

152282

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

152282

**FLORESANS TEKNİK KULLANILARAK FARKLI
POLİMER SİSTEMLERİNDE AĞ YAPI OLUŞUM
SÜRECİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Demet KAYA

(509982016)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21 Mayıs 2004

Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Temmuz 2004

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Önder PEKCAN
Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Nihat BERKER (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Galip TEPEHAN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Yani SKARLATOS (B.Ü.)
Doç. Dr. Levent DEMİREL (K.Ü.)

Önder Pekcan
Nihat Berker
Galip Tepehan
Yani Skarlatos
Levent Demirel

TEMMUZ 2004

ÖNSÖZ

Öncelikle lisans seviyesinden doktora programının sonuna değin olan eğitim sürecim boyunca özendirici bilimsel yaklaşımları ile çalışmalarımı şekillendiren ve her zaman göstermiş olduğu anlayış ve pozitif yanlarıyla beni yönlendiren danışman hocam sayın Prof. Dr. Önder PEKCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmam süresince pek çok ortak çalışma gerçekleştirerek kendisinden çok şey öğrendiğim Doç Dr. Yaşar YILMAZ'a, gerek bilimsel gerekse teknik olarak danıştığım konularda her zaman yardımlarıyla yanımda olup bana destek veren Yar. Doç. Dr. Matem ERDOĞAN'a ve çalışma arkadaşım Arş. Gör. Şaziye UĞUR'a yardımları için teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde bulunarak raporlarımı inceleyen ve yorumlarıyla çalışmalarına katkıda bulunan sayın Prof. Dr. Oğuz OKAY ve Prof. Dr. Nihat BERKER'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu yoğun çalışma sürecim boyunca manevi destekleriyle beni daima motive eden ve gereğinden fazla özveride bulunan aileme sonsuz sevgilerimle...

Mayıs 2004

Demet KAYA

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xvi
1-GİRİŞ	1
2-TEORİK VARSAYIMLAR	9
2.1-Kinetik Teori	9
2.2-İstatistik Teoriler	24
2.2.1-Klasik Teori	25
2.2.2- Sızma Teorisi	27
2.3- Renormalizasyon Teorisi	34
3-FLORESANS TEKNİK	39
3.1- Aromatik Molekül Işıması	39
3.2- Floresans Yaşam Zamanı	46
3.3.-Floresans Sönüm	49
3.4- Ağ Yapı Oluşumunun Floresans Teknikle Modellenmesi	52
4-DENEYLER	57
4.1- Malzemeler	57
4.2- Zaman Ayrımlı Floresans (FTRF) Spektrometresi	60
4.3- Kararlı Durum Floresans (SSF) Spektrometresi	64
5-VERİLER	66
5.1- Ağ Yapı Oluşumu ve Etkin Hız Sabiti	66
5.1.1- Sıcaklığın Etkisi	73
5.1.2. Çapraz Bağlayıcının Etkisi	92
5.2- Ağ Yapı Oluşum Süresince Faz Geçişi ve Kritik Üsler	102
5.2.1- PMMA ağ yapısı	102
5.2.2- PEMA ağ yapısı	110
5.2.3- PS ağ yapısı	117
5.2.4- PAAM ağ yapısı	121
5.3- Karışık Ağ Yapı Oluşum Süresince Faz Geçişi ve Kritik Üsler	141
5.3.1- PMMA-PEMA ağ yapısı (FTRF sonuçları)	141

5.3.2- PMMA-PEMA ağ yapısı (SSF sonuçları)	144
6- SONUÇLAR ve TARTIŞMA	149
KAYNAKLAR	160
EKLER	169
ÖZGEÇMİŞ	175



KISALTMALAR

FTRF	: Zaman ayrımlı hızlı geçici floresans teknik
SSF	: Kararlı durum floresans teknik
MMA	: Metilmetakrilat
PMMA	: Polimetilmetakrilat
EMA	: Etilmetakrilat
PEMA	: Polietilmetakrilat
S	: Stiren
PS	: Polistiren
AAm	: Akrilamit
PAAm	: Poliakrilamit
EGDM	: Etilen glikol dimetakrilat
DVB	: Divinilbenzen
BIS	: N-N'metilenbisakrilamit
Py	: Piren molekülleri
POH	: Pirenin
AIBN	: 2,2'azobisisobutironitril
BP	: Benzoylperoksit
APS	: Amonyumpersulfat
TEMED	: Tetrametiletildiamin

TABLO LİSTESİ**SAYFA NO**

Tablo 2.1- Farklı latis türleri için nokta ve bağ sızma eşik değerleri.....	30
Tablo 2.2- Sızma eşiği civarında tanımlanan kritik üslerin boyuta göre değerleri..	38
Tablo 3.1- Karakteristik yaşam zaman değerleri.....	45
Tablo 3.2- Çift molekülü uyarılmış durum sönüm işlemleri.....	49
Tablo 5.1- FTRF teknik kullanılarak farklı sıcaklıklardaki bulk kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süresince elde edilen bazı fiziksel parametreler.....	91
Tablo 5.2- FTRF teknik kullanılarak farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarındaki bulk kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süresince elde edilen bazı fiziksel parametreler.....	99
Tablo 5.3- PMMA ağ yapı oluşum süresince FTRF teknik kullanılarak hesaplanan bazı fiziksel parametreler.....	101
Tablo 5.4- PMMA ağ yapı oluşum süresince zaman ayrımlı floresans spektrometresi ile elde edilen bazı fiziksel parametreler.....	109
Tablo 5.5- PEMA ağ yapı oluşum süresince FTRF teknik kullanılarak elde edilen bazı fiziksel parametreler.....	113
Tablo 5.6- PEMA ağ yapı oluşum süresince SSF teknik kullanılarak elde edilen bazı fiziksel parametreler.....	117
Tablo 5.7- Farklı sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için PS ağ yapı oluşum süresince FTRF teknik kullanılarak elde edilen bazı fiziksel parametreler.....	120
Tablo 5.8- Farklı AAm konsantrasyonları için hesaplanan bazı fiziksel parametreler.....	138
Tablo 5.9- Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için hesaplanan bazı fiziksel parametreler.....	139
Tablo 5.10- Farklı sıcaklıklarda hesaplanan bazı fiziksel parametreler.....	140
Tablo 5.11- Farklı teorik yöntemlerle hesaplanan kritik genlik oranları.....	140
Tablo 5.12- FTRF teknik kullanılarak PMMA-PEMA karışık polimer sistemi için hesaplanan fiziksel parametreler.....	144
Tablo 5.13- SSF teknik kullanılarak PMMA-PEMA karışık kopolimer sisteminde ağ yapı oluşum süresince hesaplanan fiziksel parametreler.....	148

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 1.1- Ağ yapı oluşum süresince makroradikalin polimer zincirleri ile olan a) döngü (primary cyclization), b) çapraz bağ ve c) katlı (multiple) çapraz bağ veya ikincil döngü (secondary cyclization) oluşumları.....	4
Şekil 1.2- Yapısal oluşumunu tamamlamış tipik bir jelin şematik gösterimi	5
Şekil 2.1- Vinil-divinil kopolimerizasyonun ile çapraz bağ oluşum adımları.....	11
Şekil 2.2- Zincir transferi ile ağ yapı oluşum adımları.....	12
Şekil 2.3- MVM-DVM kopolimerizasyonu esnasındaki viniller ve onların oluşturdukları radikal tipleri.....	13
Şekil 2.4- Klasik teoremin tam olarak çözülebildiği Bethe latisi.....	25
Şekil 2.5- Kare bir latisde a) bağ sızma ve b) nokta sızma modeli.....	28
Şekil 2.6- Kare bir latis üzerinde mümkün tüm bağların gösterimi.....	29
Şekil 2.7- Kare bir latiste renormalizasyon sonucu elde edilen renormalize latis....	37
Şekil 3.1- Aromatik moleküllerin yapısında karbon-karbon çift bağının a) yapısal , b) şematik gösterimi.....	40
Şekil 3.2- Moleküler orbitallere ait enerji seviyelerinin şematik gösterimi.....	40
Şekil 3.3- Aromatik moleküllerde olası elektronik geçişleri özetleyen Jablonski diagramı.....	41
Şekil 3.4-Düzenlenmiş Jablonski diagramı.....	47
Şekil 3.5- Ağ yapı oluşumu için (a) $t < t_c$, b) $t \geq t_c$ ve c) $t \gg t_c$ evreleri boyunca reaksiyon ortamında ki küme oluşumunun şematik gösterimi.....	54
Şekil 4.1- Strobe tekniğın şematik gösterimi.....	61
Şekil 4.2- LS 50 lüminesans spektrometresinin optik düzeneğı.....	65
Şekil 5.1- Farklı reaksiyon zamanları için Py floresans molekölüne ait bozunum eğrileri. Herbir bozunum eğrisi üzerindeki sayılar dakika cinsinden reaksiyon zamanlarını göstermektedir.....	67
Şekil 5.2- Ağ yapı oluşum sonrası elde edilen tipik bir floresans bozunum eğrisi, fit,lamba pulsu ve bunlara ait ağırlıkça rezidü eğrisi.....	68
Şekil 5.3- PMMA ağ yapı oluşum süresince elde edilen herbir bozunum eğrisi için hesaplanan χ^2 parametresinin bozunum eğrisi sayısına göre değışimi.....	69
Şekil 5.4- Py floresans molekölüne ait yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değışimi.....	70
Şekil 5.5- Hacimce % 2.0 EGDM içeren ve reaksiyon sıcaklığı 60 °C olan PMMA ağ yapı oluşum süresince monomer dönüşüm eğrisi.....	71
Şekil 5.6- Monomer tükenme eğrisinin logaritması alınarak etkin hız sabitinin hesaplandığı eğri.....	72
Şekil 5.7- PMMA ağ yapı oluşumu boyunca hacimce % 2EGDM içeren örnek için a) 60 b) 65 ve c) 70°C'de Py molekölüne ait yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değışimi.....	74
Şekil 5.8- PMMA ağ yapı oluşumu boyunca hacimce % 2EGDM içeren örnek için a) 60 ve b) 70°C için monomer dönüşüm eğrileri.....	75
Şekil 5.9- PMMA ağ yapı oluşumu boyunca hacimce % 2EGDM içeren örnek için a) 60 ve b) 70°C de etkin hız sabitinin bulunduğú eğri.....	76

Şekil 5.10- PMMA ağ yapı oluşumunda etkin hız sabitinin sıcaklığa göre değişimi.....	77
Şekil 5.11- Hacimce %2 EGDM içeren örnek için farklı reaksiyon sıcaklıklarında hesaplanan a) etkin hız sabiti ve b) ağ yapı oluşumunun başlangıç zaman değerleri.....	78
Şekil 5.12- Farklı sıcaklık değerleri için ağ yapı oluşumunun başlangıç noktalarının logaritmik değerlerinin sıcaklığın tersine göre değişimi.....	79
Şekil 5.13- Farklı sıcaklıklar için elde edilen etkin hız sabitlerinin logaritmik değerlerinin sıcaklığın tersine göre değişimi.....	80
Şekil 5.14- PEMA ağ yapı oluşumunda farklı reaksiyon zamanlarında farklı reaksiyon zamanlarında Py molekülüne ait floresans bozunum eğrileri.....	81
Şekil 5.15- Hacimce %2 EGDM içeren örnek için a) 60, b) 65 ve c) 70 °C'deki yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi.....	82
Şekil 5.16- Hacimce %2 EGDM içeren örnek için a) 60 ve b) 70 °C'deki monomer tükenme eğrileri.....	83
Şekil 5.17- Hacimce %2 EGDM içeren örnekte a) 60 ve b) 70 °C'deki monomer tükenme eğrilerinin logaritmik halleri.....	84
Şekil 5.18- PEMA ağ yapı oluşumunda etkin hız sabitinin sıcaklığa göre değişimi...	85
Şekil 5.19- PS ağ yapı oluşumunda farklı reaksiyon zamanları için Py molekülüne ait floresans bozunum eğrileri.....	86
Şekil 5.20- PS ağ yapı oluşum süresince hacimce %5DVB içeren örnekte a) 70 b) 75 ve c) 80 °C'de elde edilen yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi.....	87
Şekil 5.21- PS ağ yapı oluşum süresince hacimce %5DVB içeren örnekte a) 70 ve b) 80 °C'de elde edilen monomer tükenme eğrileri.....	88
Şekil 5.22- PS ağ yapı oluşum süresince hacimce %5DVB içeren örnekte a) 70 ve b) 80 °C'de elde edilen etkin hız sabitinin bulunduğu eğri.....	89
Şekil 5.23- PS ağ yapı oluşum süresince elde edilen etkin hız sabiti değerlerinin sıcaklığa göre değişimi.....	90
Şekil 5.24- Sabit 70 °C reaksiyon sıcaklığında hacimce % a) 2, b) 2.5 ve c) 3.5 EGDM içeren örneklerde elde edilen yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi.....	92
Şekil 5.25- PMMA ağ yapı oluşumunda etkin hız sabitinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlılığı.....	93
Şekil 5.26- Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için a) yaşam zamanlarının ağ yapı oluşumu anında (o) ve bir hafta sonraki değerleri (●), b) reaksiyona girmeyen monomer konsantrasyonları.....	94
Şekil 5.27- PEMA ağ yapı oluşumunda sabit sıcaklıkta hacimce % a) 1.5, b) 2.5 ve c) 3.5 EGDM içeren örnekler için elde edilen yaşam zaman değerleri.....	95
Şekil 5.28- PEMA ağ yapı oluşumunda etkin hız sabitinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna göre göre değişimi.....	96
Şekil 5.29- PS ağ yapı oluşum süresince elde edilen hacimce % a) 2.5, b) 5 ve c) 10 DVB konsantrasyonuna sahip örnekler için yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi.....	97
Şekil 5.30- PS ağ yapı oluşum süresince elde edilen etkin hız sabiti değerlerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna göre değişimi.....	98
Şekil 5.31- Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için PMMA a) ağ yapı oluşumunun başlangıcında, b) ağ yapı oluşum süresince gerekli olan aktivasyon enerjisinin değişimi.....	100
Şekil 5.32- PMMA ağ yapı oluşumunda hacimce %2 EGDM içeren örnek	

için a) 55, b) 60 ve c) 70 °C'de elde edilen yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi.....	103
Şekil 5.33- Yaşam zaman değişimlerinin birinci türevi alınarak elde edilen eğri..	105
Şekil 5.34- PMMA ağ yapı oluşum süresince değişen floresans yaşam zaman eğrisinin birinci türevi.....	106
Şekil 5.35- Camsı faz oluşumu için (a) $t < t_c$ ve b) $t \geq t_c$ evreleri boyunca reaksiyon ortamında ki küme oluşumunun şematik gösterimi.....	107
Şekil 5.36- Reaksiyon sıcaklığı a) 60 ve b) 70 °C'de tutulan örnekler için çift logaritmik eğriler.....	108
Şekil 5.37- PEMA ağ yapı oluşum süresince $T=70^\circ\text{C}$ sabit reaksiyon sıcaklığında hacimce % a) 1, b) 2 ve c) 2.5 EGDM içeren örneklerde yaşam zamanlarının reaksiyon zamanına göre değişimi.....	111
Şekil 5.38- Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu hacimce % a) 1 ve b) 2 olan örnekler için eldelenen çift logaritmik eğriler.....	112
Şekil 5.39- PEMA ağ yapı oluşum süresince a) farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları ve b) farklı sıcaklıklar için elde edilen floresans şiddet değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi.....	114
Şekil 5.40- Kararlı durum floresans spektrometresi kullanılarak çapraz bağlayıcı konsantrasyonu hacimce % a) 1.5 ve b) 2 olan örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler.....	116
Şekil 5.41- PS ağ yapı oluşumunda 70C sabit reaksiyon sıcaklığında hacimce % a) 2.5 b) 5 ve c) 10 DVB içeren örnekler için floresans yaşam zamanının reaksiyon zamanına göre değişimi.....	118
Şekil 5.42- Zaman ayrımlı floresans spektrometre ile hacimce % a) 5 ve b) 10 DVB içeren örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler.....	119
Şekil 5.43- Saf su içerisinde 0.01mM konsantrasyona sahip pirenin çözeltisinde farklı pH değerleri için elde edilen emisyon spektrum eğrileri.....	123
Şekil 5.44- PAAm polimerizasyonu sırasında reaksiyon ortamının pH'ının reaksiyon zamanına göre değişimi.....	124
Şekil 5.45- Farklı reaksiyon zamanlarında pirenin aromatik molekülüne ait floresans emisyon spektrum eğrileri.....	124
Şekil 5.46- Şişme sırasında aromatik moleküle ait farklı zamanlardaki a) PAAm jelinden ve b) dış ortamdan alınan emisyon spektrumları.....	126
Şekil 5.47- Farklı sıcaklıklarda takip edilen POH molekülüne ait emisyon spektrumları.....	127
Şekil 5.48- Farklı reaksiyon zamanlarında a)POH içermeyen PAAm jelinden ve b) saf POH çözeltisinden alınan emisyon spektrumları.....	128
Şekil 5.49- Polimerizasyon sırasında serbest ve bağlı pirenin molekülünün emisyon şiddetindeki değişim.....	129
Şekil 5.50- PAAm polimerizasyonu sırasında serbest haldeki pirenin molekülüne ait floresans şiddet değerlerinin farklı a) monomer, b) çapraz bağlayıcı ve c) sıcaklık değerleri için değişimi.....	130
Şekil 5.51- Farklı monomer konsantrasyonları için maksimum dalgaboyunun reaksiyon zamanına göre değişimi.....	132
Şekil 5.52- Farklı monomer konsantrasyonları için polimerizasyon sırasında bağlı hale geçen pirenin molekülüne ait floresans şiddet eğrileri.....	132
Şekil 5.53-PAAm ağ yapı oluşumunda bağlı pirenin molekülüne ait emisyon şiddetinin reaksiyon zamanına göre değişim eğrisinde jel noktası ve simetri ekseninin tayin edilişi.....	133

Şekil 5.54-Jel noktasından sonra elde edilen jel kesri, G ya da ($I_{\max}-I_{ct}$) eğrisi.....	134
Şekil 5.55- Jel kesrine ait eğrilerinin a) 5M ve b) 1M AAm konsantrasyonları için jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrileri. Doğruların eğiminden jel kesrini tanımlayan kritik $\bar{u}$, β hesaplanmıştır.....	135
Şekil 5.56- Sol-gel faz geçiş eğrilerinin a) 5M ve b) 1M AAm konsantrasyonları için jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrileri. Doğruların eğiminden ortalama küme büyüklüğünü tanımlayan kritik $\bar{u}$, γ hesaplanmıştır.....	136
Şekil 5.57-PMMA-PEMA karışık kopolimer sisteminde ağ yapı oluşum süresince hacimce % a)5, b) 30 ve c) 98.5EMA içeren örneklere ait yaşam zaman değişim eğrileri.....	142
Şekil 5.58- Zaman ayrımlı floresans spektrometre ile hacimce % a) 5 ve b) 50 EMA içeren örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler.....	143
Şekil 5.59-PMMA-PEMA karışık kopolimer sisteminde ağ yapı oluşum süresince hacimce % a)10 ve b) 45 EMA içeren örneklere ait floresans şiddet değişim eğrileri.....	145
Şekil 5.60- Kararlı durum floresans spektrometre ile hacimce % a) 10 ve b) 45 EMA içeren örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler.....	146

SEMBOL LİSTESİ

M	: Monomer
$M_{\bullet}$	: Monomerik radikal
$R_{\bullet}$	: Toplam radikal
f	: Başlatıcı etkinlik kesri
k_i	: Başlama hız sabiti
k_p	: Büyüme hız sabiti
k_t	: Sonlanma hız sabiti
k_r	: Etkin hız sabiti
p	: Dönüşüm faktörü
p_c	: Eşik değer
G	: Jel kesri
S	: Ortalama küme büyüklüğü
ξ	: Bağıntı uzunluğu
β	: Jel kesrine ait kritik üs
γ	: Ortalama küme büyüklüğüne ait kritik üs
ν	: Bağıntı uzunluğuna ait kritik üs
S	: Singlet durum
T	: Triplet durum
Φ_F	: Kuantum verimi
$\tau_{0,1,2}$	: Floresans yaşam zamanı
$A_{1,2}$	: Genlik parametresi
k_q	: Sönüm hız sabiti
$L(t)$	: Lamba pulsu
$I(t)$	: Floresans şiddet

FLORESANS TEKNİK KULLANILARAK FARKLI POLİMER SİSTEMLERİNDE AĞ YAPI OLUŞUM SÜRECİNİN ÇALIŞILMASI

ÖZET

Çapraz bağlı polimerler yani jeller herhangi bir çözücü içerisinde çözücüyü absorblayıp, çözülmeden belli bir dereceye kadar şişebilen üç boyutlu ağ yapıları olarak tanımlanırlar. Çapraz bağlı ağ yapıları en genel olarak üç boyutlu ağ yapılarını meydana getiren çapraz bağlarının türlerine göre fiziksel veya kimyasal jeller olarak sınıflandırılabilirler. Hidrojen bağı veya zayıf etkileşimler ile meydana gelen fiziksel jeller sıcaklık, pH veya elektrik alan değişimleri ile tersinirken, ağ yapıları kovalent bağlardan meydana gelen kimyasal jeller çevresel etkiler altında kararlı bir yapı sergilerler. Diğer yandan polimerin konfigürasyon büyüklükleri, yapısal polimer ve farklı çözücü türleri ağ yapıların sınıflandırılmasında önemli bir rol oynarlar.

Ağ yapıların oldukça geniş teknolojik uygulamaları mevcuttur. Çocuk bezleri ve sağlıklı peçeteler süper su emiciler olarak kullanılmaktadır. Balık ve etlerin uzun süre taze kalmasını sağlamak için koruyucu jeller geliştirilmiştir. Jeller elektroforesis ve jel permeation kromatografi yönteminde moleküllerin boyutlarına göre ayrışması sırasında moleküler ayrıcı olarak kullanılan materyellerdir. Sıcaklık ve/veya pH'a duyarlı jeller insan vücudunda ilaç salan sistemler olarak kullanılmaktadır. Burada, jel etrafındaki pH ve/veya sıcaklık değişimine karşılık olarak vücutta belli bir noktada bulunan jel kademeli olarak ilaç salmaya başlar.

Ağ yapı oluşumunu açıklamak üzere son yarım yüzyılda çeşitli teoriler geliştirilmiştir. Çapraz bağlı polimer yapıları ile ilgili olarak tam olarak çözülebilen ilk teori Flory ve Stockmayer tarafından Bethe latisi olarak adlandırılan ve kapalı döngülerin ihmal edildiği özel bir latis üzerinde verilmiştir. Flory-Stockmayer teorisi veya klasik teori olarakta bilinen bu teori, küçük dallı moleküllerin nasıl etkileşerek çok büyük makromolekülleri oluşturduğu fikrini açıklar. Flory-Stockmayer tarafından tanımlanan klasik teoriye bir alternatif üç boyutta ağ yapı oluşumuna dayanan sızma teorisidir. Sızma teorisinde monomerlerin periodik bir latisin köşelerini işgal ettiği düşünülür ve herhangi bir anda bu köşeleri birbirine bağlayan uçlar yani kimyasal bağlar p olasılığı ile verilir. Jel noktası sonsuz kümenin oluşmaya başladığı termodinamik limitte sızma eşiği p_c ile tanımlanır. Sızma eşiği civarında birçok sızma özelliği ağ yapısı ve mikroskopik detaylardan bağımsız olarak ölçekleme yasasına uyarlar. Böylece, eşik değer civarında jel kesri, $G(p)$ ve ortalama küme büyüklüğü, $S(p)$ için ölçekleme yasaları elde edilir.

$$G(p) \approx (p - p_c)^\beta \quad , \quad p > p_c$$

$$S(p) \approx (p_c - p)^{-\gamma} \quad , \quad p < p_c$$

Burada β ve γ kritik üstelleri evrenseldirler yani sistemin mikroskopik detaylarından bağımsız olup ve sadece sistemin boyutuna bağlıdır. p_c 'nin değeri değişmesine rağmen, sonlu erişim etkileşimleri bile bu evrenselliği değiştirmemiştir. Bu üslerin teorik değerleri klasik teori ($\beta=\gamma=1$) ve sızma teorisine ($\beta=0.42$ ve $\gamma=1.8$) göre farklılık göstermektedir.

Teorik incelenmelerine ek olarak çapraz bağlı ağ yapı oluşumlarının çalışılması üzerine aralarında diferansiyel ölçekleme kalorimetresi (DSC), elektron spin rezonans (ESR) ve dinamik ışık saçılmasının bulunduğu birçok deneysel teknik kullanılmaktadır. Ancak şimdiye kadar deneysel zorluklardan ötürü, β ve γ kritik üstellerini hassas ve doğru olarak birlikte ölçmeye yönelik deneysel çalışma mevcut değildir. Ağ yapı oluşumlarının izlenmesinde kullanılan deneyler yöntemler yapısal değişimlere son derece hassas olmalı ve sistemi mekaniksel olarak tedirgememelidir. Floresans teknik jellerin pekçok yapısal özelliğini açıklamak üzere etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu teknik yapı içerisine konan aromatik moleküllerin anizotropisinin, uyarma ve emisyon spektrumunun yada yaşam zamanının bulunduğu ortama göre değişimlerini yorumlamaya dayanır.

Bu tez çalışmasında serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süreci zaman ayrımlı ve kararlı durum floresans spektrometresiyle izlenerek ağ yapı oluşum süreci sıcaklık ve çapraz bağlayıcının bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Faz geçiş noktası civarında ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrine ait kritik üsler hesaplanarak polimer sistemlerinde evrensellik olgusu araştırılmıştır. Floresans yaşam zaman ölçümleri için zaman ayrımlı floresans spektrometresi kullanılmıştır. Burada inceleme altında olan örnek bir ışık pulsu ile uyarılmaktadır (0.5 atm. N₂ gazı). Her bir ışık pulsu için çok kısa bir zaman aralığında floresans emisyonu ölçülür ve bilgisayara kaydedilir. Bu zaman aralığı her bir pulstan sonra kaydırılır. Eğer uygun bir zaman aralığı seçilirse, floresans şiddetinin bozunum eğrisi zamana karşı elde edilmiş olur. Buna ek olarak, floresans şiddet ölçümleri ise floresans spektrometresi ile ölçülür. Örnek Xenon lambası ile uyarılır ve uyarılan örneğin floresans emisyon şiddeti reaksiyon zamanına karşı takip edilir.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu boyunca farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süreci hızlı zaman ayrımlı floresans (FTRF) teknik kullanılarak çalışılmış ve etkin hız sabiti, k_r , sıcaklık ve çapraz bağlayıcının bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Burada kullanılan monomerler metilmetakrilat (MMA), etilmetakrilat (EMA) ve stiren (S)'dir. Çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat (EGDM) ve divinilbenzen (DVB) kullanılmıştır. Ağ yapı oluşum sürecinin izlenmesi için floresans madde olarak piren (Py) seçilmiştir. Ağ yapı oluşum süresince Py molekülüne ait yaşam zaman değerlerinin bulunması için floresans bozunum eğrileri tek üstel fonksiyona fit edilmiştir. Ağ yapı oluşum süresince Py yaşam zamanları, τ ağ yapı oluşumunun başlangıç zamanı, t_0 olarak tanımlanan belli bir reaksiyon zamanından sonra çok düşük olan değerlerinden sönümün olmadığı değerlerine

artış gösterirler. Sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması ile ağ yapı oluşumunun başlangıç zamanı azalır ki buradan sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile ağ yapı oluşumunun daha erken sürelerde meydana geldiği söylenebilir. Farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süresince Stern-Volmer kinetik modeli ile elde edilen monomer dönüşümleri hesaplanmıştır. Bulk serbest radikal zincir kopolimerizasyonu düşük dönüşüm bölgesi, jel etkisi bölgesi ve camsı bölge olmak üzere üç bölgeye ayrılmıştır. Aromatik moleküllerin küçük yaşam zamanına sahip olduğu reaksiyonun başlangıç bölgesi ($t < t_0$) düşük dönüşüm bölgesi olarak tanımlanır. Jel etkisi serbest radikal zincir kopolimerizasyonunun hızındaki ve reaksiyon ortamının viskozitesindeki ani bir artış ile tanımlanabilir. Camsı etki bölgesi ise polimerizasyonun son aşamasında ve eğer reaksiyon sıcaklığı seçilen polimerin camsı geçiş sıcaklığının altında ise ortaya çıkar. Deneylerimizde, faz geçiş eğrilerinin birinci türev maksimumu olarak tanımlanan jel etkisinin başlangıç noktası, t_{max} 'da sistemde baskın (yaklaşık % 25) bir monomer dönüşümü gözlenmiştir. Sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artışı ile farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süresince elde edilen monomer dönüşümlerinin daha kısa sürelerde ortaya çıktığı ve etkin hız sabiti, k_r değerlerinde arttığı gözlenmiştir. Farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süresince t_0 ve k_r değerleri kullanılarak başlangıç (ΔE_I) ve etkin aktivasyon enerjileri (ΔE_G) hesaplanmış ve ağ yapı oluşumunun başlangıcı için daha fazla bir enerjiye ihtiyaç duyulduğu ortaya çıkmıştır. Başlangıç, ΔE_I ve etkin aktivasyon enerjileri, ΔE_G ayrıca farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için hesaplanmış ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması ile ağ yapı oluşum boyunca yüksek reaksiyon hızının FCC işlemlerini başlatmak için daha düşük enerjiye ihtiyaç duyması sebebiyle ΔE_I ve ΔE_G gibi her iki enerji değerinde azaldığı gözlenmiştir.

Deneylerimizde, FTRF ve kararlı durum floresans (SSF) teknik kullanılarak MMA-EGDM, EMA-EGDM ve S-DVB gibi farklı bulk kopolimer sistemlerde ağ yapı oluşum süreci izlenmiş ve camsı geçiş noktası, t_c civarında ortalama küme büyüklüğü (camsı bölgelerin büyüklüğü) ve jel kesrine (camsı bölgelerin kesri) ait kritik üsler hesaplanmıştır. Bulk polimerlerin viskozitesi zincir uzunluğu ve/veya dönüşümle artış gösterir ve camsı geçiş noktası civarında ıraksar. Camsı yapı oluşumundan önce Py molekülleri serbest halde bulunurlar ve hareketli moleküller ile etkileşerek söndürülürler. t_c 'den önce oluşan kümeler içerisinde tuzaklanan Py molekülüne ait floresans yaşam zamanı kaydedilir bir büyüklüğe ulaşır. Bu küme içerisinde tuzaklanan Py moleküllerinin sayısı yaşam zamanı, τ ile orantılı olarak bu kümeye dahil olan monomer sayısı gibi artış gösterir. Böylece ortalama floresans yaşam zamanı veya şiddet ortalama küme büyüklüğü, S ile orantılı olacaktır. Camsı geçiş noktasının üzerinde Py moleküllerinin büyük bir çoğunluğu makroskopik camsı ağ içerisinde tuzaklanır. Burada uyarılmış aromatik moleküllerin relaksasyonu monomerler veya küçük çözücü moleküllerinin yüksek frekanstaki titreşim modlarına enerjilerini transferi şeklinde olacağından, floresans şiddet veya yaşam zamanına büyük katkı tuzaklanan Py moleküllerinden gelir ve makroskopik ağa ait olan monomerlerin bir kesri olarak tanımlanan jel kesri, G ölçülür. Camsı geçiş noktası civarında zamanla ilişkili olan ölçekleme davranışları ile farklı kopolimer sistemlerinde kritik üsler hesaplanmıştır.

MMA-EGDM ve EMA-EGDM kopolimer sistemlerinde FTRF ve SSF teknik kullanılarak hesaplanan kritik üsler sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur. S-DVB kopolimer sisteminde ise FTRF teknik ile hesaplanan benzer üsler sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmasına rağmen, SSF teknik ile hesaplanan benzer üsler herhangi bir ölçekleme yasasına uymamıştır.

Bulk kopolimer sistemlerine ek olarak, poliakrilamit (PAAm) hidrojellerinde kararlı durum floresans teknik kullanılarak sol-jel geçişi izlenmiş ve jel noktası civarında ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrine ait üsler hesaplanmıştır. N, N-metilenbisakrilamit (BIS) ve amonyumpersulfat (APS) sırası ile çapraz bağlayıcı ve başlatıcı olarak kullanılmıştır. Floresans molekül olarak seçilen pirenin (POH) çok az bir miktarda çözeltiye katılmış ve polimerleşme boyunca emisyon spektrumunda uzun dalgaboyundan (512nm) kısa dalga boyuna (427nm) bir kayış gözlenmiştir. Polimerizasyon boyunca kısa dalgaboyuna doğru kayış ve kısa dalgabuyunundaki emisyon şiddetinin artışı reaksiyon ortamındaki POH molekülleri ile SO_3^- gruplarının nötürleşmesi ile açıklanabilir. Burada polimerizasyon sonunda 512nm peakinin kaybolması POH molekülünün PAAm jeline bağlanması ile açıklanabilir. Bağlı POH moleküllerinden gelen toplam floresans şiddeti jel noktasının altında doğrudan ortalama küme büyüklüğünü, S ölçer. Jel noktasının üzerinde ise toplam şiddet, I 'dan sonsuz ağ boyunca dağılan sonlu kümelerden gelen şiddet, I_{cl} çıkartılarak düzeltilmiş şiddet, $I-I_{cl}$ jel kesri, G 'yi ölçer. Jel noktası civarında yapılan hesaplar sonucu, kritik üslerin farklılık gösterdiği üç farklı monomer konsantrasyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Burada çok yüksek akrilamit konsantrasyonları (5M-2M) için ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrine ait kritik üsler sızma teorisi ile, düşük monomer konsantrasyonları (1M-0.65M) için ise sızmadan klasik değerlere bir geçiş gözlenmiştir. Çok düşük monomer konsantrasyonlarında ise sonuçlar ne sızma ne de klasik değerlerle uyum içerisinde bulunmuştur.

Son olarak serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PMMA-PEMA karışık bulk kopolimer sistemlerinde FTRF ve SSF teknik kullanılarak ağ yapı oluşum süreci çalışılmıştır. EGDM ve Py sırası ile çapraz bağlayıcı ve floresans molekül olarak seçilmiştir. Floresans yaşam zamanı ve şiddeti camsı geçiş noktasının hemen altında ortalama küme büyüklüğü (camsı bölgelerin büyüklüğü), S ve hemen üzerinde jel kesri (camsı bölgelerin kesri), G ile orantılıdır. PMMA-PEMA karışık kopolimer sistemi için FTRF ve SSF teknik ile hesaplanan ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrine ait kritik üsler sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur.

STUDYING ON THE NETWORK FORMATION IN VARIOUS POLYMERIC SYSTEMS BY USING FLUORESCENCE TECHNIQUE

SUMMARY

Crosslinked polymers namely gels are defined as a three-dimensional(3-d) networks, absorb solvents and swell to a limited degree without dissolution. It is possible to classify crosslinked networks based on the type of crosslinking that creates their 3-d networks as physical and chemical gels. Physical gels, formed via columbic force or hydrogen bonding, reversible by changing temperature, pH, electric or magnetic field, however the chemical gels, formed by covalent bonds, exhibit stable structure. On the other hand the configuration size of the polymers, structural polymers and types of solvent play important roles to classify networks.

Polymer networks have wide technological applications. Disposable diapers and sanitary napkins are used as super water absorbants. Gel sheets have been developed to keep fish and meat fresh. Gels are indispensable materials as a molecular sieve for molecular separation; such as gel permeation chromatography and electrophoresis. Temperature and pH sensitive gels have been developed as drug delivery systems in the human body, where the gel releases a drug gradually or suddenly at a particular location in the human body in response to the change of temperature and pH around the gel.

Several theories have been developed in the past half-century to describe network formation. The first theory solved exactly for the crosslinked polymers was given by Flory and Stockmayer on a special lattice called a Bethe lattice on which the closed loops were ignored. This theory known as Flory-Stockmayer theory or Classical Theory describes that how small branching molecules react and form very large macromolecules. An alternative to the classical theory is the percolation theory, which is based on 3-d structure formation. In the language of percolation, one may think of monomers as occupying the vertices of a periodic lattice, and the chemical bonds as corresponding to the edges joining these vertices at any given moment, with some probability p . The gel point can be identified with the percolation threshold, p_c , where in the thermodynamic limit, the infinite cluster starts to form. Near the percolation threshold, p_c most percolation quantities obey scaling laws that are largely insensitive to the network structure and its microscopic details. The quantitative statement of this insensitivity is that, near p_c we have the following scaling laws for the gel fraction, G and the average cluster size, S .

$$G(p) \propto |p - p_c|^\beta, \quad p > p_c$$

$$S(p) \propto |p - p_c|^{-\gamma}, \quad p < p_c$$

The critical exponents β and γ are universal, i.e., they are independent of the microscopic details of the system, and depend only on the dimensionality of the system. Even long, but finite range correlations do not change this universality, although they do change the value of p_c . The theoretical values of these exponents differ from classical theory ($\beta=\gamma=1$) to percolation theory ($\beta=0.42$ and $\gamma=1.8$).

In addition to theoretical investigations, several experimental techniques among which are differential scanning calorimeter (DSC), electron spin resonance (ESR), dynamic light scattering have been employed to study network formation. No real experiment for measuring directly the critical exponents β and γ together during network formation with great sensitivity and accuracy has been performed so far due to experimental difficulties. Experimental techniques used for monitoring network formation must be very sensitive to the structural changes, and should not disturb the system mechanically. Fluorescence technique is particularly useful for elucidation of detailed structural aspects of the gels. This technique is based on the interpretation of the change in anisotropy, emission and/or excitation spectra, emission intensity and viewing the lifetimes of injected aromatic molecules to monitor the change in their microenvironment.

In this thesis fast transient fluorescence (FTRF) and steady state fluorescence (SSF) techniques were employed for monitoring network formation for different copolymer systems during free radical crosslinking copolymerization as a function of temperature and crosslinker content to study network formation. The average cluster size and gel fraction exponents were measured near the phase transition point to investigate the universality of various polymeric systems. Fluorescence lifetime measurements were performed with time resolved fluorescence spectrometer. In this method, the sample under consideration is excited with a pulsed light source (0.5 atm of N_2). The intensity of fluorescence emission is measured in a very narrow time window on each pulse and saved in a computer. The time window is moved after each pulse. When the data has been saved over the appropriate range of time, a decay curve of the fluorescence intensity versus time can be constructed. In addition, fluorescence intensity measurements were performed with a steady state fluorescence spectrometer. The sample is excited with a Xenon lamp and the fluorescence emission intensity of excited sample is monitored versus reaction time.

The network formation of various copolymer systems during free radical crosslinking copolymerization (FCC) was studied by using fast transient fluorescence (FTRF) technique and the composite rate constants, k_r were found as a function of temperature and crosslinker content. The monomers used methylmethacrylate (MMA), ethylmethacrylate (EMA) and styrene (S). Ethyleneglycoldimethacrylate (EGDM) and divinylbenzene (DVB) were used as crosslinker agents. A pyrene (Py) derivative was used as a fluorescence probe to monitor network formation. In order to find the lifetime of Py molecules during the network formation, the fluorescence decays were fit to single exponentials. Py lifetimes, τ increased drastically above certain reaction time called the onset of network formation time, t_0 from very low values to their unquenched value during network formation. The onset of network formation time, t_0 decreased as the temperature and crosslinker content increased, indicating that early network formation process takes place at high temperature and crosslinker content. The

monomer consumptions were measured using Stern-Volmer kinetic model during network formation in various copolymer systems. The whole course of the bulk free radical crosslinking copolymerization is divided into three different stages; low conversion stage, gel effect stage and glass effect stage. The beginning of the reaction ($t < t_0$) in which the lifetimes of aromatic molecules have small values is described by low conversion stage. The gel effect is the sudden increase of the rate of a free radical copolymerization and of the viscosity of the reaction medium. Glass effect stage occurs as the last stage of polymerization, if the reaction temperature is lower than the glass transition temperature of the polymer. In our experiments, it is observed a dominant (approximately % 25) monomer conversion at the onset of gel effect point, t_{max} where is the maximum of the first derivative of phase transition curves. It is observed that as the temperature and crosslinker content increase, the monomer consumption for various copolymer systems takes place more early during network formation and composite rate constants, k_r are increased. Initiation (ΔE_i) and effective (ΔE_G) activation energies found from t_0 and k_r values respectively during network formation were determined for various copolymer systems and it needs more energy to initiate the network formation. Activation energies, ΔE_i and ΔE_G were also measured for different crosslinker contents and it is observed that as crosslinker content is increased, both ΔE_G and ΔE_i decreased, indicating that higher reaction rates need smaller energy to initiate and to proceed the FCC processes during network formation.

In our experiments, FTRF and steady state fluorescence (SSF) techniques were employed to monitoring network formation for various bulk copolymer systems namely, MMA-EGDM, EMA-EGDM and S-DVB then the average cluster size (size of glassy regions) and the gel fraction (fraction of glassy regions) exponents were measured near the glass transition point, t_g . The viscosity of the bulk polymers typically increases with increases chain length and/or degree of conversion as polymerization proceeds and diverges near the glass transition. Before the formation of glassy network the Py molecules are free to interact with- and be quenched by-the mobile molecules. Below t_g , the fluorescence lifetime and intensity becomes appreciable only to the degree that the Py molecules find themselves surrounded by the progressively larger clusters that are formed. The number of Py molecules trapped in the interior of a cluster, and therefore contributing to τ , increases as the number of monomers belonging to this cluster. Thus, average normalized fluorescence intensity or lifetime will be proportional to the average cluster size, S . Above the glass transition point some of the Py molecules are trapped in the macroscopic glassy network. Since the indirect relaxation of excited aromatic molecules are by means of the transfer of energy to the high frequency vibrational modes of small solvent particles or monomers, the main contribution to the fluorescence intensity or lifetime comes from these trapped Py molecules and then measures the gel fraction, G , the fraction of the monomers that belong to the macroscopic network. Its scaling behaviour with respect to time around the glass transition point yields the exponents in different copolymers. The results in agreement with the percolation theory for the MMA-EGDM and EMA-EGDM copolymer systems using by both FTRF and SSF techniques. Although, the critical exponents measured by FTRF technique in agreement with the percolation theory for S-DVB copolymer systems, same exponents measured by SSF technique did not obey the scaling law.

In addition to bulk copolymers, sol-gel transition for polyacrylamide (PAAm) hydrogels is monitored using by SSF technique and the average cluster size and gel fraction exponents were measured near the gel point, t_c . N,N-methylenebisacrylamide (BIS) and ammonium persulfate (APS) were used as a crosslinker and initiator, respectively. Pyranine (POH) fluorescence probe added to the prepolymerization solution in very small amount and shows a shift from higher wavelengths (512nm) to the shorter wavelengths (427nm) in the emission spectra upon the initiation of polymerization. Shift to the short wavelengths and increase in the intensity of shortwavelength peak during polymerization should be due to the neutralization of SO_3^- groups of some of the POH in the reaction mixture. Therefore, the disappearing of the 512nm peak at the end of the polymerization reaction, can only be attributed to the binding of the POH to PAAm gels. The total fluorescence intensity of POH bonded to the strands of the polymers measure directly the average cluster size, S below the gel point, t_c . Above t_c , if the intensity I_{ct} from finite clusters distributed through the infinite network is subtracted from the total intensity $I-I_{ct}$, measures solely the gel fraction, G . Observations around the gel point show that there are three regimes for acrylamide concentration in which the exponents differ drastically. The gel fraction exponents and the weight average degree of polymerization exponents agree best with the static percolation results for higher acrylamide (5M-2M) concentrations but they crossover from percolation to classical values for lower acrylamide (1M-0.65M) concentrations. For very low polymer concentrations below, which the system cannot form the gel, the exponents were measured neither in agreement with percolation nor classical values.

The network formation is also studied during the bulk free radical crosslinking copolymerization of complex polymeric systems for PMMA-PEMA using both FTRF and SSF techniques. EGDM and Py were used as a crosslinker agent and a fluorescence probe, respectively. The intensity and the lifetime are proportional to the average size (size of glassy regions), S below and the gel fraction (fraction of the glassy region), G above the glass transition point, t_g . Average cluster size and the gel fraction exponents measured by both FTRF and SSF techniques were found in agreement with percolation results for PMMA-PEMA complex polymeric systems.

1. GİRİŞ

Sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle son yıllarda diğer malzemelere nazaran polimerlere olan ilginin giderek arttığı görülmektedir. Polimerler en genel anlamda monomer adı verilen küçük moleküllerin kimyasal reaksiyonlar ile birleşmeleri sonucu oluşan uzun esnek yapıdaki zincirler olarak tanımlanabilir. Polimer zincirleri doğrusal yapıda olabildiği gibi diğer polimer zincirlerinin polimer ana zincirine yan dal olarak bağlanması sonucu dallanmış, oluşan bu yan dalların başka bir ana polimer zincirine bağlanması sonucu ise çapraz bağlı yapıda bulunabilirler. Doğrusal ve dallanmış polimer yapılarına kıyasla, herhangi bir çözücü içerisinde çözücüye absorblayan ve çözülmeden belli bir derecede şişebilen üç boyutlu çapraz bağlı polimer yapıları polimerik jel olarak adlandırılırlar[1]. Çapraz bağlı polimer yapıları oldukça geniş bir sınıflandırılma grubuna sahiptirler. Üç boyutlu ağ yapılarını meydana getiren çapraz bağlarının türlerine (kimyasal veya fiziksel jeller), içerdikleri yapısal polimerlere (doğal, sentetik veya hibrit jeller), konfigürasyon büyüklüklerine (makro veya mikro jeller) ve içerdikleri çözücüye göre (aero, hidro veya lipo jeller) oldukça geniş bir aralıkta sınıflandırılabilirler[2].

Çapraz bağlı polimerlerin sınıflandırılmasında, ağ yapının dayanıklılığını etkileyen çapraz bağlar oldukça etkin bir rol oynar. Ağ yapıyı teşkil eden çapraz bağlar kuvvetli kovalent bağlardan meydana gelmiş ise bu tür jeller oldukça kararlı bir yapı sergileyen kimyasal jeller olarak adlandırılırlar. Bunun yanı sıra ağ yapıyı oluşturan çapraz bağlar hidrojen bağı yada diğer zayıf etkileşmelerle meydana gelmiş ise bu jeller fiziksel jeller olarak tanımlanır ve bu tür jellerde farklı dış etkenlerle ağ yapıda bulunan zayıf bağları kırmak mümkündür. Bu özelliklerinden dolayı fiziksel jeller sıcaklık, pH, çözücü değişimleri ile tersinebilirken, kimyasal jeller herhangi bir dış etken altında tersinmez bir yapı sergilerler[2-4]. Jeller, içerdikleri çapraz bağlarının yanı sıra yapılarında bulunan polimer türlerine göre de doğal, sentetik ve hibrit jeller olarak sınıflandırılabilir. Eğer ağ yapısı protein, polisakkarit gibi doğal polimerlerden meydana gelmiş ise bu tür jellere doğal jeller

denir. Bunun yanısıra, günlük hayatta çok kullanılan süperemici malzemeler, kontak lens ve parfüm sentetik jellere örnek teşkil ederken, hibrit jeller ise bioorganizma ile iyi uyumları nedeniyle tıp ve biyoteknoloji alanında yapay organ ve yapay doku olarak oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Jellere ait bir diğer sınıflandırma grubu ise yapılarında bulunan çapraz bağ dağılımlarına göre yapılır. Çapraz bağlı bölgeler ağ yapı içerisinde gelişigüzel dağılmışsa homojen bir yapı oluşumu gözlenir ve bu tür ağ yapıları ideal makrojeller olarak tanımlanır. Bunun yanı sıra, seyrek çözeltilerde moleküller arası uzaklık geniştir ve böylece moleküller arası çapraz bağlanmalar zorlaşarak aynı polimer zincirinde molekül içi çapraz bağ oluşumları meydana gelir. Sonuçta ağ yapı içerisindeki çapraz bağ dağılımları yerel olarak yoğunlaşır ve yerleşik konsantrasyon dalgalanmaları ile heterojen bir yapı sergileyen mikrojel oluşumları gözlenir. Jellerle ilgili son sınıflandırılma ise onların içerisinde bulunduğu çözücü türüne göre yapılabilir. Böylesi jellerin sınıflandırılmasında ortam su ise hidrojel, hava ise aerogel ve yağ ise lipojeller oluşur ki bu jeller oldukça özel jel türlerini temsil ederler.

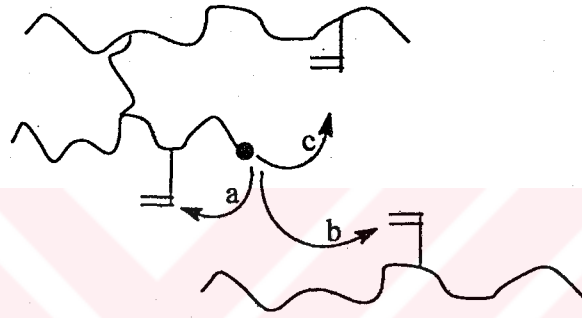
Mühendislik uygulamalarında genellikle sert, dayanıklı ve kuru malzemeler tercih edilirken sıvı ve jel gibi içinde belli bir miktar sıvı barındıran esnek malzemelerden kaçınılır. Çünkü sıvılar şekillerini koruyamazlar ve jellerde mekanik açıdan oldukça zayıf olup dışarıdan gelen herhangi bir etki altında şekillerini bozabilirler. Buna karşılık biyolojik sistemlerin çoğunluğu yumuşak ve esnek maddelerden oluşur. Örneğin içinde basit organların yer aldığı deniz anası suda şişmiş bir jelden ibaret olup beslenebilir, çoğalır ve dışarıdan gelen ataklara dokunmaya karşı esnek olan vücudunu sertleştirerek cevap verir ayrıca eğer dışarıdan gelen etki devam ederse, vücut duvarını özlü (viskoz) bir sıvı kütlesi haline getirerek kendini koruyabilir. Bu basit örneğin yanısıra, doğada çok sayıda jel yapısı mevcuttur. Bunların arasında en iyi bilineni; gıda hammaddesi olarak kullanılan jöle, %3'lük katı kısmı hayvansal bir protein olan jelatinden, geri kalan %97'si ise sudan oluşmuş bir tatlıdır. Jöle dışında, biyolojik sistemlerdeki çözeltilerin soğutulması ile oluşan tipik jellere örnek olarak jelatin, pektin, agaroz ve agar jelleri sayılabilir. Yine, göz boşluğunun dolduran sıvı, kan damarlarının duvarları, bağ dokusu ve iskeletteki eklemlere hareket olanağı sağlayan akışkanda jel yapısındadır. Kan pıhtısı da fibrinojen monomerinin enzimlerin yol açtığı bir seri tepkimesiyle

polimerleşmesi sonucu oluşan tipik biyolojik jellerdendir. Mide, bağırsaklar ve akciğerin yüzeyide benzeri jellerle kaplıdır. Midedeki epitel hücreleri son derece asidik olan mide özsuysundan midedeki mukopolisakkarit jelleri sayesinde korunurlar. Benzer olarak akciğerlerde bulunan jel tabakasının viskoelastik özelliklerindeki çok küçük değişimler tıpta sistik vibroz olarak bilinen oldukça ciddi bir hastalığa yol açmaktadır. Bunun yanı sıra vücuttaki omurga kemiklerinin arasında bulunan disk adı verilen kıkırdakların içi de benzer jellerle kaplıdır. Disklerin iç içe geçmesi bu jellerin varlığı ile mümkün olup, bu yapı içerisindeki jel miktarındaki bir azalma halk dilinde kireçlenme olarak bilinen oldukça ciddi bir rahatsızlığa neden olmaktadır.

Günümüzde fizik, kimya, tıp dalındaki araştırmacıların bu benzeri biyolojik sistemleri oluşturmak üzere polimerik jellere olan ilgisi oldukça yükündür. Özellikle sıcaklık, pH, çözelti derişimi, çözücüler, ışık, elektrik ve manyetik alan değişimleri gibi çeşitli çevresel uyarılara şişerek ya da büzüşerek cevap veren akıllı jeller üzerinde çeşitli çalışmalar mevcuttur[5-8]. Son yıllarda bir grup bilim adamı asit duyarlı ilaçları mide ortamından korumak için basit bir jel geliştirmişlerdir. Bu jel düşük pH'lara (mide de $pH=2$) maruz kaldığında büzüşmekte, yüksek pH'lara (bağırsakta $pH=9$) maruz kaldığında şişerek geçirgen hale gelmekte böylece içerisindeki ilacın uygun salınımına izin vermektedir. Bu sistem kontrollü ilaç salınım (drug-delivery system) olarak tıp dünyasında yerini edinmiştir. pH duyarlı jeller benzer şekilde şeker hastalarının tedavisinde insülin salımı amacıyla da kullanılmaktadır.

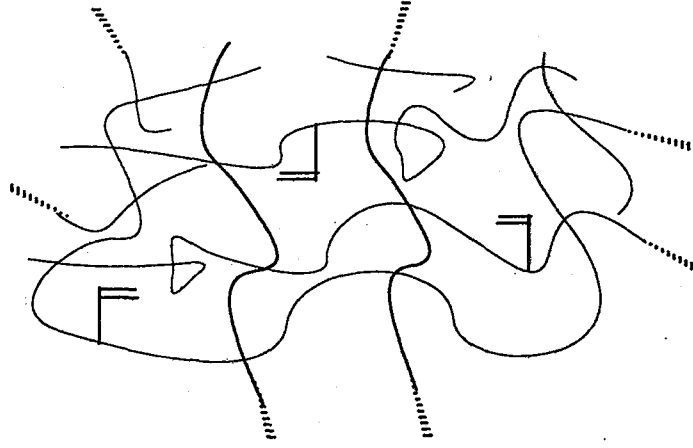
Fiziksel ve biyolojik jellere nazaran oldukça sağlam yapıda olan kimyasal jellerin elde edilmeleri genellikle serbest radikal zincir kopolimerizasyonları ile tek elektron içeren radikallerler tarafından yürütülür[4]. Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşumu sırasında reaksiyon ortamında oluşan makroradikal diğer bir zincirdeki asılı vinil grubu ile reaksiyona girerse bir çapraz bağ oluşumu gözlenir. Eğer büyümekte olan makroradikal aynı zincir üzerindeki asılı vinil grubu ile reaksiyona girerse, makroradikalın bulunduğu polimer zinciri üzerinde bir döngü (primary cyclization) meydana gelir. Seyrek sistemlerde bu tür döngüleri görmek mümkündür. Radikal, zaten büyüyen zincir ile kimyasal olarak

bağlanmış diğer zincirdeki asılı gruplardaki çift bağlara saldırırsa ikinci bir döngü (secondary cyclization) yani katlı (multiple) çapraz bağlanma gerçekleşir[9-11]. Bu tür döngüler ise çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlı olarak çoğalır. Benzer şekilde çok fonksiyonlu vinil monomerleri içeren bir ağ yapı oluşumunda, reaksiyona giren ilk vinil grubunun yanında diğer vinil gruplarında polimere asılı kalarak asılı vinillerin (pendant vinyls) oluşumuna neden olurlar. Asılı vinil grupları ya döngü oluşturarak kaybolur ya da herhangi bir reaksiyona girmeksizin sistemde asılı olarak kalabilirler.[12]. Ağ yapı oluşumu süresince ortaya çıkabilecek tüm bu yapısal oluşumlar Şekil 1.1’de şematik olarak tasvir edilmiştir.



Şekil 1.1 Ağ yapı oluşum süresince makroradikalin polimer zincirleri ile olan a) döngü (primary cyclization), b) çapraz bağ ve c) katlı (multiple) çapraz bağ veya ikincil döngü (secondary cyclization) oluşumları.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşumu sırasında moleküller arası döngülerin yanı sıra moleküller içi döngülerde mümkündür[13,14]. Moleküller içi bu döngüler tekrar çözülemez ve yapıdaki homojenliği bozarak jel kusuru olarak tanımlanırlar. Ağ yapı oluşum sırasında çapraz bağ oluşumlarının yanı sıra döngü, asılı gruplar gibi diğer tüm yapısal oluşumlar etkisiyle lineer ve dallı polimerlere kıyasla incelenmeleri de zorlaşan tipik bir jelin şematik gösterimi Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.2 Yapısal oluşumunu tamamlamış tipik bir jelin şematik gösterimi

Çapraz bağlı ağ yapıların bilimsel olarak incelenmesi üzerine yapılan ilk çalışma 1805 yılında Gouth[15,16] tarafından gerçekleştirilen kauçuk esnekliği (rubber-elasticity) deneylerinin incelenmesiyle geliştirilmiştir. Bu deneylerde sıcaklık artmasıyla diğer pek çok malzemenin tersine kauçuk malzemelerin boylarında kısaltmalar gözlenmiştir. Daha sonra 1920’de Staudinger kovalent bağlı esnek zincirlerden oluşan polimer moleküllerinde yaptığı mekanik deneyler sonucu tıpkı kauçuk malzemeler gibi davrandığının kanıtlamış ve elastomer olarak tanımlanan çapraz bağlı polimer yapılarını kauçuk yapıda polimerler olarak sınıflandırmıştır. 1940’da istatistik fizik kullanılarak polimer zincir konfigürasyonları ve ağ yapılar incelenmeye başlanmış, Flory[17] ve de Gennes’in büyük katkıları[18] ile polimer bilimi ve buna paralel olarak çapraz bağlı polimer yapıları konusunda büyük ilerlemeler olmuştur. Çapraz bağlı polimer yapıları ile ilgili olarak tam olarak çözülebilen ilk teori Flory[17] ve Stockmayer[19] tarafından Bethe latisi olarak adlandırılan ve kapalı döngülerin ihmal edildiği özel bir latis üzerinde çalışılmıştır. Flory-Stockmayer teorisi veya klasik teori olarakta bilinen bu teori küçük dallı moleküllerin nasıl etkileşerek çok büyük makromolekülleri oluşturduğu fikrini açıklar. Flory-Stockmayer’in çalıştığı Bethe latisinden farklı latisler kullanılarak klasik jelleşme teorisinin genelleştirilmiş hali ilk kez Stauffer tarafından tanımlanan ve üç boyutta ağ yapı oluşumunu inceleyen sızma teorisi olarak bilinir[20-22]. Sızma teorisi en basit olarak her noktası dolu veya boş iki durumdan birinde olan çok geniş bir latis üzerinde her nokta komşusundan bağımsız olarak p olasılığı ile dolu, $(1-p)$ olasılığı ile boş olarak ele alınır. Eğer iki işgal

edilmiş nokta en yakın iki komşunun bağlanmasıyla oluşmuş ise bu iki işgal edilmiş nokta bir küme oluşturur. Burada p çok küçük ise pek çok bağlanmamış küme vardır. p biraz artarsa oluşan kümelerin sayısı da artar. $p \sim 1$ ise işgal edilmiş noktaların çoğu bir geniş küme oluşturur ki bu latisin bir ucundan diğer ucuna uzanır. Böyle bir küme sonsuz latis adını alır ve sonsuz küme oluşur. Burada p 'nin belli bir değerinde (p_c) sonsuz kümenin olmadığı durumdan, sonsuz kümenin olduğu duruma bir faz geçişi mevcuttur.

Kimyasal bileşimine ve diğer dış faktörlere bağlı olarak çapraz bağlı ağ yapıları yani jeller viskoz sıvıdan oldukça katı hale geçebilirler. Dış koşullardaki bu değişimlere jelin değişik cevapları faz geçişleri ve kritik olgu ile anlaşılır. Kritik olgu, kritik nokta olarak tanımlanan faz geçiş noktası civarında ortaya çıkar[23,24]. Kritik noktada sistemi tanımlayan ortalama bağıntı uzunluğu sonsuza gider ve moleküler detaylar önemsiz hale gelerek sistem kritik noktada tüm uzunluk ölçeklerinde aynı gözükür. Bu önemli özellik jellerde faz geçiş noktası civarında tanımlı olan ortalama küme büyüklüğü, S ve jel kesri, G gibi fiziksel büyüklüklerin çalışılmasına yol açmıştır. Renormalizasyon grup teorisi ve ölçekleme teorileri kullanılarak[25,26] kritik nokta civarında fiziksel sisteme ait herhangi bir büyüklüğün üstel bir değişim şeklinde tanımlanan kuvvet yasası ile ifade edilebileceği bulunmuştur. Günümüzde bu fiziksel büyüklükleri tanımlayan kritik üslerin ortalama bağıntı uzunluğunun sonsuz olduğu kritik nokta civarında sistemin mikroskopik detaylarından bağımsız olup evrensel olduğu tartışılmaktadır.

Teorik incelenmelerinin yanısıra çapraz bağlı ağ yapı oluşumlarının çalışılması üzerine diferansiyel ölçekleme kalorimetresi (DSC), elektron spin rezonans (ESR) ve dinamik ışık saçılması gibi farklı deneysel teknikler kullanılmaktadır[27-29]. Bu tekniklerin yanısıra, reaksiyon sistemine katılan aromatik moleküllerin polarlık, viskozite gibi çevresel etkilere duyarlılığını esas alan floresans teknik polimer kimyasında oldukça etkin bir rol oynar[30,31]. Floresans teknikte reaksiyon ortamında bulunan aromatik moleküller sistemin yapısal özelliklerine son derece duyarlı olup polimerizasyon ve ağ yapı oluşumlarının çalışılmasına olanak sağlamıştır. Floresans tekniği kullanarak ilk kez Horie[32] polistiren ağ yapı oluşumunun incelemiş daha sonra ise farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı

oluşumu Loufy tarafından çalışılmış ve reaksiyon sisteminde bulunan aromatik moleküllerin bir sınıfı moleküler rotorlar olarak tanımlanmıştır[33-35]. Ağ yapı oluşumları üzerine yapılan pekçok deneysel çalışmanın yanısıra faz geçiş noktasında sistemi tanımlayan fiziksel büyüklüklere ait kritik üslerin hesaplanması üzerine gerek teorik gerekse bilgisayar simülasyonları kullanılarak çalışmalar yapılmış ancak bu kritik üstelerin deneysel olarak hesaplanması mümkün olmamıştır[17-22,36-40].

