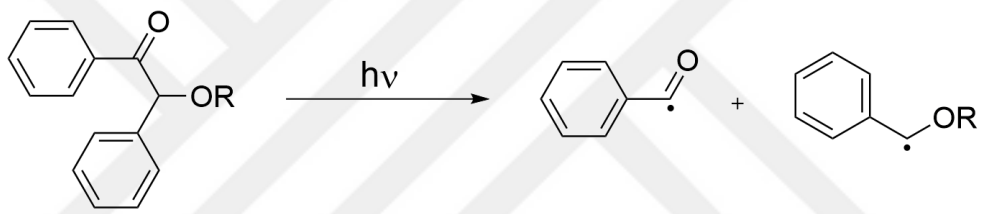



Şekil 2. 13 α ve β bölünmeleri

Benzoin ve türevleri ilk kullanılan I. tip fotobaşlatıcılardır. Açil fosfin oksitler, α-amino asetofenon türevleri, benzil ketaller, bisaçil fosfin oksitler, açil fosfin oksitler ve benzil ketaller en çok bilinen I. tip fotobaşlatıcılardır [22].

### 2.12.1.1 Benzoin ve Türevleri

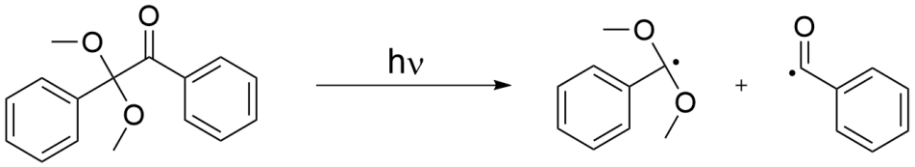
Benzoin ve türevleri ilk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindendir ve UV kürleştirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak UV bölgede λ: 300-400 nm (ε ≥100-200 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine ve radikal oluşumunda yüksek kuantum verimine sahiplerdir. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür. Bu nedenle çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan diğer bileşenlerden az etkilenirler [22].




Şekil 2. 14 Benzoinin fotobaşlatma mekanizması

### 2.12.1.2 Benzilketaller

Benzilketaller I. tip fotobaşlatıcılardan olup çok yönlü kullanım alanlarına sahiptir ve sanayide en çok kullanılan fotobaşlatıcılardandır. Benzil ketaller, benzilik hidrojenin yokluğundan dolayı benzoin bileşiklerine göre daha yüksek termal kararlılığa sahiptirler [1].

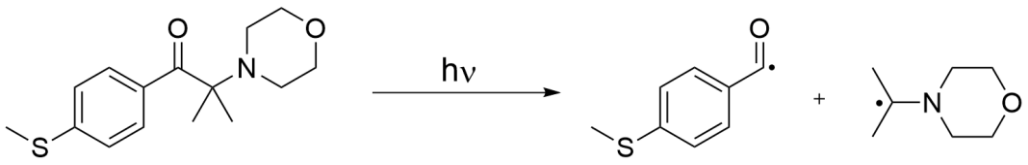



Şekil 2. 15 Irg-651 'in fotobaşlatma mekanizması

### 2.12.1.3 α-Amino Asetofenon Türevleri

α bölünmesine uğrayarak tersiyer amino alkil radikalleri veren en yeni fotobaşlatıcılardandır. En etkin olanları, benzoil kısmına kuvvetli elektron verici

sübstitüentlerin yani, alkil veya dialkil amino gruplarının takıldığı türevleridir. Bu başlatıcılar diğer aromatik ketonlara göre daha iyi absorpsiyon karakteristiğine sahiptir ve yüksek dalgaboylarında kolayca kullanılabilirler [17], [15]. Irg-907 bu fotobaşlatıcılara örnektir.




Şekil 2. 16 Irg-907'nin fotobaşlatma mekanizması

### 2.12.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

Benzofenon gibi diaril ketonların fotoindirgenmesi sonucu pinakol tipi ürünler oluşur. Diaril ketonlar zayıf C-C bağları olmadığından dolayı uzun triplet ömüre sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcı aromatik ketonların fotoindirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu fotobaşlatıcılar farklı tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerek karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir [23], [24]. Ürünlerin indirgenmesi iki çeşit reaksiyonla gerçekleşebilir;

1) Hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alımı ile,
2) Uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi ile.

Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan biri ile gerçekleşir. Fotoindirgenmede amin, tiyol, eter ve alkoller gibi bileşikler uyarılmış ketonlarla reaksiyona girerler. Uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli olmayan moleküller I. Tip bölünme reaksiyonu vermezler. Bu yüzden bu moleküller yardımcı bir diğer başlatıcıya ihtiyaç duyarlar. Uyarılmış molekül (fotobaşlatıcı), diğer bir molekülle (yardımcı başlatıcı) bimoleküler reaksiyon sonunda radikalleri oluşturur ve Norrish II. Tip fotobaşlatıcı olarak adlandırılır.

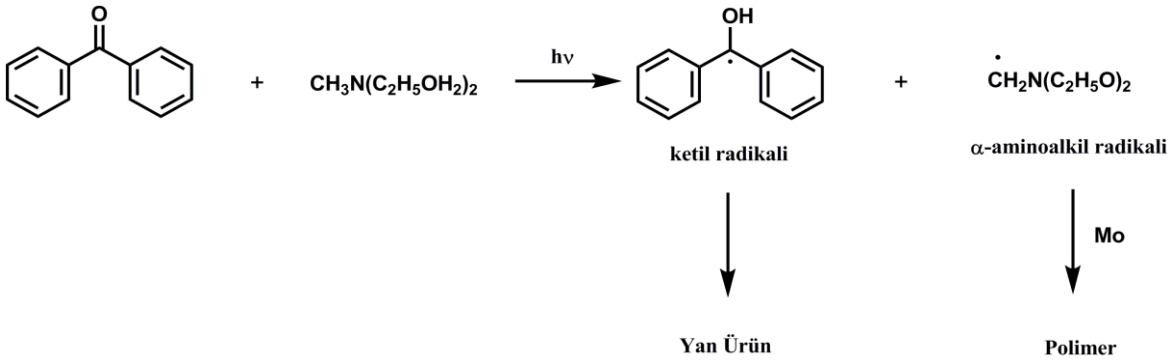
#### 2.12.2.1 Benzofenon/Amin Sistemleri

Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α-hidrojen atomuna sahip sekonder ve tersiyer aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış

keton ve amin arasında bir yük transfer eksipleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi, bir radikal iyon çifti oluşturur. Daha sonra azotun α-karbonundan ketil radikal anyonunun oksijenine proton transferi gerçekleşir.

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Trialkilaminler daha yüksek iyonizasyon potansiyeline sahip olduğu için dimetilanilinden daha etkindir. Trietanolamin de trimetilaminden daha etkindir.

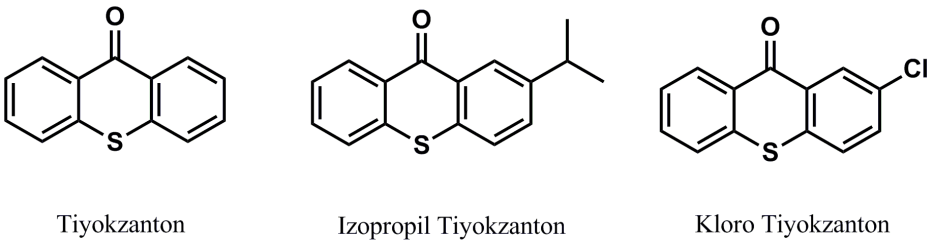
Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir (Şekil 2. 17), [21], [22].




Şekil 2. 17 Benzofenonun NMDEA varlığında fotobaşlatma mekanizması

### 2.12.2.2 Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar yardımcı başlatıcı olarak tersiyer aminlerle birlikte kullanıldıklarında etkili olan fotobaşlatıcılardır. Takılan gruplara bağlı olarak absorpsiyon aralığı 380 ile 420 nm arasında değişir. Spektroskopik ve lazer flaş fotoliz yöntemleriyle tiyokzantonun reaksiyon mekanizması aydınlatılmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzefenon/amin sistemleriyle benzer reaksiyon verirler [1]. Çözünürlülüğünün arttırılması için aromatik halkalara çeşitli gruplar bağlanmış tiyokzanton türevleri ticari olarak bulunmaktadır (Şekil 2. 17).




Şekil 2. 18 Ticari tiyokzanton türevleri

Tiyokzantonlar genellikle sarıdır, solup beyazlamazlar. Tiyokzantonlar ekran mürekkeplerinde, çıktı mürekkeplerinde ve flekso mürekkeplerde, genellikle hidrojen verici dimetilaminobenzoat esterleri ile birlikte kullanılır. Tiyokzantonlar, sararma etkisini azaltmak için konsantrasyonları yeterince düşük tutulduğu sürece beyaz lake olarak da kullanılabilir [2].

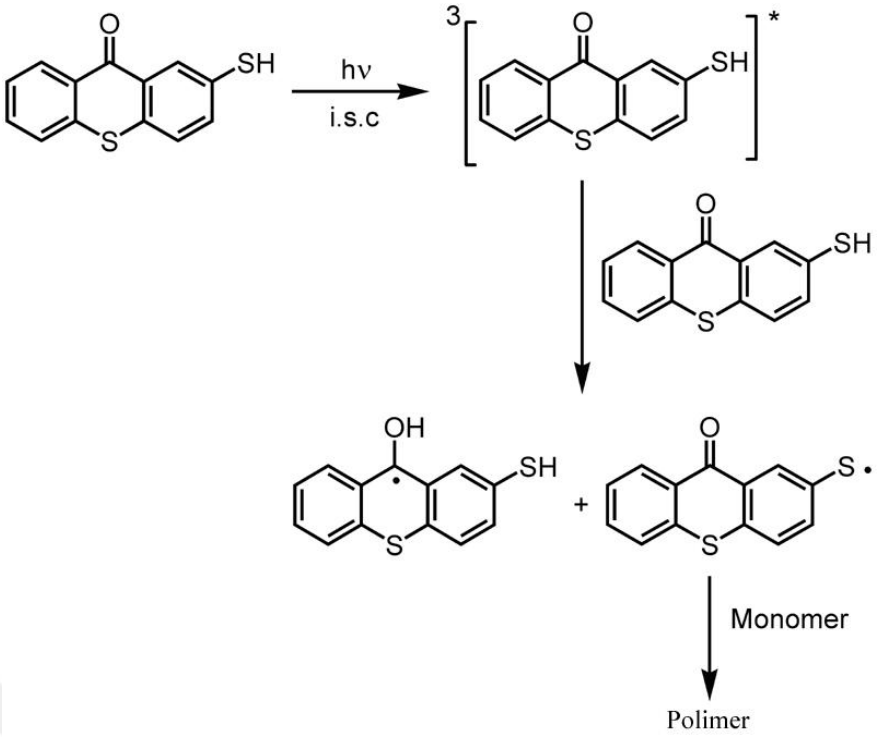
### 2.12.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

Son yıllarda, tek bileşenli tiyokzanton türevleri yeni tip bir başlatıcı olarak sentezlenmiştir. Bu fotobaşlatıcılarda hidrojen veren kısım ile ışık absorplayan kısım tek bir molekül üzerindedir. Ve bu başlatıcılara tek bileşenli ikinci tip fotobaşlatıcı ismi verilmiştir. Bu başlatıcının tiyokzanton türevlerinden sentezlenmesinin nedenlerinden biri fotobaşlatıcının absorpsiyonunun 380-420 nm değerleri arasında olması ve diğer nedeni ise çok kolay bir şekilde sentezlenebilmeleridir [3].

