

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYOKZANTON TÜREVLİ BAŞLATICILARLA GERÇEKLEŞTİRİLEN JELLEŞME
VE POLİMERİZASYON MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ VE
MATEMATİK MODELLEMESİ**

ZEKERİYA DOĞRUYOL

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NERGİS ARSU**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYOKZANTON TÜREVLİ BAŞLATICILARLA GERÇEKLEŞTİRİLEN JELLEŞME
VE POLİMERİZASYON MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ VE
MATEMATİK MODELLEMESİ**

Zekeriya DOĞRUYOL tarafından hazırlanan tez çalışması 04.07.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nergis ARSU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Prof. Dr. Önder PEKCAN
Kadir Has Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nergis ARSU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Çetin TAŞSEVEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gürkan HIZAL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ümit TUNCA
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yalova Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün ODAP04 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik ve Kimya Bölümü'ne bu çalışma için gerekli olanakları sunduğundan dolayı teşekkür ederim. Doktora tezimi ilgi ile izleyen ve akademik hayatıma başladığım andan itibaren bana desteğini, yardımını, anlayış ve değerli önerilerini esirgemeyen tez danışmanım değerli hocam sayın Prof. Dr. Nergis Arsu'ya sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarıma bilimsel olarak şekil veren ve de manevi desteğini esirgemeyen babacan ve sevecen danışmanım sayın Prof. Dr. Önder Pekcan'a çok teşekkür ederim.

Tezim boyunca verdikleri bilimsel katkılardan dolayı sayın Prof. Dr. Çetin Taşseven, Prof. Dr. Gürkan Hızal, ve Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım'a ayrıca teşekkür ederim.

Bilimsel eleştirileri ile tezime katkı sağlayan sayın Prof. Dr. Oğuz Okay'a teşekkür ederim.

Foto-DSC ölçümlerinin yapılmasında emeği geçen Araş. Gör. Feyza Karasu'ya, modifiye karbon nanotüpleri sentezleyen Yrd. Doç. Dr. Gökhan Temel'e desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tezin teorik bölümlerine katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Demet Kaya ve Dr. Özlem Tarı'ya teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen biricik annem Havva, babam Mehmet, canım kardeşlerim Vildan ve Yusra'ya ve yeğenim Eren'e,

Sevgisiyle hayatımın mutluluk pınarı olan, hayatın sonsuzluğunda kaybolmak üzere yola çıktığımız sevgili canım eşim Sevnur'a tezim sırasında verdiği tüm eşsiz desteklerinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos, 2011

Zekeriya DOĞRUYOL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xix
ÖZET	xxii
ABSTRACT.....	xxv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	9
1.3 Hipotez.....	10
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ	11
2.1 Işığın Doğası	11
2.1.1 Elektromanyetik Dalgalar ve Elektrik Dipollerinin Salınımı	12
2.1.2 Organik Moleküllerin Işığı Absorplama Karakteristiği	14
2.1.3 Işığın Absorpsiyon ve Yayınımının Deneysel Olarak Ölçümü.....	15
2.1.4 Radyasyonun Absorplanması: Lambert-Beer Kanunu.....	16
2.2 Uyarılmış Moleküldeki Enerji Yayımı	17
2.3 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu	19
2.3.1 Floresans.....	21
2.4 Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	23
2.4.1 Başlama.....	23
2.4.2 Büyüme.....	23
2.4.3 Sonlanma	24

2.4.3.1	Birleşme ile Sonlanma	24
2.4.3.2	Orantısız Sonlanma	24
2.5	UV Sertleştirme Formülasyonları	29
2.5.1	Prepolimer veya Oligomerler	29
2.5.1.1	Epoksi Oligomerler	30
2.5.1.2	Tiyolen Oligomerler.....	30
2.5.1.3	Doymamış Poliester/Stiren Oligomer	30
2.5.1.4	Akrilat Oligomerler.....	31
2.5.2	Reaktif Seyrelticiler	31
2.5.3	Fotobaşlatıcılar	32
2.5.3.1	I. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları	34
2.5.3.2	II. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları	35
2.5.3.2.1	II. Tip Tek Bileşenli Tiyokzanton Bazlı Fotobaşlatıcılar	36
2.5.3.2.1.1	Tiyokzantonlar	37
2.5.3.3	Görünür Bölge Başlatıcıları.....	43
2.5.4	Katkılar	44
2.5.4.1	Polimerik Nanokompozit Katkılar	44
2.5.4.1.1	Karbon Nanotüpler (CNT).....	46
2.5.4.1.1.1	Karbon Nanotüplerin Fonksiyonlaştırılması	51
2.6	Işık ile Sertleştirme Donanımları	54
2.6.1	Işık ile Sertleştirmede Kullanılan Lambalar.....	56
2.7	Işık ile Sertleşme Süreçlerini İzleme Metodları	59
2.7.1	UV/Görünür Bölge Spektroskopisi.....	59
2.7.2	Floresans Spektroskopisi	59
2.7.3	İnfrared Spektroskopisi.....	60
2.7.4	Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Foto-DSC).....	61
2.8	Çapraz Bağlanma Reaksiyonları.....	63
2.9	Fotopolimerleşme Reaksiyonlarının Kinetiği ve Etki Eden Faktörler.....	64
2.9.1	Fotobaşlatıcı Tipinin Etkileri	65
2.9.2	Fotobaşlatıcı Miktarının Etkileri.....	66
2.9.3	Çözücü Konsantrasyonunun Etkileri	67
2.9.4	Monomer Fonksiyonalitesinin Etkileri.....	68
2.9.5	Işık Şiddetinin Etkileri.....	72
2.9.6	Sıcaklığın Etkileri	73
2.9.7	Nanoparçacık Katkılarının Etkileri.....	74
2.10	Fotopolimerleşme Kinetiği Modelleri ve Uygulamaları.....	76
2.11	Faz Geçişleri	82
2.11.1	Polimerlerde Faz Geçişleri	82
2.11.2	Klasik Teori.....	82
2.11.2.1	Sızma Teorisi	87
2.11.2.2	Jel Noktası	90
2.11.2.3	Fotopolimerleşme Süreçlerinde Evrensel Kritik Üslerin Hesaplanması.....	92

