

# Camsı geçiş civarında kritik üslerin çalışılması; zaman ayrımlı floresans çalışma

Demet KAYA\*, Önder PEKCAN

İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

Serbest radikal çaprazbağ kopolimerizasyonu (FCC) ile elde edilen etilmetakrilat (EMA) kopolimerizasyonunda zaman ayrımlı floresans teknik kullanılarak camsı geçiş çalışılmıştır. Floresans molekül olarak Piren (Py) seçilmiştir. Floresans bozunum eğrilerinden piren molekülünün floresans yaşam zamanı hesaplanmış ve camsı geçişin izlenmesi için kullanılmıştır. Camsı yapı oluşumu ile reaksiyon ortamının yoğunluğundaki değişim piren moleküllerinin floresans verimini etkiler. Bu etki farklı sıcaklık ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında EMA'nın camsı geçişinin çalışılmasına olanak sağlamıştır. Camsı geçiş noktası civarında jel kesrine ve ortalama küme büyüklüğü ait kritik üsler  $\beta=0.36\pm0.002$  ve  $\gamma=1.68\pm0.01$  hesaplanmış ve sonuçlar sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Camsı geçiş, kritik üsler, zaman ayrımlı floresans teknik.

## Studying on critical exponents around glass transition; A fast transient fluorescence study

### Abstract

The bulk free radical crosslinking copolymerization is divided into three different stages; low conversion stage, gel effect stage, and glass effect stage. The glass effect stage occurs as the last stage of polymerization, if the reaction temperature is lower than the glass transition point of the polymer. The glass transition during polymerization was studied in free-radical crosslinking copolymerization (FCC) of ethyl methacrylate, (EMA) using the fast transient fluorescence (FTRF) techniques. Pyrene (Py) was used as a fluorescence probe. The fluorescence lifetimes of Py from its decay traces were measured and used to monitor the glass transition. Changes in the viscosity of the pregel solutions due to glassy formation dramatically enhance the fluorescent yield of Py molecules. The reaction time at which the Py lifetime exhibit sudden increase corresponds to the reaction time at which the rate of polymerization becomes maximum resulting from the gel effect. This effect is used to study the glassy formation of EMA, as a function of time, at various crosslinker concentrations and different temperatures. The results were interpreted in the view of percolation theory. The gel fraction,  $\beta$  and weight average degree of polymerization,  $\gamma$  exponents were measured near the glass transition point as  $\beta=0.36\pm0.002$ ,  $\gamma=1.687\pm0.01$  and the results are found in agreement with percolation results.

**Keywords:** Glass transition, critical exponents, time resolved fluorescence technique.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Demet KAYA. demet@itu.edu.tr, Tel: (212) 285 66 03.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan 'Floresans teknik kullanılarak farklı polimer sistemlerde ağ yapı oluşum sürecinin çalışılması' adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 28.07.2004 tarihinde dergiye ulaşılmış, 28.09.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Giriş

Bulk serbest radikal polimerizasyonu düşük dönüşüm bölgesi, jel etkisi bölgesi ve camsı etki bölgesi olmak üzere üç farklı bölgeye ayrılır (Qin vd., 2002). Radikal zincir polimerizasyonlarında reaksiyonun başlangıcı düşük dönüşüm bölgesi olarak tanımlanır ve belli bir noktada polimerizasyon hızında bir ivmelenme ortaya çıkar (North, 1974). Radikal polimerizasyonunda, monomer ve başlatıcı konsantrasyonları zamanla azaldığı için buna bağlı olarak reaksiyon hızında da bir azalma beklenir. Ancak birçok polimerizasyon işleminde tamamen zıt bir davranış yani dönüşümle polimerizasyon hızının arttığı gözlenmiştir. Bu davranış Norrish-Smith tarafından jel etkisi olarak tanımlanmıştır (Norrish ve Smith, 1942). Jel etkisi polimerizasyon hızındaki ve reaksiyon ortamının yoğunluğundaki ani bir artış olarak kendini gösterir. Bu etki radikal polimerizasyonunda sonlanmanın yavaşlayıp difüzyonun kontrollü hale gelmesi sonucu ortaya çıkar. Polimerizasyonun son adımı ise, reaksiyon sıcaklığı seçilen polimerin camsı geçiş sıcaklığının altında ise ortaya çıkan camsı bölgesidir. Bulk polimerlerin yoğunluğu zincir uzunluğu ve/veya dönüşüm miktarı artarsa artış gösterir ve camsı geçiş civarında ıraksar (Goetze, 1989).

