T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİR GÖRÜNÜR BÖLGE FOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE FOTOBAŞLATMA ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Sena BÜYÜKDURMUŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Meral AYDIN

Şubat, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİR GÖRÜNÜR BÖLGE FOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE FOTOBAŞLATMA ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Sena BÜYÜKDURMUŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 20.02.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Meral AYDIN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Meral AYDIN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Nergis ARSU, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Soner ÇUBUK, Üye
Marmara Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Meral AYDIN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Yeni Bir Görünür Bölge Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Fotobaşlatma Etkinliğinin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Sena BÜYÜKDURMUŞ

İmza

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nın 2210-A Genel Yurt İçi Yüksek Lisans Bursu ile desteklenmiştir.

Aileme,

Hayat arkadaşıma,

ve

her daim yanımda olan arkadaşlarıma…

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim sürecim boyunca 2210-A Genel Yurt İçi Yüksek Lisans programı kapsamında tarafıma sağladıkları başarı bursu ile çalışmalarımı destekleyen TÜBİTAK-BİDEB Başkanlığı'na,

Lisans ve yüksek lisans yıllarımı en güzel şekilde geçirdiğim, çok kıymetli bilgiler edindiğim, mesleğimi çok sevmemi sağlayan ve bu çalışma için gerekli imkanları sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi'ne,

Tez çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen çalıştığım kurum T.C. İstanbul Kültür Üniversitesi'ne ve çalışma arkadaşlarıma,

Tez çalışmam boyunca güler yüzünü eksik etmeyen, her türlü konuda yardımcı olmaktan imtina etmeyen, korktuğum her an beni rahatlatan, güven veren, çalışmam süresince karşıma çıkan her türlü sorunda çözüm üreten, düşmeme izin vermeyen, kendisinden çok değerli bilgiler edindiğim ve bana kendisiyle çalışma şansını veren çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Meral AYDIN'a,

Tez çalışmamda bana öncü olan, çalışma sırasında zorluk yaşadığım her anda güler yüzüyle güç veren, bilgi, güç ve deneyimiyle rol-model olan, ilgi ve anlayışını asla üzerimden çekmeyen ve her türlü imkanını paylaşan çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Nergis ARSU'ya,

Lisans dönemimde kendisinden aldığım dersten beri kendisine hayranlık duyduğum, kapısını çalıp rahatlıkla danışabildiğim, tez sürecimde yardımlarını ve desteğini üzerimden çekmeyen çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Çiğdem YOLAÇAN'a,

İlkokuldan yüksek lisans eğitimimin sonuna kadar, çok kıymetli bilgiler edinmemi sağlayan ve üzerimde emeği olan tüm öğretmenlerime,

Deneysel çalışmalarım sırasında yaptığımız her çalışmayı ayrıntısıyla ve anlayana kadar sıkılmadan anlatan, çalışmamın başarıyla yürümesinde desteklerini esirmeyen sevgili S. Gönül BATIBAY, Elif ÖZÇELİK KAZANCIOĞLU, Miraç DİZMAN ve NARSU Araştırma Grubu'nun tüm üyelerine,

Hayattaki en büyük iki şansımdan biri olan, bugünlere kadar gelirken verdiğim her kararda yanımda olan, tüm özverisiyle en büyük destekçim olan, elimi her an sımsıkı tutan, bana hayata dair her şeyi öğreten, bana kalbindeki tüm sevgisini veren ve her şeyin en güzelini hak eden canım annem F. Gülay BÜYÜKDURMUŞ'a,

Hayattaki en büyük iki şansımdan diğeri olan, bana hayata dair en güzel duyguları öğreten, her tökezlediğimde elini uzatan, dünyadaki en büyük güven duygusunu bana yaşatan, kendimi bildiğim andan beri kahramanım olan ve varlığıyla her daim şükrettiren canım babam Salih BÜYÜKDURMUŞ'a,

Hayatıma girdiği andan beri her anımda yanımda olan, beni her daim destekleyen, güç veren, pes etmeme izin vermeyen, sevgisini asla mahrum etmeyen ve her daim sonsuz güven veren hayat arkadaşım Furkan SARITOP'a,

Üniversite yaşamımın hayatımın en güzel zamanı olmasını sağlayan, her anımda bana destek olan, birlikte tüm zorlukları aştığımız, her güzel anıyı paylaştığım ve paylaşacağım sevgili arkadaşlarım Özden ESEN, Mustafa ÖZKAYMAK ve Burak KOÇ'a,

Ve burada ismini anamadığım, çok sevdiğim ve üzerimde çok fazla emeği olan akrabalarım ve kıymetli arkadaşlarıma,

Varlıklarından ve desteklerinden dolayı SONSUZ TEŞEKKÜRLERİMİ VE SAYGILARIMI SUNARIM.

Sena BÜYÜKDURMUŞ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix
KISALTMA LİSTESİ x
ŞEKİL LİSTESİ xii
TABLO LİSTESİ xiv
ÖZET xv
ABSTRACT xvii
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 3
2 GENEL BİLGİLER 4
2.1 Işık 4
2.2 Elektromanyetik Spektrum 5
2.3 Işığın Absorplanması 6
2.4 Kuvantum Verimi 7
2.5 Lambert-Beer Yasası 7
2.6 Moleküler Elektronik Uyarılma ve Elektronik Geçişler 9
2.7 Moleküler Orbital Teorisi 10
2.7.1 Uyarılmış Singlet ve Triplet Haller 14
2.8 Lüminesans 15
2.9 Jablonski Diyagramı 15
2.10 Işımasız Geçişler 16
2.11 Işımalı Geçişler 17
2.11.1 Floresans 17
2.11.2 Fosforesans 19
2.12 Serbest Radikal Polimerizasyonu 20
2.12.1 Başlama 20
2.12.2 Büyüme 20
2.12.3 Sonlanma 20
2.12.4 Zincir Transferi 21
2.13 Fotobaşlatıcı Sistemleri 22
2.13.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar 23
2.13.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar 26

2.13.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar 28
2.14 Fotobaşlatıcı Seçimi 31
2.15 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu 31
2.16 Oksijenin Geciktirici Etkisi 32
2.17 Solvatokromizim 33
3 MATERYAL VE YÖNTEMLER **34**
3.1 Kimyasal Maddeler 34
3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler 34
3.3 İnce Tabaka Kromatografisi 35
4 DENEYSEL KISIM **36**
4.1 2-((Etilamino)Metil)-9H-Tiyoksanten-9-on (TX-EBA)'nın Sentezi ve Karakterizasyonu 36
4.1.1 TX-EBA Fotobaşlatıcısının Absorpsiyon Spektrumu 39
4.1.2 TX-EBA'nın Hava Atmosferindeki Fotoliz Çalışmaları 40
4.1.3 TX-EBA Fotobaşlatıcısının Floresans Özellikleri 42
4.1.4 TX-EBA Fotobaşlatıcısının Amin ile Sönümlenmesinin Floresans Spektreskopisi Kullanılarak İncelenmesi 43
4.1.5 TX-EBA Varlığında Metilmetakrilat (MMA)'ın Polimerizasyon Çalışmaları 45
4.1.6 TX-EBA'nın Çok Fonksiyonlu Akrilatlar Varlığında Fotobaşlatılmış Polimerizasyonunun Foto-DSC Yöntemiyle İncelenmesi 47
5 SONUÇ VE ÖNERİLER **50**
KAYNAKÇA **52**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **57**

SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans
α	Alfa
β	Beta
λ	Dalga boyu
E	Enerji
ΔE	Enerji toplamı
γ	Gama
I_t	Geçen ışık yoğunluğu
I_0	Gelen ışık yoğunluğu
υ	Işığın frekansı
C	Işık hızı
I	Işık yoğunluğu
C	Işımanın yayılma hızı
c	Konsantrasyon
Φ	Kuvantum verimi
ε	Molar absorptivite katsayısı
[c]	Molar konsantrasyon
n	Orbital
h	Planck sabiti
η	Refraktif indis değeri
°C	Santigrat derece
S_0	Temel singlet hal
T	Transmitans
S_1	Uyarılmış singlet hal
T_1	Uyarılmış triplet hal
l	Uzunluk

KISALTMA LİSTESİ

Caro	H bağlı olmayan aromatik karbon
CaroH	H bağlı aromatik karbon
CD_3-SO-CD_3	Dötero-DMSO
cm	Santimetre
^{13}C-NMR	Karbon NMR
DMF	Dimetilformamit
DMPA	2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EA	Epoksidiakrilat
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
g	Gram
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
^{1}H-NMR	Hidrojen NMR
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemler arası geçiş
kJ	Kilojoule
L	Litre
LC-MS	Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
M	Molarite
M_A	Molekül ağırlığı
MHz	Megahertz
MMA	Metilmetakrilat
nm	Nanometre
NMDEA	N-metildietanolamin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OD	Optik yoğunluk

PMMA	Polimetilmetakrilat
s	Saniye
THF	Tetrahidrofuran
TPGDA	Tripropilenglikolakrilat
TX	Tiyokzanton
TX-A	5-Tiya-pentasen 14-on
TX-EBA	2-((Etilamino)Metil)-9H-Tiyoksanten-9-on
$TXOCH_2COOH$	2-(Karboksimetoksi)-Tiyokzanton
$TXSCH_2COOH$	2-Tiyokzanton-Tiyoasetik asit
TX-SH	2-Merkaptotiyokzanton
UV	Ultraviyole bölge
Vis	Görünür bölge

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektromagnetik dalganın şematik gösterimi 4
Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum 5
Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik olarak gösterimi 9
Şekil 2.4 HOMO ve LUMO orbitallerinin şematik gösterimi 10
Şekil 2.5 σ, π, σ* ve π* orbitallerinin şematik gösterimi 11
Şekil 2.6 Işık absorpsiyonu sonucu meydana gelebilecek elektronik geçişler 11
Şekil 2.7 Elektron konfigürasyonları: Temel ve uyarılmış singlet hallerin ve triplet halin spin konfigürasyonları 14
Şekil 2.8 Jablonski diyagramı 15
Şekil 2.9 Absorbans, iç dönüşüm ve titreşimsel durulma gösterimi 16
Şekil 2.10 Absorbans, iç dönüşüm ve floresans gösterimi 17
Şekil 2.11 Absorbsiyon ile floresans spektrumlarının ayna görüntüsü 18
Şekil 2.12 Franck-Condon ilkesinin şematik olarak gösterimi 19
Şekil 2.13 Radikal katılma polimerizasyonunda a) birleşerek sonlanma b) orantısız sonlanma 21
Şekil 2.14 α ve β bölünmesi 23
Şekil 2.15 I. tip Norrish reaksiyonu 23
Şekil 2.16 Benzoinin fotobaşlatma reaksiyonu 24
Şekil 2.17 Benzil ketallerin fotoparçalanma reaksiyonu 25
Şekil 2.18 Asetofenonların fotobaşlatma reaksiyonu 25
Şekil 2.19 Yardımcı başlatıcı ile fotobaşlatıcı olarak kullanılan uyarılmış ketonların hidrojen abstraksiyon reaksiyonu 26
Şekil 2.20 Benzofenon-amin fotobaşlatma reaksiyonu 27
Şekil 2.21 Ticari olarak kullanılan bazı tiyokzanton türevleri 28
Şekil 2.22 TX-SH'ın polimerizasyon mekanizması 29
Şekil 2.23 TX-SCH_2COOH'ın fotobaşlatma mekanizması 30
Şekil 2.24 Oksijenin aminler tarafından inhibisyonu 33
Şekil 4.1 2-((Etilamino)Metil)-9H-Tiyoksanten-9-on (TX-EBA)'nın sentezi 36
Şekil 4.2 TX-EBA'nın DMSO-d6'da alınan ^{1}H-NMR spektrumu 37
Şekil 4.3 TX-EBA'nın DMSO-d6'da alınan ^{13}C-NMR spektrumu 37
Şekil 4.4 TX-EBA'nın metanol içerisindeki LC-MS/MS spektrumu 38
Şekil 4.5 TX-EBA'nın fotobaşlatıcısının FTIR spektrumu 39

Şekil 4.6 TX-EBA [1.6 x 10^{-4} M]'nın DMSO çözücüsü içerisindeki absorpsiyon spektrumu 40

Şekil 4.7 TX-EBA [2.0 x 10^{-4} M]'nın DMSO çözücüsü içindeki fotolizi (I_{UVA}= 100.7 mW.m^{-2} ; I_{UVB}= 48.30 mW.m^{-2}) 41

Şekil 4.8 TX-EBA [2.0 x 10^{-4} M]'nın DMSO çözücüsü içinde ve NMDEA [2.0 x 10^{-3} M] varlığındaki fotolizi (I_{UVA}= 100.7 mW.m^{-2} ; I_{UVB}= 48.30 mW.m^{-2}) 41

Şekil 4.9 TX-EBA'nın DMSO çözücüsünde alınan floresans spektrumu ($\lambda_{uyarılma}$=372 nm) 43

Şekil 4.10 TX-EBA'nın [7.4 x 10^{-5} M] DMSO içerisindeki çözeltisine farklı oranlarda NMDEA [7.4 x 10^{-4} M] ilave edilmesiyle elde edilen floresans yayınım spektrumu (λ_{uy}: 395 nm) 44

Şekil 4.11 TX-EBA fotobaşlatıcısına farklı konsantrasyonlarda NMDEA ilave edilmesiyle oluşan Stern-Volmer eğrisi ($K_{sv(452)}$: 6.8401) 45

Şekil 4.12 TX-EBA beraberinde Epoksi akrilatın (%70 P-3038+%30 TPGDA) amin varlığında ve yokluğunda elde edilen polimerizasyonunun ısı akış grafiği (Işık yoğunluğu=35 mW.cm^{-2}) 48

Şekil 4.13 TX-EBA beraberinde Epoksi akrilatın (%70 P-3038+%30 TPGDA) amin varlığında ve yokluğunda polimerizasyonunun hız grafiği (Işık yoğunluğu=35 mW.cm^{-2}) 48

Şekil 4.14 TX-EBA beraberinde Epoksi akrilatın (%70 P-3038+%30 TPGDA) amin varlığında ve yokluğunda polimerizasyonunun dönüşüm grafiği (Işık yoğunluğu=35 mW.cm^{-2}) 49

Şekil 5.1 TX-EBA'nın azot ve amin ortamında olan fotobaşlatma mekanizması 51

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Kromofor grup içeren bazı bileşiklerin elektronik geçişleri, maksimum dalga boyları ve absorpiyon katsayıları 12

Tablo 2.2 Elektronik geçişler ve absorpsiyon bilgileri 13

Tablo 4.1 TX-EBA [1,6 x 10^{-4} M]'nın DMSO içerisinde ölçülen fotofiziksel özellikleri 43

Tablo 4.2 MMA'nın TX-EBA beraberinde DMF içerisinde hava ve azot ortamında amin varlığında ve yokluğunda fotobaşlatılmış polimerizasyonu 46

Tablo 4.3 Foto-DSC çalışması için hazırlanan formülasyonların bileşimi 47

Tablo 5.1 TX-EBA fotobaşlatıcısına ait fotofiziksel özellikler 50

ÖZET

Yeni Bir Görünür Bölge Fotobaşlatıcısının Sentezi ve Fotobaşlatma Etkinliğinin İncelenmesi

Sena BÜYÜKDURMUŞ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Meral AYDIN

Bu tezde tiyokzanton bazlı 2-((Etilamino)Metil)-9H-Tiyoksanten-9-on (TX-EBA) fotobaşlatıcısının sentezi ve spektroskopik yöntemler kullanılarak (UV-Vis, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, LC-MS (ESI, Q-TOF)) karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

TX-EBA'nın fotofiziksel özelliklerini incelemek için UV-Vis spektroskopisi ve floresans spektroskopisi kullanıldı. TX-EBA'nın tersiyer amin olan N-metildietanolamin (NMDEA) ilave ederek ve NMDEA'nın yokluğunda fotoliz çalışmaları yapıldı. TX-EBA'nın singlet enerjisi, Stern-Volmer sönümleme sabitleri hesaplandı ve standart olarak 9,10-difenilantresen kullanarak kuvantum verimi belirlendi.

TX-EBA fotobaşlatıcısı ile birlikte metil metakrilat (MMA)'ın fotobaşlatılmış polimerizasyonu, farklı konsantrasyonlardaki fotobaşlatıcıyla, NMDEA'nın varlığında ve yokluğunda, N_2 ve hava atmosferinde incelendi.

TX-EBA'nın çok fonksiyonlu akrilatlar varlığında (epoksidiakrilat ve tripropilenglikolakrilat) fotobaşlatılmış polimerizasyonu Foto-DSC yöntemiyle incelendi.

Sentezlenen TX-EBA fotobaşlatıcısının yüksek molar absorptivite katsayısı ve düşük floresans kuvantum verimi nedeniyle akrilat ve metakrilatların polimerizasyonunu triplet hal üzerinden başlattığı düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Tiyokzanton, fotobaşlatıcı, fotofiziksel özellikler, fotopolimerizasyon

ABSTRACT

Synthesis of A Novel Visible Light Photoinitiator And Investigation Of Photoinitiation Efficiency

Sena Büyükdurmuş

Department of Chemistry

Master of Science Thesis

Advisor: Prof. Dr. Meral AYDIN

In this thesis, the synthesis of thioxanthone-based 2-((Ethylamino)Methyl)-9H-Thioxanten-9-one (TX-EBA) photoinitiator was synthesized and characterization was performed by spectrophotometric methods such as UV-Vis, FT-IR, 1H-NMR, 13C-NMR, LC-MS (ESI, Q-TOF).

To examine the photophysical properties of TX-EBA, UV-Vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy were used. Photolysis studies were performed by adding N-methyldiethanolamine (NMDEA), the tertiary amine of TX-EBA, and in the absence of NMDEA. Singlet energy and Stern-Volmer quenching constants of TX-EBA are calculated and the quantum efficiency of TX-EBA was determined using 9,10-diphenylanthracene as a standart.

Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate (MMA) was investigated with different concentrations of TX-EBA in the presence and absence of NMDEA in N_2 and air atmosphere.

Photoinitiated polymerization of TX-EBA in the presence of multifunctional acrylate (epoxy diacrylate and tripropyleneglycoacrylate) was investigated by Photo-DSC method.

It is thought that the synthesized TX-EBA photoinitiator initiates the polymerization of acrylates and methacrylates through the triplet state due to its high molar absorptivity coefficient and low fluorescence quantum yield.

Keywords: Thioxanthone, photoinitiator, photophysical properties, photopolymerization

1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Işıkla başlatılan polimerizasyon reaksiyonlarına fotopolimerizasyon adı verilmektedir ve fotopolimerizasyon reaksiyonlarında çoğunlukla mor ötesi ya da UV-görünür bölge ışık kaynakları kullanılmaktadır. Fotopolimerizasyon reaksiyonları, oda sıcaklığında gösterdikleri yüksek reaksiyon hızları, yüksek verimleri, polimerizasyon kontrolü ve çevre dostu olma gibi birçok avantajı ile dişçilik, üç boyutlu (3D) baskı, kaplama ve elektronik gibi endüstilerdeki uygulamalarıyla büyük ilgi görmüştür [1, 2].

Fotopolimerize edilebilir formülasyonlardaki anahtar bileşen ise fotobaşlatıcılardır [1]. Fotobaşlatıcılar, uygun dalga boyundaki ışığı absorplayarak, reaktif başlatıcı türleri meydana getiren; tek başlarına kullanılabilen ya da yardımcı moleküle ihtiyaç duyan moleküllerdir [3]. Fotobaşlatıcılar, özellikle UV ile kürlenebilen kaplamalar alanında uzun yıllardır büyük ilgi görmüştür ve ışık absorbsiyonu ile yan zincirlerde veya ana zincirde serbest radikalleri üreterek polimerizasyon reaksiyonlarını başlatırlar [4].