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEMLER 95

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler 95

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler 95

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR 97

4.1 Fotobaşlatıcı Tipinin Fotopolimerleşme Kinetiklerine Etkilerinin Foto-DSC ile İncelenmesi..... 97

4.1.1 Polimerizasyon Hızı ve Monomer Dönüşüm Yüzde Değerlerinin Hesaplanması..... 99

4.1.2 Sızma Teorisinin Uygulanması 104

4.1.2.1 β kritik Üslerinin Hesaplanması 104

4.1.2.2 γ Kritik Üslerinin Hesaplanması..... 108

4.1.3 Fenomonolojik Model ile Fotobaşlatıcı Tipinin Fotopolimerleşme Süreçlerine Etkilerinin Belirlenmesi..... 110

4.2 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu ve Işık Şiddetinin Fotopolimerleşme Kinetiklerine Etkilerinin Foto-DSC ile İncelenmesi 116

4.2.1 Polimerizasyon Hızı ve Monomer Değişim Yüzde Değerlerinin Hesaplanması..... 116

4.2.1.1 TX-SH (% 0,25) ile Başlatılmış EA/TPGDA Monomerinin Farklı Işık Şiddetlerindeki Fotopolimerleşmeleri 118

4.2.1.2 TX-SH (% 0,50) ile Başlatılmış EA/TPGDA Monomerinin Farklı Işık Şiddetlerindeki Fotopolimerleşmeleri 120

4.2.1.3 TX-SH (% 0,75) ile Başlatılmış EA/TPGDA Monomerinin Farklı Işık Şiddetlerindeki Fotopolimerleşmeleri 123

4.2.1.4 TX-SH (% 1,00) ile Başlatılmış EA/TPGDA Monomerinin Farklı Işık Şiddetlerindeki Fotopolimerleşmeleri 125

4.2.1.5 TX-SH/EA/TPGDA Sisteminde Işık Şiddetinin t_g 'ye Etkisi 128

4.2.1.6 TX-SH/EA/TPGDA Sisteminde Işık Şiddetinin R_p 'ye Etkisi 128

4.2.1.7 TX-SH/EA/TPGDA Sisteminde Işık Şiddetinin C' 'ye Etkisi..... 131

4.2.2 Işık Şiddetinin Fotopolimerleşme Kinetiğine Etkilerinin Kinetik Modellerle İncelenmesi 136

4.2.3 Farklı TX-SH Konsantrasyonlarında ve Işık Şiddetlerinde Gerçekleştirilen EA/TPGDA Monomerinin Fotopolimerleşme Süreçlerinin Sızma Teorisi ile Yorumlanması..... 142

4.3 Sıcaklığın Fotopolimerleşme Kinetiği Üzerine Etkilerinin Foto-DSC ile İncelenmesi..... 150

4.3.1 Farklı Sıcaklıklarda TX-SH ile Başlatılmış EA/TPGDA Monomerinin Fotopolimerleşme Süreçlerinin Sızma Teorisi ile Yorumlanması 155

4.3.2 Fenomonolojik Modeller ile Sıcaklığın Fotopolimerleşme Kinetiğine Etkilerinin Belirlenmesi..... 157

4.4 Çözücü Konsantrasyonunun Fotopolimerleşme Kinetiği Üzerine Etkilerinin Foto-DSC ile İncelenmesi..... 159