Çapraz bağlı ağ yapıların bilimsel olarak incelenmesi üzerine yapılan ilk çalışma 1805 yılında Gouth(Li ve Tanaka, 1992 ve Flory, 1953) tarafından gerçekleştirilen kauçuk esnekliği 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 (Flory, 1941) ve de Gennes’in büyük katkıları (de Gennes, 1979) ile polimer bilimi ve buna paralel olarak çapraz bağlı polimer yapıları konusunda büyük ilerle-

meler olmuştur. Çapraz bağlı polimer yapıları ile ilgili olarak tam olarak çözülebilen ilk teori Flory (Flory, 1941) ve Stockmayer (Stockmayer, 1943) tarafından Bethe latisi olarak adlandırılan ve kapalı döngülerin ihmal edildiği özel bir latis üzerinde çalışılmıştır. Flory-Stockmayer teorisi veya klasik teori olarak 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 (Stauffer vd, 1982, Stauffer, 1985, Stauffer ve Aharony, 1992). 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 sayısında 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.

Sızmanın eşik değerinde, ortalama küme büyüklüğü ve jel kesri gibi bazı sızma büyüklükleri sistemin yapısından ve mikroskopik detaylarından bağımsız olarak ölçekleme yasasına uyarlar. Bu ölçekleme yasası gereği  $p_c$ ’nin hemen üzerinde ölçülebilen jelleşme oranı,  $G(p)$  ve hemen altında ölçülebilen ortalama küme büyüklüğü,  $S(p)$

$$G(p) \approx (p - p_c)^\beta, \quad p > p_c \quad (1)$$

$$S(p) \approx (p_c - p)^{-\gamma}, \quad p < p_c \quad (2)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada  $\beta$  ve  $\gamma$  kritik üstelleri evrensel sabitler olup 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 olu-

şumlarının çalışılması üzerine diferansiyel ölçme kalorimetresi (DSC), elektron spin rezonans (ESR) ve dinamik ışık saçılması gibi farklı deneysel teknikler kullanılmaktadır (Serrano vd, 1996, Guo vd, 1997, Boyko ve Richter, 2004). Ağ yapı oluşumları üzerine yapılan pek çok deneysel çalışmanın yanısıra,  $\beta$  ve  $\gamma$  kritik üstellerini hassas ve doğru olarak birlikte ölçmeye yönelik deneysel çalışma mevcut değildir.

Bu çalışmada, FCC ile elde edilen etilmetakrilat (EMA) ağ yapı oluşum süresince zaman ayrımlı hızlı geçici (FTRF) teknik kullanılarak camsı geçiş izlenmiş ve  $\beta$  ve  $\gamma$  kritik üsleri hesaplanmıştır. FTRF teknik ile ağ yapı oluşum süresince Piren (Py) aromatik molekülüne ait yaşam zaman değerlerindeki değişim takip edilmiş ve camsı geçiş noktası civarında ortalama küme (camsı küme) ve jel (camsı ağ) kesrine ait kritik üsler bulunmuştur. Camsı geçiş noktası civarında ölçme yasası gereği elde edilen kritik üsler tüm deneyler üzerinden ortalama alınarak  $\beta=0.36\pm0.002$  ve  $\gamma=1.68\pm0.01$  şeklinde hesaplanmış ve sonuçlar sızma teorisi ile uyum içerisinde çıkmıştır.

### **Zaman ayrımlı floresans (FTRF) teknik**

Floresans ve fosforesans spektroskopisi polimerlerin yapısını ve dinamiğini anlamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Lümünescans tekniği ile polimerik jellerin şişme, büzülme ve kuruma kinetiğini anlamak için polimerik jellerin sentezlenmesi sırasında floresans özellik gösteren moleküller jel içerisine tuzaklanır veya bağlanır.