Tek bileşenli sistemlerde fotobaşlatıcının üzerinde hidrojen verici görevi olan yardımcı bir başlatıcıya ihtiyacı yoktur. Tek bileşenli II. Tip başlatıcı üzerinde hidrojen verici olduğundan hidrojen abstraksiyonu aynı molekül üzerinden molekül-içi veya moleküler-arası olarak gerçekleşir.

#### 2.12.3.1 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

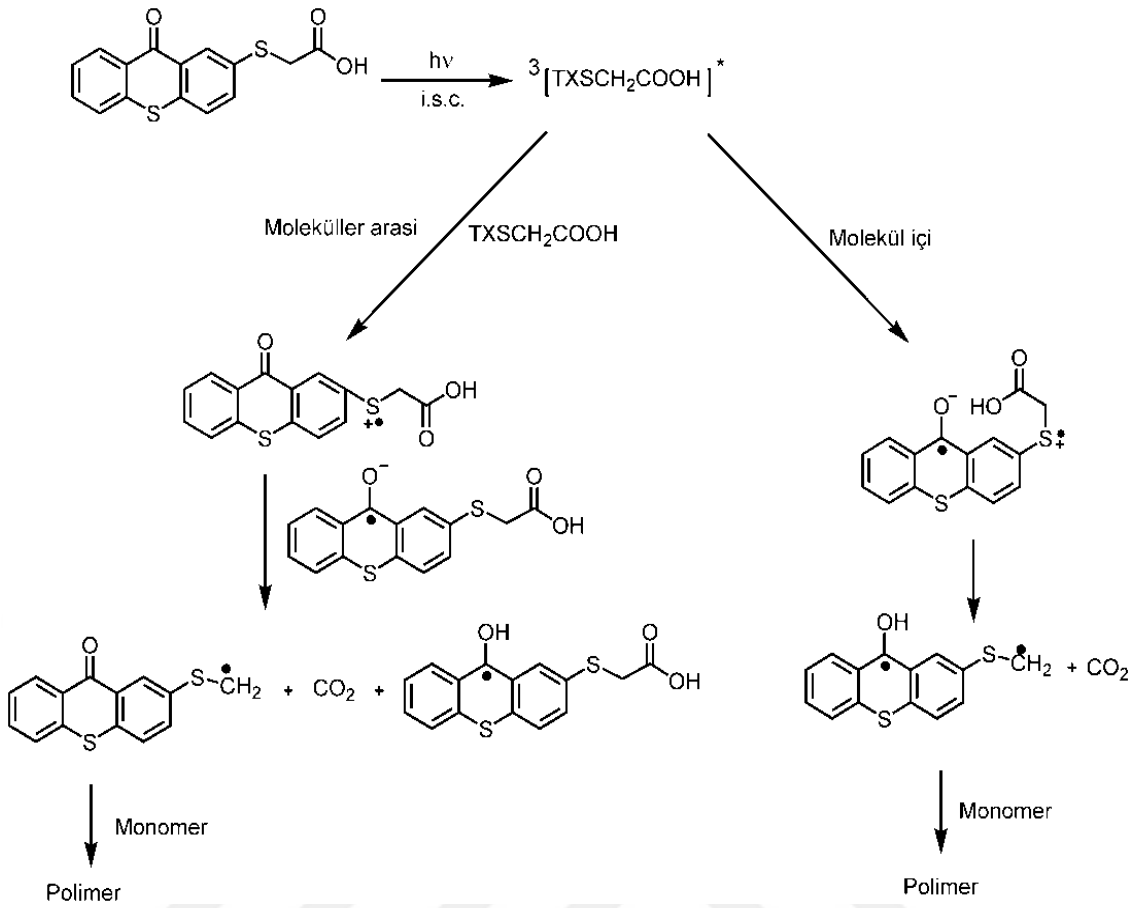
Tek bileşenli II. Tip fotobaşlatıcı olarak sentezlenen 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH), yardımcı bir başlatıcıya gereksinim duymaksızın fotopolimerizasyonu başlatabilmektedir (Şekil 2.19). TX-SH fotobaşlatıcısı moleküllerarası hidrojen abstraksiyonu gerçekleştirmektedir [23].




Şekil 2. 19 TX-SH fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

### 2.12.3.2 Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit ($TXSCH_2COOH$) ve 2-(karboksimetoksi)-tiyokzanton ($TXOCH_2COOH$), tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcılardan tiyokzanton asetik asit türevlerine örnektir. Tiyokzantonun asetik asit türevlerinden olan fotobaşlatıcılar serbest radikal polimerizasyonunda kullanılmaktadırlar [25].$TXSCH_2COOH$ molekülünün yapılan fotofiziksel ölçümler sonucunda fotobaşlatma mekanizması aydınlatılmış ve hidrojen alımının baskın olarak molekül içi olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.20), [26].




Şekil 2. 20 $TXSCH_2COOH$ fotobaşlatıcısının fotobaşlatma mekanizması

## 2.13 Fotobaşlatıcı Seçimi

UV ile sertleşebilen sistemlerin en önemli bileşeni fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcı sisteminin sahip olması gereken özellikler şunlardır:

1- Kür sisteminde iyi absorpsiyon karakterine sahip olmalı; 300-400 nm aralığında olması tercih edilir.

2- Vinil monomerlerin olefinik çifte bağlarına katılabilecek serbest radikallerin etkin üretimini sağlamalı,

3- Pre-polimer / Polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalı,

4- Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğraması ve ideal olarak kuantum veriminin 1 olması,

5- Fotobaşlatıcı termal dayanıklılık dahil olmak üzere uzun süre saklanabilmeli, yüksek sıcaklıkta bile sistemin viskozitesini olumsuz yönde etkilememeli,

6- Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalı,

7- Film üzerinde sarılaşmaya ve istenmeyen kokulara yol açmamalı,

8- Fotoreaksiyon ürünleri oluşan filmi bozucu nitelikte olmamalıdır.

9- Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolayca erimesi kullanım açısından tercih edilir.

## 2.14 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Fotobaşlatıcı konsantrasyonu yapılan çeşitli çalışmalar sonucunda kürleşme hızını etkilediği anlaşılmıştır. Kürleşme hızı ve polimerizasyon derecesi, ilk önce artan fotobaşlatıcı konsantrasyonu ile arttığı, maksimum ve optimum konsantrasyona ulaşıldığında da bu etkinin azaldığı gözlemlenmiştir. Genel anlamda konsantrasyon etkisi fotobaşlatıcının absorpsiyon karakterine ve gelen ışık yoğunluğuna bağlıdır. Kürleşme hızında gözlenen önemli değişiklikler özellikle çok ince ve kalın filmler üzerinde gerçekleşir.

Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında UV ışığın absorplanması ile film yüzeyine yakın yerlerde daha yoğun serbest radikal üretimi gerçekleşir. Böylece yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve bundan dolayı oluşan serbest radikaller, ışığı tutarak ışığın filmin içine geçmesini önlerler. Buna bağlı olarak da polimerizasyon hızı azalır. Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonu; kullanılan lambanın cinsi, oksijenin ortamda olması veya olmaması, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği, kürleştirilen tabakanın kalınlığı ve formülasyon tipi gibi faktörlere bağlıdır. Fotobaşlatıcılar fotopolimerizasyon sistemlerinde kullanılan bileşenlerden en pahalı olanıdır. Bu yüzden de fotobaşlatıcı konsantrasyonu optimum değerde olmalıdır [17].

## 2.15 Oksijenin Geciktirici Etkisi

Fotobaşlatılmış uygulamaların genellikle birçoğu hava ortamında yürütülmektedir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyon reaksiyonunun süresinin uzamasına, düşük polimerizasyon derecesine ve bununla bağlantılı olarak kısmen kürleşmiş polimer eldesi ile sonuçlanmaktadır.

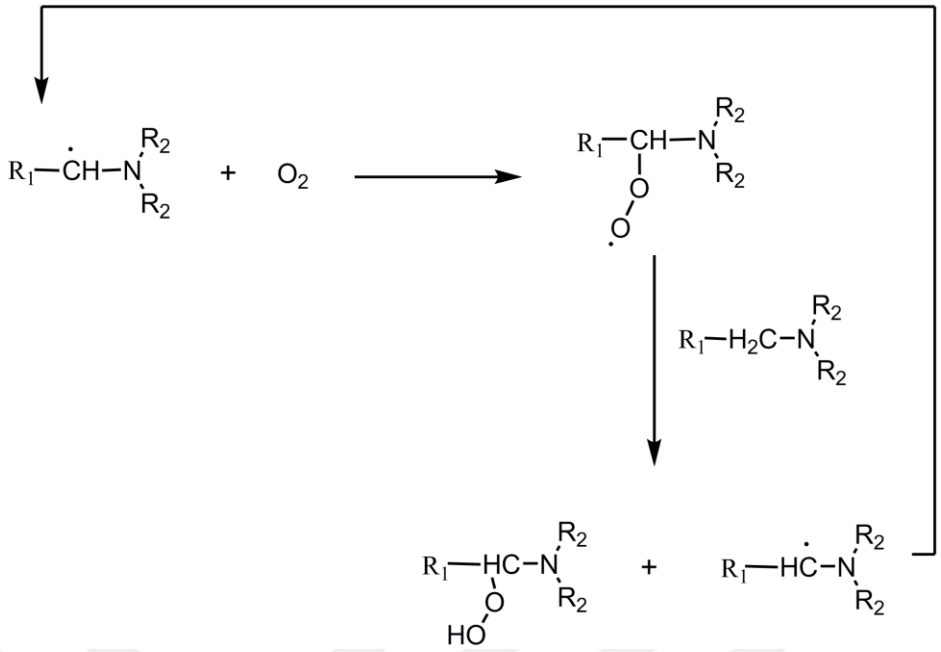
Fotopolimerizasyon işlemini oksijen şu şekilde etkileyebilir; fotobaşlatıcının triplet halini söndürerek yok eder, bu yüzden primer radikallerin oluşumunu etkiler ya da;

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

Birçok I. tip fotobaşlatıcı oldukça kısa ömürlü triplet seviyelerine sahiptir, bu durumda bimoleküler triplet söndürmesi ihmal edilebilir değerdedir. Ancak birçok I. tip fotobaşlatıcı parçalanması yüksek hızlarda yürür ($>10^9$ $s^{-1}$). Böylece triplet halin moleküler oksijen tarafından söndürülmesi oksijen konsantrasyonunun 2 x $10^{-3}$ mol $L^{-1'}$ den küçük olduğu durumda ihmal edilebilir.