4.4.1	Farklı DMF Konsantrasyonlarında Gerçekleştirilen TX-SH ile Başlatılmış EA/TPGDA Monomerinin Fotopolimerleşme Süreçlerinin Sızma Teorisi ile Yorumlanması.....	164
4.5	Monomer Fonksiyonalitesinin Fotopolimerleşme Kinetiklerine Etkilerinin Foto-DSC ile İncelenmesi.....	165
4.5.1	Farklı Fonksiyonalitelere Sahip Akrilatların TX-SH Fotobaşlatıcısı ile Başlatılmış Fotopolimerleşme Süreçlerinin Foto-DSC ile İncelenmesi.....	166
4.5.2	Farklı Fonksiyonalitelere Sahip Akrilatların TX-SH ile Başlatılmış Fotopolimerleşme Süreçlerinin Sızma Teorisi ile Yorumlanması	168
4.5.3	Farklı Fonksiyonalitelere Sahip Akrilatların Irgacure-184 Fotobaşlatıcısı ile Başlatılmış Fotopolimerleşme Süreçlerinin Foto-DSC ile İncelenmesi.....	169
4.5.4	Farklı Fonksiyonalitelere Sahip Akrilatların Irgacure-184 ile Başlatılmış Fotopolimerleşme Süreçlerinin Sızma Teorisi ile Yorumlanması	171
4.6	PStMWCNT Konsantrasyonunun Fotopolimerleşme Kinetiklerine Etkilerinin Foto-DSC ile İncelenmesi.....	172
4.6.1	PStMWCNT Konsantrasyonunun Fotopolimerleşme Kinetiklerine Etkilerinin Sızma Teorisi ile İncelenmesi.....	178
4.6.2	PStMWCNT İçeren Epoksiakrilat Bazlı Filmlerin UV Spektrofotometre ile İncelenmesi.....	180
4.6.3	PStMWCNT İçeren Epoksiakrilat Bazlı Filmlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi.....	183
4.7	İn-situ Olarak PEGDA/PEGMA Sisteminin Foto-jelleşme Süreçlerinin Floresans Spektrofotometresi ile İncelenmesi	185
4.7.1	Floresans Spektrofotometresi ile Foto-jelleşme Süreçlerinin Sızma Teorisi ile Yorumlanması	190
4.8	PEGDA/PEGMA Sisteminin Foto-jelleşme Süreçlerinin Foto-DSC ile İncelenmesi.....	194
4.9	Foto-DSC ve Floresans Spektrofotometresi ile PEGDA/PEGMA Sisteminin Foto-jelleşme Süreçlerinin Karşılaştırılması.....	195
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER		198
KAYNAKLAR		202
ÖZGEÇMİŞ		220

SİMGE LİSTESİ

β	Jel kesri kritik üsteli
C	Işık hızı
C	Monomer dönüşüm yüzdesi
$C_{\max}$	En yüksek polimerleşme hızındaki monomer dönüşüm yüzdesi
C_s	Son monomer dönüşüm yüzdesi
ΔE	Toplam enerji
E	Fotonların enerjisi
E_a	Aktivasyon enerjisi
FY	Floresans yayılım şiddeti
FR	Floresans yayılım şiddeti hızı
ε	Molar absorbtivite katsayısı
λ	Dalgaboyu
γ	Ortalama küme büyüklüğü üsteli
h	Planck sabiti
ν	Işığın frekansı
Φ	Kuantum verimi
I	Işık yoğunluğu
k	Hız sabiti
L	Işık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı
M	Monomerin molar kütlesi
R_p	Polimerleşme hızı
$R_{p_{\max}}$	En yüksek polimerleşme hızı
S_0	Temel singlet hal
S_1	1. Singlet hal
S_2	2. Singlet hal
T_1	Triplet hal
T	Geçirgenlik (Transmitans)
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
t_g	Camsı geçiş noktası
$t_{\max}$	Polimerleşmede en yüksek hıza ulaşması için gereken süre
Q/s	Saniyedeki ısı akışı
x	Her bir monomer molekülündeki çifte bağ sayısı
y	Örnekteki monomer kütlesi