Fotobaşlatıcılar, serbest radikal oluşturma mekanizmasına göre, Tip I ve Tip II fotobaşlatıcılar olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Tip I fotobaşlatıcılar, fotoparçalanmaya uğrayarak polimerizasyon reaksiyonunu başlatabilen iki radikal oluştururlar. En yaygın kullanılan Tip I fotobaşlatıcılar, benzil ketaller, benzoin ve türevleri, asetofenonlar, aminoalkil fenonlar, O-açil-α-oksimino ketonlar, açilfosfin oksitler, açilgermanlar ve α-hidroksialkil ketonlar gibi aromatik karbonil organik bileşiklerdir [5]. Tip II fotobaşlatıcılarda ise; fotobaşlatıcıların triplet uyarılmış halleri, hidrojen donörleri ile reaksiyona girerek bir başlatıcı radikal üretirler. Bu nedenle, başlatıcı radikallerin ve düşük reaktif ketil radikallerinin oluşumu için tersiyer amin, eter, ester veya tiyol gibi yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç duyarlar [6-

11]. En yaygın kullanılan Tip II fotobaşlatıcılar, kamforkinon, benzofenon ve tiyokzantondur [12-14]. Tiyoksanton türevlerinin sentezi, iyi absorpsiyon özellikleri göstermeleri ve yakın-UV aralıkta yüksek verimde fotobaşlatma özelliği göstermeleri sebebiyle son zamanlarda fotokimya alanında oldukça ilgi görmüştür [15].

Tip II fotobaşlatıcı sınıfına ait Tek Bileşenli II. tip fotobaşlatıcı olarak isimlendirilen farklı bir fotobaşlatıcı türü daha vardır. Tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcılar, bir yardımcı başlatıcıya gerek duymaz ve moleküller arası hidrojen abstraksiyonu yapar; fotobaşlatıcıda polimerizasyonun başlamasını sağlayan radikal türler oluşur ve reaksiyon bu radikaller üzerinden ilerler [16]. Merkaptotiyokzanton, tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcıların ilk örneklerindendir [12-14]. Tiyokzanton ve tiyokzanton bazlı tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcılar, fotobaşlatıcı yeteneklerinin yanı sıra, metal nanopartiküllerin fotokimyasal hazırlanması, DNA bağlanma modu çalışmaları, nanokompozitler gibi çeşitli çalışmalarda da kullanılmaktadır [17].

I. Tip fotobaşlatıcılar, II. Tip fotobaşlatıcılar ve tek bileşenli II. tip fotobaşlatıcıların dışında, makrofotobaşlatıcılar ya da suda çözünen fotobaşlatıcılar olarak bilinen farklı fotobaşlatıcı sınıfları da ortaya çıkmıştır. Maktofotobaşlatıcılar, uç ya da orta zincirlerinde fotoaktif grubu bulunan ve polimerizasyon tepkimelerini başlatan makromoleküllerdir. Makrofotobaşlatıcılar polimer ve fotobaşlatıcı özelliği göstermektedirler. Suda çözünür fotobaşlatıcılar ise 1980'li yıllardan bu yana çalışılmakta olan yeni bir olgudur [18]. Herhangi bir fotobaşlatıcıya, non-iyonik eterler, karboksilli asitler, tiyosülfatlar gibi suda çözünen grupların ilavesi ile elde edilirler.

Son elli yılda fotobaşlatıcı alanında olağanüstü gelişmeler yaşanmıştır. 1940'lı yıllarda, ışığa duyarlı kimyasalların ticari kullanımı, UV kürleme olanakları, UV ile kürlenebilen mürekkepler ve kaplamalar keşfedilerek ilk patentler alınmıştır. 1960'larda UV kaplamalar ve mürekkep çalışmalarıyla ilgili teknoloji kanıtlanmıştır ve üretim hatları kurulmaya başlanmıştır. 1970'lerde alanında öncü kimyasal üreticiler benzoin eterler, substitue benzofenonlar, hidroksiasetofenonlar, benzil ketaller ve tiyoksantonları üretmeye başlamışlardır. Böylece UV formülasyonuna

geniş yelpazede fotobaşlatıcı çeşidi sunulmuştur ve günümüzde yüksek teknoloji uygulamaları sürekli olarak ortaya çıkmaktadır [19, 20].

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda düşük molekül ağırlıklı, iyi uyumluluk gösteren ve uçuculuğu az olan fotobaşlatıcılar sentezlenmiştir [21-23]. Bunun dışında, görünür bölgede çalışan fotobaşlatıcıları sentezlemek için de birçok girişimde bulunulmuştur. Bunun nedeni, görünür ışığın ucuz, güvenli olması ve ultraviyole ışığı absorbe eden monomerler, pigmentler ve substratların varlığında yüksek penetrasyon kabiliyetine sahip olmasıdır [21, 24- 27]. Işık yayan diyot (LED) tabanlı ışık kaynaklarının piyasaya sürülmesi, enerji açısından verimli bir kürlemeye olanak vermiştir. Görünür bölgede ve düşük ışık yoğunluğu altında yapılan fotopolimerizasyona olan ilgi, ucuz, hafif, kompakt ve enerji tasarruflu LED tabanlı ışık kaynaklarının geliştirilmesiyle artmaktadır [28].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, yeni bir görünür bölge fotobaşlatıcısının sentezlenmesi, fotofiziksel özelliklerinin araştırılması ve sentezlenen fotobaşlacının fotopolimerizasyon reaksiyonlarındaki fotobaşlatma etkinliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

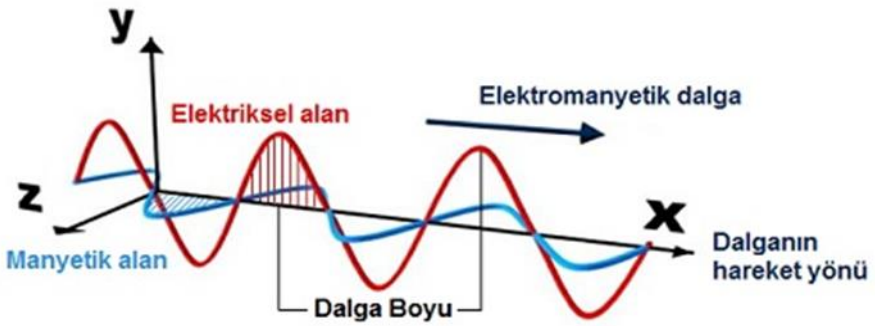
1.3 Hipotez

Daha uzun dalga boylarında absorbsiyon özelliği göstereceği varsayılarak, görünür bölgede etkin fotobaşlatma özelliğine sahip yeni bir tiyokzanton türevi fotobaşlatıcı sentezlenebileceği düşünülmüştür.

2
GENEL BİLGİLER

2.1 Işık

Fotokimya, yaşadığımız kainatın temelini oluşturur. Fotokimyanın reaksiyonları, görünür bölge ve yakın UV bölgedeki radyasyonun absorplanmasıyla uyarılmış moleküllerle başlatılır. Elektromanyetik dalgaların evrendeki canlılar tarafından algılanabilen bölümüne ışık denmektedir. Işık, hem dalga hem de parçacık özelliği göstermektedir. Canlılar tarafından gözle görülebilen ışık genellikle 400-700 nm arasındaki dalga boyu aralığındadır. Şekil 2.1'de gösterilen elektromanyetik dalga, uzayda veya maddesel ortamda yayılır ve birbirlerine dik olan elektriksel alan ile manyetik alan dalgalarından oluşmaktadır [24].



Şekil 2.1 Elektromagnetik dalganın şematik gösterimi

Dalgalar, frekans ve dalga boyu olarak adlandırılan iki özellik gösterirler. Dalga boyu (λ), komşu iki dalganın tepe noktası arasındaki mesafeye verilen addır. Frekans (υ) ise, belirli bir zaman birimi içerisinde, belirli noktadan geçen dalga sayısıdır [29]. Frekans, ışığın geçtiği ortamdan etkilenmez, yalnızca ışımayı meydana getiren kaynağın cinsine bağlıdır [24].

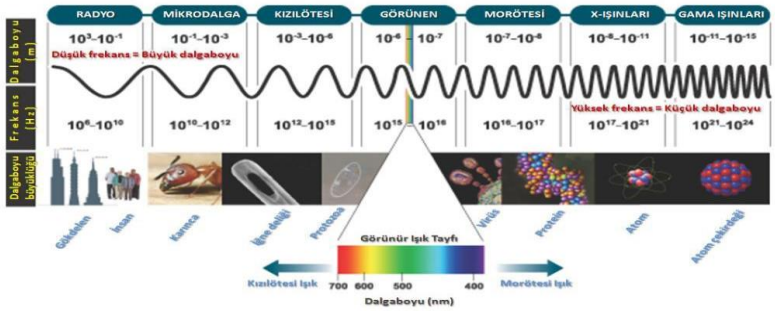
Eşitlik 2.1, frekans ile dalga boyu arasındaki denklemi göstermektedir.

$$C = \lambda . \upsilon \qquad (2.1)$$

Bu denklemde C, ışımanın yayılma hızını gösterirken; λ, dalgaboyunu, υ ise frekansı göstermektedir.

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik ışıklar, radyo dalgalarından, gama (γ) ışınlarına kadar bir alanda geniş bir spektruma sahiptir. X ışınları, mor ötesi ışınları, UV ışınları, görünür ışığı, kızıl ötesi ışını, mikrodalga ışınlarını da içinde barındıran bu spektrumda, absorpsiyonla ilgili işlemler genellikle elektromanyetik spektrumun UV ışın ile görünür bölge alanlarında (200-700 nm) gerçekleşir.



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan ışık, ışık verici sistemlerin soğurma özelliklerine bağlı olarak olarak Ultraviyole ışık, görünür ışık ve yakın kızılötesi (IR) ışık olarak sınıflandırılır.

Dalga boyu, 200 ila 400 nm aralığında olan ultraviyole ışık, dalga boylarındaki dağılıma göre, UV_A, UV_B ve UV_C olmak üzere üç sınıfa ayrılır. UV_A, 320 ila 400 nm dalga boyu aralığındayken; UV_B 290 ila 320 nm; UV_C ise 190 ila 290 nm dalga boyu aralığındadır. Görünür ışığın dalga boyu 400-700 nm arasındadır. Yakın kızılötesi (IR) ışığın ise dalga boyu 700 ila 1000 nm dalga boyu aralığındadır [5].

2.3 Işığın Absorplanması

Elektromanyetik kuvvetlerin bir taşıyıcısı olan foton, ışık ya da diğer elektromanyetik radyasyon türlerini temsil eden bir parçacıktır. Belirli dalga boyundaki fotonun enerjisi Eşitlik (2.2) kullanılarak belirlenir.

$$E = h.\upsilon = h.c/\lambda \quad (2.2)$$

h= Planck sabiti (6.62607015×10^{-34} J. s)

c= Işık hızı ($3x10^{17}$ $nm.s^{-1}$) olarak hesaplanır.

Bir enerji türü olan ışığın enerjisi, frekansıyla doğru orantılıdır.

Daha kısa dalga boyuna sahip foton, daha fazla enerjiye sahiptir. Molekül, bir ışık kuvantını absorpladığında uyarılmış hale geçer. Absorpsiyon, uygun dalga boyu bölgesinde olduğunda, absorplayıcının elektronik olarak uyarılmasını sağlar [24]. Gelen ışığın dalga boyundaki tüm moleküller fotonları absorplamazlar veya anyon, katyon ya da bir serbest radikal gibi bir ürün oluşumu gerçekleşmeyebilir [25].

Bir fotonun enerjisi, kısa dalga boylarındaki aydınlatmada daha fazladır. Fotonların sahip olduğu enerji dalga boyu arttıkça düşmektedir. Absorpsiyon spektrumu, maddenin absorpsiyonunun, gelen ışığın dalga boyuna karşı çizilmesiyle belirlenir [3].

Bir molekülün hν foton enerjisini absorplayabilmesi için, yapısında kromoforik grup bulundurmalıdır. Kromoforik grupların uyarılmış haldeki enerjileri ile moleküle gönderilen fotonun enerjisi, Eşitlik 2.3'e uymalıdır.

$$h\upsilon = E_n - E_0 \quad (2.3)$$

Bu denklemde, E_n, molekülün uyarılmış hal enerjisini; E_0 ise molekülün temel hal enerjisini göstermektedir.

Bu enerjiler arasında gerçekleşen geçiş, molekülün dipol momentinde değişiklik meydana getirmelidir [19].

Eşitlik 2.4, molekülün birinci uyarılmış hali ile temel hali arasındaki enerji farkını (ΔE) gösterir.

$$\Delta E = E_1 - E_0 = hc/\lambda = 28600/\lambda \quad (2.4)$$

Enerji α Frekans α 1/(Dalga Boyu) (2.5)

Başlatıcı radikallerin oluşması için ışığın absorpsiyonu tek başına yeterli değildir. Bu yüzden formülasyonlara, fotobaşlatıcıların ilave edilmesi gerekir. Fotobaşlatıcılar, absorpladığı ışık enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürerek. başlatıcı radikallerin üretilmesini sağlarlar. Başlatıcı radikallerin etkinliğinin azalmaması için, formülasyondaki diğer bileşenlerin fotobaşlatıcıyla aynı dalga boyunda ışığı absorplamaması gerekir. Dolayısıyla, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu mutlaka lambanın emisyon spektrumuyla tam olarak çakışmalıdır [3].

2.4 Kuvantum Verimi

Absorplanan ışık, kimyasal olaylarla birlikte floresans ya da fosforesans gibi fotofiziksel olaylar veya moleküller arasında enerji aktarımı gibi birçok olaya sebep olur. Bu olayların çoğu bir arada gözlenir ve bu olaylardan birinin hızının, absorplanan ışığın şiddetine oranlanması ile ‘‘kuvantum verimi’’ elde edilir ve ‘Φ’ ile gösterilir [30].

Fotokimyasal bir reaksiyonun oluşum mekanizmasının aydınlatılmasında, kuvantum verimi değeri (Φ), oldukça önemlidir. Bu değer;

Φ = 1 olduğunda absorplanan tüm fotonlar fotokimyasal reaksiyon meydana getirir.

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

Φ> 1 olduğunda, zincir reaksiyonu oluşmaktadır [12].

Enerjinin korunumu yasası, kuvantum verimi toplamının $\Phi_{toplam} = \Sigma\Phi_i = 1$ olduğunu belirtir [24, 31, 32].

2.5 Lambert-Beer Yasası

Lambert Beer yasası, homojen sistemlerdeki monokromatik ışığın absorpsiyonunu açıklar. Absorplanan ışığın miktarı, içerisinden geçtiği maddeye göre değişiklik gösterir. Maddenin ışığı absorplama derecesi, maddenin derişimini belirlemek için önemli bir faktördür. Işığın absorplanması için, molekülün kromoforik grupları olmalıdır.

Işık ile başlatılan polimerizasyonda, öncelikle ışığın enerjisi, fotobaşlatıcı tarafından absorplanır. Ancak bu olayın meydana gelmesi için, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun sınırları ile ışık kaynağından gelen ışığın spektrumunun çakışması gerekmektedir [33].

Absorplanan ışığın miktarı, Lambert yasasına göre başlangıç ışık yoğunluğuna, Beer yasasına göre ise absorplayan moleküllerin konsantrasyonuna bağlıdır [34].

UV-Vis spektrofotometre kullanılarak, fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumu belirlenir [20].

Ortamın geçirgenliği veya geçirgenlik oranı 2.6 eşitliği ile hesaplanır [35].

$$T = I_t / I_0 \quad (2.6)$$

I_0: Reaksiyonun gerçekleştiği küvete gelen ışığın şiddeti.

I_t: Küvetten geçen ışığın şiddeti.

Optik yoğunluk (OD), absorpsiyona bağlı olarak ölçülen miktardır. Optik yoğunluk da, log (I_o/I_t)'ya bağlıdır.

Lambert-Beer yasası ile ortamdan geçen ışık şiddeti 2.7 eşitliği ile belirlenir.

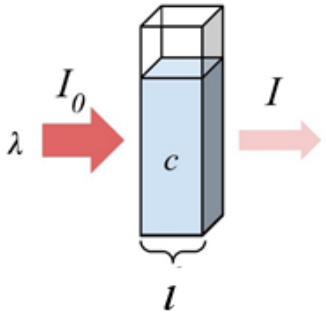
$$I_t = I_0 \times 10^{-\varepsilon.[c].l} \quad (2.7)$$

ε: Molar absorpsiyon katsayısı.

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

l: Işığın aldığı yolun uzunluğu (cm).

Bu eşitlikten de görüldüğü üzere, maddeden geçen ışığın şiddeti (I_t), ışığın aldığı yolun uzunluğu (l) ve maddenin konsantrasyonuna [c] bağlıdır. Maddenin konsantrasyonunun artması, örnekten geçen ışığın şiddetini azaltır.



Şekil 2.3 Lambert-Beer yasasının şematik olarak gösterimi

Yukarıdaki eşitliğin düzenlenmesi ile I_t / I_0 oranı eşitlik 2.8 ile ifade edilir;

$$-\ln (I_t/I_0) = -\log T = \log (I_0/I_t) = \varepsilon.c.l = A \quad (2.8)$$

Bu denklemde A, absorbans (soğurganlık)'ı ifade ederken T, transmitansı göstermektedir.

Molar absorptivite katsayısı (ε), bir molekülle fotonun etkileşimi esnasında absorpladığı ışık kuantlarının olasılığının bir ölçüsü olarak tanımlanır. Lambert - Beer yasasına göre, her maddenin molar absorpsiyon katsayısı farklıdır ve ışığın dalga boyunun değişmesi, bu katsayıyı değiştirmektedir. Ancak molar absorptivite katsayısı kullanılan tüpün kalınlığı, çözeltinin konsantrasyonu ya da ışık şiddeti ile değişmemektedir[36].

Birden fazla absorplayıcı unsur bulunduran homojen bir karşımın Lambert - Beer yasası 2.9 eşitliğindeki gibi gösterilir.

$$I_t/I_0 = 10^{-[\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \ldots + \varepsilon_i c_i].l} \quad (2.9)$$

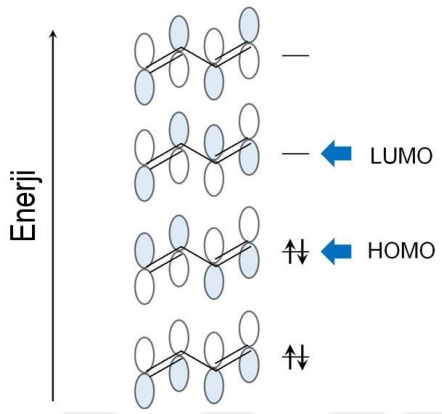
2.6 Moleküler Elektronik Uyarılma ve Elektronik Geçişler

Bir molekül, bir ışık veya ısı tarafından uyarılmadığı sürece temel haldedir ve bu o molekül için en düşük enerji seviyesidir. Bir molekülün bir elektronunun foton absorpsiyonuyla temel haldeki orbitalinden daha yüksek enerji seviyesindeki boş orbitale çıkmasıyla elektronik geçiş gerçekleşir [37]. Bir molekülün, uyarılmış halinin oluşması için, HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük

dolu olmayan moleküler orbital) arasındaki farka eşit enerjiyi absorbe etmesi gerekir [38].

Bağ elektronları uyarıldığında, bağ hali bir süreliğine antibağ haline dönüşür. σ, π bağ elektronları ve ortaklanmamış elektronların uyarılması, UV-Vis bölgede farklı dalga boylarındaki ışınların absorplanmasıyla oluşur [37].

$$H\upsilon=\Delta E=E_{(LUMO)}-E_{(HOMO)} \quad (2.10)$$



Şekil 2.4 HOMO ve LUMO orbitallerinin şematik gösterimi [39]

2.7 Moleküler Orbital Teorisi

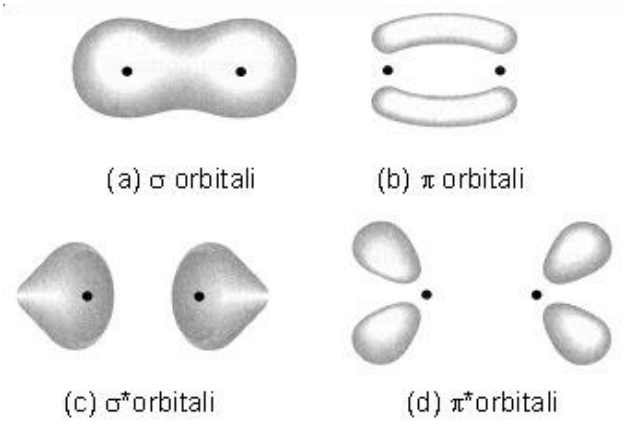
Moleküler orbital teorisi, molekülün elektronik yapısındaki değişiklikleri açıklar. Moleküler Orbital Teorisi'ne göre iki atom arasında bağ yapan orbitaller (σ ve π), bağ yapmayan orbitaller (n) ve anti bağ orbitalleri (σ * ve π *) olmak üzere beş tip molekül orbital yapısı vardır [40].