Bu tez çalışmasında serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süreci zaman ayrımlı ve kararlı durum floresans spektrometresiyle izlenerek ağ yapı oluşum süresince etkin olan parametreler sıcaklık ve çapraz bağlayıcının bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve faz geçiş noktası civarında ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrine ait kritik üsler ölçülerek polimer sistemlerinde evrensellik olgusu araştırılmıştır. Tezin ilk bölümünde çapraz bağlı ağ yapıları, ağ yapıların sınıflandırılması, ağ yapı oluşum evreleri ve ağ yapı teorileri hakkında genel bilgiler verilmiştir. Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşumu için kinetik, istatistik ve renormalizasyon grup teorileri ile evrensellik olgusu tezin ikinci bölümünde teorik varsayımlar adı altında incelenmiştir. Floresans tekniğin temelini oluşturan aromatik molekül ışıması, floresans yaşam zamanı ve floresans sönme ile ilgili teorik bilgiler ve sızma teorisinin floresans teknikle modellenmesi üçüncü bölüm içerisinde sunulmaktadır. Dördüncü bölümde kullanılan deneysel malzemeler, kararlı durum ve zaman ayrımlı floresans spektrometresinin işleyiş prensipleri anlatılmıştır. Tez çalışmasının beşinci bölümü farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum sürecinde yapı içerisine spektroskopik casus olarak yerleştirilen aromatik molekülün floresans şiddet veya yaşam zamanındaki değişimlerin izlenerek elde edilen deneysel veri ve parametrelerin sunulduğu deneysel çalışmaların tamamını içerir. Beşinci bölümün ilk kısmında serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süresince etkin olan hız sabiti hesaplanmış ve daha sonra bu etkin hız sabiti sıcaklık ve çapraz bağlayıcının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süresince etkin olan aktivasyon enerjileri hesaplanarak bu enerji değerlerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlılığı

incelenmiştir. İkinci kısımda ilk olarak PMMA, PEMA ve PS gibi üç farklı bulk kopolimer sistemlerinde zaman ayrımlı floresans spektrometresi ile ağ yapı oluşum süresince yapı içerisinde spektroskopik casus görevinde bulunan aromatik molekülün yaşam zaman değerlerinin değişimi izlenerek camsı faz geçiş noktası civarında ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrini tanımlayan kritik üsler hesaplanmış ve daha sonra elde edilen sonuçlar kararlı durum floresans spektrometresi ile gerçekleştirilen deneylerle karşılaştırılmıştır. İkinci kısımda son olarak PAAM hidrojellerinde kararlı durum floresans spektrometresi kullanılarak sol-jel faz geçişi izlenmiş ve jel noktası civarında ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrini tanımlayan kritik üsler hesaplanmıştır. Üçüncü kısımda iki farklı polimer sisteminin karışımdan elde edilen karışık kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süreci zaman ayrımlı floresans spektrometresi ile izlenerek camsı faz geçiş noktası civarında tanımlanan ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrine ait kritik üsler hesaplanmış ve sonuçlar benzer şekilde kararlı durum floresans spektrometresi ile elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Tez çalışmasının son kısmı ise deneysel çalışmalara ait sonuçların değerlendirilmesi ve tartışmalar üzerine kurulu olan altıncı bölümde sunulmaktadır.

2. TEORİK VARSAYIMLAR

2.1 Kinetik teori

Küçük yapı taşları olarak tanımlanan iki monomer molekülü kimyasal reaksiyonlar sonucu birbirine bağlandığında oluşan yapı dimer olarak adlandırılırken, bu dimere bir monomer daha bağlanırsa trimer bir yapı oluşur. Benzer şekilde, çok sayıda monomerin kimyasal reaksiyonlar sonucu bağlanması ile uzun ve esnek yapıdaki polimer zincirleri meydana gelir. Polimerler seçilen monomerin fonksiyonel grubuna ve bağlanma şekillerine bağlı olarak lineer, dallı ve çapraz bağlı yapıda olabilirler. Günümüzde kullanılan polimerlerin çoğu çapraz bağlı yapıda olup[41] ya basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon reaksiyonları ya da en genel olarak katılma (zincir) polimerizasyonları ile elde edilirler.

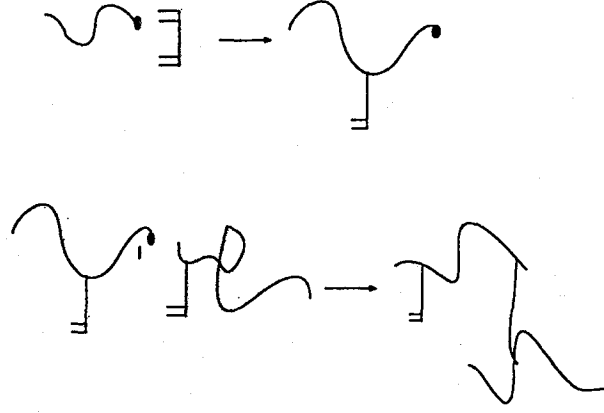
Basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarına kondenzasyon polimerizasyon (polikondenzasyon) reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlar genel olarak büyüklükleri farklı iki molekül arasında meydana gelen reaksiyonları kapsar. Kondenzasyon polimerizasyonu ile ağ yapı oluşumu için yüksek fonksiyonlu monomerler seçilir. Bu reaksiyonlarda, üç ya da üçten fazla fonksiyonel gruba sahip monomerler bağlanarak polimerizasyon gerçekleşir ve moleküler ağırlığın sonsuz olduğu noktada ağ yapı oluşur[16]. Oluşan yüksek molekül ağırlıklı molekülün (çapraz bağlı polimer) yanında çok kez su molekülü gibi küçük bir molekül de meydana gelebilir. Su molekülünden başka amonyak, karbondioksit, sodyum bromür, hidrojen klorür, azot, metanol gibi küçük moleküller meydana gelebilir.

Çapraz bağlı polimer yapıları polikondenzasyon reaksiyonlarının yanı sıra zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan birbirlerine katılması ile de oluşur. Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbirlerinin tıpatıp aynı molekül olabileceği gibi iki veya daha çok çeşitli moleküller de olabilirler. Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir

molekölü oluşturlar ve oluşan bu molekülde monomer birimleri birbirlerine tek bağlarla bağlanırlar. Zincir reaksiyonlarında, çok kısa bir süre (0.1-1 saniye) içinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılarak yüksek molekül ağırlığına (10^5 - 10^7 g.mol⁻¹) ulaşır. Zamanın ilerlemesi ile monomerin polimere dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı pek değişmez. Zincir polimerizasyonunda zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftlenmemiş elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir[42]. Zincir taşıyıcı bir katyon (karbonyum iyonları) ise bu tür polimerizasyonlara katyonik polimerizasyon, zincir taşıyıcı bir anyon ise bu tür polimerizasyonlara da anyonik polimerizasyon denir. Hemen hemen tüm vinil monomerleri serbest radikaller üzerinden polimerleşebilirler. Buna karşılık iyonik polimerizasyon oldukça seçimli olup alfoksi, fenil, vinil gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler katyonik mekanizma ile polimerleştirilebilirken, nitril, karboksil gibi elektron çekici grupları bulunan monomerler ise anyonik mekanizma ile polimerleştirilebilir.

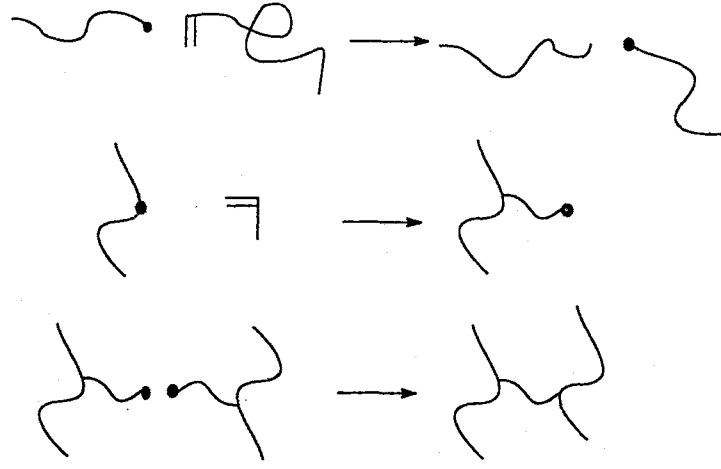
İki yada daha çok monomer birimlerinin bir polimer içinde bağlanmasına kopolimerizasyon, böyle bir reaksiyon sonucu oluşan polimere kopolimer denir. Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu, zincir taşıyıcısı çiftleşmemiş elektronu bulunan serbest radikal olan zincir polimerizasyonunun bir türüdür. Zincir taşıyıcı, kendi aktivitesini bir süre tutarak yüksek moleküllü zincirlerin oluşmasına neden olur. Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu başlama, çoğalma ve sonlanma olmak üzere başlıca üç aşamada gerçekleşir[43]. Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile lineer ve dallı polimer yapı oluşumlarının yanı sıra çapraz bağlı ağ yapı oluşumları için de çeşitli modeller geliştirilmiştir[44-47]. Çapraz bağlı serbest radikal zincir kopolimerizasyonunda çapraz bağ oluşumu divinil monomerler yada zincir transfer reaksiyonları ile oluşur. Çapraz bağlı polimerde bir polimer zinciri diğer bir polimer zincirine bir çapraz bağ ile bağlanır. Bu noktada bir çapraz bağ ile iki çapraz bağ noktası oluşur çünkü çapraz bağ noktası üç zincirin birleştiği bir nokta olarak tanımlanır. Vinil-divinil monomer kopolimerizasyonunda bir polimer radikali divinil monomer üzerindeki çift bağdan pauli prensibi gereği spini kendi spinine ters yönde olan elektronla etkileşerek yeni bir bağ oluştur ve reaksiyona girmeyen diğer elektron zincirin diğer ucunda asılı

hale gelir. Eğer ikinci bir polimer zinciri bu asılı vinil grubun çift bağına saldırırsa bir çapraz bağ oluşumu gözlenir[48]. Reaksiyonun ilerlemesi ile bu çapraz bağ oluşumları artar ve belli bir kritik çapraz bağ oranında jelleşme meydana gelir. Vinil-divinil kopolimerizasyonun ile çapraz bağ oluşum adımları aşağıda gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Vinil-divinil kopolimerizasyonun ile çapraz bağ oluşum adımları.

Çapraz bağlı polimer yapısı radikalın asılı vinil gruplarına saldırması ile oluşabildiği gibi genelde reaksiyon kinetiğine katılmayan zincir transfer reaksiyonları ile de oluşabilir. Polimer zincirlerinde çalınabilir (abstractable) atomlar bulunabilir. Eğer bir polimer radikali diğer bir polimer zincirindeki böyle atomları çalarsa radikal merkezi diğer zincire transfer olmuş olur. Bu radikal merkezi vinil monomeri ile reaksiyona girerek üç dallı polimer zincirlerini oluşturur ve reaksiyonda iki tane üç dallı polimer zincirinin etkileşimi ile bir çapraz bağ oluşumu gözlenir. Zincir transferi ile ağ yapı oluşumu aşağıdaki Şekil 2.2’de adım adım gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Zincir transferi ile ağ yapı oluşum adımları.

Polimerlerin çapraz bağlanma süresince molekül ağırlığı ile dönüşümü veya reaksiyon zamanı arasındaki ilişkileri tanımlamak üzere pek çok ağ yapı oluşum modelleri vardır. Son yarım yüzyılda kinetik yaklaşımlar üç boyutta ağ yapı oluşumunu büyük bir ölçüde tanımlamaktadır. Bu yaklaşımlar reaksiyon sisteminin ortalama özelliklerini kapsar ve bu yüzden zincir transferi ve döngü (cyclization) etkilerini hesaba katmaz. Polimer ağ yapıların sentezi genellikle tek bir vinil grubu içeren bir monomer (Monovinil monomer, MVM) ile iki tane vinil grubu içeren başka bir monomer (Divinil monomer, DVM, çapraz bağlayıcı)' in serbest radikal zincir mekanizması ile polimerleşmesi ile yapılır. MVM - DVM çiftinin kopolimerizasyonu esnasında büyümekte olan zincir radikalleri, MVM, DVM molekülleriyle veya asılı vinil grupları ile reaksiyona girerek çoğalabilirler. Dolayısıyla polimerizasyon ortamında,

- | | |
|--|--|
| 1 - MVM üzerindeki vinil grubu | |
| 2 - DVM üzerindeki birinci vinil grubu | |
| 3 - DVM üzerindeki ikinci vinil grubu | |
| 4 - Polimer üzerindeki vinil grubu | |

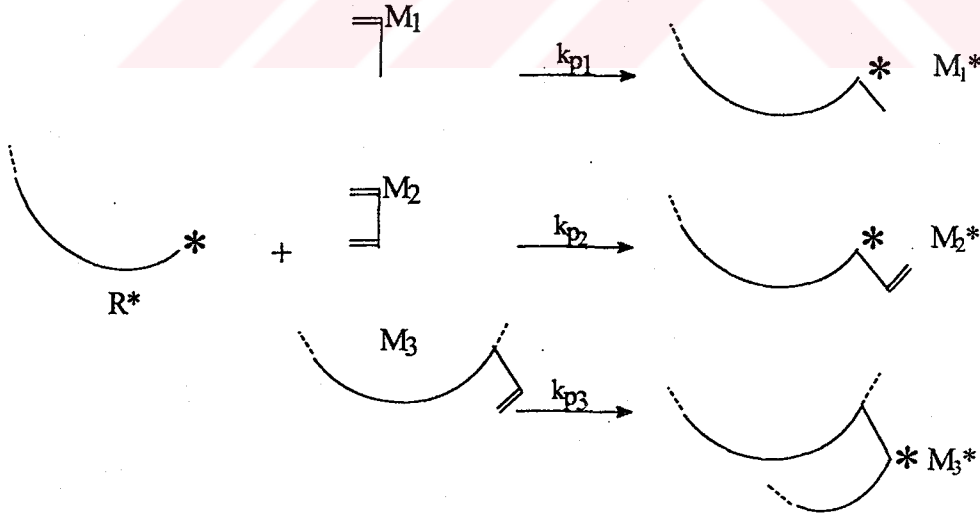
şeklinde olmak üzere dört ayrı tip vinil grubu bulunmaktadır. Ağ yapı oluşumunda kullanılan DVM üzerindeki vinil gruplarının reaktiviteleri eşittir. Bundan dolayı vinil grubu sayısı,

- 1 - MVM üzerindeki vinil (M_1)
- 2 - DVM üzerindeki vinil (M_2)
- 3 - Asılı vinil (M_3)

azlarak üçe iner. Bu üç tip vinil gruplarının kopolimerizasyonu üç tip polimer radikalinin oluşmasına yol açar ve bunlar,

- 1 - Ucunda MVM ünitesi bulunan radikal $M_1^\bullet$,
- 2 - Ucunda asılı vinil grubu taşıyan DVM ünitesi bulunan radikal $M_2^\bullet$,
- 3 - Ucunda çapraz bağlı DVM ünitesi bulunan radikal $M_3^\bullet$.

olarak tanımlanır. MVM - DVM kopolimerizasyonu sırasında ortamdaki vinil grupları ve onların oluşturdukları radikal tipleri Şekil 2.3' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3 MVM-DVM kopolimerizasyonu esnasındaki viniller ve onların oluşturdukları radikal tipleri.

Reaksiyon esnasında DVM üstündeki vinil grupları reaksiyona girdiğinde meydana gelen vinil gruplarından (asılı vinil) dolayı polimerizasyon sistemi terpolimerizasyonun özel bir durumu olarak göz önüne alınabilir[47]. Halka oluşum ve zincir transfer reaksiyonları göz ardı edilirse MVM - DVM kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşumu dört adet başlama, dokuz adet büyüme ve oniki adet sonlanma reaksiyonu içerir.

Başlama, büyüme ve sonlanma adımları radikaller üzerinden yürüyen serbest radikal zincir kopolimerizasyonunda radikal oluşumu için izlenen en yaygın yol, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcı olarak genellikle inorganik veya organik peroksitler, diazo bileşikleri veya redoks başlatıcılar kullanılır. Başlatıcı ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal tepkimeye girdiği zaman zayıf bağlarının monomoleküler homolitik parçalanması sonucunda serbest radikaller veren bileşiktir. Dolayısıyla, radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu ile sağlanabilir. Zincir reaksiyonunun karakteristik özelliği olan başlama basamağında oluşan birincil (primer) radikallerin, monomerle reaksiyona girerek aktif merkez verecek kadar kısa bir süre kararlı kalmaları sonucu birincil radikal monomer molekülüne yaklaşarak çift bağdaki spini kendi spinine ters yönde olan elektron ile yeni bir bağ oluşturur ve diğer tek kalan elektron monomerin öbür ucuna itilerek monomerik radikal oluşumları gözlenir. M_1 , M_2 ve M_3 olarak adlandırılan üç monomerden oluşan bir sistemde, başlatıcı I molekülünün bozunması sonucu oluşan birincil radikaller ($R_\bullet$) ve daha sonra oluşan bu radikallerin her üç monomer molekülü ile reaksiyona girerek monomerik radikallerin ($M_\bullet$) oluşum aşamaları aşağıda şematik olarak tasvir edilmiştir.



Burada k_d , başlatıcı molekülünün ayrışma hız sabitini, $k_{i,1}$, $k_{i,2}$ ve $k_{i,3}$ sırası ile M_1 , M_2 ve M_3 monomerleri için başlama hız sabitlerini, $M_1\bullet$, $M_2\bullet$ ve $M_3\bullet$ ise M_1 , M_2 ve M_3 'den oluşmuş monomerik radikallerini göstermektedir. Başlatıcıların parçalanması %100 verim ile gerçekleşmesine rağmen, oluşan her bir radikal bir zincirin büyümesine yol açmaz. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisi ile, bulunduğu yerden yeterince çabuk diffüze olamayıp tekrar birbirleriyle reaksiyona girmeleri kafes etkisi (cage effect) olarak tanımlanır[42].

Çoğalma basamağında ilk aşamada oluşan ($M_1\bullet$), ($M_2\bullet$) ve ($M_3\bullet$) monomerik radikalleri yüzlerce bazen binlerce monomer biriminin zincire katılmaları sonucu hızla büyür. Büyümekte olan zincir radikalleri hem M_1 , M_2 ve M_3 monomerleri ile reaksiyona girebilir. Radikallere yeni monomer katılma hızının sadece radikal zincirinin sonundaki gruba bağlı olduğu kabul edilirse, meydana gelmesi mümkün reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



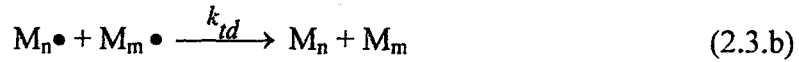
Burada k_{pij} çoğalma reaksiyonunun hız sabitidir ve bir çok monomerin polimerizasyonunda k_p 'nin değeri 10^2 - 10^4 litre/mol.sn düzeyinde bulunur. Büyüyen zincirin ömrü çok kısadır, örneğin bin monomer içeren bir zincir 10^2 - 10^3 saniyede oluşabilir.

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Bunun nedeni radikallerin birbirleri ile reaksiyona girerek kovalent bağ oluşturmaları sonucunda aktifliklerini kaybetmeleridir. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi biçiminde belirtilebilir. Bimoleküler sonlanma üç adımda gerçekleşir. İlk olarak birbirinden uzak polimer zincirleri translational difüzyonla biraraya gelirler. Daha sonra radikal merkezleri segmental difüzyonla yeniden yönelirler. Son olarak reaksiyona girmelerine engel teşkil eden kimyasal engeli yenerek reaksiyona girerler[49]. Sonlanma, birleşme, orantısız, ve zincir transfer reaksiyonları ile olabilir. Bundan başka ortamda bulunan önleyici ve safsızlıklar (oksijen gibi) oluşan radikal merkezleri ile reaksiyona girerek hem zincir büyümesini engeller hemde sonlanmalarına neden olurlar.

Birleşme ile sonlanma, iki radikal zincirin birbirine katılması olarak tanımlanır ve

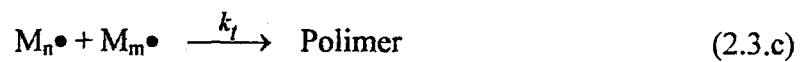


denklemini ile gösterilebilir. Diğer yandan, orantısız sonlanma da ise iki radikal zincirinin hidrojen transferi ile iki polimer molekülü oluşturması söz konusudur. Orantısız sonlanma ise şematik olarak,



denklemini ile tanımlanır. Denklem (2.3.a) ve (2.3.b)'da verilen $M_n\bullet$ ve $M_m\bullet$ sırası ile n ve m ünite içeren radikal zincirleri, M_n , M_m ve M_{n+m} sırası ile n, m ve n+m ünite içeren polimer molekülünü, k_{tc} ve k_{td} ise sırası ile birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanma hız sabitlerini göstermektedir.

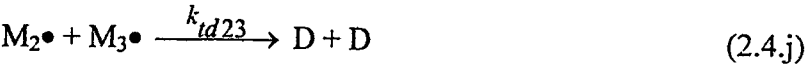
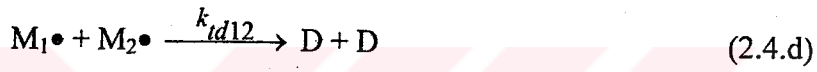
Sonlanma basamağı,



reaksiyon denklemi ile topluca gösterilebilir. Burada k_t sonlanma reaksiyonu hız sabitidir ve her iki tip sonlanma hız sabitinin toplamına eşittir.

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.3.d)$$

Sonlanma reaksiyonları orantısız veya birleşme ile meydana gelebilir. Üç tip radikal için toplam oniki tane sonlanma reaksiyon denklemi yazılabilir. Bu denklemlerde D ölü polimeri göstermektedir.



Burada k_{tmn} sonlanma reaksiyonu hız sabitidir ve her iki tip sonlanma hız sabitinin toplamı olarak,

$$k_{tmn} = k_{tcmn} + k_{tdmn} \quad (2.4.m)$$

şeklinde tanımlanır.

Serbest radikal mekanizması ile yürüyen polimerizasyonlarda yukarıda anlatılan reaksiyonların yanı sıra zincir transfer reaksiyonları ile de sonlanma olabilir. Zincir transfer reaksiyonlarının nedeni, büyümekte olan bir zincir radikalinin aktifliğinin sistemde bulunan başka bir moleküle geçmesidir. Radikalin aktarıldığı molekül monomer, başlatıcı, çözücü veya polimer olabilir. Zincir transferi reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.



Denklemlerde S, M, I ve P, çözücü, monomer, başlatıcı ve polimer moleküllerini; $k_{tr,s}$, $k_{tr,m}$, $k_{tr,I}$ ve $k_{tr,p}$ ise bunlara karşılık gelen transfer reaksiyonlarının hız sabitlerini göstermektedir.

Başlama , büyüme ve sonlanma reaksiyonlarının gerçekleştiği serbest radikal zincir kopolimerizasyonunda zamanın ilerlemesi ile uzun polimer zincirleri oluşarak ortamın viskozitesi artar. Bu durumda artık sonlanma basamağı difüzyon denetimli bir reaksiyon niteliği taşır. Çünkü ortam viskozitesinin artması ile radikaller hareket kabiliyetlerini kaybedecekler ve difüzyonları sınırlı bir hale gelecektir. Sonlanma reaksiyonunun yavaşlaması ile polimerin büyümesi ve polimerizasyon hızı (monomer tükenme hızı) artar. Jel etkisi (Norrish-Smith veya Trommsdorff olayı) olarak bilinen bu olgu yaklaşık % 25 polimerleşmede gözlenmektedir[50-53]. Reaksiyon hızında gözlenen bu artışla beraber meydana gelen polimerin ortalama molekül ağırlığının da arttığı saptanmıştır.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonunda reaksiyon kinetiğini anlamak üzere yukarıda verilen reaksiyon denklemleri yardımı ile başlatıcı, vinil grubu ve çapraz bağlar için reaksiyon hız denklemleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

a) Başlatıcının bozunma hız denklemi :

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d[I] \quad (2.6)$$

b) Primer radikal (R•) oluşumunun hız denklemi :

$$-\frac{d[R\bullet]}{dt} = 2fk_d[I] - (k_{i1}[M_1] + k_{i2}[M_2] + k_{i3}[M_3])[R\bullet] \quad (2.7)$$

Burada başlatıcının etkinliği, f başlatıcı etkinlik kesri ile gösterilir ve zincir büyümesine yol açan birincil radikallerin kesri olarak tanımlanır. f 'nin değeri genellikle 0.5 ile 1.0 arasında değişmektedir.

c) Vinil grupların hız denklemi :

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -(k_{i1}[R\bullet] + k_{p11}[M_1\bullet] + k_{p21}[M_2\bullet] + k_{p31}[M_3\bullet])[M_1] \quad (2.8)$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -2(k_{i2}[R\bullet] + k_{p12}[M_1\bullet] + k_{p22}[M_2\bullet] + k_{p32}[M_3\bullet])[M_2] \quad (2.9)$$

Denklem (2.9)'da yer alan iki katsayısı, bir DVM molekülünün reaksiyona girdiğinde iki vinil grubunun kaybolması nedeniyle koyulmuştur. M₂ tipi bir vinil grubu reaksiyona girdiğinde DVM üzerindeki ikinci vinil grubu, M₃ asılı vinil grubu oluşur. Dolayısıyla asılı vinil M₃ oluşma hız denklemi şu şekildedir :

$$\begin{aligned} \frac{d[M_3]}{dt} = & (k_{i2}[R\bullet] + k_{p12}[M_1\bullet] + k_{p22}[M_2\bullet] + k_{p32}[M_3\bullet])[M_2] \\ & - (k_{i3}[R\bullet] + k_{p13}[M_1\bullet] + k_{p23}[M_2\bullet] + k_{p33}[M_3\bullet])[M_3] \end{aligned} \quad (2.10)$$

d) Polimer radikallerinin hız denklemleri :

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1 \bullet]}{dt} = & (k_{i1}[R \bullet] + k_{p21}[M_2 \bullet] + k_{p31}[M_3 \bullet])[M_1] \\ & - (k_{p12}[M_2] + k_{p13}[M_3] + k_{t11}[M_1 \bullet] + k_{t12}[M_2 \bullet] + k_{t13}[M_3 \bullet])[M_1 \bullet] \end{aligned} \quad (2.11.a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[M_2 \bullet]}{dt} = & (k_{i2}[R \bullet] + k_{p12}[M_1 \bullet] + k_{p32}[M_3 \bullet])[M_2] \\ & - (k_{p21}[M_1] + k_{p23}[M_3] + k_{t12}[M_1 \bullet] + k_{t22}[M_2 \bullet] + k_{t23}[M_3 \bullet])[M_2 \bullet] \end{aligned} \quad (2.11.b)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[M_3 \bullet]}{dt} = & (k_{i3}[R \bullet] + k_{p13}[M_1 \bullet] + k_{p23}[M_2 \bullet])[M_3] \\ & - (k_{p31}[M_1] + k_{p32}[M_2] + k_{t13}[M_1 \bullet] + k_{t23}[M_2 \bullet] + k_{t33}[M_3 \bullet])[M_3 \bullet] \end{aligned} \quad (2.11.c)$$

Toplam radikal konsantrasyonu için reaksiyon hız denklemi, denklem (2.11.a), (2.11.b) ve (2.11.c) denklemlerinin toplanması ile elde edilir.

$$[R \bullet_T] = [M_1 \bullet] + [M_2 \bullet] + [M_3 \bullet] \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R \bullet_T]}{dt} = & (k_{i1}[M_1] + k_{i2}[M_2] + k_{i3}[M_3])[R \bullet] \\ & - \left(k_{t11}[M_1 \bullet]^2 + k_{t12}[M_1 \bullet][M_2 \bullet] + k_{t13}[M_1 \bullet][M_3 \bullet] + k_{t22}[M_2 \bullet]^2 \right. \\ & \left. + k_{t23}[M_2 \bullet][M_3 \bullet] + k_{t33}[M_3 \bullet]^2 \right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

e) Çapraz bağ (μ) oluşum hız denklemi :

Çapraz bağlar, radikallerin asılı vinil grupları ile reaksiyona girmeleri sonucu oluşur. Çapraz bağlar için hız denklemi,

$$\frac{d[\mu]}{dt} = (k_{i3}[R\bullet] + k_{p13}[M_1\bullet] + k_{p23}[M_2\bullet] + k_{p33}[M_3\bullet])[M_3] \quad (2.14)$$

şeklinde tanımlanır. Polimerizasyon ortamındaki zincir radikalleri başlama basamağında birincil radikallerin monomer ile reaksiyonu sonucu oluşmakta ve sonlanma reaksiyonları ile yok olmaktadır. Burada polimerizasyon kinetiğini basitleştirmek için bazı yaklaşımlar yapmak gereklidir. Reaksiyonun başlamasından kısa bir süre sonra, radikallerin yok olma hızı, radikallerin oluşma hızına eşit olur. Bu noktada radikaller için kararlı hal konsantrasyonuna erişilmiş olur. Bütün hız denklemlerinin çözümü için her bir radikal cinsine kararlı hal koşulu uygulanırsa,

$$\frac{d[R\bullet]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[M_1\bullet]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[M_2\bullet]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[M_3\bullet]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[R\bullet_T]}{dt} = 0$$

şeklinde tanımlanan benzer denklemler elde edilir. (2.7) ve (2.13) denklemleri kullanılarak,

$$2fk_d[I] = k_{i11}[M_1\bullet]^2 + k_{i12}[M_1\bullet][M_2\bullet] + k_{i13}[M_1\bullet][M_3\bullet] + k_{i22}[M_2\bullet]^2 + k_{i23}[M_2\bullet][M_3\bullet] + k_{i33}[M_3\bullet]^2 \quad (2.15)$$

denklemini elde edilir ve bu denklemi sadeleştirmek amacı ile n tipi radikallerin (n=1, 2 ve 3) mol kesrini x_n olarak tanımlarsak :

$$x_n = \frac{[M_n \bullet]}{\sum_{n=1}^3 [M_n \bullet]} = \frac{[M_n \bullet]}{[R \bullet_T]} \quad (2.16)$$

$$2fk_d[I] = (k_{t11}x_1^2 + k_{t12}x_1x_2 + k_{t13}x_1x_3 + k_{t22}x_2^2 + k_{t23}x_2x_3 + k_{t33}x_3^2)[R \bullet_T]^2 \quad (2.17)$$

ve anlık sonlanma hız sabiti k_t :

$$k_t = k_{t11}x_1^2 + k_{t12}x_1x_2 + k_{t13}x_1x_3 + k_{t22}x_2^2 + k_{t23}x_2x_3 + k_{t33}x_3^2 \quad (2.18)$$

olarak tanımlanırsa[47], toplam radikal konsantrasyonu (2.17) denkleminde

$$[R \bullet_T] = \left(\frac{2fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

olarak elde edilir. Aynı yaklaşımla diğer denklemlerde basitleştirilebilir. Böylece uzun ve kompleks denklemler çok daha kısa ve basit hale gelebilir[47].

a) $d[M_1] / dt$ hız denklemine (2.8), (2.16) denklemini uygulanırsa,

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -\left(k_{i1}[R \bullet] + k_{p11}x_1 + k_{p21}x_2 + k_{p31}x_3 \right) [M_1][R \bullet_T] \quad (2.20a)$$

denklemini elde edilir. Ancak $(k_{i1}[R \bullet])$ terimi çok küçük olduğu için ihmal edilebilir.

Böylece (2.20.a) denklemini aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -\left(k_{p11}x_1 + k_{p21}x_2 + k_{p31}x_3 \right) [M_1][R \bullet_T] \quad (2.20.b)$$

$$k_{p1} = k_{p11}x_1 + k_{p21}x_2 + k_{p31}x_3$$

olarak tanımlarsak, aşağıdaki basit denklem elde edilir.

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -k_{p1}[M_1][R \bullet_T] \quad (2.20.c)$$

(2.20.c) denkleminde k_{p1} MVM için anlık büyüme hız sabitidir.

b) $d[M_2] / dt$ hız denklemini (2.9), benzer şekilde çözülürse;

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -2(k_{p12}x_1 + k_{p22}x_2 + k_{p32}x_3)[M_2][R \bullet_T] \quad (2.21a)$$

denklemini elde edilir. Benzer şekilde,

$$k_{p2} = k_{p12}x_1 + k_{p22}x_2 + k_{p32}x_3$$

olarak tanımlanırsa,

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -2k_{p2}[M_2][R \bullet_T] \quad (2.21.b)$$

denklemini elde edilir ve burada k_{p2} DVM için anlık büyüme hız sabitidir.

c) Halka oluşum reaksiyonları gözönüne alınmadığı durumda asılı vinil grupları için,

$$\frac{d[M_3]}{dt} = -k_{p3}[M_3][R \bullet_T] \quad (2.22)$$

hız denklemini elde edilir. Denkleminde k_{p3} anlık çapraz bağlanma reaksiyonlarının hız sabiti olup, aşağıdaki gibi tanımlanmıştır :

$$k_{p3} = k_{p13}x_1 + k_{p23}x_2 + k_{p33}x_3$$

Yukarıda tanımlanan basitleştirilmiş yaklaşımlar sonucu polimerdeki MVM, DVM ve asılı vinil grupları halka oluşum reaksiyonları gözönüne alınmadığı durumda denklem (2.20.c), (2.21.b) ve (2.22) toplanarak,

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p [M][R \bullet_T] \quad (2.23)$$

denklemini ile toplam monomer tükenme veya polimerizasyon hız denklemini elde edilmiş olur. Burada, $[M]=[M_1]+[M_2]+[M_3]$ toplamından oluşan toplam monomer konsantrasyonunu, $k_p=k_{p1}+k_{p2}+k_{p3}$ toplamından oluşan toplam büyüme hız sabiti ve $[R \bullet_T]$ toplam radikal konsantrasyonu olarak tanımlıdır. Son olarak denklem (2.23)'de $k_p[R \bullet_T]=k_r$ şeklinde tanımlanarak,

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_r [M] \quad (2.24)$$

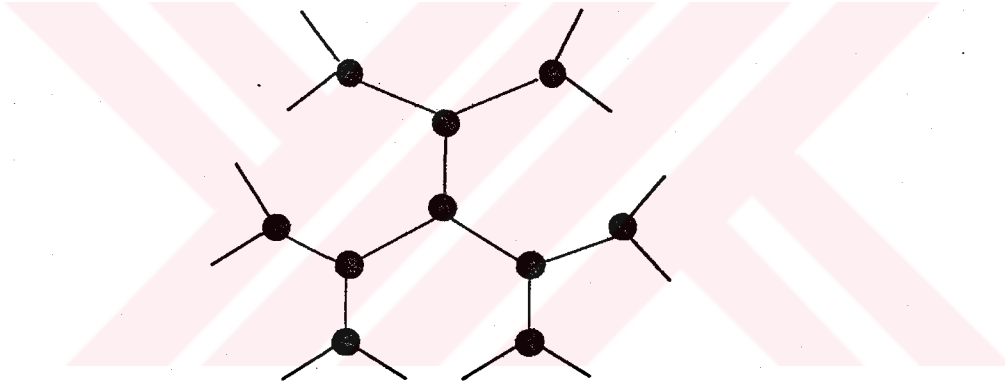
denklemini elde edilir ve burada k_r etkin hız sabiti olarak tanımlanır.

2.2 İstatistik Teoriler

Ağ yapı oluşumu ile ilgili ilk bilimsel çalışma naylonun kaşifi olarak tanınan Carothers tarafından sonsuz molekül ağırlığı teorisi ile yapılmıştır. Bu teoride jel sayıca ortalama molekül ağırlığının sonsuz olduğu bir nokta olarak tanımlanmış ancak daha sonra Flory tarafından sonsuz molekül ağırlığının ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ile ilişkili olduğu fikri ortaya atılmıştır[54,55]. Sayıca ortalama molekül ağırlığı jel noktasına yaklaşıldıkça pek bir değişim göstermez yani sonlu kalırken ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı sonsuza gider ve bu sonuçlar ışığı altında Carothers'ın teorisi geçerliliğini kaybetmiştir. Daha sonra Stockmayer[56], Flory'nin jelleşme ile ilgili yaklaşımı için matematiksel bir teori geliştirerek Flory-Stockmayer teorisi veya Klasik teori olarak bilinen jelleşme teorisini elde etmiştir. Bunların yanı sıra, jelleşme ile ilgili olarak sadece birbirlerinden matematiksel dilleri açısından farklılık gösteren pek çok istatistik ve kinetik modeller vardır[45,46]. Tüm bu jelleşme modelleri ortalama alan teorisi olarak bilinir ve ağ yapı oluşumu için hangisinin uygun olduğu halen tartışılmaktadır. Ancak üç boyutta yapı oluşumunu inceleyen sızma teorisi ortalama alan teorisi olmayıp ağ yapı oluşu için bugünde halen geçerliliğini korumaktadır.

2.2.1 Klasik Teori

Ağ yapı oluşumu ilgili olarak tam olarak çözülebilen ilk teori Flory-Stockmayer tarafından Bethe latisi olarak adlandırılan özel bir latis üzerinde çalışılmıştır. Flory-Stockmayer teorisi veya Klasik Teori olarak bilinen bu teori küçük dallı moleküllerin nasıl etkileşerek çok büyük makromolekülleri oluşturduğu fikrine dayanır. Kimyasal bağlarla bağlı moleküllerin çok büyük ağ yapıyı oluşturması yani jelleşme sonucu oldukça karmaşık olan sistemin basitleştirilmiş hali Şekil 2.4’de Bethe latisi üzerinde gösterilmiştir. Burada her monomer en yakın komşu sayısının üç olduğu en basit yerleşimdedir ($f=3$). Bu model nokta şeklindeki monomerleri içerir ve iki monomer arası her çizgi ya p olasılığı ile oluşmuş bir bağ ya da $(1-p)$ olasılığı ile halen açık olan bir bağ gösterir.



Şekil 2.4 Klasik teorisinin tam olarak çözülebildiği Bethe latisi.

Klasik teori iki monomer arası her bağın gelişigüzel oluştuğunu savunarak döngü şeklindeki (cyclic) bağları, dışlanmış hacim etkilerini ve sterik engelleri ihmal eder. Sonuçta örneğin bir monomerden kaynaklanan f bağlarının biri için olasılık diğer kaç tane $(f-1)$ bağdan bağımsız olarak her zaman p ’dir. Bu teoride A monomeri ile B’yi, B ile C’yi ve C ile A’yı bağlayan, kapalı döngü şeklindeki bağlar izinli değildir. Flory-Stockmayer teorisinde gelişigüzel ve kapalı döngülerin ihmali nedeni ile iki farklı molekül aynı yerde olamaz (dışlanmış hacim etkisi). Oluşan makromoleküller sanki ağaç (cayley tree) gibidir ve dalları arasındaki döngü

şeklindeki bağlar mevcut değildir. Orijinden başlayarak dolu noktaların oluşturduğu sonsuz bir iz bulma olasılığının ne olduğunun araştırılım. Orijinden başlayarak ilerlediğimizde .vardığımız her noktada yeni dolu noktalar bulma olasılığımız $(f-1)p$ olacaktır. Burada p rastgele seçilmiş bir noktanın dolu olma olasılığıdır. Bu olasılığın bire eşit olması durumunda

$$(f-1)p_c = 1 \quad (2.25)$$

sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan bir iz elde edilmiş olacaktır ve burada

$$p_c = \frac{1}{(f-1)} \quad (2.26)$$

Bethe latisi için kritik değer olarak tanımlanır. Klasik teoride kritik değer civarında birtakım fiziksel büyüklükler ağ yapısından ve mikroskopik detaylardan bağımsız olan ölçekleme yasasına uyar. Kritik değer civarında jel kesri, G ve ortalama küme büyüklüğü, S 'e ait ifadeler ölçekleme yasası ile,

$$G \propto (p - p_c)^\beta \quad (2.27)$$

$$S \propto (p_c - p)^{-\gamma} \quad (2.28)$$

şeklinde tanımlanır. Burada β ve γ kritik üsler olarak tanımlanır. Jel noktasının yeri değişebilir yani evrensel değildir ancak kritik üsler hep aynı kalır. Klasik teoride kritik üsler $\beta=\gamma=1$ şeklinde olup sistemin boyutundan ve mikroskopik detaylarından bağımsızdır. Fisher ve Essam[56] Bethe kaktüsü diye tanımladıkları bağ oluşumlarında çok küçük döngülerin oluşum olasılıklarını da hesaba katmışlardır. Pekçok özelliğin değişmesine rağmen kritik üsler gene aynı kalmıştır. Burchard ve arkadaşları ise yerleşik (yerel) heterojenitelerin önemli değişikliklere yol açtığını ve bundan dolayı da gama üssünün biraz değişebileceğini göstermişlerdir.

Bethe latisinde hesaplanan kritik üsler gerçek latislerde ortalama alan yaklaşımı, Van der Walls denklemi gibi basit yaklaşımlar kullanılarak eldelenen sonuçlarla aynı çıkmıştır. Bu sonuçların hepsi ortalama alan yaklaşımı olarak adlandırılır. Sonuçları aynı evrensellik sınıfına sahip yani aynı kritik üsleri veren tüm teoriler Flory-Stockmayer teorisi olarak tanımlanır. Jelleşmenin yanı sıra teorik fiziğin birçok problemi de Bethe latisinde çalışılmıştır. Flory-Stockmayer teorisinde tüm fonksiyonel gruplar eşit reaktiviteye sahiptir ve tüm fonksiyonel gruplar birbirinden bağımsız olarak reaksiyona girerler. Sıcaklık ya da konsantrasyon bu modelde dikkate alınmaz, herşey f ve p ile sınırlanmıştır.

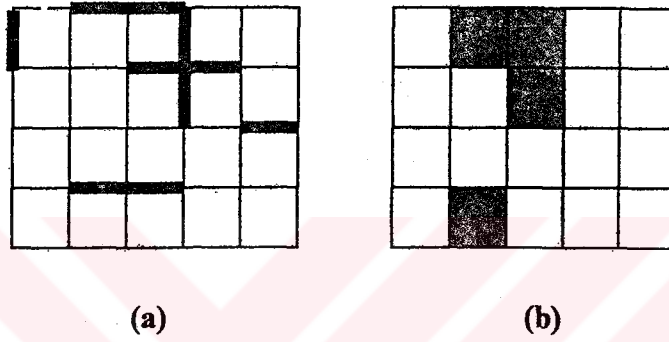
2.2.2 Sızma (percolation) Teorisi

Sızma teorisi en genel anlamda Flory-Stockmayer'in çalıştığı Bethe latisinden başka farklı latisler kullanılarak klasik jelleşme teorisinin genelleştirilmiş şekli olarak tanımlanabilir. Sızma teorisi ilk kez Flory-Stockmayer tarafından Bethe latisine uygulanmıştır ancak daha sonradan bu teorinin sızma teorisi olduğu anlaşılmıştır. Sızma teorisi geometrik ve istatistik terimleri içermesine rağmen fizik biliminde birçok uygulamaları vardır ancak D. Stauffer'in düzensiz sistemlerin özellikleri için Sızma teorisi ile yaklaşımlar elde etmeyi amaçlaması ile sızma teorisi bugünkü anlaşılabilirliğine ulaşmıştır[20-22].

Sızma teorisi en basit olarak her noktası dolu veya boş iki durumdan birinde olan çok geniş bir latis üzerinde formüle edilebilir. Bu latis üzerinde her nokta komşusundan bağımsız olarak p olasılığı ile dolu, $(1-p)$ olasılığı ile boş olarak ele alınır. Sızma teorisinin temeli latisin iletim özellikleri ile ilişkilidir. Eğer iki işgal edilmiş nokta en yakın iki komşunun bağlanmasıyla oluşmuş ise bu iki işgal edilmiş nokta bir küme oluşturur. Benzer şekilde, en yakın komşuların bağlanmasıyla işgal edilmiş noktaların oluşturduğu grup da küme olarak tanımlanır.

Sızma teorisi nokta sızma, bağ sızma ve nokta-bağ sızma olmak üzere üç farklı model içerir. Nokta sızma modeli doğrudan jelleşme ile ilişkili değildir ancak genelde özellikle de kritik üsleri daha kolay hesaplamak için Monte Carlo

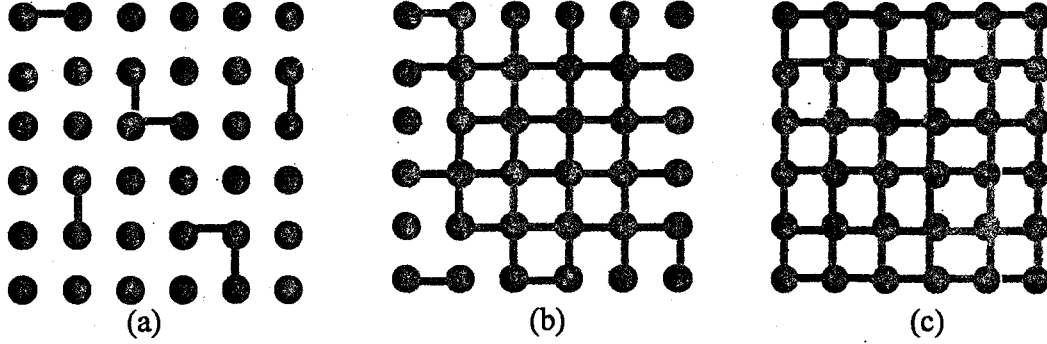
simülasyonlarında tercih edilir. Bu modelde sonsuz bir latis üzerindeki noktalar p olasılığı ile gelişigüzel işgal edilmiş ve en yakın komşu noktalar arası bağların mevcut olduğu düşünülür. En yakın işgal edilmiş noktaların oluşturduğu kümeleri içeren latis, *nokta sızma* modelini oluşturur. Bununla yanısıra latisimizde tüm noktalar dolu ancak komşu noktalar arası bağlar p olasılığı ile mevcut, $(1-p)$ olasılığı ile mevcut değilse bu sızma modeline de *bağ sızma* modeli denir. Şekil 2.5’ de kare bir latis için nokta sızma ve bağ sızma modelleri tasvir edilmiştir. Bethe latisi için nokta ve bağ sızma modelleri aynı evrensellik grubuna sahiptirler. Bethe latisi dışında hiçbir latiste gelişigüzel nokta sızma gelişigüzel bağ sızma modeli cinsinden açıklanamaz.



Şekil 2.5 Kare bir latisde a) bağ sızma ve b) nokta sızma modeli.

Gelişigüzel bağ sızma modelinde her noktanın bir monomer tarafından işgal edildiği ve monomerler arası bağların gelişigüzel olduğu kabul edilir. Gerçek bir jelde f-fonksiyonlu monomerlerin yanında ayrıca çözücü molekülleride bulunur. Bu çözücü etkisini hesaba katmak için noktalar bir monomer tarafından ϕ olasılığı ile, bir çözücü molekülü tarafından da $(1-\phi)$ olasılığı ile işgal edildiğini düşünelim. Böylece, orijinal gelişigüzel bağ sızma modeli gelişigüzel nokta-bağ sızma modeline döner. Burada kümeler gelişigüzel bağlarla monomerlerin gelişigüzel dağılımını içerir. Burada eğer p çok küçük ise pek çok bağlanmamış küme vardır. p biraz artarsa kümelerin sayısı da artar. $p \sim 1$ ise işgal edilmiş noktaların çoğu bir geniş küme oluşturur ki bu latisin bir ucundan diğer ucuna uzanır. Böyle bir küme sonsuz latis adını alır ve sonsuz küme oluşur. Peki p ’nin ara bir değerinde örneğin $p=0.5$ veya $p=0.7$ ’ de ne olur? Burada sonsuz latisin limitini bulmak gerekir ki bu p_c eşik değer olarak tanımlanır. Şekil 2.6’da köşeleri monomerler tarafından işgal edilmiş kare bir latis üzerinde farklı p olasılıkları için bağ oluşumları gösterilmiştir.

Şekil 2.6a'da p 'nin eşik değeri p_c 'den düşük olduğu durumda sistemde sadece belirli sayıdaki monomerler arası bağlar olduğu görülmektedir. Şekil 2.6b'de eşik değeri p_c 'de sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan sonsuz bir latis oluşumu ve Şekil 2.6c'de ise p_c 'nin üzerinde sistemde mümkün tüm bağların oluştuğunu görmekteyiz.



Şekil 2.6 Kare bir latis üzerinde mümkün tüm bağların gösterimi

Sızma teorisi basit kurallarla açıklanabilirliğine rağmen tam olarak çözülebilmemiş değildir. Model evrensel özellikler gibi pekçok ilginç noktaya sahiptir. Bu özellikler eşik değeri, p_c 'deki sonsuz kümenin özel geometrik yapısına son derece bağlıdır. Eşik değeri, p_c 'de kendine benzerlik (self-similarity) meydana gelir öyleki sistem bu eşik değeri her uzunluk ölçeğinde aynı gözükür. Bu özelliklere sahip yapılar fraktal olarak adlandırılır ve sistemde bu eşik değeri fraktal bir yapı sergiler. Sızma teorisi için en temel soru eşik değeri p_c 'nin ne olduğudur. Bu problem p veya $(1-p)$ 'nin kuvvet serisinin açılımları cinsinden bazı matematikçiler tarafından araştırılmıştır. Nokta ve bağ sızma modelleri için bulunan p_c değerleri farklı sistemler ve boyutlarda Tablo 2.1'de verilmiştir. Buradan üçgen nokta, üçgen bağ, kare bağ ve bal peteği bağ için sonuçlar kesin olmakla beraber diğerleri için sadece birer yaklaşımdır. Tablo 2.1'den de görüldüğü üzere çok komşuya sahip bir noktanın eşik değeri, p_c 'si daha düşüktür.

Tablo 2.1 Farklı latis türleri için nokta ve bağ sızma eşik değerleri

Latis türü	$p_c(\text{nokta sızma})$	$p_c(\text{bağ sızma})$
Bal peteği	0.696	0.653
Kare	0.593	0.50
Üçgen	0.50	0.347
Basit kübik	0.312	0.249
Cisim merkezli	0.245	0.178
Yüzey merkezli	0.198	0.119
4d hiper kübik	0.197	0.160

Şekil 2.6'da, $p < p_c$ için tüm kümeler sonludur ve bir uçtan diğer uca uzanan sonsuz (spanning) küme oluşmaz iken, $p \geq p_c$ için sonsuz bir küme oluşumu görülmektedir. Burada faz geçişi p 'nin belli bir değerinde sonsuz kümenin olmadığı durumdan, sonsuz kümenin olduğu bir duruma geçiştir. Kritik olguda en önemli etken düzen parametresini tanımlamaktır. Bu parametre $p < p_c$ için yoktur ve $p \geq p_c$ için sıfırdan farklı bir değerdedir. Sızmada düzen parametresi işgal edilmiş bir noktanın sonsuz kümeye dahil olma olasılığı olan P_∞ değeridir. Bir başka deyişle, P_∞ kesri noktaların sonsuz sistemdeki sonsuz ağ yapıya veya sonlu sistemdeki en geniş kümeye ait olma olasılığı olarak tanımlanarak,

$$P_\infty = \frac{\text{sonsuz kümedeki nokta sayısı}}{\text{işgal edilmiş noktaların toplam sayısı}} \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilir ve P_∞ 'u tam olarak hesaplamak için tüm konfigürasyonlar üzerinden ortalama almamız gerekir. $p < p_c$ için sonsuz küme oluşmadığından $P_\infty = 0$ olur. $p = 1$ 'de P_∞ maksimum değerine ulaşır çünkü bu anda sadece sonsuz küme mevcuttur. Bu özelliklerden ötürü sızma için düzen parametresi P_∞ olarak tanımlanır.

p_c 'deki faz geçişinin p sürekli bir biçimde değiştiği için sürekli olduğu düşünülür. Kritik bölgede $p \geq p_c$ için P_∞ ,

$$P_{\infty} \sim (p - p_c)^{\beta} \quad (2.30)$$

şeklinde bir kuvvet yasası cinsinden ifade edilir. Burada β kritik üs olarak tanımlanır.

Sistem hakkında daha fazla bilgi edinebilmek için küme büyüklüğü dağılımı, $n_s(p)$

$$n_s(p) = \frac{\text{s büyüklüğündeki kümelerin ortalama sayısı}}{\text{toplam latıs noktası sayısı}} \quad (2.31)$$

şeklinde tanımlanır ve $p \geq p_c$ için sonsuz küme n_s 'den çıkartılır. N_s 'nin hesaplanmasında $n_s(p)$ 'yi kare latıs üzerinde küçük s 'ler için gözönüne almak gerekir. Tek bir izole işgal edilmiş nokta ($s=1$) bulma olasılığı;

$$n_1(p) = p(1-p)^4 \quad (2.32)$$

şeklinde bulunur. Burada bir noktanın işgal edilme olasılığı p , diğer dört komşunun boş olma olasılığı ise $(1-p)^4$ 'dür. Benzer şekilde iki noktanın dolu olma olasılığı ;

$$n_2(p) = 4p^2(1-p)^6 \quad (2.32a)$$

şeklinde verilir. Buradaki dört bir kümedeki iki parçacığın dört mümkün orientasyonda olmasını ifade etmektedir. $N \sum_s s n_s$ sonsuz küme içinde olmayan işgal edilmiş noktaların toplam sayısıdır, (N latıs noktalarının toplam sayısı), buna göre

$$\sum_s s n_s(p) + P(p) = p \quad (2.33)$$

bağıntısı elde edilir, burada toplam tüm sonlu kümeler üzerindendir. Benzer olarak, $N s n_s$ s büyüklüğündeki kümelerdeki işgal edilmiş noktaların sayısı olduğu için

$$\omega_s = \frac{sn_s}{\sum_s sn_s} \quad (2.34)$$

büyüklüğü rastgele seçilmiş işgal edilmiş bir noktanın s -li kümeye ait olma olasılığı şeklinde tanımlanır.

Kritik nokta $p=p_c$ 'de $n_s \sim s^{-\gamma}$ şeklinde ölçeklenir. Bu kuvvet yasasının anlamı $p=p_c$ 'de sonsuz latis üzerinde tüm büyüklüklerde kümeler mevcuttur.

İlgilenilen pekçok özellik n_s ile ilişkilidir. Örneğin ortalama küme büyüklüğü

$$S(p) = \sum_s s \omega_s = \frac{\sum_s s^2 n_s}{\sum_s sn_s} \quad (2.35)$$

şeklinde tanımlanır. Buradaki toplam sonlu kümeler üzerindendir. Ortalama küme büyüklüğü, S kümenin ne kadar büyük olduğunu ölçer ve tüm latis noktaları üzerinden ortalama alır. Eşik değerin altında küme büyüklüğü ıraksar çünkü ağ-yapı eşik değerin üzerinde oluşur. $S(p)$, p_c civarında

$$S(p)_\infty \sim (p_c - p)^{-\gamma} \quad (2.36)$$

şeklinde bir kuvvet yasası olarak ifade edilir. Burada γ kritik üs olarak tanımlanır.

Bununla birlikte incelenecek bir diğer parametrede karakteristik uzunluk olarak bilinen ξ bağıntı uzunluğudur. Bu uzunluk aynı küme içindeki iki rastgele seçilmiş dolu nokta arasındaki ortalama uzunluğun karekökü olarak tanımlanır. Kısacası bağıntı uzunluğu, ξ için tipik bir küme yarıçapı denebilir. Bunun için jelleşme yarıçapı, R 'yi s parçacıklı bir tek küme için,

$$R_s^2 = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s (r_i - \bar{r})^2 \quad (2.37)$$

şeklinde eldeleriz. Burada

$$r^- = \frac{1}{s} \sum_{i=1}^s r_i \quad (2.38)$$

şeklinde tanımlanır. Burada r_i küme içindeki i.nci parçacığın pozisyonunu temsil eder.

Bağıntı uzunluğu, ξ tüm sonlu kümelerin jelleşme yarıçapı üzerinden ağırlıkça ortalama olarak tanımlanır. s büyüklüklü kümenin istatistiksel ağırlığı ω_s olasılığı ile verilir öyle ki bu verilen bi noktanın böyle bir kümenin elemanı olması ile kümedeki s noktalarının sayısının çarpımı yani $s^2 n_s(p)$ şeklinde tanımlanır. Buradan tüm sonlu kümeler üzerinden jelleşmenin ortalama yarıçapı bağıntı uzunluğuna bağlı olarak

$$\xi^2 = \frac{\sum_s s^2 n_s R_s^2}{\sum_s s^2 n_s} \quad (2.39)$$

şeklinde verilir. Bağıntı uzunluğu p_c civarında ıraksar ve

$$\xi \sim |p_c - p|^{-\nu} \quad (2.40)$$

şeklinde bir kuvvet yasası cinsinden ifade edilir. Burada ν kritik üs olarak tanımlanır.

Kritik noktaya yaklaştıkça sistemler neden kuvvet yasası şeklinde bir davranış sergiler? Örneğin düzen parametresi sızma için $\frac{p_c - p}{p_c}$, nin bir kuvveti şeklinde

ve termal sistemler için $\varepsilon = \frac{T_c - T}{T_c}$, nin bir kuvveti olarak sifıra gider. $\frac{p_c - p}{p_c}$ veya

ε 'nin küçük olduğu limitte ε veya $\frac{p_c - p}{p_c}$ için ölçeklenecek başka büyüklükler

yoktur. Örneğin $\sin \varepsilon$ gibi bir fonksiyona sahip olamayız çünkü ε sıfıra giderken $\sin \varepsilon$ ε 'ye doğru azalır. En basit fonksiyonlar karakteristik uzunluklardan bağımsız fonksiyonlardır. Böylece kritik nokta civarında değişik büyüklüklerin kuvvet yasası şeklinde davranması şaşırılmayacak bir sonuçtur. Peki p_c ve kritik üs değerleri nasıl bulunabilir? Bu sonuçlara derinlemesine girmek ve kritik üslerin nasıl hesaplandığını açıklayabilmek için renormalizasyon teorisini incelemek gerekmektedir.

2.3 Renormalizasyon Teorisi

Kritik olgu üzerine yapılan çalışmalar ilk olarak Van Der Waals tarafından 1873'de gerçekleştirilen non-ideal gaz (sıvı-gaz) teorisine kadar dayanır. Daha sonra Weiss ferromagnet teorisini geliştirmiş ve 1970'de Curie sıcaklığının varlığını açıklamıştır[57]. Daha sonra Bragg ve Williams ikili karışım faz geçişini açıklayan bir teori geliştirmişlerdir. Bu teorilerin hepsi, Landau'nun ikinci dereceden faz geçiş teorisinde dahil olmak üzere ortalama alan teorileridir[58]. Ortalama alan teorisinde her parçacık diğer tüm parçacıkların ortalama etkileşimi ile etkilenir. Etkileşim parçacıkların ortalama davranışları ile ilişkilidir. Ortalama alan teorisi problemin fiziğine direk bir bakış sağlamasına rağmen, sistemin kritik davranışları için çok gerekli olan yoğunluk parametresindeki dalgalanmaları ihmal ettiği için kritik nokta civarında kısmen iyi sonuç vermez[59]. Ortalama alan teorisindeki bu başarısızlıklar ilk olarak Kadanoff[25] ve Wilson[26] tarafından geliştirilmiş olan renormalizasyon grup teorisinin keşfine neden olmuştur.

Renormalizasyon grup teorisinde kritik noktaya yaklaşıldığında, tipik küme yarıçapı olarak kabul edilen bağıntı uzunluğu, ξ çok büyür. Termodinamik değişkenlerin çoğu bağıntı uzunluğuna bağlı olduğu için bu noktada sistemin detayları (moleküler uzaklık) değişmez kalır. Buna dayanarak, yakın parçacıkları gruplayarak etkin parçacık haline getirebiliriz. Bu yeni parçacıklar arasındaki etkileşim orijinal etkileşimle ilişkilidir. Daha sonra bu yeni oluşan parçacıklarında tekrar gruplayabiliriz. Kritik noktada sistemde sonsuz bir küme oluşacağı için tipik küme

yarıçapı olarak tanımlanan bağıntı uzunluğu da bu noktada sonsuz olur ve böylece bir grup işlemi gerçekleştirildikten sonra oluşan yeni sistem eskisi ile aynı davranır. Buradan da anlaşılacağı üzere kritik nokta renormalizasyon grup işlemi için sabit bir noktadır. Renormalizasyon grup teorisinin kritik olgu için hem deneysel hemde teorik olarak çok başarılı bir teori olduğu söylenebilir.

Renormalizasyon grup teorisinde, termodinamik bir sistemin kritik davranışını belirleyen önemli parametreler oldukça azdır; bunların arasında uzayın boyutu, d , düzen parametresinin bileşenlerinin sayısı, n ve sistemin simetrisi sayılabilir. Uzayın boyutu ve düzen parametresinin bileşenlerinin sayısı gerçekte her zaman tam sayı olmasına rağmen bunlar sürekli değişkenler olarak düşünülebilir.