KISALTMA LİSTESİ

DMF	N,N-Dimetil formamit
EA	Epoksidiakrilat
Foto-DSC	Foto-diferansiyel taramalı kalorimetre
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılaltı
HDDA	1,6 Hekzandioldiakrilat
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemlerarası geçiş
Irgacure 651	2,2-Dimetoksi-1,2-difeniletan-1-one
LA	Lauril akrilat
LED	Işık yayan diyot
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
NMDEA	N-Metilen dietanolamin
NMR	Nükleer manyetik rezonans
P4TA	Pentaeritroltetraakrilat
P-3016	Bisfenol-A epoksi diakrilat
PEGMA	Polietilen glikol monoakrilat
PEGDA	Polietilen glikol diakrilat
PI	Fotobaşlatıcı
PSt-SH	SH sonlu polisitiren
TPGDA	Tripropilenglikoldiakrilat
TX	Tiyokzanton-naftalen
TXOCH ₂ COOH	2-(karboksimetoksi) tiyokzanton
TX-NP	Tiyokzanton naftalen
TX-SH	2-Merkapto tiyokzanton
TXSCH ₂ COOH	2-Tiyokzanton-tiyoasetikasit
TMPTA	Trimetilolpropantriakrilat
TMPDAE	Trimetilolpropan diallil eter
TMPTAE	Trimetilol triallileter
TPGDA	Tripropilenglikoldiakrilat
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Elektromanyetik radyasyonun tüm dalgaboylarındaki spektrumu 11
Şekil 2. 2	UV ve görünür bölge ışık spektrumu 12
Şekil 2. 3	Elektromanyetik dalga 13
Şekil 2. 4	Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi..... 16
Şekil 2. 5	Organik fotokimyasal reaksiyonların izlediği yol 17
Şekil 2. 6	Organik fotokimyasal reaksiyonların spin yapısına göre gösterimi (Turro [134])..... 18
Şekil 2. 7	Jablonski diyagramı 20
Şekil 2. 8	Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi..... 22
Şekil 2. 9	Işıkla başlatılmış serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleşen polimerizasyon süreçlerindeki jelleşme aşamaları 26
Şekil 2. 10	Polimerizasyon hızının zamana göre değişimi 27
Şekil 2. 11	Monomer dönüşüm yüzdesinin zamana göre değişimi 28
Şekil 2. 12	Bisfenol-A Epoksi diakrilat monomerinin kimyasal yapısı 31
Şekil 2. 13	Tripropilenglikoldiakrilatın (TPGDA) kimyasal yapısı 32
Şekil 2. 14	Unimoleküler bağ bölünmesinde α bölünmesi..... 33
Şekil 2. 15	Benzofenonun fotoindirgenmesi 34
Şekil 2. 16	Temel tiyokzanton türevli fotobaşlatıcılar 37
Şekil 2. 17	TX-SH'nın UV absorbansı..... 39
Şekil 2. 18	TX-SH'nın fotobaşlatma mekanizması 40
Şekil 2. 19	Tiyokzanton-tiyoasetik asit'in fotobaşlatmada radiakal oluşturma mekanizması (Doğruyol vd. [45])..... 42
Şekil 2. 20	Tiyokzanton-naftalen'in fotobaşlatmada radikal oluşturma mekanizması. 43
Şekil 2. 21	a) Elmas, b) Grafit, c) Altıgen elmas, d-f) Fullerenler (C_{60} , C_{540} , C_{70}), g) Amorf karbon, h) Karbon nanotüpyapılarının şematik gösterimi..... 48
Şekil 2. 22	Karbon nanotüplerin kırılmadan eğilebilmesi..... 51
Şekil 2. 23	Karbon nano tüplerin fonksiyonelleşmesi; (A) kovalent duvar fonksiyonelleşmesi, (B) Hata-grup fonksiyonelleşmesi, (C) polimerler ile kovalent olmayan ekzohedral (yüzeyden) fonksiyonelleşme, (D) endohedral (içeriden) fonksiyonelleşme örneğin C_{60} ile, (E) yüzey aktif maddeler ile kovalent olmayan ekzohedral (içeriden) fonksiyonelleşme ... 53
Şekil 2. 24	Tiyol-en çit-çit kimyası ile MWCNT'nin PSt-SH ile modifikasyonu 54
Şekil 2. 25	UV sertleştirme ünitesi 55
Şekil 2. 26	Reflektör tasarımları 55

Şekil 2. 27	Orta basınçlı civa lambası.....	57
Şekil 2. 28	Orta basınçlı civa lambasının yayılım spektrumu	58
Şekil 2. 29	Siyah floresan lambanın yayılım spektrumu	58
Şekil 2. 30	Foto-DSC cihazı ve ölçüm platformu.....	61
Şekil 2. 31	Serbest radikal çaprazbağlanma mekanizması	63
Şekil 2. 32	Akrilat monomerinin moleküler yapısı ve fotopolimerleşmesi	69
Şekil 2. 33	I. tip Irgacure 184 fotobaşlatıcısı (sol taraftaki) ve uyarılmasıyla oluşan benzoil radikalinin (sağdaki) kimyasal yapısı.	71
Şekil 2. 34	II. Tip TX-SH fotobaşlatıcısı (sol taraftaki) ve uyarılması ile oluşan tiyil radikalinin kimyasal yapısı.	72
Şekil 2. 35	Epoksiakrilat sisteminin fotopolimerleşme sürecindeki çaprazbağlı ağ yapıyı oluşturan sertleşme aşamaları	81
Şekil 2. 36	Epoksiakrilat sisteminin fotopolimerleşme hızının monomer dönüşüm yüzdesine bağlılığı	81
Şekil 2. 37	Tek boyutlu latiste küme örneği	83
Şekil 2. 38	Bethe latisi	86
Şekil 2. 39	Kare bir latisde mümkün tüm bağların gösterimi.....	89
Şekil 2. 40	Sızma bölgesinde β ve γ grafiklerinin gösterimi.....	94
Şekil 4. 1	Fotopolimerleşme ile sertleşen polimer ve onu oluşturan bileşenler.....	97
Şekil 4. 2	Tiyokzanton bazlı fotobaşlatıcıların absorpsiyon spektrumları	99
Şekil 4. 3	Tiyokzanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akış grafiği.....	100
Şekil 4. 4	Tiyokzanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hız grafiği	100
Şekil 4. 5	Tiyokzanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzde grafiği	101
Şekil 4. 6	Farklı fotobaşlatıcılı sistemlerinin maksimum polimerleşme hızları.....	102
Şekil 4. 7	Farklı fotobaşlatıcılı sistemlerinin maksimum polimerleşme hızları.....	103
Şekil 4. 8	Farklı fotobaşlatıcılı sistemlerinin maksimum polimerleşme hızına ulaşma zamanına bağlı maksimum polimerleşme hızı performans grafiği	103
Şekil 4. 9	Farklı fotobaşlatıcılı sistemlerinin maksimum polimerleşme hızına ulaşma zamanına bağlı monomer son dönüşüm yüzdesi performans grafiği	104
Şekil 4. 10	Tiyokzanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t > t_{max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği	105
Şekil 4. 11	TX fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t > t_{max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizginin eğimi.....	105
Şekil 4. 12	TX-NP fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t > t_{max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizginin eğimi.....	106