Bağ yapmayan bir orbitalin (non-bonding) azot ya da oksijen gibi çiftleşmemiş bir çift elektrona sahip bir heteroatom içermesi gerekir. Bağ yapmayan orbitalin enerjisi, bağ yapan orbitalin (bonding) enerjisinden daha fazladır. En yüksek enerjiye sahip olan orbital ise anti-bonding orbitaldir.

Bonding orbitallerin enerjisi non-bonding orbitallerden daha düşüktür. En yüksek enerji, anti-bonding orbitalin sahip olduğu enerjidir [3].

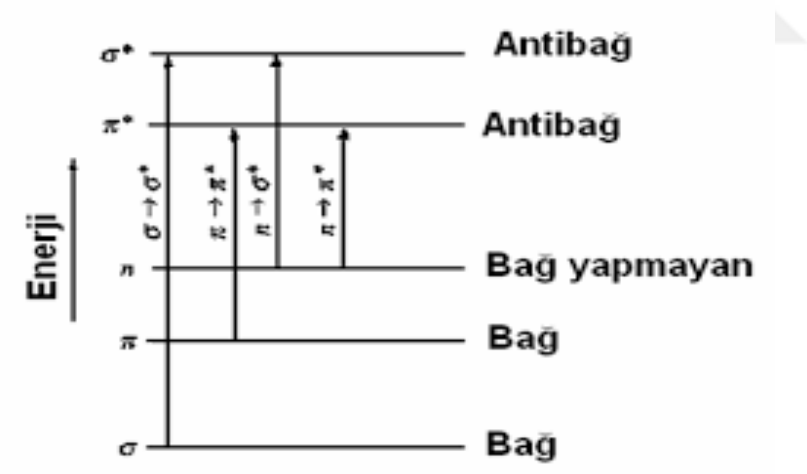
Çekirdek arası eksende σ ve σ* orbitalleri birbirlerine göre tamamen simetriktir. π ve π* orbitalleri ise birbirlerine göre ters simetrik şekilde konumlanırlar (Şekil 2.5). Heteroatomların (oksijen, fosfor ya da azot gibi) n orbitali bağ yapmaz. n orbitaline

yerleşmiş durumdaki elektron çiftine ortaklanmamış elektron çifti denir. Bu orbitallerin enerjisi, izole edilmiş atomlarla yaklaşık olarak aynıdır [19].



Şekil 2.5 σ, π, σ* ve π* orbitallerinin şematik gösterimi

Temel halde bulunan molekül, bir fotonu absorpladığında, n, σ veya π orbitallerinde bulunan bir elektron, daha yüksek enerji seviyesinde bulunan σ* veya π* orbitaline uyarılır. Kısacası, Şekil 2.6'da görüldüğü gibi σ → σ*, π → π*, n → π* ve n → σ* elektronik geçişleri meydana gelir [19].



Şekil 2.6 Işık absorpsiyonu sonucu meydana gelebilecek elektronik geçişler

Lambert-Beer yasası, ışığın absorplanabilmesi için, molekülün kromoforik grupları olması gerektiğini belirtir. Tablo 2.1'de kromofor grupları içeren bazı örneklerin yaptığı elekronik geçişler, maksimum dalga boyları ve absorpsiyon katsayıları verilmiştir.

Tablo 2.1 Kromofor grup içeren bazı bileşiklerin elektronik geçişleri, maksimum dalga boyları ve absorpiyon katsayıları [41]

Kromofor Grup	Bileşik	Geçiş	λ_{max}	ε (L.mol^{-1}.cm^{-1})
C-H	CH_4	σ → σ*	122	
C-C	C_2H_6	σ → σ*	135	
C=C	C_2H_4	π → π*	103 174	15000 5500
C=C-C	C_3H_4	π → π*	170 227	4000 630
C=C	R-C=C-R	π → π*	178 196 223	10000 2000 160
C-O	R-O-R	n → σ*	180	500 3000
C-N	Amin	n → σ*	190-200	2500-4000
C-S	R-S-H	n → σ*	195	1800
C-S	R-S-R	n → σ*	235	180
C=O	Aldehit/keton	n → σ* π → π* n → π*	166 189 270	160000 900 10–20
C=O	Karboksilik asit	n → π*	200	50
C=O	Karboksilat	n → π*	210	150
C=O	Ester	n → π*	210	50
C=O	Amid	n → π*	205	200
C-N	$(NH_2)_2$-C-NH	n → π*	265	15
C=N	CH_3-C=N	π → π*	<170	
N=N	Me-N=N-Me	n → π*	350-370	15
N=O	Me_3NO	n → π*	300 665	100 120
N-O	Me_3NO_2	n → π*	276	27
C=C=O	Et_2-C=C=O	π → π* n → π*	227 375	360 20
C-Cl		n → σ*	173	200
C-Br		n → σ*	208	300
C-I		n → σ*	259	400

Ayrıca çeşitli elektronik geçişlerin absorpsiyon bölgesi ve absorpsiyon katsayısı değerleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2 Elektronik geçişler ve absorpsiyon bilgileri

Elektronik Geçişi	Absorpsiyon Bölgesi (nm)	Absorpsiyon Katsayısı ($L.mol^{-1} cm^{-1}$)
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	100-200	103
$n \rightarrow \sigma^*$	150-250	102-103
$\pi \rightarrow \pi^*$ (İzole ve konjuge π bağları)	180-250 220-IR	102-104
$n \rightarrow \pi^*$ (İzole gruplar ve kısımlar)	220-320 250-IR	1-400

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri, vakum UV bölgesindeki ışının, molekülün σ bağ orbitalinde bulunan bir elektron tarafından absorplanarak antibağ orbitaline uyarılmasıyla gerçekleşir [42]. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri, diğer elektronik geçişlere kıyasla daha fazla enerjiye ihtiyaç duyar [43]. Doymuş hidrokarbonlar bu geçişi gösterirler.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: Ortaklanmamış elektron çiftlerine sahip bileşiklerde gerçekleşen geçişlerdir. Bu geçiş için gerekli olan enerji miktarı, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji miktarından daha azdır ve absorpsiyon pikleri genel olarak 150 ila 250 nm dalga boyu aralığındadır [44]. Bu tür absorpsiyon geçişini gösteren molar absorptiviteler, genel olarak 100-3000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ arasında oluşur ve düşük ya da orta şiddetlidir. Hetereatomlu doymuş bileşikler bu geçişi gösterirler.

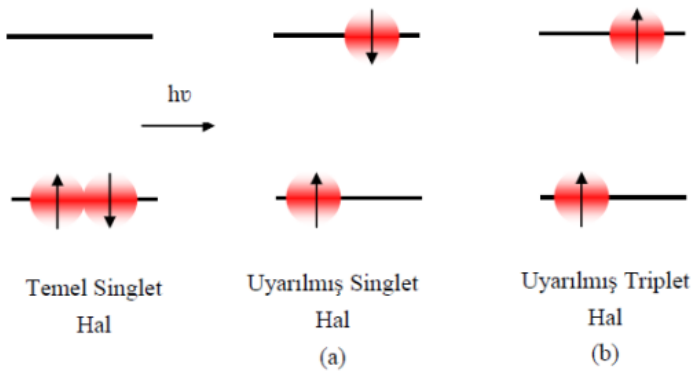
$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Bu geçişler en sık meydana gelen geçişlerdir çünkü 200-700 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon gerçekleştirirler. Doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşikler bu geçişleri gösterirler. Bu iki geçiş arasındaki en önemli farklardan biri çözücünün piklerin dalga boyunda gösterdiği etkidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde, genelde çözücünün polarlığının artmasıyla birlikte hipsokromik olay

meydana gelir, absorpsiyon piki daha düşük dalga boylarına kayar. Çoğu zaman $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinde de batokromik etki olur, absorpsiyon piki daha uzun dalga boylarına kayar [40].

2.7.1 Uyarılmış Singlet ve Triplet Haller

Bir atomun ya da bir molekülün elektronları, en düşük enerji seviyesindeki orbitallere Hund Kuralı 'na göre yerleşir ve en kararlı elektron konfigürasyonu olan temel enerji seviyesi oluşur. Atomun ya da molekülün elektronlarının üst enerji seviyelerine geçmesiyle, uyarılmış hal meydana gelir.

Elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu moleküler elektronik hal; singlet hal olarak isimlendirilir. Çok hızlı bir şekilde gerçekleşen foton absorpsiyonu sonucunda spin korunur ve uyarılmış singlet hal oluşur. Çekirdekte ve yarı dolu orbitalde bulunan elektronlar arasındaki manyetik etkileşimler sonucunda spin çevrilmesi gerçekleşebilir ve böylece uyarılmış triplet hal oluşur (Şekil 2.7). Bir triplet halde en dıştaki iki elektronun spinleri aynı yönlü olduğu için, Pauli ilkesine göre birbirlerine fazla yaklaşamazlar ve elektronik itmede azalma meydana gelir, sistemin enerjisi düşer. Dolayısıyla her zaman triplet halin enerjisi kendisine karşılık gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür.

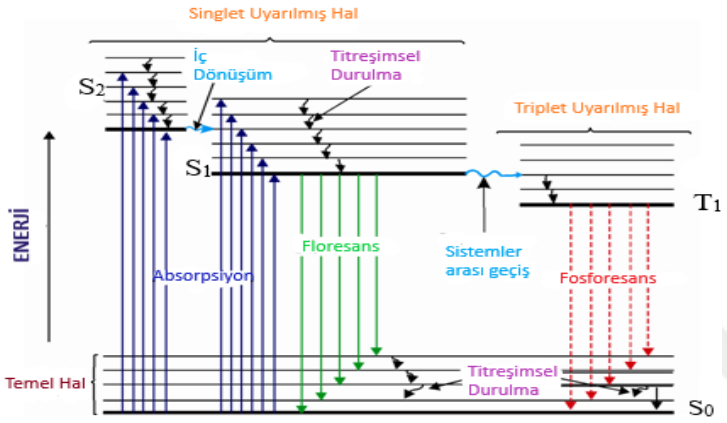


Şekil 2.7 Elektron konfigürasyonları: Temel ve uyarılmış singlet hallerin ve triplet halin spin konfigürasyonları

2.8 Lüminesans

Temel enerji düzeyindeki bir atom ya da molekülün elektronları en düşük enerjili orbitallere yerleşmişlerdir ve kararlı haldedirler. Ancak atom ya da molekülün uyarılarak elektronlarının daha yüksek enerji seviyesine yerleşmesiyle atom ya da molekül uyarılmış hale geçer. Atom ya da molekül bu durumda kararsızdır ve sahip olduğu fazla enerjisini atarak temel hale dönmeyi tercih eder. Bu enerjinin tamamının ya da bir bölümünün ışık olarak atılması durumuna lüminesans adı verilir [45].

2.9 Jablonski Diyagramı



Şekil 2.8 Jablonski diyagramı

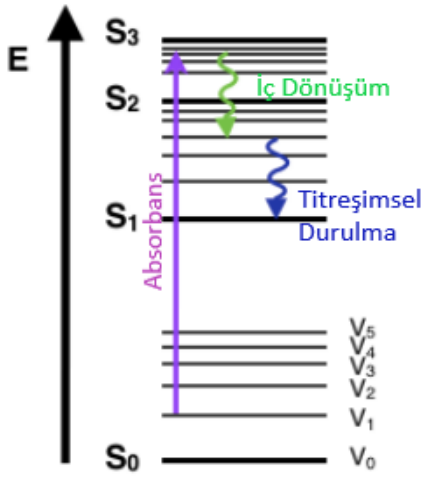
Jablonski diyagramı, bir molekülün bulunduğu enerji seviyelerini, uyarılmış hallerini ve temel hale dönerken meydana gelen geçişleri gösterir.

Jablonski diyagramında gösterilen **ışımalı işlemler**: Işık absorpsiyonu, floresans ve fosforesans; **ışımasız işlemler:** Sistem içi dönüşüm (IC) ve sistemler arası geçişlerdir (ISC). Diyagramda temel singlet hal S_0; uyarılmış birinci singlet hal S_1 ve uyarılmış ikinci singlet hal ise S_2 olarak gösterilirken, T_1 ve T_2 ise triplet halleri sembolize eder [32]. (Şekil 2.8). Temel halde bulunan molekülün, uyarılmış ilk elektronik hale geçebilmesi için S_0 ile S_1 arasındaki dikey uzaklık kadar enerji (ΔE) gerekmektedir. T_1'in enerjisi her zaman S_1'in enerjisinden daha düşüktür. Sistemler arası geçiş (ISC), farklı elektronik haller arasında gerçekleşen ve absorpsiyon süreci ile alakalı olan spin çevrilmesi anlamına gelir ve bu süreç yavaş ilerler ($\sim 10^{-9}$ s). Spin

çevrilmesi ile triplet halden temel hale geçiş gerçekleşir. Bu süreç oldukça yavaş olduğundan triplet halin ömrü genelde uzundur (~10^{-8} -10^{-3} s).

2.10 Işımasız Geçişler

Sistem içi dönüşüm (IC) ve sistemler arası geçiş (ISC) olarak iki tür ışımasız geçiş vardır. Şekil 2.9'da absorbans, iç dönüşüm ve titreşimsel durulma şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Absorbans, iç dönüşüm ve titreşimsel durulma gösterimi

Sistem içi dönüşüm, aynı tür elektronik hal arasında gerçekleşen spin izinli ışımasız geçiştir.

$$S_2 \rightarrow S_1 + \text{ısı} \quad (2.11)$$

$$S_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı} \quad (2.12)$$

$$T_2 \rightarrow T_1 + \text{ısı} \quad (2.13)$$

Sistemler arası geçiş, farklı elektronik haller arasında gerçekleşen spin yasaklı ışımasız geçiştir. Sistemler arası geçiş olasılığı, iki elektronik halin titreşimsel düzeyleri örtüştüğünde daha yüksek olur.

$$S_1 \rightarrow T_1 + \text{ısı} \quad (2.14)$$

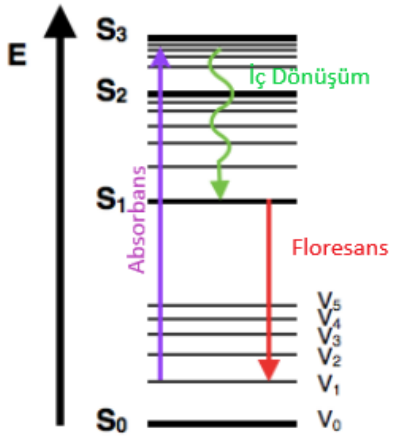
$$T_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı} \quad (2.15)$$

2.11 Işımalı Geçişler

Işımalı geçişlerin, floresans ve fosforesans olarak iki farklı türü mümkündür [46]. Şekil 2.10'da absorbans, iç dönüşüm ve floresans şematik olarak gösterilmiştir.

Floresans, aynı tür elektronik haller arasında meydana gelen spin izinli ışımalı geçişlerdir. Çoğunlukla $S_1 \rightarrow S_0$ seviyeleri arasındaki geçişlerde gözlenir. Floresans emisyonunun ömrü yaklaşık 10^{-8} s kadardır ve oldukça kısadır.

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\upsilon \qquad (2.16)$$



Şekil 2.10 Absorbans, iç dönüşüm ve floresans gösterimi

Fosforesans, farklı tür elektronik haller arasında meydana gelen spin yasaklı ışımalı geçiştir. Fosforesansın ömrü yaklaşık 10^{-3} s kadardır.

$$T_1 \rightarrow S_0 + h\upsilon \qquad (2.17)$$

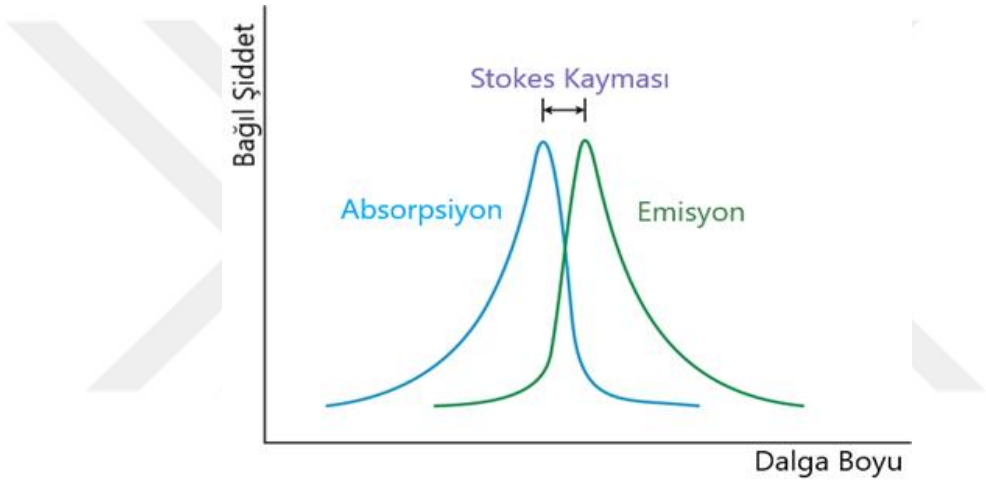
2.11.1 Floresans

Floresans, $S_1 \rightarrow S_0$ seviyeleri arasında gerçekleşen foton emisyonudur. Genellikle, floresans emisyonu S_1' den başlar. Floresansın polarizasyon dışında gösterdiği özellikler, uyarılma temel halde bulunan yalnızca bir türün olması şartıyla, dalga boyuna bağlı değildir.

Genel olarak absorpsiyon ve floresans için 0 – 0 geçişi birebirken, floresans spektrumunun dalgaboyu, absorbsiyon spektrumundan yüksektir. Bunun nedeni titreşimsel gevşeme sonucunda uyarılmış halde bir enerji kaybı meydana gelir.

Stokes kuralı, floresans yayınım dalga boyunun, absorpsiyon dalga boyundan daha yüksek olması gerektiğini ifade eder. Fakat genel olarak, absorpsiyon ile floresans spektrumları kısmen örtüşür. Bu, yayılan ışının, floresansı uyaran ışına göre daha düşük frekans veya daha uzun dalgaboyuna sahip olduğu anlamına gelir. Ancak düşük ısılarda Stokes kuralındaki bu sapma gözlenmeyecektir [45].

Temel ve uyarılmış hallerin titreşim seviyeleri arasında benzer farklar vardır, genellikle floresans spektrumu ile absorpsiyon bandı birbirine benzer ve buna ayna görüntüsü kuralı denir. Stokes kayması, absorpsiyon bandı ile floresansın maksimumlarının arasındaki boşluktur. Şekil 2.11'de Stokes kayması şematik olarak gösterilmiştir.