Bir elektronik geçiş, minimum enerji seviyesi olan taban durumunda bulunan bir molekülün foton absorblaması ile bir elektronun daha üst enerji seviyesinde bulunan doldurulmamış moleküller orbitale geçmesinden ibarettir. Böylece bu molekülün uyarılmış durumda olduğu söylenir ve floresans ışınması yaparak uyarılmış singlet durumdan taban durumuna geçiş yapabilir. Tipik olarak floresans ışınması nanosaniyeler mertebesinde gerçekleşmektedir (Birks, 1970, Lakowicz, 1983). Uyarılmış durumda bulunan

moleküller taban durumuna geçişleri sırasında floresans ışınması yapmaksızın farklı bimoleküller etkileşmelerden dolayı aktifliklerini kaybederek farklı yollar izleyerek taban durumuna dönebilirler. Genel olarak bütün bu geçişler sönmüş işlemi olarak tanımlanıp floresans emisyon şiddetini azaltan etkenlerdir. Yaklaşık olarak 20 yıldır floresans bozunumları ölçmek için organik boyalar ihtiva eden bir çok polimerik sistemde floresans teknik rutin olarak kullanılmıştır (Pekcan vd, 1988, Winnik vd, 1988). Puls veya strobe tekniğine dayanan FTRF tekniği, yakın bir tarihte FCC yöntemi ile metil metakrilat ve stiren (Kaya vd, 2003) ağ yapı oluşumunda camsı geçişini incelemek için kullanılmıştır. Strobe tekniğinde (Ware vd, 1992) inceleme altındaki örnek, puls şeklindeki bir ışık kaynağı ile uyarılır. Floresans emisyonunun şiddeti çok kısa bir zaman aralığında herbir puls için ölçülerek bilgisayara kaydedilir. Eğer uygun bir zaman aralığı seçilirse floresans bozunum eğrisinin emisyon şiddeti zamana karşı elde edilmiş olur. Burada ana saat eş zamanlı olarak, tayratron tetikleyicisi ve dijital kapı geçiktirme üreticini (Delay Date Generator, DGG) çalıştırır. Daha sonra nano-saniye flaş lamba kısa bir süre için inceleme altında olan örneği ışık pulsu ile uyarır. Böylece örnek emisyon yapmaya başlar ve emisyonunun şiddeti yaklaşık olarak üstel 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 puls üreticisine, kısa bir yüksek voltaj pulsu göndermesini sağlamaktadır. Bu kısa puls PMT aktif iken fotokatod üzerine düşen fotonların PMT tarafından yakalanmasına 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 sayıda ardışık sinyallerini etkin bir şekilde toplamaktadır. 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 100piko-saniye artımlar ile taranır ve incelenen örneği karakterize eden floresans bozunum eğrisi elde edilmiş olur. Herhangi bir ışık pulsu ile uyarılan organik molekülün zaman içerisindeki değişim oranı

$$\frac{d[F^*]}{dt} = -\tau^{-1}[F^*] + L(t-t')[F] \quad (3)$$

olarak diferansiyel denklem şeklinde ifade edilir. Burada  $[F^*]$  ve  $[F]$  sırasıyla uyarılmış ve taban durumunda bulunan floresans molekülünün konsantrasyonunu ve  $L(t-t')$  spektrometrenin lamba pulsunu temsil etmektedir.