Şekil 4. 13	TX-OCH ₂ COOH fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t > t_{\max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizginin eğimi	106
Şekil 4. 14	TX-OCH ₂ COOH fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t > t_{\max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizginin eğimi	107
Şekil 4. 15	TX-SH fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t > t_{\max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizginin eğimi.....	107
Şekil 4. 16	Tiyokzanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış EA/TPGDA monomerlerinin fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t < t_{\max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği	108
Şekil 4. 17	Tiyokzanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t < t_{\max}$ bölgesinde çift logaritmik grafikleri	109
Şekil 4. 18	TX-SH (% 0,5) fotobaşlatıcısı ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin polimerizasyonunun monomer dönüşüm yüzdesine karşı polimerizasyon hız grafiği.....	112
Şekil 4. 19	40 mW/cm ² 'lik sabit ışık şiddetinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin farklı fotobaşlatıcılar beraberindeki fotopolimerleşmelerinin monomer dönüşüm yüzdesine karşı hız eğrileri (o) ve bu eğrilere Model2'nin(–) uydurulması.....	114
Şekil 4. 20	Fotopolimerleşme ile sertleşen polimer ve onu oluşturan bileşenler.....	116
Şekil 4. 21	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,25) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akışları	118
Şekil 4. 22	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,25) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hızları.....	118
Şekil 4. 23	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,25) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeleri.....	119
Şekil 4. 24	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,50) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akışları	120
Şekil 4. 25	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,50) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hızları.....	121
Şekil 4. 26	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,50) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeleri.....	121
Şekil 4. 27	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,75) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akışları	123
Şekil 4. 28	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,75) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hızları.....	123

Şekil 4. 29	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,75) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeleri.....	124
Şekil 4. 30	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,75) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeleri.....	125
Şekil 4. 31	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 1,00) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hızları.....	126
Şekil 4. 32	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 1,00) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeleri.....	126
Şekil 4. 33	TX-SH/EA/TPGDA sisteminin farklı konsantrasyonlarındaki fotopolimerleşmelerinin değişik ışık şiddetlerine karşı t_g değerler	128
Şekil 4. 34	TX-SH/EA/TPGDA sisteminin farklı TX-SH konsantrasyonlarında ve değişik ışık şiddetlerindeki fotopolimerleşmelerinin $R_{p_{max}}$ değerleri.....	129
Şekil 4. 35	TX-SH/EA/TPGDA sisteminin farklı TX-SH konsantrasyonlarındaki fotopolimerleşmelerinin değişik ışık şiddetlerine karşı $R_{p_{max}}$ değerleri....	130
Şekil 4. 36	Farklı TX-SH miktarlarında EA/TPGDA sisteminin değişik ışık şiddetlerinde gerçekleştirilmiş fotopolimerleşmelerinin $R_{p_{max}}$ değerleri .	131
Şekil 4. 37	a) TX-SH(% 0,5)/EA/TPGDA sisteminin farklı ışık şiddetlerindeki fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeleri, b) 10 mW/cm^2 (referans) yüksek ışık şiddetlerinde gerçekleşen monomer dönüşüm yüzdesi değerlerinin referans ışık şiddetindeki monomer dönüşüm yüzdelerinden çıkarılması	133
Şekil 4.38	Farklı ışık şiddetlerine karşı son dönüşüm yüzdesi (–) ve t_g ’deki dönüşüm yüzdesi (–) değerleri	135
Şekil 4.39	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH(% 0,5)/EA/TPGDA sisteminin polimerizasyon hızının monomer dönüşüm yüzdesine bağlılığı	136
Şekil 4.40	Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin monomer dönüşüm yüzdesine karşı hız eğrileri (o) ve bu eğrilere Model 2’nin (–) uydurulması.....	139
Şekil 4.41	Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin monomer dönüşüm yüzdesine karşı hız eğrileri (o) ve bu eğrilere Model 2a’nın (–) uydurulması.....	141
Şekil 4.42	Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin Model 2 ve Model 2a’ya uygulanarak elde edilmiş kinetik değerleri.....	142
Şekil 4.43	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,25) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinden elde edilen dönüşüm eğrilerinin $t > t_g$ bölgesinde çift logaritmik eğrileri.....	143
Şekil 4.44	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,50) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinden elde edilen dönüşüm eğrilerinin $t > t_g$ bölgesinde çift logaritmik eğrileri.....	144