Kritik olgunun evrensellik sınıfının varlığı renormalizasyon grup teorisinin en önemli sonuçlarından biridir. En yaygın evrensellik sınıfları üç boyutta (3-d) $n=1$ için Ising, $n=2$ için X-Y ve $n=3$ için Heisenberg'dir. Klasik sistemlerin (sıvı-gaz, ikili karışım, ferromagnet...) çoğu 3-d Ising evrensellik sınıfındadır. 3-d Ising evrensellik boyutunun üsleri renormalizasyon grup teorisi ile hesaplanır.

Isısal faz geçişlerinde meydana gelen kritik olgu üzerine yapılan 25 yıldır süregelen araştırmalar evrensellik ve ölçekleme adı altında iki önemli sonucu ortaya çıkartmıştır. Evrensellik fikrinin temelinde kritik üslerin sistemin detaylarından ve tanımlanan modelden bağımsız olduğu yatar. Diğer bir değişle sürekli faz geçişi içeren birçok sistem ve model, kritik üsler ve diğer evrensel özellikleri aynı kalan evrensellik sınıfı içinde gruplanabilir.

Termal faz geçişlerini ele alacak olursak burada sıvı-gaz kritik noktasında sıvı ve buhar arası yoğunluk farkı, Δ normalize edilir ve tıpkı daha önce tanımlanan jel kesri, G gibi sıfıra yaklaşır. Sıcaklık kritik sıcaklığa alttan yaklaşırken

$$\Delta = B(1 - \frac{T}{T_c})^\beta \quad (2.41)$$

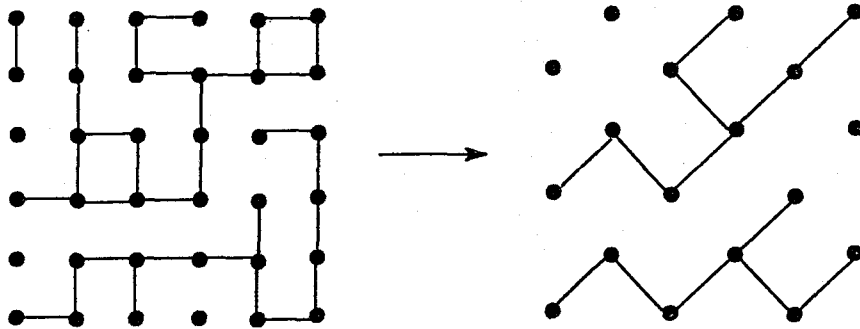
yazılabilir. Helyum, Karbondioksit ve su gibi akışkanlarda yapılan çalışmalarda $\beta=0.32$ bulunmuştur ve bu tüm sıvı-gaz kritik noktalarında ve 3-d latıs gazda (Ising model) aynıdır. Kritik sıcaklık maddeden maddeye değişir ayrıca kritik genlik, B de polariteye, etkileşimlere bağlıdır ancak kritik üs hep aynıdır. Ayrıca β farklı latıs gaz modelleri içinde aynı bulunmuştur. Peki evrensellik neden doğrudur? Bu soruya 1970' den beri çalışılan renormalizasyon grup metodları teorik bir açıklama yapmıştır. Kümelerin yada dalgalanmaların ortalama uzunluğu ξ kritik noktada ıraksar ki bu davranış ısıl faz geçişlerinde de doğrudur. Sonuçta kritik noktaya yaklaşıldığında sistem tek bir molekülün ya da onun etkileşiminin büyüklüğünden daha geniş bir uzunluk üzerinden ortalananır. Bu yüzden ortalama uzunluk kritik nokta civarında çok büyüyeceğinden moleküler detaylar önemsiz hale gelir. Kritik üsler ortalama uzunluğun çok küçük olduğu kritik noktadan uzakta hesaplanamaz. Çünkü evrensellik ancak $\xi \rightarrow \infty$ olduğu bölgede işler.

Evrensellik sınıflandırılmasının tanımlanmasında hangi parametreler etkin hangileri etkin değil araştırılmıştır. Hyperscaling de kritik üsler boyutla ilişkili olduğundan kritik üsleri boyut etkiler ve bu yüzden evrensellik sınıflarında boyut etkin bir parametredir. Klasik ya da Flory-Stockmayer teorisinde hyperscaling uygulanmaz ve burada kritik üsler boyuttan bağımsızdır. Latıs yapıları evrensellik sınıflandırılmasında etkin parametre değildir çünkü aynı boyuttaki farklı latıs yapıları çok küçük hata barları ile aynı kritik üsleri verir. Klasik teori periodik bir latıs içermez, kritik üsler monomer fonksiyonel grubu, f ve boyuttan bağımsızdır. Sonuçta üsler sistemin mikroskopik detaylarına bağlı değildir. Latıs sızma için iki ve üç boyutta farklı sızma eşik değerleri elde edilir yani sızma eşiği, p_c evrensel değildir. Bu yüzden, sızma eşiği evrensellik sınıflandırılmasında etkin bir parametre değildir. Kritik üsler sadece kritik nokta civarında üstel değişimle verilen bir kuvvet yasası şeklinde ifade edilir. Kritik üslerin ortalama bağıntı uzunluğunun sonsuz olduğu kritik nokta civarında sistemin mikroskopik detaylarından bağımsız olup evrensel olduğu kabul edilir.

Renormalizasyon grup teorisinde tüm uzunluk ölçekleri kritik noktada önem kazanır. Sızma teorisi için ise $p=p_c$ 'deki sonsuz latıs üzerinde tüm büyüklüklerdeki kümeler mevcuttur. Eğer tüm uzunluk ölçekleri $p=p_c$ 'de ise, sistem her uzunluk

ölçeğinde aynı gözükür ve bu özellik kendine benzerlik (self-similarity) olarak adlandırılır. Fakat bu davranış p_c 'den uzak bir p 'de gözlenmez.

Renormalizasyon grup teorisi kendine benzerlik olgusundan bilgi edinilebilmek için geliştirilmiş genel bir yaklaşımdır[60,61]. Bu yaklaşım küçük uzunluk ölçekleri üzerinden ortalama almak ve bu ortalamanın sistemi ne şekilde değiştireceğini bulmayı amaçlar. Sistemin değiştiği oran ise bize kritik üsler hakkında bilgi verir. Bağ sızma modeli için kritik üs hesabını yaparsak önce nasıl bir ortalama uygundur onu bulmamız gerekir. Ortalama sistem için önemli olan fiziği bozmayacak şekilde olmalıdır yani bir grup işlemi gerçekleştirildikten sonra oluşan yeni sistem eskisi ile aynı davranmalıdır. Burada, yani sızma modelinde önemli olan sistemdeki bağıllık durumudur. $b \times b$ hücreye bölünmüş, b^2 noktalı bir latis düşünelim. Uygulanacak kural, eğer hücre bir uçtan diğer uca uzanıyorsa bir hücre tek bir renormalize olmuş işgal edilmiş nokta ile yer değiştirebilir, aksi takdirde yani hücrenin bir uçtan diğer uca uzanmadığı durumda ise işgal olmamış bir nokta ile yer değiştirilir. Bu uygulamanın hangi yayılma türüne yani yatay, dikey, yatay ve dikey yada dikey ve yataya uygun olduğu tam olarak açık değildir. Burada yatay ve dikey yayılma için uygulayalım. Çok geniş hücreler limitinde, çok farklı kurallarla p_c ve v için aynı sonuçları elde edebilir.



Şekil 2.7 Kare bir latiste renormalizasyon sonucu elde edilen renormalize latis.

Şekil 2.7' de gösterilen latiste her ikinci nokta atılarak renormalize latise ulaşılır. Eğer iki noktanın bağlı olduğu eski latis üzerinde iki köprü mevcutsa renormalize latis üzerindeki iki noktayı bağlarız. Bu şekilde yeni latis üzerindeki her kümenin

büyükliğünün eski kümelerle aynı olduğundan emin olabiliriz. Böylece tüm uzunlukları $b = \sqrt{2}$ faktörü ile azaltarak sistemin renormalizasyonu tamamlanmış olur.

Renormalizasyon grup teorisinde her hücrenin diğer tüm hücrelerden bağımsız olarak işgal edildiği kabul edilir. Orijinal noktalar için bu kesin doğrudur ancak bir renormalizasyon ile orijinal bağlı yolların bazılarını kaybedebiliriz ve kazanılan bağlı yollarda orijinalde olmayabilir. Renormalizasyonda bu interface problemi olarak bilinir. Bu etki hücre sayısı artınca önemini kaybeder ve bu yüzden de renormalizasyon daha geniş hücrelerde incelenmektedir.

Tablo 2.2’de sızma eşiğindeki kritik üs değerlerinin boyuta göre değişimleri verilmiştir. Kritik üsler iki boyutta tam olarak bilinir ancak üç boyutta bu üsler tam olarak bilinmemekle birlikte farklı yaklaşım metodları ile hesaplanır. Hesaplanan kritik üslerin nümerik doğruluğu kritik üslerin latis smetrisinden bağımsız olduğu sadece latisin boyutu, d ’ye bağlı olması ile ilişkilidir.

Tablo 2.2 Sızma eşiği civarında tanımlanan kritik üslerin boyuta göre değerleri

Büyüklik	Kritik üs	$d=2$	$d=3$
Düzen parametresi	β	5/36	0.4
Ortalama küme büyüklüğü	γ	43/18	1.73
Bağıntı uzunluğu	ν	4/3	0.89
Küme dağılımı	τ	187/91	2.2

Sızma için kritik üsler birtakım bağıntılar ile uyumludur, öyle ki termal sistemler için ölçekleme bağıntıları eşitir. Örneğin boyut ve üsler arasında

$$2\beta + \gamma = d\nu \quad (2.42)$$

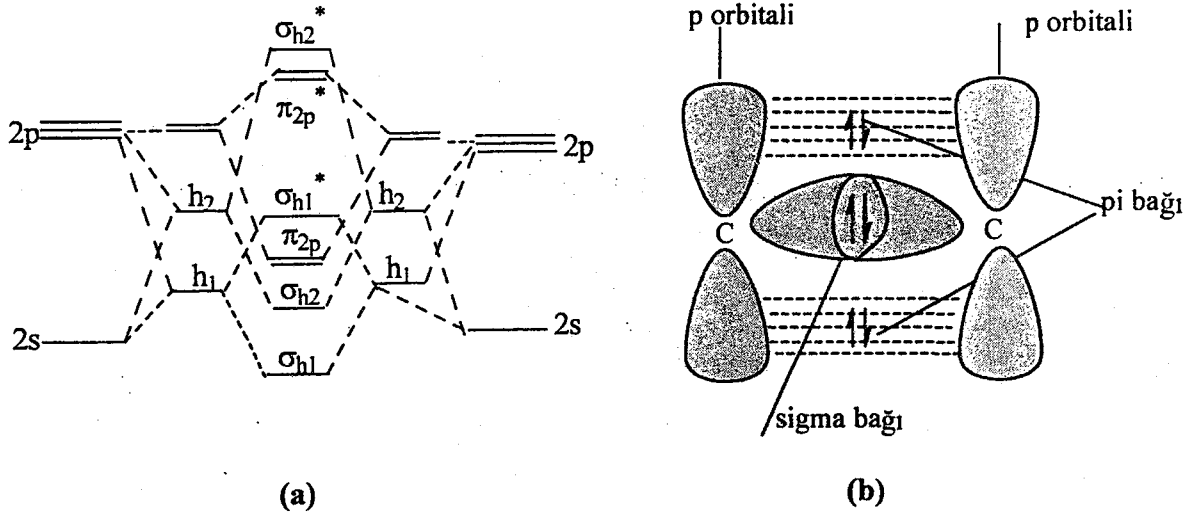
hyperscaling bağıntısı geçerlidir.

3. FLORESANS TEKNİK

3.1 Aromatik Molekül Işıması

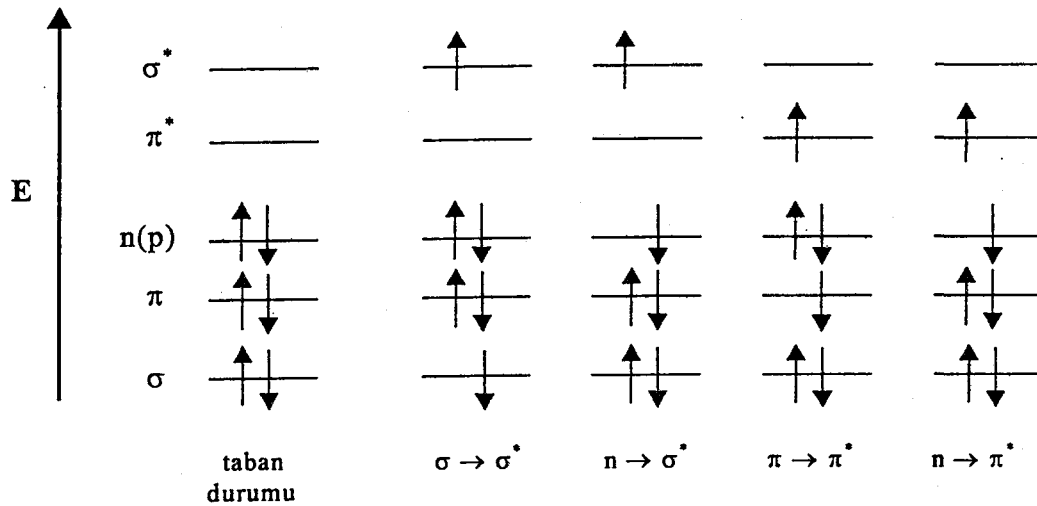
Karbon atomları üç farklı konfigürasyonda valans yapıya sahip olmalarından dolayı çok sayıda aromatik molekül oluşturabilmektedirler[62]. Işık absorpsiyonu sonucu uyarılan aromatik molekülün ışık-madde etkileşim mekanizması gereği sergilediği emisyon fotoluminesans (floresans ve fosforesans) olarak tanımlanır. Uyarılan aromatik molekülün emisyon spektrumu içinde bulunduğu ortama bağlı olarak farklılık gösterir ve bu özelliklerinden dolayı içinde bulunduğu ortam hakkında detaylı bilgi verebilen çok sayıda aromatik molekül farklı spektroskopik çalışmalarda kullanılmaktadırlar[63-65].

En kararlı hal olan minimum enerji düzeyli taban durumunda bulunan bir aromatik molekül uygun dalga boyunda bir ışıkla uyarıldığında absorpladığı uyarma ışığına bağlı olan daha üst bir enerji seviyesindeki doldurulmamış moleküler orbitallerden birine geçiş yapar. Molekülde bulunan elektronlar bu orbitallere Aufbau ilkesine göre artan enerji değerlerine bağlı olarak yerleşmektedirler[66,67]. Bu ilkeye göre elektronlar önce en düşük enerji seviyesini doldurarak daha sonra diğer elektronik seviyelere yerleşirler. Piren ve naftalin gibi pek çok aromatik moleküllerin yapısı karbon ve hidrojen moleküllerinden oluşmaktadır. Aromatik moleküllerin yapısında bulunan karbon ve hidrojen atomları arasında sadece tek bir bağ mevcuttur ve bu bağ iki s atomik orbitalin uçuca gelmesi ile oluşan σ bağı olarak tanımlanır. Karbon atomları hidrojen moleküllerinin yanısıra diğer karbon atomları ile de ya tek σ sigma bağları ya da çift bağ yapabilirler. Buradaki çift bağ, iki s atomik orbitalin yanısıra, iki p veya s ve p gibi iki melez (hibrit, h) orbitalin aynı düzlemde uçuca çakışması ile oluşan σ bağı, hemde çoklu bağ orbitali olarak adlandırılan ve iki p orbitalinin yanıl olarak üst üste gelmesi sonucu oluşan π bağı içerir. Karbon atomları arası oluşacak σ ve π bağlarının yapısal oluşumları ve şematik olarak gösterimleri Şekil 3.1'de sunulmaktadır.



Şekil 3.1 Aromatik moleküllerin yapısında karbon-karbon çift bağının a) yapısal , b) şematik gösterimi.

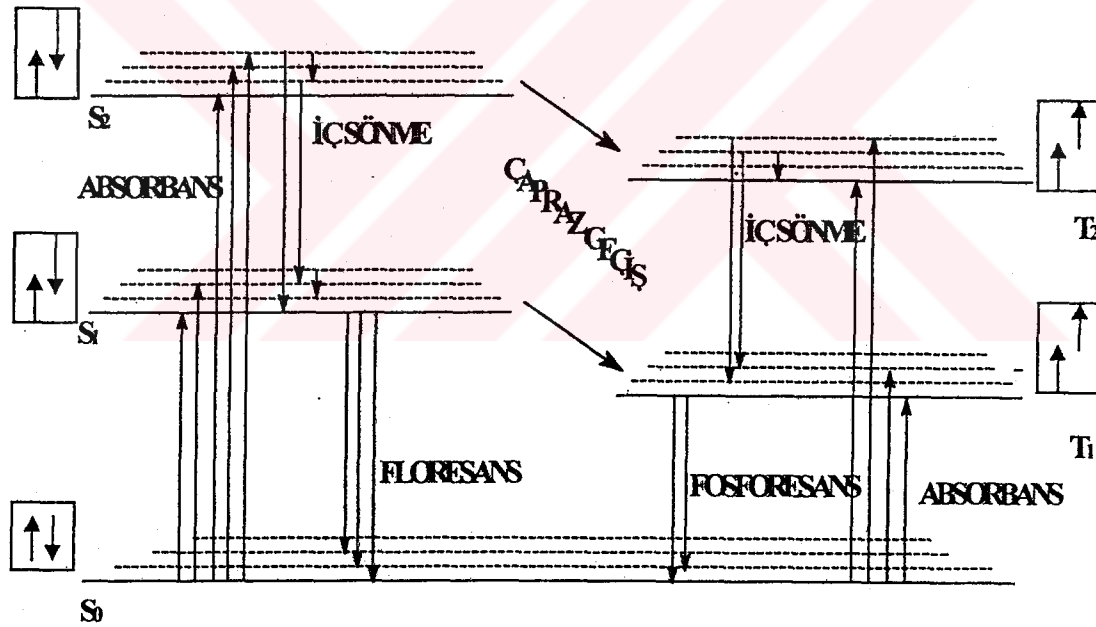
Şekil 3.1a'da h₁ ve h₂ sırasıyla düşük ve yüksek enerjili hibrit orbitallerini, σ^{*} ve π^{*} ise sırasıyla σ ve π orbitallerine ait anti bağ orbitallerini göstermektedir. Foton absorplayarak σ orbitalinde bulunan bir elektronun σ^{*} orbitaline geçmesine σ→σ^{*} geçişi denir. Benzer şekilde π orbitalinde bulunan bir elektronun π^{*} orbitaline geçmesinde π→π^{*} geçişi olarak adlandırılır. Bununla birlikte bir molekül hiç bağlanmamış elektronlara sahip olabilir. Böylesi moleküler orbitallere n-orbitalleri denir. Bağlanmamış bir elektron anti bağ orbitallerine geçiş yaparsa bu geçişler n→σ^{*} veya n→π^{*} geçişleri olarak tanımlanır. En genel olarak bu orbitallere ait geçişlerin şematik gösterimi Şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2 Moleküler orbitallere ait enerji seviyelerinin şematik gösterimi

Genellikle tüm bu geçişler için gerekli enerjilerin büyüklük sırası, $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$ şeklinde verilmektedir. Sonuç olarak, σ -elektronlarını uyarmak için daha güçlü bir uyarma enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Piren ve naftalin gibi aromatik hidrokarbonlarda Şekil 3.2 ile verilen $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine rastlanmaz bu tür aromatik moleküllerde tüm geçişler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ibarettir [66,68].

Herhangi bir aromatik molekül minimum enerji düzeyi olan taban durumda belli dalga boyunda bir foton absorblayarak soğurduğu enerjiye bağlı olarak daha üst bir uyarılmış seviyeye geçiş yaparak uyarılmış hale gelir. Molekülün enerjisindeki toplam değişim molekülün elektronik, titreşim ve dönme enerjilerindeki değişimlerin toplamı şeklinde ifade edilir. Molekülün uyarılmış seviyede belli bir süre kalarak tekrar kararlı duruma geçerken izleyeceği geçişler A. Jablonski tarafından incelenmiş ve Jablonski diagramı olarak Şekil 3.3' de özetlenmiştir.



Şekil 3.3 Aromatik moleküllerde olası elektronik geçişleri özetleyen Jablonski diagramı.

Moleküler orbitallerde bulunan elektronlar çekirdek etrafındaki hareketleri nedeniyle belli bir enerji ve açısal momentuma sahiptirler. Bununla birlikte elektronların kendi eksenleri etrafında dönmeleri sonucu spin açısal momentumları

$\frac{1}{2}$ biriminde ölçülmektedir. Elektronun sahip olduğu açısal momentum ve spin açısal momentumu birbirlerinden bağımsız olarak göz önüne alınabilir. Aromatik bir molekülün minimum enerji seviyesine sahip taban durumunda Pauli dışarlama ilkesi gereğince spinleri farklı iki elektron bulunmaktadır. Taban durumunda bulunan iki elektronun spin açısal momentumunun işaretleri birbirinden farklı olup net spin açısal momentumu sıfır olur. Böyle bir durum Şekil 3.3' de tasvir edilen Jablonski diagramında singlet enerji seviyesi olarak tanımlanır ve S_0 olarak gösterilerek taban durumuna denk gelen elektronik enerji seviyesini temsil etmektedir. Böyle elektronik konfigürasyonlardan ortaya çıkan durumlar geleneksel olarak durum katlılığı (multiplicity) ile gösterilmektedir.

Durum katlılığı sistemdeki toplam spin açısal momentumunu tanımlayıp $2S+1$ ile verilmektedir. Burada S toplam spin açısal momentumunu göstermektedir. Jablonski diagramında S_0 ile etiketlenen taban durumunda elektronlar eşleşmiş durumdadır ve net spin sıfır olup katlılık 1 olarak verilir. Singlet durumlar Jablonski diagramında S sembolü ile etiketlenmiş olup alt indisteki sayılar taban durumu, birinci, ikinci, üçüncü...v.b. uyarılmış elektronik enerji seviyelerini temsil etmektedir. Şekil 3.3' de herbir elektronik seviyenin üzerinde kesikli çizgilerle tasvir edilen titreşim enerji seviyeleri de gösterilmiştir. Dönme seviyeleri birbirine çok yakındır ve bu yüzden spektroskopik olarak bunları ayırt etmek mümkün değildir. Taban durumunda bulunan bir aromatik molekülün belli dalga boyunda bir elektromanyetik radyasyon (tipik olarak görünür ve ultra viole bölge) absorblamasıyla moleküler orbitallerde bulunan elektronlardan biri daha üst uyarılmış enerji seviyesine spin yönelimini değiştirmeden geçebilir. Normal olarak gözlenen bu geçişler elektronik dipol geçişleri olarak adlandırılır[69]. Bu absorblama işlemi Şekil 3.3'deki Jablonski diagramında gösterilmiştir. Bazı moleküllerde titreşim seviyeleri çok açıktır ve absorpsiyon spektrumunda birbirinden ayrılmış maksimumların bir serisi olarak kolayca seçilebilirler. Ancak birçok kompleks organik molekülde titreşim seviyeleri çok karışıktır ve ilk uyarılmış elektronik durumun farklı titreşim seviyelerine tüm geçişler geniş (broad) bir absorpsiyon spektrumu verir. Eğer absorpsiyon işlemi sırasında geçiş yapan elektronun spin yönelimi değişmeden kalıyorsa bu aynı katlılığa sahip durumlar arası meydana gelen emisyonu floresans adı verilmektedir. Moleküler orbitallerde

bulunan elektronlar hangi dalga boyu ile uyarılırsa uyarılsın absorbladığı enerjiye bağlı olarak daha üst enerji seviyelerine uyarılan elektron ışımasız olarak birinci uyarılmış enerji seviyesine gelecektir. Floresans daima birinci uyarılmış elektronik enerji düzeyinin en düşük seviyesinden taban durumundaki herhangi bir titreşim – dönme seviyesine ışımalı geçiş ($S_1 \rightarrow S_0$) olarak bilinmektedir ve bu yüzden floresans emisyonun spektrumunun şekli uyarma dalga boyundan bağımsızdır. Uyarılan elektron ışımasız olarak birinci uyarılmış enerji seviyesine geçiş yapıp daha sonra ışımalı bir emisyon sergilediği için floresans absorpsiyon dalga boyu emisyon dalga boyundan daha küçüktür.

Bunun yanı sıra zıt spin yönelimlerine sahip taban durumunda bulunan bir aromatik molekülün moleküler orbitallerinde bulunan elektronlardan biri daha üst uyarılmış enerji seviyesine belli dalga boyunda bir elektromanyetik radyasyon absorblayarak spin yönelimini değiştirerek geçiş yapabilir. Burada toplam spin açısal momentumu 1 ve katlılık 3 olup, böyle durumlar triplet durumları temsilen Jablonski diagramından T harfi ile etiketlenmiştir. Triplet durumlar, elektron spin yönelimini değiştirirken enerji kaybettiği için daima singlet durumlardan daha düşük enerji seviyeleri sahiptirler. Bununla beraber geçiş olabilmesi için uyarılmış triplet durumdan taban singlet duruma ışımalı geçişte olduğu gibi spin yöneliminin değişmesi sonucu gözlenen bu emisyon fosforesans olarak adlandırılır ($T_1 \rightarrow S_0$). Jablonski diagramında kalın çizgiler, tamamıyla elektronların hareketinden ve pozisyonlarından kaynaklanan değişik elektronik durumların enerji seviyelerini temsil etmektedir. Tabiki moleküler örneklerde moleküler iskeleti oluşturan çekirdek titreşimlerinde olur ve bu kuantize olan titreşim enerji seviyeleri Jablonski diagramda kesikli çizgilerle temsil edilmektedir. Genellikle absorpsiyon, floresans ve fosforesans gibi elektronik geçişler herhangi bir başlangıç titreşim seviyesinden herhangi bir son durumdaki (final) seviyelere olabilir. Floresans spektrumundaki en yüksek enerji geçiş pozisyonu fosforesans spektrumundakinden daima daha yüksek bir enerjide olacaktır. Bununla beraber tüm elektronik uyarılmış durumlar gözlenebilir bir emisyonu neden olmazlar yani uyarılmış durumdan taban durumuna geçişler bazen ışımalı bazen ışımasız olarak gerçekleşmektedir. Jablonski diagramında floresans ve fosforesans ışımalı geçiş olup diğer tüm geçişler ışımasızdır.

Uyarılmış titreşim enerji seviyesinde bulunan elektronlar sistemde bulunan çözücü molekülleri ile çarpışmaları ve molekül içerisinde titreşimleri sonucunda temel titreşim seviyelerine geçiş yaparlar. Bu tür geçişler titreşim relaksasyonu olarak adlandırılır. Tipik olarak aynı durum katlılığına sahip olan iki uyarılmış elektronik durum arasındaki geçişler ($S_2 \rightarrow S_1$) ışımasız olarak gerçekleşir ve yeni elektronik durumda titreşim relaksasyonu meydana gelir. Tüm bu işlemler sonucu moleküller ilk uyarılmış durumun en düşük titreşim seviyesine hızlıca geçiş yaparlar ve böylece daha üst enerji düzeylerinden emisyon yapma şansları oldukça azdır. Kısacası absorbansın S_1 veya S_2 ye olması önemli değildir. İç sönüm sonucu emisyon daima S_1 tanımlanan uyarılmış en düşük enerji seviyesinden taban durumuna gerçekleşir. S_1 elektronik seviyesi ile S_0 seviyesi arasındaki enerji aralığından dolayı bu iki enerji seviyesi arasında iç sönüm olasılığı çok düşüktür. Uyarılmış molekül ile çözücü veya diğer çözünen moleküller arasındaki çarpışmalar veya enerji transferini içeren işlem dış sönüm olarak adlandırılmaktadır. Çapraz geçişler ise, uyarılmış elektronik enerji seviyesinde bulunan elektronun ışımasız olarak triplet (T_1) enerji seviyesine geçiş yapması olarak adlandırılır. Eşleşmemiş bu elektronları birbirinden yeterince uzakta tutmak için gerekli olan enerji (elektron korelasyon enerjisi) S_1 seviyesine göre T_1 seviyesinin enerjisinin azalmasıyla oluşturulur. Bu durum $T_1 \rightarrow S_0$ geçişinin izinsiz olması nedeniyle (fosforesans) μs 'dan sn mertebesine kadar sürebilir. Bu yasaklama, elektronun spin hareketinin yarattığı manyetik dipol ile elektron orbital hareketinin yarattığı manyetik dipol arasındaki etkileşme ile hafifletilmektedir. Yani spin orbit etkileşmesi bu türden yasaklı geçişlere izin vermektedir.

Tüm bu izlenebilecek olası yolların zaman skalası , molekülün uyarılmış durumda kaldığı ortalama zaman (yaşam zamanı) ile karşılaştırılabilecek boyutta ise bu olası olaylar floresans emisyonu ile rekabet halinde olacaklardır. Bahsedilen bu ortalama zaman, dinamik olayları gözlemlemek için deneysel zaman aralığını (time window) temsil etmektedir. Uyarılmış moleküllerin kendi yakın çevresiyle etkileşim içerisinde olduğu bilinmekte ve bu etkileşimlerden sonra elde edilecek olan floresansın karakteristiği (spektrum, yaşam zamanı, kuantum verimi) bizlere böylesi bir mikro çevre hakkında bilgi sunmaktadır. Böylece floresans emisyonunun kendi çevresine olan güçlü duyarlılığından yola çıkılarak, floresans özelliği gösteren

moleküller fizikokimyasal, biokimyasal ve biyolojik sistemleri incelemek için problemler olarak kullanılmaktadır. Bir aromatik molekülün uyarılması ile gerçekleşecek ışımalı ve ışımasız geçişlerin karakteristik yaşam zamanları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Karakteristik yaşam zaman değerleri.

Karakteristik Zamanlar	
Absorbans	$\rightarrow 10^{-15} \text{ s}$
titreşim seviyesi relaksasyonu	$\rightarrow 10^{-12} - 10^{-10} \text{ s}$
uyarılmış singlet durum S_1 yaşam zamanı	$\rightarrow 10^{-10} - 10^{-7} \text{ s} \rightarrow \text{floresans}$
çapraz geçiş	$\rightarrow 10^{-10} - 10^{-8} \text{ s}$
iç dönüşüm	$\rightarrow 10^{-11} - 10^{-9} \text{ s}$
uyarılmış triplet durum T_1 yaşam zamanı	$\rightarrow 10^{-6} - 1 \text{ s} \rightarrow \text{fosforesans}$

Genel anlamda bir elektronun bir üst elektronik enerji seviyesine çıkma olasılığı, geçiş moment integrali (transition moment integral), R_{if} 'in karesi olarak ifade edilmektedir[68]. Geçiş moment integrali, R_{if} 'in matematiksel gösterimi denklem (3.1) ile verilmektedir.

$$R_{if} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{ef} \hat{M} \Psi_{ei} d\tau_e \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{nf} \Psi_{ni} d\tau_n \quad (3.1)$$

Burada Ψ_e elektronik, Ψ_n titreşim enerji seviyesine ait dalga fonksiyonunu, M , elektronik dipol momenti operatörü, τ_e ve τ_n sırası ile elektronik ve titreşim enerji seviyeleri için integral elemanını temsil etmektedir. Denklem (3.1)’de integral işleminin sonucu, sonlu bir değer ise bu izinli geçişleri ve sıfır ise yasak geçişleri ifade etmektedir (fakat spin-orbit etkileşmesinden dolayı sıfır olmaz). Elektronik dalga fonksiyonunun uzay ve spin kısımları birbirinden ayrıldıktan sonra geçiş momentinin (transition moment) yalnız elektronik kısmı

$$(R_{if})_e = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{esf} \hat{M} \Psi_{esi} d\tau_{es} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{sf} \Psi_{si} d\tau_s \quad (3.2)$$

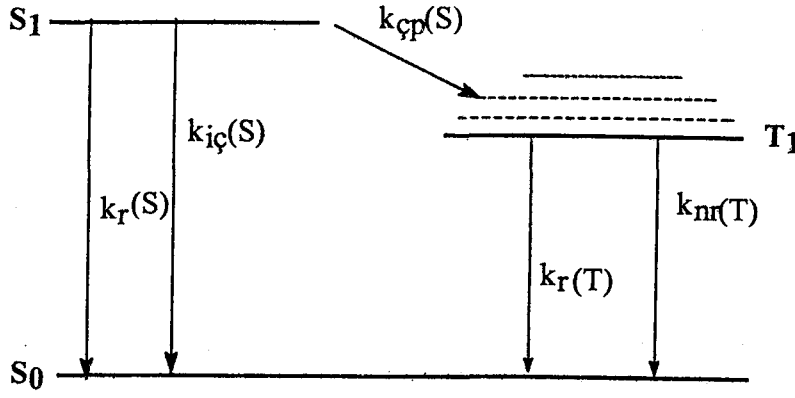
ile verilmektedir. Burada Ψ_{es} ve Ψ_s sırası ile elektronik dalga fonksiyonunun uzay ve spin kısmını temsil etmektedir. $\alpha \uparrow (1/2)$ (spin yukarı) ve $\beta \downarrow (-1/2)$ (spin aşağı) olmak üzere farklı spin yönelimlerine karşılık gelen durumları temsil ettiği kabul edilirse, spin dalga fonksiyonlarının birbirine dik olmaları nedeni ile denklem (3.2) içerisindeki ikinci integral yeniden yazılarak,

$$\int \Psi_s(\alpha) \Psi_s(\beta) d\tau_s = \delta_{\alpha\beta} \quad (3.3)$$

ifadesi elde edilir. Bu farklı spin durumları arasındaki geçişlerin spin-yasak geçişler olduğunu göstermektedir. Bu durumda floresans geçişler, singlet-singlet geçişleri olup kuantum mekaniksel olarak spin-izinli geçişleridir. Buna rağmen singlet-triplet geçişleri spin orbit (yörünge) etkileşimleri nedeni ile gözlemlenmektedir[70].

3.2 Floresans Yaşam Zamanı

Aromatik moleküllerde gözlenen elektronik geçişlerde tanımlanan yaşam zamanları bu geçişleri karakterize etmek için oldukça önemli bir parametredir. S_0 singlet taban durumunda bulunan uyarılmış bir aromatik molekülün taban duruma dönmeden önce uyarılmış seviyede kaldığı süre floresans yaşam zamanı olarak tanımlanır ve floresans geçişleri tanımlamada oldukça yaygın olarak kullanılır. Floresans yaşam zamanı en genel olarak uyarılmış durumdaki bir molekülün konsantrasyonunun orijinal değerinin $1/e$ değerine düşmesi için gerekli olan süre olarak tanımlanır[67,69]. Floresans yaşam zamanı ısımalı ve ısımasız geçiş olasılıklarından etkilenmektedir. Bu yüzden Şekil 3.4’de tasvir edilen düzenlenmiş Jablonski diagramında ısımalı ve ısımasız geçiş olasılıkları göz önüne alınarak floresans yaşam zamanı açıklanabilir.



Şekil 3.4 Düzenlenmiş Jablonski diagramı

Şekil 3.4'de tanımlanan düzenlenmiş Jablonski diagramında ,

$k_r(S)$ uyarılmış singlet durumdan taban durumuna ışımali geçiş olasılığı

$k_{ic}(S)$ uyarılmış singlet durumdan taban durumuna ışımasız geçiş olasılığı

$k_{cp}(S)$ ışımasız çapraz geçiş olasılığı

$k_r(T)$ uyarılmış triplet durumdan taban durumuna ışımali geçiş olasılığı

$k_{nr}(T)$ uyarılmış triplet durumdan taban durumuna ışımasız geçiş olasılığı

olarak tanımlanmaktadır.

Floresans özellik gösteren ve konsantrasyonu $[S](\text{mol/l})$ olan bir F molekülü göz önüne alalım. Sabit bir uyarma ışığı ile uyarılan bu molekülde fotonların F molekülü tarafından absorblanması ile belirli sayıdaki F molekülü S_1 uyarılmış enerji seviyesine geçecektir. Uyarılmış seviyede floresans yaşam zamanı olarak tanımlanan belli bir süre kaldıktan sonra ışımali, ışımasız ve çapraz geçiş yapmak suretiyle taban duruma geri döner. Uyarılmış moleküllerin zaman içindeki değişimi yani hızı,

$$-\frac{d[F^*]}{dt} = (k_r(S) + k_{nr}(S))[F^*] \quad (3.4)$$

şeklindeki diferansiyel denklemi ile tanımlanır. Burada singlet duruma ait toplam ışımasız geçiş olasılığı,

$$k_{nr}(S) = k_{ic}(S) + k_{cp}(S) \quad (3.5)$$

olarak tanımlanırsa uyarılmış molekül konsantrasyonundaki değişim,

$$[F^*] = [F^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.6)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $[F^*]_0$ uyarılmış moleküllerin başlangıç ($t=0$) anındaki konsantrasyonu ve τ ise uyarılmış durum yaşam zamanı olarak tanımlanmaktadır. Işımalı ve ışımasız geçiş olasılıklarına bağlı olan uyarılmış durum yaşam zamanı,

$$\tau = \frac{1}{k_r(S) + k_{nr}(S)} \quad (3.7)$$

geçiş olasılıklarının toplamının tersi olarak tanımlanır. Işımasız geçişlerin olmadığı durumda tanımlanan yaşam zamanı, $\tau_0 = 1/k_r(S)$ molekülün gerçek yaşam zamanı olarak adlandırılır.

Floresansı tanımlayan bir diğer önemli bir parametre ise kuantum verimidir. Floresans kuantum verimi yayınlanan foton sayısının absorblanan foton sayısına oranı olarak tanımlanır.

$$\Phi = \frac{k_r(S)}{k_r(S) + k_{nr}(S)} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (3.8)$$

Floresans kuantum verimi ışımasız geçiş olasılıklarının ışımalı geçiş olasılıklarına nazaran daha büyük olduğu durumlarda yani $k_{nr} \gg k_r$ ise $\Phi=0$ olur. Benzer şekilde eğer ışımalı geçiş olasılığı ışımasız geçiş olasılıklarından daha büyükse yani $k_r \gg k_{nr}$ ise $\Phi=1$ olur ancak stokes kayıplarından dolayı bu pek mümkün değildir.

Uyarılmış durumdaki aromatik molekülün floresansı (şiddet, yaşam zamanı, kuantum verimi) sıcaklık, pH, aromatik molekülün konsantrasyonu ve diğer moleküller (çözücü) gibi çevresel etkilere çok fazla etkilenmektedir[71]. Örneğin aromatik molekülün içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı değiştirilirse molekülün yoğunluğunun ve dolayısıyla ışımasız geçiş olasılıklarının değiştiği bilinmektedir.

Sıcaklığın artması ile molekülün elektronik enerji düzeylerine eşlik eden titreşim enerji düzeylerinin yoğunluğu artmaktadır. Saf elektronik enerji düzeyleri sıcaklıktan bağımsız olduğundan yoğunluktaki bu artış titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı, ΔE 'yi azaltmakta ve farklı düzeyler arasındaki konfigürasyonel etkileşmeler sözkonusu olmaktadır. ΔE 'deki bu azalma ışımasız geçiş olasılıklarını arttırarak emisyon şiddetindeki azalmaya neden olmaktadır.

Moleküler absorpsiyon sonucu uyarılmış hale geçen bir aromatik molekül eğer konsantrasyonu çok fazla ise emisyon yapmadan taban durumundaki kendi cinsinden bir diğer molekül ile etkileşerek excimer oluşuma, ya da kendi türünün dışında bir molekülle etkileşerek exciplex oluşumuna neden olur.

Bunların yanı sıra uyarılan bir molekülün (donor) yaşam süresi boyunca emisyon yapmadan enerjisini dipol dipol etkileşmesi sonucu diğer bir moleküle (akseptör) aktarması enerji transferi olarak adlandırılır.

Floresans emisyonu üzerindeki tüm bu etkilerin bilinmesi kullanılan floresans tekniğin en iyi şekilde yorumlanmasında çok büyük önem taşır.

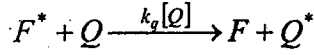
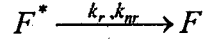
3.3 Floresans Sönüm

Yukarıda tanımlanan çevresel etkiler sonucu ışımalı geçiş olasılıklarını azaltan her türlü etkileşim floresans sönüm olarak adlandırılır. Floresans sönümde moleküller arası etkileşim mesafesi ve yönelimleri çok önemlidir[72]. Tablo 3.2'de etkileşim türü ve etkin mesafe aralıkları verilmiştir.

Tablo 3.2 Çift moleküllü uyarılmış durum sönüm işlemleri

Etkileşme Mekanizması	Etkin uzaklık
1.Enerji transferi (dipol-dipol)	10-100Å
2.Elektron transferi	4-25Å
3.Excimer Oluşumu	4Å
4.Exciplex Oluşumu	4-15Å

Sönüm olayı genelde ışımalı geçiş olasılığını azaltan çift moleküllü (bimolecular) işlemlere denir ve floresans şiddetinin azalmasına neden olmaktadır. Bu işlemler şematik olarak



şeklinde gösterilmektedir, burada F bilindiği üzere floresans molekülünü, Q ve $[Q]$ sırasıyla söndürücü molekülünü ve ona ait konsantrasyonu, k_q ise sönüm hız sabitini göstermektedir. İlk yaklaşım olarak deneysel bimoleküler sönüm hız sabiti k_q 'nın zamandan bağımsız olduğu varsayılmaktadır[67].

Floresans yaşam zamanı ve kuantum verimi açıklanırken çıkarılan hız sabitlerinden yola çıkarak uyarılmış bir molekülün taban durumuna geçiş işlemlerinden bahsedilmiştir. Burada hız sabitlerinin toplamını, k_M olarak gösterildiğinde uyarılmış durum yaşam zamanı bunun tersi olacaktır.

$$k_M = k_r + k_{ic} + k_{cp} = k_r + k_{nr} = 1/\tau_0 \quad (3.9)$$

Herhangi bir δ -pulsu uyarılmasını takip eden F^* molekülünün konsantrasyonundaki zaman evrimini gösteren diferansiyel denklem ortamda söndürücü moleküllerin olduğu durumda,

$$\frac{d[F^*]}{dt} = -(k_M + k_q[Q])[F^*] = -(1/\tau_0 + k_q[Q])[F^*] \quad (3.10)$$

denklemini elde edilmektedir. Bu denklemin çözümü başlangıç şartı $t=0$ da $[F^*]=[F^*]_0$ olmak üzere

$$[F^*] = [F^*]_0 \exp\{-(1/\tau_0 + k_q[Q])t\} \quad (3.11)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada, yaşam zamanı, τ

$$\tau = \frac{I}{\frac{I}{\tau_0} + k_q[Q]} = \frac{\tau_0}{1 + k_q[Q]} \quad (3.12)$$

olarak elde edilir. Denklem (3.12) ortamda söndürücü moleküllerin olmadığı ve olduğu durumdaki floresans yaşam zamanlarının oranı şeklinde yeniden yazılırsa,

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (3.13)$$

şeklinde verilen ve dinamik sönme tanımlayan Stern-Volmer denklemi elde edilir. Zaman ayrımlı (time resolved) deneyleri söndürücü varlığı ve yokluğunda floresans bozunum eğrilerinin gerçekte tek bir üstel (single exponential) fonksiyon olup olmadığını kontrol etmemize ve direk olarak k_q 'nin ölçülmesine izin vermektedir. Benzer şekilde sürekli bir ışımda söndürücü olduğu durumda aromatik moleküllere ait hız denklemi,

$$\frac{d[F^*]}{dt} = I_0 - (k_r + k_{nr} + k_q[Q])[F^*] \quad (3.14)$$

şeklinde tanımlanır. Kararlı durumda sabit sayıda aromatik molekül uyarılır ve denklem (3.14) sıfıra eşitlenerek söndürücü moleküllerin olduğu durumda floresans kuantum verimi floresans kuantum verimi,

$$\Phi_s = \frac{I}{I_0} = \frac{k_r[F^*]}{(k_r + k_{nr} + k_q[Q])[F^*]} \quad (3.15)$$

denklemi ile tanımlanır. Bu denklemde pay ve payda $\frac{I}{k_r + k_{nr}}$ ile çarpılarak, söndürücü olmadığı ve olduğu durumdaki floresans şiddetlerin oranı,

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (3.16)$$

şeklinde tanımlanan Stern-Volmer denkleminde ulaşılmış olur. Burada I_0 ve I söndürücünün yokluğunda ve varlığında kararlı durum floresans şiddetlerini temsil etmektedir. Denklem (3.13) ve denklem (3.16) karşılaştırılarak floresans yaşam zamanları ile floresans şiddetlerin birbirleriyle orantılı olduğunu ($\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I}$) görebiliriz. Bu denklemlerde $k_q \tau_0$ Stern-Volmer sabiti, K_{SV} olarak tanımlanmaktadır. Stern-Volmer sabiti oldukça sınırlı sayıda parametreye bağlıdır[73]. Eğer bimoleküler işlem difüzyonla sınırlı değilse, p reaksiyonun gerçekleşme olasılığı ve k_I difüzyon hız sabiti olmak üzere sönüm hız sabiti $k_q = p k_I$ ile verilir. Bimoleküler işlem difüzyonla sınırlı ise sönüm hız sabiti $k_q = k_I$ olarak verilmektedir. Yani sönüm hız sabiti, k_q difüzyon hız sabiti, k_I ile özdeşir ve ilk defa Smoluchowski tarafından önerilen,

$$k_q = k_I = 4\pi N R_c D_M \quad (3.17)$$

denklemini ile verilmektedir. Burada D_M karşılıklı difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), N_A Avagadro sayısını temsil etmek üzere $N = N_A / 1000$, R_c ise floresans molekülünün ve söndürücü molekülünün yaklaşabileceği en yakın mesafedir ve genellikle bu iki molekülün yarı çapları toplamı olarak gözönüne alınır ($R_c = R_F + R_Q$). Karşılıklı difüzyon katsayısı iki tür molekülün öteleme difüzyon katsayılarının toplamı olarak ele alınır ve Stokes-Einstein bağıntısı,

$$D_M = D_F + D_Q = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{R_F} + \frac{1}{R_Q} \right) \quad (3.18)$$

ile verilir ve burada k Boltzman sabitini, η ortamın viskozitesini temsil etmektedir.

3.4 Floresans Teknikle Ağ Yapı Oluşumunun Modellenmesi

Bölüm 2 içerisinde verilen ağ yapı oluşum modellerinde monomerler arası mevcut bağların bir olasılığı olarak verilen p 'nin eşik değeri p_c 'den düşük olduğu durumda sistemde sadece monomerler arası belirli sayıdaki bağların mevcut olduğu, eşik değeri p_c 'de monomerler arası bağların sayısının artması sonucu sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan sonsuz bir latis oluşumu ve p_c 'nin üzerinde ise artık

sistemde mümkün tüm bağların oluştuğu anlatılmıştır. Ağ yapı oluşum modellerinde teorik olarak eşik değer, p_c civarında ortalama küme büyüklüğü, S ve jel kesri, G gibi bazı fiziksel büyüklükler teorik olarak ölçülebilmektedir. Burada deneysel olarak kullandığımız floresans teknikle ağ yapı oluşum süreci zamanın bir fonksiyonu olarak takip edilmektedir. Floresans teknikle ağ yapı oluşum sürecinin modellenmesi için ilk olarak monomerler arası bağ oluşum olasılığı, p ile zaman arasındaki ilişkinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda kare bir latis üzerinde farklı latis büyüklükleri için zamana bağlı algoritmalar kullanılarak Monte Carlo simülasyonları yapılmıştır. Hesaplamalar sonucu eşik değer, p_c civarında bağ oluşum olasılığı, p 'nin zamana,

$$p(t) = at^2 + bt \quad (3.19)$$

denklemini ile bağlı olduğu gösterilmiştir. Burada zaman ve bağlanma olasılığı sırasıyla $0 < t < 1$, $0 < p < 0.55$ değerleri arasındadır. Yapılan fit sonucu eşik değeri civarında hesaplanan a katsayısı b katsayısına göre çok küçük ve ihmal edilebilir bulunmuştur. Bu sonuçlara dayanarak eşik değeri civarında bağlanma olasılığı, p zamanla,

$$|p - p_c| \sim |t - t_c| \quad (3.20)$$

şeklinde lineer olarak ele alınabilir[74].

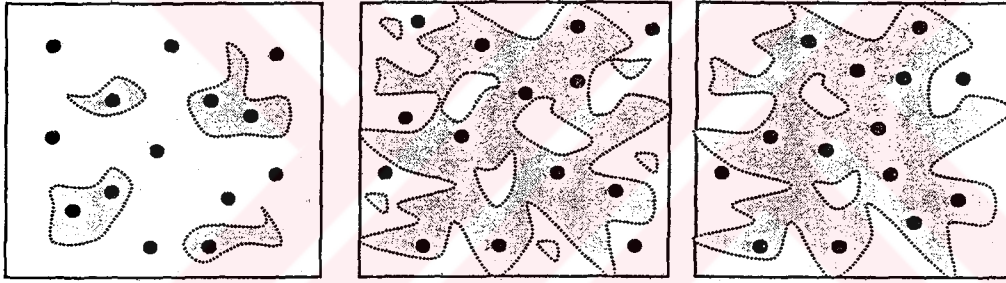
Floresans teknik ile ağ yapı oluşumunun yorumlanması için ortamda sadece monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı moleküllerinin olduğu bir çözelti içerisinde floresans probe olarak seçilen moleküllerin çok az bir miktarının atılıp, bunların üç boyutlu bir latisin köşelerini işgal ettiğini düşünelim. Reaksiyon başlangıcında aromatik moleküller Şekil 3.5.a'da şematik olarak tasvir edildiği üzere ortamda yeni oluşmaya başlayan farklı boyutlardaki küçük polimer kümeleri içerisinde serbest halde bulunurlar ve Bölüm 3 içerisinde detayları sunulan Stern-Volmer sönmü mekanizması gereği sol molekülleri tarafından söndürülürler. Oluşan polimer kümelerin büyümesi ile bu kümeler içerisinde bulunan aromatik moleküllerin sayısında monomer moleküllerinin sayısı gibi artış gösterir. Ağ yapı oluşumundan

önce küçük kümeler tarafından sarılmış olan aromatik moleküllerden alınan floresans şiddet, bu kümelerin ortalama büyüklüğü, S ile orantılı kabul edilmektedir.

Bu olasılığı Bölüm 2 içerisinde detayları verilen nokta sızma modelini kullanarak açıklamaya çalışalım. Burada ilk olarak, rastgele seçilmiş bir latıs noktasının büyüklüğü s olan (s -kümesi) yani s tane nokta içeren kümeye ait olma olasılığı $n_s \cdot s$ olarak tanımlanır. Burada n_s s 'li kümelerin sayısını yani s tane nokta içeren kümelerin sayısını tanımlar. Herhangi bir noktanın bu kümeye ait olma olasılığı p , noktanın dolu olma olasılığına benzer olarak

$$p = \sum_{s=1}^{\infty} n_s \cdot s \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edilir.



Şekil 3.5 Ağ yapı oluşumu için (a) $t < t_c$, b) $t \geq t_c$ ve c) $t \gg t_c$ evreleri boyunca reaksiyon ortamında ki küme oluşumunun şematik gösterimi. Seçilen aromatik molekül• ile, oluşan farklı boyutlardaki polimer kümeleri ise koyu renkle tasvir edilmiştir.

Rastgele seçilmiş dolu bir noktanın s 'li kümeye ait olma olasılığı, w_s

$$w_s = \frac{n_s \cdot s}{\sum_{s=1}^{\infty} n_s \cdot s} \quad (3.22)$$

ve rastgele seçilmiş bir latıs noktasının ait olduğu kümenin ortalama büyüklüğü, S

$$S = \sum_s w_s s = \frac{\sum n_s s^2}{\sum n_s s} \quad (3.23)$$

şeklinde hatırlanacak olursa, ortalama küme büyüklüğünün tanımı tüm boyutlar için aynı olmasına rağmen, s 'li kümelerin sayısı, n_s yüksek boyutlar için tam olarak hesaplanmayabilir. Bu bağ sızma modeli içinde geçerlidir.

Seçilen aromatik moleküle ait floresans şiddetin ağ yapı oluşumundan önce yani, $t < t_c$ de ortalama küme büyüklüğü, S ile orantılı olduğunu göstermek için latisteki aromatik moleküllerin sayısı, N_p diğer moleküllerin sayısı ise N_m ile gösterilsin. Toplam latis noktası $N = N_m + N_p$ olacaktır. Seçilmiş bir noktanın aromatik molekül olma olasılığı

$$p_p = \frac{N_p}{N} \quad (3.24)$$

olarak tanımlanır. Seçilmiş bir noktanın hem aromatik molekül olma olasılığı hemde s 'li kümeye ait olma olasılığı ise bu iki olasılığın çarpımı şeklinde yani,

$$P_y = p_p w_s \quad (3.25)$$

$$P_y = p_p \frac{n_s s}{\sum_{s=1}^{\infty} n_s s} \quad (3.26)$$

olarak bulunabilir. S tane nokta içeren kümelerdeki (s 'li küme) toplam aromatik moleküllerinin sayısı $P_y s$ ile verilir. Bölüm 3 içerisinde anlatıldığı üzere aromatik moleküllerinin toplam sayısı floresans şiddetle orantılı olarak ele alınabilir. Burada s 'li kümeler içerisinde tuzaklanan aromatik moleküllerden gelen floresans şiddet bu sonlu s kümeleri üzerinden bir toplamla aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$I \approx \sum P_y s \quad (3.27)$$

$$\sum P_y s = \sum_{s=1}^{\infty} p_p \frac{n_s s}{\sum n_s s} s \quad (3.28)$$

$$\sum_{s=1}^{\infty} p_p \frac{n_s s}{\sum n_s s} s = p_p \sum_{s=1}^{\infty} \frac{n_s s^2}{\sum n_s s} = p_p S \quad (3.29)$$

$$I \propto S \quad (3.30)$$

p_p olasılığı örnek hücredeki aromatik moleküllerinin konsantrasyonuna eşittir. Burada aromatik molekül konsantrasyonu sabit tutulduğu için p_p toplam dışına alınabilir. Sonuç olarak ağ yapı oluşum öncesi,

$$I \sim S \quad t < t_c \quad (3.31)$$

floresans şiddetin ortalama küme büyüklüğü ile orantılı olduğu gösterilmiştir.

Şekil 3.5b'de görüldüğü üzere reaksiyonun ilerlemesi ile küçük polimer kümeler belli bir noktada ($t=t_c$) sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanarak sonsuz geniş ağ yapıyı (jel) oluştururlar. Oluşan bu sonsuz latis içerisinde tuzaklanan aromatik moleküllerin sayısı floresans şiddetle orantılı olarak artış gösterir. Burada floresans şiddet ağ yapı oluşumundan hemen sonra ($t \geq t_c$), bu ağ yapıya ait olan monomerlerin kesrini veren jel kesri, G' yi ölçer.

$$I \sim G \quad t \geq t_c \quad (3.32)$$

Bölüm 3.3 içerisinde floresans şiddet ile floresans yaşam zamanının orantılı olduğu gösterilmiştir ve bu bilgi ışığı altında yukarıdaki denklemler benzer şekilde floresans yaşam zamanı içinde türetilbilir. Şekil 3.5c'de ise reaksiyon zamanının çok ilerlemesi sonucu tüm monomer moleküllerinin oluşan ağ yapıya katılımının görülmektedir.

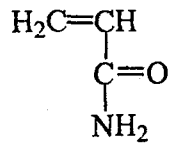
4. DENEYLER

4.1 Malzemeler

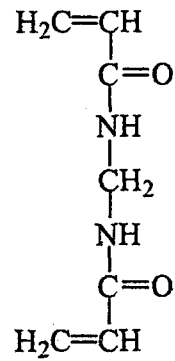
Bu tez çalışmasında seçilen polimer sistemlerini çözücüsüz (bulk) kopolimer sistemleri ve hidrojeller olarak iki ana grupta sınıflandırabiliriz. Çözücü içermeyen kopolimer sistemleri, Polimetilmetakrilat (PMMA), Polietilmetakrilat (PEMA) ve Polistiren (PS) ile bunların karışımından elde edilen PMMA-PEMA ve PMMA-PS karışık kopolimer sistemleridir. PMMA ve PEMA kopolimer sistemlerinde monomer olarak sırası ile metilmetakrilat (MMA) ve etilmetakrilat (EMA) seçilmiştir. Bu iki sistem içinde çapraz bağlayıcı olarak etilenglikoldimetakrilat (EGDM) ve başlatıcı olarak 2,2'- azobisisobutironitril (AIBN) kullanılmıştır. PS sisteminde ise monomer olarak Stiren (S), çapraz bağlayıcı olarak divinilbenzen (DVB) ve başlatıcı olarak da benzoilperoksit (BP) kullanılmıştır. Çözücü içermeyen polimerik sistemlerde floresans molekül olarak piren (Py) seçilmiştir. Kullanılan monomerler MMA, EMA, S, EGDM ve DVB saflıklarının sağlanması için üç kez %5'lik sodyumhidrooksit (NaOH) çözeltisi ve ardından üç kezde saf su ile yıkanmış ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) katılarak kurumaları sağlanmıştır. Daha sonra tüm monomerler ayrı ayrı destile edilerek deneylerimizde kullanılabilir saflığa ulaştırılmıştır.

Hidrojellerde ise monomer olarak akrilamit (AAM), çapraz bağlayıcı olarak N,N-metilenbisakrilamit (BIS), başlatıcı olarak amonyum persulfat (APS) ve hızlandırıcı olarak TEMED kullanılmıştır. Bu kopolimer sisteminde floresans molekül olarak suda çözülebilen pirenin (POH) aromatik molekülü seçilmiştir. Kopolimer sistemlerine ait diğer parametreler (sıcaklık, monomer ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonu...v.s.) ilgili bölümlerde sunulacaktır. Kullanılan kimyasal malzemelerin şematik gösterimi aşağıda sunulmaktadır.

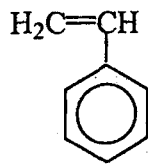
Monomerler:



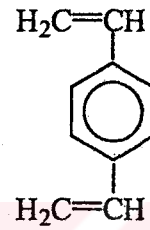
Akrilamit



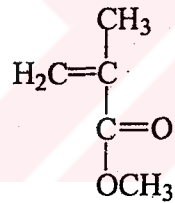
N-N'-Metilen Bisakrilamit



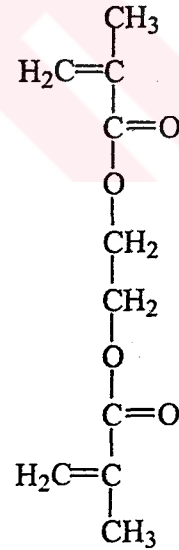
Stiren



Divinil benzen

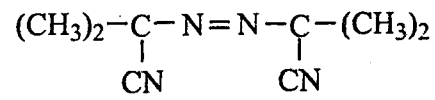


Metil Metakrilat

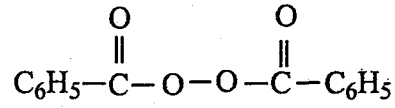


Etilen Glikol Dimetakrilat

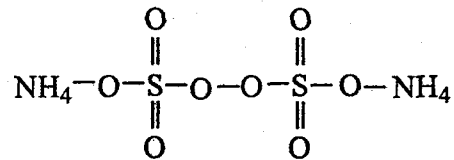
Başlatıcılar:



2,2'-azobisisobutironitril

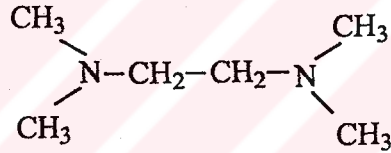


Benzoilperoksit



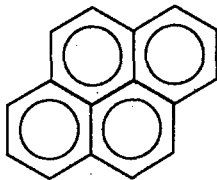
Amonyumpersulfat

Hızlandırıcı:

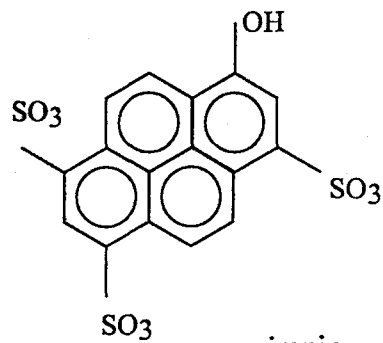


TEMED

Floresans maddeler:



piren



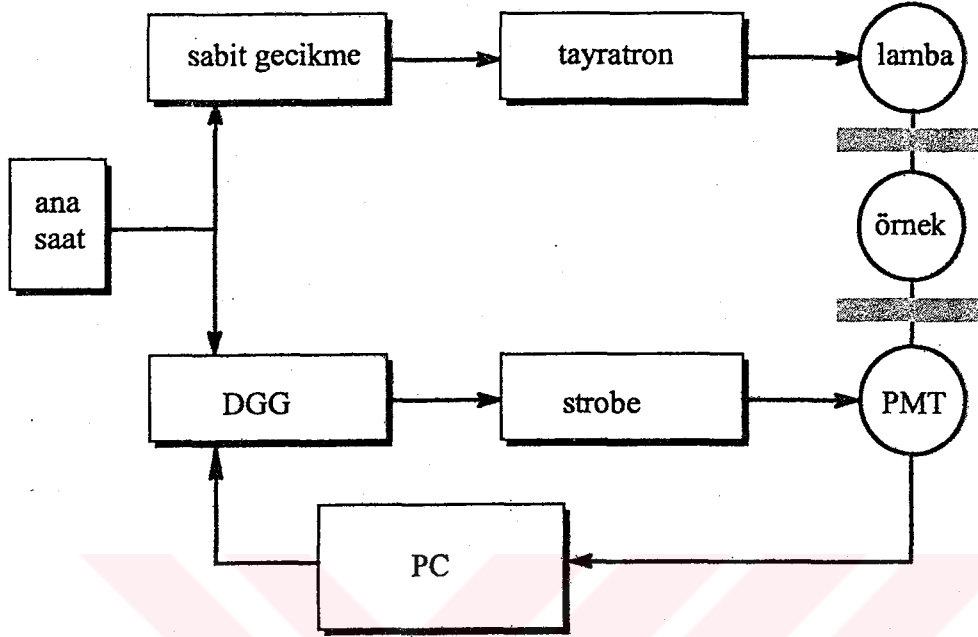
pirenin

4.2 Zaman Ayrımlı Floresans Spektrometre

Floresans yaşam zamanını ölçmek için en genel olarak zaman ilişkili tek foton sayma (Time Correlated Single Photon Counting, TCSPC), faz modülasyon ve strobe teknikleri kullanılmaktadır[67]. TCSPC tekniğinde örnek puls şeklindeki bir ışık kaynağı ile uyarılır. Burada yüksek hızlı nanosaniye zaman ölçeri lambanın çıkması ile aktif hale geçer ve dedektör tek bir foton yakaladığında (yaklaşık 15ns) ise durur. Belli süreler içerisinde zaman TAC (time to amplitude converter) cihazı ile şiddete dönüştürülür, çok kanallı (multi-chanel) sistemle şiddet sinyalleri düzenlenip depolanır ve bozunum eğrisi elde edilerek yaşam zamanı hesaplanır. Faz modülasyon tekniğinde, örnek yüksek frekanslı sinusoidal bir ışık ile uyarılır. Örnekten alınan emisyonunda sinusoidal olup sadece geçikmelidir. Bu gecikme uyarma ve emisyon sinyalleri arasında bir faz açısına neden olur. Floresans yaşam zamanı bu faz açısının bir fonksiyonu olarak hesaplanır.