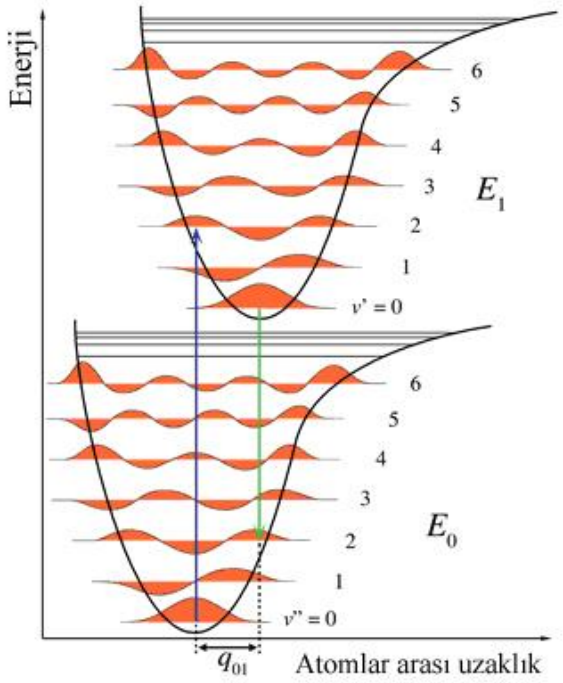
Şekil 2.11 Absorbsiyon ile floresans spektrumlarının ayna görüntüsü

Bu değişken, uyarılmış haller ile ilgili bilgi vermektedir. Örnek olarak, bir floresans molekülünün dipol momenti, temel haldeki dipol momentinden daha yüksek olması durumunda çözücünün polaritesinin artması ile Stokes kayması artar. Floresans çeşitlerinin belirlenmesi, Stokes kayması fazla olduğunda daha kolaydır.

Emisyon (yayınım) ve absorpsiyonda aynı geçişlerin olması ve S_0 ile S_1 enerji seviyelerinin benzerliği, bu spektrumların çoğunlukla simetrik yapıda olmasını sağlar. S_0 ve S_1'in farklı elektron dizilimleri genellikle moleküllerin enerji seviyelerini fazlaca etkilemez.

Franck-Condon ilkesine göre, çekirdeklerin konumu ya değişmez ya da çok az seviyede değişir, dolayısıyla elektron geçişleri dikeydir. Bu da, absorpsiyonda

sıfırıncı ve ikinci enerji seviyeleri arasındaki geçişin olasılığının en yüksek olması durumunda, bu geçişe ait emisyon geçişinin ihtimalinin en yüksek olduğu anlamına gelir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Franck-Condon ilkesinin şematik olarak gösterimi

2.11.2 Fosforesans

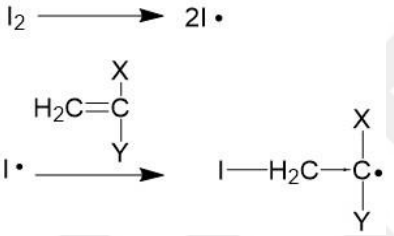
Oda sıcaklığındaki çözeltinin, $T_1 \rightarrow S_0$ enerji seviyeleri arasındaki ışımasız geçiş ihtimali, bir ışımalı geçiş türü olan fosforesansın gerçekleşmesinden daha fazladır. T_1 enerji seviyesinden S_0 enerji seviyesine geçiş spin yasaklıdır. Bu geçişe ait ışıma hız sabiti oldukça küçüktür. Çözücü moleküllerinde, bu şekilde yavaş gerçekleşen bir durumda ya sistemler arası geçiş ya da titreşimsel durulma ile temel singlet hale geçiş gerçekleşir. Düşük sıcaklıklarda ve/veya katı bir ortamda, triplet halin ömrü, saniye ya da dakikalara varabilecek kadar uzun olabilir ve bu sürede fosforesans gözlenebilir. Uyarılmış birinci singlet halin (S_1) enerjisi, uyarılmış triplet halin enerjisinden daha yüksektir; dolayısıyla floresans spektrumu, fosforesans spektrumundan daha kısa dalga boylarında gerçekleşir [45].

2.12 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyonu, endüstriyel polimer sentezi alanında çok önemlidir ve ticari polimerler için en çok tercih edilen yoldur. Bu polimerizasyonda, fotokimyasal süreçle bir zincir reaksiyonu gerçekleşir. Öncelikle, bir radikal, bir monomerin çifte bağına katılarak bir radikal merkez oluşturur ve bu monomerik radikal merkez, bir başka çifte bağla reaksiyona girerek zincir reaksiyonlarını gerçekleştirir. Başlama, çoğalma ve sonlanma adımı olmak üzere üç aşamada meydana gelir [47].

2.12.1 Başlama

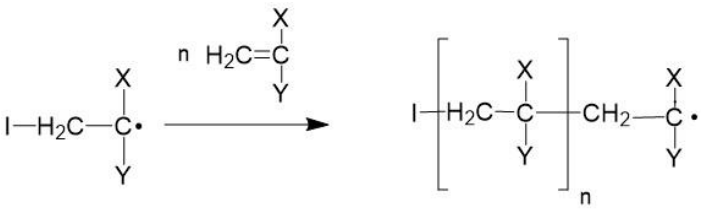
Bu adımda, bir başlatıcıdan üretilen birincil radikal, monomerin çift bağındaki π elektronuna katılır ve başlatıcı radikal olan aktif monomerik merkez oluşur.



(2.18)

2.12.2 Büyüme

Büyüme aşamasında, monomerler hızla aktif monomerik merkeze katılır ve zincir büyüyerek aktif polimer zincirleri oluşur.



(2.19)

2.12.3 Sonlanma

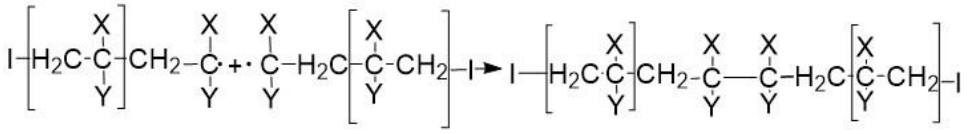
Bu aşama, uzayan polimer zincirlerinin aktifliklerini yitirerek ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır.

Sonlanma basamağı iki şekilde gerçekleşebilir.

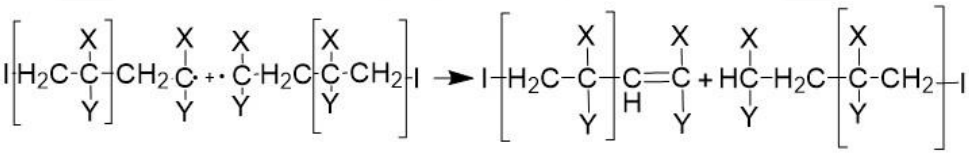
- Birleşme ile sonlanma
- Orantısız sonlanma

1. Birleşme ile sonlanma: İki aktif zincir birleşerek sonlanabilir ve kendilerinden daha uzun bir polimer zincirine dönüşebilirler. Zincirlerin birleşme noktalarında baş-baş düzeninde katılmalar gerçekleşir.

2. Orantısız sonlanma: Bir zincirdeki hidrojen atomunun diğer bir zincire aktarılması ile iki polimer oluşur. Orantısız sonlanmada zincirler, başlangıçtaki boyutlarını korurlar (Şekil 2.13).



(a)



(b)

Şekil 2.13 Radikal katılma polimerizasyonunda a) birleşerek sonlanma

b) orantısız sonlanma

2.12.4 Zincir Transferi

İdeal bir radikalik katılma polimerizasyonu, başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarından meydana gelir. Ancak, büyüyen polimer zincirleri, bazı yan reaksiyonlar da gösterebilirler [35].

Aktif polimeri zinciri, polimerizasyon ortamında bulunan monomer, çözücü, polimer, diğer katkı maddeleri ve başlatıcı gibi moleküllerle (X-Y) reaksiyona girerek aktifliğini bu moleküllere aktarabilir (Eşitlik 2.20).



(2.20)

2.13 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotobaşlatıcılar, genellikle 250-450 nm arasında ultraviyole-görünür bölge aralığında ışığı absorplar ve bu ışık enerjisini polimerizasyonu başlatan (radikaller, reaktif katyonlar vb.) ara ürünler halinde kimyasal enerjiye çevirir [40, 48-54].

Fotobaşlatıcı türleri iki ana sınıfa ayrılır:

- Serbest radikal fotobaşlatıcılar
- Katyonik fotobaşlatıcılar

Serbest radikal fotobaşlatıcıları, en çok çalışılan ve reaksiyon mekanizmaları iyi bilinen klasik fotobaşlatıcılardır. Radikal fotobaşlatıcıların iki ana tipi vardır; bunlar α- veya β-bölünmesine uğrayan tek bileşenli fotobaşlatıcılar olan Tip I fotobaşlatıcılar ve iki bileşenli foto başlatıcılar olan Tip II fotobaşlatıcılardır. Tip II fotobaşlatıcı sistemi bir fotobaşlatıcı ile bir yardımcı başlatıcı arasındaki hidrojen transfer reaksiyonuna dayanır [55].

Fotokimyasal reaksiyonun oluşabilmesi ve ışığın verimli bir şekilde absorplanması için, bazı şartlar vardır;

- Molekülün kromoforik grubu yalnızca istenen dalga boylarında absorpsiyon yapmalıdır.
- Molekül, absorpsiyonun ardından enerji transferiyle uyarılmış hale geçebilmelidir.
- Molekülün uyarılmış hale geçmesi yalnızca istenen dalga boylarında gerçekleşmelidir.
- Molekülde kromofor grubu dışındaki bileşenler absorpsiyon yapmamalıdır. Dolayısıyla ilave edilen fotobaşlatıcıların absorpsiyon yaptığı dalga boyu, diğer bileşenlerin absorpsiyon yapamadığı dalga boyunda olmalıdır [3].

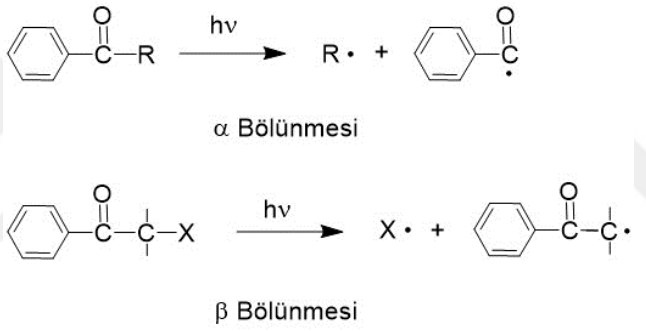
Genellikle, 250 nm civarında kısa dalgalı UV ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar, düşük sararma özellikleri gerektiren şeffaf kaplamalarda ve verniklerde kullanılır. 300-400 nm arasındaki UV ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar, pigment emiliminin dikkate alınmasını gerektiren mürekkep sistemlerinde daha fazla kullanım alanına sahiptir. 400 nm'nin üzerindeki görünür bölgede ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar, görünür

bölgedeki mavi rengi soğurarak sarı bir renk alır. Bu nedenle, 400 nm'nin üzerinde absorpsiyon yapan tüm tiyokzantonlar sarı renklidir ve formülasyona ya da kürlenmiş ürüne bir miktar sarı renk verir [56].

2.13.1 I. Tip Fotobaşlatıcılar

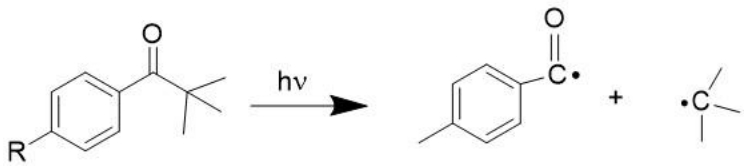
Bu fotobaşlatıcılar, tek bir moleküler türün ışık absorpsiyonu sonucu homolitik bağ bölünmesine uğrayarak unimoleküler olarak serbest radikalleri meydana getirirler. Bağ bölünmesi ancak fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin, bağın kırılma enerjisinden daha büyük olduğu durumlarda gerçekleşebilir [57, 58].

I. tip fotobaşlatıcılar, α ve β bölünmesine uğrayarak iki radikal oluştururlar. Şekil 2.14'te görüldüğü gibi, α bölünmesinde, moleküldeki karbonil grubuna komşu bağ bölünürken; β bölünmesinde ise karbonil grubuna göre β pozisyonunda bir bölünme gerçekleşir.



Şekil 2.14 α ve β bölünmesi

Şekil 2.15'de I. tip Norrish reaksiyonu görülmektedir ve fotobaşlatıcı moleküllerinde gözlenen en önemli bölünmedir. Bu reaksiyonda karbonil grubu ile alkil aril ketonun C-C bağının α bölünmesi gerçekleşir [2].

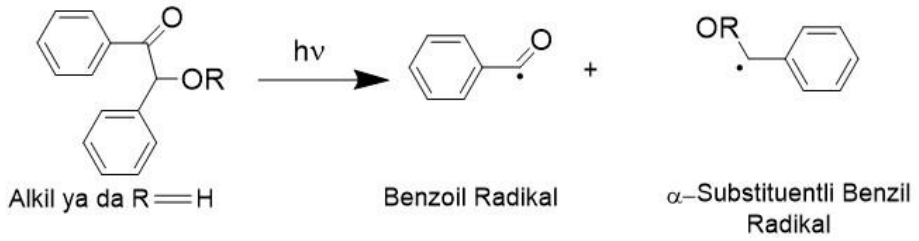


Şekil 2.15 I. tip Norrish reaksiyonu

En sık kullanılan I. tip fotobaşlatıcılar, benzoin ve türevleri, açil fosfin oksitler, bisaçil fosfin oksitler, benzil ketaller ve α-amino asetofenon türevleridir [20].

2.13.1.1 Benzoin ve türevleri

İlk kullanılan I. tip fotobaşlatıcı sistemleri, benzoin ve türevleridir. Benzoin ve eterli türevleri katı halde renksiz maddelerdir ve hızlı bir şekilde çözünürler. Uzak-UV bölgede iyi absorpsiyon yapabilen bu fotobaşlatıcıların kuvantum verimleri oldukça yüksektir [16]. Triplet halleri kısa ömürlü olduğundan reaksiyonları hızlıdır. Ayrıca benzoin ve türevleri, formülasyondaki bileşenlerden oldukça az etkilenirler [59].



Şekil 2.16 Benzoinin fotobaşlatma reaksiyonu

Şekil 2.16'da görüldüğü gibi, benzoin türevleri α-bölünmesi reaksiyonu ile benzoil ve eter radikallerini meydana getirir. Reaksiyon ortamında monomer olmadığında benzil, benzaldehit ve pinakol türevleri meydana getirecek hidrojen abstraksiyonu gözlenir. Monomerin konsantrasyonu yüksek ve radikal konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda benzoil ve benzil radikallerinin reaktivitesi hemen hemen aynıdır. Öte yandan, monomerin konsantrasyonu düşük ve radikalin konsantrasyonu yüksek olduğunda benzoil radikalleri, monomere göre daha reaktiftir [60].

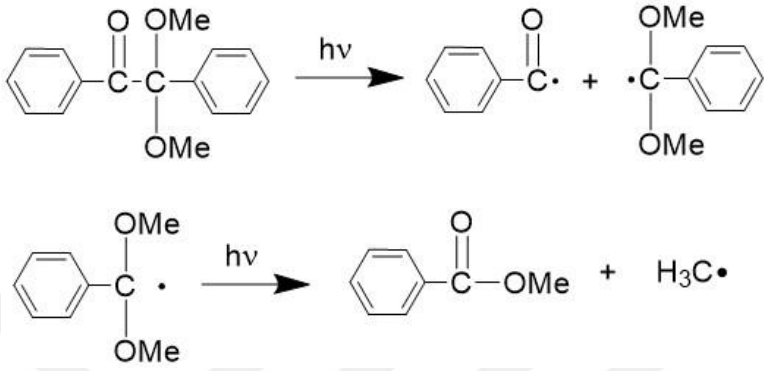
Benzoin türevleri, stiren monomerlerinin kullanıldığı uygulamalarda stiren vb. triplet söndürücülerin, ışıkla uyarılmış yarılma reaksiyonunu çok az etkilemesinden dolayı oldukça yararlıdırlar. Ancak bu fotobaşlatıcılar ortam sıcaklığında, kısa bir süre depolanabilirler çünkü ortamda çekilebilir benzilik hidrojen bulunması durumunda oluşan termal kararsızlıktan etkilenirler [1].

2.13.1.2 Benzil ketaller

Benzil ketaller, endüstride en fazla kullanılan tip I fotobaşlatıcılardan birisidir ve bu fotobaşlatıcıların en çok bilineni 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA)'dur. Benzil ketaller, benzoin türevlerine kıyasla daha fazla termal kararlılığa sahiptir çünkü benzilik hidrojenleri bulunmamaktadır. Dolayısı ile dayanma süreleri

uzundur. Bu fotobaşlatıcının en önemli özellikleri, yüksek verimle kolay bir şekilde sentezlenebilmeleri, hızlı şekilde fotokimyasal reaksiyon meydana getirebilmeleri, radikallerinin etkili bir şekilde polimerizasyonu başlatabilmesidir [58].

Benzil ketaller fotoparçalanma reaksiyonu sonucunda benzoil ve dimetoksibenzil radikalleri ürünlerini oluşturur [61] (Şekil 2.17).

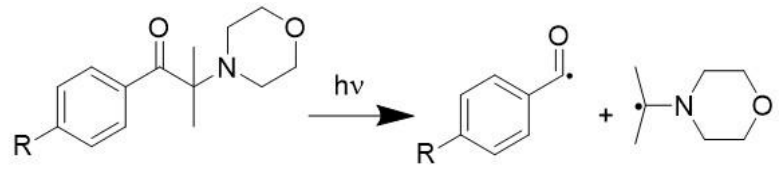


Şekil 2.17 Benzil ketallerin fotoparçalanma reaksiyonu

2.13.1.3 Asetofenonlar

Asetofenonlar, α-bölünmesi ile tersiyer amino alkil radikallerini meydana getiren yeni fotobaşlatıcılardan biridir. Asetofenonların benzoin kısmına kuvvetli nükleofilik grupları olan alkil ya da dialkil amino sübstitüentlerini içeren türevleri en verimli türleridir. Diğer aromatik ketonlara kıyasla, bu başlatıcıların daha iyi absorpsiyonları vardır ve yüksek dalga boylarında rahatlıkla kullanılabilirler [3, 34].

Şekil 2.18'da asetofenonların fotobaşlatma reaksiyonu verilmiştir.

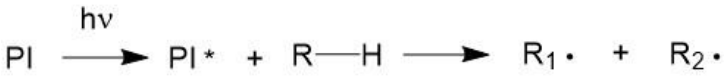


R: H, CH_3S, CH_3O, $(CH_3)_2N$

Şekil 2.18 Asetofenonların fotobaşlatma reaksiyonu

2.13.2 II. Tip Fotobaşlatıcılar

Bazı moleküller, uyarılması sonucu bağın kırılması için gereken enerji seviyesine ulaşamadığından, I. tip bölünme reaksiyonu veremezler. Bu yüzden, fotobaşlatıcılar yardımcı başlatıcı olarak adlandırılan başka bir molekülle bimoleküler reaksiyon sonucunda radikalleri meydana getirirler ve bu fotobaşlatıcılar II. Tip fotobaşlatıcı olarak isimlendirilirler [62]. II. Tip fotobaşlatıcılar, bimoleküler radikal üretiklerinden dolayı, unimoleküler radikal üreten I.tip fotobaşlatıcılara kıyasla daha yavaştırlar [63].



Şekil 2.19 Yardımcı başlatıcı ile fotobaşlatıcı olarak kullanılan uyarılmış ketonların hidrojen abstraksiyon reaksiyonu

Şekil 2.19'da görüldüğü gibi, fotobaşlatıcı ile yardımcı başlatıcı bimoleküler reaksiyonla radikalik merkezi meydana getirir.

II. tip fotobaşlatıcılar iki farklı mekanizma ile bölünme gerçekleştirirler. Bu mekanizmalar; uyarılmış başlatıcının hidrojen abstraksiyonu ve fotoindüklenmiş elektron transferidir. Bimoleküler reaksiyon sonucunda indirgenme ürünleri oluşur. Polimerizasyon reaksiyonu, yardımcı başlatıcıda meydana gelen radikalik merkez ile başlatılır.