Şekil 4.45	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,75) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinden elde edilen dönüşüm eğrilerinin $t > t_g$ bölgesinde çift logaritmik eğrileri	144
Şekil 4.46	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 1,00) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinden elde edilen dönüşüm eğrilerinin $t > t_g$ bölgesinde çift logaritmik eğrileri	145
Şekil 4.47	TX-SH (% 0,5) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin a) 10, b) 30 ve c) 60 mW/cm^2 ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen fotopolimerleşmelerin $t > t_g$ değerlerindeki zamana karşı monomer dönüşüm yüzdelерinin çift logaritmik eğrileri ve onlara uygun en uzun lineer çizgiler	146
Şekil 4.48	40 mW/cm^2 ışık şiddetinde gerçekleştirilen TX-SH(% 0,5)/EA/TPGDA sisteminin fotopolimerleşmesinde β değerinin hesaplanması ve bunun için seçilen aralığın reaksiyonda karşılık geldiği zaman ile dönüşüm yüzdesi	149
Şekil 4.49	Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı ısı akışı	151
Şekil 4.50	Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı polimerizasyon hızı ..	151
Şekil 4.51	Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerizasyonunun zamana karşı monomer dönüşüm yüzdesi	152
Şekil 4.52	Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinde sıcaklığa karşı t_g 'nin değişimi	153
Şekil 4.53	Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinde sıcaklığa karşı $R_{p_{\max}}$ 'ın değişimi ..	154
Şekil 4.54	Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinde sıcaklığa karşı C_s 'nin değişimi	154
Şekil 4.55	Farklı sıcaklıklarda TX-SH (% 0,5) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinden elde edilen dönüşüm eğrilerinin $t > t_g$ bölgesinde çift logaritmik grafiği	155
Şekil 4.56	Ağırlıkça % 0,5 oranında TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin a) 5°C , b) 45°C , c) 85°C , d) 125°C 'de gerçekleştirilen fotopolimerleşmelerinin t_g değerinden büyük değerlerde zamana karşı monomer dönüşüm yüzdesinin çift logaritmik grafikleri ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizgiler	156
Şekil 4.57	40 mW/cm^2 'lik sabit ışık şiddetinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin farklı sıcaklıklardaki fotopolimerleşmelerinin monomer dönüşüm yüzdelерine karşın hız eğrileri (o) ve bu eğrilere Model 2 denkleminin (–) uydurulması	157
Şekil 4.58	Farklı DMF konsantrasyonlarında gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı ısı akışı ...	160
Şekil 4.59	Farklı DMF konsantrasyonlarında gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı polimerizasyon hızları	160

Şekil 4.60	Farklı DMF konsantrasyonlarında gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı monomer dönüşümleri	161
Şekil 4.61	Farklı DMF konsantrasyonlarında TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinde DMF konsantrasyonuna karşı t_g 'nin değişimi	161
Şekil 4.62	TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinde DMF konsantrasyonuna karşı $R_{p_{max}}$ 'ın değişimi	162
Şekil 4.63	TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinde DMF konsantrasyonuna karşı farklı zamanlardaki monomer dönüşüm yüzdeleri.....	163
Şekil 4.64	Farklı DMF konsantrasyonlarında gerçekleştirilen TX-SH (% 0,5) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinden elde edilen dönüşüm eğrilerinin $t > t_g$ bölgesindeki çift logaritmik grafikleri.....	164
Şekil 4.65	Ağırlıkça % 0,5 oranında TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin ağırlıkça farklı oranlarda DMF içinde gerçekleştirilmiş fotopolimerleşmelerinin t_g değerinden büyük değerlerde zamana karşı monomer dönüşüm yüzdelerinin çift logaritmik grafikleri ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizgileri	165
Şekil 4.66	Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akış eğrileri	166
Şekil 4.67	Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hız eğrileri.....	167
Şekil 4.68	Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzde eğrileri	167
Şekil 4.69	Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin t_g 'den büyük değerlerde zamana karşı monomer dönüşüm yüzdesinin çift logaritmik eğrileri	169
Şekil 4.70	Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların Irgacure-184 ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akış eğrileri	169
Şekil 4.71	Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların Irgacure-184 ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hız eğrileri.....	170
Şekil 4.72	Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların Irgacure-184 ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzde eğrileri	170
Şekil 4.73	Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların Irgacure-184 ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinde t_g 'den büyük değerlerde zamana karşı monomer dönüşüm yüzdelerinin çift logaritmik eğrileri ve onlara uydurulmuş en uzun doğrular.....	171
Şekil 4.74	Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akış eğrileri	173
Şekil 4.75	Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hız eğrileri	174