Oksijenin I. tip fotobaşlatıcılara olan geciktirici etkisi söndürme işlemi ile değil, etkin radikallerin veya büyüyen polimer zincirindeki radikallerin yok olması şeklinde gözlenir. II. tip fotobaşlatıcıların ise alkol ve eterler ile beraber kullanımı onları oksijene daha duyarlı hale getirir, çünkü bu ketonlar uzun ömürlü triplet seviyelerine sahiptir. Eğer yardımcı başlatıcı olarak aminler kullanılırsa primer radikaller bir eksipleks şeklinde oluşur. Eksipleks yapısı oksijenden etkilenmemektedir.

Fotobaşlatılmış polimerizasyon uygulamalarında oksijenin olumsuz etkisini gidermek amacı ile birçok fiziksel ve kimyasal yöntem kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemler; parafin yağları gibi oksijen bariyerlerinin kullanılması veya yüksek ışık şiddeti ile film yüzeyinde başlatıcı radikallerinin yüksek konsantrasyonda oluşturulmasıdır. Böylece yüzeyde yüksek oranda bulunan radikaller oksijenin formülasyona difüze olmasını engeller. Kimyasal yöntemler ise; değişik oksijen bariyerleri geliştirmek, kimyasal reaksiyonlar ile ortamdaki oksijen miktarını azaltmak veya peroksi radikallerinin daha etkin başlatıcı parçacıklara dönüşümünü sağlamaktır. Burada en çok kullanılan yöntem formülasyona tiyol ve amin bileşikleri ilave etmektir. Tersiyer aminlerin I. tip fotobaşlatıcıları oksijenin etkisinden koruma mekanizması; aydınlatmanın başlangıcında oksidasyonla veya radikallerden hidrojen alınımı ile $\alpha$-aminoalkil radikallerinin oluşumu şeklindedir. Şekil 2.21'de gösterildiği gibi, oluşan peroksi radikali ortamdaki aminden hidrojen alarak yeni bir $\alpha$-aminoalkil radikalini oluşturur. Oluşan parçacıklar yeni radikalleri oluşturmak üzere daha fazla oksijenle reaksiyona girerler. Böylece çevrim şeklinde yürüyen süreç, tersiyer aminlerin oksijenin geciktirici etkisini engellemede ne kadar etkin olduğunu kanıtlamaktadır [21].




Şekil 2. 21 Oksijenin aminler tarafından yok edilmesi [21].

# BÖLÜM 3

# MATERYAL VE YÖNTEMLER

## 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit (%98, Alfa Aesar), N,N-Dimetilformamid (DMF, %99.8, Merck), Diklorometan ($CH_2Cl_2$, %99, Merck), Metanol (Merck), Dietileter (%99.7, Merck) Irgacure 907 (Ciba), Tiyokzanton (TX, Sigma Aldrich), Asetik asit (%100, Merck), Aseton (Merck), N-Metildietanolamin (NMDEA, Aldrich), 9,10-Difenilantrasen (%97, Sigma Aldrich), Azot ($N_2$) gazı herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Metil metakrilat (MMA, %99, Fluka) bazik aluminadan geçirilerek kullanıldı.

## 3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-Vis spektrum ölçümleri Varian Cary 50 Conc spektrofotometre cihazı ile alındı. Ölçümlerde kullanılan küvet Hellma Analytics markadır.

Floresans spektrum ölçümleri Jobin Yvan-Horiba Fluoromax-P marka cihaz kullanılarak alındı. FT-IR spektrum ölçümleri için Perkin-Elmer spektrofotometresi kullanıldı. Hazırlanan örneklerde tartımlar için Radwag marka hassas terazi kullanıldı. Sentezlenen ürünler Binder marka vakum etüvünde kurutulmuştur. İnce Tabaka Kromotografisi plakalarına Camag UV-Kabin ile bakılmıştır. Fotoağarma deneyleri için Macam Flexicure cihazı ile gerçek zamanlı aydınlatmalar yapıldı. Cihazda kullanılan lamba orta basınçlı civa lambasıdır. Ve kullanılan fiber optik kablonun iki ucu kuvartzla kapatılmıştır.

Nükleer magnetik rezonans spektrumları ($^1$H-NMR) Yıldız Teknik Üniversitesinde Bruker 250 MHz NMR cihazıyla çözücü olarak DMSO-d6 kullanılarak alındı.

Fotopolimerizasyon işlemleri ışık kaynağı olarak $I_o$(UV-A, UV-B): 9 $W/m^2$ ışık yoğunluğuna sahip 12 adet 11 W'lık lambadan oluşan ve soğutucu fanı bulunan fotoreaktörde gerçekleştirildi.

### 3.3 İnce Tabaka Kromotografisi

Reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak, yan ürünleri tespit etmek amacıyla deneysel aşamada ince tabaka kromotografisi kullanılmıştır.

# BÖLÜM 4

# DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

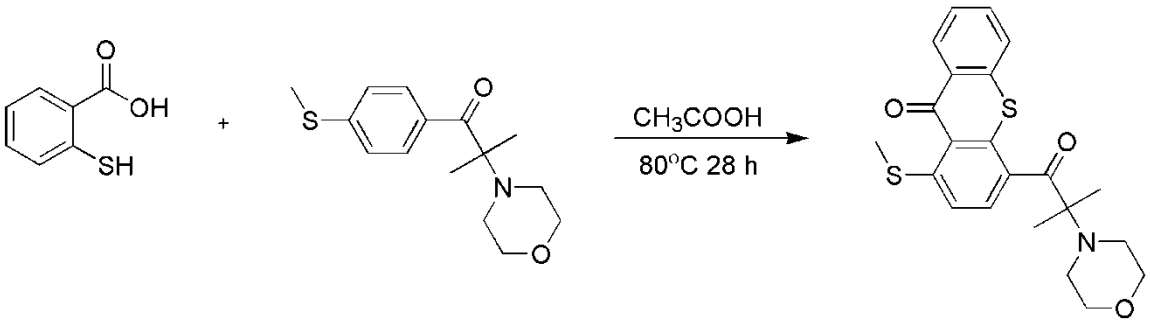
## 4.1 4-(2-metil-2-morfolin-4-ilpropanoil)-1-metiltiyo-9H-tiyokzanten-9-on (TX-907) Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Karakterizasyonu

0.308 g (2 mmol) tiyosalisilik asit reaksiyon balonuna alındı ve üzerine yavaşça damla damla 15 ml asetik asit eklenerek karıştırıcı yardımıyla çözündü. Karışım üzerine 1.674 g (6 mmol) Irgacure 907 30 dakikalık periyod içerisinde yavaşça ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon geri soğutucu bağlanarak 80 $^{o}$C'de ışıktan korunarak 28 saat refluks edildi. Daha sonra karışım on katı haciminde kaynar suya dökülerek çöktürüldü ve katı kısım alınıp vakum etüvünde kurumaya bırakıldı. Elde edilen ürün dietileter ile birkaç kez yıkanarak saflaştırıldı (Verim: %11),(Şekil 4.1).

$M_A$ ($C_{22}H_{23}NO_3S_2$): 413.55 g.mol$^{-1}$.

LC-MS (ESI, Q-TOF): m/z: 413.1218 [$M^+$ +H].

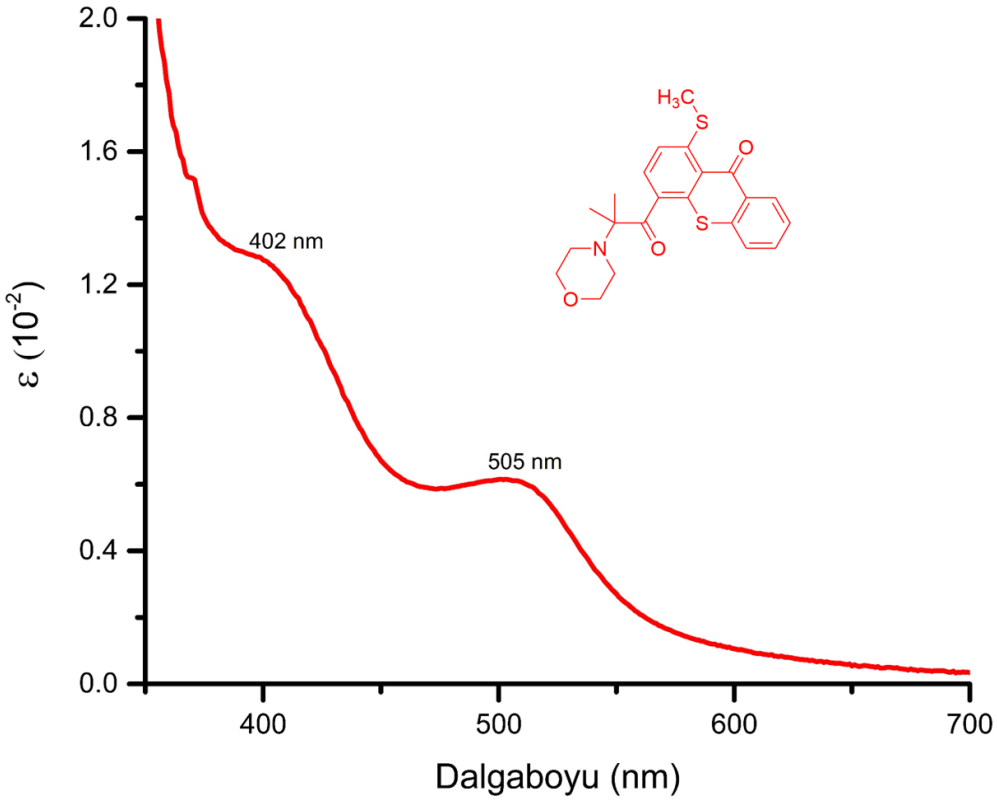
IR (ATR): 2970 (C=C), 1668(C=O), 1589 (C=C), 1054 (C-S), 736 ($CH_3$-S).