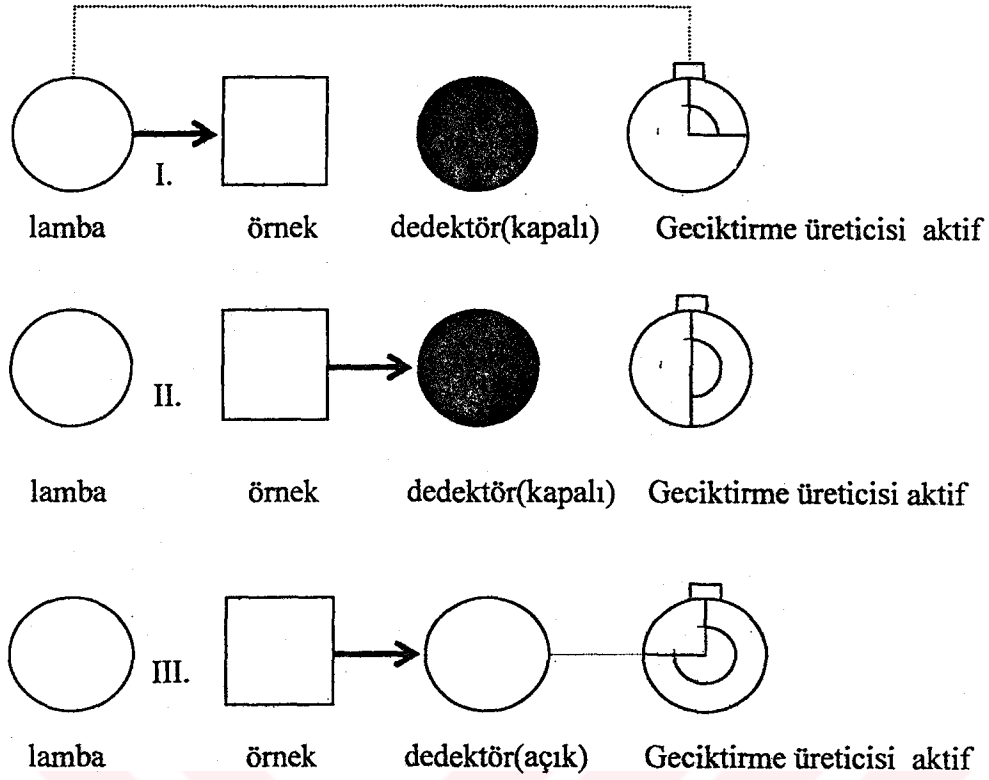
Strobe tekniğinde[69,75,76] ise inceleme altındaki örnek, TCSPC tekniğinde olduğu gibi puls şeklindeki bir ışık kaynağı ile uyarılır ancak TCSPC tekniğinden en önemli farklı dedektör bakımındandır. Bu teknikte kullanılan dedektör örnek uyarıldıktan sonra çok kısa bir süre aktiftir ve yaklaşık 2ns içerisinde floresans emisyonun şiddeti ölçülerek bilgisayara kaydedilir. Deneylerimizde floresans yaşam zamanı ölçmek için kullanılan Photon Technology International, PTI Strobe Master Sysytem, (SMS) spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmektedir. Burada ana saat eş zamanlı olarak, tayratron tetikleyicisi ve kapı geciktirme üreticini (Delay Gate Generator, DGG) çalıştırır. Daha sonra nanosaniye flaş lamba kısa bir süre için inceleme altında olan örneği ışık pulsu ile uyarır. Böylece örnek emisyon yapmaya başlar ve emisyonun şiddeti yaklaşık olarak üstel (exponential) bir şekilde zaman içerisinde bozunur. Bu arada bilgisayar, PC DGG'ye örneğin bozunum zaman aralığı içerisinde bir zaman farkı oluşturmak için bir sinyal gönderir. Böylece birbirinin aynı fakat şimdi ana saatten geçikmeli olarak gelen puls, foto çoğaltıcı tüpün (Photo Multiplier Tube, PMT) puls üreticine, kısa bir yüksek voltaj pulsu göndermesini sağlamaktadır. Bu kısa puls PMT aktif iken fotokatot üzerine düşen fotonların PMT tarafından yakalanmasına(deduct) izin vermektedir. PMT'den çıkan akım bir elektrometre tarafından okunmaktadır.

Elektrometre, incelenen örneğin emisyon şiddeti ile orantılı bir DC output sinyali sağlamak için PMT'nin çok sayıdaki ardışık sinyallerini etkin bir şekilde toplamaktadır.



Şekil 4.1 Strobe tekniğin şematik gösterimi

Bu DC output sinyali analog-dijital dönüştürücü tarafından ölçülür ve kaydedilir. Daha sonra bilgisayar dedektörün zaman aralığındaki zaman pozisyonunu artırır (100 pico-saniye artımlarla) ve işlem tekrarlanır. Böylece tam bir floresans bozunum eğrisi için seçilen zaman aralığı 100 piko-saniye artımlar ile taranır ve incelenen örneği karakterize eden floresans bozunum eğrisi elde edilmiş olur. PMT içerisinde bir foto-katod, 10 adet dinot ve bir tane anot vardır. Şekil 4.1 içerisinde gri çubuklar uyarma ve emisyon monokromatörlerini temsil etmektedir. Aşağıda şematik olarak strobe tekniğin işleyiş adımları tasvir edilmiştir. İlk adımda lamba, geçiktirme üreticisini (delay gate generator) çalıştırır ve çakar. İkinci adımda uyarılan örnek emisyonla başlar bu sırada geçiktirme üreticisi çalışır durumdadır ve son olarak üçüncü adımda ise geçiktirme üreticisi dedektörü aktif hale getirir ve emisyon ölçümleri alınmaya başlar.



Gözlem altında bulunan örneğe sonlu genişlikte bir ışık pulsu, $L(t)$ gönderildiğinde , elde edilen floresans bozunum eğrisi, $D(t)$ lamba pulsu veya cihazın cevap fonksiyonu (Instrument Response Function, IRF) olarak tanımlanan $L(t)$ ve gerçek floresans bozunum eğrisi olan, $I(t)$ 'nin konvülasyon (convolution) toplamı şeklinde olur[77]. Böylece elde edilen floresans bozunum eğrisinin matematiksel ifadesi,

$$D(t) = L(t) \otimes I(t) = \int_0^t L(t-t')I(t')dt' \quad (4.1)$$

(convolution integral) denklemini ile sunulmaktadır. Burada t anında gerçekleşen bozunumun şiddeti, nano-saniye flaş lambadan emisyon sırasında floresans uyarmanın sürekli olarak tekrarlanması ve t zamanına kadar gerçekleşen floresans emisyon bozunumu ile birlikte saptandığını göstermektedir. Ters konvülasyonun (deconvolution) deneysel olarak giderilmesi oldukça güçtür. Bu nedenle cihazın cevap fonksiyonu, $L(t)$ gözlem altındaki örneğin floresans bozunum eğrisi elde edilmeden önce saçılma çözeltisi kullanılarak ölçülmektedir. Bu şekilde deneysel

olarak elde edilen $L(t)$ denklem 4.1 ile verilen gerçek $I(t)$ 'yi bulmak için kullanılmaktadır. Bu işlem literatürde iteratif dekonvolüsyon (deconvolution) metodu olarak bilinmektedir.

Bu sistemde bir uyarma pulsu ile uyarılmış aromatik bir moleküle ait hız denklemi,

$$\frac{d[F^*]}{dt} = -\tau^{-1}[F^*] + L(t-t')[F] \quad (4.2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada $L(t-t')$ lamba pulsu, $[F]$ ve $[F^*]$ ise sırasıyla taban ve uyarılmış durumdaki molekül konsantrasyonlarını tanımlar. Bölüm 3.3 içerisinde detayları verildiği üzere uyarılmış durumdaki molekül konsantrasyonu floresans şiddetle,

$$I(t) = k_r[F^*] \quad (4.3)$$

şeklinde orantılıdır ve aromatik moleküle ait gerçek floresans şiddet deconvolute metodu ile toplam floresans bozunum eğrisinden, lamba pulsundan gelen katkı yukarıda anlatılan iteratif dekonvolüsyon metodu ile atılarak denklem 4.2'nin çözümü,

$$I(t) = k_r[F_0^*] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.4)$$

şeklindeki tek üstel fonksiyon olarak elde edilir. Burada $k_r[F_0^*] = I_0$ genlik olarak tanımlanır.

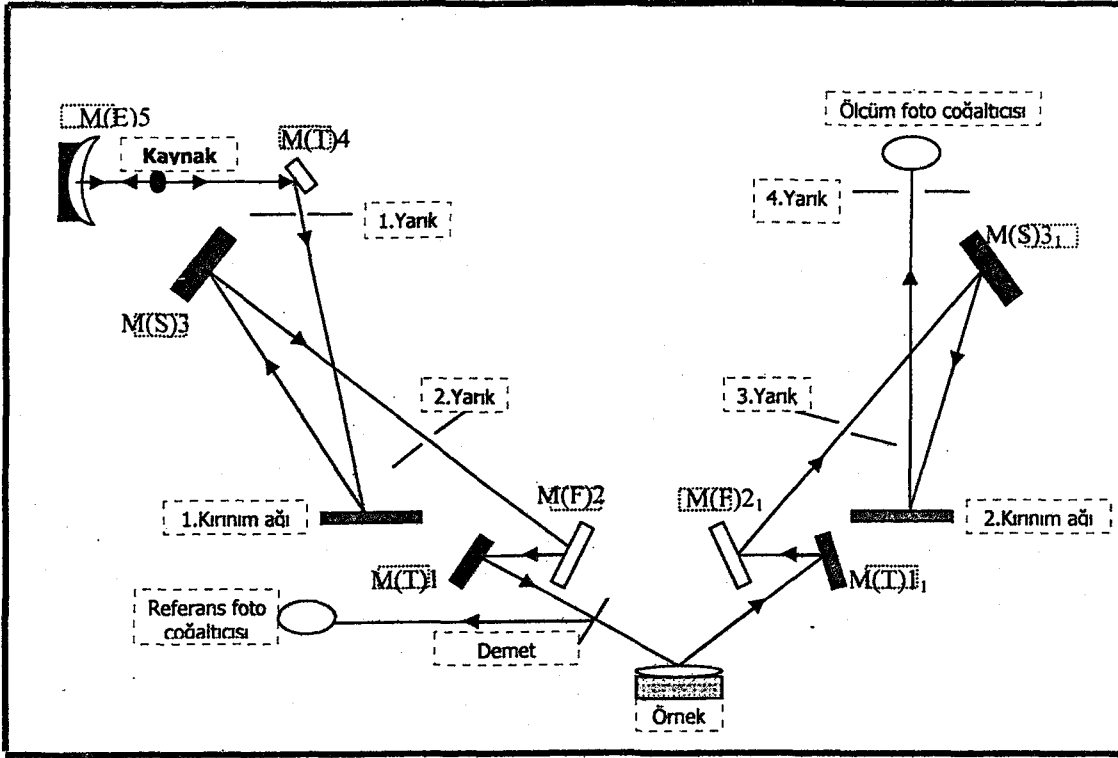
Burada deneysel olarak elde edilen datalar model olarak önerilen bozunum eğrisi ile karşılaştırılır ve yapılan fitten sapmalar Eşitlik 4.4 ile verilen indirgenmiş chi-kare istatistigi, χ^2 ile karakterize edilmektedir. Fit programı ile ilgili cebirsel işlemler ve çalışma ilkesi[78] ile ilgili kısa bir akış diagramı Ek A kısmında sunulmaktadır.

$$\chi^2 = \frac{1}{N - n - 1} \sum \frac{(D(i)_{\text{calc}} - D(i)_{\text{exp}})^2}{s(i)^2} \quad (4.4)$$

Bu eşitlik içerisinde, N toplam data sayısını, n fit parametrelerinin sayısını (örneğin tek üstel fonksiyona fit yapılıyorsa fit parametrelerinin sayısı genlik ve yaşam zamanı olmak üzere 2 diye belirlenir) ve $s(i)$ datadan standart sapmayı temsil etmektedir. Ayrıca $D(i)_{\text{exp}}$ deneysel olarak gözlenen floresans eğrisini $D(i)_{\text{calc}}$ ise hesaplanan floresans eğrisini temsil etmektedir. Tipik olarak en iyi sonuçlarda χ^2 değeri 0.9-1.2 arasında değişmektedir (bu değerler PTİ spektrometresi için önerilen değerlerdir).

4.3 Kararlı Durum Floresans Spektrometresi

Floresans ölçümlerini alabilmek için deneylerimizde L.S 50 Lüminesans Spektrometresi kullanılmaktadır. Bu spektrometrenin optik düzeneği Şekil 4.2 'de gösterilmektedir. L.S50 Lüminesans Spektrometresinde kaynak olarak Xenon lambası kullanılmaktadır. Bu spektrometrenin genel işleyiş şekline bakılacak olursa, Xenon lambasından çıkan ışık elipsoid M(E)5 aynası tarafından M(T)4 aynası üzerine odaklanır. M(T)4 aynasından yansıtılan ışık, uyarma giriş aralığından (1. yarı) geçerek ince bir demet haline getirilir. Daha sonra bir kırınım ağı üzerine düşürülen ışık burada maddeyi uyarmak gerekli dalga boyunu seçtikten sonra M(S)3 aynasına yansır. M(S)3 aynasına yansıyan ışık başka bir uyarma giriş aralığından (2. yarı) geçerek ince bir demet haline sokulur. M(F)2 aynasından yansıyarak M(T)1 aynasına gelen ışık, M(T)1 de yansıdıktan sonra bir demet bölücü tarafından ikiye bölünür. Işığın bir kısmı fototüpe gönderilirken diğer kısımda örneğimiz üzerine düşer. Örnekten çıkan ışık, M(T)1₁ aynasından M(F)2₁'e oradan da emisyon giriş aralığından (3. yarı) geçerek M(S)3₁' e yansır. M(S)3₁'den başka bir kırınım ağı üzerine düşen ışık, uygun dalga boyunu seçerek diğer emisyon giriş aralığından (4. yarı) geçerek fotoçoğaltıcı üzerine düşer ve istenilen floresans şiddet ölçümleri alınarak bilgisayara kaydedilir.



Şekil 4.2 LS 50 lüminesans spektrometresinin optik düzeneği

5. VERİLER

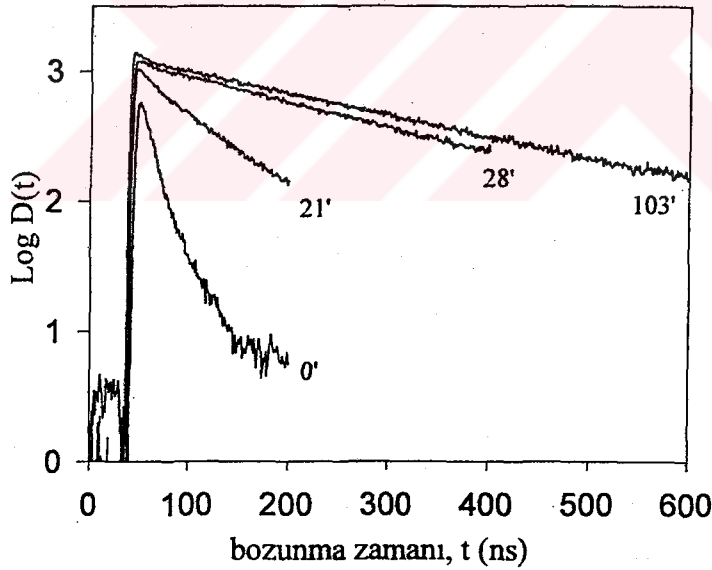
5.1 Ağ Yapı Oluşumu ve Etkin Hız Sabiti

Bu çalışmada ilk olarak Serbest Radikal Zincir Kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşum süreci zaman ayrımlı floresans spektrometre kullanılarak izlenmiş ve ağ yapı oluşum süresince başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını tanımlayan etkin hız sabitinin değeri hesaplanmıştır. Reaksiyonda monomer olarak MMA, çapraz bağlayıcı olarak EGDM, başlatıcı olarak AIBN ve ağ yapı oluşum süreci zaman ayrımlı floresans spektrometre ile takip edileceği için deneylerimizde floresans molekül olarak diğer floresans moleküllere nazaran daha yüksek yaşam zamanına sahip olması nedeniyle Py seçilmiştir.

PMMA ağ yapı oluşumunda çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyonu hacimce %2.0, başlatıcı, AIBN ağırlıkça %0.026 gr, floresans molekül, Py ise 10^{-4} M olarak sabit tutulmuştur. Ağ yapı oluşumu iç çapı 0.7-0.85 cm arasındaki ve yüksekliği 4cm olan cam tüpler içerisinde $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ derece sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon deneylerinden önce reaksiyon sisteminde çözünmüş halde bulunan oksijenin (O_2) aromatik molekül Py'nin floresans yaşam zamanına olan söndürücü etkisini yok etmek için her deneyden önce numunelerden 10 dakika azot gazı geçirilmiştir.

PMT strobe dedektöre sahip PTI (Photon Technology International) marka zaman ayrımlı floresans spektrometresi içerisine yerleştirilen örnekte Py aromatik molekülü 345nm dalga boylu puls şeklinde bir ışık demeti ile uyarılmış ve 90° açı altındaki emisyonu 395nm'de seçilmiştir. Ağ yapı oluşumu süresince monomerler kovalent bağlarla bağlanarak uzun polimer zincirlerini oluştururken Py floresans molekülünün monomerlerle herhangi bir reaksiyona girmeyip sadece yapı içerisinde tuzaklandığı bilinmektedir. Bu tuzaklanmış Py moleküllerinin rahatça ağ yapının dışına çıkabildiği çalışılan şişme deneyleriyle gösterilmiştir[79-82].

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PMMA ağ yapı oluşum süresince, zaman ayrımlı floresans spektrometre kullanılarak farklı reaksiyon zamanlarında Py floresans molekülüne ait bozunum eğrileri takip edilmiştir. Şekil 5.1'de ağ yapı oluşum süresince farklı reaksiyon zamanlarında elde edilen floresans bozunum eğrileri gösterilmektedir. Puls şeklindeki bir ışık kaynağı ile uyarılan Py molekülleri, düşük reaksiyon zamanlarında ortam sol durumda olduğu için diğer monomer molekülleri ile rastlantısal çarpışmalar yaparak enerjilerini onlara aktarır. Bu süre zarfında monomer molekülleri Py için söndürücü olarak davranırlar ve floresans sönümden ötürü bozunum oldukça kısa sürelerde gerçekleşir. Reaksiyonun ilerlemesi sonucu uzun polimer zincirlerinin oluşumu ile ortam viskozitesi artar ve böylece oluşan ağ yapı içinde tuzaklanan Py molekülünün hareket kabiliyeti ve dolayısıyla rastlantısal çarpışmalar yaparak enerjini kaybetme olasılığı azalır. Py floresans molekülüne ait Şekil 5.1'deki bozunum eğrilerinden, ağ yapı oluşum sonucu oldukça kararlı bir ortamda bulunan Py moleküllerine ait floresans bozunumlarının sönümün azalmasından dolayı reaksiyon başlangıcına kıyasla daha uzun zamanlarda gerçekleştiği görülmektedir.



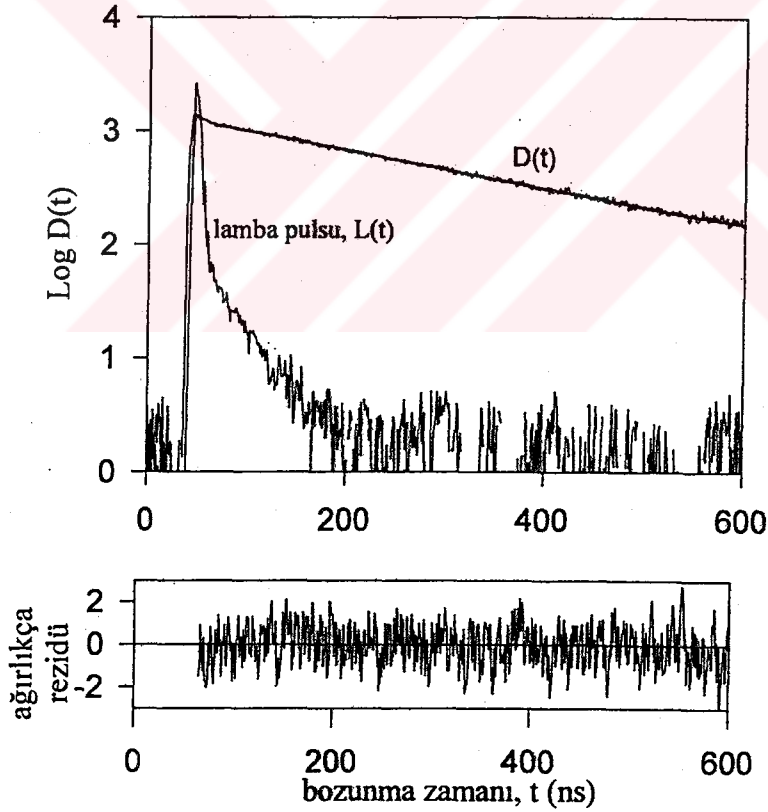
Şekil 5.1 Farklı fonksiyon zamanları için Py floresans molekülüne ait bozunum eğrileri. Herbir bozunum eğrisi üzerindeki sayılar dakika cinsinden reaksiyon zamanlarını göstermektedir.

PTI spektrometresi ile üç ortalama alınarak elde edilen Py molekülüne ait herbir floresans bozunum eğrisi, $D(t)$ reaksiyonun çok kısa bir başlangıç süresince Bölüm

4.2 içerisinde anlatıldığı gibi lamba pulsu, $L(t)$ olarak adlandırılan bir katkı içerir. Spektrometrenin cevap fonksiyonu olarak tanımlanan lamba pulsunu elde etmek için floresans madde koymadan yaptığımız bir PMMA jeli hazırlanarak sacıcı olarak kullanılmıştır. Bölüm 4.2 içerisinde detayları sunulan deconvolution metodu ile bu lamba pulsu toplam bozunum eğrisinden çıkartılarak elde edilen Py molekülüne ait saf floresans bozunum eğrileri, $I(t)$

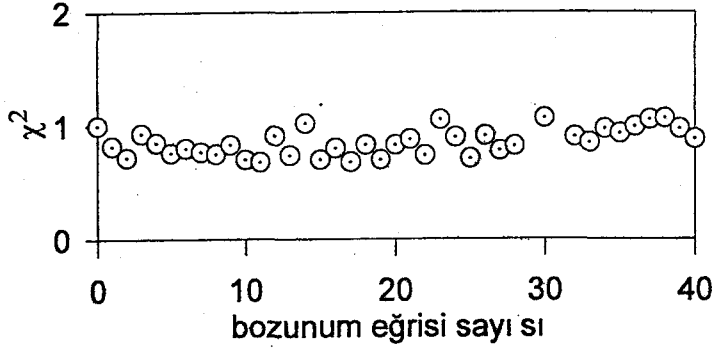
$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (5.1)$$

denklemleri ile tanımlanan tek üstel fonksiyona fit edilmiştir. Burada τ ortamda bulunan Py molekülüne ait yaşam zamanı, I_0 ise genlik olarak tanımlanır. Şekil 5.2’de PMMA ağ yapı oluşumunun 103. dakikası için elde edilen tipik bir floresans bozunum eğrisi, lamba pulsu, fit ve Bölüm 4.2 içerisinde detayları verilen bunlara ait ağırlıkça rezidü eğrisi görülmektedir.



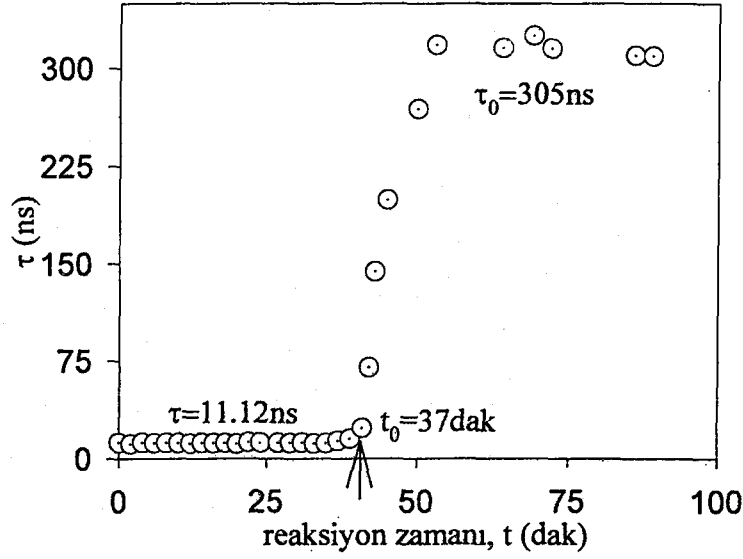
Şekil 5.2. Ağ yapı oluşum sonrası elde edilen tipik bir floresans bozunum eğrisi, fit, lamba pulsu ve bunlara ait ağırlıkça rezidü eğrisi

PMMA ağ yapı oluşum süresince Py molekülüne ait floresans bozunum eğrilerinin denklem (5.1) ile verilen tek üstel fonksiyona fit edilmesi sonucu, bu deneyde yapılan fitlerin iyilik parametresi olarak tanımlanan χ^2 değerleri deney sırasında elde edilen herbir bozunum eğrisi için hesaplanmış ve bulunan değerleri Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Burada χ^2 parametresinin değerleri 0.8-1.06 arasında dalgalanmaktadır ve Bölüm 4.2 içerisinde verildiği üzere bu sonuç yapılan fitlerin iyiliğini kanıtlamaktadır.



Şekil 5.3 PMMA ağ yapı oluşum süresince elde edilen herbir bozunum eğrisi için hesaplanan χ^2 parametresinin bozunum eğrisi sayısına göre değişimi.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PMMA ağ yapı oluşum süresince Py floresans molekülüne ait herbir floresans bozunum eğrisi denklem (5.1) ile tek üstel fonksiyona fit edilerek yaşam zaman değerleri hesaplanmış ve elde edilen yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi Şekil 5.4'de sunulmuştur. Puls şeklindeki bir ışık kaynağı ile taban durumundan daha üst bir enerji seviyesine uyarılmış Py molekülleri reaksiyonun başında ortam sol durumunda olduğu için Bölüm 3 içerisinde anlatılan Stern-Volmer sönmü mekanizması gereği söndürücü gibi davranan monomerlerle rastlantısal çarpışmalar yaparak (collisional quenching) absorbladıkları enerjiyi onlara aktarırlar ve uyarılmış enerji seviyesinden τ ile tanımlanan çok kısa bir süre içinde ışıma yapmadan taban duruma geri dönerler. Ancak reaksiyonun ilerlemesi sonucu Py molekülleri oluşan ağ yapı içerisinde tuzaklanarak söndürücü molekülleri ile rastlantısal çarpışmalar yapma olasılığı azaldığı için τ_0 ile tanımlanan daha uzun bir süre ($\tau_0 > \tau$) uyarılmış durumda kaldıktan sonra ışıma yaparak taban durumuna geçiş yapar.



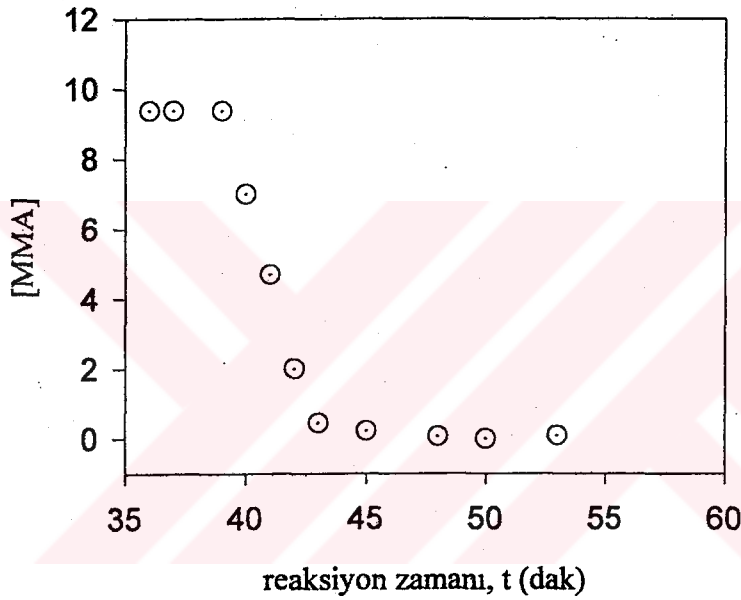
Şekil 5.4 Py floresans molekülüne ait yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi

Şekil 5.4’de gösterilen Py aromatik moleküne ait yaşam değerleri, ağ yapı oluşumundan önce bir ortalama üzerinden yaklaşık 11.12 ns, ağ yapı oluşumundan sonra ise yine bir ortalama üzerinden yaklaşık 305 ns olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak Py aromatik molekülüne ait yaşam zaman değerlerinin reaksiyonun başında oldukça düşük ve sabit iken t_0 ile tanımlanan belli zaman sonra ortam yoğunluğunun artması sonucu ani bir artış göstererek adım adım doyum değerlerine ulaştığı gözlenmiştir. Floresans molekül olarak kullanılan Py molekülünün yaşam zamanı ortam yoğunluğuna son derece bağlı olduğu için bu nokta deneylerimizde ağ yapı oluşumunun başlangıç zamanı olarak tanımlanmıştır[83].

Bu çalışmada, serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PMMA ağ yapı oluşum süresince, $t_0=37$ dakika ve monomer başlangıç konsantrasyonu, $[MMA_0]=9.38M$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan başlangıç monomer konsantrasyon değeri ve Şekil 5.4’deki ortalama yaşam zaman değerleri kullanılarak Stern-Volmer sönüm mekanizması gereği denklem (3.13) yeniden düzenlenerek,

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_q[MMA_0] \quad (5.2)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada, k_q floresans sönüm sabiti olarak tanımlanmış ve değeri $8.41 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sönüm sabiti, k_q kullanılarak PMMA ağ yapı oluşum süresince başlangıç monomer konsantrasyonuna ait değişim denklem (5.2) yardımı ile hesaplanarak Şekil 5.5’de gösterilmiştir. Burada PMMA ağ yapı oluşum süresince reaksiyonun başlangıcında ($t < t_0$) kopolimer sisteminde baskın bir monomer dönüşümü gözlenmez iken ağ yapı oluşumunun başlamasıyla ($t > t_0$) kopolimer sisteminde baskın bir monomer dönüşümünün ortaya çıktığı görülmektedir. Monomer-polimer dönüşümünün baskın olduğu bu geçiş bölgesi aromatik molekül için sönümün azalıp yaşam zamanlarının ani bir artış gösterdiği kritik bir bölge olarak tanımlanabilir.



Şekil 5.5 Hacimce % 2.0 EGDM içeren ve reaksiyon sıcaklığı 60 °C olan PMMA ağ yapı oluşum süresince monomer dönüşüm eğrisi

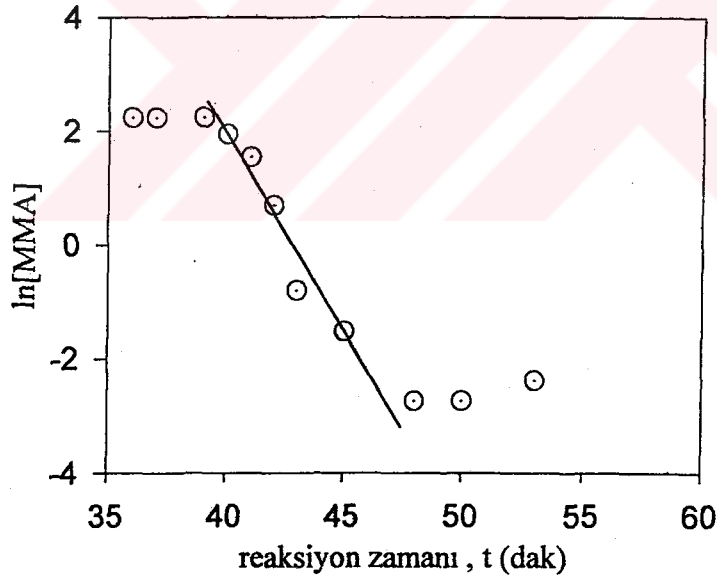
Şekil 5.5’deki monomer değişim eğrisinden PMMA ağ yapı oluşum süresince reaksiyonun başlangıç aşamasında, monomer konsantrasyonunda oldukça az bir değişim olduğu görülmektedir. Ancak reaksiyonun 39. dakikasında monomer başlangıç konsantrasyonunun 9.38M’den 7M’a düştüğü yani yaklaşık %25.3 bir monomer dönüşümün meydana geldiği hesaplanmıştır. Bu süre Bölüm 4.4 içerisinde tanımlanan faz geçiş eğrisinin birinci türev maksimumu olup jel etkisinin başlangıç noktasına karşılık gelmektedir. Polimerizasyonun ilerlemesi sonucu artan reaksiyon zamanlarında ise monomer dönüşümünün oldukça etkin bir şekilde

gerçekleştirdiği ve başlangıç monomer konsantrasyon değerinin azalarak polimerizasyonun gerçekleştiği hesaplanmıştır.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşumunda reaksiyon hızı veya monomer tükenme hızı Bölüm 2 içinde sunulan denklem (2.48c),(2.49b) ve (2.53) ile halka oluşum reaksiyonları gözönüne alınmıyorsa sırası ile monomer, çapraz bağlayıcı ve asılı vinillerin tükenme hızlarının bir bileşkesi olarak tanımlanan denklem (2.24)'ün çözümünden monomer tükenme hızının,

$$[M] = [M_0] \exp(-k_r t) \quad (5.3)$$

şeklinde üstel bir azalma olduğu görülmektedir. PMMA ağ yapı oluşum süresince deneylerimiz sonucu elde edilen monomer tükenme eğrisi Şekil 5.5'de gösterildiği gibi denklem (5.4) ile uyumlu olarak üstel bir azalma göstermektedir. PMMA ağ yapı oluşum süresince etkin hız sabitinin bulunması için Şekil 5.5'de elde edilen monomer tükenme eğrisinin logaritması alınarak Şekil 5.6' da gösterilen doğrunun eğiminden etkin hız sabitinin değeri $k_r = 11.3 \times 10^{-3} \text{ sn}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.6 Monomer tükenme eğrisinin logaritması alınarak etkin hız sabitinin hesaplandığı eğri

Ağ yapı oluşum süresince reaksiyonun başlangıcında hız sabitleri gerçekten sabit kabul edilebilir ancak jel etkisinin ortaya çıkması ile reaksiyon hız sabitlerinin

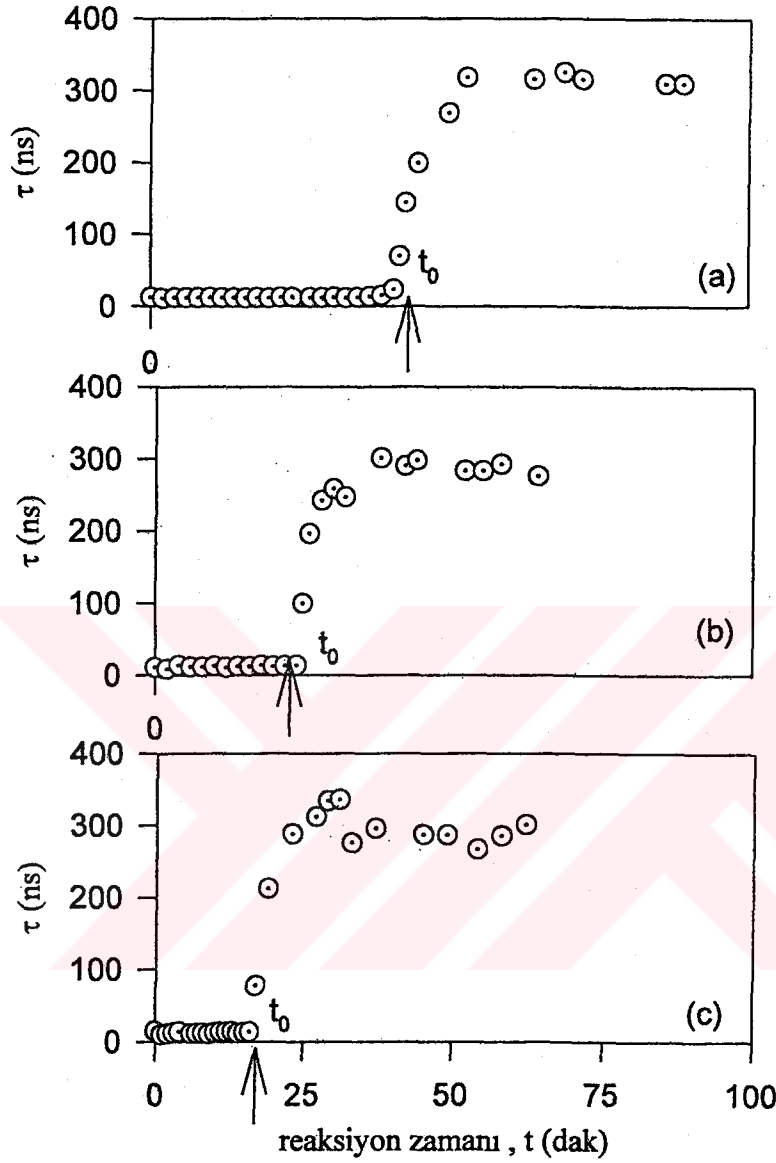
bazıları artma bazıları azalma yönünde değişimler sergilerken, başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını tanımlayan bileşke hız sabitinin sabit olduğu düşünülmektedir.

5.1.1 Sıcaklığın etkisi

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşum süresince hesaplanan etkin hız sabiti değerlerine sıcaklığın etkisini araştırmak üzere PMMA, PEMA ve PS gibi üç farklı polimer sistemi üzerinde çalışılmıştır. İlk olarak zaman ayırmalı floresans spektrometre kullanılarak serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PMMA ağ yapı oluşum süresince etkin hız sabitine sıcaklığın etkisini incelemek üzere sabit çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda farklı reaksiyon sıcaklıkları için deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.7' de çapraz bağlayıcı konsantrasyonu hacimce %2 EGDM olarak sabit tutulan ve reaksiyon sıcaklıkları 60, 65 ve 70 °C olan örnekler için denklem (5.1) ile verilen tek üstel fonksiyona fit edilerek hesaplanan Py molekülüne ait yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi gösterilmektedir. Reaksiyonun başında MMA monomerleri Py floresans molekülü için bir söndürücü gibi davranır ve ortamda söndürücü olduğu durumda oldukça küçük olan yaşam zamanlarının bir ortalaması alınarak her bir örnek için τ değeri hesaplanmıştır. Reaksiyonun ilerlemesi sonucu uzun polimer zincirlerinin oluşumu ile ortam yoğunluğu artarak Py aromatik molekülü için daha kararlı bir sistem oluşur ve floresans sönüm azalır. Floresans sönümün azaldığı bölgede belli bir doyum değerine ulaşan Py aromatik molekülüne ait floresans yaşam zamanlarının ortalaması alınarak herbir örnek için τ_0 değerleri hesaplanmıştır. PMMA ağ yapı oluşumunda farklı sıcaklıklar için hesaplanan ortalama yaşam zaman değerleri ve MMA başlangıç monomer konsantrasyonu kullanılarak denklem (5.2) yardımıyla floresans sönüm sabiti değerleri bulunmuştur.

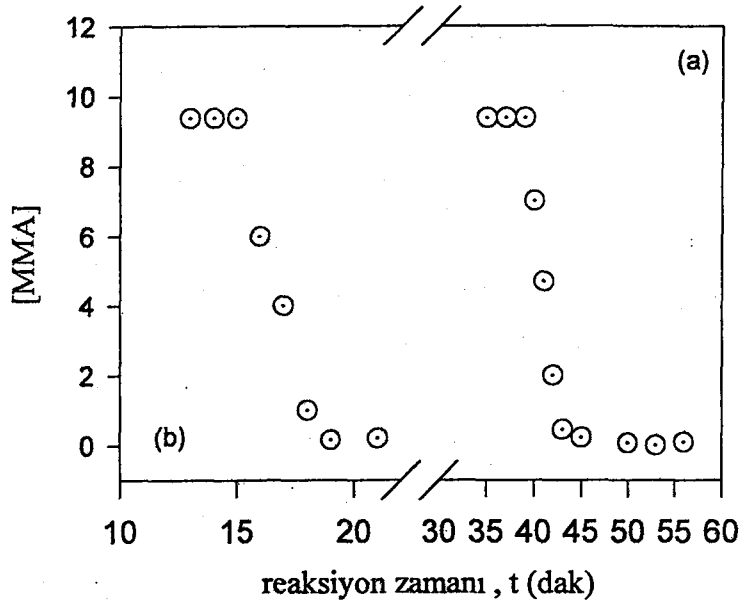
Şekil 5.7' de reaksiyon sıcaklığın artması ile Py floresans molekülüne ait yaşam zaman değerlerinin daha çabuk doyum değerlerine ulaştığı başka bir değişle t_0 ile tanımlanan ağ yapı oluşumunun başlangıç zamanının daha kısa sürede ortaya çıktığı görülmektedir. Burada doyuma ulaşan yaşam zaman değerlerinin reaksiyon sıcaklığının artışına bağlı olarak çok az bir değişim gösterdiği görülmektedir. Bu davranış, reaksiyon sıcaklığının artması sonucu ortamda bulunan moleküllerin

hareket kabiliyetlerinin artması sonucu uyarılmış seviyede bulunan Py aromatik molekülünün bu seviyede kalma süresinin azalması ile açıklanabilir.



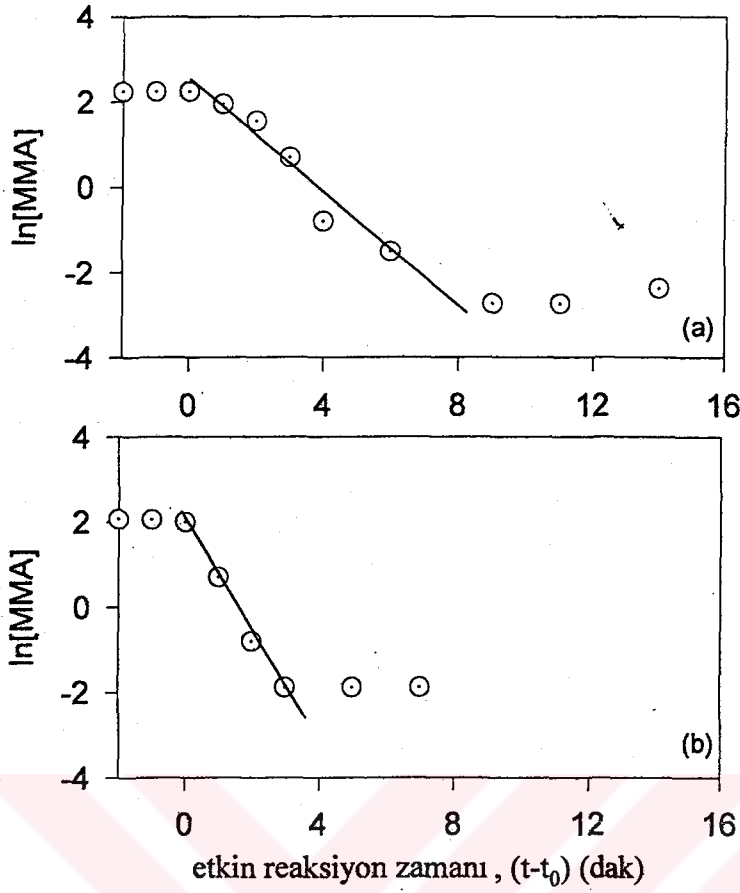
Şekil 5.7 PMMA ağ yapı oluşumu boyunca hacimce % 2EGDM içeren örnek için a) 60 b) 65 ve c) 70°C'de Py molekülüne ait yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi

PMMA ağ yapı oluşumunda seçilen çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklıkları ve t_0 değerleri Tablo 5.1'de verilmiştir. Hesaplanan sönüm sabiti ve ortalama yaşam zaman değerleri kullanılarak denklem (5.2) yardımı ile farklı sıcaklıklar için elde edilen monomer dönüşüm eğrileri Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Şekil 5.8'de reaksiyon sıcaklığının artması sonucu sistemdeki monomer dönüşümünün daha kısa sürelerde gerçekleştiği görülmektedir.



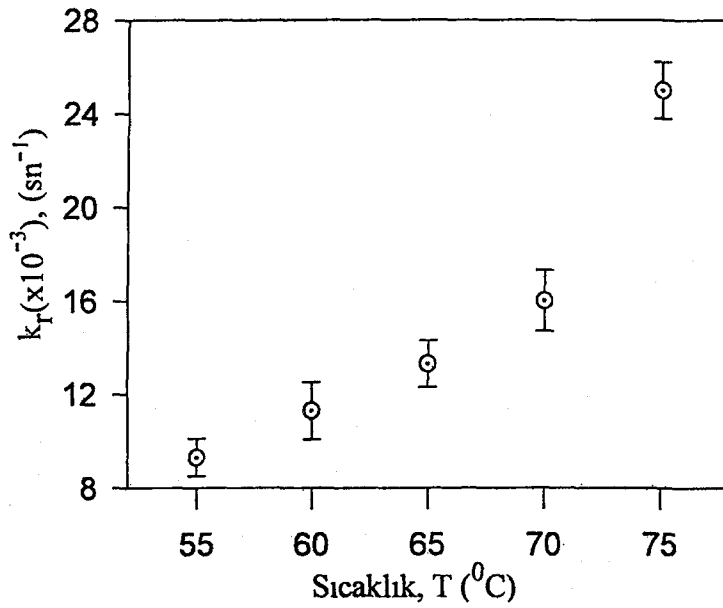
Şekil 5.8 PMMA ağ yapı oluşumu boyunca hacimce % 2EGDM içeren örnek için a) 60 ve b) 70°C için monomer dönüşüm eğrileri

PMMA ağ yapı oluşum süresince farklı sıcaklıklar için elde edilen monomer dönüşüm eğrilerinden reaksiyonun başlangıç aşamasında baskın bir monomer dönüşümü gözlenmez iken jel etkisinin başlangıç noktaları civarında ortalama % 30'luk bir monomer dönüşümünün gerçekleştiği hesaplanmıştır. Şekil 5.8'de serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile PMMA ağ yapı oluşum süresince reaksiyon zamanının artması ile sistemde oldukça etkin monomer dönüşümünün gerçekleştiği görülmektedir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu sabit tutulup farklı reaksiyon sıcaklıkları için gerçekleştirilen ağ yapı oluşum deneylerimizde etkin hız sabitinin değerini hesaplamak için denklem (5.3) ile uyumlu olarak üstel bir azalma gösteren monomer tükenme eğrilerinin logaritmik halleri elde edilerek Şekil 5.9'da gösterilmektedir. Şekil 5.5'de monomer dönüşümünün t_0 ile tanımlanan ağ yapı olumunun başlangıç zamanından sonra etkin bir şekilde değiştiği hesaplandığı için Şekil 5.9'da dönüşüm için toplam reaksiyon zamanı, t' den ağ yapı oluşumunun başlangıcına kadar olan zaman, t_0 çıkartılarak etkin reaksiyon zamanı, $(t-t_0)$ tanımlanmıştır. Elde edilen doğruların eğiminden etkin hız sabiti değerleri farklı sıcaklık değerleri için hesaplanmış ve bulunan etkin hız sabiti değerleri Tablo 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.9 PMMA ağ yapı oluşumu boyunca hacimce % 2EGDM içeren örnek için a) 60 ve b) 70°C de etkin hız sabitinin bulunduğu eğri

PMMA ağ yapı oluşum süresince zaman ayrımlı floresans spektrometresi kullanılarak başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını tanımlayan etkin hız sabiti değerlerinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 5.10'da verilmektedir. Şekil 5.10'da sıcaklığın artması ile etkin hız sabiti değerlerinin de arttığı görülmektedir[83-85]. Reaksiyon sıcaklığının artması, serbest radikal zincir kopolimerizasyonunda ilk olarak başlatıcı molekülünün bozunma hızını artırır. Başlatıcı molekülünün bozunma hızının artması sonucu reaksiyon daha kısa sürede başlayarak başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını daha kısa sürelerde gerçekleştirir. Sonuç olarak, reaksiyon sıcaklığının artması ile etkin hız sabiti değerleride buna bağlı olarak artış göstermektedir.



Şekil 5.10 PMMA ağ yapı oluşumunda etkin hız sabitinin sıcaklığa göre değişimi

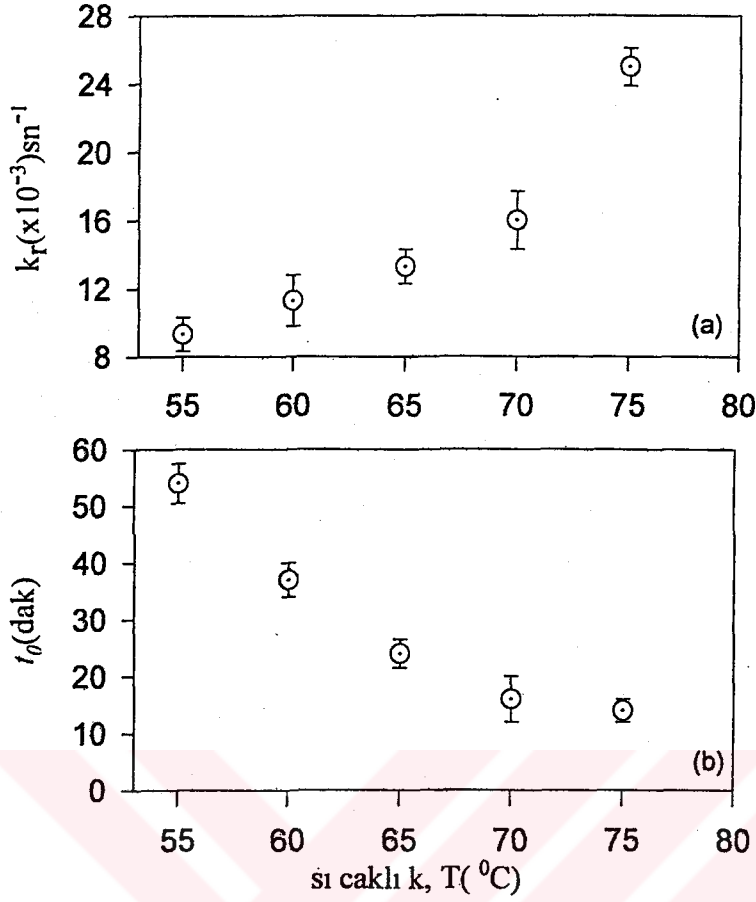
PMMA ağ yapı oluşum süresince farklı reaksiyon sıcaklıkları için hesaplanan etkin hız sabiti değerleri ile ağ yapı oluşumunun başlangıç zamanı olarak tanımlanan t_0 değerlerinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 5.11’ de gösterilmektedir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile etkin hız sabiti değerlerinin arttığı ve monomer dönüşümünün hızlanarak ağ yapı oluşumunun daha kısa sürede ortaya çıktığı Şekil 5.11’den görülmektedir.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşum süresince ağ yapı oluşumunun başlangıç zamanı olarak tanımlanan t_0 değerleri,

$$t_0^{-1} = t_{00}^{-1} \exp(-\Delta E_B / kT) \quad (5.4)$$

şeklinde tanımlanan Arrhenius bağıntısı ile sıcaklığa bağlıdır. Burada ağ yapı oluşumunun başlangıcı için gerekli olan aktivasyon enerjisi ΔE_B ’ yi hesaplamak için denklem (5.4)’ de her iki yanın ln’i alınarak,

$$\ln(t_0^{-1}) = \ln(t_{00}^{-1}) - \frac{\Delta E_B}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.5)$$

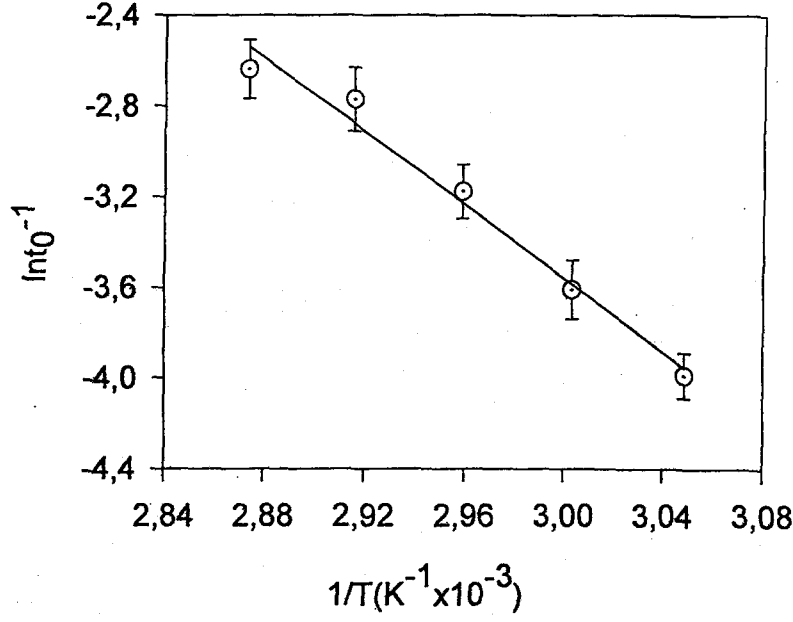


Şekil 5.11 Hacimce %2 EGDM içeren örnek için farklı reaksiyon sıcaklıklarında hesaplanan a) etkin hız sabiti ve b) ağ yapı oluşumunun başlangıç zaman değerleri.

şeklindeki lineer forma ulaşılır. Farklı sıcaklıklar için bulunan t_0 değerlerinin sıcaklığın terine göre değişimi Şekil 5.12’de gösterilmektedir. Şekil 5.12’deki doğrunun eğiminden ağ yapı oluşumunun başlangıcı için gerekli olan aktivasyon enerjisi, ΔE_B yaklaşık 16.07 ± 1 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

Benzer olarak, serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşum süresince elde edilen etkin hız sabiti değerleri,

$$k_r = k_{r0} \exp(-\Delta E_G / kT) \quad (5.6)$$

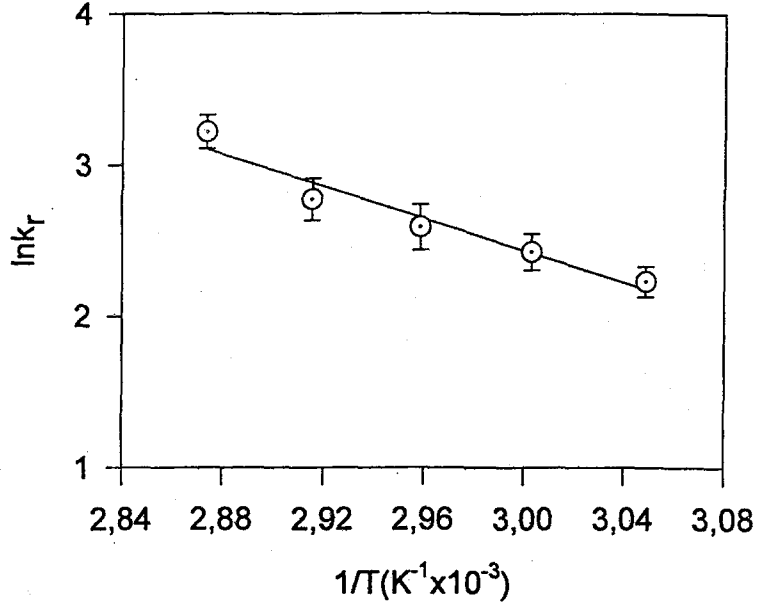


Şekil 5.12 Farklı sıcaklık değerleri için ağ yapı oluşumunun başlangıç noktalarının logaritmik değerlerinin sıcaklığın tersine göre değişimi.

şeklindeki Arrhenius bağıntısı ile sıcaklığa bağlıdır. Burada T sıcaklık, k Boltzman sabiti ve k_{r0} sıcaklığın sonsuz değeri için elde edilen parametre ve ΔE_G ise etkin aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır. Üstel ifade ile tanımlanan denklem (5.6)'da her iki yanın $\ln$ 'i alınarak,

$$\ln k_r = \ln k_{r0} - \frac{\Delta E_G}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.7)$$

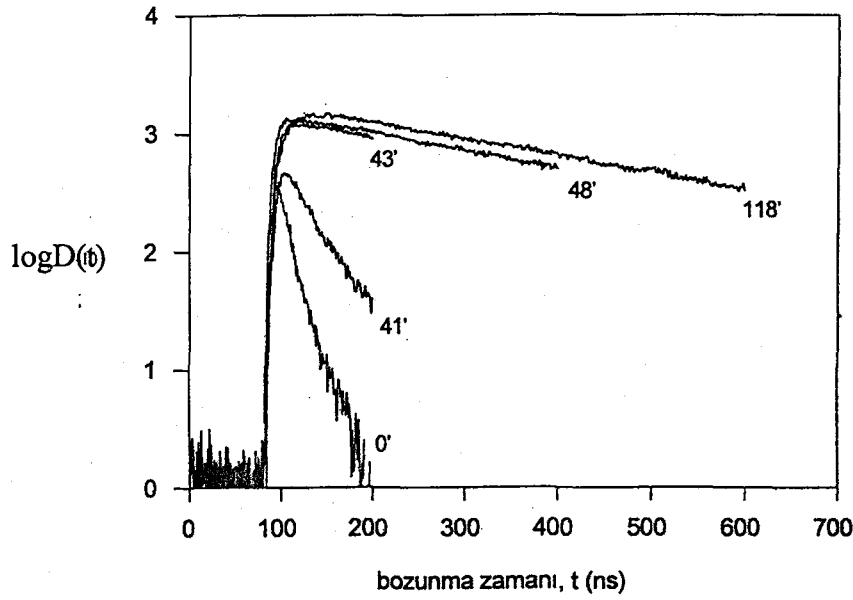
şeklindeki lineer forma ulaşılır. Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşum süresince farklı sıcaklıklar için elde edilen $\ln k_r$ değerlerinin sıcaklığın tersine göre değişimi Şekil 5.13'de gösterilmiştir. Şekil 5.13'deki doğrunun eğiminden ağ yapı oluşumu için gerekli olan etkin aktivasyon enerjisi, ΔE_G yaklaşık 10.5 ± 1 kcal/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 5.13 Farklı sıcaklıklar için elde edilen etkin hız sabitlerinin logaritmik değerlerinin sıcaklığın tersine göre değişimi.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonunda ortam viskozitesinin artması sonucu ağ yapı oluşumunun başlangıç noktası olarak tanımlanan t_0 değerleri ile hesaplanan başlangıç aktivasyon enerjisinin, serbest radikal zincir kopolimerizasyonunda başlama, büyüme ve sonlanma adımları sonucu ağ yapı oluşumu için etkin olan aktivasyon enerjisinden daha büyük çıktığı hesaplanmıştır. Bu sonuçlar ışığı altında, serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşum öncesi sistemin daha çok enerjiye ihtiyaç duyduğu söylenebilir.