Floresans moleküllerin yaşam zamanı,  $\tau$  Stern-Volmer denklemi ile verilmektedir.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + k_q[Q] \quad (4)$$

Burada  $k_q$  sönm hız sabitini,  $[Q]$  söndürücü moleküllerin konsantrasyonunu ve  $\tau_0$  jel ortamda söndürücü yokken floresans moleküllerin yaşam zamanını göstermektedir. Eşitlik 6'nın çözümünden floresans bozunum şiddeti, genlik faktörü  $C$  ile

$$I(t) = C \exp(-t/\tau) \quad (5)$$

olarak elde edilir. Gözlem altında bulunan örneğe sonlu genişlikte bir ışık pulsu,  $L(t)$  gönderildiğinde, elde edilecek floresans bozunum eğrisi,  $D(t)$  lamba pulsu,  $L(t)$  (bazen cihazın cevap fonksiyonu (IRF) olarak adlandırılmaktadır) ve serbest floresans bozunum eğrisi olan,  $I(t)$ 'nin konvolüsyon (convolution) toplamı olacaktır. Böylece elde edilen floresans bozunum eğrisinin matematiksel ifadesi konvolüsyon integrali şeklinde verilmektedir (Pekcan vd, 1988).

$$D(t) = L(t) \otimes I(t) = \int_0^t L(t-t')I(t')dt' \quad (6)$$

Konvolüsyonun 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  $L(t)$  Eşitlik 9 ile verilen gerçek  $I(t)$ 'yi bulmak için kullanılmaktadır. Bu işlem literatürde iteratif dekonvolüsyon (deconvolution) metodu olarak bilinmektedir. Burada deneysel olarak elde edilen datalar model olarak önerilen bozunum eğrisi ile Eşitlik 9 ışığı altında karşılaştırılır. En iyi fit sonucundan sapmalar indirgenmiş chi-kare istatistiği,  $\chi^2$  ile karakterize edilmektedir. Tipik olarak en iyi sonuçlarda  $\chi^2$  değeri 0.9-1.2 arasında değişmektedir.

## Deneysel çalışma

Kopolimer jeller, monomer olarak etilmetakrilat, EMA ve çapraz bağlayıcı etilen glikol dimetakrilat (EGDM) varlığında serbest radikal zincir kopolimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. EMA (Merck) ve EGDM (Merck) içerisindeki yabancı maddelerden arındırmak amacıyla önce %10' luk sulu NaOH çözeltisinde ve sonra saf su içerisinde üç defa yıkandı. Daha sonra sodyum sülfat üzerinde kurutulup basınç altında bakır klorür üzerine damıtıldı. Başlatıcı, 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) metanol yardımıyla iki kez kristalleştirilmiştir. Tüm kopolimer jeller için AIBN konsantrasyonu ağırlıkça % 0.26gr, piren konsantrasyonu  $4 \times 10^{-4}$ M olarak alınmıştır. Polimerizasyon işlemi başlatılmadan önce herbir karışım 10 dakika azot gazından geçirilmiştir.

Piren yaşam zamanları saptamak için floresans bozunum eğrileri Photon Technology International (PTI), Stobe Master System (SMS) spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir.

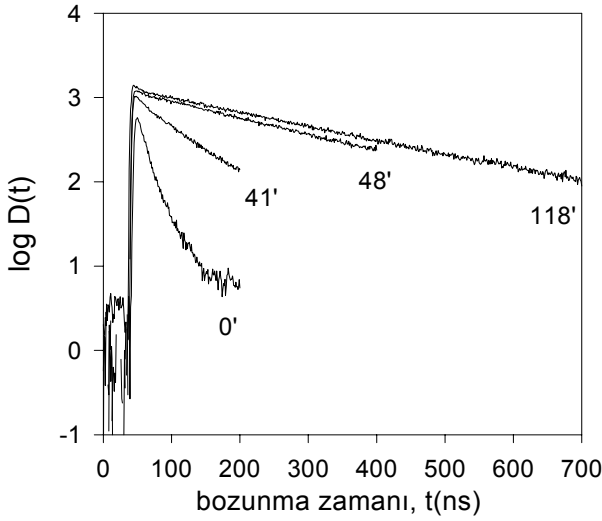
Tüm yaşam zaman ölçümleri gelen ışığa göre  $90^\circ$  açı altında ölçülmüş ve lambanın yarık genişliği tüm deneyler için 10nm olarak ayarlanmıştır. Örnek 345 nm uyarma ışığı ile uyarılmış ve 395nm'deki floresans emisyon şiddeti ağ yapısı oluşum boyunca in-situ olarak takip edilmiştir.