Şekil 4. 1 TX-907 fotobaşlatıcısının sentezi

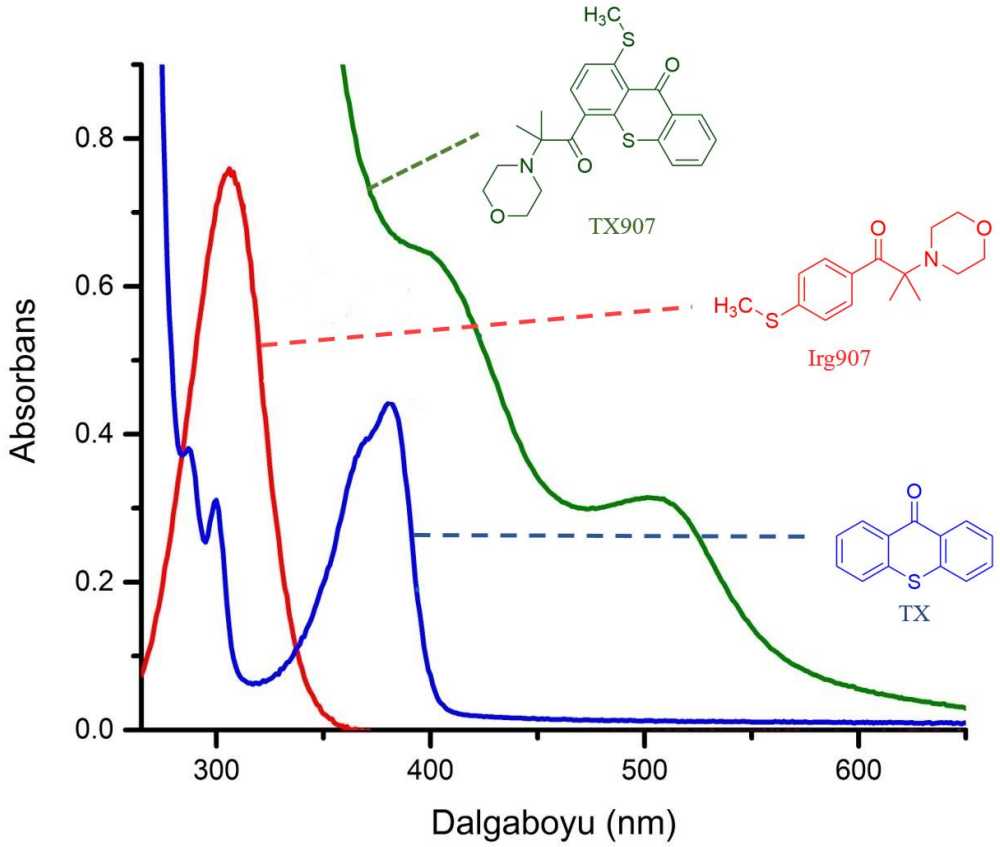
### 4.1.1 TX-907'nin Absorpsiyon Spektrumu

TX-907 fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu metanol çözücüsü içerisinde [$5x10^{-3}$ M] alınmış olup Şekil 4.2'de gösterildi. TX-907'nin görünür bölgeye kayan absorpsiyon spektrumunda 402 nm ve 505 nm'de iki pik gözlenmiştir. TX-907'nin molar absorptivite değerleri her iki dalga boyu için ($\varepsilon_{402}$: 128 L. $mol^{-1}$. $cm^{-1}$ $\varepsilon_{505}$: 62 L. $mol^{-1}$. $cm^{-1}$) hesaplandı.




Şekil 4. 2 TX-907 [$5x10^{-3}$ M]'nin metanol içerisindeki absorpsiyon spektrumu

Irg-907 [2.78x10$^{-5}$ M] ve TX-907 [5x10$^{-3}$ M]'nin metanol içerisinde ve TX [6.67x10$^{-5}$ M]'in DMF içerisindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.3'te verildi. TX-907'nin absorpsiyon spektrumu TX ve Irg-907 ile kıyaslandığında farklı olarak 505 nm de yeni bir pik gözlemlendi ve TX-907'nin görünür bölgede sahip olduğu iki absorbansın TX ve Irg-907 dışında sadece TX-907'nin yapısının bir sonucu olarak ortaya çıktığı görülmektedir.



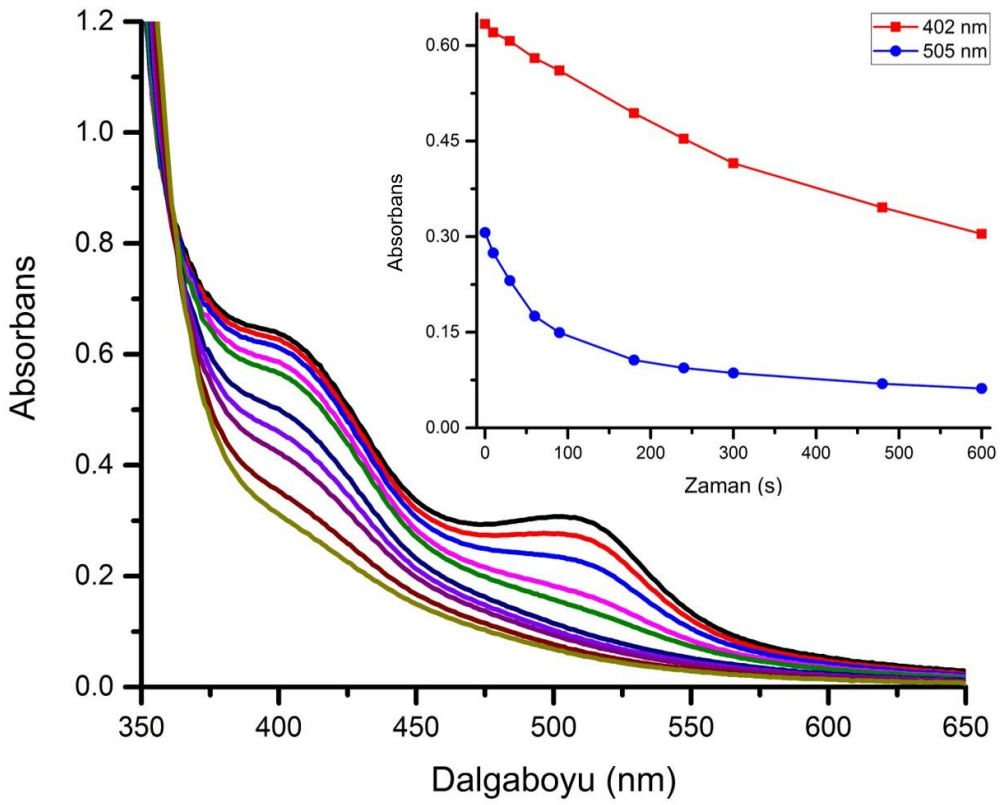

Şekil 4. 3 TX [6.67x10$^{-5}$ M]'in DMF, Irg-907 [2.78x10$^{-5}$ M] ve TX-907 [5x10$^{-3}$ M]'in metanol içindeki absorpsiyon spektrumları

### 4.1.2 TX-907 Fotobaşlatıcısının Hava Ortamındaki Fotolizi

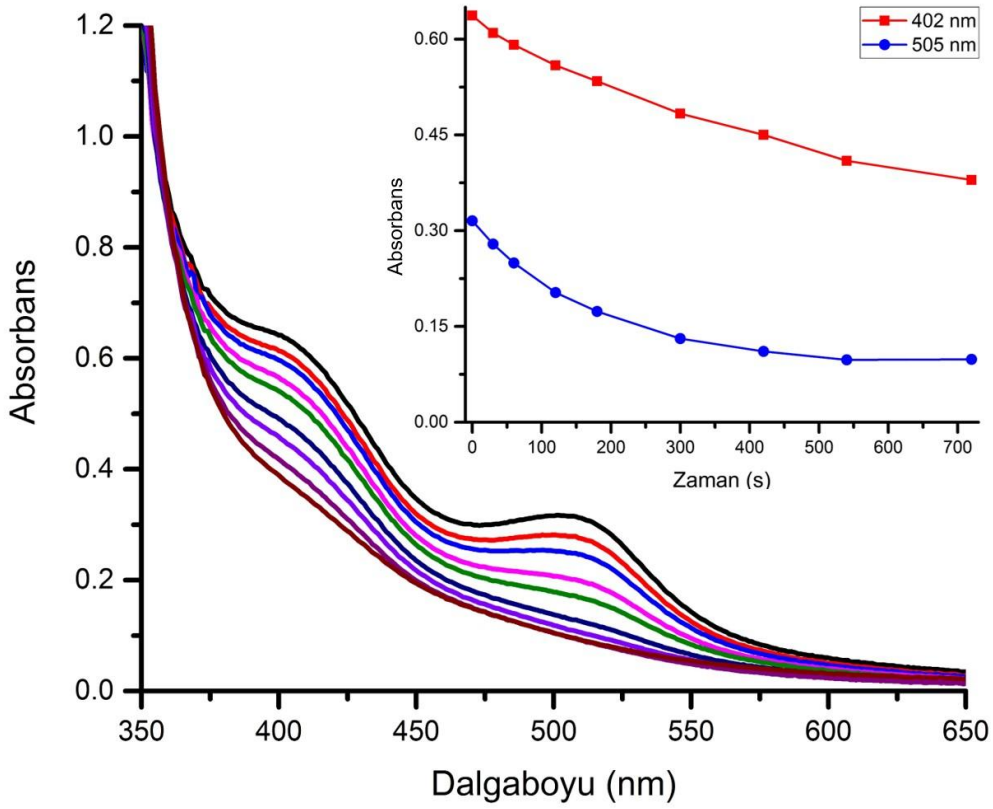
TX-907 fotobaşlatıcısının metanoldeki çözeltisinin fotolizi hava ortamında NMDEA varlığında ve yokluğunda incelendi. Aydınlatmalar 400 W'lık orta basınçlı civa lambası içeren Fleksi-kür spot aydınlatma cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Zamana bağlı olarak UV absorpsiyonundaki değişim incelendi.

TX-907 [$5x10^{-3}$ M]'nin metanolde hazırlanmış çözeltisinin hava ortamındaki fotolizi Şekil 4.4'de verildi. Aydınlatma süresine bağlı olarak TX-907 fotobaşlatıcısına ait 402 ve 505 nm'deki absorpsiyonların azaldığı görüldü. 600 saniyelik bir aydınlatma sonucunda TX-907'nin tamamen dekompoze olduğu görüldü (Şekil 4.4).

TX-907 [$5x10^{-3}$ M]'nin metanolde hazırlanmış çözeltisine NMDEA [$5x10^{-2}$ M] ilave edilerek hava ortamındaki fotolizi incelendi (Şekil 4.5). TX-907 fotobaşlatıcısına ait 402 ve 505 nm'deki absorpsiyonların aydınlatma süresine bağlı olarak azaldığı görüldü. 720 saniyelik bir aydınlatma sonucunda TX-907'nin tamamen dekompoze olduğu görüldü. Bu sonuçlardan ortama ilave edilen aminin TX-907'nin dekompozisyonuna önemli bir etkisinin olmadığı görüldü.