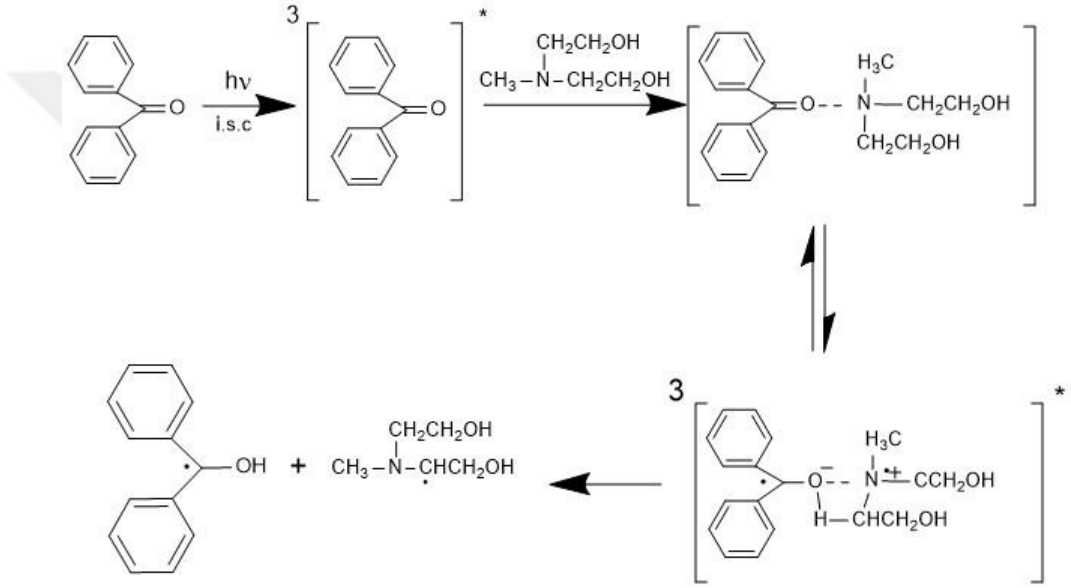
Yardımcı başlatıcı, II. tip fotobaşlatıcıların kullanıldığı reaksiyonlarında oldukça önemlidir. Genellikle yardımcı başlatıcı olarak tersiyer aminler kullanılır ve tersiyer aminler kürleşmede oksijenin olumsuz etkisini gidererek triplet haller ile çok etkin reaksiyon verirler [63]. Amin dışında alkoller, eterler ve tiyoller de II. Tip fotobaşlatıcı reaksiyonlarında yardımcı başlatıcı olarak tercih edilmektedir.

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarının başlatılmasında, yardımcı başlatıcı ile birlikte kullanılan II. tip fotobaşlatıcılar tiyokzanton, benzofenon, ketokumarın, 1,2-diketon ve antrakinondur.

2.13.2.1 Benzofenon/amin sistemleri

Benzofenon, bir tersiyer aminden hidrojen abstraksiyonu yaparak uyarılmış triplet hale geçer. Uygun monomerler, α-aminoalkil radikalleri ile serbest radikal polimerizasyonu verebilirler. Akrilatların ve kimi zaman da stirenin polimerizasyonunda bu radikaller kullanılabilir. Sterik nedenlerle meydana gelen rezonans kararlılığı sebebiyle ketil radikalleri, zincirleri sonlandırır ve kısa polimer zincirleri meydana getirebilir. Ketil radikallerinin sebep olduğu zincir sonlanmasını engellemek adına onyum tuzları ve birtakım bromlu bileşikler tercih edilebilir [64].

Şekil 2.20'de benzofenon-amin fotobaşlatma reaksiyonu verilmiştir.



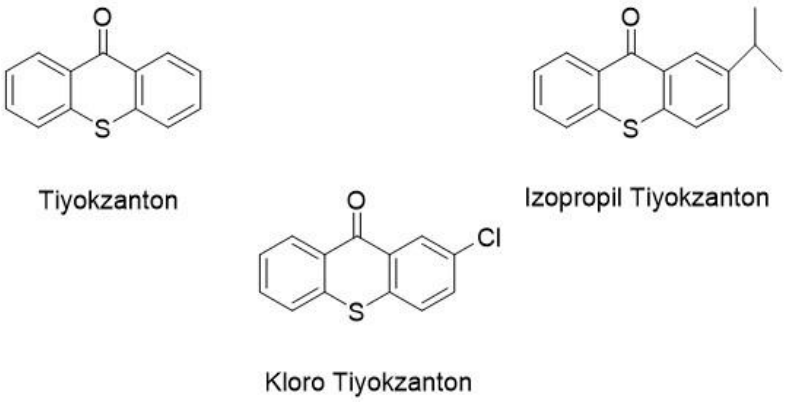
Şekil 2.20 Benzofenon-amin fotobaşlatma reaksiyonu

2.13.2.2 Tiyokzantonlar

Tiyokzanton ve türevleri, iyi absorbsiyon özelliği ve maliyetin düşük olması sebebiyle, farklı UV uygulamalarda sıklıkla tercih edilen önemli fotobaşlatıcılardan biridir [64].

Tiyokzantonların absorpsiyon aralığı, yapıya eklenen gruplara bağlı olarak değişmekle birlikte 380-420 nm aralığındadır. Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle birlikte reaksiyona girdiğinde, benzofenon/amin sistemleri ile yakın reaksiyonlar meydana getirirler [58].

2-klorotiyokzanton ve 2-izopropiltiyokzanton ticari olarak en sık tercih edilen tiyokzanton türevleridir (Şekil 2.21). Ancak farklı sistemler için yeni tiyokzanton çeşitleri de geliştirilmektedir [64].



Şekil 2.21 Ticari olarak kullanılan bazı tiyokzanton türevleri

Absorpsiyon aralıkları UV-Vis bölgesinde olması ve fotobozunma sonrasında renklerini kaybetmeleri kaplamalar için avantaj sağlamaktadır [13].

2.13.3 Tek Bileşenli II. Tip Fotobaşlatıcılar

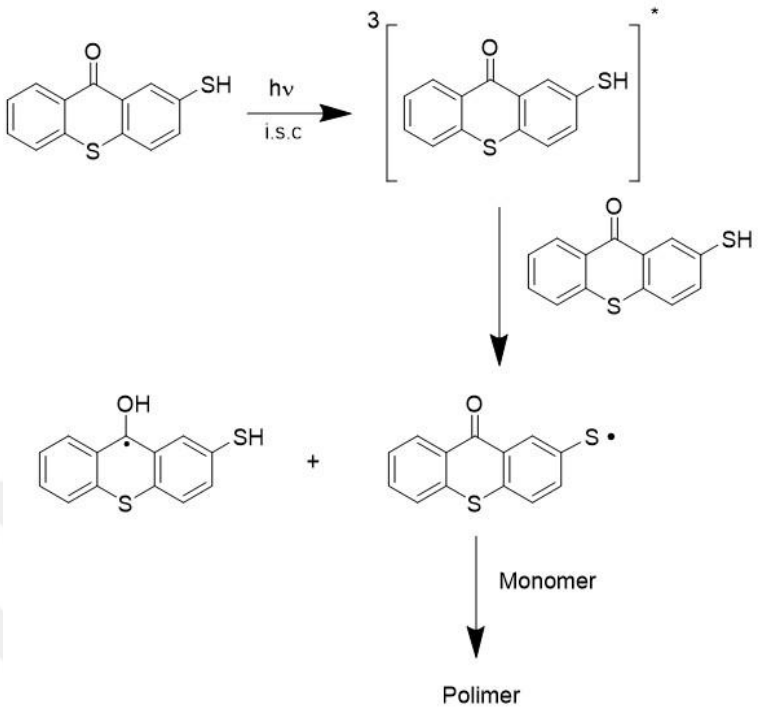
Hidrojen donörü olarak kullanılan alkil aminler, II. tip fotobaşlatıcılar için oldukça verimli olmalarına karşın, büyük oranda uçucu ve kokulu olmaları sebebiyle dezavantajlıdır [32, 65]. Son senelerde, yeni bir tip başlatıcı olarak tek bileşenli tiyokzanton türevleri sentezlenmiştir. Bu başlatıcılarda, tek bir molekül üzerinde hem hidrojen verici kısım hem de ışık absorplayan kısım bulunur [66]. İki bileşenli sistemlere kıyasla, tek bileşenli fotobaşlatıcı sistemleri polimerizasyonu çok daha etkili bir şekilde başlatırlar.

Merkaptotiyokzanton (TX-SH) [67], 2-tiyokzanton-tiyoasetik asit (TX-S-CH_2COOH) ve 2-(karboksimetoksi)-tiyokzanton (TX-O-CH_2COOH) fotobaşlatıcıları, tek bileşenli II.tip fotobaşlatıcılara örnek olarak verilebilir [68].

2.13.3.1 Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

Bu fotobaşlatıcının, farklı bir yardımcı başlatıcıya gerek duymaması sahip olduğu en büyük avantajıdır. Metil metakrilat, çok fonksiyonlu akrilatlar ve stirenin

polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatır. Moleküller arasındaki hidrojen abstraksiyonu ile başlatma mekanizması etkinleştirilir.



Şekil 2.22 TX-SH'ın polimerizasyon mekanizması

Şekil 2.22'de görülen TX-SH fotobaşlatıcısının polimerizasyon reaksiyonunun işleyişi şu şekildedir:

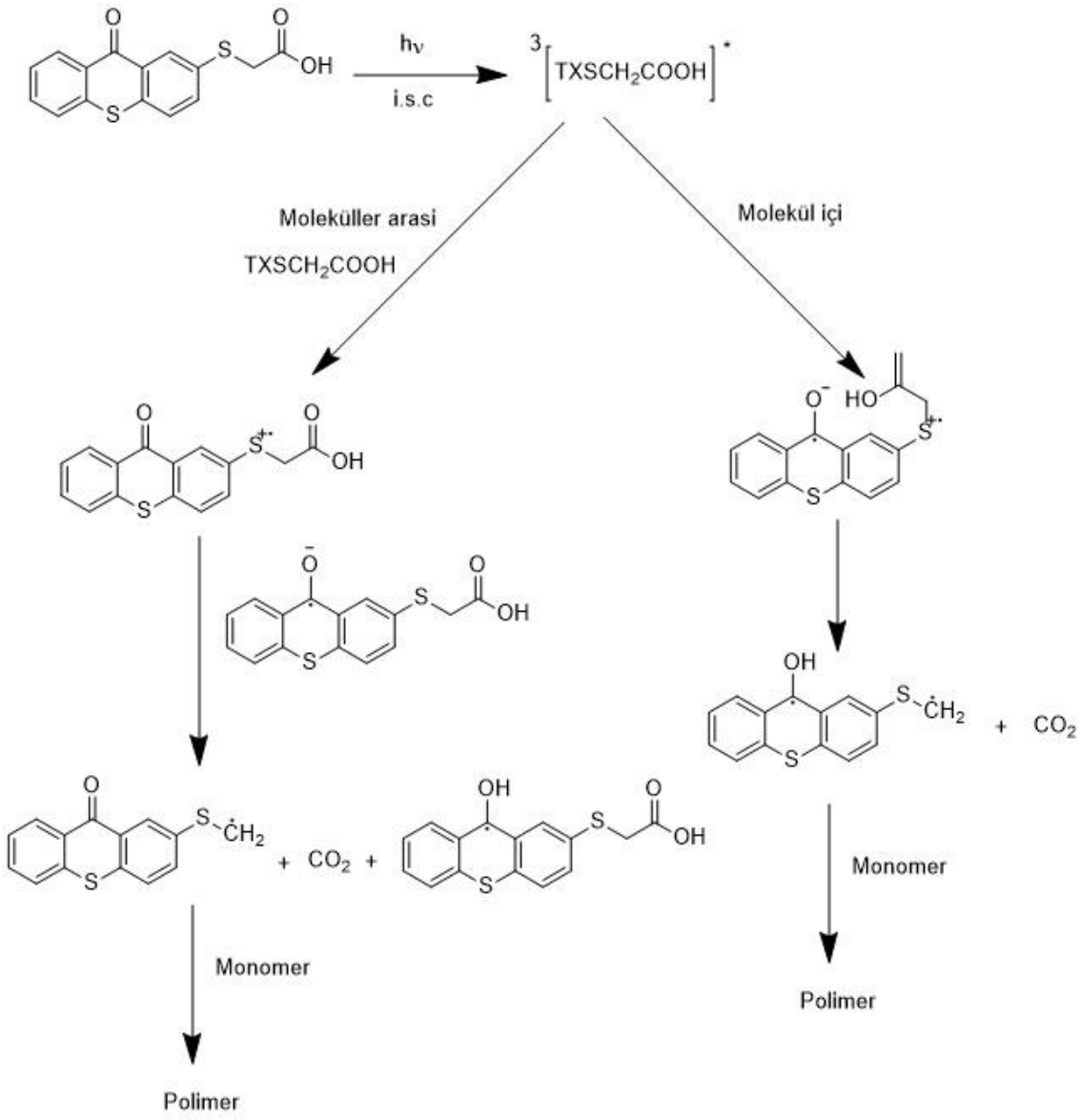
1) Temel haldeki TX-SH ışıkla uyarılarak triplet (^{3}TX-SH*) hale geçer.
2) ^{3}TX-SH*; TX-SH'den hidrojen abstraksiyonu ile tiyil radikalleri meydana getirir.
3) Bu radikaller polimerizasyonu başlatır [67].

2.13.3.2 Tiyokzanton asetik asit türevleri

Arsu ve grubu tarafından sentezlenen tiyokzantonun asetik asit türevleri tek bileşenli II.tip fotobaşlatıcı sınıfındandır ve serbest radikal polimerizasyonunda etkin bir fotobaşlatıcıdır [68].

2-tiyokzanton-tiyoasetik asit (TX-S-CH_2COOH) ve 2-(karboksimetoksi)-tiyokzanton (TX-O-CH_2COOH) bu fotobaşlatıcıların örnekleridir. Dekarbokilasyona uğrayarak moleküller arası ve molekül içi hidrojen abstraksiyonu yaparak polimerizasyon için

aktif radikaller üretirler. Şekil 2.23'de TX-S-CH_2COOH'ın fotobaşlatma mekanizması gösterilmiştir [62, 68].



Şekil 2.23 TX-SCH_2COOH'ın fotobaşlatma mekanizması

Yapılan fotofiziksel çalışmalar TX-SCH_2COOH fotobaşlatıcı molekülünün fotobaşlatma mekanizmasını aydınlatmış ve molekül içi hidrojen abstraksiyonunun daha baskın olduğu gözlenmiştir [62, 68].

2.14 Fotobaşlatıcı Seçimi

Fotobaşlatıcılar, UV ile kürleşen sistemlerin en önemli bileşenleridir.

Fotobaşlatıcılar;

- Üretilen serbest radikaller, vinil monomerlerin çifte bağlarına katılabilmeli,
- Fotobaşlatıcının kendisi ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalı,
- Kürleştirme sisteminde iyi absorpsiyon özelliğine sahip olmalı,
- Polimer formülasyonu içerisinde iyi bir çözünürlüğe sahip olmalı,
- Etkin bir şekilde parçalanmaya uğrayarak başlatıcı parçaları üretebilmeli ve kuantum verimi yüksek olmalı (ideal olarak 1),
- Yüksek sıcaklıklarda da uzun süre saklanabilmeli ve sistemin viskozitesini olumsuz şekilde etkilememeli,
- Film yüzeyinde sarılaşma meydana getirmemeli ve kötü kokulara neden olmamalı,
- Fotoreaksiyon ürünleri oluşturulan filme zarar vermemeli,
- Fotobaşlatıcının sıvı olması ya da kolayca eriyebilmesi kullanım açısından kolaylık sağladığı için tercih edilir [20].

2.15 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu

Bir fotopolimerizasyon sisteminin en maliyetli unsuru olan fotobaşlatıcıların optimum konsantrasyonun belirlenmesi oldukça önemlidir. Yapılan çalışmalar, artan fotobaşlatıcı konsantrasyonunun öncelikle kürleşme hızını arttırdığını ancak en yüksek ve optimum konsantrasyona ulaşıldığında, bu hızı azalttığını göstermektedir. Kürleşme hızı, genellikle gelen ışık yoğunluğuna bağlıdır. Ayrıca, fotobaşlatıcı ve UV ile kürleşen formülasyonun absorpsiyon karakteri de kürleşme hızını değiştirir. Çok kalın ya da çok ince filmlerin kür hızlarında önemli değişiklikler görülür.

Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında, UV ışık absorplandığında film yüzeyinde üretilen yoğun serbest radikaller gelen ışığın film içine geçmesini engeller. Böylece polimerizasyon hızı düşer.

Fotobaşlatıcının optimum konsantrasyonunu belirleyen faktörler:

- Lambanın tipi,
- Ortamda oksijenin varlığı/yokluğu,
- Fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiği,
- Çapraz bağlanma yoğunluğu,
- Kürleştirilen tabakanın kalınlığı,
- Formülasyon tipi'dir [16].

2.16 Oksijenin Geciktirici Etkisi

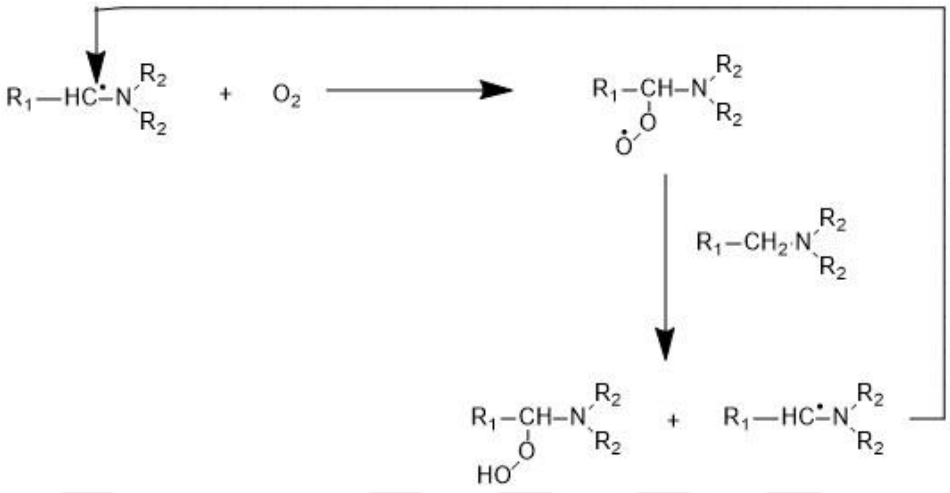
Fotopolimerizasyon uygulamaları genel olarak hava ortamında gerçekleştirilir. Oksijenin geciktirici etkisi, polimerizasyon reaksiyonunun başlaması için gereken zamanının uzamasına ve düşük polimerizasyon derecesine neden olur. Bu durum kaplamaların kısmen sertleşmesine yol açar. İnce filmlerde oksijenin etkisi daha çok gözlenir. Oksijenin reaksiyon ortamında ya da formülasyonda bulunması, fotobaşlatıcının triplet halini sönümlendirir. Ayrıca oksijen, polimerin ana zincir ya da yan zincirdeki radikallerini veya C merkezli birincil radikalleri yok eder. Bu nedenle, polimerizasyon ancak oksijen tüketildikten sonra verimli bir şekilde ilerler [25].

Oksijenin geciktirici etkisini ortadan kaldırmak için fiziksel ya da kimyasal bazı metodlar kullanılır. Örneğin, büyük miktarlarda fotobaşlatıcı ve/veya yüksek ışık yoğunlukları kullanımı, yüksek oranda başlatıcı radikaller üretilmesini sağlayarak polimerizasyon ortamında çözünmüş oksijeni inhibe eder. Bunun dışında nitrojen veya polietilen film kaplamaları da oksijen inhibisyonunu engellemek için kullanılabilir ancak bu yöntemler oldukça maliyetlidir [40, 69-70].

Amin ya da tiyol bileşiklerinin formülasyona katılması oksijenin geciktirici etkisini yok etmek için en sık kullanılan metottur. Bir yardımcı başlatıcı olarak amin kullanımı, birincil radikallerin eksipleks yapıda olmasını sağlar ve bu yapı oksijenden etkilenmez.

Şekil 2.24'te görülen peroksi radikali, aminden hidrojen abstrakte eder ve α-aminoalkil radikali meydana gelir. Bu parçacıklar ortamdaki oksijenle reaksiyon

vererek daha fazla radikal oluşturur ve bu sayede tersiyer aminler oksijenin geciktirici etkisini ortadan kaldırırlar [25].