## Sonuçlar ve tartışma

Şekil 1'de PEMA ağ yapısı oluşum süresince Py aromatik molekülüne ait farklı reaksiyon zamanlarındaki floresans bozunum eğrileri gösterilmek-

tedir. Py floresans molekülüne ait Şekil 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 1'de görülen Py aromatik molekülüne ait floresans bozunum eğrileri denklem 5 ile tanımlanan tek üstel fonksiyona fit edilerek floresans yaşam zaman değerleri hesaplanmıştır.

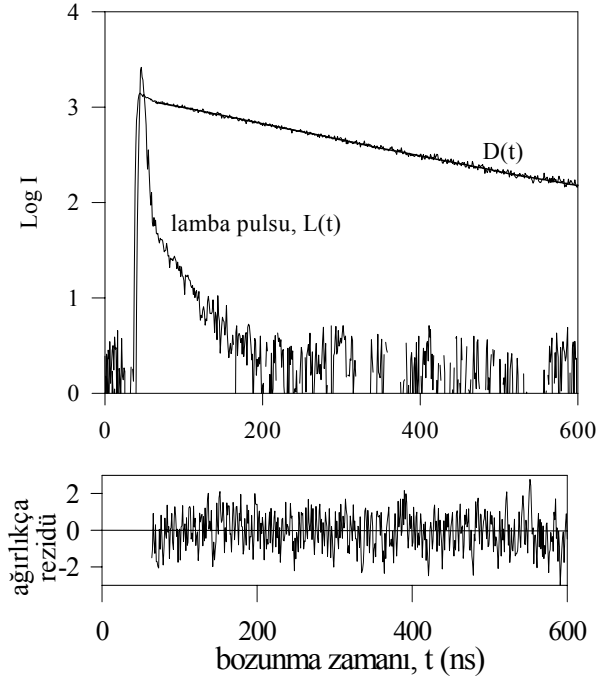


Şekil 1. PEMA ağ yapı oluşum süresince farklı reaksiyon zamanlarında piren moleküllerine ait floresans bozunum eğrileri

Şekil 2'de PMMA ağ yapı oluşumunun 103. dakikası için elde edilen tipik bir floresans bozunum eğrisi, lamba pulsu, fit ve bunlara ait ağırlıkça rezidü eğrisi görülmektedir.

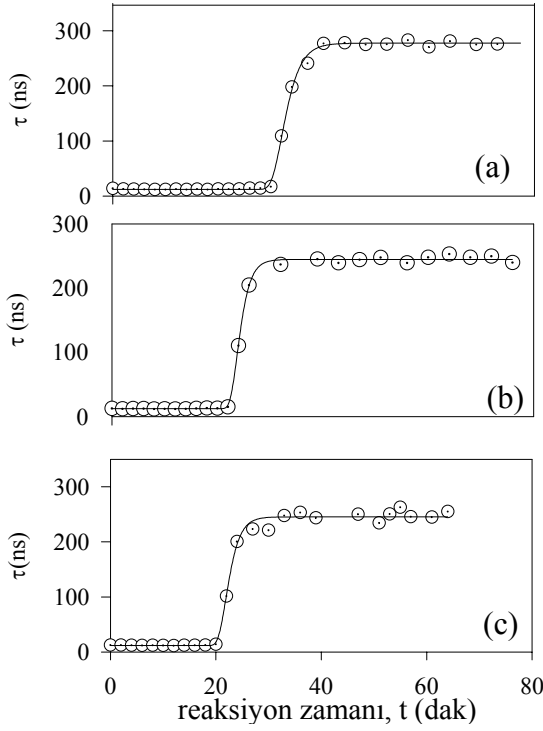
Şekil 3'te PEMA ağ yapı oluşum süresince  $T=70^{\circ}\text{C}$  sabit reaksiyon sıcaklığında hacimce %1, 2 ve 2.5 EGDM içeren örneklerde yaşam zamanlarının reaksiyon zamanına göre değişim eğrileri ve bu eğrilere uyan en iyi fitler gösterilmektedir. Burada Py aromatik molekülüne ait yaşam zaman değerlerinin, reaksiyonun başlangıcında ortam sol durumunda olduğu için floresans sönümünden ötürü oldukça küçük olduğu görülmektedir. Oluşan uzun polimer zincirleri nedeniyle ortam yoğunluğunun artması sonucu