Şekil 4. 4 TX-907 [$5x10^{-3}$ M]'nin metanol içerisinde absorpsiyon spektrumunun aydınlatma zamanına bağlı olarak değişimi




Şekil 4. 5 TX-907 [5x10$^{-3}$ M]'nin metanol içerisinde NMDEA [5x10$^{-2}$ M] varlığında absorpsiyon spektrumunun aydınlatma zamanına bağlı olarak değişimi

### 4.1.3 TX-907 Fotobaşlatıcısının Floresans Özelliğinin İncelenmesi

TX-907 fotobaşlatıcısının floresans uyarılma ve yayınım spektrumları floresans spektroskopisi yöntemiyle hesaplandı. Fotobaşlatıcı uygun bir çözücü içerisinde çözündü ve belirli dalgaboyunda uyararak floresans yayınım spektrumu elde edildi. Bu yayınım spektrumunun maksimumundan yararlanılarak fotobaşlatıcıya ait floresans uyarılma spektrumu elde edildi. Floresans kuantum verimi eşitlik 4.1 yardımıyla hesaplandı. Standart olarak 9,10-difenilantrasen kullanıldı. TX-907'nin floresans kuantum verimi $\Phi_f = 0.028$ olarak hesaplandı.

$$\Phi_{f\,(örnek)} = \Phi_{f\,(standart)} x \frac{\text{Alan}_{\text{örnek}}}{\text{Alan}_{\text{standart}}} \qquad (4.1)$$

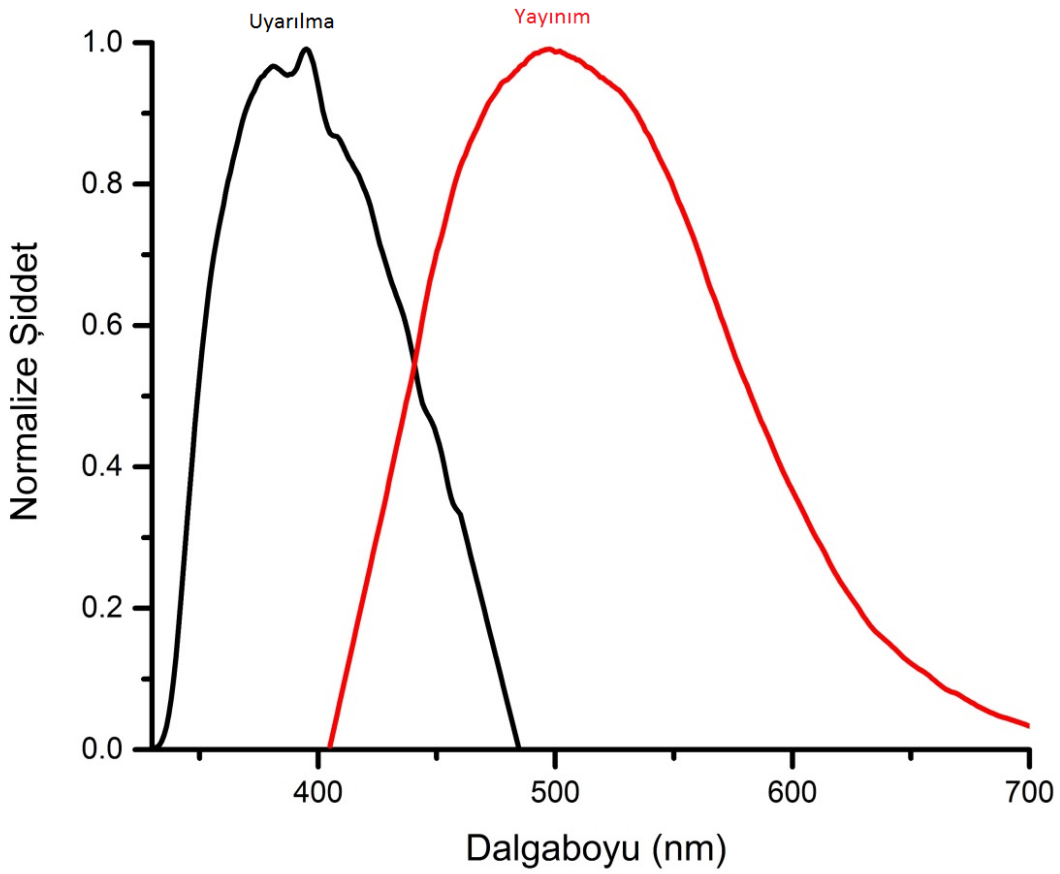
$\Phi_{f(\text{örnek})}$ : Örneğin floresans kuvantum verimi.

$\Phi_{f(\text{standart})}$ : 9,10-difenil antrasenin floresans kuvantum verimi ($\Phi f$ = 0,95), [27].

$Alan_{(örnek)}$ : Örneğin floresans yayınım grafiğinin altında kalan alan.

$Alan_{(standart)}$ : 9,10-difenil antrasenin floresans yayınım grafiğinin altında kalan alan.

TX-907'nin metanolde hazırlanan çözeltisi oda sıcaklığında 395 nm'de uyarılarak Şekil 4.6'da verilen floresans uyarılma ve yayınım spektrumu elde edildi.

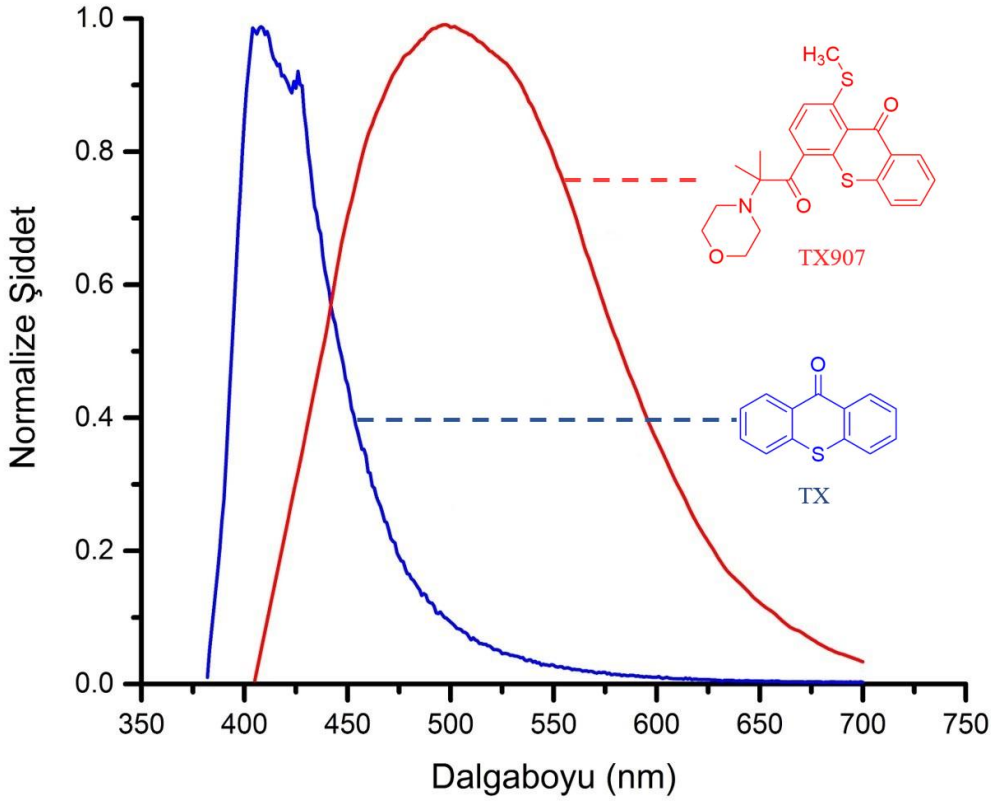



Şekil 4. 6 TX-907 fotobaşlatıcısının metanol içerisinde alınan floresans spektrumu ($\lambda_{uy}$: 395 nm)

Şekil 4.6'da görüldüğü üzere uyarılma ve yayınım grafikleri beklenen şekilde birbirinin ayna görüntüsüdür. TX-907'nin uyarılmış singlet hal enerjisi uyarılma ve yayınım spektrumlarının 440 nm'deki kesişim noktasına karşılık gelen dalgaboyundan yararlanılarak 272 kj. $mol^{-1}$ olarak bulundu.

Şekil 4.7'de benzer olarak TX'in DMF ve TX-907 fotobaşlatıcısının metanoldeki floresans yayınım spektrumları gösterilmektedir. TX'in floresans yayınım spektrumu uyarma

dalgaboyu 380 nm'de ölçülerek elde edildi. TX'in singlet enerjisi 304 kj. $mol^{-1}$ olarak hesaplandı.




Şekil 4. 7 TX'in DMF ve TX-907'nin metanol içerisindeki floresans yayınım spektrumlarının karşılaştırılması

### 4.1.4 TX-907 Fotobaşlatıcısının NMDEA ile Sönümlenmesinin Floresans Tekniği ile İncelenmesi

Uyarılmış hal süresince oluşan bir seri işlem floresans şiddetinde azalmaya yol açabilir. Bunlar çarpışmayla söndürme, yük transfer ve enerji transfer reaksiyonlarıdır. Bu azalma temel halde kompleks oluşumundan da kaynaklanabilir.

Floresans sönümlemesi tipik olarak dinamik ya da statik sönümleme mekanizmalarından biri ile oluşur. Statik sönümlemede kompleks oluşumu sönümlendirici ve florofor parçacık arasında temel halden oluşur. Bu mekanizmada, sönümlendirici tarafından uyarılmış florofor kompleksi sönümlenmesi aydınlatma ile oluşur. Dinamik sönümlemede ise florofor ve sönümlendirici arasındaki çarpışma,

floroforun uyarılma ömrü sırasında olur. Dinamik sönümleme etkinliği bu nedenle floroforun uyarılmış hal ömrü ve sönümlendirici konsantrasyonu ile sınırlıdır. Çarpışmayla sönümlemenin en basit hali Stern-Volmer eşitliğiyle verilir.