Ağ yapı oluşumunda etkin hız sabitine sıcaklığın etkisini araştırmak için farklı polimer sistemlerinde de çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PEMA ağ yapı oluşum süreci zaman ayırmalı floresans spektrometresi ile izlenmiş ve etkin hız sabiti sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Şekil 5.14'de PEMA ağ yapı oluşum süresince Py aromatik molekülüne ait farklı reaksiyon zamanlarındaki floresans bozunum eğrileri gösterilmektedir.



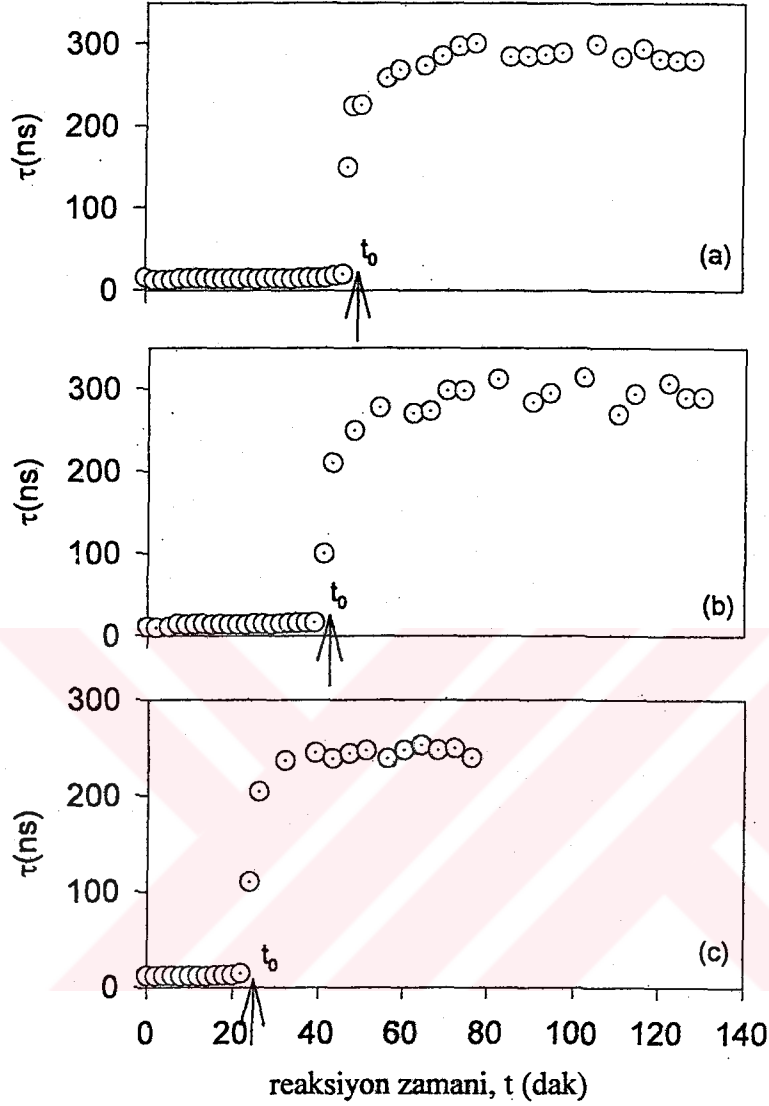
Şekil 5.14 PEMA ağ yapı oluşumunda farklı reaksiyon zamanlarında Py molekülüne ait floresans bozunum eğrileri.

Şekil 5.14' de görülen Py aromatik molekülüne ait floresans bozunum eğrileri denklem (5.1) ile tanımlanan tek üstel fonksiyona fit edilerek floresans yaşam zaman değerleri hesaplanmıştır. PEMA ağ yapı oluşum süresince etkin hız sabitini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelemek üzere sabit çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda farklı sıcaklıklar için deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.15' da hacimce %2 EGDM içeren örnek için 60, 65 ve 70 °C için elde edilen yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi gösterilmektedir.

Şekil 5.15'de reaksiyon sıcaklığının artması ile t_0 ile tanımlanan ağ yapı oluşumunun başlangıç noktasının daha kısa sürelerde ortaya çıktığı görülmektedir. PEMA ağ yapı oluşumu için seçilen çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklıkları ve t_0 değerleri Tablo 5.1'de verilmiştir. PEMA ağ yapı oluşumunda reaksiyonun ilk aşamasında Py molekülü için söndürücü görevi yapan EMA monomerinin başlangıç konsantrasyonu $[EMA]=8.01M$ olarak hesaplanmıştır. Başlangıç monomer konsantrasyonunu ve farklı sıcaklıklar için yaşam zaman değişim eğrilerinden hesaplanan ortalama yaşam zaman değerleri kullanılarak,

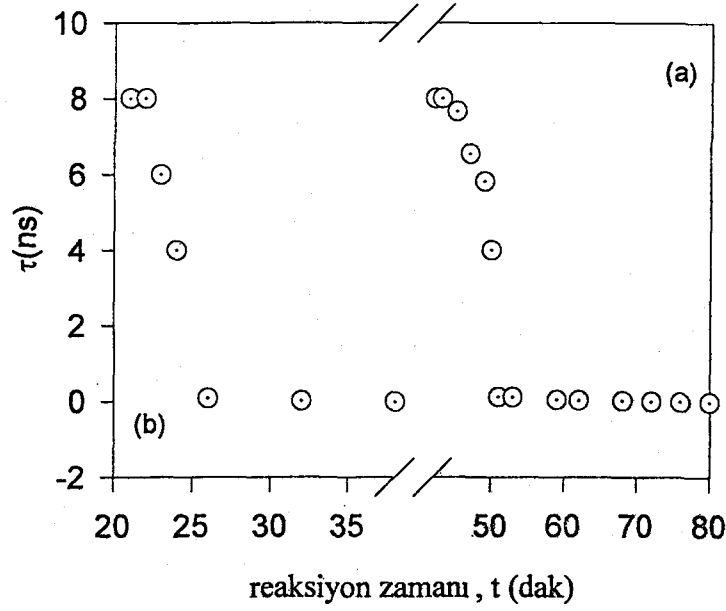
$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_q[EMA_0] \quad (5.8)$$

denklemleri ile PEMA sistemindeki floresans sönüm sabiti değerleri elde edilir.



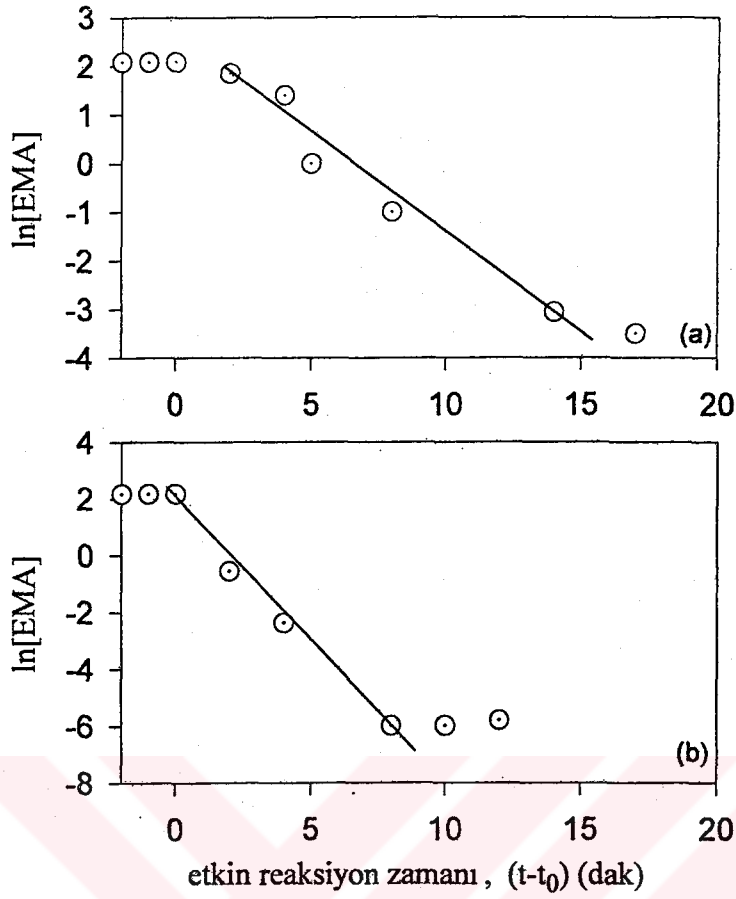
Şekil 5.15 Hacimce %2 EGDM içeren örnek için a) 60, b) 65 ve c) 70 °C'deki yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi.

Tablo5.1'de verilen sönüm sabiti değerleri kullanılarak PEMA ağ yapı oluşum süresince denklem (5.8) yardımıyla farklı sıcaklıklar için hesaplanan monomer tükenme eğrileri Şekil 5.16'da gösterilmektedir.



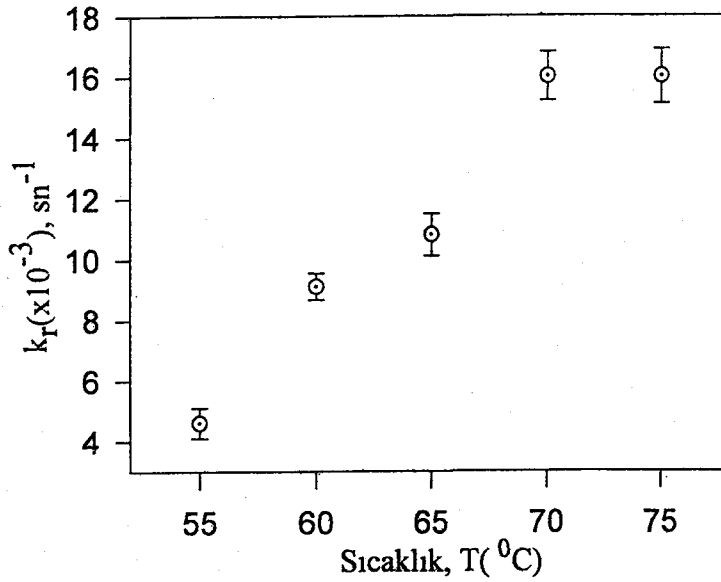
Şekil 5.16 Hacimce %2 EGDM içeren örnek için a) 60 ve b) 70 °C'deki monomer tükenme eğrileri

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PEMA ağ yapı oluşum süresince farklı sıcaklıklar için hesaplanan monomer tükenme eğrilerinden reaksiyonun başlangıç aşamasında oldukça az bir monomer dönüşümü gözlenirken jel etkisinin başlangıç noktası civarında ortalama %25'lik bir monomer dönüşümü olduğu hesaplanmıştır. Reaksiyon zamanının artması sonucu ise sistemde oldukça etkin bir monomer dönüşümü olduğu gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklar için hesaplanan monomer tükenme eğrilerinin logaritmik halleri Şekil 5.17'de gösterilmiş ve doğruların eğiminden etkin hız sabiti değerleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıklar için hesaplanan etkin hız sabiti değerleri Tablo 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.17 Hacimce %2 EGDM içeren örnekte a) 60 ve b) 70 °C'deki monomer tükenme eğrilerinin logaritmik halleri.

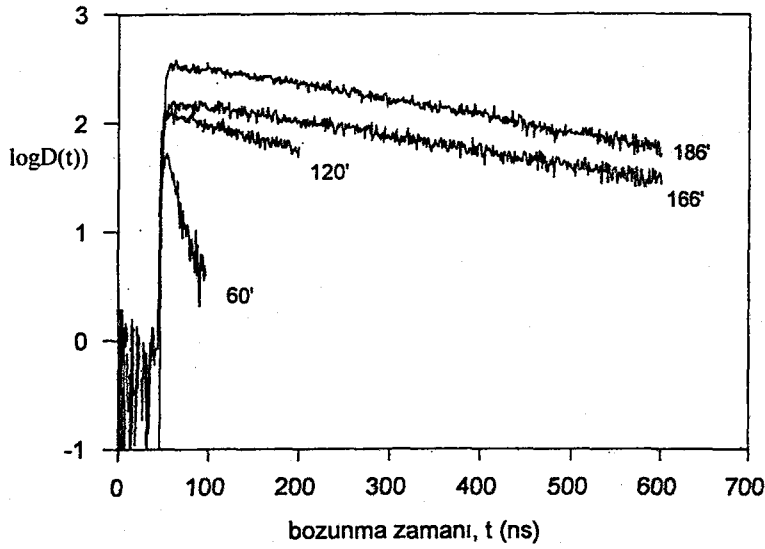
PEMA ağ yapı oluşum süresince elde edilen etkin hız sabiti değerlerinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 5.18'de verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile başlatıcı molekülünün bozunma hızı artarak monomer polimer dönüşümü hızlanır. Sonuç olarak serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PEMA ağ yapı oluşum sürecinde zaman ayırmalı floresans spektrometresi kullanılarak PMMA kopolimer sistemine benzer olarak sıcaklığın artması ile başlama, büyüme ve sonlanma adımları için gerekli olan etkin hız sabiti değerlerinin arttığı gösterilmiştir[86].



Şekil 5.18 PEMA ağ yapı oluşumunda etkin hız sabitinin sıcaklığa göre değişimi

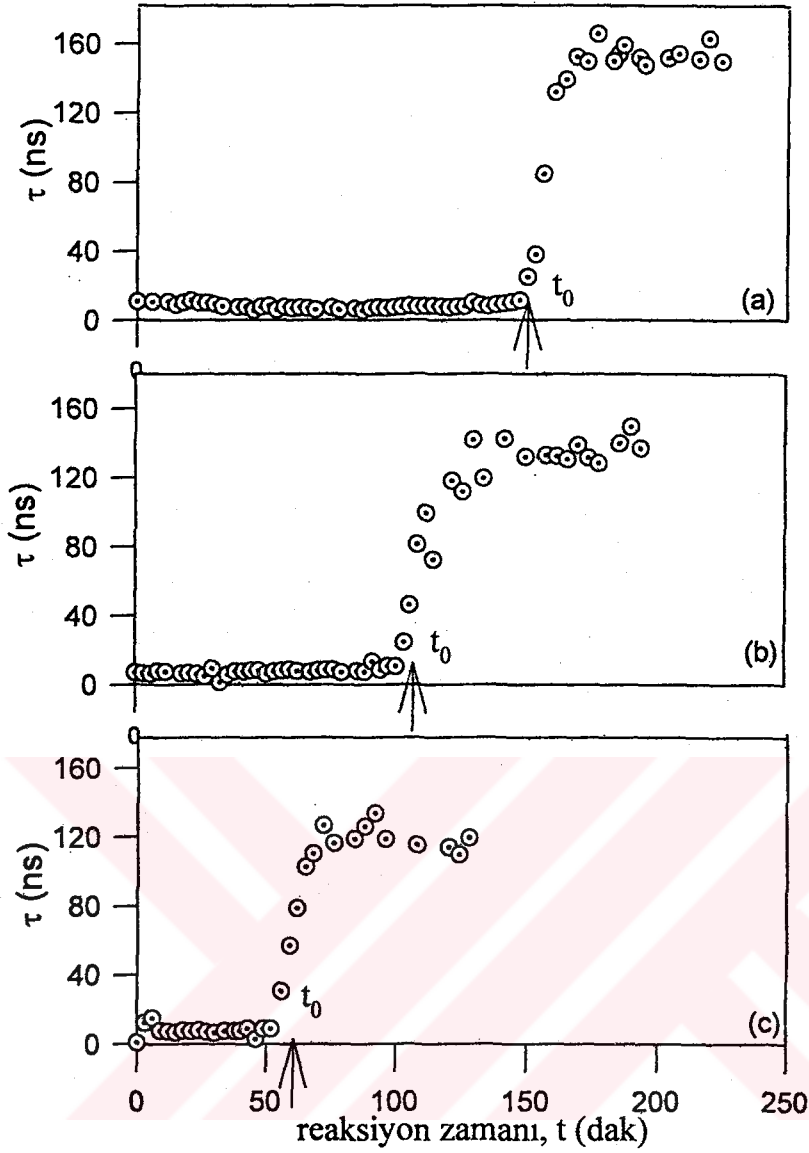
Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen PEMA kopolimerizasyon deneylerinde ağ yapı oluşumun başlangıç değerleri olarak tanımlanan, t_0 ve etkin hız sabiti değerleri, k_r kullanılarak sırasıyla ΔE_B ve ΔE_G aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. PMMA kopolimer sistemine benzer olarak ağ yapı oluşumu için gerekli olan başlangıç aktivasyon enerjisi, ΔE_B (17.09kcal/mol) ağ yapı oluşumu için gerekli olan etkin aktivasyon enerjisinden ΔE_G (14 kcal/mol) daha büyük hesaplanmıştır.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşumunda etkin hız sabitine sıcaklığın etkisini araştırmak üzere son olarak zaman ayırmalı floresans teknik kullanılarak PS kopolimer sisteminde ağ yapı oluşum süreci çalışılmıştır. Şekil 5.19'da zaman ayırmalı floresans spektrometresi ile PS ağ yapı oluşum süresince Py aromatik molekülüne ait bozunum eğrilerinin farklı reaksiyon zamanlarındaki değişimi görülmektedir. Şekil 5.19'da gösterilen bozunum eğrileri denklem (5.1) ile verilen tek üstel fonksiyona fit edilerek yaşam zaman değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.19 PS ağ yapı oluşumunda farklı reaksiyon zamanları için Py molekülüne ait floresans bozunum eğrileri.

PS ağ yapı oluşum süresince etkin hız sabitine sıcaklığın etkisini araştırmak üzere sabit çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda farklı sıcaklıklar için deneyler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.20'de hacimce %5 DVB içeren örnek için 70, 75 ve 80 °C'de gerçekleştirilen deneylerde hesaplanan yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi gösterilmektedir. PS kopolimerizasyon sisteminde ağ yapı oluşum süresince sıcaklığın artması sonucu PMMA ve PEMA kopolimer sistemleri ile paralel olarak ağ yapı oluşumunun başlangıç zamanının daha kısa sürelerde ortaya çıktığı görülmektedir. Seçilen çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklıkları ve t_0 değerleri Tablo 5.1'de verilmiştir. Burada, PS ağ yapı oluşumu için seçilen çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, PMMA ve PEMA polimer sistemleri için seçilen çapraz bağlayıcı miktarından daha yüksek tutulmuştur çünkü yapılan deneyler sonucu PS ağ yapı oluşumunun aynı şartlardaki PMMA ve PEMA sistemlerine nazaran daha uzun bir zaman diliminde gerçekleştiği gözlenmiştir.

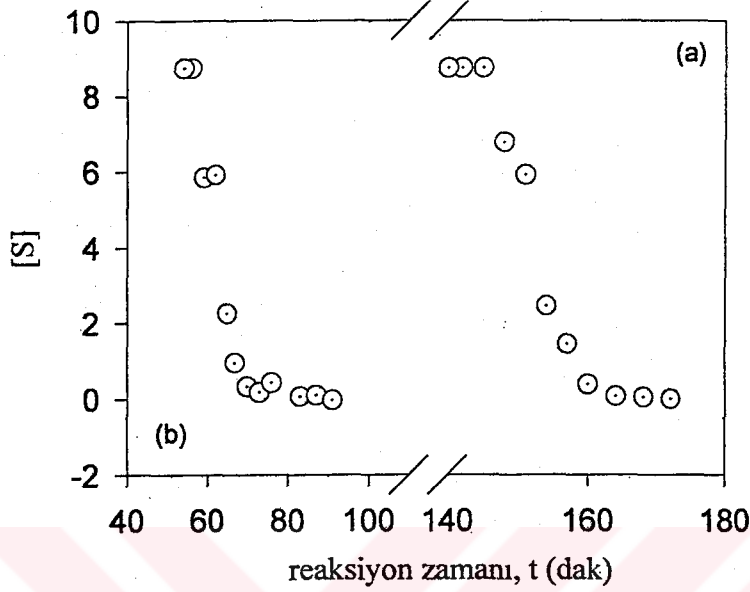


Şekil 5.20 PS ağ yapı oluşum süresince hacimce %5DVB içeren örnekte a) 70, b) 75 ve c) 80 °C'de elde edilen yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile PS ağ yapı oluşum süresince Py molekülü için söndürücü görevi yapan başlangıç monomer konsantrasyonu $[S_0]=8.75$ M olarak hesaplanmıştır. Başlangıç monomer konsantrasyonu ve Şekil 5.20'deki yaşam zaman değerlerinin ortalamaları hesaplanarak,

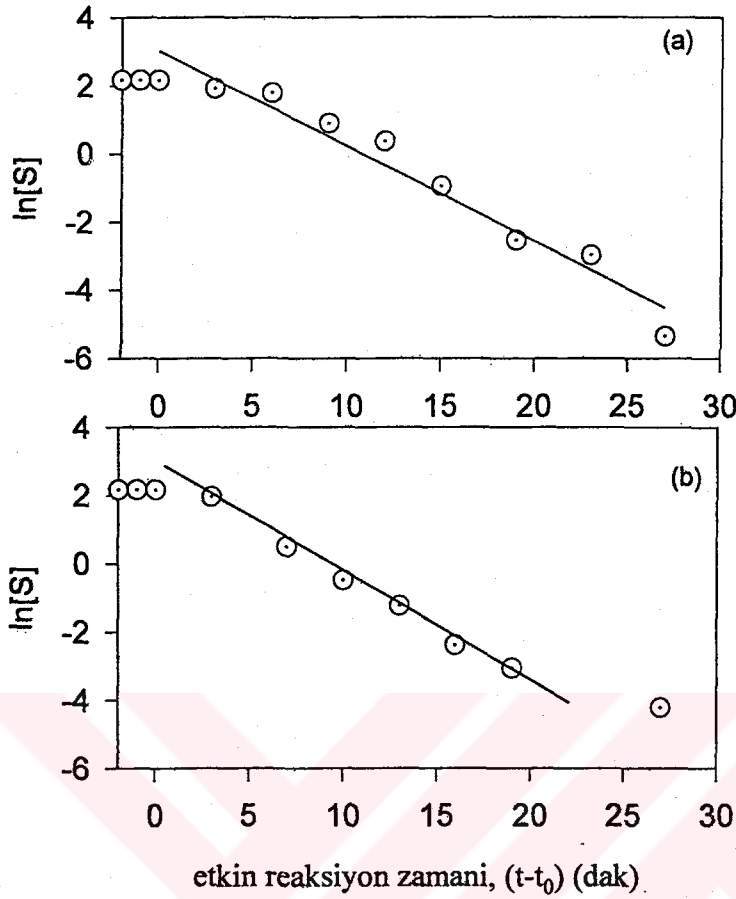
$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_q[S_0] \quad (5.9)$$

denklemleri ile floresans sönüm sabiti k_q değeri bulunur. Başlangıç monomer konsantrasyonu ve Tablo 5.1’de verilen sönüm sabiti değerleri kullanılarak elde edilen monomer tükenme eğrileri Şekil 5.21’de gösterilmiştir.



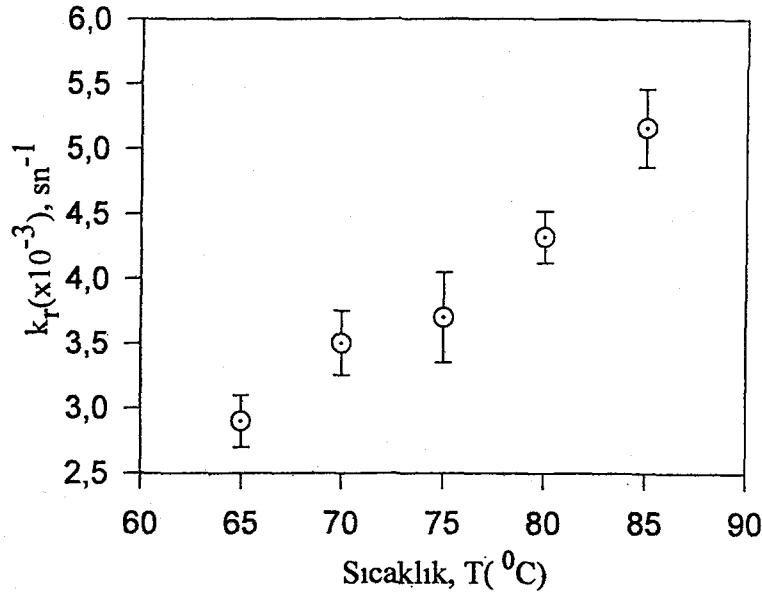
Şekil 5.21 PS ağ yapısı oluşum süresince hacimce %5DVB içeren örnekte a) 70 ve b) 80 °C’de elde edilen monomer tükenme eğrileri

PS ağ yapısı oluşum süresince reaksiyonun başlangıç aşamasında oldukça az bir monomer dönüşümünün gerçekleştiği hesaplanmıştır. Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PS ağ yapısı oluşum süresince farklı sıcaklıklar için elde edilen jel etkisinin başlangıç noktası civarında ortalama % 22’ lik bir monomer dönüşümü gözlenmiş ve artan reaksiyon zamanlarında oldukça etkin bir monomer dönüşümünün gerçekleştiği hesaplanmıştır. PS ağ yapısı oluşum süresince hacimce %5 DVB içeren örnek için 70 ve 80 °C’de elde edilen monomer tükenme eğrilerinin logaritmik halleri Şekil 5.22’de gösterilmiş ve doğruların eğiminden etkin hız sabiti, k_r değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.22 PS ağ yapı oluşum süresince hacimce %5DVB içeren örnekte a) 70 ve b) 80 C'de elde edilen etkin hız asabitenin bulunduğu eğri.

Şekil 5.22'deki doğruların eğiminden hesaplanan etkin hız sabiti değerlerinin PS ağ yapı oluşum süresince farklı sıcaklıklar için değişimi Tablo 5.1'de verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile etkin hız sabitenin değişimi Şekil 5.23'de gösterilmiştir. PMMA ve PEMA sistemine benzer olarak PS sisteminde de sıcaklığın artması ile etkin hız sabiti değerlerinin arttığı görülmektedir[87,88].



Şekil 5.23 PS ağ yapı oluşum süresince elde edilen etkin hız sabiti değerlerinin sıcaklığa göre değişimi.

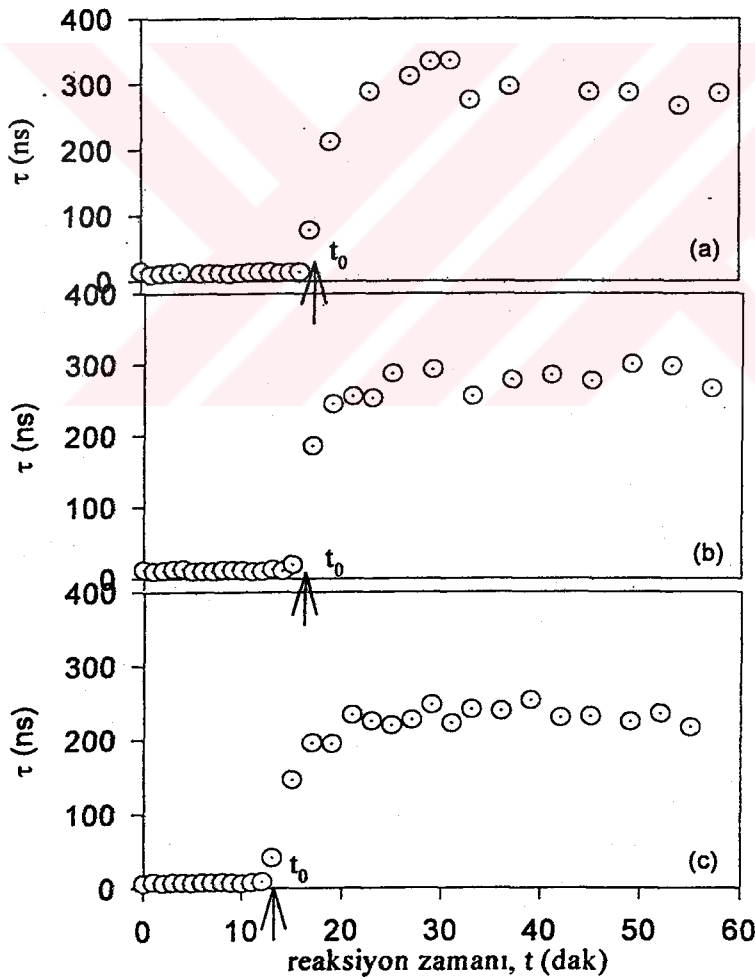
PS kopolimerizasyon deneylerinde farklı sıcaklıklar için ağ yapı oluşumun başlangıç değerleri olarak tanımlanan, t_0 ve etkin hız sabiti değerleri, k_t kullanılarak sırasıyla ΔE_B ve ΔE_G aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bu kopolimer sisteminde de ağ yapı oluşumu için gerekli olan başlangıç aktivasyon enerjisi, ΔE_B (21.05kcal/mol) ağ yapı oluşumu için gerekli olan etkin aktivasyon enerjisinden ΔE_G (7.17 kcal/mol) daha büyük bulunmuş ve sonuçlar daha önceki kopolimer sistemlerine benzer olarak ağ yapı oluşumunun başlangıcı için sistemin daha fazla bir enerjiye ihtiyaç duyduğu sonucunu ortaya çıkartmıştır.

Tablo 5.1 FTRF teknik kullanılarak farklı sıcaklıklardaki bulk kopolimer sistemlerinde ağ yapısı oluşum süresince elde edilen bazı fiziksel parametreler

	Çapraz bağlayıcı (%hacim)	T (°C)	t_0 (dakika)	$k_q(\times 10^6)$ ($M^{-1}sn^{-1}$)	$k_r(\times 10^{-3})$ (sn^{-1})
MMA-EGDM kopolimerizasyonu	2.0	55	54	8.00	9.30
	2.0	60	37	8.41	11.3
	2.0	65	24	8.41	13.3
	2.0	70	16	7.91	16.0
	2.0	75	19	8.74	25.0
EMA-EGDM kopolimerizasyonu	2.0	55	78	7.97	4.60
	2.0	60	46	8.33	9.10
	2.0	65	39	8.43	10.8
	2.0	70	20	8.76	16.0
	2.0	75	18	9.53	25.0
S-DVB kopolimerizasyonu	5.0	65	253	3.35	2.90
	5.0	70	145	4.62	3.50
	5.0	75	98	1.49	3.70
	5.0	80	56	1.96	4.32
	5.0	85	40	1.41	5.16

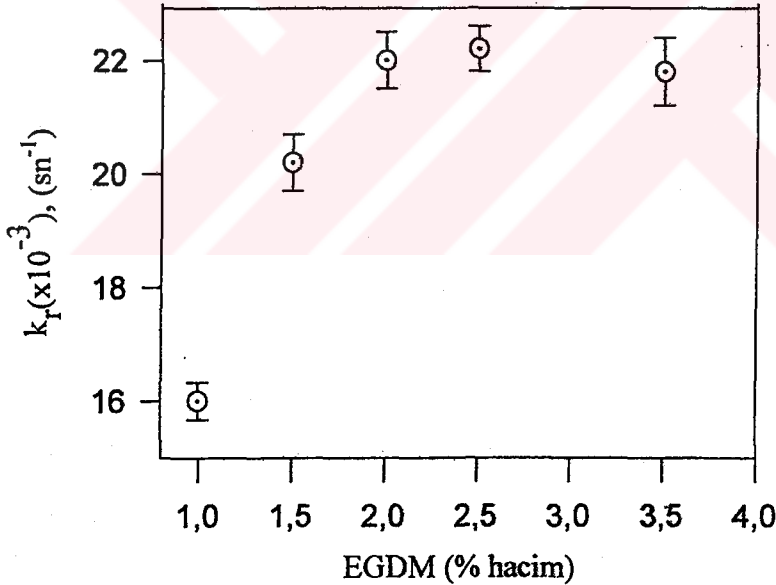
5.1.2 Çapraz bağlayıcının etkisi

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen ağ yapı oluşum süresince hesaplanan etkin hız sabitini sıcaklığın yanı sıra çapraz bağlayıcın da bir fonksiyonu olarak incelemek üzere PMMA, PEMA ve PS gibi çözücü içermeyen üç farklı kopolimer sisteminde çalışılmıştır. İlk olarak PMMA kopolimer sisteminde sabit reaksiyon sıcaklığında farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için deneyler gerçekleştirilmiş ve zaman ayırlı floresans spektrometresi ile ağ yapı oluşum süreci izlenmiştir. Şekil 5.24'de reaksiyon sıcaklığı 70 °C'de sabit tutulan ve hacimce % 2, 2.5 ve 3.5 EGDM içeren örneklerde Py aromatik molekülüne ait floresans bozunum eğrileri denklem (5.1) ile verilen tek üstel fonksiyona fit edilerek elde edilen yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi gösterilmektedir.



Şekil 5.24 Sabit 70 °C reaksiyon sıcaklığında hacimce % a) 2, b) 2.5 ve c) 3.5 EGDM içeren örneklerde elde edilen yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi.

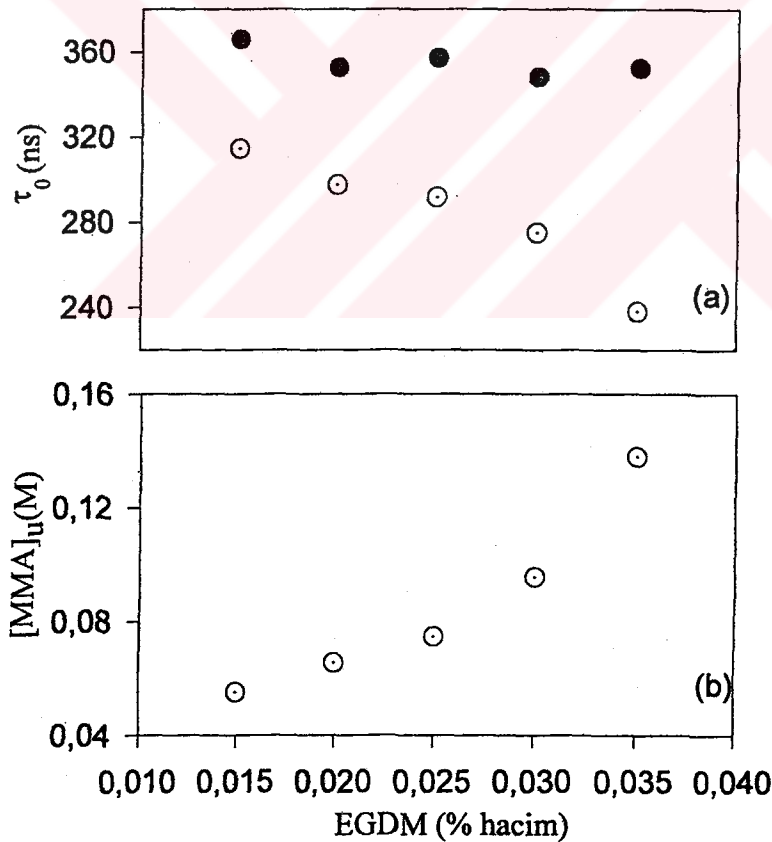
Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında gerçekleştirilen PMMA ağ yapı oluşum süresince t_0 ile tanımlanan ağ yapı oluşumunun başlangıç zaman değerlerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması sonucu daha kısa sürelerde ortaya çıktığı görülmektedir. PMMA kopolimerizasyon sisteminde seçilen çapraz bağlayıcı konsantrasyonları, reaksiyon sıcaklıkları ve ağ yapı oluşumunun başlangıç zamanı olarak tanımlanan t_0 değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir. PMMA ağ yapı oluşum süresince başlangıç monomer konsantrasyonu ve farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için Py floresans molekülüne ait ortalama yaşam zaman değerleri hesaplanarak denklem (5.2) yardımıyla floresans sönüm sabitleri hesaplanmıştır. Tablo 5.2’de sunulan farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için hesaplanmış floresans sönüm sabitleri kullanılarak elde edilen monomer dönüşüm eğrilerinden Bölüm 5.1’de değinildiği üzere etkin hız sabitlerinin değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.25’ de PMMA ağ yapı oluşumunda etkin hız sabitinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna göre değişimi verilmektedir. Şekil 5.25’de çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile etkin hız sabitinin de arttığı gösterilmektedir[84].



Şekil 5.25 PMMA ağ yapı oluşumunda etkin hız sabitinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlılığı

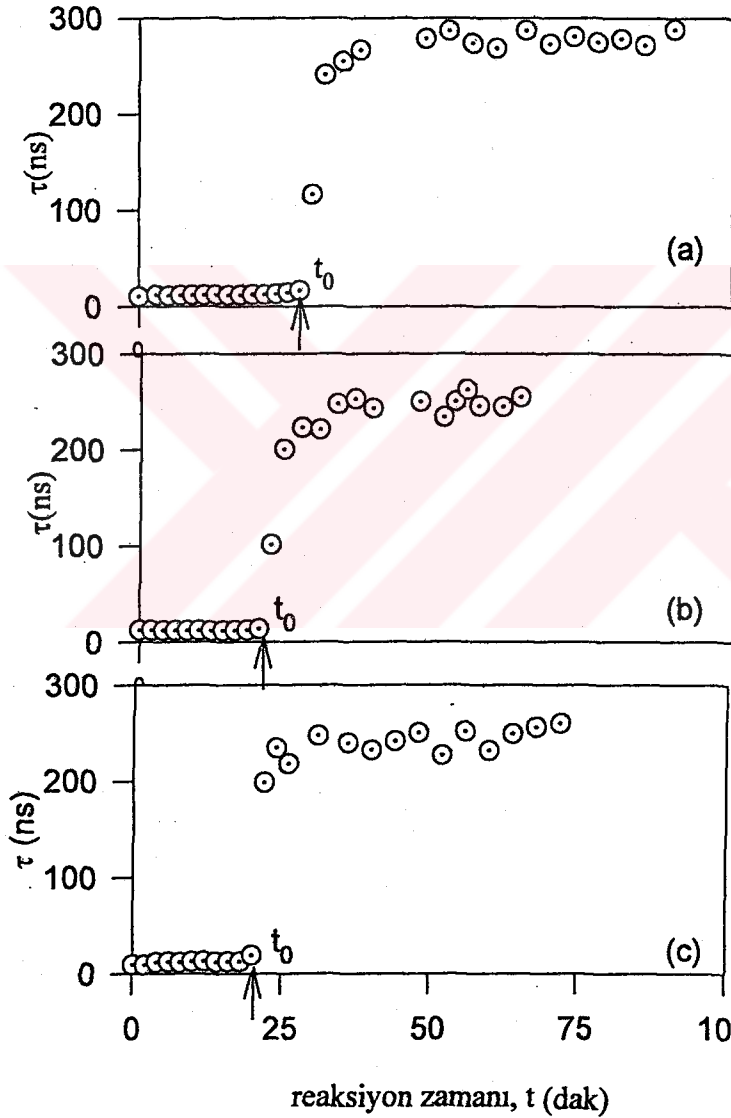
Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşum süresince farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için etkin hız sabitinin değişiminin yanında burada ilgi çeken bir diğer nokta ise çapraz bağlayıcı konsantrasyonu miktarı ile doyuma ulaşan yaşam zaman değerleri arasındaki ilişkidir. Şekil 5.24’den daha da iyi

anlaşılabacağı üzere ağ yapı oluşum sonrası yaşam zamanlarının doyum, τ_0 değerleri çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlı olarak bir azalma göstermektedir. Yaşam zamanlarındaki bu azalma çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile reaksiyonun çok hızlanıp sistemde ağ yapı oluşmasına rağmen halen reaksiyona girmeden kalan monomerler (unreacted monomers) olduğu şeklinde açıklanabilir. Bu iddianın doğruluğu kanıtlamak için elde edilmiş olan ağ yapı örnekleri yedi gün oda şartlarında bekletilip tekrar yaşam zaman değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.26' da hem farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için ağ yapı oluşum sonrası hesaplanan yaşam zaman değerlerinin ortalaması, hem de yedi gün sonra tekrar bulunan yaşam zaman değerleri gösterilmektedir. Yoğun çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında ağ yapı oluşumunda reaksiyona girmeden kalan monomerler sonucu azalma gösteren yaşam zaman değerleri yedi gün içinde reaksiyona tüm monomerlerin girmesi sonucu bir artış göstererek doyum değerlerine ulaştıkları görülmektedir[84].



Şekil 5.26 Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için a) yaşam zamanlarının ağ yapı oluşumu anında (O) ve bir hafta sonraki değerleri (●), b) reaksiyona girmeyen monomer konsantrasyonları.

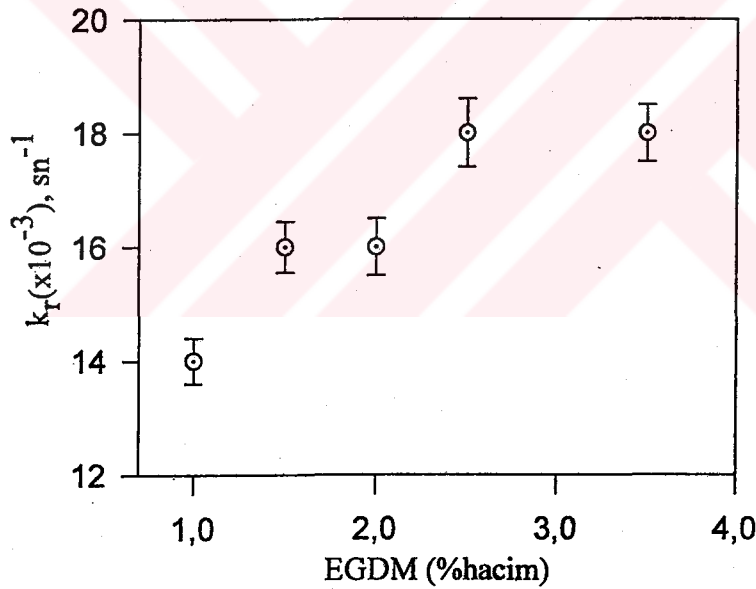
Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen ağ yapı oluşum süresince etkin hız sabitine çapraz bağlayıcının etkisinin araştırmak üzere PMMA sisteminin yanısıra PEMA kopolimer sisteminde de çalışılmıştır. Bunun için zaman ayırmalı floresans spektrometresi ile sabit reaksiyon sıcaklığında farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için PEMA ağ yapı oluşum süreci takip edilmiştir. Şekil 5.27'de reaksiyon sıcaklığı 70°C 'de ve çapraz bağlayıcı olarak hacimce %1.5, 2.5 ve 3.5 EGDM konsantrasyonlarında bulunan örnekler için ağ yapı oluşumu süresince zaman ayırmalı floresans spektrometre kullanılarak elde edilen yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi gösterilmektedir.



Şekil 5.27 PEMA ağ yapı oluşumunda sabit sıcaklıkta hacimce % a) 1.5, b) 2.5 ve c) 3.5 EGDM içeren örnekler için elde edilen yaşam zaman değerleri

PEMA kopolimerizasyon sisteminde seçilen çapraz bağlayıcı konsantrasyonları, reaksiyon sıcaklıkları ve ağ yapı oluşumunun başlangıç zamanı, t_0 değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir. Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için Py floresans molekülüne ait ortalama yaşam zaman değerleri ve başlangıç monomer konsantrasyonu hesaplanarak denklem (5.8) yardımı ile floresans sönüm sabitleri hesaplanır. Tablo 5.2'de sunulan floresans sönüm sabitleri kullanılarak Bölüm 5.1 içinde verildiği gibi elde edilen monomer dönüşüm eğrilerinin logaritmaları alınarak etkin hız sabiti değerleri hesaplanmıştır.

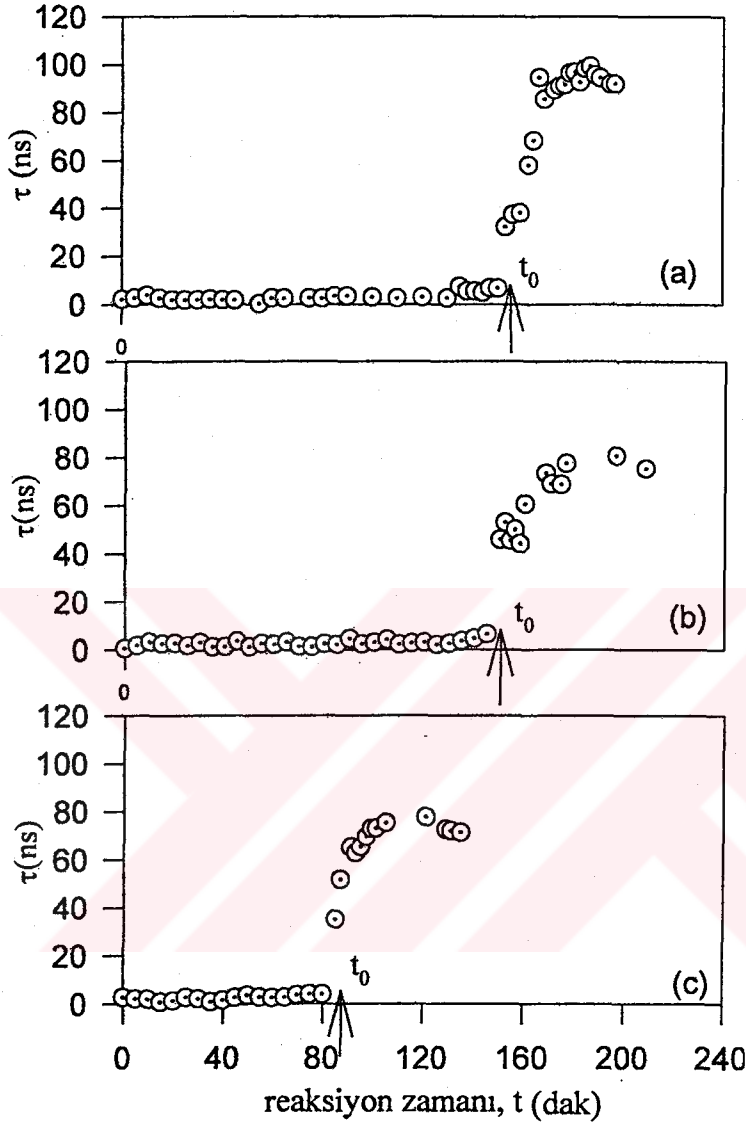
PEMA ağ yapı oluşum süresince elde edilen etkin hız sabiti değerlerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 5.28'de verilmektedir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması ile tıpkı PMMA ağ yapı oluşumunda gözlemlendiği gibi PEMA ağ yapı oluşumunda da etkin hız sabiti değerleri çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı gösterilmiştir[85].



Şekil 5.28 PEMA ağ yapı oluşumunda etkin hız sabitinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna göre değişimi

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen ağ yapı oluşum süresince hesaplanan etkin hız sabiti değerine çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun etkisini araştırmak için son olarak PS polimerizasyon sisteminde çalışılmıştır. Şekil 5.29'da zaman ayrımlı floresans spektrometre ile ağ yapı oluşum sürecinin izlendiği PS

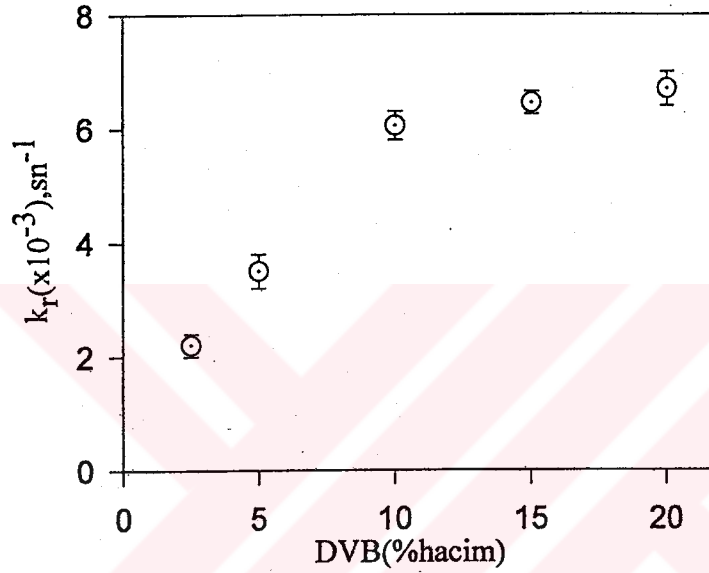
sisteminde hacimce % 2.5, 5 ve 10 DVB konsantrasyonuna sahip örnekler için elde edilen yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi gösterilmektedir.



Şekil 5.29 PS ağ yapı oluşum süresince elde edilen hacimce % a) 2.5, b) 5 ve c) 10 DVB konsantrasyonuna sahip örnekler için yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi.

PS ağ yapı oluşum süresince çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile jel etkisinin başlangıç noktasının daha kısa sürede ortaya çıktığı görülmektedir. Seçilen çapraz bağlayıcı konsantrasyonları, reaksiyon sıcaklıkları ve jel noktasının başlangıç zamanı, t_0 değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir. Şekil 5.29’ da gösterildiği gibi ağ yapı oluşum süresince elde edilen yaşam zamanlarının ortalama değerleri ve

başlangıç monomer konsantrasyon değeri kullanılarak denklem (5.9) yardımı ile floresans sönüm sabiti hesaplanır. Floresans sönüm sabitlerinin değerleri Tablo 5.2’de sunulmuştur. Sönüm sabitleri kullanılarak farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında elde edilen monomer dönüşüm eğrilerinin logaritmaları alınarak doğruların eğiminden etkin hız sabitleri hesaplanmıştır. PS ağ yapı oluşum süresince etkin olan hız sabitinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 5.30’da gösterilmiştir[86,87]. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile artış gösteren etkin hız sabitlerin değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

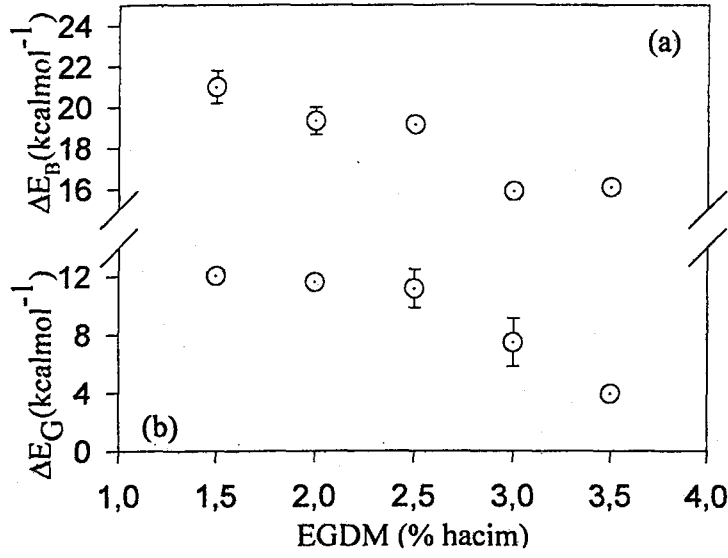


Şekil 5.30 PS ağ yapı oluşum süresince elde edilen etkin hız sabiti değerlerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna göre değişimi.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile gerçekleştiren ağ yapı oluşumunun başlangıç aşamasında ve ağ yapı oluşum süresince hesaplanan aktivasyon enerjileri çapraz bağlayıcının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda zaman ayrımlı floresans spektrometre kullanılarak PMMA kopolimer sistemi için beş farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonu seçilmiş ve her bir çapraz bağlayıcı konsantrasyonu için farklı sıcaklıklarda ağ yapı oluşum süreçleri takip edilmiştir. Seçilen çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, sıcaklık değerleri ve elde edilen deneysel parametreler Tablo 5.3’de verilmiştir. Şekil 5.31’ de ağ yapı oluşumunun başlangıçında ve ağ yapı oluşum süresince hesaplanan aktivasyon enerjilerinin çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna göre değişimi görülmektedir.

Tablo 5.2 FTRF teknik kullanılarak farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarındaki bulk kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum

MMA-EGDM kopolimerizasyonu	EGDM (%hacim)	T (°C)	t_0 (dakika)	$k_q(x10^6)$ ($M^{-1}sn^{-1}$)	$k_r(x10^{-3})$ (sn^{-1})
	1.0	70	34	8.69	16.0
	1.5	70	19	9.44	20.2
	2.0	70	15	7.90	22.0
	2.5	70	14	8.94	22.2
	3.5	70	11	13.0	21.8
EMA-EGDM kopolimerizasyonu	1.0	70	30	9.24	14.0
	1.5	70	27	8.69	16.0
	2.0	70	22	8.76	16.0
	2.5	70	20	8.91	18.0
	3.5	70	20	9.23	18.0
S-DVB kopolimerizasyonu	2.5	70	156	4.25	2.22
	5	70	145	4.62	3.50
	10	70	85	4.80	6.05
	15	70	75	4.96	6.45
	20	70	60	4.27	6.69



Şekil 5.31 Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için PMMA a) ağ yapı oluşumunun başlangıcında, b) ağ yapı oluşum süresince gerekli olan aktivasyon enerjisinin değişimi.

Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen ağ yapı oluşumu için gerekli olan aktivasyon enerji değerlerinin azaldığı Şekil 5.31’de görülmektedir. Bu sonuçlar, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile reaksiyon sisteminde monomerlerin birbirleri ile bağlanma olasılıklarının artması sonucu daha az bir enerjiye gerek duyarak reaksiyonun tamamlandığını göstermektedir[84].

Tablo 5.3 PMMA ağ yapı oluşum süresince zaman ayrımlı floresans spektrometresi kullanılarak hesaplanan bazı fiziksel parametreler

% 1.5 EGDM				
T (°C)	55	60	65	70
t ₀ (dak)	76	36	27	19
τ ₀ (ns)	314	304	313	296
k _q (M ⁻¹ sn ⁻¹)	8.1x10 ⁶	8.4x10 ⁶	8.4x10 ⁶	9.4x10 ⁶
k _r (sn ⁻¹)	8.6x10 ⁻³	10.6x10 ⁻³	11.8x10 ⁻³	20.2x10 ⁻³
% 2.0 EGDM				
T (°C)	55	60	65	70
t ₀ (dak)	54	39	24	15
τ ₀ (ns)	297	315	286	285
k _q (M ⁻¹ sn ⁻¹)	8.0x10 ⁶	8.4x10 ⁶	8.4x10 ⁶	7.9x10 ⁶
k _r (sn ⁻¹)	9.3x10 ⁻³	11.3x10 ⁻³	11.7x10 ⁻³	22.0x10 ⁻³
% 2.5EGDM				
T (°C)	55	60	65	70
t ₀ (dak)	51	33	22	14
τ ₀ (ns)	291	296	289	279
k _q (M ⁻¹ sn ⁻¹)	8.4x10 ⁶	8.1x10 ⁶	9.0x10 ⁶	8.94x10 ⁶
k _r (sn ⁻¹)	9.7x10 ⁻³	13.1x10 ⁻³	13.6x10 ⁻³	22.18x10 ⁻³
% 3.0 EGDM				
T (°C)	55	60	65	70
t ₀ (dak)	40	30	20	14
τ ₀ (ns)	275	290	275	287
k _q (M ⁻¹ sn ⁻¹)	8.0x10 ⁶	7.8x10 ⁶	8.0x10 ⁶	9.3x10 ⁶
k _r (sn ⁻¹)	11.1x10 ⁻³	15.6x10 ⁻³	13.5x10 ⁻³	20.3x10 ⁻³
% 3.5 EGDM				
T (°C)	55	60	65	70
t ₀ (dak)	36	23	17	12
τ ₀ (ns)	238	190	245	216
k _q (M ⁻¹ sn ⁻¹)	13.8x10 ⁶	12.5x10 ⁶	11.8x10 ⁶	13.1x10 ⁶
k _r (sn ⁻¹)	16.3x10 ⁻³	17.0x10 ⁻³	17.2x10 ⁻³	21.8x10 ⁻³

5.2 Ağ Yapı Oluşum Süresince Faz Geçişi ve Kritik Üsler

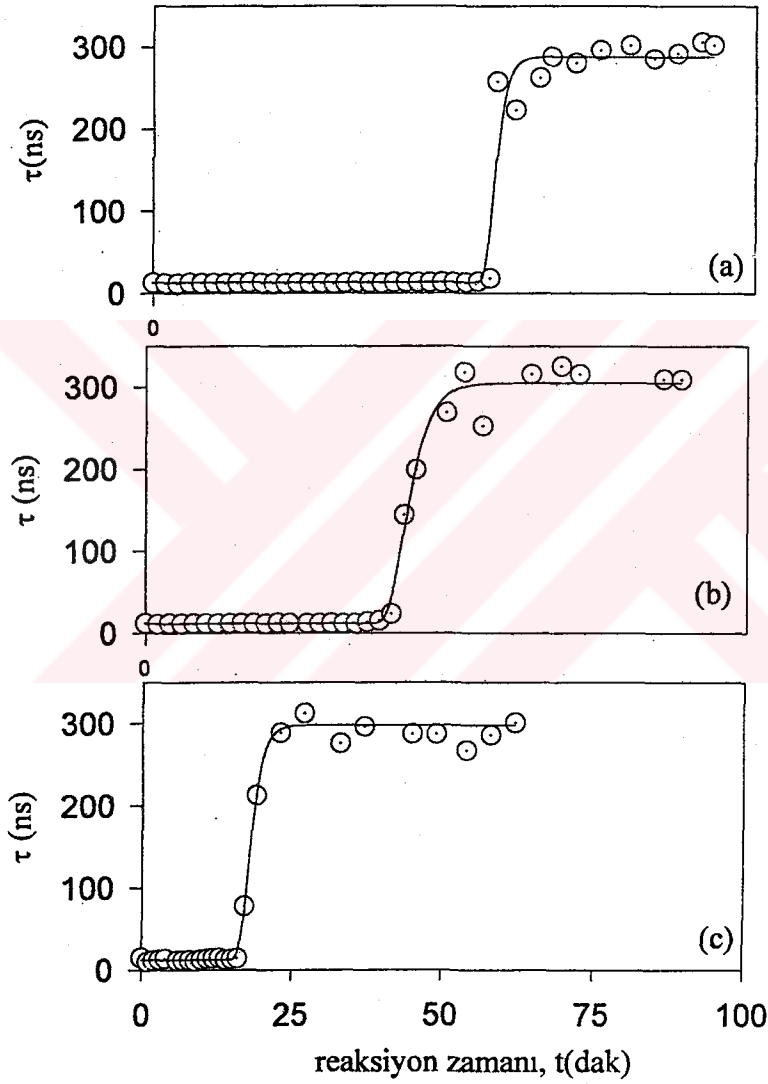
Bir polimerin düzensiz bölgeleri sıcaklığa göre camsı veya elastik halde bulunur. Düşük bir sıcaklıkta polimer segmentleri bir yerden diğer yere geçecek yeterli enerjiye sahip değildir ve bu yüzden polimer camsı fazda bulunur. Bu fazda iken moleküller donmuş durumdadırlar. Camsı fazda moleküller çok yavaşça titreşebilirler ancak segmental hareketler mevcut değildir. Polimer ısıtıldığında belli bir kritik sıcaklıkta polimer segmental hareketlere başlayarak sert ve kırılgan özellik gösterdiği camsı fazdan yumuşak ve esnek olduğu elastik faza geçiş yapar ve bu kritik sıcaklık polimerin *camsı geçiş sıcaklığı*, T_g olarak tanımlanır. Camsı geçiş sıcaklığı bir polimer için segmental hareketlerin başladığı sıcaklık olarak da tanımlanabilir. Çapraz bağlı polimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süresince ilk olarak Bölüm 5.1’de gösterildiği üzere düşük dönüşümlerle tanımlanan polimerizasyonun başlangıç aşaması, daha sonra ortam yoğunluğunun artması sonucu sistem difüzyon kontrollü hale gelerek jel etkisinin ortaya çıkması ve son olarak da seçilen reaksiyon sıcaklığı eğer polimerin camsı faz geçiş sıcaklığının altında ise camsı faz oluşumunun gözlemlendiği bilinmektedir[89].

5.2.1 PMMA ağ yapısı

Bu çalışmada PMMA ağ yapı oluşum süreci için seçilen reaksiyon sıcaklıkları polimerin camsı geçiş sıcaklığının ($T_g(\text{MMA})=100^\circ\text{C}$) altında olduğu için ağ yapı oluşum süresince camsı faz geçişi gözlenmiş ve camsı faz geçiş noktası civarında ortalama küme büyüklüğü (camsı küme) ve jel (camsı ağ) kesrini tanımlayan kritik üsler hesaplanmıştır. PMMA ağ yapı oluşum için çapraz bağlayıcı olarak, EGDM, başlatıcı olarak, AIBN ve floresans molekül olarak Py seçilmiştir. Seçilen çapraz bağlayıcı konsantrasyonları ve sıcaklık değerleri Tablo 5.4’de verilmiştir. Deneylerimizde AIBN ağırlıkça % 0.0026gr ve Py ise 10^{-4}M olarak sabit tutulmuştur.

Zaman ayrımlı floresans spektrometre ile PMMA ağ yapı oluşum süreci, ilk olarak $T=70^\circ\text{C}$ sabit reaksiyon sıcaklığında hacimce %1.0 EGDM’den %3.5 EGDM’e kadar değişen farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için ve daha sonra hacimce

% 2.0 EGDM içeren sabit çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda 55⁰C'den 75⁰C'ye kadar değişen farklı reaksiyon sıcaklıkları için Py molekülüne ait floresans bozunum eğrileri izlenerek çalışılmıştır. Şekil 5.32'de çapraz bağlayıcı olarak hacimce %2 EGDM içeren ve reaksiyon sıcaklıkları 55, 60 ve 70 ⁰C olan örnekler için zaman ayrımlı floresans spektrometre kullanılarak gözlenen floresans bozunum eğrilerinin denklem (5.1) ile verilen tek üstel fonksiyona fit edilmesi sonucu hesaplanan yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi görülmektedir.