Py molekülü yapı içerisinde hareket kabiliyetini yitirmeye başlayarak yaşam zamanları artış göstermeye başlar. PEMA kopolimer sisteminde yaşam zaman değerlerinin değişimine bakarak çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artması ile ağ yapı oluşumunun daha kısa sürede ortaya çıktığını söyleyebiliriz. Şekil 3'deki faz geçiş eğrilerinin birinci türevleri alınarak Şekil 4'de gösterilmiştir. Burada türev maksimumları jel etkisinin başlangıç noktası,  $t_{\max}$  olarak tanımlanır. Reaksiyon sıcaklığının artması ile başlatıcı bozunma hızı artarak daha kısa sürelerde oluşan ağ yapılarında jel etkisinin başlangıç zamanının da daha hızlı ortaya çıktığı Şekil 4'den görülmektedir.



Şekil 2. PEMA ağ yapı oluşum sürüsünce herhangi bir reaksiyon zamanı için pirene ait floresans bozunum eğrisi (Keskin pik ışık pulsunu göstermektedir)

Jel etkisinin ortaya çıkması sonucu, reaksiyon sıcaklığı polimerin camsı geçiş sıcaklığının altında olduğundan reaksiyon ortamı camsı faza geçiş yapar. Bu camsı fazın başlangıç noktası,  $t_c$  olarak tanımlanır. Camsı faz geçiş noktası civarında dönüşüm faktörü zamanla  $|p - p_c| \sim |t - t_c|$  şeklinde lineer olarak orantılı ele alınır (Tüzel vd., 2000).



Şekil 3. PEMA ağ yapı oluşum süresince  $T=70^{\circ}\text{C}$  sabit reaksiyon sıcaklığında hacimce % a) 1, b) 2 ve c) 2.5 EGDGM içeren örneklerde yaşam zamanlarının reaksiyon zamanına göre değişimi

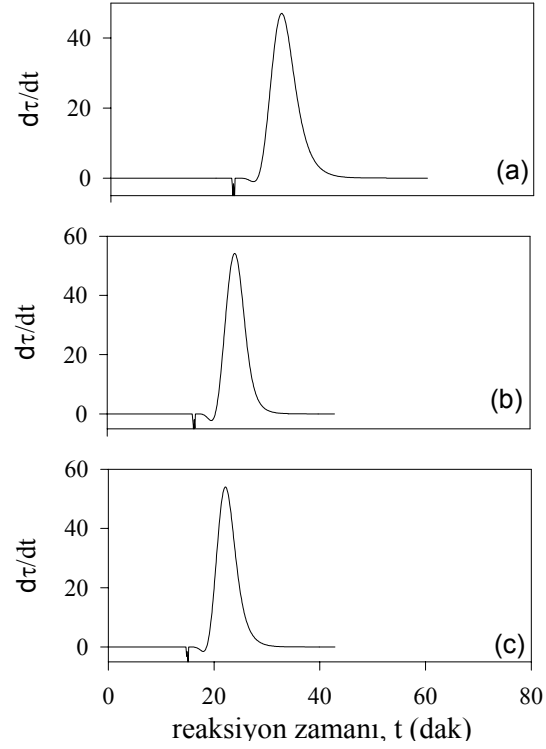
Camsı faz oluşumundan önce reaksiyon ortamında sadece farklı boyutlarda küçük camsı kümeler mevcuttur. Reaksiyonun ilerlemesi ile oluşan camsı kümelerin büyüklüğü artarak belli bir noktada sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan camsı bir ağ yapının oluşumu gözlenir. Camsı faz oluşu ile bu ağ yapı içerisinde tuzaklanan Py moleküllere ait floresans yaşam zaman değerleri, bu moleküllerin sayısı ile orantılı olarak bir artış gösterir. 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.