$$I_o / I = 1 + K_{sv} [Q] \quad (4.3)$$

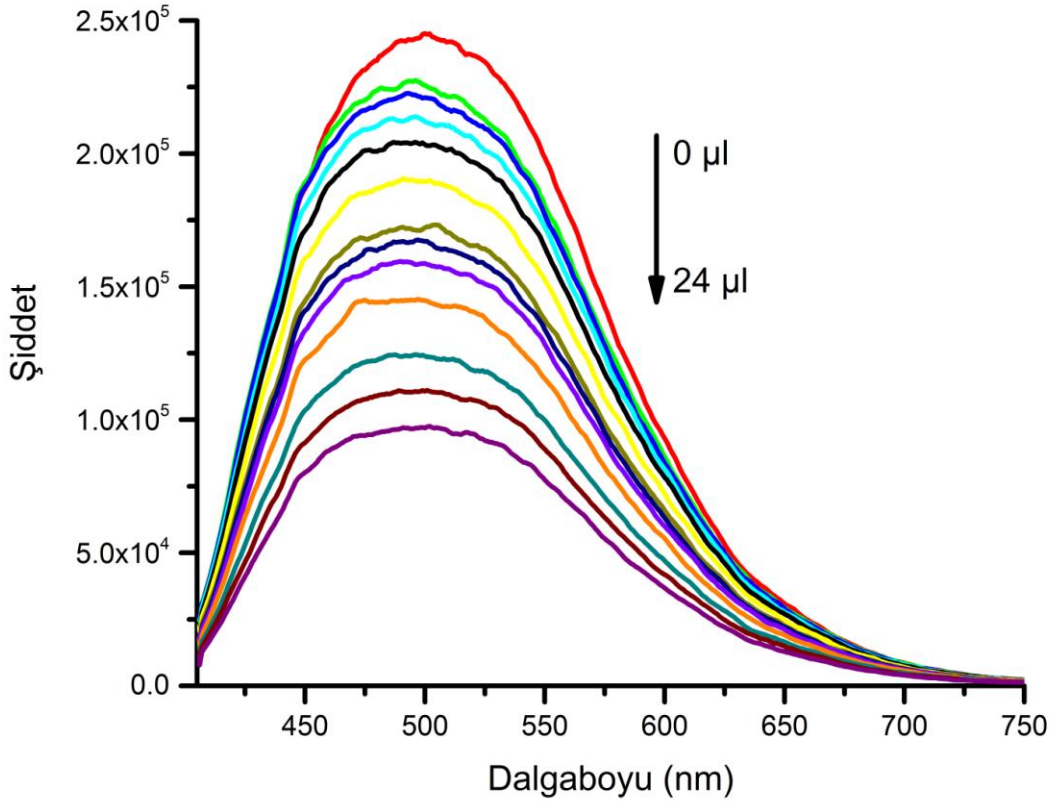
$I_o$: Başlatıcının başlangıçtaki floresans şiddeti

$I$: Başlatıcının sönümleyici ilavesi sonrasındaki floresans şiddeti

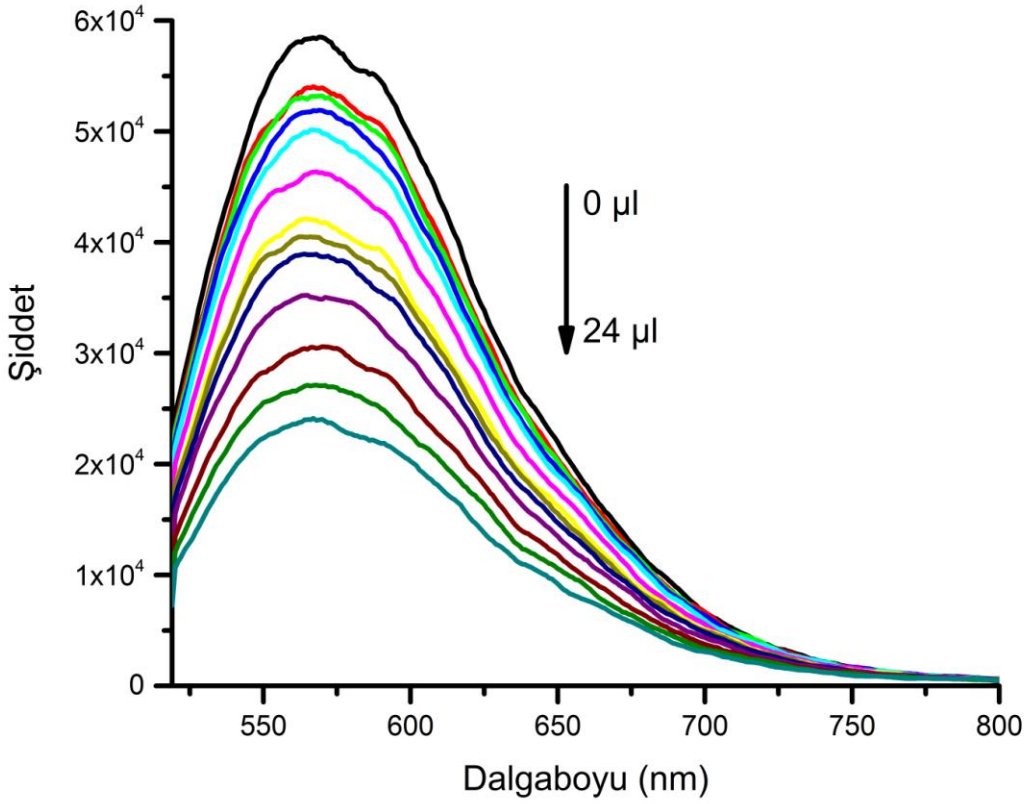
$K_{sv}$: Sönümleme hız sabiti

[Q]: Sönümleyici konsantrasyonu

TX-907 fotobaşlatıcısının [$2.5x10^{-3}$ M] metanol içerisinde hazırlanan çözeltisine çeşitli konsantrasyonlarda NMDEA ilave edilerek floresans yayınım spektrumunun şiddetinde meydana gelen değişim floresans spektrofotometrisiyle incelendi. NMDEA konsantrasyonunun artmasıyla TX-907'ye ait 402 ve 505 nm'de görülen iki pikte de floresans şiddetinde azalma gözlendi. Bu azalma etkin sönümlenmeyi göstermektedir (Şekil 4.8 ve Şekil 4.9).

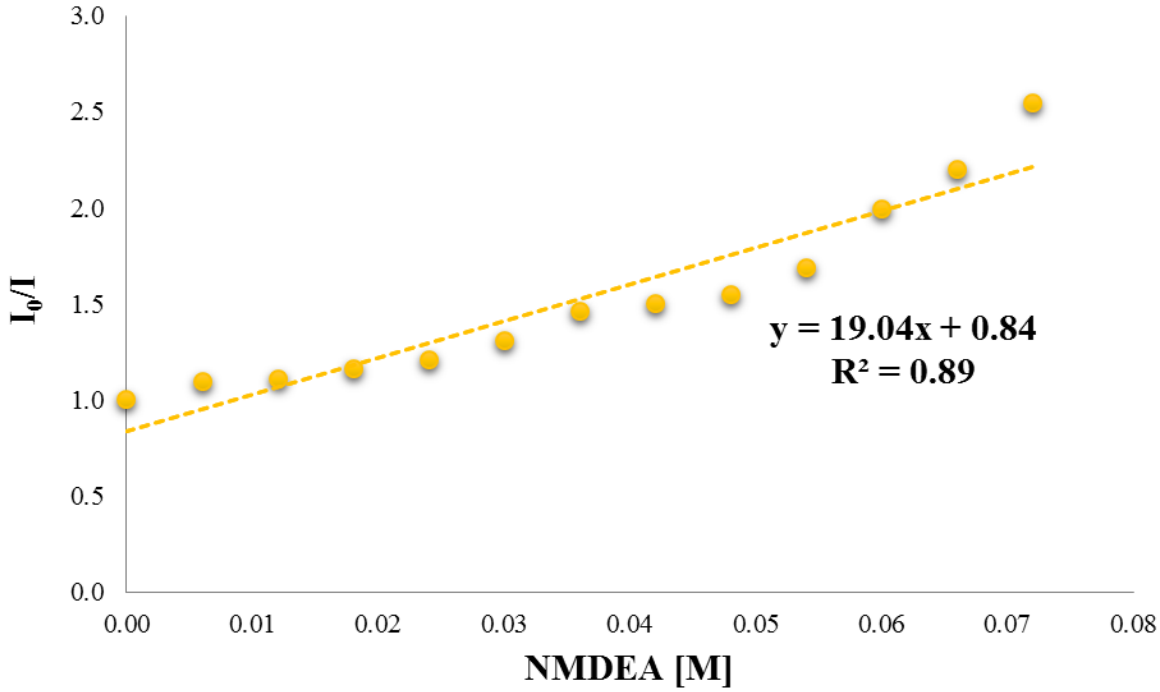



Şekil 4. 8 TX-907 fotobaşlatıcısının [$2.5x10^{-3}$ M] metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda NMDEA eklenmesiyle elde edilen floresans yayınım spektrumu ($\lambda_{uy}$:395 nm)

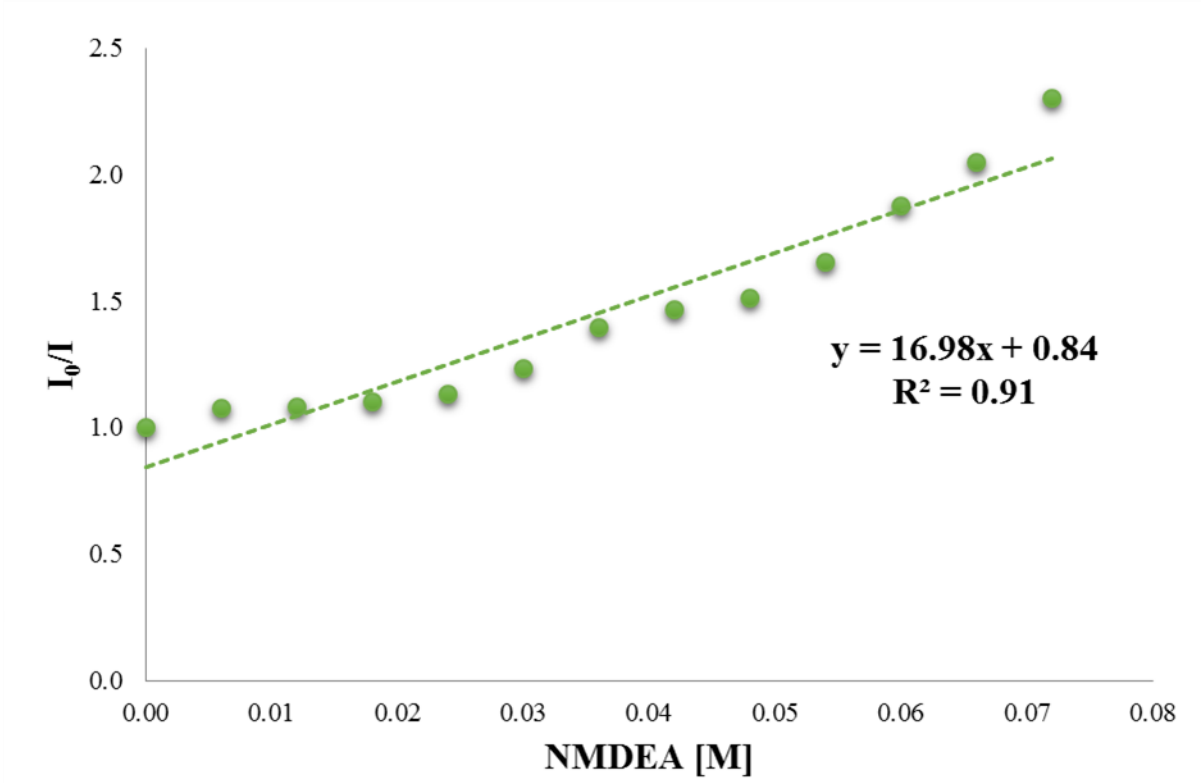



Şekil 4. 9 TX-907 fotobaşlatıcısının [2.5x$10^{-3}$ M] metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda NMDEA eklenmesiyle elde edilen floresans yayınım spektrumu ($\lambda_{uy}$:505 nm)

Stern-Volmer eşitliğine göre veriler grafiğe aktarıldığında en küçük kareler metoduna göre düzgün bir doğru elde edildi (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11). 402 nm'deki pike ait değişimin regrasyon sabiti 0.89 ve 505 nm'deki pike ait değişimin regrasyon sabiti 0.91 olarak bulundu. Her iki pike ait $I_o$ / I ve sönümlendirici konsantrasyonu arasında yüksek lineer korelasyon gözlendi ve Stern-Volmer eşitliği ile uyum gösterdiği bulundu ($K_{sv(402)}$: 19.04, $K_{sv(505)}$: 16.98).