Şekil 5.32 PMMA ağ yapı oluşumunda hacimce %2 EGDM içeren örnek için a) 55, b) 60 ve c) 70 ⁰C'de elde edilen yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi.

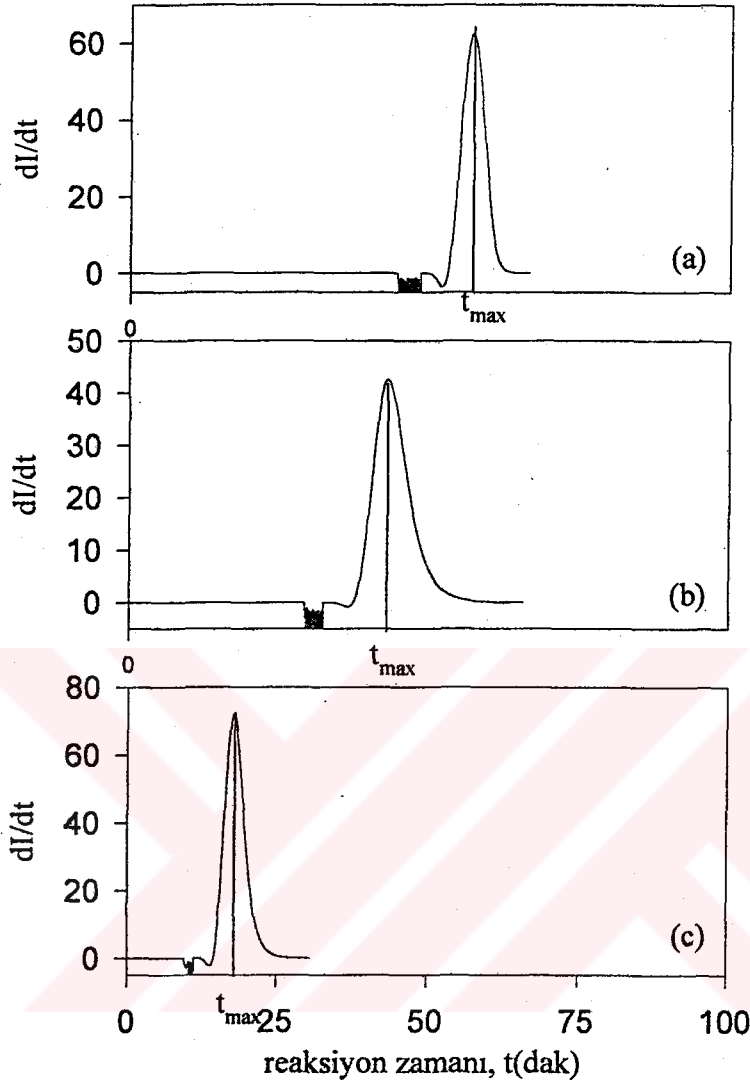
Şekil 5.32'de Py aromatik molekülüne ait yaşam zaman değerlerinin, reaksiyonun başlangıcında ortam sol durumda olduğu için floresans sönümden ötürü oldukça

küçük olduğu görülmektedir. Oluşan uzun polimer zincirleri nedeniyle ortam yoğunluğunun artması sonucu Py molekülü yapı içerisinde hareket kabiliyetini yitirir ve yaşam zamanları artış göstermeye başlar. Py aromatik molekülün oluşan ağ yapı içerisinde tamamen tuzaklanması Bölüm 2 içerisinde anlatılan serbest radikallerinde hareket kabiliyetinin son bulduğu jel etkisinin ortaya çıkması ile gerçekleşir. Reaksiyon sonucunda ise yoğun ortam içerisinde bulunan Py molekülüne ait yaşam zaman değerleri floresans sönümün azalması sonucu doyum değerlerine ulaşır.

Zaman ayırmalı floresans spektrometresi kullanılarak puls şeklindeki bir ışık kaynağı ile uyarılan aromatik moleküle ait, Bölüm 4’de anlatılan strobe dedektörden dolayı, bir bozunum eğrisinin tamamlanıp diğer bozunum eğrisini elde edebilmek için en az 2 dakikalık bir zaman harcanmaktadır. Bu harcanan zaman aralığından ötürü faz geçişlerinde özellikle faz geçiş bölgesinde sınırlı sayıda data alınabilmektedir. Ağ yapı oluşum sürecinin izlenmesi ve faz geçişlerinin çalışılması için faz geçiş bölgesinde daha çok dataya sahip olabilmek amacıyla eğrilere uyan en iyi fitler seçilmektedir. Şekil 5.32’de hem farklı sıcaklıklardaki camsı faz geçiş eğrileri hemde bu faz geçiş eğrilerine uyan en iyi fitler gösterilmektedir. Mükemmel bir fitin doğruluk parametresi 1.0 ile tanımlanırken seçtiğimiz fitler için bu değer 0.98-0.99 değerleri arasında bulunmuştur.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşum süresince reaksiyon sistemindeki monomerler kovalent bağlarla bağlanarak uzun polimer zincirlerini oluştururken floresans molekül olarak kullanılan Py aromatik molekülün bu polimer zincirleri ile reaksiyona girmeyip sadece oluşan ağ yapı içerisinde tuzaklandığı bilinmektedir. Py aromatik molekülünün oluşan ağ yapı içerisinde tamamen tuzaklanması, reaksiyon ortamında bulunan serbest radikallerinde hareket kabiliyetinin sonlandığı Bölüm 2 içerisinde anlatılan jel etkisinin ortaya çıkması ile gerçekleşir. PMMA ağ yapı oluşum süresince jel etkisinin başlangıç noktasını tayin edebilmek üzere farklı sıcaklıklar için elde edilen Şekil 5.32’deki faz geçiş eğrilerinin birinci türevleri alınarak Şekil 5.33’ de gösterilmiştir. Türev eğrilerinin maksimum değerine karşılık gelen zaman jel etkisinin başlangıç zamanı, t_{max} olarak tanımlanmıştır[90]. Reaksiyon sıcaklığının artması ile başlatıcı bozunma hızı

artarak daha kısa sürelerde oluşan ağ yapılar da jel etkisinin başlangıç zamanının da daha hızlı ortaya çıktığı Şekil 5.33'den görülmektedir.



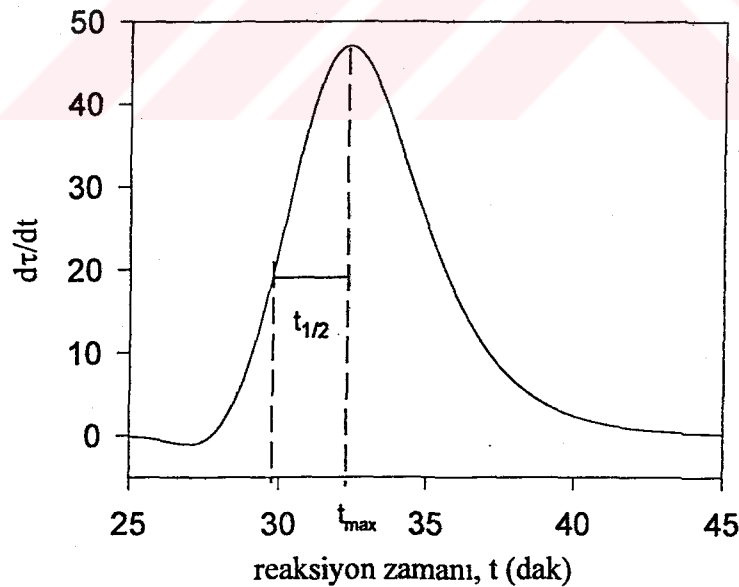
Şekil 5.33 Yaşam zaman değişimlerinin birinci türevi alınarak elde edilen eğri.

Jel etkisinin ortaya çıkması serbest radikal zincir kopolimerizasyonunda sonlanma basamağını difüzyon kontrollü yapar ve polimer zincirlerinin kısmi difüzyon katsayıları monomer dönüşümüyle beraber düşüş gösterir. Jel etkisi yaklaşık %25 monomer dönüşümünde ortaya çıkar ve bu noktada Bölüm 2 içerisinde anlatıldığı üzere tıpkı serbest radikaller gibi Py molekülleride oluşan ağ yapı içerisinde hareketsiz kalır. Jel etkisinin ortaya çıkması sonucu, reaksiyon sıcaklığı polimerin camısı geçiş sıcaklığının altında olduğundan reaksiyon ortamı camısı faza geçiş yapar. Bu camısı fazın başlangıç noktası, t_c ($t_c > t_c$) olarak tanımlanır. Camısı faz

geçiş noktasının yerinin nasıl tayin edildiğini açıklamak üzere Şekil 5.34'de herhangi bir faz geçiş eğrisinin birinci türevine ait detaylı bir gösterim sunulmaktadır. Burada türev maksimumu, jel etkisinin başlangıç noktası, t_{max} olarak tanımlanır ve $t_{1/2}$ ise yarı yükseklikteki yarı genişliği göstermektedir. Camı faz geçiş noktasının yeri yapılan pek çok deney sonucu bulunan,

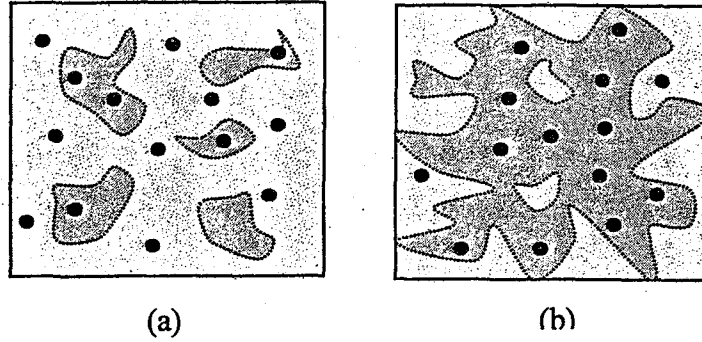
$$\frac{t_m - t_{c'}}{t_{1/2}} = 0.248 \pm 0.005 \quad (5.10)$$

şeklinde bir bağıntı ile hesaplanır[91,92] ve sonlu büyüklük (finite-size) etkisinden ötürü türev maksimumundan daha düşük bir değere karşılık gelmektedir. Sonlu büyüklük etkisi bağıntı uzunluğunun çok geniş olduğu eşik değer civarında ortaya çıkar ve bu bölgede bu etkiyi hesaba katmak gereklidir. Sonlu sistemlerde eşik değere yaklaşıncı bağıntı uzunluğu ancak ağ yapının genişliği ile kıyaslanabilir büyüklükte olur ve bu yüzden eşik değerde bir kaymaya neden olur. Sonlu büyüklük etkisi ilk kez Fisher tarafından ısısal bir sistem için bu etkinin kritik sıcaklık civarındaki kritik özelliklerini nasıl etkilediğini araştırmak üzere çalışılmıştır[93].



Şekil 5.34 PMMA ağ yapı oluşum süresince değişen floresans yaşam zaman eğrisinin birinci türevi

Camsı faz oluşumundan önce ($t < t_c$) Şekil 5.35a'da görüldüğü üzere reaksiyon ortamında sadece farklı boyutlarda küçük camsı kümeler mevcuttur. Reaksiyonun ilerlemesi ile oluşan camsı kümelerin büyüklüğü artarak belli bir noktada sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan camsı bir ağ yapının oluşumu Şekil 5.35b'de gösterilmektedir. Camsı faz oluşumu ile bu ağ yapı içerisinde tuzaklanan Py moleküllerine ait floresans yaşam zaman değerleri, bu moleküllerin sayısı ile orantılı olarak bir artış gösterir.



Şekil 5.35 Camsı faz oluşumu için (a) $t < t_c$ ve b) $t \geq t_c$ evreleri boyunca reaksiyon ortamında ki küme oluşumunun şematik gösterimi. Seçilen aromatik molekül • ile, oluşan farklı boyutlardaki camsı kümeler ise koyu renkle tasvir edilmiştir.

Bu halde floresans yaşam zamanı camsı faz öncesi ortalama küme (camsı küme) büyüklüğü, S ve camsı faz sonrası ise jel (camsı ağ) kesri, G ile orantılanabilir.

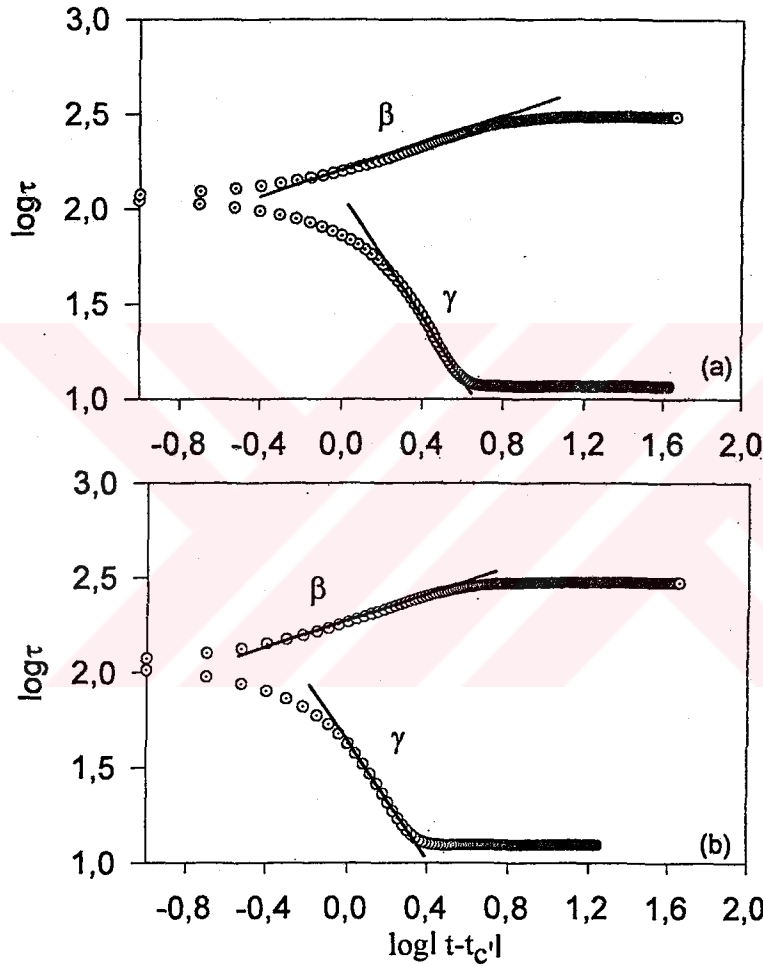
$$\tau \alpha S \alpha |t - t_c|^{-\gamma}, \quad t \rightarrow t_c^- \quad (5.11)$$

$$\tau \alpha G \alpha |t - t_c|^{\beta}, \quad t \rightarrow t_c^+ \quad (5.12)$$

Denklem (5.11) ve (5.12)'de camsı faz geçiş noktasının altında ve üzerinde tanımlanan β ve γ kritik üslerini bulmak için elde edilen çift logaritmik eğriler Şekil 5.36'da sabit çapraz bağlayıcı konsantrasyonu için reaksiyon sıcaklığı 60 ve 70 °C olan örnekler için gösterilmektedir. Şekil 5.36'da görülen lineer fit bölgelerinin eğimlerinden kritik üsler hesaplanabilmektedir. Seçilen bu lineer bölgeler kritik üslerin güvenle tanımlanabileceği en uzun fit bölgeleridir. Ayrıca kritik üslerin hesaplandığı kritik bölge aralığı deneylerimizde,

$$10^{-2} < \left| \frac{t-t_c}{t_c} \right| < 10^{-1} \quad (5.13)$$

olarak bulunmuştur ve bu aralık kritik üslerin güvenle hesaplanabileceği literatürdeki kritik bölge aralığı ile uyum içerisindedir[21]. Hesaplanan kritik üsler literatürde de kabul edilen gerçek değerlerinden maksimum %10'luk bir sapmayı aşmayacak şekilde hesaplanmıştır.



Şekil 5.36 Reaksiyon sıcaklığı a) 60 ve b) 70 °C'de tutulan örnekler için çift logaritmik eğriler.

İlk kez zaman ayırmalı floresans spektrometre kullanılarak izlenen PMMA ağ yapı oluşum süresince hesaplanan kritik üslerin[94] farklı sıcaklık ve çapraz bağlayıcılar için değerleri Tablo 5.4'de verilmiştir. Zaman ayırmalı floresans spektrometresi kullanılarak izlenen PMMA ağ oluşum süresince camsı faz geçiş noktası civarında

tüm deneyler üzerinden ortalama alınarak $\beta=0.39\pm0.02$ ve $\gamma=1.70\pm0.06$ olarak hesaplanan kritik üsler sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur. Daha önceki çalışmalarda PMMA ağ yapısı oluşum süreci kararlı durum floresans tekniğiyle çalışılmış ve kritik nokta civarında hesaplanan kritik üsler benzer olarak sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur[95]. Polimer sistemlerinde faz geçiş noktası civarında evrensellik olgusundan bahsedebilmek için farklı polimer sistemlerinde farklı tekniklerle çalışılarak faz geçiş noktası civarında kritik üslerin hesaplanması gerekir. Bu amaç doğrultusunda seçilen diğer polimer sistemimiz PEMA sistemidir.

Tablo 5.4 PMMA ağ yapısı oluşum süresince zaman ayırlı floresans spektrometresi ile elde edilen bazı fiziksel parametreler

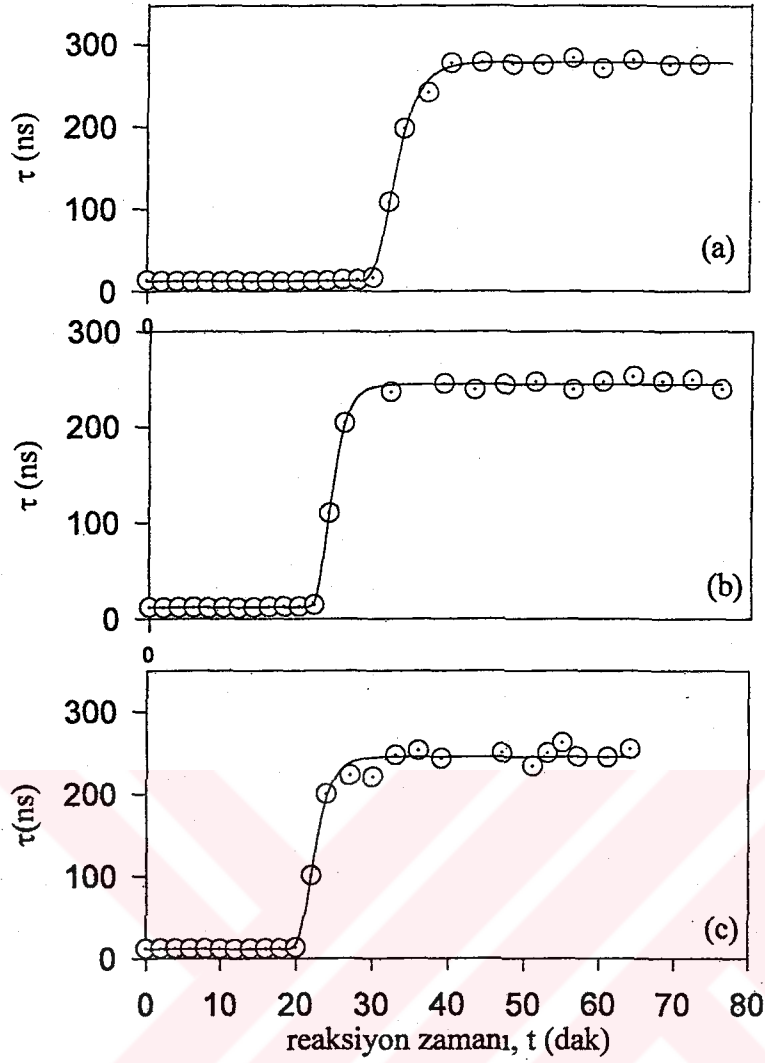
MMA-EGDM kopolimerizasyon deneyleri	EGDM (%hacim)	T (°C)	t_{max} (dak)	t_c (dak)	β	γ
	1.5	70	24.5	23.5	0.40	1.70
	2.0	70	18.2	17.5	0.36	1.64
	2.5	70	16.6	16.0	0.34	1.70
	3.0	70	15.7	15.0	0.42	1.70
	3.5	70	14.0	13.9	0.37	1.80
	2.0	55	56.8	56.3	0.38	1.60
	2.0	60	44.5	42.8	0.38	1.78
	2.0	65	25.3	24.5	0.40	1.63
	2.0	75	20.4	20.0	0.42	1.70

5.2.2 PEMA ağ yapısı

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PEMA ağ yapı oluşum süreci farklı reaksiyon sıcaklığı ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için zaman ayrımlı floresans teknik kullanılarak izlenmiş ve seçilen reaksiyon sıcaklıkları polimerin camsı geçiş sıcaklığının ($T_g(\text{EMA})=65\text{ }^{\circ}\text{C}$) altında olduğu için PEMA ağ yapı oluşum süresince camsı faz geçişi gözlenerek, camsı faz geçiş noktası civarında ortalama küme (camsı küme) büyüklüğü ve jel (camsı ağ) kesrini tanımlayan kritik üsler hesaplanmıştır

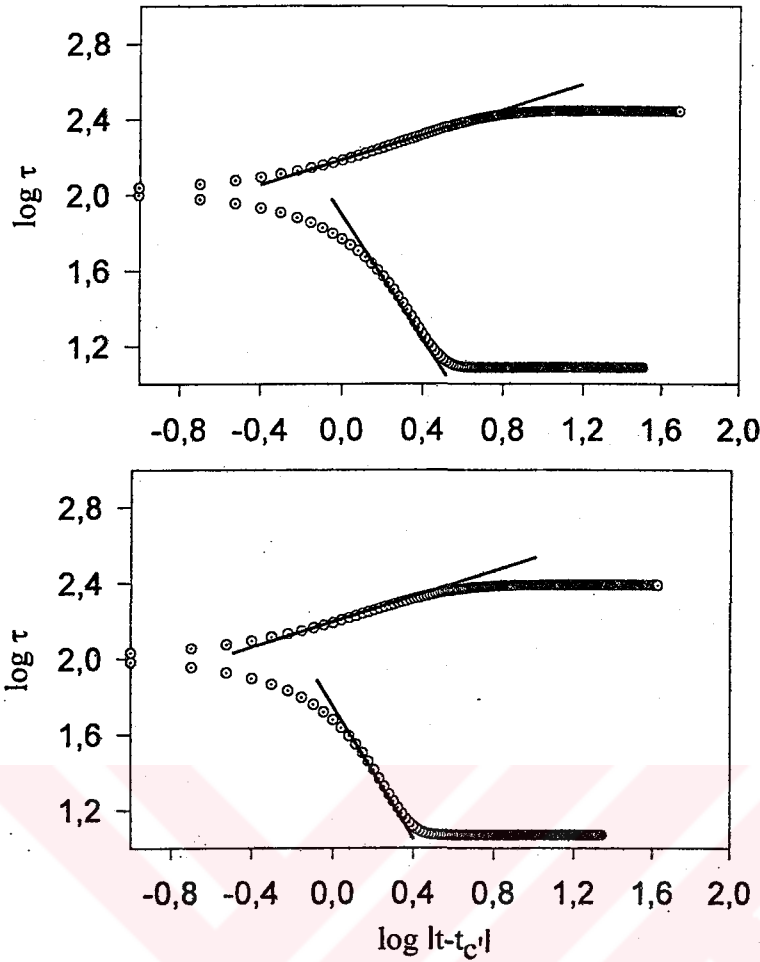
PEMA kopolimer sisteminde çapraz bağlayıcı olarak EGDM, başlatıcı olarak AIBN ve floresans molekül olarak Py seçilmiştir. Seçilen çapraz bağlayıcı konsantrasyonları ve sıcaklık değerleri Tablo 5.5’de verilmiştir. Zaman ayrımlı floresans spektrometresi kullanılarak PEMA kopolimer sisteminde ağ yapı oluşum süreci farklı sıcaklık ve farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için izlenmiş ve Py aromatik molekülüne ait floresans bozunum eğrilerinin denklem (5.1) ile tanımlanan tek üstel fonksiyona fit edilmesi sonucu floresans yaşam zaman değerleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.37’de PEMA ağ yapı oluşum süresince $T=70^{\circ}\text{C}$ sabit reaksiyon sıcaklığında hacimce % 1, 2 ve 2.5 EGDM içeren örneklerde yaşam zamanlarının reaksiyon zamanına göre değişimi gösterilmektedir. PEMA kopolimer sisteminde yaşam zaman değerlerinin değişimine bakarak çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması ile ağ yapı oluşumunun daha kısa sürede ortaya çıktığını söyleyebiliriz.



Şekil 5.37 PEMA ağ yapı oluşum süresince $T=70^{\circ}\text{C}$ sabit reaksiyon sıcaklığında hacimce % a) 1, b) 2 ve c) 2.5 EGDM içeren örneklerde yaşam zamanlarının reaksiyon zamanına göre değişimi.

Şekil 5.37'deki faz geçiş eğrilerinin birinci türevi alınarak elde edilen jel etkisinin başlangıç noktası değerleri Tablo 5.5'de farklı sıcaklık ve çapraz bağlayıcı değerleri için verilmiştir. PEMA ağ yapı oluşum süresince denklem (5.11) ve (5.12)'de camsı faz geçiş noktasının altında ve üzerinde tanımlı olan kritik üsleri bulmak için Şekil 5.38'de elde edilen çift logaritmik eğriler görülmektedir. Şekil 5.38'de görülen lineer fit bölgelerinin eğimlerinden kritik üsler hesaplanabilmektedir.



Şekil 5.38 Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu hacimce % a) 1 ve b) 2 olan örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler.

Seçilen bu lineer bölgeler kritik üslerin güvenle tanımlanabileceği en uzun fit bölgeleridir. Ayrıca kritik üslerin hesaplandığı kritik bölge aralığı PMMA sisteminde olduğu gibi literatürle uyum içerisindedir[21]. PEMA ağ yapı oluşum süresince farklı sıcaklık ve çapraz bağlayıcılar için hesaplanan kritik üsler Tablo 5.5’de verilmektedir. Zaman ayırmalı floresans spektrometresi kullanılarak PEMA ağ oluşum süresince camsı faz geçiş noktası civarında tüm deneyler üzerinden ortalama alınarak $\beta=0.37\pm0.008$ ve $\gamma=1.68\pm0.03$ olarak hesapmış ve sonuçlar sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur[96,97].

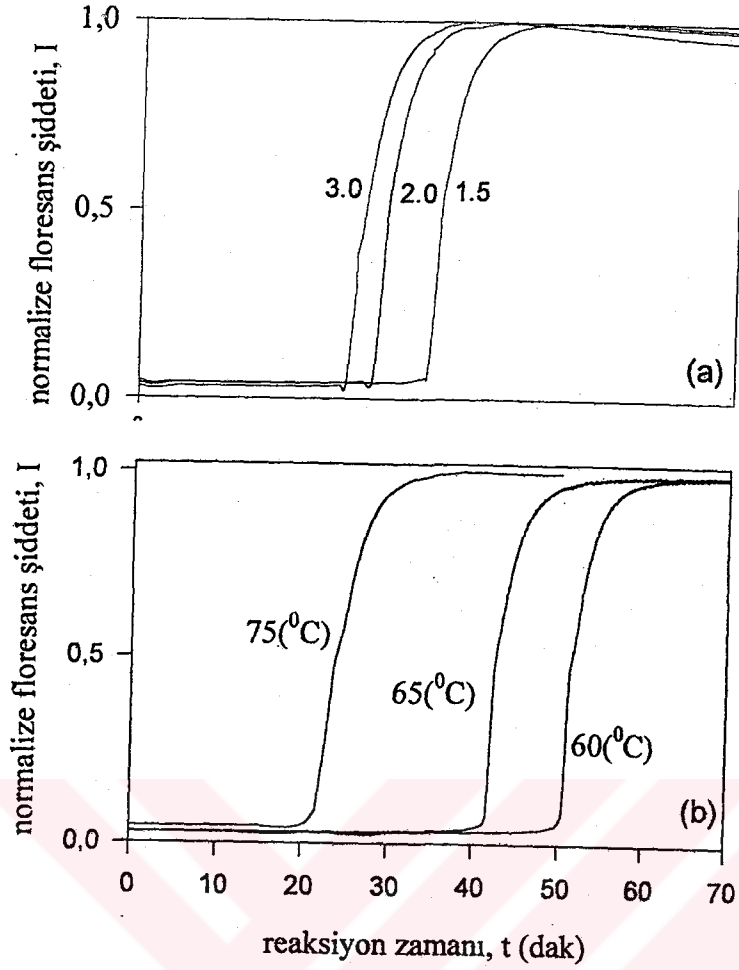
Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PEMA ağ yapı oluşum süreci zaman ayırmalı floresans spektrometresinin yanısıra kararlı durum floresans tekniği kullanılarak çalışılmıştır. Şekil 5.39’da farklı çapraz bağlayıcı

konsantrasyonları ve farklı sıcaklık değerleri için gerçekleştirilen ağ yapı oluşum sürecince izlenen floresans şiddetlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi gösterilmektedir. Şekil 5.39'daki floresans şiddet eğrilerinden çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının artması sonucu daha kısa sürede ağ yapı oluşumunun ortaya çıktığı görülmektedir.

Tablo 5.5 PEMA ağ yapı oluşum süresince FTRF teknik kullanılarak elde edilen bazı fiziksel parametreler

EMA-EGDM kopolimerizasyon deneyleri	EGDM (%hacim)	T (°C)	t_{max} (dak)	t_c (dak)	β	γ
	1.5	70	29.4	29.5	0.36	1.66
	2.0	70	22.1	23.8	0.36	1.70
	2.5	70	24.3	22.0	0.36	1.70
	3.0	70	22.1	22.06	0.37	1.60
	3.5	70	21.0	20.9	0.37	1.65
	2.0	55	83.2	82.5	0.36	1.70
	2.0	60	47.0	46.8	0.36	1.68
	2.0	65	42.7	42.0	0.37	1.70
	2.0	75	22.13	22.1	0.35	1.66

Kararlı durum floresans spektrometresi kullanılarak her 0.1 saniyede bir data kaydedilerek izlenebilen PEMA ağ yapı oluşum sürecince çok kısa olan faz geçiş bölgesinde yeterli sayıda data alınabilmektedir ve bu yüzden zaman ayrımlı floresans spektrometresinde olduğu gibi faz geçiş eğrilerine uyacak herhangi bir fit eğrisine gerek duyulmamaktadır.



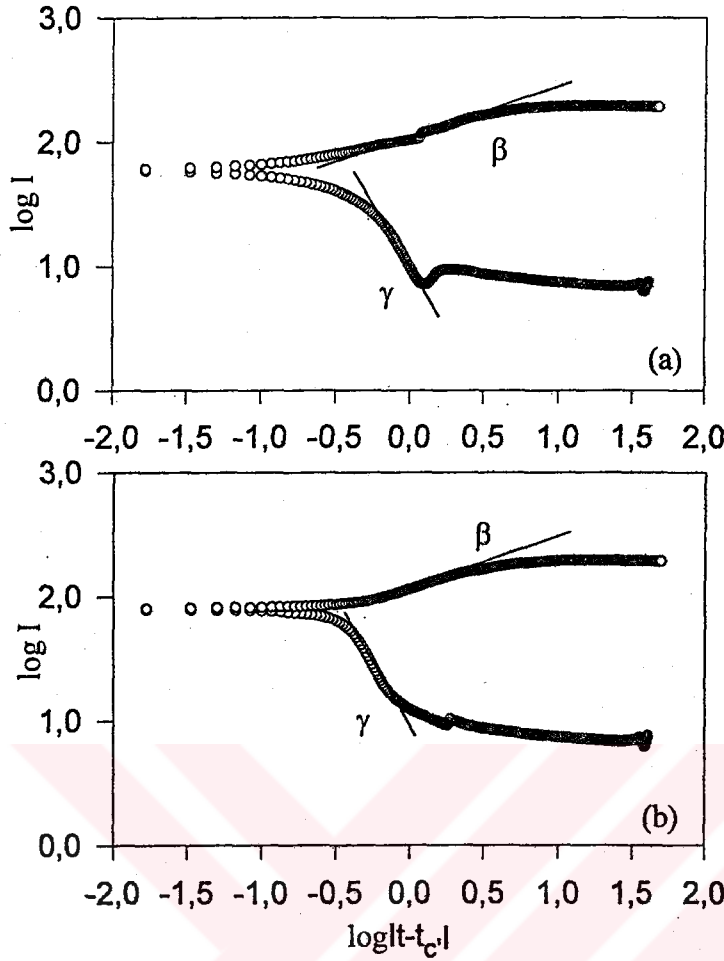
Şekil 5.39 PEMA ağ yapı oluşum süresince a) farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları ve b) farklı sıcaklıklar için elde edilen floresans şiddet değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi.

PEMA ağ yapı oluşum sürecince gözlenen sol-camsı faz geçiş eğrilerinden, reaksiyonun başlangıcında ortamda sadece küçük küme oluşumları mevcut olduğundan Py aromatik molekülüne ait floresans şiddet değerlerinin floresans sönümünden ötürü oldukça küçük olduğu görülmektedir. Reaksiyonun ilerlemesi ile oluşan kümelerin ortalama büyüklüğü artarak sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan camsı bir ağ yapı meydana gelir. Bu camsı ağ yapı içerisinde tuzaklanan Py aromatik molekülüne ait floresans şiddeti floresans sönümünün azalması ile artış gösterir. Bu halde camsı faz geçişi öncesi floresans şiddet ortalama küme büyüklüğü ile, camsı faz geçişi sonrası ise floresans şiddet jel kesri ile orantılı alınabilir.

$$I\alpha S\alpha|t-t_c|^{-\gamma}, \quad t \rightarrow t_c^- \quad (5.14)$$

$$I\alpha G\alpha|t-t_c|^{\beta}, \quad t \rightarrow t_c^+ \quad (5.15)$$

Denklem (5.14) ve (5.15)'de camsı faz geçiş noktasının altında ve üzerinde tanımlanan kritik üsleri bulmak için faz geçiş eğrilerinin camsı faz geçiş noktası civarında çift logaritmik eğrileri elde edilmiştir. Şekil 5.40'da reaksiyon sıcaklığı 70 °C'de sabit tutulan hacimce % 1 ve % 2 EGDM içeren örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler görülmektedir. Şekil 5.40'daki lineer fit bölgelerinin eğimlerinden kritik üsler hesaplanabilmektedir. PEMA ağ yapı oluşum süresince camsı faz geçiş noktası civarında $\beta=0.38\pm0.04$ ve $\gamma=1.67\pm0.09$ olarak hesaplanan kritik üsler sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur[97]. Kararlı durum floresans spektrometresi kullanılarak izlenen PEMA ağ yapı oluşum sürecince elde edilen camsı faz geçiş noktaları ve bu noktadaki kritik üslerin değerleri Tablo 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.40 Kararlı durum floresans spektrometresi kullanılarak çapraz bağlayıcı konsantrasyonu hacimce % a) 1.5 ve b) 2 olan örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen çözücü içermeyen PMMA ve PEMA kopolimer sistemleri zaman ayırmalı ve kararlı durum floresans spektrometreleri kullanılarak çalışılmış ve camsı faz geçiş noktası civarında kritik üsler hesaplanarak sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur. Bu iki polimer sistemi farklı camsı geçiş sıcaklığına sahip olmasına rağmen aynı kritik üsleri elde ettiğimiz için bu iki polimer sistemi için aynı evrensellik grubundadırlar diyebiliriz. Ancak polimer sistemlerinde evrensellik grubunun araştırılması için daha başka polimer sistemlerinde çalışmalar gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda çalışmalarımızda son olarak PS kopolimer sistemi seçilmiştir.

Tablo 5.6 PEMA ağ yapı oluşum süresince SSF teknik kullanılarak elde edilen bazı fiziksel parametreler

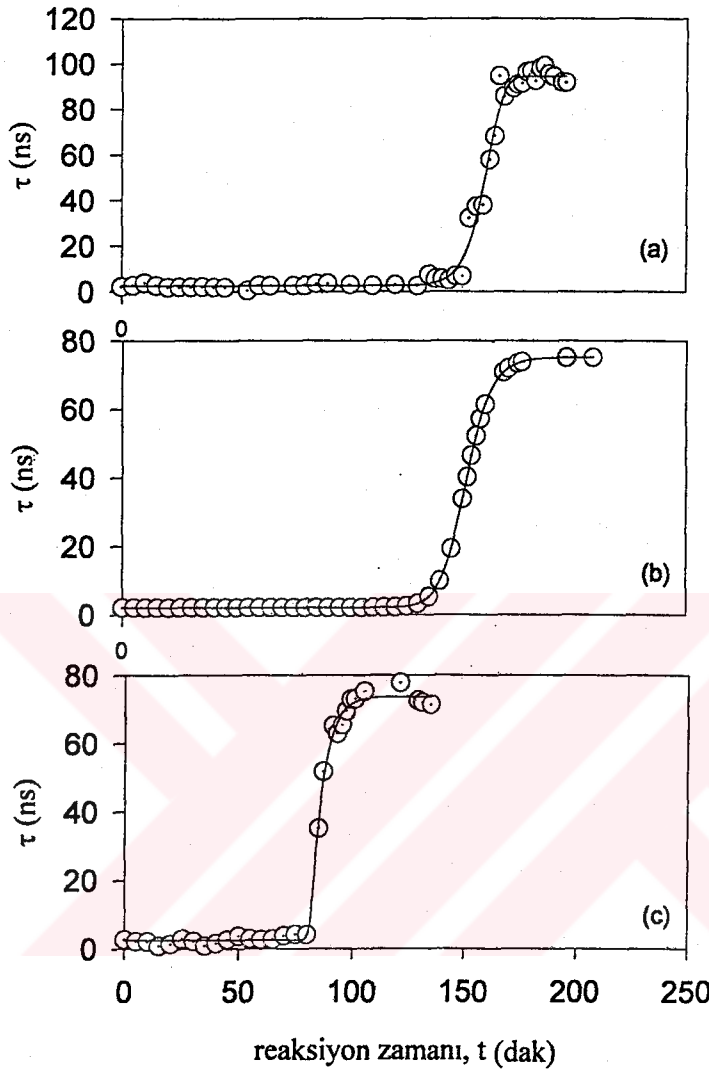
EMA-EGDM kopolimerizasyon deneyleri	Çapraz bağlayıcı (%hacim)	T (°C)	t_{max} (dak)	t_c (dak)	β	γ
	1.5	70	35.0	34.5	0.36	1.60
	2.0	70	28.6	28.1	0.36	1.60
	2.5	70	25.9	25.3	0.38	1.60
	3.0	70	25.5	25.0	0.40	1.80
	3.5	70	22.8	22.4	0.40	1.60
	2.0	55	70.6	70.2	0.36	1.60
	2.0	60	51.4	51.1	0.35	1.60
	2.0	65	42.6	42.3	0.30	1.60
	2.0	75	23.1	22.6	0.45	1.80

5.2.3 PS Ağ Yapısı

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen çözücü içermeyen PS ağ yapı oluşum süreci zaman ayrımlı floresans spektrometresi ile farklı sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için gözlenmiştir. Seçilen çapraz bağlayıcı konsantrasyonları ve reaksiyon sıcaklıklarının Tablo 5.7’de verilen değerlerinden anlaşılacağı üzere polimerin camısı geçiş sıcaklığı ($T_g(S)=80^{\circ}\text{C}$) reaksiyon sıcaklıklarının altında olduğundan PS ağ yapı oluşum süresince camısı faz geçişi gözlenerek camısı faz geçiş noktası civarında tanımlı olan ortalama küme büyüklüğü (camısı küme) ve jel (camısı ağ) kesrine ait kritik üsler hesaplanmıştır.

PS ağ yapı oluşum süresince Py aromatik molekülüne ait floresans bozunum eğrilerinin denklem (5.1) ile verilen tek üstel fonksiyona fit edilmesi ile hesaplanan yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi 70°C sabit reaksiyon sıcaklığında hacimce % 2.5, 5 ve 10 DVB içeren örnekler için Şekil 5.41’de gösterilmektedir. Zaman ayrımlı floresans spektrometresi ile faz geçiş bölgesinde sınırlı sayıda data elde edilebildiğinden eğrilere uyan en iyi fitler Şekil 5.41’de

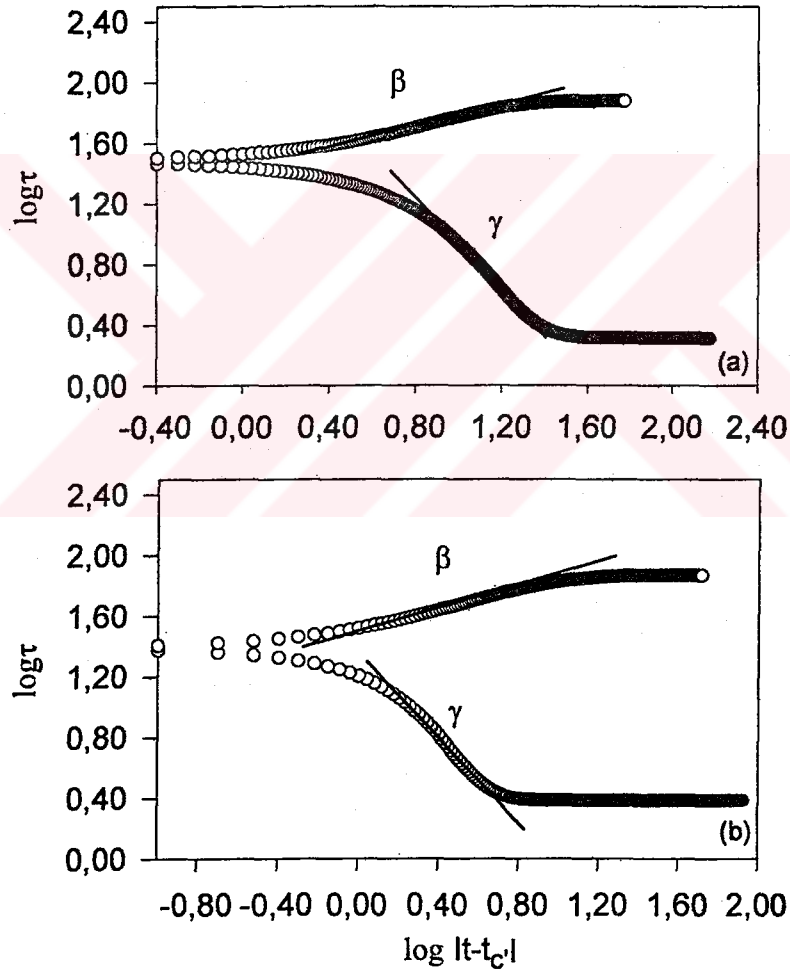
gösterilmektedir. Şekil 5.41' den çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması ile ağ yapı oluşumunun daha kısa sürede ortaya çıktığı görülmektedir.



Şekil 5.41 PS ağ yapı oluşumunda 70C sabit reaksiyon sıcaklığında hacimce % a) 2.5 b) 5 ve c) 10 DVB içeren örnekler için floresans yaşam zamanının reaksiyon zamanına göre değişimi.

Zaman ayırmalı floresans spektrometre ile izlenen PS ağ yapı oluşum sürecince reaksiyonun başlangıcında ortamda sadece küçük küme oluşumları mevcut olduğundan Py aromatik molekülüne ait floresans yaşam zaman değerlerinin floresans sönümden ötürü oldukça küçük olduğu görülmektedir. Reaksiyonun ilerlemesi ile oluşan kümelerin ortalama büyüklüğü artarak sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan camsı bir ağ yapı meydana gelir. Bu camsı ağ yapı içerisinde tuzaklanan Py aromatik molekülüne ait floresans yaşam zamanı floresans sönümün

azalması ile artış gösterir. Bu halde camısı faz geçişi öncesi floresans yaşam zamanı ortalama küme büyüklüğü ile, camısı faz geçişi sonrası ise floresans yaşam zamanı camısı kesri ile orantılı alınabilir. Denklem (5.11) ve (5.12)'de camısı faz geçiş noktasının altında ve üzerinde tanımlanan kritik üsleri bulmak için camısı faz geçiş eğrilerinin camısı faz geçiş noktasında çift logaritmik eğrileri alınmaktadır. Şekil 5.42'de reaksiyon sıcaklığı 70 C'de sabit tutulan hacimce % 5 ve 10 DVB içeren örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler görülmektedir. Şekil 5.42'deki lineer fit bölgelerinin eğimlerinden kritik üsler hesaplanabilmektedir. PS ağ yapı oluşum süresince Tablo 5.7'de verilen camısı faz geçiş noktası civarında tüm deneyler üzerinden ortalama alınarak $\beta=0.38\pm0.01$ ve $\gamma=1.65\pm0.07$ olarak hesaplanan kritik üsler sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur[94].



Şekil 5.42 Zaman ayrımlı floresans spektrometre ile hacimce % a) 5 ve b) 10 DVB içeren örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler.

Tablo 5.7 Farklı sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için PS ağ yapı oluşum süresince FTRF teknik kullanılarak elde edilen bazı fiziksel parametreler.

S-DVB kopolimerizasyon deneyleri	DVB (%hacim)	T (°C)	t_{max} (dak)	t_c (dak)	β	γ
	2.5	70	160.41	158	0.39	1.56
	5	70	151.03	148	0.39	1.67
	10	70	83.6	83.5	0.36	1.60
	15	70	73.9	73.5	0.36	1.56
	20	70	58.1	57.8	0.38	1.64
	5	65	268.0	267.5	0.39	1.80
	5	75	107.5	107	0.39	1.70
	5	80	58.4	58.2	0.40	1.60
	5	85	39.7	39.5	0.39	1.68

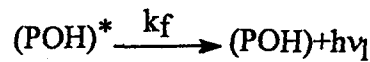
PS ağ yapı oluşum süresince Py aromatik molekülüne ait floresans şiddette ortaya çıkan değişim kararlı durum floresans spektrometresi ile de çalışılmış ancak ağ yapı oluşum süresince Py moleküllerin ağ yapı içerisinde hareket kabiliyetlerinin son bulduğu jel etkisinin başlangıç noktasında ortaya çıkan ışık saçılması sonucu nedeniyle floresans şiddetlerinde ani bir düşme meydana gelmiştir[98]. Literatürde bu olay tam faz geçiş noktasında ortaya çıkan optik bulanıklık (optical opalescence) olarak adlandırılır. Sonuç olarak, S sisteminde faz geçiş bölgesinde ortaya çıkan floresans şiddetteki bu değişim nedeniyle kritik üslerin çalışılması mümkün olmamıştır.

5.2.4 PAAm Ağ yapısı

Bu bölümde, bulk kopolimer sistemlerden farklı olarak serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PAAm hidrojelinde ağ yapı oluşum süreci çalışılmıştır. Aromatik molekül olarak su bazlı PAAm sistemi için suda çözülme özelliği nedeniyle seçilen Pirenin (8-hidroksi pirene-1,3, 6-trisülfonat) (POH) molekülü çok küçük bir yaşam zamanına sahip olduğu için ağ yapı oluşum süreci sadece kararlı durum floresans tekniği kullanılarak izlenmiştir. Seçilen polimer sisteminde camsı geçiş sıcaklığı, T_g 165 °C olarak bilinmektedir ve reaksiyon sonucunda oluşan ağ yapı bünyesinde belli oranda su barındırdığı için oluşan ağ yapı camsı faza geçiş yapamaz. Bu yüzden PAAm kopolimer sisteminde kararlı durum floresans teknik ile sol-jel faz geçişi takip edilmiş ve jel noktası ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrini tanımlayan kritik üsler hesaplanmıştır.

Kararlı durum floresans teknik kullanılarak takip edilen PAAm kopolimerizasyonu için çapraz bağlayıcı olarak BIS, başlatıcı olarak APS seçilmiştir. Deneylerimiz oda sıcaklığında gerçekleştirildiğinden başlatıcı molekülünün parçalanıp polimerizasyonu başlatması mümkün olmaz bu yüzden polimerizasyon işleminde hızlandırıcı olarak TEMED kullanılmıştır ve ilk olarak TEMED başlatıcı ile reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatır. PAAm kopolimerizasyonu için seçilen monomer, çapraz bağlayıcı konsantrasyonları ile sıcaklık değerleri Tablo 5.8, 5.9 ve 5.10'da verilmiştir.

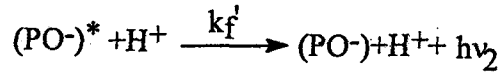
Bu deneyde floresans madde olarak seçilen POH aromatik molekülünün ortamın asidik veya bazik olmasına yani ortamdaki pH değişimine oldukça bağlı olduğu bilinmektedir. Bu özelliğinden dolayı POH floresans molekülü literatürde suda çözülebilen asit-baz floresans madde olarak tanımlanır[99]. POH molekülü birinci elektronik singlet duruma uyarıldığında, uyarılmış durumdaki pirenin, $(POH)^*$,



k_f olasılığı ile 440 nm'de floresans ışığı yayabilir ya da k_{nr} olasılığı ile ışımasız geçiş yaparak taban durumuna dönebilir. Ayrıca, uyarılmış durumdaki pirenin, $(POH)^*$,



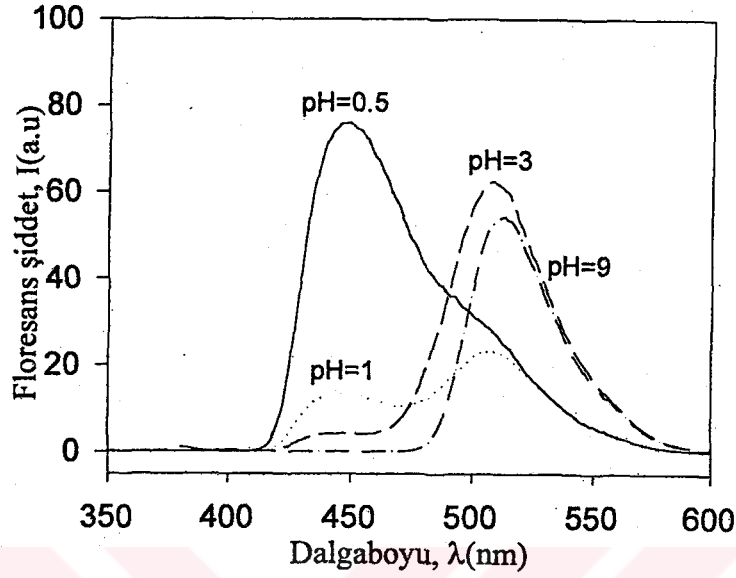
k_{off}^* olasılığı ile H^+ iyonunu serbest bırakarak (iyonize olarak), $(PO^-)^*$ şekline dönüşebilir. Literatürde bu olay deprotonasyon olarak tanımlanır ve bu durumda uyarılmış olan $(PO^-)^*$



k_f' olasılığı ile 512 nm dalga boylu floresans ışığı yayımlayabilir. POH molekülünün emisyon spektrumu ortam pH'ına son derece bağlıdır. Eğer ortamın pH'ı düşükse yani ortam asidik ise ortamda H^+ iyonları fazla olduğundan kopan H^+ iyonları pireninin yaşam süresi içinde yeniden $(PO^-)^*$ ile bağlanarak nötrlük sağlarlar. Ortamın asidik olması $(PO^-)^*$ uyarılmasını engelleyerek $(POH)^*$ uyarılmasına neden olur ve emisyon yaklaşık 440 nm civarında gözlenir. Bu olay da literatürde reprotanasyon olarak tanımlanır. Aksi takdirde yani ortamın pH'ı yüksek ise yani ortam bazik iken pirenin yaşam süresi (~ 5 ns) içinde, H^+ ile $(PO^-)^*$ birleşerek $(POH)^*$ oluşması mümkün olmamaktadır ve bu yüzden $(PO^-)^*$ uyarılması sonucu 512 nm civarında bir emisyon gözlenir.

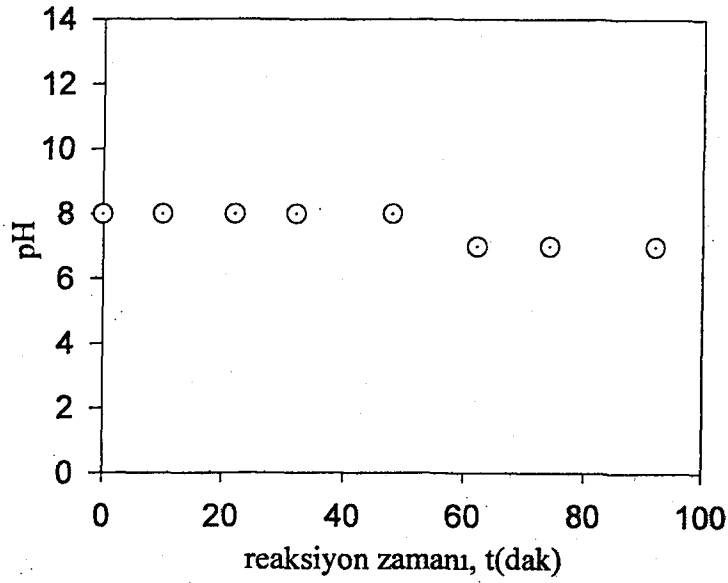
Polimerleşme deneylerinden önce ilk olarak POH aromatik molekülünün pH bağımlılığını incelemek üzere saf suda 0.01mM konsantrasyona sahip POH çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltiye ait emisyon spektrumu pH'ın fonksiyonu olarak Şekil 5.43'de gösterilmiştir. Reaksiyon ortamı bazikken yani yüksek pH değerlerinde (pH=9) aromatik molekülün emisyon spektrumunda sadece 510nm'de bir peak vardır. Düşük pH değerleri için (pH=3) emisyon spektrumunda 510nm'deki ana peak den başka omuz şeklinde 440nm'lerde ikinci bir peak daha oluşur. Bu yeni oluşan peak, düşük pH değerlerinde sistem asidik olduğundan yukarıda açıklandığı gibi ortamda bol bulunan hidrojen atomları ile pirenin molekülünün reprotanasyonu

ile açıklanabilir[100,101]. Ortam pH'ı daha da düştüğünde (pH=1) 510nm'deki peakın azalıp 440nm'deki peakın arttığı gözlenmiştir. Oldukça düşük pH değerleri için (pH=0.5) ise artık spektrumda 510nm'deki peakın kaybolup sadece 440nm'deki peakın baskın olduğu görülmektedir.



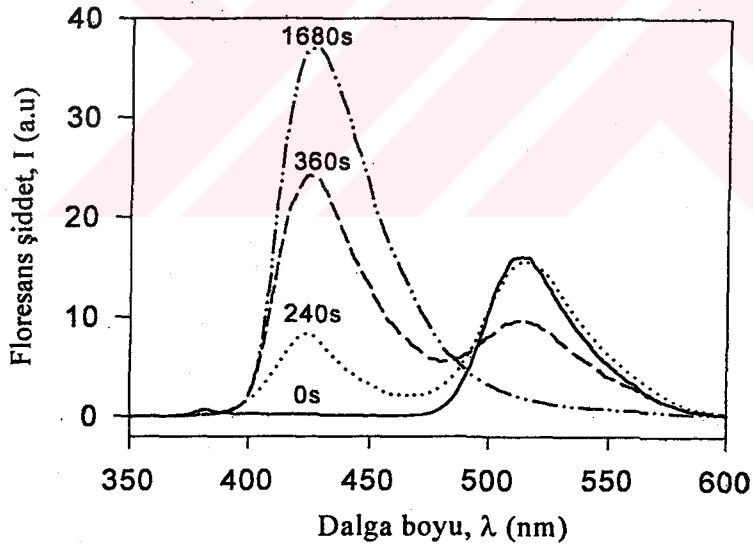
Şekil 5.43 Saf su içerisinde 0.01mM konsantrasyona sahip pirenin çözeltisinde farklı pH değerleri için elde edilen emisyon spektrum eğrileri

PAAm kopolimerizasyon deneylerinde ilk olarak monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve floresans molekül içeren reaksiyon ortamına TEMED katılmadan önce ortamın pH'ı yaklaşık 6 civarındadır. Reaksiyon ortamına çok az miktarda (5µl) TEMED katınca pH 8'e çıkar ve polimerizasyon sırasında farklı aralıklarla takip edilen pH değerinin polimerizasyon sırasında değişmediği gözlenmiştir. Polimerizasyon sırasında ortamın pH'ındaki değişim Şekil 5.44' de gösterilmiştir.



Şekil 5.44 PAAm polimerizasyonu sırasında reaksiyon ortamının pH'ının reaksiyon zamanına göre değişimi

PAAm polimerizasyonu boyunca kararlı durum floresans spektrometresi kullanılarak 340nm'de uyarılan floresans madde pirenin aromatik molekülünün emisyon spektrumundaki değişim Şekil 5.45'de gösterilmiştir.



Şekil 5.45 Farklı reaksiyon zamanlarında pirenin aromatik molekülüne ait floresans emisyon spektrum eğrileri

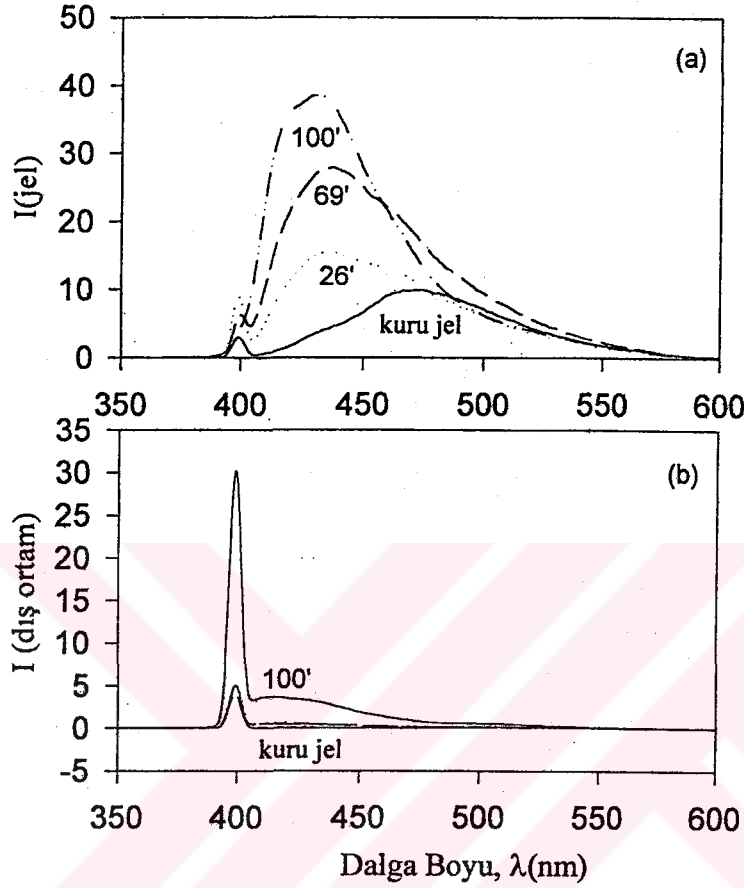
Reaksiyonun başlarında aromatik moleküle ait emisyon spektrumu sadece 512nm'de tek bir peake sahiptir. Reaksiyon zamanının ilerlemesi ile emisyon spektrumunda 427nm civarında yeni bir peak oluşur. Belli bir zaman süresi içinde

512nm'deki peak azalırken 427nm'deki peak artış gösterir. Yukarıda ki bilgiler ışığında aromatik molekül olarak kullanılan pirenin molekülünün ortamın pH değişimlerine son derece hassas olduğu bilinmektedir ve polimerizasyon sırasındaki emisyon spektrumundaki bu kayma Şekil 5.43'de gösterilen aromatik molekülün pH bağımlılığı ile uyum içerisindedir ancak yapılan deneyler sonucu polimerizasyon sırasında ortamın pH'ının değişmediği Şekil 5.44 ile açıklanmıştır. Yani pirenin molekülündeki SO_3^- gruplarının hidrojen atomları ile nötürleşmesi polimerizasyon sırasında pH değişiminden dolayı değildir.

Bundan önceki çalışmalarımızda seçilmiş olan floresans madde, piren polimerizasyon öncesi ve sonrası aynı maksimum dalga boyuna sahip yani sistemle etkileşim içinde değildi. PAAm polimerizasyonu sırasında emisyon spektrumunda gözlenen bu kayma pH değişimi ile değil polimerizasyon boyunca aromatik molekül pirenin ile polimer arasındaki etkileşim ile açıklanabilir. Pirenin ve polimer sistemi arasındaki etkileşimin, pirenin aromatik molekülünün polimerleşme sırasında sisteme bağlanması şeklinde olduğu düşünülmektedir.