$$\tau \propto S \alpha |t - t_{c'}|^{-\gamma}, \quad t \rightarrow t_{c'}^{-} \quad (7)$$

$$\tau \propto G \alpha |t - t_{c'}|^{\beta}, \quad t \rightarrow t_{c'}^{+} \quad (8)$$

Denklem 7 ve 8'de camsı faz geçiş noktasının altında ve üzerinde tanımlanan  $\beta$  ve  $\gamma$  kritik üslerini bulmak için elde edilen çift logaritmik

eğriler Şekil 5'te farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonları için gösterilmiştir. Şekil 5'te görülen lineer fit bölgelerinin eğimlerinden kritik üsler hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur. Seçilen bu lineer bölgeler kritik üslerin güvenle tanımlanabileceği en uzun fit bölgeleridir. Ayrıca kritik üslerin hesaplandığı kritik bölge aralığı deneylerimizde,



Şekil 4. PEMA ağ yapı oluşum süresince  $T=70^{\circ}\text{C}$  sabit reaksiyon sıcaklığında hacimce % a) 1, b) 2 ve c) 2.5 EGDGM içeren örneklerde yaşam zamanlarının birinci türevlerinin reaksiyon zamanına göre değişimi

$$10^{-2} < \left| \frac{t - t_{c'}}{t_{c'}} \right| < 10^{-1} \quad (9)$$

olarak bulunmuştur ve bu aralık kritik üslerin güvenle hesaplanabileceği literatürdeki kritik bölge aralığı ile uyum içerisindedir.

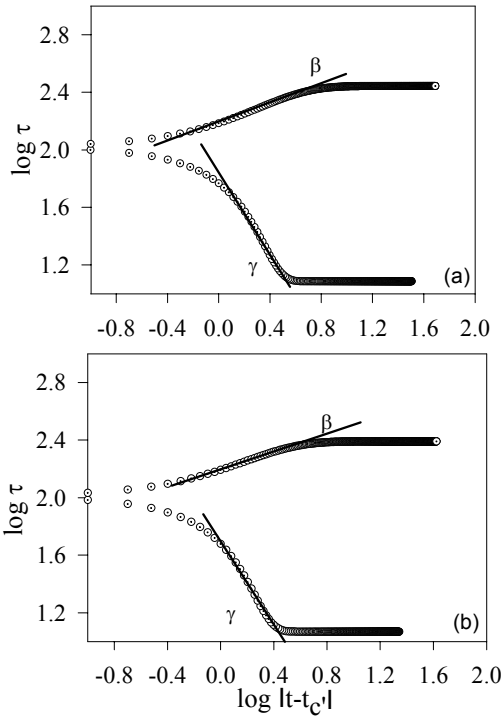
Camsı faz geçiş noktasının yeri:

$$\frac{t_{\max} - t_{c'}}{t_{1/2}} = 0.248 \pm 0.005 \quad (10)$$

bağıntısı ile bulunmuştur, burada  $t_{1/2}$  yarı yükseklikteki yarı genişlik olarak tanımlanır.

Tablo I. PEMA ağ yapısı oluşum süresince FTRF teknik kullanılarak elde edilen bazı fiziksel parametreler

EGDM (%hacim)	T (°C)	$t_{max}$ (dak)	$t_{c'}$ (dak)	$\beta$	$\gamma$
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	22.0	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



Şekil 5. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu hacimce % a) 1 ve b) 2 olan örnekler için elde edilen çift logaritmik eğriler

Sonuç olarak, bu çalışmada FTRF teknik kullanılarak bulk etilmetakrilat ağ yapısı oluşumunda camsı geçiş noktası civarında kritik üsler hesaplanmıştır. FTRF teknik ile sınırlı sayıda nokta elde edilebildiğinden eğrilere uyan en iyi

fitler kullanılmıştır. Mükemmel bir fitin doğruluk parametresi 1.0 ile tanımlanırken seçtiğimiz fitler için bu değer 0.98-0.99 değerleri arasında bulunmuştur. Camsı geçiş noktasının altında floresans yaşam zamanı ortalama küme (camsı küme) büyüklüğü ile üzerinde ise jel (camsı ağ) kesri ile orantılıdır. Zamanla orantılı olan ölçekleme davranışları yardımıyla kritik üsler hesaplanmış ve sonuçlar sızma teorisi ile uyum içerisinde bulunmuştur.