Şekil 2.24 Oksijenin aminler tarafından inhibisyonu

2.17 Solvatokromizim

Bir kimyasalın absorpsiyon, emisyon gibi elektronik özelliklerinde çözücülerin polaritelerindeki değişiklerinden kaynaklanan tersinir değişmelere solvatokromizim denir. Bu değişiklikler, solvatokromik bileşiklerin yük transfer mekanizmalarını etkileyerek renk değişmelerine sebep olur. Bir çözücünün polaritesinin artmasının polimerin rengi üzerindeki etkisi ile benzer polimerlerin ısı azalmasıyla gördüğü etki oldukça benzerdir. Bu durumlarda absorpsiyon spektrumu kırmızıya kayar [71].

3
MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Kimyasal Maddeler

Tiyosalisilik asit (%98, Alfa Aesar), Sülfirik Asit (Merck, %95-97), N-etilbenzilamin (%97, Alfa Aesar), 1,4-Dioksan (%99,8 Carlo Erba), 9,10-difenilantrasen (Merck), Diklorometan (Merck), Dimetilsülfoksit (%99,9 Isolab), Tetrahidrofuran (%99, Merck), Etanol (Merck), Metanol (%99,4 Yasin Teknik), N-metildietanolamin (NMDEA, %99, Merck) ve polimerleştirmek için AGI1010 ticari isimli P-3038 (epoksidiakrilat (EA)) (Kayalar Kimya) ve Trimetilol propantriakrilat (TPGDA) (Kayalar Kimya), saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Kullanılan Metil metakrilat (MMA) (%99 Fluka), öncelikle Merck marka bazik alumina ile inhibitörlerinden uzaklaştırıldı.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

Ohaus marka hassas terazi ile hazırlanan örneklerin tartımı alındı. FT-IR spektrumları Perkin-Elmer marka spektrofotometre ile alındı. İnce Tabaka Kromotografisi plakalarının incelenmesinde Camag UV-Kabin kullanıldı. UV-Vis spektrumları için Varian Cary 50 Conc spektrofotometre kullanıldı. UV-Vis spektrum ölçümlerinde kullanılmış olan küvet Hellma Analytics markadır. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları, İstanbul Teknik Üniversitesi'nde Agilent VNMRS 500 MHz NMR cihazı ile d6-DMSO (CD_3-SO-CD_3) çözücüsü kullanılarak alındı. Sıvı kromatografi-kütle spektrometresi/kütle spektrometresi (LC-MS/MS) Thermo scientific UHPLC+ MSMS UltiMate3000 cihazıyla alındı. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumunda, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer cihazı kullanıldı. Floresans spektrumlarında Jobin Yvan-Horiba Fluoromax-P cihazı kullanıldı. Fotoliz deneyleri için Hamamatsu Lightning-Cure spot aydınlatma cihazı

kullanıldı. Cihazda kullanılan lamba, ışık yoğunluğu I_{UVA}= 100.7 mW.m^{-2} ; I_{UVB}= 48.30 mW.m^{-2} olan orta basınçlı civa lambasıdır.

Fotopolimerizasyon işlemleri Penalab marka, ışık yoğunluğu I_{UVA}: 13.1 mW.m^{-2}; I_{UVB}: 99.0 mW.m^{-1} olan 12 adet UV_A ve UV_C lamba ve soğutucu fanın yer aldığı bir fotoreaktörde 60 dakika boyunca, hava ve N_2 ortamında aydınlatılarak gerçekleştirilmiştir.

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ölçümleri, üç yüksek çözünürlüklü kolon (60S, 300S ve 1000S), bir pompa (Agilent1100) ve refraktif indeks dedektörü (Agilent1100s) varlığında dakikada 0.3 mL tetrahidrofuran (THF) elüenti geçirilerek yapıldı.

Foto-DSC ölçümlerinde, orta basınçlı civa lambası (PCA ünitesi) içeren TA-DSCQ100 cihazı kullanıldı.

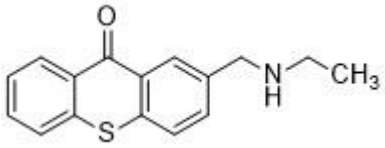
3.3 İnce Tabaka Kromatografisi

Reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini görmek ve safsızlık oluşumunun tespiti için deneysel aşamada ince tabaka kromotografisi kullanılmıştır.

4

DENEYSEL KISIM

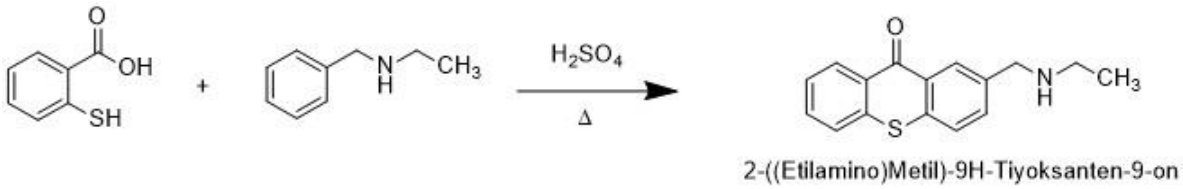
4.1 2-((Etilamino)Metil)-9H-Tiyoksanten-9-on (TX-EBA)'nın Sentezi ve Karakterizasyonu



2-((etilamino)metil)-9H-tiyoksanten-9-on

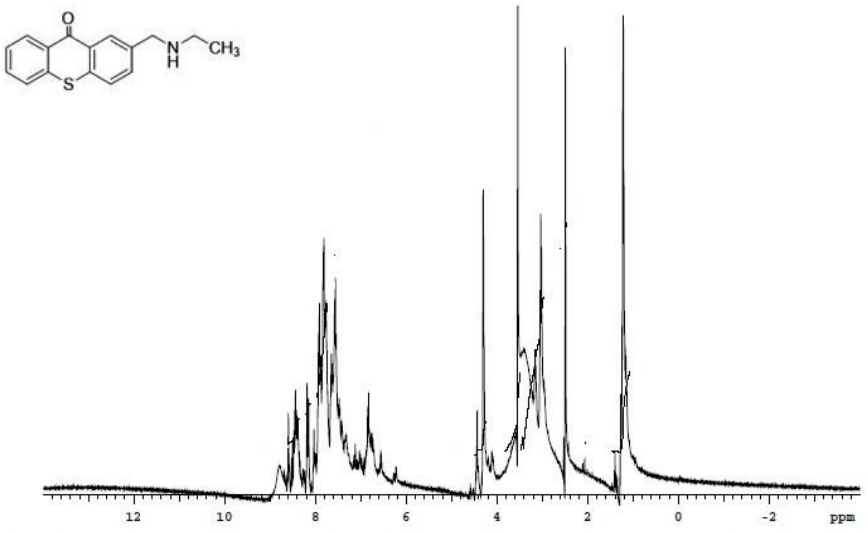
1.54 g (0.01 mol) Tiyosalisilik asit bir reaksiyon balonuna alındı ve üzerine 15 mL konsantre sülfirik asit 30 dakikalık bir periyot içinde damla damla ilave edilerek bir karıştırıcı yardımı ile çözündü. 4.056 g (0.03 mol) N-etilbenzilamin 30 dakikalık bir periyot içinde yavaşça eklenerek oda sıcaklığında 60 dakika karıştırıldı. Geri soğutucu altındaki reaksiyon, ışıktan korunarak 80°C'de 10 saat yağ banyosunda refluks edildi. Reaksiyon karışımı, kendisinin 15 katı hacmindeki kaynar su içinde çöktürüldü ve karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzüldü. Katı kısım oda sıcaklığında kurutuldu. Elde edilen ürün dietileter ile iki kez yıkandı ve dioksan/su karışımından kristallendirildi. TX-EBA'nın sentez reaksiyonu Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

M_A ($C_{16}H_{15}NOS$)= 269.36 g.mol^{-1}

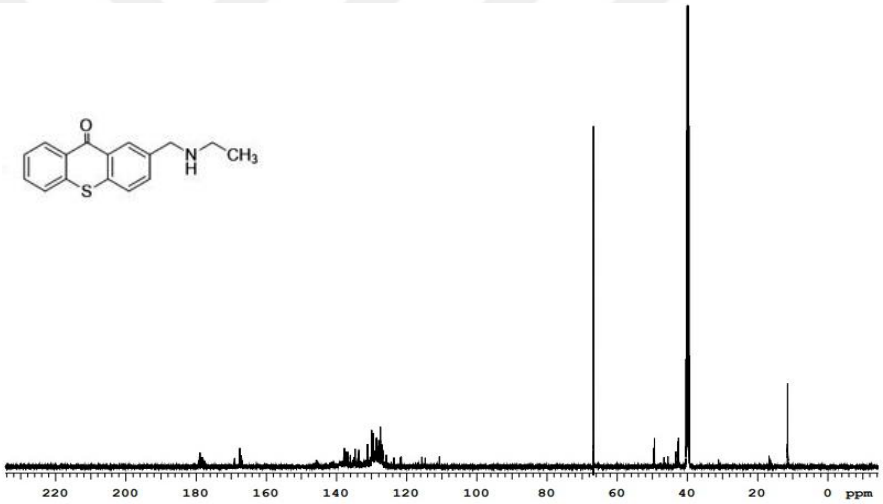


Şekil 4.1 2-((Etilamino)Metil)-9H-Tiyoksanten-9-on (TX-EBA)'nın sentezi

TX-EBA'nın ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verildi.



Şekil 4.2 TX-EBA'nın DMSO-d6'da alınan ^{1}H-NMR spektrumu

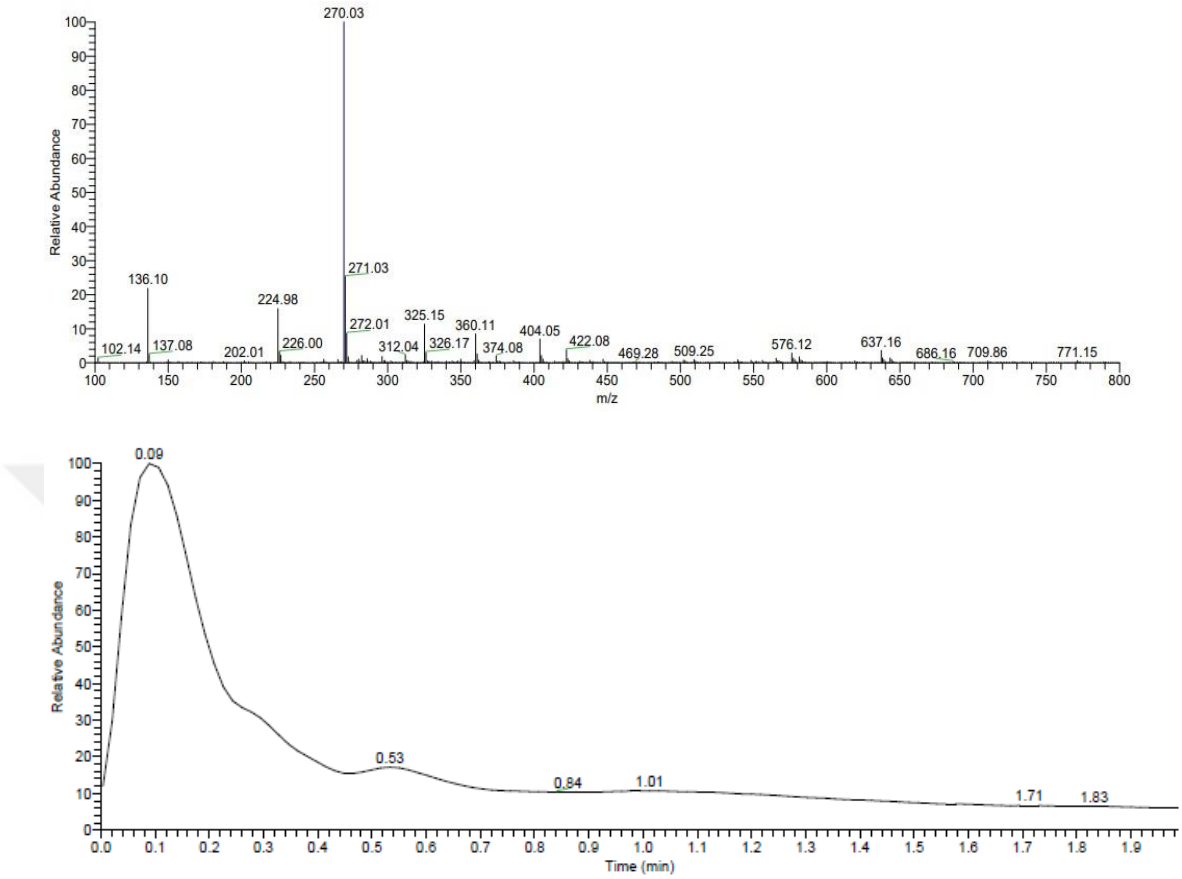


Şekil 4.3 TX-EBA'nın DMSO-d6'da alınan ^{13}C-NMR spektrumu

^{1}H NMR (500 MHz CD_3-SO-CD_3, ppm): δ= 1.21 (d, 3H, J=10.Hz, CH_3), 3.01-3.05 (m, 2H, CH_2), 4.30 (s,2H,CH_2), 6.71-6.93 (m, 1H, aromatik), 7.53-7.64 (m, 2H, aromatik), 7.73-7.88 (m, 4H, aromatik).

^{13}C NMR (500 MHz CD_3-SO-CD_3, ppm): δ= 16.76 (CH_3); 43.00 (CH_2); 51.01 (CH_2); 127.09, 128.02, 129.22 (CaroH); 129.59, 129.95 (Caro); 130.30, 131.18, 132.50, 133.66 (CaroH); 134.73, 135.36, 137.21 (Caro); 179.25 (C=O).

Şekil 4.4, TX-EBA'nın metanol içerisindeki LC-MS/MS spektrumunu göstermektedir.

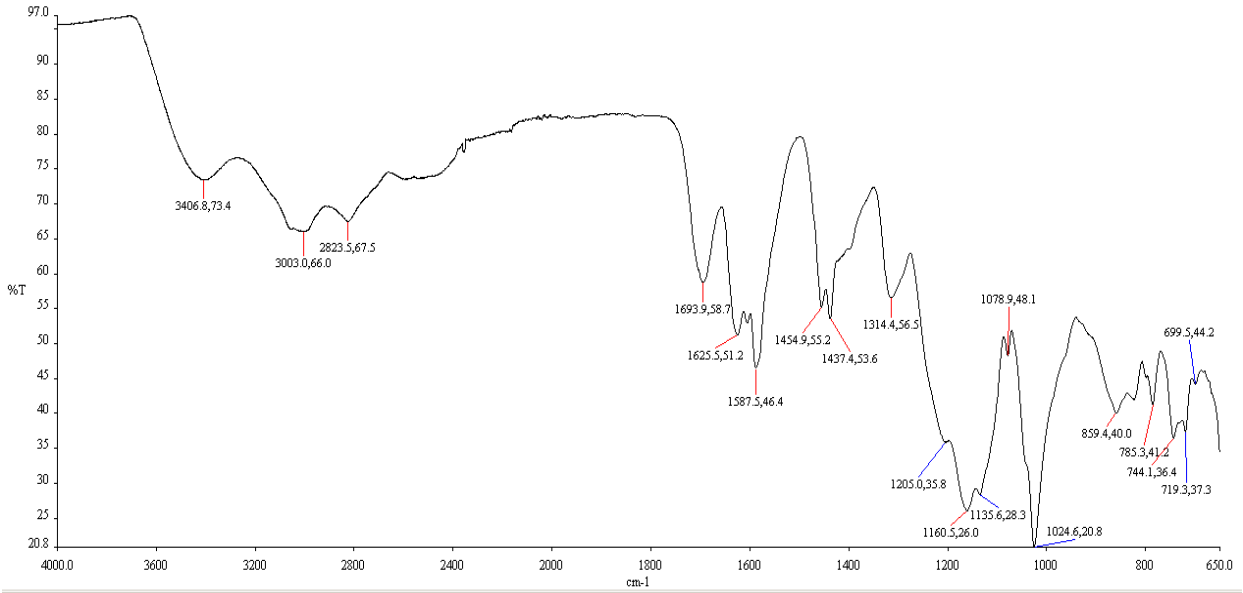


Şekil 4.4 TX-EBA'nın metanol içerisindeki LC-MS/MS spektrumu

LC-MS (ESI, Q-TOF): m/z: 270.03 [M^+ +H]. ($C_{16}H_{15}NOS$) [M^+ +H] için hesaplanan: m/z 269.36 $g.mol^{-1}$

LC-MS sonucuna göre molekül ağırlığı, reaksiyon tasarlanırken belirlenen molekül ağırlığına oldukça yakın bir değerde bulundu.

TX-EBA'nın FTIR spektrumu Şekil 4.5'te verildi.

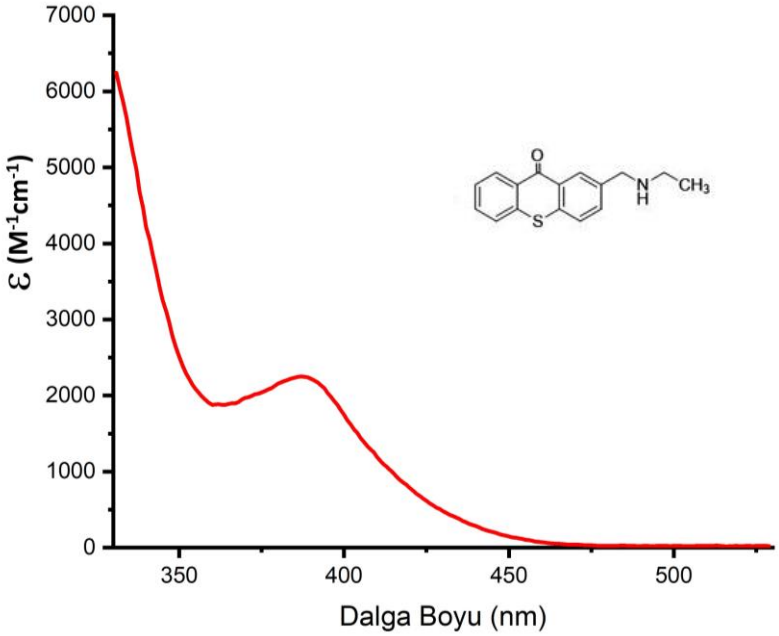


Şekil 4.5 TX-EBA'nın fotobaşlatıcısının FTIR spektrumu

TX-EBA'nın IR Spektrumu: 3406 (N-H gerilimi), 3003 (aromatik, C-H gerilimi), 2823 (alifatik, C-H gerilimi), 1693 (C=O gerilimi), 1625 ve 1587 (aromatik, C=C gerilimleri), 1454, 1437 ve 1314 (alifatik C-H düzlem içi gerilimleri), 1160 (C-O salınımı), 1024 (C-N gerilimi) 744 ve 699 (monosübstitüe aromatik, C-H düzlem dışı eğilimleri) cm^{-1}.

4.1.1 TX-EBA Fotobaşlatıcısının Absorpsiyon Spektrumu

TX-EBA [1.6 x 10^{-4} M] fotobaşlatıcısının DMSO çözücüsünde alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 4.6'da gösterilmiştir. TX-EBA'nın molar absorptivite değeri λ= 387 nm için λ_{387}=2677 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ olarak hesaplandı.