Bu iddianın doğruluğunu araştırmak ve Şekil 5.45'deki davranışı açıklayabilmek için ilk olarak PAAm jelinin saf suda şişmesi takip edilmiştir. 2M akrilamit ve 0.00M çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip olan PAAm jeli polimerizasyon sonrası kurumaya bırakılmış ve tamamen kuruduktan sonra şişme süreci takip edilmiştir. Şekil 5.46a'da PAAm jelinin şişmeye bırakılması ile farklı şişme zamanlarında jelden alınan emisyon spektrumları gösterilmektedir. PAAm jeli kuru halde iken yani sistemdeki çözücü (su) yok olması ile pirenin molekülleri birbirlerine çok yaklaşarak excimer oluşturdıkları Şekil 5.46a'dan görülmektedir. Şişme sırasında excimer peaki monomer peakine doğru kayar ve şişme boyunca 427nm'deki dalgaboyunda herhangi bir kayma meydana gelmez. Bunun yanı sıra Şekil 5.46b'de şişme sırasında jelin içerisinde bulunduğu ortamdan alınan emisyon spektrumları gösterilmektedir. Başlangıçta herhangi bir spektrum gözlenmez bu durumda jelden dışarı çıkan pirenin olmamıştır. Belli bir süre sonra 427nm dalgaboyuna karşılık gelen oldukça düşük floresans şiddetleri gözlenir ki bunlarda jeldeki reaksiyona girmeyen monomerlerle dışarı çıkan az miktardaki pirenin moleküllerini temsil etmektedir. Her iki spektrumdan anlaşılabileceği üzere

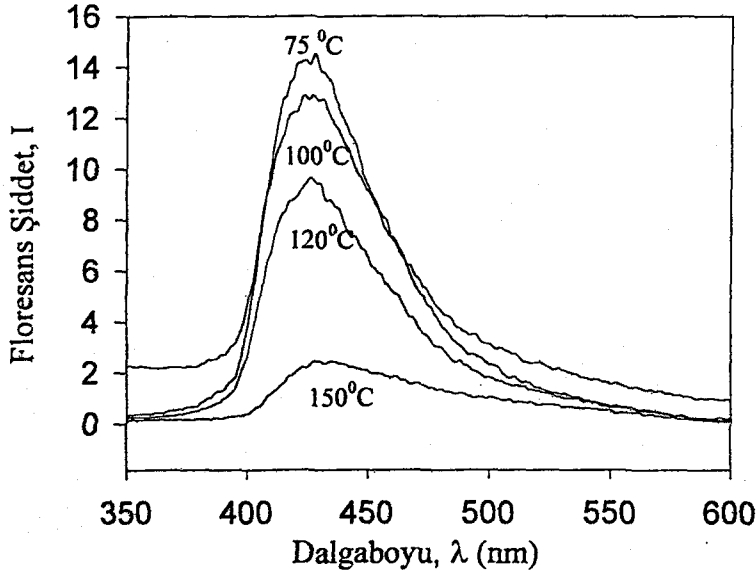
polimerizasyon sırasında 512nm'den 427nm'ye kayış gösteren pirenin molekülüne ait emisyon spektrumları şişme sırasında 427nm'deki dalga boyunda sabit kalmışlardır.



Şekil 5.46 Şişme sırasında aromatik moleküle ait farklı zamanlardaki a) PAAm jelinden ve b) dış ortamdan alınan emisyon spektrumları. Eğrilerin üzerindeki sayılar dakika cinsinden şişme zamanlarını göstermektedir.

Aromatik molekül ve sistem arasındaki etkileşim mekanizmasını anlamak üzere bir diğer araştırmada ise örnek çok yüksek sıcaklıklara kadar tavlannmıştır. Eğer aromatik molekülün zayıf kuvvetlerle (hidrojen bağı gibi) yapıyla etkileşiyorsa bu bağları belli sıcaklıklarda kırmak mümkün olacaktır. Ancak örnek 220 °C'ye kadar ısıtılmış ve 427nm'deki dalgaboyunda herhangi bir kayma olmadığı Şekil 5.47'de gösterilmiştir. Şekil 5.47'deki emisyon şiddetlerinde gözlenen düşme Bölüm 3 içerisinde anlatılan sıcaklık artışı sonucu ışımasız geçiş olasılıklarının artması ile açıklanabilir. POH molekülüne ait 427nm'ye karşılık gelen dalgaboyunun hem

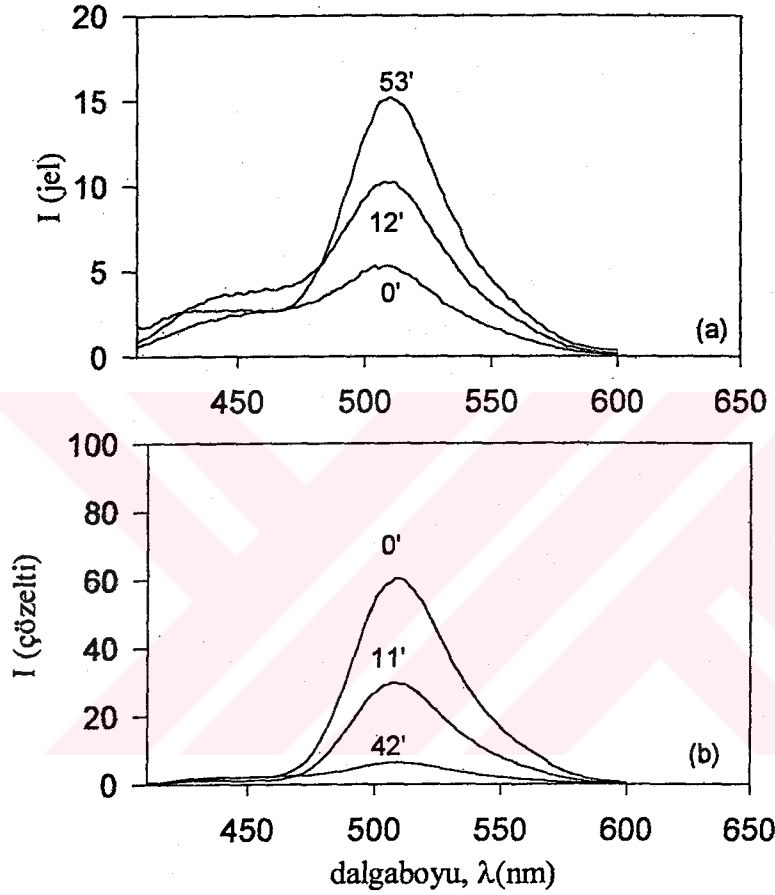
şişme hemde tavlama sonucu değişim göstermediği sonucuna dayanarak bu dalgaboyunun bağlı POH moleküllerini temsil ettiği söylenebilir.



Şekil 5.47 Farklı sıcaklıklarda takip edilen POH molekülüne ait emisyon spektrumları

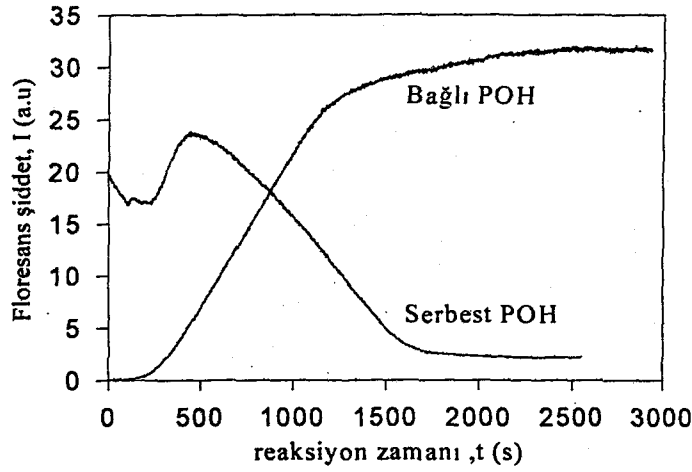
Bu bilgiler ışığı altında Şekil 5.45'deki davranış şu şekilde açıklanabilir: İlk olarak polimerizasyonun başlangıcında tüm pirenin molekülleri serbesttir ve emisyon spektrumunda sadece 512nm'deki serbest pireninleri temsil eden peak gözlenir. Zamanın ilerlemesi ile bazı pirenin molekülleri polimere bağlanır ve spektrumda hem serbest pireninlerden gelen 512nm'deki peak hemde bağlı pireninleri temsil eden 427nm'deki peak gözlenmeye başlar. Kritik noktada sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan bir ağ yapı oluşmasına rağmen sistemde hala bazı serbest pirenin molekülleri mevcuttur. Bu yüzden ancak reaksiyonun sonunda tüm pirenin molekülleri polimere bağlanır ve emisyon spektrumunda sadece 427nm'de bağlı pireninleri temsil eden peak gözlenir. Reaksiyon sonunda ise emisyon spektrumunda sadece 427nm'deki peak maksimum olurken 512nm'deki peak sıfıra gider. PAAm polimerleşmesi sırasında gözlenen bu davranışın daha detaylı incelenmesi için birtakım difüzyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak pirenin içermeyen akrilamit jelleri hazırlanmış daha sonra bu jeller pirenin içeren çözelti içerisinde tutularak pireninin jele olan difüzyonu takip edilmiştir. Şekil 5.48'de hem jelden hemde pirenin çözeltisinden alınan emisyon spektrumlarının zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 5.48a'da pirenin içermeyen jelden alınan emisyon

spektrumlarının zamanla pirenin moleküllerini jel içerisine difüz etmesi sonucu arttığı görülmektedir. Çözeltideki pirenin konsantrasyonu azalması Şekil 5.48b’de azalan emisyon spektrum eğrilerinden kolayca anlaşılmaktadır. Burada dikkat çekici nokta jele difüz eden pirenin emisyon dalga boyunun 512nm civarında yani serbest pireninleri temsil etmesidir. Yani pirenin molekülü jele sadece polimerleşme sırasında bağlanmaktadır.



Şekil 5.48 Farklı reaksiyon zamanlarında a)POH içermeyen AAM jelinden ve b) saf POH çözeltisinden alınan emisyon spektrumları

Deneylerimizde PAAm polimerizasyonu sırasında reaksiyon ortamında bulunan hem serbest hemde bağlı pirenin moleküllerin davranışı takip edilmiştir. Serbest haldeki pirenin moleküllerinin zamanla azaldığı bir başka değişle bağlı hale geçen pirenin moleküllerinin zamanla arttığı Şekil 5.49’ da görülmektedir. Buradaki 510 nm de takip edilen şiddet azalması zamanla serbest haldeki pirenin moleküllerinin sayısındaki azalma ile, 427 nm de takip edilen şiddet artışı ise serbest halden bağlı hale geçen pirenin moleküllerinin sayısındaki artış ile orantılıdır.

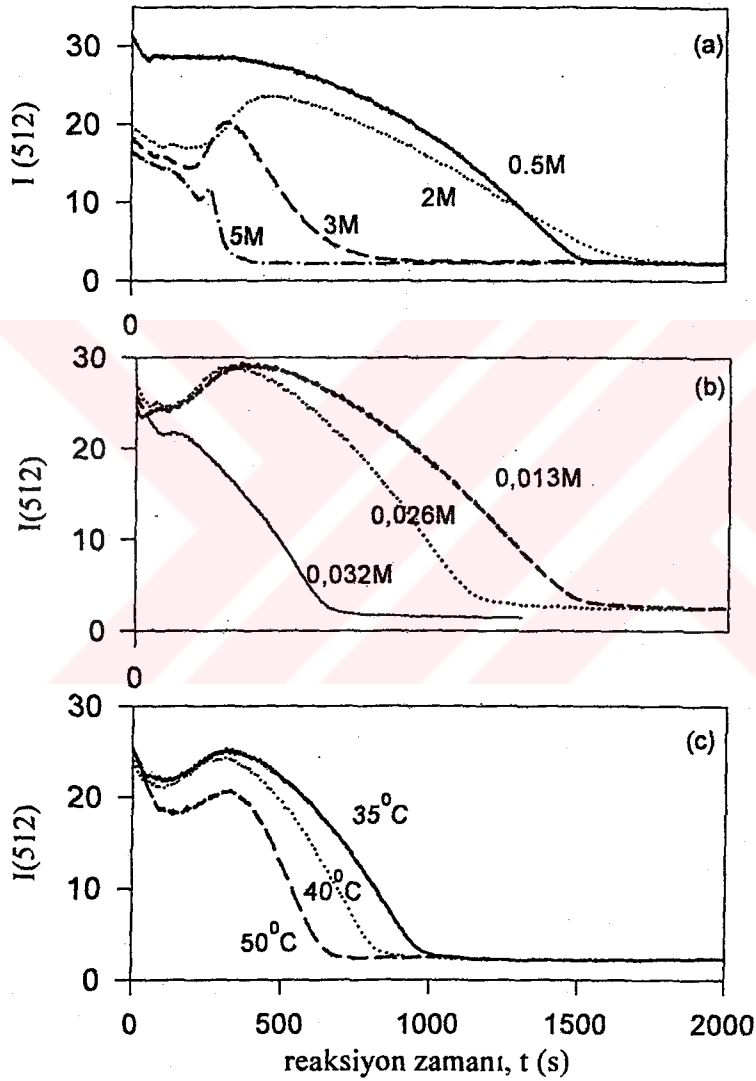


Şekil 5.49 Polimerizasyon sırasında serbest ve bağlı pirenin molekülünün emisyon şiddetindeki değişim

Farklı akrilamit konsantrasyonları, farklı çapraz bağlayıcı ve farklı sıcaklıklar için serbest haldeki pirenin molekülüne ait şiddet değişimleri Şekil 5.50’de gösterilmiştir. Serbest haldeki pirenin molekülleri yüksek monomer konsantrasyonları, yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonları ve yüksek sıcaklıklarda daha çabuk bağlı hale geçeceği için serbest halde daha az bulunurlar ve dolayısıyla floresans şiddet yüksek konsantrasyon ve sıcaklıklar için daha düşük olur. Şekil 5.50’ den akrilamit konsantrasyonları ve sıcaklık arttıkça ortamda daha az sayıda serbest pirenin molekülünün kaldığı da serbest haldeki pirenin molekülüne ait floresans şiddet değerlerinin azalması ile açıklanabilir.

Şekil 5.50’de reaksiyon başlangıcında serbest pirenin moleküllerine ait floresans şiddetin serbest pirenin moleküllerinin sayısındaki azalmadan ötürü düşme gösterdiği (başlangıç bölgesi) ancak jelleşmenin ortaya çıkması ile artan viskoziteden dolayı floresans şiddetin artış gösterdiği görülmektedir. Şekil 5.50’de görülen belli bir konsantrasyon değerine kadar yer alan deve hörgücü şeklindeki çıkıntılar viskozite artışından ötürü olup jelleşmeyi tanımlamaktadır. Reaksiyonun ilerlemesi ile serbest haldeki pirenin moleküllerinin sayısı zamanla azalır ve buna bağlı olarak şiddet değerlerinin azalma göstererek sonlandığı bu bölgede sonlanma bölgesi olarak adlandırılır. PAAm polimerizasyonunda jelleşme bölgesi olarak tanımlanan aralık 0.5M AAm konsantrasyonundan daha düşük konsantrasyon

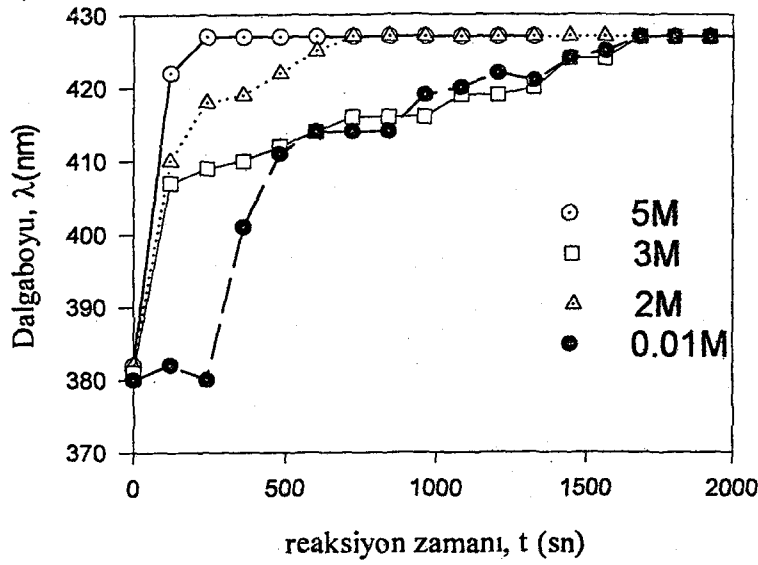
değerlerinde gözlenmez. Bu çalışmada 0.5M jelleşmenin kaybolduğu kritik AAm konsantrasyonu olarak tanımlanabilir. Bu konsantrasyonun altında sistem oldukça cıvıktır ve artık bir jelleşme gözlenmez. Şekil 5.50'de monomer, çapraz bağlayıcı ve sıcaklık değerlerinin artış göstermesi sonucu serbest pirenin moleküllerine ait floresans şiddet değerlerinin azalması ise reaksiyonun hızlanması sonucu sistemde daha az sayıda pirenin molekülünün kalması ile açıklanabilir.



Şekil 5.50 PAAm polimerizasyonu sırasında serbest haldeki pirenin molekülüne ait floresans şiddet değerlerinin farklı a) monomer, b) çapraz bağlayıcı ve c) sıcaklık değerleri için değişimi.

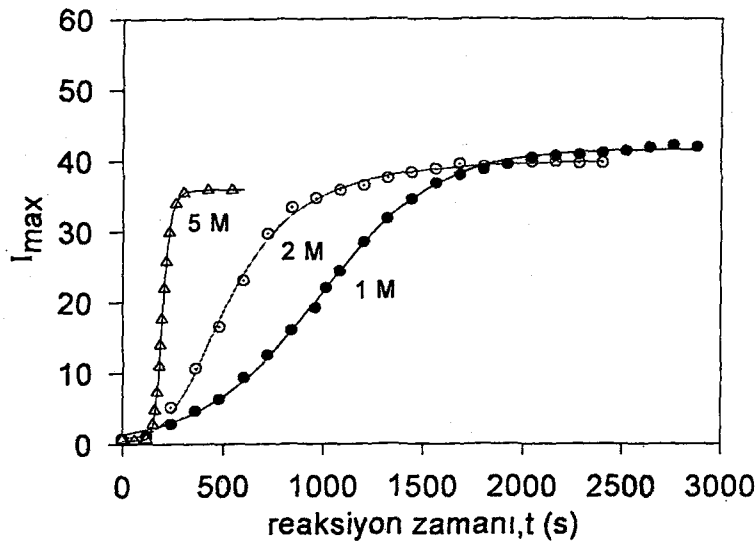
PAAm sisteminde jel noktası deney tüpüne önceden konan bir bilya ile takip edilir. Reaksiyon başlarında bilya hareketlidir ancak uzun polimer zincirlerinin oluşumu ile ortam vizkozitesi artarak belli bir noktada bilyanın hareketi durur. Bilyanın hareketsiz kaldığı bu nokta jel noktası, t_c olarak tayin edilmiştir. Farklı akrilamit konsantrasyonları için elde edilen jel noktaları Tablo 5.8, farklı çapraz bağlayıcı ve sıcaklık değerleri için elde edilen jel noktalarında sırası ile Tablo 5.9 ve Tablo 5.10'da hata barları ile birlikte verilmiştir.

PAAm polimerizasyonunda serbest haldeki pirenin molekülünü takip ettiğimiz dalga boyu (510nm) reaksiyon boyunca sabit kalırken, bağlı durumu takip ettiğimiz dalga boyu (427nm) küçük bir kayış gösterir. AAm polimerizasyonu sırasında pirenin aromatik molekülünün 427nm de bağlı hale gelmesi 380-427nm arasında değişen bir dalga boyu kayması ile gerçekleşir. Şekil 5.51'de farklı monomer konsantrasyonları için zamanla maksimum dalgaboyundaki kaymanın değişimi gösterilmektedir. Burada, pirenin aromatik molekülü üç "bacağında" SO_3^- grubu içerir. Dolayısıyla pirenin floresans molekülü PAAM için üç tane bağlanma ucu içerir ya da başka bir deyişle bu floresans moleküle "üç bacaklı florofor"da diyebiliriz. Sonuç olarak, düşük monomer konsantrasyonlarında pirenin sisteme ilk olarak bir veya iki bacağından bağlanır ancak ilerleyen reaksiyon zamanlarında ortam yoğunlaşır ve üç bacağından bağlanmaya başlar. Yüksek monomer konsantrasyonlarında ise reaksiyon ortamında bulunan pirenin sisteme doğrudan üç bacağından birden bağlanır. Bu durum Şekil 5.51'deki düşük monomer konsantrasyonları için 427nm dalgaboyuna ulaşması zaman alırken, yüksek monomer konsantrasyonları için 427nm dalgaboyuna çok çabuk ulaşması ile de açıklanabilir.



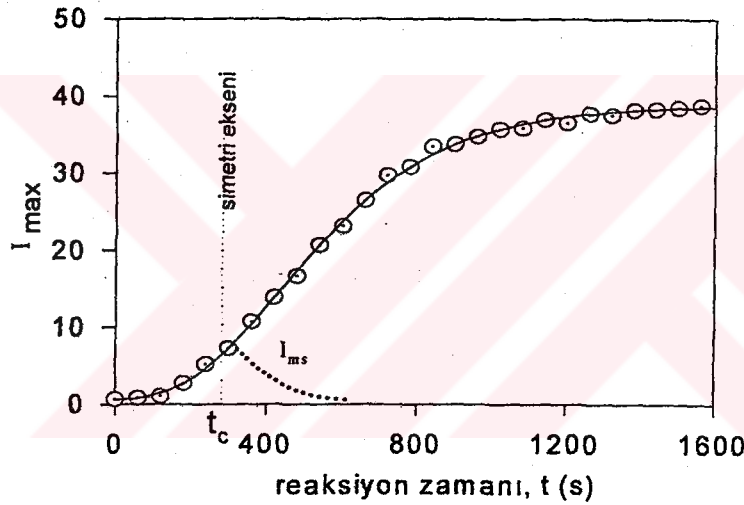
Şekil 5.51 Farklı monomer konsantrasyonları için maksimum dalgaboyunun reaksiyon zamanına göre değişimi

Şekil 5.52'de farklı monomer konsantrasyonları için reaksiyon boyunca pirenin maksimum dalga boyundaki şiddet, $I_{\max}$ değerinin reaksiyon zamanına göre değişimi gösterilmektedir. Şekil 5.51'de verilen sonuçlarla paralellik göstererek, yüksek monomer konsantrasyonlarında pirenin floresans molekülü bağlı dalgaboyuna (427nm) daha çabuk ulaşır. Şekil 5.52'de ayrıca farklı akrilamit konsantrasyonları için maksimum dalgaboyu taraması yapılarak elde edilen eğrilere kritik noktada daha çok noktaya sahip olabilmek için uygun olan en iyi fitler de gösterilmiştir.



Şekil 5.52 Farklı monomer konsantrasyonları için polimerizasyon sırasında bağlı hale geçen pirenin molekülüne ait floresans şiddet eğrileri

Jel noktasından önce reaksiyon ortamında sadece Şekil 3.4'de tasvir edilen farklı boyutlardaki küçük polimer kümeleri mevcuttur ve bağlanmalar sonucu bu küçük kümelerin oluşumu jel noktasına kadar artış gösterir. Ancak jel noktasından sonra artık bu kümeler reaksiyonun başında oluşan küçük kümelerle aynı hızla ancak zıt yönde bir azalma gösterir. Şekil 5.53'de jel noktasından sonra bir simetri eksenini oluşturularak bu azalma tasvir edilmiştir. Jel noktasının altında, $t < t_c$ floresans şiddet bu kümelerin ortalama küme büyüklüğü, S ile orantılıdır. Jel noktasının üzerinde, $t \geq t_c$ ortamda sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan büyük bir ağ yapısının oluşmasına rağmen ayrıca bu kümeye dahil olmayan küçük kümeler mevcuttur. Jel noktasının üzerinde toplam sistemden gelen şiddetten bu küçük kümelerden gelen katkı çıkartılarak jel kesri, G ölçülür.



Şekil 5.53 PAAm ağ yapısı oluşumunda bağlı pirenin molekülüne ait emisyon şiddetinin reaksiyon zamanına göre değişim eğrisinde jel noktası ve simetri ekseninin tayin edilişi

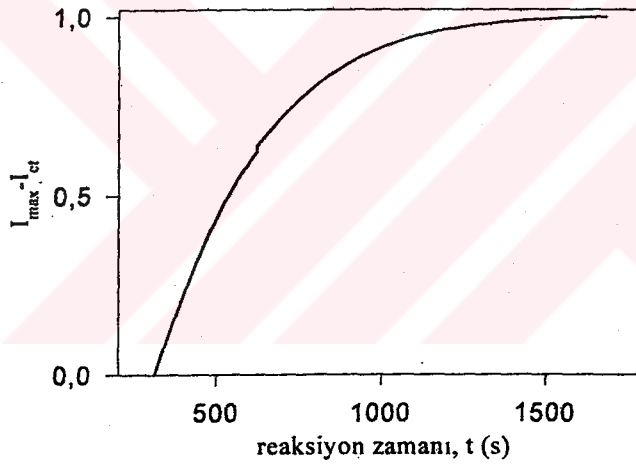
Jelleşme öncesi ortalama küme büyüklüğü jel noktası, t_c 'ye kadar artış gösterirken jel noktasından sonra oluşan kümelerin ortalama büyüklüğü aynı hızla ancak ters yönde bir azalma gösterir yani jelleşme öncesi ortalama küme büyüklüğünü tanımlayan kritik $\bar{u}_s$, γ ile jelleşme sonrası ortalama küme büyüklüğünü tanımlayan kritik $\bar{u}_s$, γ' birbirine eşittir. Bununla birlikte jelleşme öncesi ve sonrası kritik genlikler kritik $\bar{u}_s$ ler gibi birbirinin aynı değil sadece oranları arasında bir

evrensellik sözkonusudur[20-22]. Bu kritik genliklerin oranları C^-/C^+ Tablo 5.11'de daha önce literatürde tanımlandığı üzere seçilebilir[36].

Jelleşme öncesi floresans şiddet herhangi bir düzeltme gerekmeden ortalama küme büyüklüğünü ölçerken, jelleşme sonrası oluşan ağ yapı içerisinde jelle katılmayan küçük kümeleri çıkartmak için bir düzeltme yapmak gerekir. Jelleşme sonrası oluşan küçük kümelerden gelen katkı I_{ct} 'yi belirleyebilmek için Şekil 5.53'deki simetri eksenine göre jel noktasından sonra ortalama küme büyüklüğündeki değişim

olan I_{ms} eğrisi kritik genlik oranları ile çarpılarak $I_{ct} = \frac{C^-}{C^+} I_{ms}$ elde edilmiştir. $I - I_{ct}$

kritik noktadan sonra sonsuz sistemdeki bağlı pireninlerden gelen floresans şiddeti tanımlar ki bu floresans şiddet jel kesri ile orantılıdır. Şekil 5.54'de $I_{max} - I_{ct}$ yani jel kesri, G 'yi tanımlayan eğri görülmektedir.



Şekil 5.54 Jel noktasından sonra elde edilen jel kesri, G ya da $(I_{max} - I_{ct})$ eğrisi.

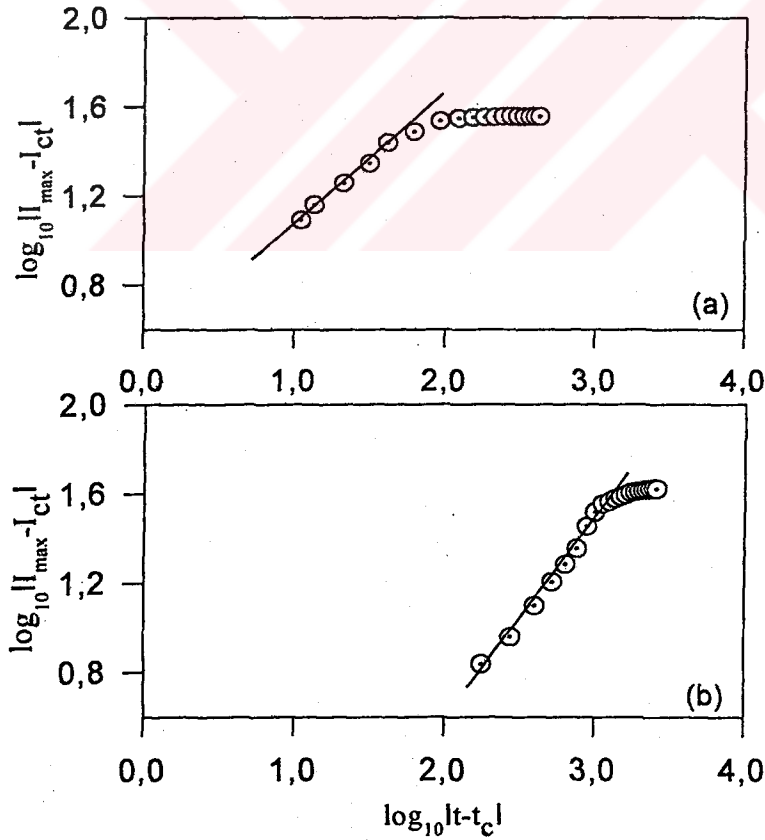
Polimerizasyon sisteminde jelleşme öncesi ve jelleşme sonrası ölçeklenen fiziksel büyüklükler aşağıda tanımlanmıştır.

$$I_{max} \propto DP_w = C^+ (t_c - t)^{-\gamma} \quad t \rightarrow t_c^- \quad (5.21)$$

$$I_{ct} \propto DP_w = C^- (t - t_c)^{-\gamma'} \quad t \rightarrow t_c^+ \quad (5.22)$$

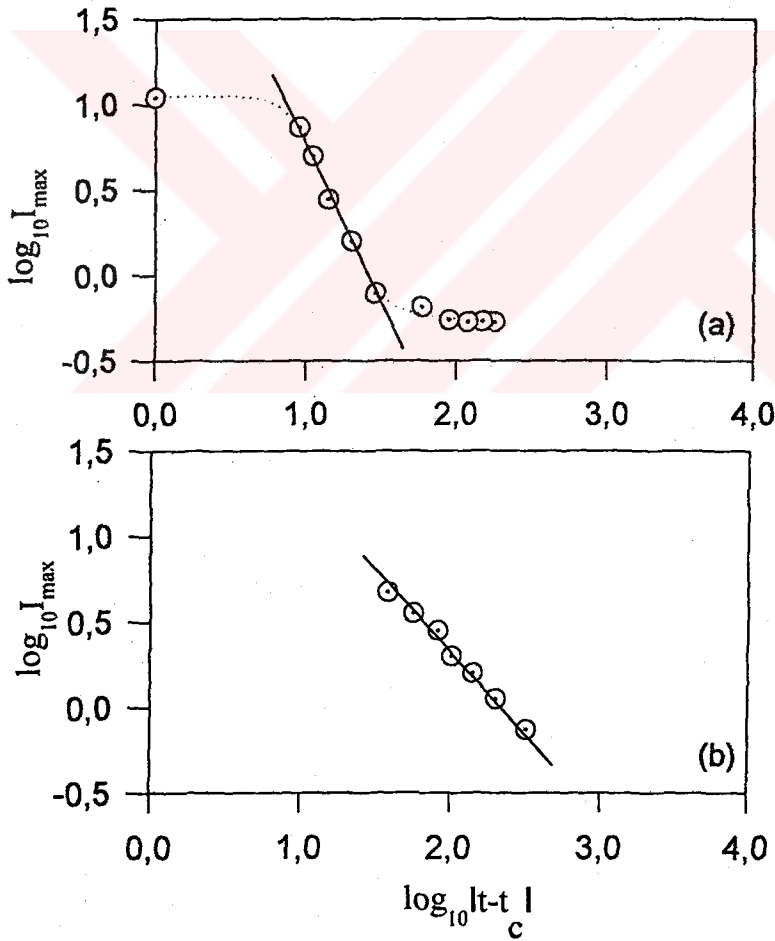
$$I_{max} - I_{ct} \propto G = B (t - t_c)^\beta \quad t \rightarrow t_c^+ \quad (5.23)$$

Tablo 5.8'de çok yüksek monomer konsantrasyon bölgesinde (5M-2M arası) Tablo 5.11'de verilen klasik genlik oranları dışındaki diğer tüm genlik oranları için hesaplanan kritik $\bar{u}$ değerlerinin sızma teorisi ile uyum içinde bulunduğu görülmektedir. Şekil 5.55a'da 5M ve Şekil 5.55b'de ise 1M akrilamit konsantrasyonları için Tablo 5.11'deki sızma teorisi için tanımlı olan kritik genlik oranları kullanılarak hesaplanan kritik $\bar{u}$, β değerleri görülmektedir. Benzer şekilde Tablo 5.11'de verilen tüm kritik genlik oranları kullanılarak hesaplanan kritik $\bar{u}$, β değerlerinin daha düşük akrilamit konsantrasyonları için (2M-0.65M arası) sızma sonuçlarından klasik sonuçlara doğru bir geçiş (crossover) yaptığı görülmektedir[102-103]. Çok düşük monomer konsantrasyonlarında ise (0.65M ve daha düşük) system jel değil sadece akışkan bir sıvı gibi davranır ve kritik $\bar{u}$, β değerleri sızma genlik oranları için ne sızma ne de klasik sonuçlarla uyum içerisinde bulunabilir. Farklı AAm konsantrasyonları için Tablo 5.11'de verilen tüm genlik oranları için hesaplanan kritik $\bar{u}$, β değerleri Tablo 5.8'de sunulmaktadır.



Şekil 5.55 Jel kesrine ait eğrilerinin a) 5M ve b) 1M AAm konsantrasyonları için jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrileri. Doğruların eğiminden jel kesrini tanımlayan kritik $\bar{u}$, β hesaplanmıştır.

Ortalama küme büyüklüğüne ait kritik $\bar{u}_s$, γ farklı monomer konsantrasyonları için jel noktası civarında hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 5.8'de verilmiştir. Şekil 5.56a'da 5M ve Şekil 5.56b'de ise 1M akrilamit konsantrasyonları için jel noktasına kadar olan şiddet eğrilerinin çift logaritması alınarak elde edilen doğruların eğimlerden hesaplanan kritik $\bar{u}_s$, γ değerleri görülmektedir. Ortalama küme büyüklüğünü tanımlayan kritik $\bar{u}_s$, γ değerleri benzer şekilde çok yüksek monomer konsantrasyonlarında (5M-2M arası) sızma teorisinin sonuçları ile, daha düşük monomer konsantrasyonları için (2M-0.65M arası) klasik değerlerle uyum içerisinde bulunmuştur. Çok düşük monomer konsantrasyonları için ise sistem artık jel değil sadece akışkan bir sıvıdır, bu yüzden bu bölgede sistem ölçeklenemez hale gelir ve ortalama küme büyüklüğünü tanımlayan kritik $\bar{u}_s$, γ tanımlanamaz.



Şekil 5.56 Sol-jel faz geçiş eğrilerinin a) 5M ve b) 1M AAm konsantrasyonları için jel noktası civarındaki çift logaritmik eğrileri. Doğruların eğiminden ortalama küme büyüklüğünü tanımlayan kritik $\bar{u}_s$, γ hesaplanmıştır.

Bu çalışmalarımıza ek olarak farklı çapraz bağlayıcı ve sıcaklı değerlerinde yapılan deneyler için hesaplanan ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrine ait kritik üsler Tablo 5.9 ve 5.10'da verilmiştir. Burada monomer konsantrasyonu 1M tutulduğu için sonuçlarımız önceki değerlere paralel olarak klasik teori ile uyum içerisinde bulunmuştur.



Tablo 5.8 Farklı AAm konsantrasyonları için hesaplanan bazı fiziksel parametreler

AAm[M]	BIS[M]	$t_c(\text{sn})$	C^+/C^-	β	γ
5	0.032	179 ± 5	2.7	0.47 ± 0.02	1.80 ± 0.05
			3.5	0.50 ± 0.02	
			4.3	0.50 ± 0.02	
			10	0.47 ± 0.02	
			1.0	1.00 ± 0.02	
3	0.019	305 ± 5	2.7	0.50 ± 0.02	1.80 ± 0.05
			3.5	0.50 ± 0.02	
			4.3	0.49 ± 0.02	
			10	0.46 ± 0.02	
			1.0	0.70 ± 0.02	
2	0.013	310 ± 5	2.7	0.52 ± 0.02	1.70 ± 0.05
			3.5	0.52 ± 0.02	
			4.3	0.55 ± 0.02	
			10	0.50 ± 0.02	
			1.0	0.92 ± 0.02	
1	0.0065	322 ± 5	2.7	0.94 ± 0.02	1.00 ± 0.05
			3.5	0.94 ± 0.02	
			4.3	0.95 ± 0.02	
			10	1.00 ± 0.02	
			1.0	0.94 ± 0.02	
0.75	0.0048	330 ± 5	2.7	1.00 ± 0.02	1.00 ± 0.05
			3.5	0.92 ± 0.02	
			4.3	0.92 ± 0.02	
			10	0.92 ± 0.02	
			1.0	1.10 ± 0.02	
0.65	0.0042	375 ± 5	2.7	0.92 ± 0.02	0.92 ± 0.05
			3.5	0.92 ± 0.02	
			4.3	0.85 ± 0.02	
			10	0.94 ± 0.02	
			1.0	1.03 ± 0.02	
0.55	0.0035	872 ± 5	2.7	0.30 ± 0.02	-
			3.5	0.29 ± 0.02	-
			4.3	0.29 ± 0.02	-
			10	0.25 ± 0.02	-
			1.0	1.00 ± 0.02	-
0.50	0.0032	1650 ± 5	2.7	0.33 ± 0.02	-
			3.5	0.32 ± 0.02	-
			4.3	0.25 ± 0.02	-
			10	0.08 ± 0.02	-
			1.0	1.20 ± 0.02	-
0.30	0.00190	Jel yok	-	-	-
0.10	0.00065	Jel yok	-	-	-
0.01	0.0	Jel yok	-	-	-

Tablo 5.9 Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için hesaplanan bazı fiziksel parametreler

AAm [M]	BIS [M]	t_c (sn)	C^+/C^-	β	γ
1.0	0.013	222±5	2.7	1.14±0.02	0.80±0.05
			3.5	1.20±0.02	
			4.3	1.20±0.02	
			10	1.20±0.02	
			1.0	1.00±0.02	
1.0	0.019	185±5	2.7	1.15±0.02	1.00±0.05
			3.5	1.17±0.02	
			4.3	1.20±0.02	
			10	1.20±0.02	
			1.0	1.02±0.02	
1.0	0.026	195±5	2.7	1.19±0.02	0.80±0.05
			3.5	1.10±0.02	
			4.3	1.17±0.02	
			10	1.17±0.02	
			1.0	1.01±0.02	
1.0	0.032	163±5	2.7	1.20±0.02	0.90±0.05
			3.5	1.40±0.02	
			4.3	1.40±0.02	
			10	1.40±0.02	
			1.0	1.00±0.02	

Tablo 5.10 Farklı sıcaklıklarda hesaplanan bazı fiziksel parametreler

A _{Am} [M]	T (°C)	t _c (sn)	C ⁺ /C ⁻	β	γ
1.0	35	125±5	2.7	1.17±0.02	0.80±0.05
			3.5	1.15±0.02	
			4.3	1.15±0.02	
			10	1.20±0.02	
			1.0	1.00±0.02	
1.0	40	112±5	2.7	1.20±0.02	1.00±0.05
			3.5	1.20±0.02	
			4.3	1.25±0.02	
			10	1.25±0.02	
			1.0	1.01±0.02	
1.0	45	195±5	2.7	0.80±0.02	1.02±0.05
			3.5	0.90±0.02	
			4.3	0.90±0.02	
			10	0.85±0.02	
			1.0	1.00±0.02	
1.0	50	163±5	2.7	0.80±0.02	1.00±0.05
			3.5	0.70±0.02	
			4.3	0.75±0.02	
			10	0.75±0.02	
			1.0	1.00±0.02	

Tablo 5.11 Farklı teorik yöntemlerle hesaplanan kritik genlik oranları

	Klasik	Sızma			
		Direk ε açılımı	γ _{exp} =1.840 β _{exp} = 0.52	γ=1.7 β = 0.4	Seri ve Montecarlo
C ⁻ /C ⁺	1	1/2.7	1/3.5	1/4.3	1/10

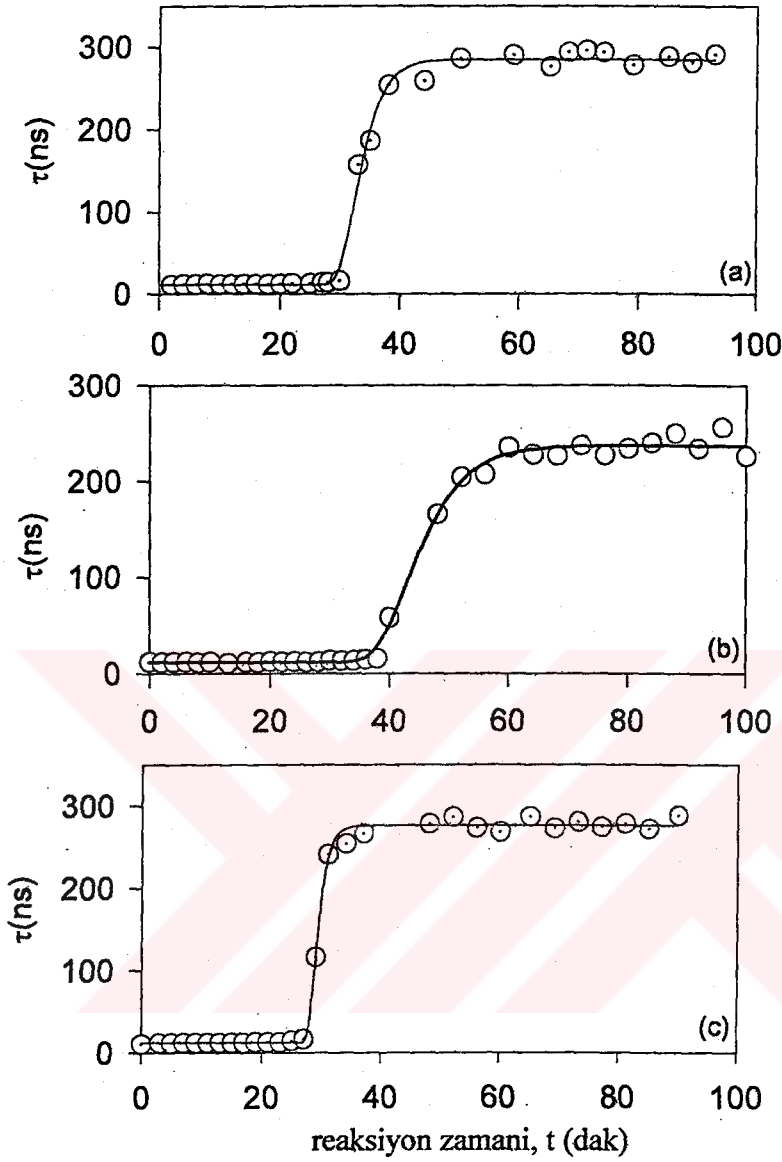
5.3 Karışık Kopolimer Sistemlerinde Ağ Yapı Oluşumu ve Kritik Üslerin Hesaplanması

5.3.1 PMMA-PEMA ağ yapı oluşumu

Bu bölümde ilk olarak serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen MMA ve EMA gibi iki farklı polimer sisteminin karışımından oluşan bulk karışık kopolimer sisteminde zaman ayrımlı floresans tekniği kullanılarak farklı sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için sol-camsı faz geçişi takip edilmiş ve camsı faz geçiş noktası civarında ortalama küme (camsı küme) büyüklüğü ve jel (camsı ağ) kesrini tanımlayan kritik üsler hesaplanmıştır.

Zaman ayrımlı floresans teknik kullanılarak serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen PMMA-PEMA karışık polimer sisteminde çapraz bağlayıcı olarak EGDM, başlatıcı olarak AIBN ve floresans probe olarak da Py kullanılmıştır. PMMA-PEMA ağ yapı oluşum süresince çapraz bağlayıcı, başlatıcı konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak sadece farklı EMA konsantrasyonları için sol-camsı faz geçişi izlenerek ağ yapı oluşum süreci incelenmiştir.

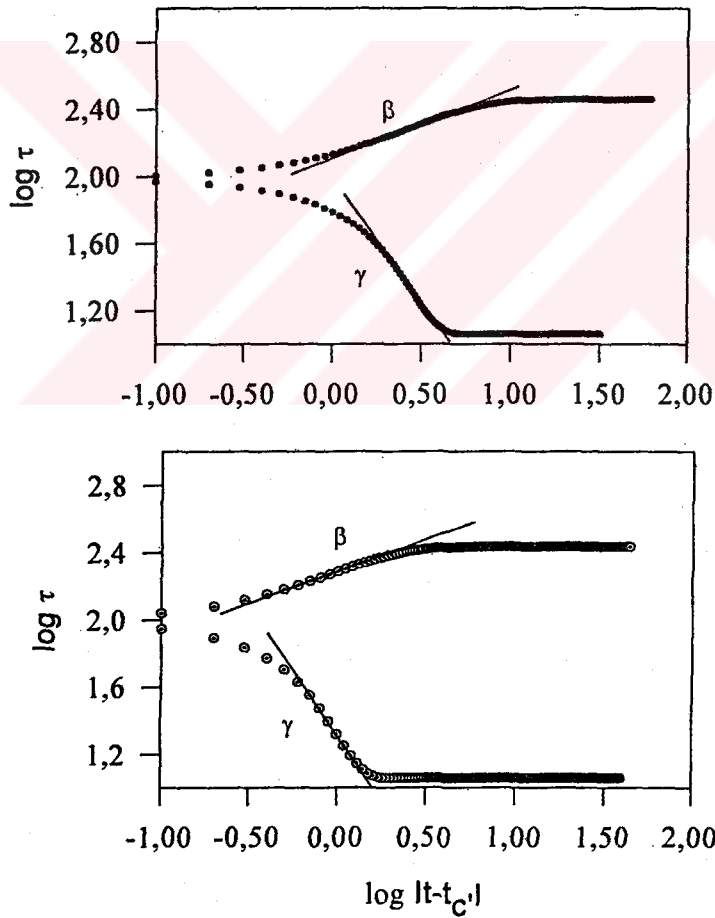
Zaman ayrımlı floresans spektrometresi ile Py molekülüne ait floresans bozunum eğrileri denklem (5.1) ile verilen tek üstel fonsiyona fit edilerek farklı monomer konsantrasyonlarında hesaplanan yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi ve faz geçiş bölgesinde daha çok noktaya sahip olabilmek için eğrilere ait seçilmiş en iyi fitler Şekil 5.57'de gösterilmektedir. Çapraz bağlayıcı ve sıcaklık değerleri sabit tutularak sadece EMA konsantrasyonunun değişimi sonucu PMMA-PEMA karışık kopolimer sisteminde ağ yapı oluşum süresince jel etkisinin başlangıç noktasının oldukça az bir değişim gösterdiği gözlenmiştir. Farklı monomer konsantrasyonları için eldelenen jel etkisinin başlangıç noktası değerleri Tablo 5.12'de verilmektedir.



Şekil 5.57 PMMA-PEMA karışık kopolimer sisteminde ağ yapı oluşum süresince hacimce % a) 5, b) 30 ve c) 98.5 EMA içeren örnekler için yaşam zaman değişim eğrileri.

Ağ yapı oluşum süresince reaksiyon zamanının artması ile uzun polimer zincirlerinin oluşumu sonucu ortam yoğunluğu artar ve jel etkisinin başlangıcı olarak tanımlanan belli bir kritik noktada Py aromatik molekülü tıpkı serbest radikaller gibi hareket kabiliyetini kaybeder. Polimerizasyonda zamanın artması ile bağlanma olasılığı artacağından zaman bağlanma olasılığı ile orantılı alınabilir. Statik sızma teorisine göre; jel etkisi ortaya çıkmadan önce ortamda sadece küçük kümeler mevcuttur, bu yüzden küme büyüklüğü (polimerizasyon derecesinin ağırlık

ortalaması) başlangıçta çok küçük olan P_y yaşam zamanını ile orantılanır, jel etkisinin ortaya çıkmasından sonra ise artık camsı bir ağ yapısı oluşur ve pek çok P_y molekülü bu ağ yapı içerisinde tuzaklanarak yaşam zamanlarında artış gözlenir. Denklem (5.11) ve (5.12) ile camsı faz geçiş noktasının altında ve üzerinde tanımlanan kritik üsleri hesaplamak üzere hacimce % 5 ve % 50 EMA içeren örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler Şekil 5.58'de gösterilmektedir. Buradaki fit değerlerinden PMMA-PEMA karışık polimer sistemi için elde edilen kritik üsler $\beta=0.37 \pm 0.015$ ve $\gamma=1.69 \pm 0.05$ olarak hesaplanmış ve sonuçlar sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur. Kritik üsler litaretür ile uyum içinde olan $10^{-2} < (t - t_c)/t_c < 10^{-1}$ kritik aralıkta hesaplanmıştır. Tablo 5.12'de sunulan kritik üsler Bölüm 5.2'deki sonuçlara benzer olarak litaretürdeki % 10 luk bir hata sınırının dışına çıkmamıştır.



Şekil 5.58 Zaman ayrımlı floresans spektrometre ile hacimce % a) 5 ve b) 50 EMA içeren örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler.

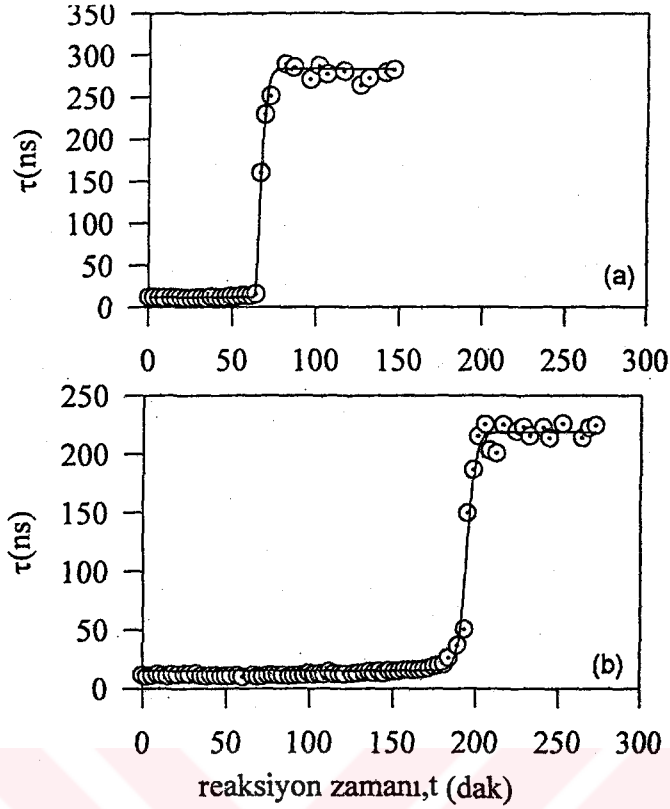
Tablo 5.12 FTRF teknik kullanılarak PMMA-PEMA karışık polimer sistemi için hesaplanan fiziksel parametreler

EMA (%hacim)	MMA (%hacim)	T (°C)	EGDM (%hacim)	t_{max} (dak)	t_c (dak)	β	γ
0.0	98.5	70	1.5	23.8	23.5	0.40	1.70
5.0	93.5	70	1.5	32.6	32.0	0.40	1.70
10	88.5	70	1.5	35.7	35.4	0.39	1.70
30	68.5	70	1.5	42.7	42.5	0.38	1.60
40	58.5	70	1.5	35.7	35.4	0.37	1.70
50	48.5	70	1.5	39.5	39.3	0.37	1.68
70	28.5	70	1.5	36.3	36.0	0.37	1.60
98.5	0.0	70	1.5	29.8	29.5	0.36	1.66

PMMA-PEMA ağ yapı oluşum süreci farklı EMA konsantrasyonları için kararlı durum floresans teknik kullanılarak da çalışılmış benzer şekilde camsı faz geçiş noktası civarında hesaplanan kritik üsler sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur[96].

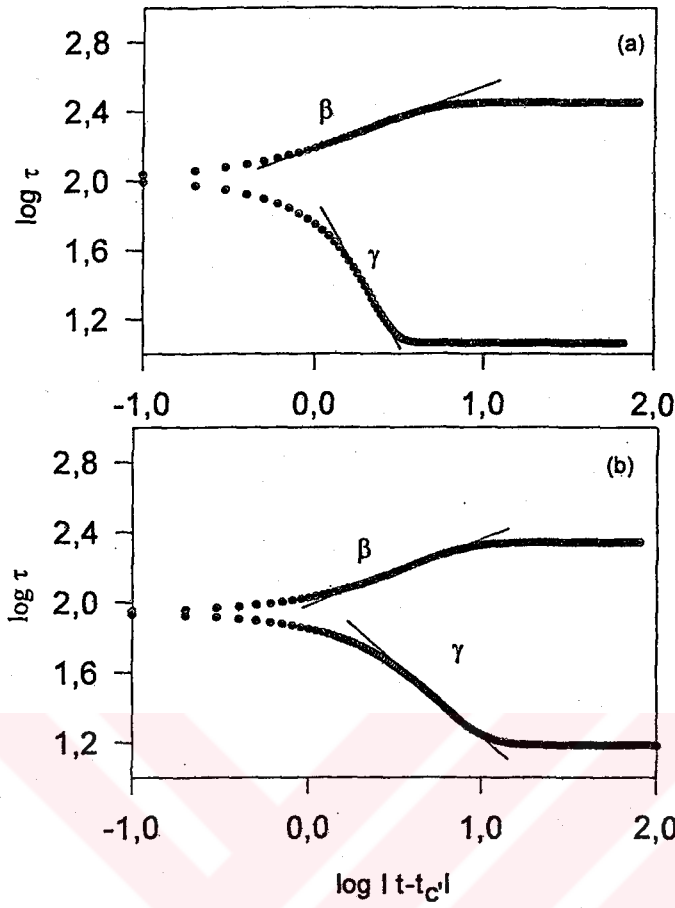
5.3.2 PMMA-PS ağ yapı oluşumu

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen bir diğer karışık kopolimer sistemi olarak PMMA-PS sistemi seçilmiştir. Zaman ayrımlı floresans teknik kullanılarak hacimce farklı S konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneylerde bir önceki karışık kopolimer sisteminde olduğu gibi çapraz bağlayıcı konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklık değeri sabit tutulmuştur. Şekil 5.59'da hacimce %10 ve %45 S içeren örneklerle ait yaşam zaman değerlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi ve faz geçiş bölgesinde daha çok dataya sahip olabilmek için eğrilere uyan en iyi fitler görülmektedir. PMMA-PS karışık kopolimer sisteminde S konsantrasyonunun artması sonucu jel etkisinin başlangıç noktasının oldukça uzun sürelerde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Farklı S konsantrasyonları için elde edilen jel etkisinin başlangıç noktası değerleri Tablo 5.13'da verilmektedir.



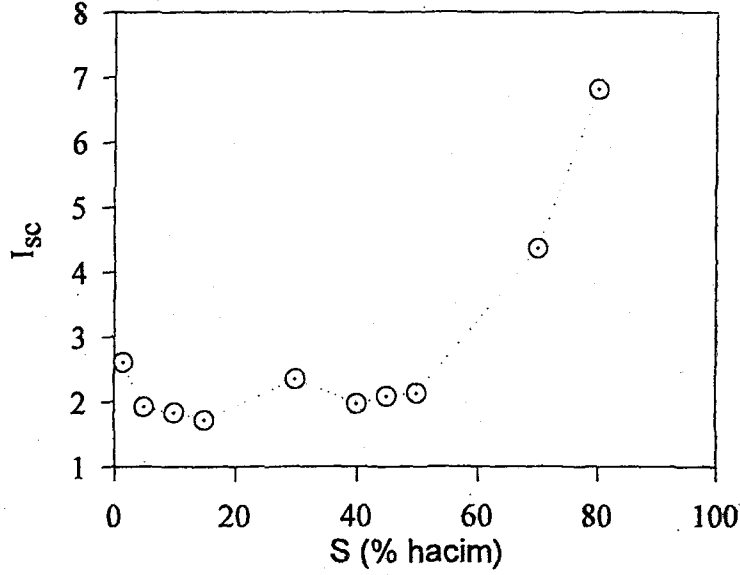
Şekil 5.59 PMMA-PS karışık kopolimer sisteminde ağ yapı oluşum süresince hacimce % a)10 ve b) 45 S içeren örneklerle ait yaşam zaman değişim eğrileri

PMMA-PS karışık kopolimer sisteminde sol-camsı faz geçiş eğrilerinin çift logaritmik eğrileri % 10 ve % 45 S konsantrasyonları için Şekil 5.60'da gösterilmektedir. PMMA-PS sisteminde çift logaritmik eğrilerin fit değerlerinden hesaplanan ortalama küme (camsı küme) n ve jel (camsı ağ) kesrini tanımlayan kritik üslerin değerleri Tablo5.13'de verilmektedir. Yapılan deneylerdeki sonuçlar üzerinden ortalama alınarak hesaplanan kritik üsler PMMA-PS karışık kopolimer sisteminde $\beta = 0.37 \pm 0.02$ ve $\gamma = 1.70 \pm 0.07$ olarak hesaplanmış ve sonuçlar sızma teorisi ile uyum içinde bulunmuştur.



Şekil 5.60 Zaman ayrımlı floresans spektrometre ile hacimce % a) 10 ve b) 45 S içeren örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler.

PMMA-PS kopolimer sisteminde ağ yapı oluşum süreci benzer şekilde kararlı durum floresans teknik kullanılarak çalışılmış ancak yüksek S konsantrasyonları için sistemde Py aromatik molekülüne ait floresans şiddetin oldukça düştüğü gözlenmiştir[104]. Bu durum Şekil 5.61'de gösterilen %45 S konsantrasyonundan sonra floresans ışık şiddetinde oldukça baskın hale geçen saçılma ile açıklanabilir.



Şekil 5.61 PMMA-PS karışık kopolimer sisteminde floresans ışık saçılma şiddet değerlerinin hacimce % S konsantrasyonuna bağlı değişimi

PMMA-PS karışık kopolimer sisteminde % 45 S konsantrasyonundan sonra Py aromatik molekülüne ait floresans şiddet tam olarak ortalama küme büyüklüğü veya jel kesri ile orantılanamaz ve bu yüzden %45 S konsantrasyonundan sonra kritik üsler için sağlıklı bir hesap yapmamız mümkün olmamıştır. Bölüm 5.4 içerisinde de anlatıldığı gibi kararlı durum floresans spektrometresi ile takip edilen floresans şiddet aromatik molekülün hem içinde bulunduğu ortamın yoğunluğuna hemde ortamın saydamlığına oldukça bağlıdır. Bu yüzden PMMA-PS karışık kopolimer sisteminde yüksek S konsantrasyonları için, camsı faz geçiş noktası civarında tanımlı olan kritik üsler ancak bu tür etkilerden etkilenmeyen zaman ayrımlı floresans teknikle çalışmak mümkün olmuştur.

Tablo 5.13 FTRF teknik kullanılarak PMMA-PS karışık kopolimer sisteminde ağ yapı oluşum süresince hesaplanan fiziksel parametreler

MMA (%hacim)	S (%hacim)	EGDM (%hacim)	T (°C)	t_{max} (dak)	t_c (dak)	β	γ
97	1.5	1.5	70	38.6	37.8	0.34	1.80
93.5	5	1.5	70	46.6	46.5	0.37	1.72
88.5	10	1.5	70	66.7	66.0	0.38	1.68
83.5	15	1.5	70	93.8	93.5	0.40	1.68
68.5	30	1.5	70	136.89	136.5	0.37	1.68
58.5	40	1.5	70	165.17	165.0	0.36	1.72
53.5	45	1.5	70	183.55	183.5	0.35	1.52
48.5	50	1.5	70	194.34	193.0	0.38	0.86
28.5	70	1.5	70	245.63	245.5	0.25	1.20
18.5	80	1.5	70	256.04	253.2	0.37	1.00
0	98.5	1.5	70	249.87	247.6	0.39	1.10

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile elde edilen farklı kopolimer sistemlerinde yapı içerisine spektroskopik casus olarak yerleştirilen aromatik moleküllerin floresans yaşam zaman veya şiddet değişimleri takip edilerek ağ yapı oluşum süreci çalışılmış, faz geçiş noktası civarında ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrine ait kritik üsler hesaplanak farklı polimer sistemlerinde evrensellik olgusu araştırılmıştır.

Ağ yapı oluşum sürecinin floresans teknikle takip edilebilmesi için floresans madde olarak seçilen moleküllerin reaksiyon ortamının yoğunluğuna ve geçirgenliğine son derece hassas olması floresans tekniğin temelini oluşturmaktadır. Deneylerimizde zaman ayrımlı floresans spektrometresi ile izlenen ağ yapı oluşum süresince uzun polimer zincirlerinin oluşumu sonucu ortam yoğunluğunun artması ile bu yapı içerisinde hareket kabiliyeti yitirmeye başlayan aromatik moleküle ait yaşam zamanlarının artış göstermeye başladığı zaman, ağ yapı oluşumunun başlangıç zamanı olarak tanımlanmıştır[83-88]. Farklı bulk kopolimer sistemlerinde gerçekleştirilen deneylerimiz sonucu sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması sonucu ağ yapı oluşumunun başlangıç zamanının daha kısa sürelerde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ağ yapı oluşumunun deneysel tayini oldukça zordur. İlk kez 1945'de Walling MMA-EGDM ve VA-DA kopolimer sistemlerinde reaksiyon ortamında oluşan kabarcıkları ölçmüş ve bu kabarcıkların artış noktasını ağ yapı oluşumunun başlangıç noktası olarak tayin etmiştir. Daha sonra farklı polimer sistemlerinde, Zhu ve Hamielec gravimetrik yöntem[48], Loutfy floresans teknik[33-35], Serrano ve arkadaşları ise hem floresans teknik hemde DSC tekniği kullanarak[27] farklı sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için ağ yapı oluşum sürecini çalışmışlardır. Farklı teknikler kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucu sıcaklık ve çapraz bağlayıcının artması ile ağ yapı oluşumunun daha kısa sürelerde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Zaman ayrımlı floresans spektrometresi ile gerçekleştirdiğimiz deneylerimiz ile literatürde elde edilen veriler

paralellik göstererek floresans tekniğın ağ yapı oluşumunun çalışılmasında oldukça etkin bir yöntem olduğu gözler önüne serilmiştir.