Şekil 4.76	Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzde eğrileri	174
Şekil 4.77	Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinde PStMWCNT konsantrasyonuna karşı t_g 'nin değişimi	175
Şekil 4.78	Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinde PStMWCNT konsantrasyonuna karşı $R_{p_{max}}$ 'ın değişimi	176
Şekil 4.79	Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinde PStMWCNT konsantrasyonuna karşı C_s 'nin değişimi	177
Şekil 4.80	Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin t_g 'den büyük değerlerdeki zamana karşı monomer dönüşüm yüzdelerinin çift logaritmik eğrileri.....	178
Şekil 4.81	Ağırlıkça % 0,2, % 0,01 PStMWCNT içeren ve içermeyen EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinde t_g 'den büyük değerlerdeki zamana karşı monomer dönüşüm yüzdelerinin çift logaritmik eğrileri ve onlara uyan en uzun lineer çizgiler	179
Şekil 4.82	Farklı konsantrasyonlarda PStMWCNT içeren epoksiakrilat mono(oligo)merlerinin UV ile sertleştirilerek hazırlanan film görüntüleri	180
Şekil 4.83	PStMWCNT içeren epoksiakrilat filminin SEM görüntüleri.....	181
Şekil 4.84	UV ile sertleşmiş farklı konsantrasyonlardaki PStMWCNT içeren filmlerin UV-görünür bölge geçirgenlik spektrumları.....	181
Şekil 4.85	Farklı konsantrasyonlarda PStMWCNT içeren epoksiakrilat filmlerinin 382 nm'deki normalleştirilmiş UV ışık saçılma şiddetleri	182
Şekil 4.86	Farklı konsantrasyonlarda PStMWCNT içeren epoksiakrilat filmlerinin 382 nm'deki geçirgenlik şiddetleri ve monomer dönüşüm yüzde değerleri	183
Şekil 4.87	PStMWCNT içeren epoksiakrilat filminin 4 nokta yöntemi ile DC iletkenliklerinin ölçülmesinin şematik gösterimi	184
Şekil 4.88	4 nokta yöntemi ile polimerik filmlerin PStMWCNT konsantrasyonuna bağlı olarak DC iletkenlik değerleri	184
Şekil 4.89	PEGDA ve PEGMA'nın kimyasal yapıları	185
Şekil 4.90	TXSCH ₂ COOH'nın kovalent bağlanarak herhangi bir monomeri fotopolimerleştirme mekanizması	186
Şekil 4.91	Ağırlıkça % 0,1 TXSCH ₂ COOH beraberinde PEGMA (o, .) ve PEGDA (☆, ★) sisteminin sol (jelleşmeden) ve jel durumlarındaki yayılım spektrumları	187
Şekil 4.92	İn-situ olarak floresans spektrofotometre ile jelleştirilmiş hidrojenlerin kuvvet içindeki görüntüleri	188
Şekil 4.93	Farklı oranlarda PEGDA/PEGMA sisteminin TXSCH ₂ COOH fotobaşlatıcı ile gerçekleştirilen jelleşmelerinin zamana bağlı floresans yayılım şiddetleri	189
Şekil 4.94	Farklı oranlarda PEGDA/PEGMA sisteminin TXSCH ₂ COOH fotobaşlatıcı ile gerçekleştirilen jelleşmelerinin zamana bağlı normalleştirilmiş floresans yayılım şiddetleri	190