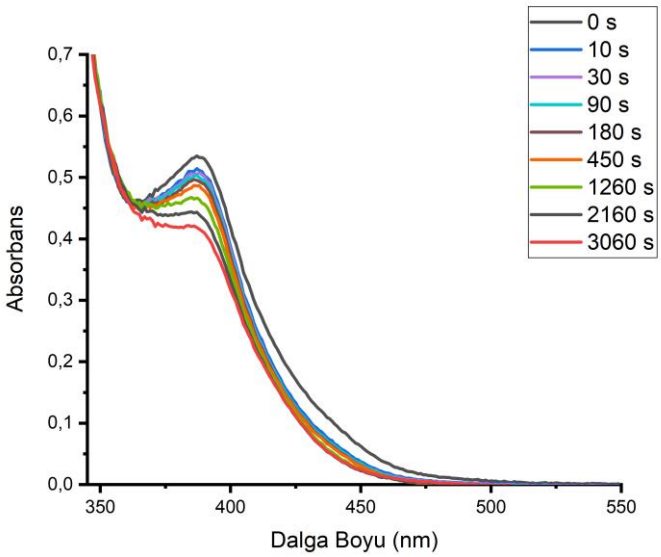


Şekil 4.6 TX-EBA [1.6 x 10^{-4} M]'nın DMSO çözücüsü içerisindeki absorpsiyon spektrumu

4.1.2 TX-EBA'nın Hava Atmosferindeki Fotoliz Çalışmaları

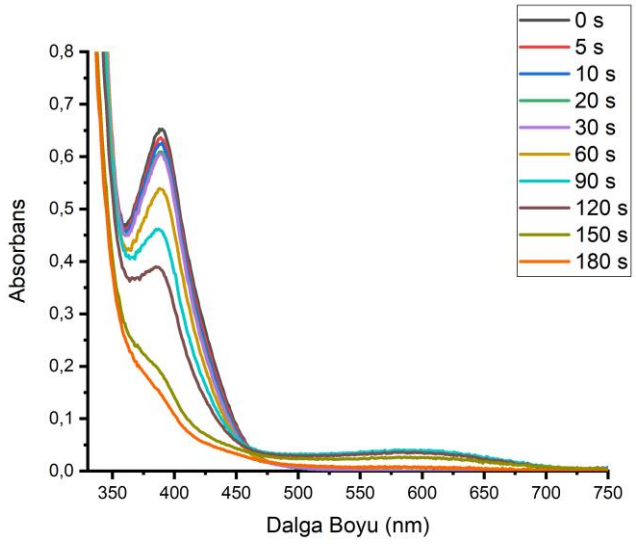
TX-EBA'nın DMSO çözücüsü içerisinde hazırlanan çözeltisinin NMDEA varlığında ve yokluğunda fotolizi hava atmosferinde incelendi. Aydınlatma işleminde, 400 W'lık orta basınçlı civa lambası içeren Hamamatsu Lightning-Cure spot aydınlatma cihazı kullanıldı. UV absorpsiyonunda λ=387 nm'deki değişim zamana bağlı olarak incelendi.

Şekil 4.7, TX-EBA [4,4 x 10^{-4} M]'nın hava ortamındaki fotolizini göstermektedir. TX-EBA fotobaşlatıcısına ait 387 nm'deki absorpsiyonların, aydınlatma zamanının artmasıyla azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.7 TX-EBA [2.0 x 10^{-4} M]'nın DMSO çözücüsü içindeki fotolizi (I_{UVA}= 100.7 mW.m^{-2} ; I_{UVB}= 48.30 mW.m^{-2})

TX-EBA [2.0 x 10^{-4} M]'nın DMSO çözücüsü ile hazırlanan çözeltisine NMDEA [2.0 x 10^{-3} M] amin ilave edildi ve hava ortamında fotolizi incelendi (Şekil 4.8). TX-EBA'nın NMDEA varlığında gerçekleşen fotolizinin çok daha kısa sürede tamamlandığı görüldü (Şekil 4.8).



Şekil 4.8 TX-EBA [2.0 x 10^{-4} M]'nın DMSO çözücüsü içinde ve NMDEA [2.0 x 10^{-3} M] varlığındaki fotolizi (I_{UVA}= 100.7 mW.m^{-2} ; I_{UVB}= 48.30 mW.m^{-2})

Formülasyonlara amin ilavesinin iki nedeni vardır. Bunlardan birincisi ortamdaki oksijeni söndürerek radikallerin sönümlendirmesini engellemek, ikincisi ise bu işlem esnasında oluşan α-aminoalkil radikallerinin başlatıcı görevi görerek monomerin polimere dönüşüm yüzdesini arttırmaktır. Fotoliz sürecinde amin varlığında dekompozisyon süresinin saptanması bu nedenle önem taşımaktadır.

4.1.3 TX-EBA Fotobaşlatıcısının Floresans Özellikleri

Sentezlenen TX-EBA fotobaşlatıcısının floresans özellikleri floresans spektroskopisi yöntemi ile incelendi. TX-EBA, DMSO çözücüsü ile çözüldükten sonra, belirli bir dalga boyunda uyarıldı ve floresans yayınım spektrumu alındı. Elde edilen yayınım spektrumunun maksimumu kullanılarak, fotobaşlatıcının floresans uyarılma spektrumu bulundu. Standart olarak 9,10-difenilantresen kullanılarak Eşitlik 4.1 yardımı ile floresans kuvantum verimi hesaplandı. TX-EBA'nın kuantum verimi değeri $\Phi_f = 0.026$ bulundu.

$$\text{“}\Phi_{F(\text{örnek})} = \Phi_{F(\text{Standart})} \text{ x } \frac{\text{Alan (Örnek)}}{\text{Alan (Standart)}} \quad (4.1)$$

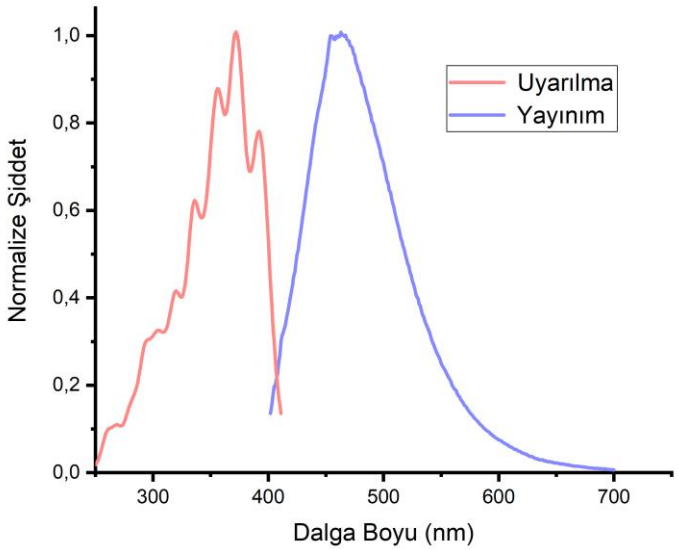
$\Phi_{F(\text{Örnek})}$: Örneğin floresans kuvantum verimi.

$\Phi_{F(\text{Standart})}$: 9,10-difenilantrasenin floresans kuvantum verimi ($\Phi_F = 0.95$)

Alan(Örnek): Örneğin floresans yayınım grafiğinin altında kalan alan.

Alan(Standart): 9,10-difenil antrasenin floresans yayınım grafiğinin altında kalan alan” [69].

TX-EBA fotobaşlatıcısı'nın DMSO içerisindeki çözeltisinin 372 nm'de uyarılmasıyla floresans yayınım spektrumu alındı (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 TX-EBA'nın DMSO çözücüsünde alınan floresans spektrumu ($\lambda_{uyarılma}$=372 nm)

TX-EBA'nin floresans uyarılma ve yayınım spektrumlarının 402 nm'deki kesişme noktası kullanılarak uyarılmış singlet hal enerjisi $E_{singlet}$= 297.58 kJ. mol^{-1} olarak hesaplandı.

Tablo 4.1'de TX-EBA [1.6 x 10^{-4} M]'nın DMSO içerisinde ölçülen fotofiziksel özellikleri görülmektedir.

Tablo 4.1 TX-EBA [1.6 x 10^{-4} M]'nın DMSO içerisinde ölçülen fotofiziksel özellikleri

ε_{387} (L.mol^{-1}.cm^{-1})	$E_{singlet}$ (kJ.mol^{-1})	Φ_F
2677	297.58	0.026

4.1.4 TX-EBA Fotobaşlatıcısının Amin ile Sönümlenmesinin Floresans Spektreskopisi Kullanılarak İncelenmesi

Uyarılmış hal boyunca gerçekleşen çarpışmayla söndürme işleminde; yük transfer ya da enerji transfer reaksiyonları veya temel halde kompleks oluşumu floresans şiddetinde azalmaya neden olabilir.

Floresans sönümlenmesi genellikle statik (kompleks oluşumu) ve dinamik (çarpışma) olarak meydana gelir. Statik sönümlenme, sönümlendirici ile florofor arasında temel halden meydana gelir. Dinamik sönümleme ise uyarılmış floroforun molekül ya da atomla teması durumunda meydana gelir ve temel hale ışımasız geçiş yapar.

Florofor ve sönümlendirici arasındaki dinamik sönümleme etkinliği, floroforun uyarılmış halinin ömrü ve sönümlendirici konsantrasyonu ile sınırlıdır ve dinamik sönümleme Stern-Volmer eşitliği ile belirlenir.

$$I_0 / I = 1 + K_{sv} [Q] \qquad (4.2)$$

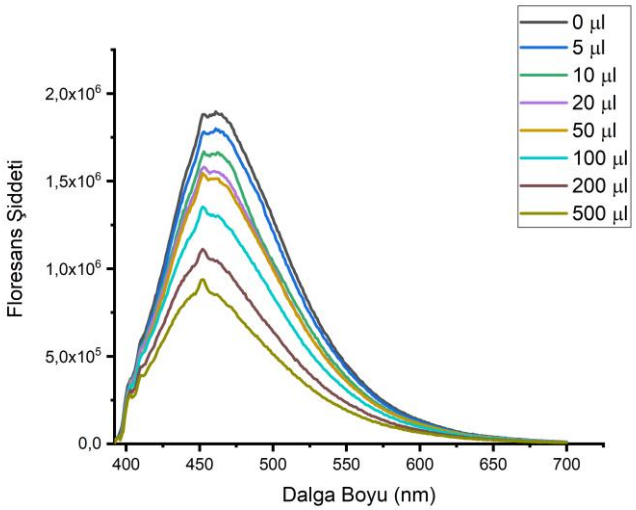
I_0: Başlatıcının başlangıç floresans şiddeti

I: Sönümleyicinin eklenmesinin ardından başlatıcının floresans şiddeti

K_{sv}: Sönümleme hız sabiti

[Q]: Sönümleyicinin konsantrasyonu

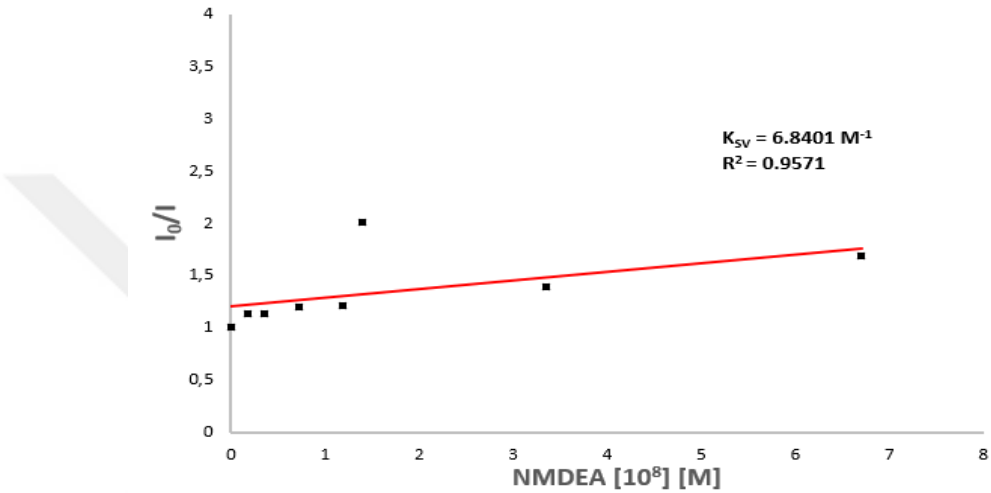
Sönümleme çalışmalarında, TX-EBA'nın DMSO da hazırlanan çözeltisine [7.4 x 10^{-5} M] farklı miktarlarda NMDEA [7.4 x 10^{-4} M] ilave edilerek, floresans spektrofotometresiyle, sönümleyicinin değişen konsantrasyona bağlı olarak, fotobaşlatıcının floresans yayınım şiddetindeki değişim incelendi (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 TX-EBA'nın [7.4 x 10^{-5} M] DMSO içerisindeki çözeltisine farklı oranlarda NMDEA [7.4 x 10^{-4} M] ilave edilmesiyle elde edilen floresans yayınım spektrumu (λ_{uy}: 395 nm)

NMDEA sönümleyicisinin konsantrasyonunun artmasıyla TX-EBA'nın floresans şiddetinde (452 nm) azalma gerçekleşmiştir. Bu azalma etkin sönümlenmeyi göstermektedir (Şekil 4.10).

Elde edilen veriler, Stern-Volmer eşitliğine göre grafiğe geçirildi ve düzgün bir doğru elde edildi. 452 nm'de azalan pikin lineer regrasyon sabiti 0.96 olarak hesaplandı. I_0/I ve sönümlendiricinin konsantrasyonu arasındaki yüksek korelasyon, Stern-Volmer eşitliği ile uyum içinde olduğunu gösterir ($K_{sv(452)}$: 6.8401), (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 TX-EBA fotobaşlatıcısına farklı konsantrasyonlarda NMDEA ilave edilmesiyle oluşan Stern-Volmer eğrisi ($K_{sv(452)}$: 6.8401)

4.1.5 TX-EBA Varlığında Metilmetakrilat (MMA)'ın Polimerizasyon Çalışmaları

TX-EBA fotobaşlatıcısının fotobaşlatma etkinliği, metil metakrilatın (MMA) fotopolimerizasyonu gerçekleştirerek incelendi. TX-EBA'nın, DMF çözücüsünde [$1x10^{-3}$ ve $1x10^{-4}$ M] konsantrasyonlardaki iki farklı örneği, NMDEA [$1x10^{-2}$ M] varlığında ve yokluğunda, MMA [4.68 M] ile birlikte, hava ve azot ortamında, ışık yoğunluğu (I_{UVA}: 13.1 $mW.m^{-2}$; I_{UVB}: 99.0 $mW.m^{-1}$) olan 12 adet UV_A ve UV_C lamba ve soğutucu fanı bulunan fotoreaktörde 60 dakika boyunca aydınlatıldı. Örnekler, 15 mL metanolde çöktürüldükten sonra krozelerden süzüldü ve sabit tartıma gelinceye dek oda sıcaklığında kurutuldu. Eşitlik 4.3 kullanılarak, gravimetrik olarak dönüşüm yüzdeleri hesaplandı.

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

Tablo 4.2, MMA'nın, TX-EBA beraberinde amin varlığımda ve yokluğunda hava ve N_2 ortamında yapılan fotopolimerizasyon çalışmaları ile elde edilen verileri göstermektedir.

Tablo 4.2 MMA'nın TX-EBA beraberinde DMF içerisinde hava ve azot ortamında amin varlığında ve yokluğunda fotobaşlatılmış polimerizasyonu

TX-EBA (M)	NMDEA (M)	N_2	% Dönüşüm	Mn ($x10^5$)	Mw ($x10^5$)	D
1×10^{-3}	-	-	-	-	-	-
	-	+	-	-	-	-
	1×10^{-2}	-	15.08	4.95	8.33	1.68
	1×10^{-2}	+	12.42	4.63	8.23	1.77
1×10^{-4}	-	-	-	-	-	-
	-	+	-	-	-	-
	1×10^{-3}	-	2.54	7.11	19.77	2.78
	1×10^{-3}	+	4.83	6.29	20.92	3.33

MMA [4.68 M] $t_{\text{aydınlatma süresi}}$ = 60 dakika

Tablo 4.2'de görüldüğü gibi hava ortamında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, oksijenin II. Tip fotobaşlatıcılar üzerine olan olumsuz etkisine karşın, TX-EBA'nın hava ortamında çalıştığı görüldü. $1x10^{-3}$ M fotobaşlatıcı konsantrasyonunda en yüksek dönüşüm yüzdesi %15.08 elde edildi.

II. tip fotobaşlatıcıların kullanıldığı sistemlerde yardımcı başlatıcı olarak kullanılan aminler reaksiyon ortamında oksijenin konsantrasyonunu azaltır. Ayrıca oluşan α-aminoalkil radikalleri de polimerizasyonda başlatıcı radikal görevi yapmaktadır.

Formülasyonlara eklenen tersiyer bir amin olan N-metildietanolamin'in; oksijenin olumsuz etkisini gidererek polimerizasyonun dönüşüm yüzdesini arttırdığı bulundu.

4.1.6 TX-EBA'nın Çok Fonksiyonlu Akrilatlar Varlığında Fotobaşlatılmış Polimerizasyonunun Foto-DSC Yöntemiyle İncelenmesi

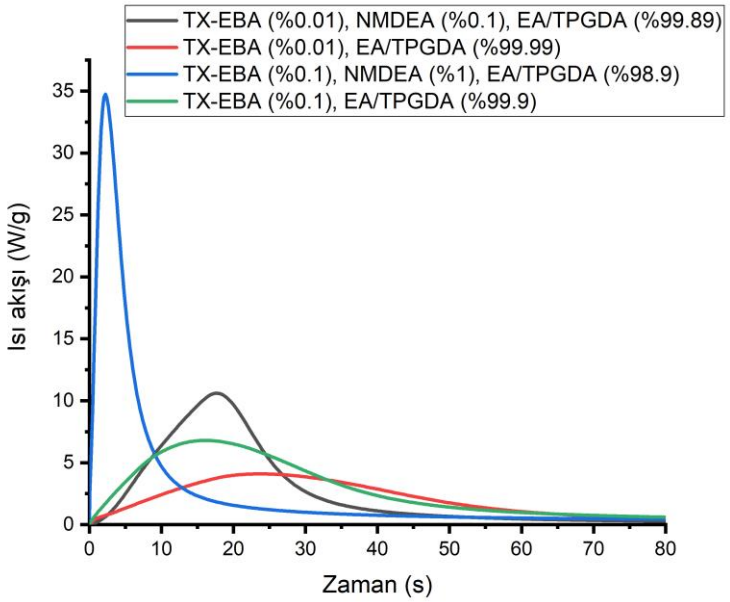
Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansını hızlı ve etkin olarak incelemek amacıyla kullanılan oldukça etkili bir yöntemdir. Epoksiakrilat'ın fotopolimerizasyonu TX-EBA beraberinde aminsiz ve NMDEA varlığında hazırlanan formülasyonlar (formülasyon 1,2,3,4) Foto-DSC yöntemi kullanılarak incelendi.

P-3038' in TX-EBA (% 0.01 ve % 0.1 ağ/ağ) fotobaşlatıcısı beraberinde ve farklı amin konsantrasyonlarında (% 0.1 ve % 1 ağ/ağ) hazırlanan formülasyonlar alüminyum penler içerisinde yaklaşık 2 mg olarak tartıldı ve 25 ^{o}C'de izotermal olarak fotokalorimetrenin 35 mW/cm^{-2} ışık yoğunluğundaki UV spot lambasıyla, inert atmosferde (azot akışı: 50 ml.dak^{-1}) aydınlatıldı (Tablo 4.3).