Şekil 4. 10 TX-907 fotobaşlatıcısının [2.5x$10^{-3}$ M] metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda NMDEA eklenmesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($K_{sv(402)}$: 19.04)




Şekil 4. 11 TX-907 fotobaşlatıcısının [2.5x10$^{-3}$ M] metanol içerisindeki çözeltisine farklı konsantrasyonlarda NMDEA eklenmesiyle elde edilen Stern-Volmer eğrisi ($K_{sv(505)}$: 16.98)

### 4.1.5 Metilmetakrilat (MMA)'nın TX-907 Beraberinde Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Çalışmaları

Sentezlenen TX-907 fotobaşlatıcısının fotobaşlatma etkinliğinin incelenmesi için metil metakrilatın (MMA) fotopolimerizasyonu gerçekleştirildi. TX-907'nin DMF içerisinde çeşitli konsantrasyonlarda (1x10$^{-3}$, 5x10$^{-3}$, 5x10$^{-4}$, 5x10$^{-5}$ mol. L$^{-1}$) hazırlanan örnekleri MMA [4.68 mol. L$^{-1}$] beraberinde NMDEA varlığında [1x10$^{-2}$ mol. L$^{-1}$] ve yokluğunda bir fotoreaktör içerisinde 60 dakika süre ile hava ve azot atmosferinde aydınlatıldı. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra elde edilen örnekler metanol içerisinde çöktürüldü ve krozelerden süzüldü. Daha sonra sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde kurutuldu. Gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri 4.3 eşitliğine göre hesaplandı.

$$\text{Dönüşüm \%} = \frac{\text{Elde edilen polimer ağırlığı}}{\text{Monomer ağırlığı}} \text{ x } 100 \qquad (4.3)$$

MMA'ın, TX-907 beraberindeki fotopolimerizasyonu sonucunda elde edilen veriler çizelge 4.1'de verildi.

Çizelge 4. 1 MMA [4.68 M]'nın TX-907 fotobaşlatıcısı ile DMF içerisindeki fotobaşlatılmış polimerizasyonu

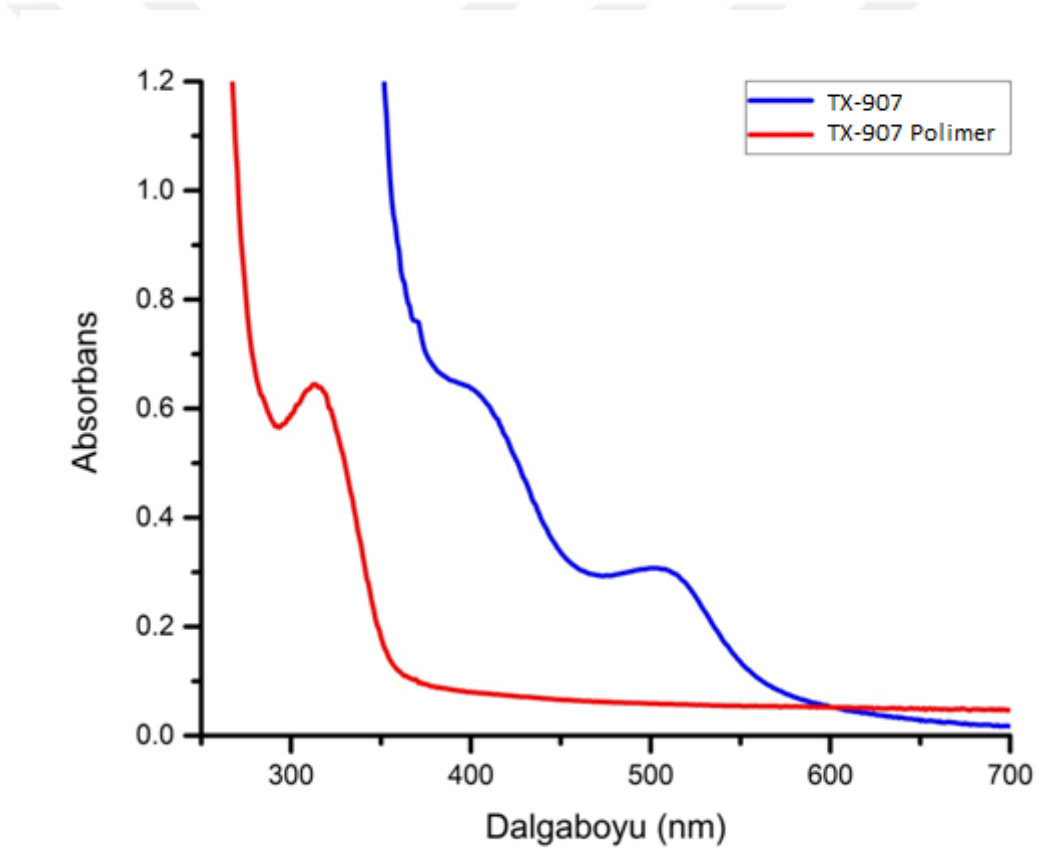
| [TX-907] (mol. $L^{-1}$) | [NMDEA] (mol. $L^{-1}$) | $N_2$ | % Dönüşüm |
|---|---|---|---|
| $1x10^{-3}$ | - | - | 8.16 |
| | - | + | 11.90 |
| | $1x10^{-2}$ | - | 8.33 |
| | $1x10^{-2}$ | + | 12.15 |
| $5x10^{-3}$ | - | - | 13.40 |
| | - | + | 11.77 |
| | $1x10^{-2}$ | - | 19.08 |
| | $1x10^{-2}$ | + | 15.08 |
| $5x10^{-4}$ | - | - | 9.42 |
| | - | + | 11.92 |
| | $1x10^{-2}$ | - | 11.94 |
| | $1x10^{-2}$ | + | 19.93 |
| $5x10^{-5}$ | - | - | 3.66 |
| | - | + | 9.87 |
| | $1x10^{-2}$ | - | 1.86 |
| | $1x10^{-2}$ | + | 9.65 |

$t_{aydınlatma}$ süresi 60 dakikadır.

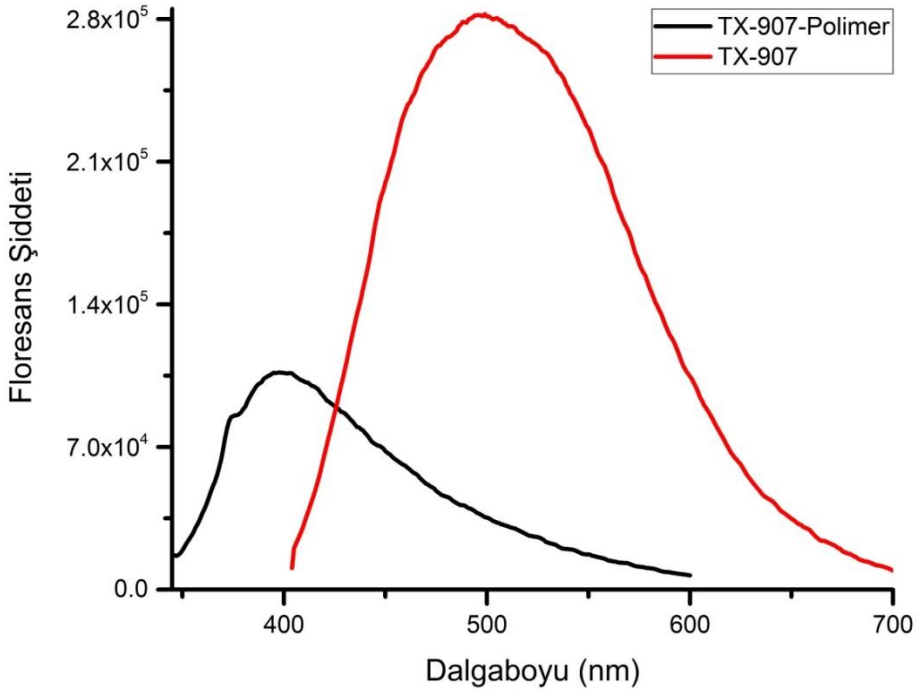
Işık yoğunluğu 9 W/ $m^{2}$'dir.

TX-907 fotobaşlatıcısı yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duymadan metil metakrilatın hava ortamındaki fotopolimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmıştır. Metil metakrilatın fotopolimerizasyonunu TX-907'nin yüksek konsantrasyonunda [$5X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$] ve NMDEA varlığında gerçekleştirildiğinde en yüksek dönüşüm elde edilmiştir. TX-907'nin optimum konsantrasyonu [$5X10^{-3}$ $mol.L^{-1}$] olarak çizelge 4.1'de verilen sonuçlardan görülmektedir.

Yeni bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenen ve tek bileşenli II.Tip fotobaşlatıcı davranışı sergilediği MMA'nın polimerizasyon sonuçlarından görülen TX-907'nin fotobaşlatma mekanizmasını açıklamak için hava atmosferinde elde edilen PMMA'ın UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumu alınmıştır (Şekil 4.12 ve Şekil 4.13).