## Kaynaklar

- Birks, J.B., (1970). Photophysics of aromatic molecules, Wiley-Interscience, London.
- Boyko, V., ve Richter, S., (2004). Monitoring of the gelation process on a radical chain crosslinking reaction based on N-Vinylcaprolactam by using dynamic light scattering, *Macromolecular Chemistry and Physics* **205**, 724-730.
- De Gennes, P.G., (1979). Scaling concepts in polymer physics, Cornell University Press, Ithaca, N.Y.
- Flory, P. J., (1941). Molecular size distribution in three dimension polymers, *Journal of American Chemical Society*, **63**, 3083.
- Flory, P. J., (1953). Principles of polymerization chemistry, Cornell University Press. Ithaca, London.
- Goetze, W. (1989). Aspects of structural glass transition, J.P. Hansen and J. Zinn-Justin Eds., Les Houches, Session LI,(1991).Liquids, Freezing and Glass Transition, *Elsevier*, Amsterdam.
- Guo, H., Hamielec, AE., Zhu, S., (1997). Experimental study of emulsion polymerization with crosslinking, *Journal of Applied Polymer Science*, **66**, 935-957.
- Kaya, D., Pekcan, Ö., Yılmaz, Y., (2003). Fast transieint fluorescence technique to study critical exponents at the glass transition, *Phase Transition*, **76**, 543-556.
- Lakowicz, J.R., (1983). Principles of Fluorencence Spectroscopy, Plenum Press, NY.
- Li, Y., Tanaka, T., (1992). Phase transitions of gels, *Annual Review Material Science* **22**, 243.
- North A. M. (1974). The Influence of chain structure on the free radical termination reaction Chap. 5, in reactivity, mechanism and structure in polymer chemistry, Jenkins A.D and Ledwith A, Eds., *Wiley-Interscience*, New York.
- Norrish, R. G. W. ve Smith, R. R. (1942). Catalyzed polymerization of methylmethacrylate in the liquid phase, *Nature* **150**, 336.

- Pekcan, Ö., Winnik, M.A. ve Croucher M.D. (1988). Direct energy-transfer studies on doped and labeled polymer latex-particles, *Physical Review Letter*, **61**, 641.
- Serrano, B., Levenfeld, B., Bravo, J., Baselga, J., (1996). Studies of polymerization of acrylic acid monomers using luminescence probes and differential scanning calorimetry, *Polymer Engineering Science*, **36**, 175.
- Stauffer, D. (1985). Introduction to percolation theory, Taylor and Francis, London.
- Stauffer, D. ve Aharony, A. (1992). Introduction to percolation theory, Taylor and Francis, London.
- Stauffer, D., Coniglio, A. ve Adam, M. (1982). Gelation and critical phenomena, *Advanced Polymer Science*, **44**, 103.
- Stockmayer, W. H., (1943). Theory of molecular size distribution and gel fraction in branched chain polymers, *Journal of Chemical Physics*, **11**, 45.
- Qin, J., Guo, W., Zhang, Z., (2002). Modelling of the bulk free radical polymerization up to high conversion-three stages polymerization, *Polymer*, **43**, 1163.
- Tüzel, E., Özmetin, M., Yılmaz, Y., Pekcan, Ö., (2000). A new critical point and time dependence on bond formation probability in sol-gel transition: A Monte Carlo study in two dimension, *European Polymer Journal* **36**, 727.
- Ware, W.R., James, D.R., ve Siemiarczuk, A., (1992). Stroboscopic optical boxcar technique for the determination of fluorescence lifetimes, *Review of Scientific Instruments*, **63**, 1710-1716.
- Winnik, M.A., Pekcan, Ö., ve Chen, L. (1988). Morphology changes and volume deformation of individual phases of polymer blends - fluorescence studies of polymer colloids 9, *Macromolecules*, **21**, 55-59.