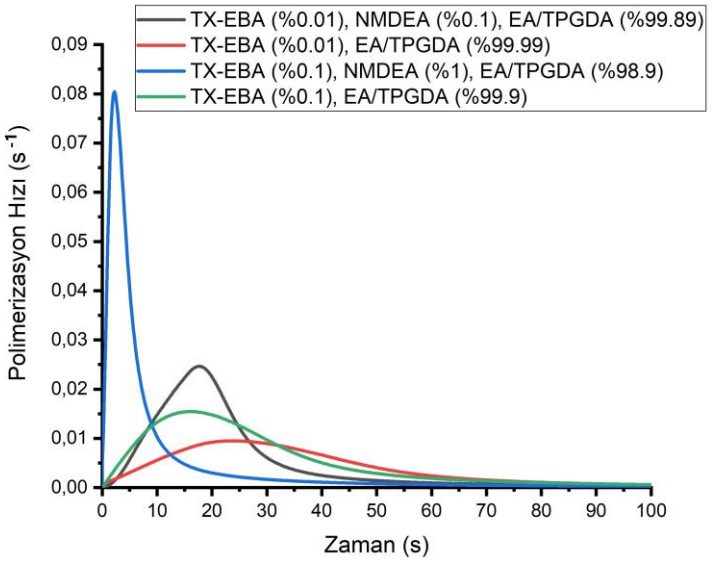
Tablo 4.3 Foto-DSC çalışması için hazırlanan formülasyonların bileşimi

			Akrilatlar	
Formülasyon	**TX-EBA (% ağ/ağ)**	**NMDEA (%ağ/ağ)**	**P-3038 (EA)**	**TPGDA**
1	0.01	0.1	69.92	29.97
2	0.01	-	69.99	29.99
3	0.1	1	69.23	29.67
4	0.1	-	69.93	29.97

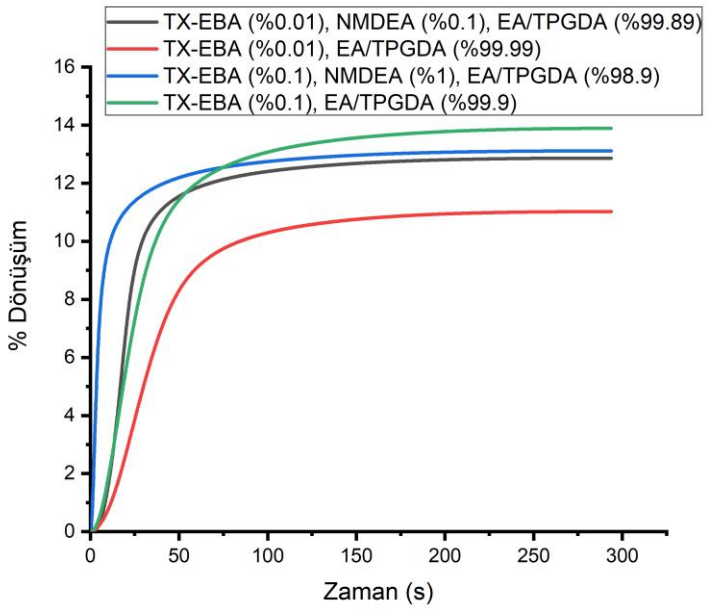
Foto-DSC cihazı kullanılarak elde edilen verilerden, fotopolimerizasyon reaksiyonlarının zamana bağlı ısı akış eğrileri, polimerizasyon hızları ve dönüşüm yüzdeleri hesaplandı ve sonuçlar Şekil 4.12- 4.14'de verildi.



Şekil 4.12 TX-EBA beraberinde Epoksi akrilatın (%70 P-3038+%30 TPGDA) amin varlığında ve yokluğunda elde edilen polimerizasyonunun ısı akış grafiği (Işık yoğunluğu=35 mW.cm^{-2})



Şekil 4.13 TX-EBA beraberinde Epoksi akrilatın (%70 P-3038+%30 TPGDA) amin varlığında ve yokluğunda polimerizasyonunun hız grafiği (Işık yoğunluğu=35 mW.cm^{-2})



Şekil 4.14 TX-EBA beraberinde Epoksi akrilatın (%70 P-3038+%30 TPGDA) amin varlığında ve yokluğunda polimerizasyonunun dönüşüm grafiği (Işık yoğunluğu=35 mW.cm^{-2})

Kullanılan ışık kaynağının gücü 35 mW.cm^{-2} olduğundan elde edilen dönüşüm yüzde değerleri düşük bulunmuştur. Bununla beraber formülasyonların kıyaslanması açısından elde edilen sonuçlar önemlidir. Foto-DSC deneyleri azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir ancak amin içermeyen formülasyonların polimerizasyonda başlangıçtaki aydınlatma sürelerinde gecikmeye neden olduğu görülmüştür. Bunun en önemli nedeni formülasyonda çözünmüş oksijen miktarından kaynaklanmaktadır. Aydınlatma süresi arttırıldığında aminsiz formülasyon daha yüksek dönüşüm yüzde değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Ağırlıkça %0.1 konsantrasyonuna sahip formülasyonun dönüşüm yüzdesi en yüksek olduğu bulunmuştur.

5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Sanayide yaygın olarak kullanılan ve literatürde fazla sayıda araştırmaya konu olan tiyokzanton fotobaşlatıcısının bir türevi, 2-((Etilamino)Metil)-9H-Tiyoksanten-9-on (TX-EBA), ilk kez sentezlendi ve literatüre kazandırıldı.

Tablo 5.1'de, TX-EBA'nın DMSO çözücüsü içerisinde elde edilen fotofiziksel özellikleri özetlenmiştir.

Tablo 5.1 TX-EBA fotobaşlatıcısına ait fotofiziksel özellikler

BİLEŞİK	**ε_{387} (L.mol^{-1}.cm^{-1})**	**$E_{singlet}$ (kJ.mol^{-1})**	**Φ_F**
TX-EBA	2677	297.58	0.026

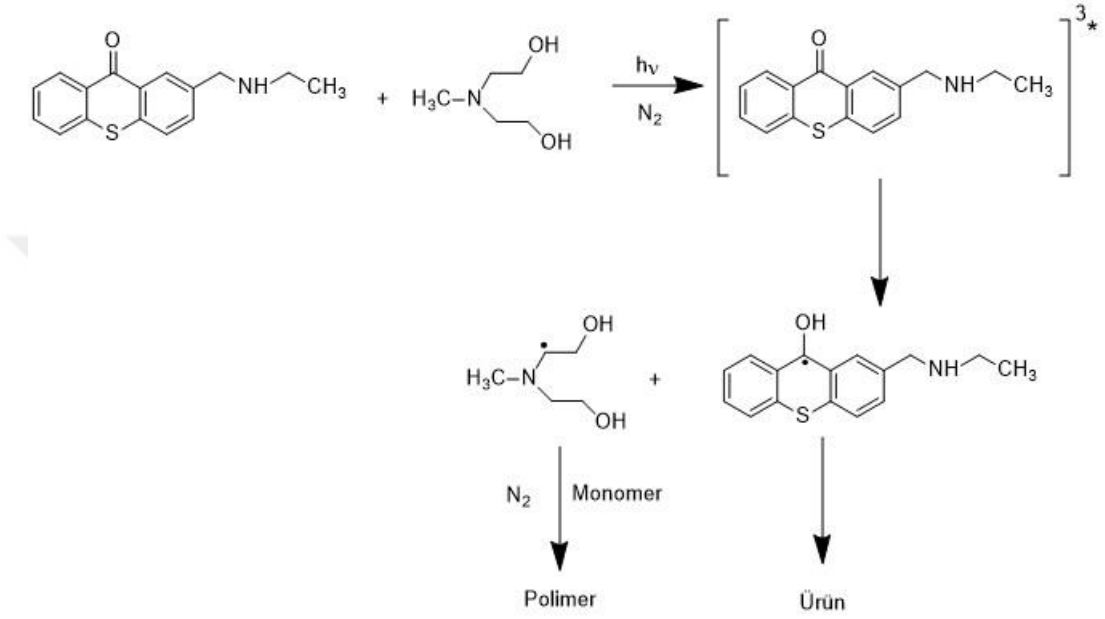
Tez çalışması kapsamında, floresans spektrofotometresi ile TX-EBA'nın Stern-Volmer sönümlenmesi NMDEA ilavesiyle incelendi. Amin konsantrasyonunun artmasıyla floresans emisyon şiddetinde (452 nm) azalma görüldü. 452 nm'deki pike ait değişimin lineer regrasyon sabiti 0.96, I_0/I ve sönümlendiricinin konsantrasyonu [Q] arasındaki $K_{sv(452)}$: 6.84 bulundu.

TX-EBA'nın, metil metakrilatın fotopolimerizasyonunu hava ve N_2 ortamlarında, bir tersiyer amin olan NMDEA varlığında etkin bir şekilde başlattığı görüldü ve etkin fotobaşlatıcı konsantrasyonu hava ve azot atmosferlerinde, $1x10^{-3}$ M olarak belirlendi.

TX-EBA'nın oksijenin olumsuz etkisi nedeniyle hava atmosferinde polimerizasyonu başlatmak için yetersiz kaldığı ve tersiyer bir amin olan N-metildietanolaminin ilavesinin oksijenin söndürülmesi ve başlatıcı radikal oluşumuna katkı sağladığı görüldü.

Fotofiziksel ve fotokimyasal çalışmalar sonucunda, TX-EBA fotobaşlatıcısının yüksek molar absorptivite katsayısı (ε=2677 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) ve düşük floresans kuvantum verimi (Φ_F=0.026) nedeniyle akrilat ve metakrilatların fotopolimerizasyonunu amin varlığında triplet hal üzerinden başlattığı düşünülmüştür.

Şekil 5.1'de TX-EBA'nın olası fotobaşlatma mekanizması verilmiştir.



Şekil 5.1 TX-EBA'nın azot ve amin ortamında olan fotobaşlatma mekanizması

Fotobaşlatıcının ileri araştırma uygulamalarında kullanımına yönelik çalışmalar devam etmektedir.

KAYNAKÇA

[1] Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J., (2010), "Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities", Macromolecules, 43(15), 6245-6260.

[2] Zhang, Y., Xu, Y., Simon-Masseron, A., & Lalevée, J. (2021). Radical photoinitiation with LEDs and applications in the 3D printing of composites. Chemical Society Reviews, 50(6), 3824-3841.

[3] Dietliker, K., (1991). "Chemistry and Technology UV & EB Formulation, Coatings, Inks and Paints", Sita Technology, 198.

[4] Esen, D. S., Cakir Yigit, N., Tunca, U., Hizal, G., & Arsu, N., (2021), "Synthesis and characterization of multiarm (Benzoin-PS) m-polyDVB star polymer as a polymeric photoinitiator for polymerization of acrylates and methacrylates", Journal of Polymer Science, 59(18), 2082-2093.

[5] Fouassier, J. P., et al., (2012). "Photoinitiators for Polymer Synthesis", John Wiley & Sons, ProQuest Ebook Central.

[6] Roffey C. Photogeneration of reactive species for UV-curing. New York: Wiley; 1997, 1002 pp.

[7] Leach RH. Radiation curable systems. In: The printing manual. 4th ed. Van Nostrand Reinhold London: Chapman & Hall; 1988. p. 514–61.

[8] Allonas X, Croutxé-Barghorn C, Bögl KW, Helle N, Schreiber GA. Radiation chemistry. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2012, http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a22 471.pub2, 34 pp.)

[9] Ledwith, A. (1973). Initiation of free-radical polymerization by photoinduced electron-transfer processes. Polymer, 14, 521.

[10] Davidson, R. S., Bethel, D., & Gold, V. (1983). Advances in physical chemistry. Academic Press, London.

[11] Ledwith, A., & JA, B. (1978). Exciplex Interactions In Photoinitiation Of Polymerisation By Fluorenone-Amine Systems.

[12] Kreutzer, J., Kaya, K., & Yagci, Y., (2017), "Poly (propylene oxide)-thioxanthone as one-component Type II polymeric photoinitiator for free radical polymerization with low migration behavior", European Polymer Journal, 95, 71-81.

[13] Dadashi-Silab, S., Aydogan, C., & Yagci, Y., (2015), "Shining a light on an adaptable photoinitiator: advances in photopolymerizations initiated by thioxanthones", Polymer Chemistry, 6(37), 6595-6615.

[14] Karaca, N., Ocal, N., Arsu, N., & Jockusch, S., (2016), "Thioxanthone-benzothiophenes as photoinitiator for free radical polymerization", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 331, 22-28.

[15] Davis, M. J., AA, G., JRA, Y., & MA, P. (1978). The UV-Curing Behaviour of Some Photoinitiators and Photoactivators.

[16] Arsu, N., Aydin, M., Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J., (2006)., "One component thioxanthone based Type II photoinitiators", Photochemistry and UV curing: new trends, 1, 17-29.

[17] Mutlu, S., Watanabe, K., Takahara, S., & Arsu, N., (2018), "Thioxanthone–anthracene-9-carboxylic acid as radical photoinitiator in the presence of atmospheric air", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 56(16), 1878-1883.

[18] Gren, W. A., Timms, A. ve Gren H. P., (1991), "Propoxy Substitued Thioxanthones as Photoinitiators ad Sensitisers fort he UV Curing of Pigmented Systems", Radtech Europe Edinburg, 29 Sept-2 Oct.].

[19] Schnabel, W., (2007). "Polymers and Lights, Fundamentals and Technical Applications", Wiley –Vch Verlag Gmbh&Co.Kgaa, Weinheim.

[20] Fouassier,J.P., (1995). "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundementals and Applications", Henser Publishers.

[21] Carlini, C., & Angiolini, L. (1995). Polymers as free radical photoinitiators. Synthesis and Photosynthesis, 127-214.

[22] Angiolini, L., Caretti, D., & Salatelli, E. (2000). Synthesis and photoinitiation activity of radical polymeric photoinitiators bearing side-chain camphorquinone moieties. Macromolecular Chemistry and Physics, 201(18), 2646-2653.

[23] Degirmenci, M., Hizal, G., & Yagci, Y. (2002). Synthesis and characterization of macrophotoinitiators of poly (ε-caprolactone) and their use in block copolymerization. Macromolecules, 35(22), 8265-8270.

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

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

[26] Crivello, J. V., Dietliker, K., & Bradley, G. (1998). Chemistry & technology of UV & EB formulation for coatings, inks & paints.

[27] Hageman, H. S. Photopolymerization and Photoimaging Sci-ence and Technology; Elsevier: London, 1989.

[28] Dumur, F. (2021). Recent advances on coumarin-based photoinitiators of polymerization. European Polymer Journal, 110962.

[29] Banwell, C. N., McCash, E. M., (1994). "Fundamentals of molecular spectroscopy" (Vol. 851). New York: McGraw-Hill.

[30] Sarıkaya, Y., (2007). "Fizikokimya", 8. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

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

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

[33] Ranby, B., Rabek, F.J., (1975). “Photodegradation Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers”, John Wiley and Sons, London.

[34] Turro, N., (1991). “Modern Molecular Photochemistry”, New york, University Science Books.

[35] Odian, G., (1991). “Principles of Polymerization, Wiley-Interscience Press”, New York.

[36] Pappas, S.P., (1992). “Radiation Curing Science and Technolgy”, Plenium Press, Newyork.

[37] Coxon, J. M., Halton B., “Organic Photochemistry", Cambridge University Texts, 1974.

[38] Liu, Y. C., (2002). "Preparing and stabilizing colloidal nanoparticles with a helical synthetic polymer", Langmuir 18, 10500-10502.

[39] Hatsdy. “HOMO/LUMO Kavramı: Bağlayıcı yörünge ile antibağlayıcı yörünge arasındaki enerji farkı”, Erişim : 12 Ocak 2023, https://hatsudy.com/jp/homo.html

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

[41] Ondokuz Mayıs Üniversitesi. “Elektronik Geçişler”, Erişim: 10 Ocak 2023, https://avys.omu.edu.tr/storage/app/public/icbudak/109094/3_ELEKTRONIK_GECISLER.pdf

[42] Gazi Üniversitesi, Ultraviyole/Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi, http://w3.gazi.edu.tr/~mkaracan/enstrumental.pdf, 19 Ekim 2018.

[43] Sindhu, P.S., (2011). “Elements of Molecular Spectroscopy”, New Academic Science, Ebook

[44] Gazi Üniversitesi. “Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi İle Tek Ve İki Bileşenli Karışımda Tayin”, Erişim: 4 Mart 2022, https://avesis.gazi.edu.tr/resume/downloadfile/mkaracan?key=605b4b43-ced3-4589-95d5-7c9a655b3cbb#:~:text=n%E2%86%92%CF%83*%20Ge%C3%A7i%C5%9Fleri%3A%20Bu,nm%20aral%C4%B1%C4%9F%C4%B1ndaki%20b%C3%B6lgede%20yer%20al%C4%B1r.

[45] Valeur, B., (2001). “Molecular Fluorescence Principles and Applications”, Wiley-VCH, Weinheim.

[46] Klessinger, M., (1995). “Excited States and Photochemistry of Organic Molecules”, 5. Kısım, Colorado.

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

[48] Thompson, L. F., Willson, C.G., Bowden, M.J., (1983). “Introduction to Microlithography: Theory, Materials and Processing”, ACS Symposium Series No. 219, American Chemical Society, Washington, DC.

[49] Green, G. E., Stark, B. P., and Zahir, S. A., (1981). "Photocross-linkable resin systems", Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews 21.2: 187-273.

[50] Delzenne, G. A., (1979). “Organic photochemical imaging systems”, Advances in photochemistry, 1-103.

[51] Pappas, S. P., (1985). “UV Curing: Science and Technology”, Vols 1 and 2, Technology Marketing Corporation.

[52] Senich, G. A., Florin, R. E., (1984). “Radiation curing of coatings”, Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 24(2), 239-324.

[53] Pappas, S. P., (1978). “UV Curing: Science and Technology”, Technology Marketing Corp., Norwalk, CT.

[54] Wentink, S. G., Koch. S. D., (1981). “UV Curing in Screen Printing for Printed Circuits and the Graphic Arts”, Technology Marketing Corp., Norwalk, CT.

[55] Lago M.A, Quiros A., Sendon R., Bustos J., Nieto M., Paseiro P., (2015). “Photoinitiators: a food safety reviwe”, Foof Additives Contaminants. London.

[56] Green WA., (2010). “Industrial photoinitiators: a technical guide” Boca Ratón (FL): Taylor & Francis.

[57] Slopek, R.P., (2005). “In-Sıtu Monitoring of Photopolymerization Using Microrheology”, Georgia Institute of Technology.

[58] Mishra, M., & Yagci, Y., (1998). “Handbook of radical vinyl polymerization (Vol. 73)”, CRC Press.

[59] Angiolini, L., Caretti, D., Carlini, C., Corelli, E. Salatelli, E., (1999). “Polymeric Photoinitiators Having Benzoin Methylether Moieties Connected to the Main Chain Through the Benzyl Aromatic Ring and Their Activity for UltravioletCurable Coatings”, Polymer 40, 7197-7207.

[60] Segurola, J., Allen, N., Edge, M., Roberts., I., (1999). “Photochemistry and Photoinduced Chemical Crosslinking Activity of Acrylated Prepolymers by Several Commercial Type I Far UV Photoinitiators”, Polymer Degradation and Stability 65, 153-160.

[61] Wicks, Z.W., Jones, F.N., Pappas, S.P. ve Wicks, D.A., (2007). “Organic Coatings Science and Technology”, Wiley-Interscience, N.J., U.S.A.

[62] Aydin, M, Arsu, N, Yagci, Y. ve diğerleri, (2005). “Mechanistic study of photoinitiated free radical polymerization using thioxanthone thioacetic acid as one-component type II photoinitiator”, Macromolecules, 38 (10): 4133-4138.

[63] Davis, M. J., Doherty, J., Godfrey, P. N., Gren, P. N., Yung, J. R. A., Parrish, M. A., (1978). “J. Oil. Col. Chem. Assoc.”, 11, 256−263.

[64] Arsu, N., Reetz, I., Yağcı, Y. ve Mishra, M.K., (2007). "Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization and Technology", Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization, 8: 142-171.

[65] Balta, D.K., Arsu N., Yagci, Y., Sundaresan, A.K., Jockusch, S., Turro, N.J., (2011). "Mechanism of Photoinitiated Free Radical Polymerization by Thioxanthone−Anthracene in the Presence of Air", Macromolecules, 44:2531-2535.

[66] 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.

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

[68] Aydın M., Arsu N. Yagcı Y., (2003). "One Component Bimolecular Photoinitiating Systems, 2a Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", Macromol. Rapid Commun., 24, 718-723.

[69] Bean, A. J. (1992). Radiation Curing Science and Technology (SP Pappas Ed.) P. 301.

[70] Fouassier, J. P., & Rabek, J. F. (Eds.). (1993). Radiation curing in polymer science and technology: Practical aspects and applications (Vol. 1). Springer Science & Business Media.

[71] Pappas S. P, (1989), "Comprehensive Polymer Science. Pergamon", Oxford, 643.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirisi

Büyükdurmuş S., Batıbay G. S., Kazancıoğlu Özçelik E., Aydın M., Arsu N., "Synthesis of A Novel Visible Light Photoinitiator And Investigation Of Photoinitiation Efficiency" Paintistanbul & Turkcoat 2021 Virtual Congress On Organic Coatings, Polymers and Related Material, 2021.