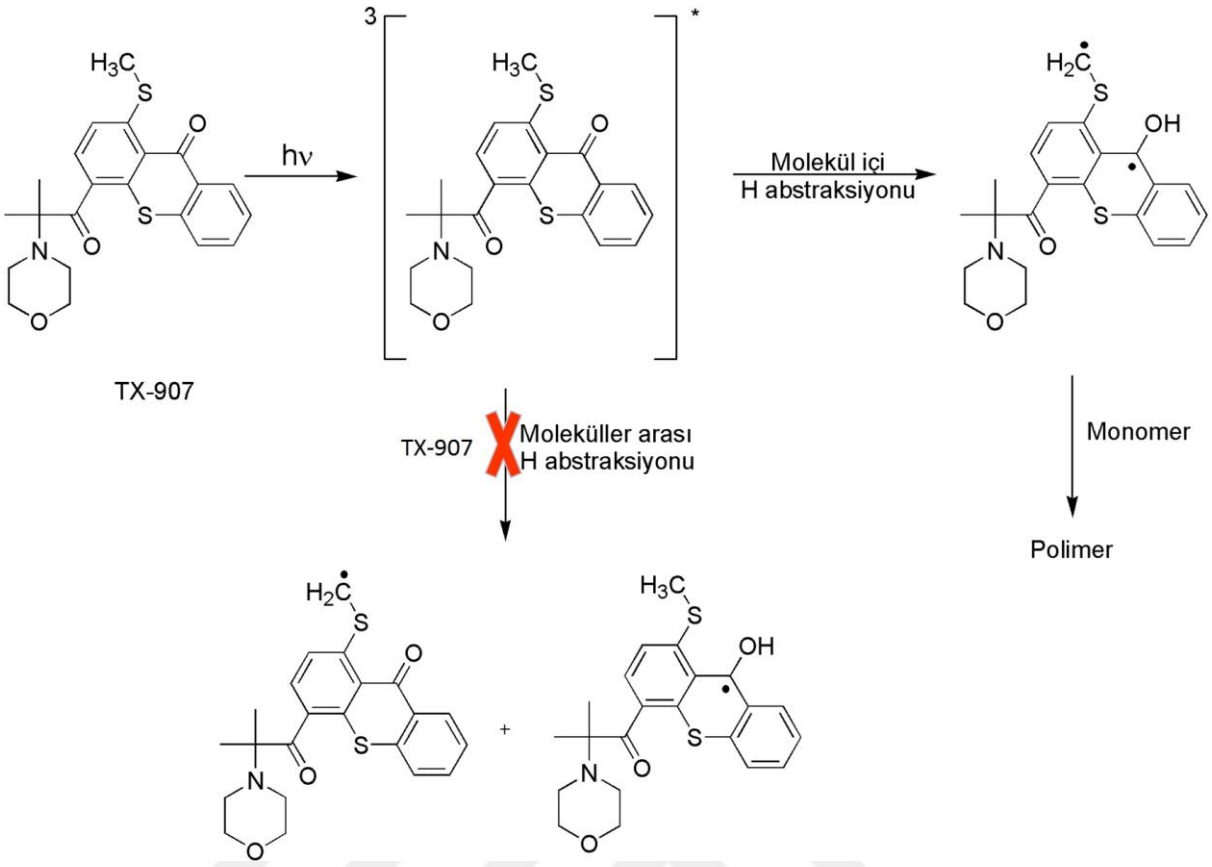

Şekil 4. 12 TX-907 [$5x10^{-3}$ M]'nin metanol ve TX-907 ile sentezlenen PMMA'nın $CH_2Cl_2$ içerisindeki absorpsiyon spektrumları




Şekil 4. 13 TX-907'nin metanoldeki ve TX-907 ile sentezlenen PMMA'nın $CH_2Cl_2$ içerisindeki floresans yayınım spektrumu

PMMA ve TX-907'nin floresans emiyon spektrumları kıyaslandığında, PMMA'nın molekül ağırlığındaki artışın bir sonucu olarak floresans emisyon şiddetinin 1000 kat düştüğü ve emisyon spektrumunun TX-907'nin aksine maviye kaydığı görülmektedir.

TX-907 fotobaşlatıcısının olası fotobaşlatma mekanizması Şekil 4.14'de verildi.




Şekil 4. 14 TX-907 fotobaşlatıcısının olası fotobaşlatma mekanizması

Şekil 4.14'de verilen TX-907'nin olası fotobaşlatma mekanizmasının irdelendiği sonuçlar bize TX-907'nin Norrish I. tip fotobaşlatma mekanizmasına uymadığını göstermektedir. Eğer Norrish I. tip bölünmeye uğrasa idi veya Şekil 4.14'de verildiği gibi intermoleküler hidrojen abstraksiyonu sonucunda oluşacak olan alkil radikalleri polimerizasyonda başlatıcı görevi görseydi PMMA ve TX-907'nin UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon spektrumlarının benzer özellikler göstermesi gerekirdi. UV-Vis absorpsiyon sonuçlarına (Şekil 4.12) bakıldığında polimerin, TX-907'ye ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip olmadığı görülmektedir. Elde edilen PMMA'ın emisyon spektrumu da oldukça zayıftır.

Şekil 4.14'de gösterildiği gibi başlatıcı parçacık olan alkil radikali intramoleküler hidrojen transferi sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.

# BÖLÜM 5

## SONUÇ VE ÖNERİLER

II. tip ve I. tip fotobaşlatıcılardan olan sanayiide ve literatürde sıklıkla kullanılan tiyokzanton ve bir aminoketon olan Irg-907'nin tek bileşen olarak sentezlendiği tiyokzantonlanmış aminoketon fotobaşlatıcısı literatüre yeni bir fotobaşlatıcı olarak kazandırılmıştır. TX-907 II. tip tek bileşenli görünür bölge fotobaşlatıcısı davranışına sahip olup tiyokzanton ve Irg-907 ile kıyaslandığında daha görünür bölgede düşük molar absorptiviteye sahip olduğu görülmektedir. 395 nm uyarma dalga boyunda floresans emisyon spektrumu alındığında TX-907'nin fotofiziksel özellikleri çizelge 5.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 5. 1 TX-907'nin fotofiziksel özellikleri

| **BİLEŞİK** | **$\lambda_{max}$ (nm)** | **$\varepsilon$ (L. mol$^{-1}$. cm$^{-1}$)** | **$\Phi_f$** | **$E_{singlet}$ (kj. mol$^{-1}$)** |
|---|---|---|---|---|
| TX-907 | 402 | 128 | 0.028 | 272 |
| | 505 | 68 | | |

Stern-Volmer sönümlenmesi NMDEA'nin ilavesiyle incelendi ve artan amin konsantrasyonuyla 402 ve 505 nm'deki piklerin floresans emisyon şiddeti azalırken $I_o/I$ ve [Q] arasındaki lineer korelasyon katsayısı sırasıyla $K_{sv(402)}$: 19.04, $K_{sv(505)}$: 16.98 bulundu.

TX-907 fotobaşlatıcısı bir mono akrilat olan metil metakrilatın fotopolimerizasyonunu hava ortamında etkin bir şekilde başlattığı fotopolimerizasyon deneyleri sonucunda

görülmektedir. Etkin fotobaşlatıcı konsantrasyonu (hava, azot ve aminin kullanıldığı formülasyonların tamamında) $1x10^{-3}$ M olarak belirlendi.

Görünür bölge absorpsiyonuna sahip olan TX-907'nin tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcı davranışına sahip olduğu, TX-907 varlığında elde edilen polimerin karakterizasyonuyla saptandı. PMMA'nın TX-907'ye benzer absorpsiyona sahip olmaması polimerizasyonda başlatıcı radikalin intramoleküler hidrejen abstraksiyonu sonucunda oluştuğunu göstermektedir. TX-907'nin sahip olduğu özellikleri nedeniyle sanayiideki uygulamalarda yerini bulacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR


[1] Mishra, M.K. ve Yağcı, Y., (1998). Handbook of Radical Vinyl Polymerization. New York.

[2] Green, A.W., (2010). Industrial Photoinitiators: A Technical Guide, CRC Press, New York.

[3] Arsu, N., Aydın, M., Yagci, Y., Jockush, S., Turro, N.J., (2006). Photochemistry and UV Curing: New Trends, Ed., Fouassier J.P., India, 17-29.

[4] Smith, F.G. ve King, T.A., (2000). Optics and Photonics: An Introduction, John Wiley and Sons Ltd, London.

[5] Guillet, J. (1985). Polymer Photopysics and Photochemistry, Cambridge, Cambridge University Press.

[6] Wardle, B. (2009). Principles and Applications of Photochemistry, Padstow, Cornwall: A John Wiley & Sons, Ltd., Publication.

[7] Pedrotti, F.L S.J. ve Pedrotti, L.S., (1996). Introduction to Optics, Second Edition, Prentice Hall International Editions, London.

[8] Rabek, J.F., (1996). Photodegradation of Polymers, Springer, Berlin and NewYork.

[9] Wayne, R.P., (1970). Photochemistry, University Lectures, London.

[10] Cowan, D.O. ve Drisko, R.L., (1976). Elements of Organic Photochemistry, Plenium Press, NewYork and London.

[11] Randy, B., Rabek, F.J., (1975). Photodegradation Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers, John Wiley and Sons, London.

[12] Odian, G., (1981). Principles of Polymerization, Wiley-Interscience Press.

[13] Pappas, S.P., (1987). UV Curing Science and Technology, Technology Marketing Corparation, Standford, C.A.

[14] Kemp, W., (1987). "Organic spectroscopy", Second Edition, Mac Millan.

[15] Turro, N.J., (1991). Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, N.Y.

[16] Roffey, C.G., (1982). Photopolymerization of Surface Coatings, John Wiley & Sons, Ltd., Manchester.

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

[18] Demchenko, A.P., (2009). Introduction to Fluorescence Sensing, Springer, Ukraine.

[19] Lakowicz, J.R., (2006). Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition, Springer, USA.

[20] Fried, J.R., (2003). Polymer Science and Technology, Second Edition, Prentice Hall Professional Technical Reference, US.

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

[22] Fouassier, J.P., (1995). Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring Fundementals and Applications, Hanser Publishers, Münih.

[23] Çokbağlan, L., Arsu, N., Yağcı, Y., Jockusch, S., ve Turro, N. (2003). "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization", 36: 2649-2653.

[24] Liska, R. (2004). "Photoinitiators with Fuctional Groups VI. Chemically Bound Sensitizers", (42): 2285-2301.

[25] Aydın M., Arsu N., ve Yagci Y., (2003). "Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", Macromolecular Rapid Communications, 24:718-723.

[26] Aydın, M., Arsu, N., Yagci, Y., (2005). "Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone thioacetic acid as One-component type II Photoinitiator", Macromolecules, 38:4133-4138.

[27] Morris, J.V., Mahaney, M.A., Huber, J.R., (1976). "Fluorescence quantum yield determinations. 9,10-Diphenylanthracene as a reference standard in different solvents" J. Phys. Chem. 80:969–974

# ÖZGEÇMİŞ

**KİŞİSEL BİLGİLER**


**Adı Soyadı** :Aylin GÜRTUNA

**Doğum Tarihi ve Yeri** :04.09.1992 / İSTANBUL

**Yabancı Dili** :İngilizce

**E-posta** :aylngurtuna@gmail.com


**ÖĞRENİM DURUMU**

| Derece | Alan | Okul/Üniversite | Mezuniyet Yılı |
|---|---|---|---|
| Y. Lisans | Kimya | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2017 |
| Lisans | Kimya | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2014 |
| Lise | Fen | Beşiktaş Anadolu Lisesi | 2010 |

**YAYINLARI**

**Bildiri**

1. Gürtuna A., Aydın M. ve Arsu N., (2017) “Fotobaşlatıcı Sentezi ve Fotopolimerizasyondaki Etkinliğinin İncelenmesi”, 8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, 16-18 Mayıs 2017, İstanbul.