Ağ yapı oluşum sürecinde reaksiyonun başlangıç aşamasında hareketli halde bulunan aromatik moleküller ortam viskozitesinin artış göstermesi ile tıpkı serbest radikaller gibi difüzyon kontrollü hale gelirler ve jel etkisinin başlangıç noktasında oluşan ağ yapı içerisinde tuzaklanır. Zaman ayrımlı floresans teknik kullanılarak farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süresince aromatik moleküllerin oluşan içerisinde tuzaklanmaya başladığı jel etkisinin başlangıç noktası, daha önce S-DVB kopolimer sistemi için yapılan simülasyon çalışmalarının sonuçlarına dayanılarak[90] faz geçiş eğrilerinin birinci türev maksimumu olarak tanımlanmıştır[94,96-98]. Farklı çapraz bağlayıcı ve sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilen deneylerimiz sonucu, jel etkisinin başlangıç noktasının ağ yapı oluşumunun başlangıç noktasından daha sonra ortaya çıktığı görülmektedir. Literatürde ağ yapı oluşumu ile jel etkisinin başlangıç noktası arasındaki ilişki ilk kez Gordon tarafından vurgulanmıştır[48]. Gordon farklı kopolimer sistemlerinde yaptığı yoğun çalışmalar sonucu jel etkisinin daima ağ yapı oluşumundan sonra ortaya çıktığını bulmuştur ve bu sonuçlar floresans teknikle bulduğumuz sonuçlarla uyum içerisinde olup floresans tekniğın ağ yapı oluşumu ile jel etkisinin başlangıç noktası arasındaki farkı oldukça hassas olarak tayin ettiğı sonucunu ortaya çıkmıştır.

Deneylerimizde zaman ayrımlı floresans spektrometresi ile ağ yapı oluşumunun takip edildiğı farklı kopolimer sistemleri için başlangıç monomer konsantrasyonları bulunmuş ve daha sonra ağ yapı oluşum süresince gerçekleşen monomer dönüşümleri hesaplanmıştır. Ağ yapı oluşum süresince, aromatik moleküle ait floresans yaşam zaman değerlerinin sabit kaldığı başlangıç bölgesinde, oldukça az bir monomer dönüşümü gerçekleşmiştir. Floresans yaşam zamanlarının artış göstermeye başladığı ağ yapı oluşumun başlangıç noktasından sonra sistemde üstel bir azalma ile tanımlanan oldukça baskın bir monomer dönüşümü gözlenmiştir. PMMA kopolimer sisteminde tam jel etkisinin başlangıç noktasına karşılık gelen noktada ortalama %25.3 monomer dönüşümü hesaplanmış ve bu sonuç ilk kez Norrish ve Brookman tarafından PMMA kopolimerizasyonu için jel etkisinin

başlangıç noktasında hesaplanan % 20-25'lik monomer dönüşümü ile uyum içerisinde bulunmuştur[50]. Benzer şekilde PEMA ve PS kopolimer sistemlerinde de jel etkisinin başlangıç noktası civarında hesaplanan ortalama %30'luk dönüşüm literatürle kıyaslanır ölçüdedir. Farklı kopolimer sistemlerinde jel etkisinin ortaya çıkmasından sonra ise sistemde oldukça yüksek monomer dönüşümlerinin gerçekleştiği hesaplanmıştır. Monomer dönüşümüne sıcaklık ve çapraz bağlayıcının etkisini araştırmak üzere yaptığımız deneylerde sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması sonucu monomer dönüşümün hızlandığı gösterilmiştir. Literatürde MMA-EGDM kopolimer sisteminde Zhu ve Hamielec[48], O'Neil ve Torkelson[50-53], Loutfy[35] gibi bazı bilimadamları ağ yapı oluşum süresince monomer dönüşümünü zamanın bir fonksiyonu olarak çalışmışlar ve sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması sonucu dönüşümü daha hızlı gerçekleştiğini gözlemişlerdir. Literatürdeki çalışmalarla paralellik gösteren deneylerimiz sonucu, farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşum süresince monomer dönüşümünün çalışılması için floresans tekniğin ne kadar etkin bir teknik olduğu söylenebilir.

Ağ yapı oluşum süresince farklı kopolimer sistemlerinde başlama (k_i), büyüme (k_p) ve sonlanma (k_t) adımlarını tanımlayan hız sabitlerinin bir bileşkesi olarak tanımlanan etkin hız sabiti (k_r) hesaplanarak, sıcaklığın ve çapraz bağlayıcının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu hız sabitleri reaksiyon davranışlarını tahmin etmek ve polimer zincir özellikleri açısından oldukça önemli olmasının yanı sıra bu parametrelerin deneysel olarak hesaplanması oldukça zordur. Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile ağ yapı oluşum süresince reaksiyonun başlangıcında sabit olan hız sabitleri jel etkisinin ortaya çıkması ile artış veya azalma gösterir ancak ağ yapı oluşum süresince başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını tanımlayan bileşke hız sabitinin sabit olduğu düşünülmektedir. Serbest radikal zincir kopolimerizasyonunda hesaplanan etkin hız sabiti sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hesaplanmış, sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile monomer dönüşümünün hızlandığı, polimerizasyonunun ivme kazandığı ve dolayısıyla etkin hız sabitinin arttığı gösterilmiştir. Literatürde serbest radikal zincir kopolimerizasyonunda tanımlı olan hız sabitleri farklı polimer sistemleri için değişik deneysel teknikler kullanılarak

hesaplanmıştır. MMA polimerizasyonu boyunca Fourier transform infrared spektroskopi (FTIR) kullanılarak ortamdaki monomer dönüşümü hesaplanmış ve buna bağlı olarak düşük dönüşüm ve yüksek dönüşümler için sonlanma hız sabiti, k_t 'nin değişimi hesaplanmıştır[105]. Burada dönüşümün arttığı jel etkisi bölgesinde sonlanmanın yavaşlayıp k_t 'nin azaldığı gösterilmiştir. Büyüme hız sabiti, k_p 'nin ölçülmesi için ise elektron spin rezonans (ESR)[106] ve pulsed lazer polimerizasyon (PLP)[107] teknikleri kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucu MMA ve S için hesaplanan k_p değerlerinin dönüşüme bağlı olarak çok fazla değişmediği ancak sıcaklığa bağlı olarak artış gösterdiği bulunmuştur[107]. Etkin hız sabiti, k_r büyüme hız sabiti k_p ile doğrudan orantılı olup sıcaklık artışı ile etkin hız sabitinde arttığı görülmüştür. Ağ yapı oluşum süresince farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşumunun başlangıç zamanı ve etkin hız sabiti değerleri kullanılarak sırasıyla ağ yapı oluşumu için başlangıç ve etkin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Burada farklı kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşumunun başlangıcı için daha yüksek aktivasyon enerji değerleri bulunmuş ve buna dayanarak ağ yapı oluşumunun başlangıcı için daha fazla bir enerjiye ihtiyaç duyulduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Son olarak çapraz bağlayıcı konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak hesaplanan aktivasyon enerji değerlerinden, çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması ile daha fazla bağlanma noktası içeren sistemin ağ yapı oluşumu daha hızlı gerçekleşerek daha az bir enerjiye ihtiyaç duyduğu hesaplanmıştır[84].

Yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kopolimerizasyon deneylerinde çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması ile oldukça hızlı gerçekleşen ağ yapı oluşum sonucu aromatik moleküle ait yaşam zaman değerlerinin doyum değerlerinde bir düşme gözlenmiştir. Literatürde çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması sonucu jel etkisinin ortaya çıktığı noktada monomerlerin büyük bir çoğunluğunun reaksiyona girmeden kaldığı bilinmektedir[48]. Zaman ayırmalı floresans spektrometresi ile yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneylerde çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması ile reaksiyona girmeden kalan monomerler olduğu ve bunun sonucu olarakda floresans yaşam zamanlarının bir azalma gösterdiği söylenebilir.

Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu düşük dönüşümlerle tanımlanan başlangıç bölgesi, dönüşümün hızlandığı jel etkisi bölgesi ve en son olarak da eğer reaksiyon sıcaklığı seçilen polimerin camsı geçiş sıcaklığının altında ise camsı bölge olmak üzere üç farklı bölgeye sahiptir. Burada farklı bulk kopolimer sistemlerinde ağ yapı oluşumu için seçilen reaksiyon sıcaklıkları polimerin camsı geçiş sıcaklığının altında tutulmuş ve zaman ayırmalı floresans spektrometresi ile camsı geçiş izlenmiştir. Camsı faz geçiş noktasının altında ortamda sadece yeni oluşmaya başlayan farklı boyutlarda küçük kümeler (camsı küme) mevcuttur ve bu kümelerin büyüklüğünün artması ile içeride tuzaklanan aromatik moleküllerin sayısı ve dolayısıyla floresans şiddet veya yaşam zamanları artacaktır. Camsı faz geçiş noktasının altında floresans şiddet veya yaşam zamanı bu ortalama küme (camsı küme) büyüklüğünü ölçer. Camsı faz geçiş noktasının üzerinde ise floresans şiddet ya da yaşam zamanı camsı ağ yapıya ait monomerlerin ortamda bulunan tüm monomerlere oranı olarak tanımlanan jel kesri (camsı ağ) ile orantılanabilir. Camsı faz geçiş noktası, jel noktasının üzerinde olduğu için bu noktada sistemde ağ yapıya dahil olmayan küçük kümeler mevcut değildir, bu yüzden bu nokta civarında ortamda bulunan küçük kümelerden katkıları hesaba katmayacak herhangi bir düzeltme yapmamıza gerek yoktur. Farklı kopolimer sistemlerinde camsı faz geçiş noktası civarında hesaplanan ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrini tanımlayan kritik üsler sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur[94,96,97]. Sonuç olarak ilk kez farklı polimer sistemlerinde faz geçişlerinin çalışıldığı, zaman ayırmalı floresans tekniğinin bu tür polimer sistemleri için oldukça duyarlı bir teknik olduğu söylenebilir.

Zaman ayırmalı floresans teknikle elde edilen sonuçlar kararlı durum floresans teknik ile yapılan deneylerimizle karşılaştırılmış, S polimer sisteminin dışında diğer tüm polimer sistemleri için sonuçlar zaman ayırmalı floresans spektrometre kullanılarak elde edilen sonuçlarla paralellik göstermiştir. Ancak S polimer sistemi literatürde de bilindiği üzere ağ yapı oluşum süresince yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında ortamda oluşan mikrojeller nedeniyle faz ayrışımına neden olarak sistemin homojenliğini bozmaktadır[108,109]. Bu yüzden sistemin homojenliğine oldukça duyarlı olan kararlı durum floresans teknikle S-DVB

kopolimer sisteminde faz geçiş noktası civarında faz ayrışımı sonucu oluşan optik bulanıklılık sonucu kritik üsler hesaplanamamıştır.

Farklı kopolimer sistemlerinde sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna bağlı olarak faz geçiş noktasının yeri değişebilir yani faz geçiş noktasının yeri evrensel değildir ancak faz geçiş noktası civarında sistemdeki ölçeklenebilir fiziksel büyüklüklere ait kritik üslerin evrensel olduğu savunulmaktadır. Literatürde tanımlı olan sol-jel faz geçişleri ile deneylerimizde gözlediğimiz camsı faz geçişlerinde sızma teorisinin sonuçları ile aynı evrensellik sınıflandırmasına dahil olduğunu söyleyebiliriz.

Polimer sistemlerinde evrensellik olgusunun araştırılması için bulk kopolimer sistemlerinin yanı sıra, ilk kez PAAm hidrojellerinde de çalışılmıştır. Çözücü içeren polimer sisteminde floresans molekül olarak suda çözölme özelliğinden dolayı pirenin seçilmiştir. Bu aromatik molekülün pirene göre oldukça küçük yaşam zamanına sahip olması nedeniyle PAAm sisteminde ağ yapı oluşum süreci kararlı durum floresans teknik kullanılarak gözlenmiştir. Kararlı durum floresans teknik ortamın saydamlığına son derece duyarlı olduğu için seçilen monomer ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonları literatürde UV kullanarak yapılan deneyler sonucu[110,111] geçen ışığın şiddetindeki değişimin en az olduğu aralıktan seçilmiştir. Literatürde floresans molekül olarak seçilen pirenin aromatik molekülünün ortamın pH'ına son derece bağlı olduğu ve pH'a bağlı olarak pirenin emisyon spektrumunda kaymalar olduğu gözlenmiştir[99-101]. PAAm polimerizasyon deneylerimizden önce ilk olarak saf pirenin molekülünün farklı pH çözeltilerindeki emisyon spektrumları takip edilmiş ve literatürle uyumlu olarak yüksek pH'larda (bazik ortam) uzun dalgaboyunda (512nm), düşük pH'larda (asidik ortam) kısa dalgaboyunda (427nm) bir emisyon gözlenmiştir. İlk olarak bu kaymaya yukarıda verilen pH etkisinin neden olduğu düşünölmüş ancak polimerizasyon sırasında ortamın pH'ı hep sabit kaldığı için bu kayma pH etkisi değil polimer pirenin etkileşimi ile açıklanabilir. Bu çalışmada floresans molekül olarak seçilen pirenin molekülünün akrilamite bağlandığı savunulmaktadır[102,103]. Bu iddianın doğruluğunu araştırmak üzere birtakım ek deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk olarak içerisindeki çözücüsü (su) kaybolan

tamamen kurumuş haldeki PAAm jelinin saf sudaki şişme süreci takip edilmiştir. Jel kuru halde iken birbirine çok yakın olan pirenin molekülleri excimer oluşturmuş ve şişme ile excimer peakinden monomer peakine doğru bir kayış göstermiş ve şişme zamanının artmasına rağmen sistemdeki 427nm dalgaboyundaki peakin kaymadığı yani pirenin moleküllerinin serbest hale geçmediği gözlenmiştir. Şişme sırasında pirenin floresans emisyon şiddetinin zamanla arttığı gözlenmiştir. Literatürde düşük çapraz bağlayıcı içeren PAAm jellerinin UV ile takip edilen şişme sürecinde de geçen ışık şiddetinin arttığı gözlenmiştir[112], buradan jelin şiştikçe daha saydam hale geldiği söylenebilir. Yapılan bir diğer çalışmada ise PAAm jeli çok yüksek sıcaklıklara kadar tavllanmış ve 427nm'deki dalgaboyunda herhangi bir kayma gözlenmemiştir. Bu bilgiler ışığı altında 427nm'deki dalgaboyu için bağlı pirenin moleküllerini temsil ettiği söylenebilir. Literatürde benzer olarak aromatik molekül olarak seçilen pirenin molekülünün hem NIPA[113] jellerine, hemde proteine[114] bağlandığı yapılan çalışmalar sonucu gösterilmiştir. Son olarak pireninin sisteme polimerleşme sırasında bağlandığını açıklayabilmek için pirenin içermeyen bir AAm jeli hazırlanmış ve bu jel pirenin çözeltisi içerisinde bırakılarak pireninin jele olan difüzyonu çalışılmıştır. Pirenin çözeltisinin jele difüzyonu sonucu sadece 512nm dalgaboyunda bir emisyon gözlenmiştir, buda serbest pireninleri temsil eder ve pireninin jele sadece polimerleşme sırasında bağlandığı söylenebilir. PAAm ağ yapı oluşum süresince farklı monomer, çapraz bağlayıcı konsantrasyonları ile sıcaklık değişimleri için reaksiyon ortamında bulunan bağlı ve serbest pirenin molekülleri takip edilerek reaksiyonun ilerlemesi ile serbest pirenin moleküllerinin sayısı azalırken, bağlı hale geçen pirenin moleküllerinin sayısının artış gösterdiği gözlenmiştir. Sonuç olarak çözücüsüz polimer sistemlerinde floresans madde olarak seçilen piren molekülü polimer ile reaksiyona girmeyip sadece oluşan ağ yapı içerisinde tuzaklanırken, hidrojellerde floresans molekül pirenin polimer ile etkileşerek polimerizasyon boyunca kayma gösteren emisyon spektrumundan da anlaşılacağı üzere sisteme bağlandığı savunulmaktadır.

Kararlı durum floresans teknikle farklı monomer, çapraz bağlayıcı ve sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen PAAm polimerizasyonun deneylerimizde de ağ yapı oluşumunda oldukça önemli bir parametre olan jel noktasının yeri reaksiyon

ortamına konan bir bilya ile tayin edilmiştir. Başlangıçta reaksiyon ortamında hareketli bulunan bilya, ortam yoğunluğunun artması ile belli bir noktada hareket kabiliyeti durur. Bilyanın hareketsiz kaldığı bu nokta literatürde tanımlandığı üzere jel noktası olarak tayin edilmiştir[115]. Bu polimerizasyon sistemi için 0.5M monomer konsantrasyonundan daha düşük konsantrasyonlarda sistemde bir jelleşme meydana gelmez yani 0.5M jelleşmenin gerçekleştiği kritik monomer konsantrasyonudur. Literatürde hidrojellerde daha önce yapılan pekçok çalışmada ortamdaki su yani çözücü miktarı artarsa elde edilen ağ yapının oldukça gevşek olduğu, belli bir kritik su konsantrasyonundan sonra sistemde bir jelleşme görülmediği gösterilmiştir[116]. Jelleşmenin gerçekleştiği kritik monomer konsantrasyonunun üzerindeki monomer konsantrasyonlarında tayin edilebilen jel noktasının altında ortamda sadece yeni oluşmaya başlayan küçük kümeler mevcuttur ve floresans şiddet bu ortalama küme büyüklüğünü ölçer, herhangi bir düzeltmeye gerek yoktur. Ancak jel noktası civarında floresans şiddet hem jele ait büyük kümeden hemde daha jele katılmayan küçük kümelere gelen katkıları içerir. Jel noktasından sonra bu küçük kümelereki değişimin, jel noktasından önce oluşan kümelerle aynı hızla ama ters yönde bir değişim gösterdiği bilinmektedir. Ortalama küme büyüklüğü ile orantılı kabul edilen floresans şiddetin jel noktasına kadar olan değişiminin tam jel noktasında oluşturulan bir simetri eksenine göre tersi alınır ve bu değişim jel noktasından sonra ortamda bulunan küçük kümelere katkıları olarak tanımlanır. Jel noktasının üzerinde toplam şiddetten bu küçük kümelere gelen katkı çıkartılarak elde edilen düzeltilmiş şiddet jel kesri ile orantılanır. Bu çalışmada hesaplanan kritik üsler 5M'dan 2M'a kadar olan yüksek monomer konsantrasyonları için sızma teorisi ile, 1M'den 0.65M'a kadar olan düşük monomer konsantrasyonları için ise klasik teoremin sonuçları ile uyum içerisinde bulunmuştur. Sonuç olarak 2M ve 0.65M kritik üs değerleri için geçiş konsantrasyonları olarak tanımlanabilir. Bu sonuçların yorumlanması için ilk olarak kritik üslerin güvenle hesaplandığı kritik aralıklar hesaplanmış ve yüksek monomer konsantrasyonlarında bu aralık oldukça dar ($\left| \frac{P - P_c}{P_c} \right| \geq 0.01$) iken, düşük

monomer konsantrasyonları için geniş ($\left| \frac{P - P_c}{P_c} \right| \geq 0.1$) hesaplanmıştır. Bu

sonuçlara dayanarak düşük monomer konsantrasyonlarında kritik noktadan uzaklaşıldığı için sızma değerlerinden klasik değerlere geçiş açıklanabilir.

Jelleşme için sızma ve klasik teorinin öngördüğü evrensellik sınıflarının,

$$\left| \frac{P - P_c}{P_c} \right| \propto N^{-1/3} \text{ şeklinde tanımlanan Ginzburg kriteri ile birbirinden ayrıldığı}$$

bilinmektedir[117]. Burada N, iki dallanma noktası arasındaki ortalama monomer sayısı (zincir uzunluğu) olarak tanımlanmaktadır. Ginzburg kriterine göre, eğer N değeri çok büyükse, tanımlanan kritik aralık oldukça büyük olacaktır. Ve burada klasik teorinin sonuçları geçerli olur. N değeri küçükse veya ortalama bir değerde ise tanımlanan kritik aralık küçülür ve burada da sızma teorisinin sonuçları geçerlilik kazanır. PAAm polimerizasyon deneylerimizde elde edilen kritik üslerin monomer konsantrasyonuna bağlı olarak sızma değerlerinden klasik değerlere geçişini yorumlamak üzere son olarak farklı monomer konsantrasyonları için Ginzburg kriteri ile tanımlanan N değerleri hesaplanmıştır. Deneylerimizde geçiş konsantrasyonları 2M ve 0.65M için, iki dallanma noktası arasındaki ortalama monomer sayısı (zincir uzunluğu) olarak tanımlanan N değerleri sırasıyla 435 ve 1300 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar Ginzburg kriterinin öngördüğü N değeri sonuçlarına göre sızma değerlerinden klasik değerlere geçişini açıklayabilir. PAAm kopolimer sisteminde 0.65M monomer konsantrasyonundan daha düşük konsantrasyonlarda ise (0.5M'a kadar jel noktasının yeri tayin edilebilse bile) sonuçlar ne sızma ne de klasik teori ile uyum içerisinde bulunmuştur. Sonuç olarak bu çok düşük monomer konsantrasyonlarında sistemde bir ölçekleme davranışı gözlenmediği bulunmuştur. Literatürde bu tür crossover Rubinstein ve Colby tarafından küme dağılımı üsteli olarak tanımlanan, τ değeri için gözlenmiştir[114]. Burada τ kritik üsteli NMR, ışık saçılması ve viskozite gibi birbirinden bağımsız metodlarla hesaplanmış ve herbir metod ile bulunan sonuçlar sızma değerlerinden ($\tau=2.2$) klasik değerlere ($\tau=2.5$) bir geçiş sergilemiştir. Bu geçiş Colby ve Rubinstein tarafından benzer şekilde Ginzburg kriteri ile açıklanmıştır.

Literatürde ağ yapı oluşum sürecince ortalama küme büyüklüğü ve jel kesrine ait kritik üsler literatürde jel noktası civarında tanımlanmıştır. Hidrojellerde yapılan deneyler sonucu tam olarak tayin edilebilen jel noktasında literatürle uyumlu olarak

hesaplanabilen kritik üsler bize floresans tekniğın faz geçişlerinin çalışılmasında oldukça etkin ve yeni bir teknik olduğu iddiasını savunmamıza olanak vermiştir. Bulk polimer sistemlerde de benzer kritik üslerin hesaplanması sol-jel faz geçişleri ile camsı geçişlerin aynı evrensellik sınıflamasına dahil olduğu sonucunu ortaya çıkartmıştır.

Tek tür polimer yapısı içeren sistemlerin yanı sıra PMMA-PEMA ve PMMA-PS gibi iki farklı polimer sisteminin karışımından oluşan karışık kopolimer sistemlerin de de zaman ayrımlı floresans teknik kullanılarak izlenen ağ yapı oluşum sonucu camsı geçiş noktası civarında ortalama küme (camsı küme) ve jel (camsı ağ) kesrini tanımlayan kritik üsler hesaplanmıştır. PMMA-PEMA karışık kopolimer sistemi için her iki floresans teknik ile bulunan sonuçlar sızma teorisi ile uyum içerisinde hesaplanırken[96], PMMA-PS karışık kopolimer sisteminde ise zaman ayrımlı floresans teknikle gerçekleştirilen deneyler sonucu hesaplanan kritik üsler sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuş, kararlı durum floresans teknik ile gerçekleştirilen deneyler sonucu ise %30S konsantrasyonundan sonra kopolimer sisteminde oluşan faz ayrımı nedeniyle ortamdaki saçılma artmış ve kritik üsler hesaplanamamıştır[104]. Burada kararlı durum floresans tekniğın belli bir S konsantrasyonundan sonra ortamda oluşan bulanıklılığa oldukça duyarlı olduğu ve bu yüzden bu S konsantrasyonundan sonra ölçülen floresans şiddetin ortalama küme büyüklüğü ve jel kesri ile orantılanamadığı sonucu ortaya çıkmıştır.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında floresans teknik kullanarak farklı kopolimer sistemlerde ağ yapı oluşum süreci ve ağ yapı oluşumu boyunca faz geçiş noktası civarında tanımlı olan bazı fiziksel büyüklüklere ait kritik üsler hesaplanmıştır. Bulgularımız literatürde bulunan sonuçlarla paralellik sergileyerek, kullanılan floresans tekniğın ağ yapı oluşum süreci için ne kadar hassas bir teknik olduğu sonucunu ortaya çıkmıştır. Polimerlerde ağ yapı oluşumları ve evrensellik olgusu üzerine yapılan çalışmalar halen devam etmekte ve yeni deneysel sonuçlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaç doğrultusunda, floresans teknik ile çok farklı polimer sistemlerinde (sıcaklığa duyarlı NIPA jelleri, aromatik molekül etiketli AAm jelleri...) ve farklı polimerizasyon (fotopolimerizasyon gibi) yöntemleri ile benzer

deneyler gerçekleştirip, ağ yapıları üzerine olan araştırmalarımızı devam ettirmek gelecek çalışmalarımız arasındadır.



KAYNAKLAR

- [1] Osada, Y., Kajiwarra, K., 2001. Gels Handbook, Academic Press, San Diego CA, USA.
- [2] De Rossi, D., Kajiwarra, K., Osada, Y., Yamauchi, A., 1991. Polymer Gels, Plenum Press, NY.
- [3] De Gennes, P.G., 1979. Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Itaca, NY.
- [4] Herman, F.M., 1989. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley&Sons, NY.
- [5] Tanaka, T., 1981. Gels, *Scientific American* 244, 124.
- [6] Tanaka, T., 1980. Phase Transition in Ionic Gels. *Phys. Rev. Lett.* 45, 1636.
- [7] Ilavsky, M., 1982. Phase Transition in Swollen Gels. 2. Effect of Charge Concentration on the Collapse and Mechanical Behaviour of Polyacrylamide Networks. *Macromolecules*, 15, 782.
- [8] Tanaka, T., Nishio, I., Sun, S.T., Ueno-Hisho, S., 1982. Collapse of Gels in an Electric Field, *Science*, 218, 467.
- [9] Dusek, K., 1982. In Developments in Polymerization-3 Harward, R. N., Ed. Applied Science, London.
- [10] Okay, O., Kurz, M., Lutz, K., Funke, W., 1995. Cyclization and Reduced Pendant Vinyl Group Reactivity during the Free-radical Cross-Linking Polymerization of 1,4-Divinylbenzene, *Macromolecules*, 28, 2728.
- [11] Naghash, H.J., Okay, O., Yagci, Y., 1996. Gel Formation by Chain Crosslinking Photopolymerization of Methylmethacrylate and Ethyleneglycoldimethacrylate. *Polymer*, 38, 1187.
- [12] Okay, O., Haghash, H.J., 1994. Pendant Vinyl Group Reactivity During Free-Radical Crosslinking Copolymerization of MMA and EGDM, *Polymer Bulletin*, 33, 665.
- [13] Dusek, K., Spevacek, J., 1980. Cyclization in Vinyl-Divinyl Copolymerization, *Polymer*, 21, 750.

- [14] Tobita, H., Hamielec, A.E., 1992. Control of Network Structure in Free-Radical Crosslinking Copolymerization. *Polymer*, **33**, 3647.
- [15] Li, Y., Tanaka, T., 1992. Phase Transitions of Gels. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **22**, 243.
- [16] Flory, P. J., 1953. Principles of Polymerization Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, London.
- [17] Flory, P. J., 1941. Molecular Size Distribution in Three Dimension Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3083.
- [18] de Gennes, P.G., 1979. Scaling Concepts in Polymer Physics Cornell University Press, Ithaca, N.Y.
- [19] Stockmayer, W. H., 1943 Theory of Molecular Size Distribution and Gel Fraction in Branched Chain Polymers, *J. Chem. Phys.* **11**, 45.
- [20] Stauffer, D. 1985. Introduction to Percolation Theory, Taylor and Francis, London.
- [21] Stauffer, D. and Aharony, A. 1992. Introduction to Percolation Theory, Taylor and Francis, London.
- [22] Stauffer, D., Coniglio, A. and Adam, M. 1982. Gelation and Critical Phenomena, *Adv. Polym. Sci.* **44**, 103.
- [23] Stanley, H. E., 1987. Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, New York: Oxford University Press.
- [24] Binney, J.J., Dowrich, N.J., Fisher, A.J., Newman, M.E.J., 1992. The Theory of critical phenomena : An introduction to the renormalization group, Oxford, Clarendon Press.
- [25] Kadanoff, L.P., 1967. *Rev. Modern. Phys.* **39**, 395.
- [26] Wilson, K. G., 1971. Renormalization Group and Critical Phenomena. I. Renormalization Group and the Kadanoff Scaling Picture. *Phys. Rev. B* **4**, 3174.
- [27] Serrano, B., Levenfeld, B., Bravo, J., Baselga, J., 1996. Studies of Polymerization of Acrylic acid Monomers using Luminescence Probes and Differential Scanning Calorimetry, *Polym. Eng. Sci.* **36**, 175.
- [28] Guo, H., Hamielec, A.E., Zhu, S., 1997. Experimental Study of Emulsion Polymerization with Crosslinking, *Journal of Applied Polymer Science*, **66**, 935.

- [29] Boyko, V., Richter, S., 2004. Monitoring of the Gelation Process on a radical Chain Crosslinking Reaction Based on N-Vinylcaprolactam by using Dynamic Light Scattering, *Macromolecular Chem. and Phys.*, **205**, 724.
- [30] Barrow, G. M., 1962. Introduction to Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, New York.
- [31] Hercules, D. M., 1965. Fluorescence and Phosphorescence Analysis, Wiley, New York.
- [32] Horie, K., Mita, I., Kawabata, J., Nakahama, S., Hirao, A., Yamazaki, N., 1980. Hydrophobicity and Dynamic Characteristics of Cross-Linked Polystyrene Gels Studied with Fluorescent-Probes. *Polymer. J.*, **12**, 319.
- [33] Loutfy, R. O., 1981. High Conversion Polymerization Fluorescence Probes. 1. Polymerization of methymethacrylate. *Macromolecules*, **14**, 270.
- [34] Law, K. W., Loutfy, R. O., 1981. Spectroscopy of Dyes in Polymer Matrices: Dual Fluorescence of a [p-(dialkylamino) benzylidene] malononitrile dye in poly(vinyl acetate) matrices, *Macromolecules*, **14**, 587.
- [35] Loutfy, R. O., 1982. Fluorescence Probes For Polymerization Reactions: Bulk Polymerization of Styrene, N-Buthyl Methacrylate, Ethyl Methacrylate And Ethyl Acrylate, *J. Polym. Sci. Polymer Phys. Ed.* **20**, 825.
- [36] Ahorony, A., 1980. Universal Critical Amplitude Ratios for Percolation. *Phys. Rev. B.* **22**, 22.
- [37] Colby, R.H., Gillmor, J.R., Rubinstein, M., 1993. Dynamics Of Near-Critical Polymer Gels. *Phys. Rev. E.* **48**, 3712.
- [38] Sahimi, M., 1994. Application of Percolation Theory, Taylor and Francis, London.
- [39] Liu, Y., Pandey, R. B., 1996. Sol-Gel Phase Transitions in thermoreversible Gels: Onset of Gelation and Melting. *J. Chem. Phys.* **105**, 825.
- [40] Pandey, R. B., Liu, Y., 1999. Simulations of sol-to-gel modeling: Effects of mobility, reversibility, and quality of solvent. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **15**, 147.
- [41] Andreis, M., Koenig J.L., 1989, Application of NMR to Crosslinked Polymer Systems. *Adv Polym. Sci.*, **89**, 69.
- [42] Odion, G., 1991. Principles of Polymerization, 3th Edition, A Wiley Interscience Publication, NY.

- [43] Young, R., 1983. Introduction to Polymers, Chapman and Hall, NY.
- [44] Ziff, R.M., Stell, G., 1980. Kinetics of Polymer Gelation, *J. Chem. Phys.* **73**, 3492.
- [45] Mikos, A.G., Takoudis, C.G., Peppas, N.A., 1986. Kinetic Modelling of Copolymerization/Crosslinking Reactions. *Macromolecules*, **19**, 2174.
- [46] Tobita, H., Hamielec, A.E., 1989. Modelling of Network Formation in Free-Radical Polymerization. *Macromolecules*, **22**, 3098.
- [47] Okay, O., 1994. Kinetic Modelling of Network Formation and Properties in Free-Radical Copolymerization. *Polymer* **35**, 796.
- [48] S, Zhu., A, Hamielec., 1992. Kinetics of polymeric Network Synthesis via Free-Radical Mechanisms- Polymerization and Polymer Modification. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **63**, 135.
- [49] Zhu, S., Tian, Y., Hamielec, A.E., Eaton, D.R., 1990. Radical Trapping and Termination in FreeRadical Polymerization of MMA. *Macromolecules*, **23**, 1144.
- [50] O'Neil, G.A., Torkelson, J.M., 1997. Recent Advances in the Understanding of the Gel Effect in Free-Radical Polymerization, *Reviews*, **5**, 349.
- [51] O'Neil, G.A., Wisnudel, M.B., Torkelson, J.M., 1996. A Critical Experimental Examination of the Gel Effect in Free-Radical Polymerization: Do Entanglements Cause Autoacceleration? *Macromolecules*, **29**, 7477.
- [52] O'Neil, G.A., Torkelson, J.M., 1999. Modeling insight into the Diffusion-Limited cause of the Gel Effect in Free-Radical Polymerization. *Macromolecules*, **32**, 411.
- [53] O'Neil, G.A., Wisnudel, M.B., Torkelson, J.M., 1998. An Evaluation Of Free Volume Approaches To Describe The Gel Effect In Free Radical Polymerization, *Macromolecules*, **31**, 4537.
- [54] Flory, P.J., 1941. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation, 3083.
- [55] Flory, P.J., 1941. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. II. Trifunctional Branching Unit, 3091.
- [56] Stockmayer, W.H., 1944. Theory of Molecular Size Distrubution and Gel Formation in Branched Polymers, *Journal of Chem. Phys.* **12**, 125.

- [57] **Stanley, H.E.**, 1971. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press.
- [58] **Landau, L.D., Lifshitz, E.M.**, 1986. *Theory of Elasticity*, Pergamon Press.
- [59] **Lusignan, C.P., Mourey, T.H., Wilson, J.C., Colby, R.H.**, 1999. Viscoelasticity of Randomly Branched Polymers in the Vulcanization Class. *Phys. Rev. E.* **60**, 5657.
- [60] **Amit, D.J.**, 1984. *Field Theory, The Renormalization Group, and Critical Phenomena* Singapore, World Scientific.
- [61] **Yeomans, J.M.**, 1992. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Clarendon Press, Oxford, NY.
- [62] **Birks, J.B.**, 1970. *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London.
- [63] **Pouxviel, J.C., Dunn, B., Zink, J.I.**, 1989. Fluorescence Study of Aluminosilicate Sols And Gels Doped With Hydroxy Trisulfonated Pyrene, **93**, 2134.
- [64] **Miller, K.E., Burch, E.L., Lewis, F.D., Torkelson, J.**, 1994. In Situ Monitoring Of Free Radical Polymerization By Fluorescence Quenching Of Fluorene And Reactive Derivatives, **32**, 2625.
- [65] **Vatanparast, R., Li, S., Hakala, K., Lemmetyinen, H.**, 2000. Monitoring Of Curing Polyurthane Polymers With Fluorescence Method, **33**, 438.
- [66] **Turro, N.J.**, 1967. *Molecular Photochemistry*, W.A. Benjamin Inc. NY.
- [67] **Bernard, V.**, 2002. *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [68] **Straughan, B.P., Walker, S.**, 1976. *Spectroscopy*, Chapman&Hall Ltd, London.
- [69] **Lakowitz, J.R.**, 1983. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, NY.
- [70] **McGlavnn, S.P., Azumi, T., Kinoshitama, M.**, 1969. *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice Hall.
- [71] **Galanin, M.D.**, 1995. *Luminesans of Molecules and Crystals*, Cambridge International Science, Cambridge.
- [72] **Hoyle, C.H., Torkelson, J.M.**, 1987. *Photophysics of Polymers*, Chapter 2 **Winnik, M.A.**, Study of complex polymer Materials, Fluorescence Quenching Technique, A.C.S. Washington, DC.

- [73] Baird, J.K., McCaskill, J.S., March, N.H., 1981. On the Theory of the Stren-Volmer Coefficient for Dense Fluids, *J. Chem. Phys.* **74**, 6812.
- [74] Tüzel, E., Özmetin, M., Yılmaz, Y., Pekcan, Ö., 2000. A new critical point and time dependence of bond formation probability in sol-gel transition: a Monte Carlo study in two dimension. *Euro. Polym. J.*, **36**, 727.
- [75] Ware, W.R., James, D.R., Siemiarczuk, A., 1992. Stroboscopic Optical Boxcar Technique for Determination of Fluorescence Lifetimes, *Rev. Sci. Instr.* **63**, 1710.
- [76] Ware, W.R., 1971. Creation and Detection of the Excited State, Edited by A. Lamola. Marcel Dekker, NY. Vol 1 Part A.
- [77] Demas, J. N., 1983. Excited State Lifetime Measurements, Academic Press, NY.
- [78] Bevington, P.R., 1985. Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences. Mc Graw-Hill, NewYork.
- [79] Pekcan, Ö., Kaya, D., Erdoğan, M., 2000. Fast Transient Fluorescence (FTRF) technique to Study Swelling of Densely and Loosely Gels, *J. Appl. Polym. Sci.* **76**, 1494.
- [80] Pekcan, Ö., Kaya, D., Erdoğan, M., 2000. Fast Transient Fluorescence Technique for monitoring swelling of poly(methylmethacrylate) gels, *Polymer*, **41**, 4915.
- [81] Erdoğan, M., Pekcan, Ö., 2003. In Situ Fast Transient Fluorescence Technique (FTRF) to Study Swelling of Gels made at Various Crosslinker Contents, *Journal of Applied Polymer Science*, **87**, 464.
- [82] Pekcan, Ö., Erdoğan, M., 2002. Gel Swelling Induced by Organic Vapors: Fast Transient Fluorescence Study, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 5351.
- [83] Pekcan, Ö., Kaya, D., 2001. Monomer Consumption Rates During Gelation at Various temperatures: A Fast Transient Fluorescence Study, *J. Appl. Polym. Sci.* **81**, 3161.
- [84] Pekcan, Ö., Kaya, D., 2002. Gelation in Free-Radical crosslinking Copolymerization: Fast Transient Fluorescence Study. *Int. J. Photoen.* **4**, 153.
- [85] Kaya, D., Pekcan, Ö., 2002. Fast Transient Fluorescence Technique For Determination of Gelation Activation Energies in Free-Radical Crosslinking Copolymerization, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6961.

- [86] Pekcan, Ö., Kaya, D., 2004. Fast Transient Fluorescence Technique for Studying Sol- Gel Phase Transition in Polymeric Mixtures. *Materials Chemistry and Physics*, 85, 137.
- [87] Pekcan, Ö., Kaya, D., 2001. Fast Transient Fluorescence Technique for Monitoring Free-Radical Crosslinking Copolymerization (FCC) of Styrene with various divinylbenzene contents, *Polymer*, 42, 7865.
- [88] Pekcan, Ö., Kaya, D., 2002. Gelation in Free radical crosslinking Copolymerization: Fast Transient Fluorescence Study, *International Journal of Photoenergy*, 4, 2002.
- [89] Qin, J., Guo, W., Zhang, Z., 2002. Modelling of the bulk free radical polymerization up to high conversion-three stages polymerization, *Polymer*, 43, 1163.
- [90] Okay, O., Kaya, D., Pekcan, Ö., 1999. Free-radical Crosslinking Copolymerization of styrene and Divinylbenzene: real Time Monitoring of the Gel Effect Using Fluorescence Probe. *Polymer*, 40, 6179.
- [91] Pekcan, Ö., Yilmaz, Y., Okay, O., 1996. In Situ fluorescence Experiments to test the reliability of Random Bond and Site Bond Percolation Models during sol-gel transition in free-radical crosslinking copolymerization. *Polymer*, 37, 2049.
- [92] Yilmaz, Y., Erzan, A., Pekcan, Ö., 2002. Slow Regions Percolate near Glass Transition. *Euro. Phys. J.* 9, 135.
- [93] Fisher, M. E., 1971. In Critical Phenomena: Enrico Fermi Summer Scholl, Ed. M.S. Green, Academic Press, NewYork.
- [94] Kaya, D., Pekcan, Ö., Yilmaz, Y., 2003. Fast Transient Fluorescence Technique to Study Critical Exponents at the Glass Transition, *Phase Transitions*, 76, 543.
- [95] Pekcan, Ö., Yilmaz, Y., Okay, O., 1996. In Situ Fluorescence Experiments to Test to Reliability of Random Bond and Site Bond Percolation Models during Sol-Gel Transition in free Radical Crosslinking Copolymerization. *Polymer*, 37, 2049.
- [96] Kaya, D., Pekcan, Ö., 2003. A Fluorescence Study on Critical Exponents during glass Transition in Complex Monomeric Systems. *Macromol. Symp.* 202, 189.
- [97] Kaya, D., Pekcan, Ö., 2004. Studying Of The Critical Exponents Around The Glass Transition In Bulk Polymerization Of Ethyl Methacrylate by Using Fluorescence Techniques, *Phase Transitions*, 77, 359.

- [98] Pekcan, Ö., Okay, O., Kaya, D., 1999. Observation Of Critical Opelescence In Free-Radical Crosslinking Copolymerization Of Styrene And Divinylbenzene By Fluorescence Method, *European Polymer Journal*, **35**, 2025.
- [99] Politi, M.J., Brandt, O., Fendler, J.H., 1985. Ground and excited state proton transfers in reversed micelles, Polarity restrictions and isotope effects, *J. Phys. Chem.* **89**, 2345.
- [100] Ashokkumar, M., Grieser, F., 1998. Sono Photoluminesans: Pyranine emission induced by ultrasound, *Chem. Commun.*, 561.
- [101] Nachliel, E., Pollak, N., Huppert, D., Gutman, M., 2001. Time-resolved study of the inner space of lactose permease. *Biophys. J.* **80**, 1498.
- [102] Kaya, D., Pekcan, Ö., Yilmaz, Y., 2004. Direct Test of the Critical Exponents at the Sol-Gel Phase Transition. *Phy. Rev E*, **69**, 16117.
- [103] Yilmaz, Y., Pekcan, Ö., Kaya, D., Sol-Gel Phase Transition in Polyacrylamide Gels (*in press in Prog. Coll. Polm. Sci.*)
- [104] Yilmaz, Y., Kaya, D., Pekcan, Ö., Can the Glass Transition in Bulk Polymers be Modelled by percolation Picture?(*in press in Euro . Phys. J*)
- [105] Carswell, T. G., Hill, D. J. T., Londero, D. I., O'Donnell, J.H., Pomery, P.T., Winzor, C.L., 1992. Kinetic Parameters for Polymerization of MMA at 60 °C, *Polymer*, **33**, 137.
- [106] Parker, H.Y., Westmoreland, D.G., Chang, H.R., 1996. ESR Study of MMA Batch Emulsion Polymerization in real time: Effects of particle Sizes, *Macromolecules*, **29**, 5119.
- [107] Hutchinson, P.A., Aronson, M.T., Richards, A.R., 1993. Analysis of Pulsed-Lazer Generated Molecular Weight Distrubutions for the Determination of Propagation Rate Coefficients, *Macromolecules*, **26**, 6410.
- [108] Erbay, E., Okay, O., 1998. Macroporous Styrene-divinylbenzene Copolymers: Formation of Stable Porous Structures during the Copolymerization. *Polymer Bulletin*, **41**, 379.
- [109] Okay, O., 1999. Phase Separation in Free-radical Crosslinking Copolymerization: Formation of Heterogeneous Polymer Networks, *Polymer*, **40**, 4117.
- [110] Kara, S., Pekcan, Ö., 2000. Photon transmission technique free radical crosslinking copolymerization in various crosslinker contents. *Polymer*, **41**, 3093.

- [111] Pekcan, Ö., Kara, S., 2001. In situ energy release in real time during gelation of acrylamide (AAm). *Polymer*, 42, 7411.
- [112] Pekcan, Ö., Kara, S., 2001. Photon transmission technique for monitoring swelling of acrylamide gels formed with various crosslinker contents. *Polymer*, 42, 10045.
- [113] Yılmaz, Y., 2002. Fluorescence Study on the Phase transition of Hydrogen Bonding Gels, *Phys. Rev. E.*, 66, 5801.
- [114] Pagnoni, A., Kligman, A.M., Stoudemayer, T., 1998. Pyranine, a fluorescent dye, detects subclinical injury to sodium lauryl sulfate. *J. Cosmet. Sci.* 49, 33.
- [115] Capek, I., Funke, W., 1990. Kinetic Investigation of the Dispersion Polymerization of N,N'-Methylenebis(Acrylamide) in the Presence of Various Emulsifiers. *Macromol. Chem.* 191, 2549.
- [116] Naghash, H. J., Okay, O., 1996. Formation and Structure of Polyacrylamide Gels, *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 971.
- [117] Colby, R.H., Rubinstein, M., 1992. Scaling properties of Branched Polyesters. 2. Static Scaling above the Gel Point, *Macromolecules*, 25, 7180.

EK-A : FLORESANS BOZUNUM EGRİLERİNDEN YAŞAM ZAMANINI BULMAK İÇİN KULLANILAN FİT İŞLEMİ

Gözlem altında bulunan herhangi bir örnek bir ışık pulsu (genellikle delta ışık pulsu olarak adlandırılır) ile uyarıldığı zaman elde edilen floresans bozunum eğrisi, $D(t)$ örneğin gerçek floresans bozunumu olan, $I(t)$ ile ışık pulsunun (aynı zamanda cihazın cevap fonksiyonu olarak adlandırılmaktadır) konvülasyon toplamı şeklinde Eşitlik A.1 ile ifade edilmektedir.

$$D(t) = L(t) \otimes I(t) = \int_0^t L(t-t')I(t')dt' \quad (A.1)$$

$\otimes$ sembolü ile konvülasyon temsil edilmektedir. Bu integral herhangi bir hızlı algoritma (fast algorithm) kullanmaksızın doğrudan çözülebilmektedir. Eğer spektrometrenin dedektör sisteminin floresans bozunum eğrisine herhangi bir etkisinin olmadığı ve uyarılma ışık pulsunun süresi (delta pulsu) yeterince kısa ise, floresans bozunum eğrisi, $I(t)$ üstel terimlerin toplamı olarak elde edilebilir.

$$I(t) = \sum_{k=1}^p A_k \exp(-t/\tau_k) \quad (A.2)$$

Eşitlik A.1 ile verilen ifadede $I(t)$ 'nin bulunması, $D(t)$ 'nin bilinen $L(t)$ ile dekonvülasyonu sonucunda elde edilmektedir. Eşitlik A.2 ile verilen $A(t)$ üstel ifadelerin toplamı olduğu zaman, D_i ile verilen floresansı hesaplamak için numeric denklemler ve kısmi türevler altta verilen eşitlikler ile basitleştirilebilir. Eşitlik A.1 kesikli formda

$$D_i(t) = \Delta t \sum_{j=1}^i L_j \sum_{k=1}^p A_k \exp(-(i-j)\Delta t/\tau_k) \quad (A.3)$$

şeklinde yazılmaktadır. Burada Δt herbir kanala ait zaman aralığını (süresinin) ve p üstel terimlerin sayısını temsil ederken, i ise N kanal sayısı olmak üzere $1,2,3...N$ kadar olan sayı değerlerini alabilmektedir.

D_i^k k'inci üstel elemandan oluşan i'inci kanalın hesaplanan floresans şiddeti olarak tanımlanırsa Eşitlik A.3

$$D_i(t) = \sum_{k=1}^p D_i^k(t) \quad (A.4)$$

olarak tekrar yazılabilir. Burada

$$D_i^k(t) = \Delta t A_k \left[\sum_{j=1}^{i-1} L_j \exp[-(i-j)\Delta t / \tau_k] + \frac{1}{2} L_i \right] \quad (A.5)$$

olarak ifade edilmektedir. Yenileme bağıntılarının elde edilmesi için Eşitlik A.5 içerisinde $i \rightarrow i+1$ olsun,

$$D_{i+1}^k(t) = \Delta t A_k \left[\sum_{j=1}^i L_j \exp[-(i+1-j)\Delta t / \tau_k] + \frac{1}{2} L_{i+1} \right] \quad (A.6)$$

Bu eşitlik içerisinde üstel ifade tekrar düzenlenirse

$$D_{i+1}^k(t) = \Delta t A_k \left[\left[\sum_{j=1}^{i-1} L_j \exp[-(i-j)\Delta t / \tau_k] + L_i \right] \exp(-\Delta t / \tau_k) + \frac{1}{2} L_{i+1} \right] \quad (A.7)$$

elddedir. Bu eşitlik içerisinde L_i ikiye bölünüp yazılırsa ve Eşitlik A.5 kullanılırsa

$$D_{i+1}^k(t) = \left[D_i^k(t) + \frac{1}{2} \Delta t A_k L_i \right] \exp(-\Delta t / \tau_k) + \Delta t A_k L_{i+1} \quad (A.8)$$

ifadesi elde edilmektedir. $i \rightarrow i-1$ 'ye ötelenirse tekrarlama bağıntısı Eşitlik A.9 ile ifade edilmektedir.

$$D_i^k(t) = \left[D_{i-1}^k(t) + \frac{1}{2} \Delta t A_k L_{i-1} \right] \exp(-\Delta t / \tau_k) + \Delta t A_k L_i \quad (A.9)$$

Eşitlik A.9 ifadesinin τ_k ve A_k 'ya göre türevlerinin alınması ile

$$\frac{\partial D_i^k(t)}{\partial \tau_k} = \left[\frac{\partial D_{i-1}^k}{\partial \tau_k} + \frac{\Delta t}{\tau_k^2} \left(D_{i-1}^k + \frac{1}{2} \Delta t A_k L_{i-1} \right) \right] \exp(-\Delta t / \tau_k) \quad (A.10)$$

ve

$$\frac{\partial D_i^k(t)}{\partial A_k} = \frac{D_i^k(t)}{A_k} \quad (A.11)$$

ifadeleri bulunur.

Ağırlıklı iterasyon en küçük kareler analizi Eşitlik A.12 ile verilen bozunum, $I(t)$ için Taylor açılımının yapılması temeline dayanmaktadır. Burada toplanan dataların herbir zaman aralığında (Δt) alınan $I(t)$ şiddetinin seri toplamı olarak alınmaktadır.

$$I_i(k) = \sum_k A_k \exp(-t_i / \tau_k) \quad (A.12)$$

Burada i kanal sayısını gösterirken, k floresans bozunumdan sorumlu üstel ifadelerin sayısını temsil etmektedir.

$D_i^k(t)$ teriminin Taylor serisine açılıp yüksek mertebeli terimlerin ihmal edilmesi ile

$$D_i^k(t) = D_i^k(0) + \sum_k \left[\frac{\partial D_i^k}{\partial A_k} \right] dA_k + \sum_k \left[\frac{\partial D_i^k}{\partial \tau_k} \right] d\tau_k \quad (A.13)$$

ifadesine ulaşılmaktadır. Böylece tahmini olarak başlangıçta verilen A_k ve τ_k değerleri kullanılarak iterasyon işlemi başlatılır. A_k ve τ_k değerleri düzeltme faktörleri (dA_k ve $d\tau_k$) ile tekrar düzeltilerek hesaplamalar tekrar edilir. Bu yeni hesaplar χ^2 (chi-squared) değerinin minimum değerine ulaşıncaya kadar iterasyon yapılarak devam edilmektedir.

Program içerisinde A_k ve τ_k floresans emisyon datalarına ait en iyi fiti bulmak için yukarıda bahsedildiği şekilde gerçekleştirilir. Bu sürecin kriteri, Eşitlik A.14 ile verilen χ^2 değerinin minimum olmasıdır.

$$\chi^2 = \frac{1}{N - n - 1} \sum_i^N \left[\frac{D_i - D_i^k}{s_i^2} \right] \quad (A.14)$$

Burada D_i gözlenen emisyon şiddeti (deneysel data) ve D_i^k hesaplanan emisyon şiddeti, N data noktalarının sayısı (kanal sayısı), n fit parametrelerinin sayısı ve s_i herhangi bir i zamanındaki data için hesaplanan standart sapmayı göstermektedir. İterasyon yöntemi ile gerçekleştirilen bu analizi daha kaliteli kılmak için diğer istatistiksel parameter ağırlıklı rezidü parametresi olarak verilmektedir. R_i olarak gösterilen rezidü ifadesi, herhangi bir anda hesaplanan fit değeri ile deneysel olarak elde edilen data arasındaki fark olarak

$$R_i = D_i(t) - D_i^k(t) \quad (A.15)$$

verilmektedir. Ağırlıklı rezidü, r_i ise rezidü, R_i değerinin standart sapmaya bölümünden elde edilmektedir.

$$r_i = \frac{R_i}{s_i} \quad (A.16)$$

Ağırlıklı rezidü değerleri -3.3 ile 3.3 arasında geliş güzel sıfır civarında dalgalanmaktadır. Bu dataların dağılımı periyodik özellikler içermesi veya diğer sapmalar kötü bir fit yapıldığını işaret etmektedir.

Diğer bir istatistiksel parametere ağırlıklı rezidülerin otokorelasyon fonksiyonu olarak Eşitlik A.17 ile verilmektedir.

$$C_{r_j} = \frac{\frac{1}{m} \sum_{i=n_1}^{n_1+m-1} r_i r_{i+j}}{\frac{1}{n_3} \sum_{i=n_1}^{n_3} [r_i]^2} \quad (\text{A.17})$$

Burada $n_3 = n_2 - n_1 + 1$ olup, n_1 ve n_2 sırası ile ilk be son kanalları temsil etmektedir. Tanım gereği $C_r(0) = 1$ olup, diğer tüm değerler sıfır etrafında dalgalanmaktadır.

A_k ve τ_k başlangıç tahminleri ile Eşitlik A.9 kullanılarak D_i^k oluşturulur. Daha sonra A_k ve τ_k başlangıçta verilen tahmini değerleri minimum χ^2 değerine ulaşmak için dA_k ve $d\tau_k$ miktarı kadar değiştirilir. dA_k ve $d\tau_k$ değerleri Eşitlik A.15 ile verilen differansiyel denklemleri tarafından hesaplanır. En iyi dA_k ve $d\tau_k$ değerlerini bulmak için χ^2 ifadesi dA_k ve $d\tau_k$ 'ya bağlı olarak minimize edilir.

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \tau_i} = 0 \quad \frac{\partial \chi^2}{\partial A_i} = 0 \quad (\text{A.18})$$

Floresans bozunum eğrisinin bir tek yaşam zamana sahip tek üstel fonksiyon ($k=1$) olduğu durumu inceleyelim. Eşitlik A.13 kullanılarak χ^2 ifadesi

$$\chi^2 = \frac{1}{N-n-1} \sum_i \frac{\left[D_i - \left(D_i^1 + \frac{\partial D_i^1}{\partial A} dA + \frac{\partial D_i^1}{\partial \tau} d\tau \right) \right]^2}{s_i^2} \quad (\text{A.19})$$

Burada A ve τ için $k=1$ indisi kullanılmamış sadece D değerleri farkını göstermek için k yerine 1 yazılmıştır. Eşitlik A.19'un A 'ya göre differansiyeli alınır

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial A} = \frac{2}{N-n-1} \sum_i \frac{D_i - \left[D_i^1 + \frac{\partial D_i^1}{\partial A} dA + \frac{\partial D_i^1}{\partial \tau} d\tau \right]}{s_i^2} \left[-\frac{\partial D_i^1}{\partial A} \right] \quad (\text{A.20})$$

eşitliği elde edilmektedir. Eşitlik A.18 kullanılırsa

$$0 = \sum_i \frac{D_i - \left[D_i^1 + \frac{\partial D_i^1}{\partial A} dA + \frac{\partial D_i^1}{\partial \tau} d\tau \right]}{s_i^2} \left[-\frac{\partial D_i^1}{\partial A} \right]$$

$$\sum_i \frac{(D_i - D_i^1)}{s_i^2} \left[\frac{\partial D_i^1}{\partial A} \right] = \sum_i \frac{\partial D_i^1}{\partial A} \frac{\partial D_i^1}{\partial A} dA + \sum_i \frac{\partial D_i^1}{\partial \tau} \frac{\partial D_i^1}{\partial A} d\tau \quad (A.21)$$

ifadesine ulaşılmaktadır. Benzer şekilde Eşitlik A.19'un τ 'ya göre differansiyeli alınır ve Eşitlik A.18 kullanılırsa

$$\sum_i \frac{(D_i - D_i^1)}{s_i^2} \left[\frac{\partial D_i^1}{\partial \tau} \right] = \sum_i \frac{\partial D_i^1}{\partial \tau} \frac{\partial D_i^1}{\partial \tau} d\tau + \sum_i \frac{\partial D_i^1}{\partial A} \frac{\partial D_i^1}{\partial \tau} dA \quad (A.22)$$

elde edilmektedir. Eşitlik 21 ve 22 içerisinde bulunan ifadeleri

$$M(1) = \frac{\partial D_i^1}{\partial A} \quad M(2) = \frac{\partial D_i^1}{\partial \tau}$$

$$T(1) = dA \quad T(2) = d\tau$$

olarak tanımlayıp tekrar düzenlenirse

$$\sum_i \frac{M(1)M(1)}{s_i^2} T(1) + \sum_i \frac{M(1)M(2)}{s_i^2} T(2) = \sum_i \frac{M(1)}{s_i^2} (D_i - D_i^1)$$

$$\sum_i \frac{M(1)M(2)}{s_i^2} T(1) + \sum_i \frac{M(2)M(2)}{s_i^2} T(2) = \sum_i \frac{M(2)}{s_i^2} (D_i - D_i^1) \quad (A.23)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade matris elemanları şeklinde yazılırsa

$$\begin{bmatrix} \sum_i \frac{M(1)M(1)}{s_i^2} & \sum_i \frac{M(1)M(2)}{s_i^2} \\ \sum_i \frac{M(1)M(2)}{s_i^2} & \sum_i \frac{M(2)M(2)}{s_i^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T(1) \\ T(2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_i \frac{M(1)}{s_i^2} (D_i - D_i^1) \\ \sum_i \frac{M(2)}{s_i^2} (D_i - D_i^1) \end{bmatrix} \quad (A.24)$$

ifadesine ulaşılmaktadır. Matris içerisindeki parçalı türev değerleri Eşitlik A.10 ve 11 kullanılarak elde edilmektedir. Matris standart Marquardt metodu kullanılarak çözülmektedir. Burada Eşitlik A.24 matris notasyonunda yazılırsa

$$AB=C \quad (A.25)$$

elde edilir. B matrisinin değerlerini bulmak için Eşitlik A.25 A matrisinin tersi ile çarpılırsa

$$AA^{-1}B=CA^{-1}$$

$$B=CA^{-1} \quad (A.26)$$

ifadesi elde edilmektedir. Elde edilen bu eşitlik yardımıyla aranan katsayılar elde edilmektedir.

Deneyssel olarak elde edilen floresans bozunum eğrilerinin fitlerinin gerçekleştirilmesi için PTI firması tarafından verilen kısa algoritma alta sunulmaktadır

1-Deney sırasında elde edillen floresans bozunum eğrisi, $D(t)$ ve cihazın cevap (lambda pulsu) fonksiyonu, $L(t)$ okunur. Lambda pulsu bu deneyssel çalışma sırasında floresans molekül içermeyen numuneden herbir deney ayrı ayrı alınmıştır.

2-Elde edilen floresans bozunum eğrisine neden olduğu düşünölen fit fonksiyonu (1-4 üstel fonksiyon) seçimi yapılır.

3-Fit parametrelerinin başlangıç değeri yaklaşık olarak verilir. Bu başlangıç değeri gerçek değere yakın ise iterasyon sayısı daha az olmaktadır.

4-Fit fonksiyonu hesaplanması yapılır.

5-Elde edilen fit fonksiyonu ile lambda pulsunun konvölüsyonu gerçekleştirilir.

6- χ^2 değeri hesaplanır.

7-Ağırlıklı rezidü hesaplanır.

8-Marquardt protokolüne göre herbir artım için parametreler hesaplanır.

9-Yeni parametreler hesaplanarak 4-6 adımları tekrar edilir.

10- χ^2 değeri bir öncekine göre karşılaştırılır delta değeriinden düşükse fit işlemi durmaktadır.

11- χ^2 minimum değeri elde edildikten sonra yapılan fitin kalitesi için otokorelasyon fonksiyonu hesaplanır.

12-Elde edilen fit parametreleri yazdırılır.

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında İstanbul'da doğan yazar, 1990 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Bölümüne kayıt yaptırdı. Yazar, 1994 yılında Fizik bölümünden ikincilikle mezuniyetinden sonra aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Yazar 1997 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünden Yüksek Fizik Mühendisi ünvanını aldı. 1998 yılında aynı üniversitede Doktora eğitimine başlayan yazar halen Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.