Şekil 4.95	Farklı oranlarda PEGDA/PEGMA sisteminin TXSCH ₂ COOH fotobaşlatıcı ile gerçekleştirilen jelleşmelerinin zamana bağlı floresans yayılım şiddet hızları.....	191
Şekil 4.96	Farklı oranlarda PEGDA/PEGMA sisteminin TXSCH ₂ COOH fotobaşlatıcı ile gerçekleştirilen jelleşmelerinin zamana bağlı floresans yayılım şiddetlerinin $t > t_g$ bölgesinin çift logaritmik eğrileri.....	192
Şekil 4.97	Ağırlıkça a) % 100 PEGMA, b) % 15 PEGDA, c) % 30 PEGDA, ç) % 45 PEGDA, d) % 60 PEGDA, e) % 75 PEGDA, f) % 100 PEGDA içeren PEGDA/PEGMA sisteminin TXSCH ₂ COOH fotobaşlatıcısı ile gerçekleştirilen jelleşmelerinin zamana bağlı floresans yayılım şiddetlerinin (FY) $t > t_g$ bölgesindeki çift logaritmik eğrileri.....	193
Şekil 4.98	Farklı oranlarda PEGDA/PEGMA sisteminin TXSCH ₂ COOH fotobaşlatıcısı ile gerçekleştirilen jelleşmelerin foto-DSC ile izlenmiş zamana bağlı ısı akış ve hız eğrileri.....	194
Şekil 4.99	Farklı oranlarda PEGDA/PEGMA sisteminin TXSCH ₂ COOH fotobaşlatıcısı ile gerçekleştirilen jelleşmelerin foto-DSC ile izlenmiş zamana bağlı monomer dönüşüm yüzde eğrileri	195
Şekil 4.100	Ağırlıkça % 0,1 oranında TXSCH ₂ COOH fotobaşlatıcısı ile farklı oranlarda PEGDA ve PEGMA akrilat karışımlarının (a-f) zamana karşı normalleştirilmiş floresans yayılım şiddeti (o) ve foto-DSC monomer dönüşüm yüzdeleri.....	196
Şekil 5.1	Bütün deneylerden elde edilmiş β değerleri ve teorik β değeriyle karşılaştırılması	201

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları..... 15
Çizelge 2. 2	Foto ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyon ile sertleşen kaplamaların temel bileşenleri..... 29
Çizelge 2. 3	TX-SH fotobaşlatıcısının kimyasal yapısı..... 38
Çizelge 2. 4	Tiyokzanton asetik asit türevli bazı fotobaşlatıcıların kimyasal gösterimi 41
Çizelge 2. 5	Karbon izomerlerine ait boyutlar ve bazı fiziksel özellikleri..... 48
Çizelge 2. 6	Fonksiyonlaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması 52
Çizelge 2. 7	Bazı ticari fotobaşlatıcıların farklı monomerler içinde çözünme oranları 68
Çizelge 2. 8	Farklı fonksiyonaliteye sahip akrilat oligomerlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ¹ 71
Çizelge 2. 9	Farklı latis türleri için nokta ve bağ sızma eşik değerleri 88
Çizelge 2. 10	Sızma eşiği civarında kritik üslerin boyuta göre değişimleri 90
Çizelge 4. 1	Fotobaşlatıcı formülasyonları ve kimyasal gösterimleri 98
Çizelge 4. 2	Tiyokzanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları 101
Çizelge 4. 3	β kritik üs değerleri 108
Çizelge 4. 4	Farklı fotopolimerleşme kinetik modelleri..... 111
Çizelge 4. 5	30 mW/cm ² 'lik sabit ışık şiddetinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşme eğrilerinin farklı modellere uydurulması ile elde edilen fotopolimerleşme kinetik parametre değerleri 112
Çizelge 4. 6	Farklı sürelerde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşme eğrilerinin Model 2'ye uydurulması ile elde edilen kinetik parametre değerleri 113
Çizelge 4. 7	40 mW/cm ² 'lik sabit ışık şiddetinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin farklı fotobaşlatıcılar beraberindeki fotopolimerleşmelerinin Model 2'ye uydurulmasıyla elde edilen kinetik parametre değerleri 115
Çizelge 4. 8	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,25) fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları 119

Çizelge 4. 9	TX-SH (% 0,50) fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları	122
Çizelge 4. 10	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,75) fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları	124
Çizelge 4. 11	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 1,00) fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları	127
Çizelge 4. 12	Belirli monomer dönüşüm yüzdelerinde fotopolimerleşme hızının ışık şiddetine ($I_0^{0,5}$) bağıllık değerleri	131
Çizelge 4. 13	Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH(% 0,5)/EA/TPGDA'nın fotopolimerleşmesi sırasında ortam sıcaklığının değişimi	132
Çizelge 4. 14	Uygulanan ışık şiddetindeki artışın, fotopolimerleşme reaksiyonunun ilk (10 s) ve son aşamalarında (150 s) monomer dönüşüm yüzdesine etkileri.....	134
Çizelge 4.15	Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin Model 1'e (tüm parametreler değişken) uydurularak elde edilen cc kinetik parametre değerleri.....	137
Çizelge 4.16	Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin Model 1'e (n=1,5) göre uydurularak elde edilen kinetik değerleri	138
Çizelge 4.17	Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin Model 1'e (n=2) göre uydurularak elde edilen kinetik değerleri.	138
Çizelge 4.18	Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin Model 2'ye uydurularak elde edilmiş kinetik parametre değerleri	140
Çizelge 4.19	Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin Model 2a'ya uydurularak elde edilmiş kinetik parametre değerleri	141
Çizelge 4.20	Farklı fotobaşlatıcı (TX-SH) konsantrasyonlarında ve ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinden hesaplanan tüm (β) değerleri ve lineer uyumlulukları (R^2).....	147
Çizelge 4.21	Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen TX-SH(% 0,5)/EA/TPGDA sisteminin fotopolimerleşmesinde sabit ve farklı aralıklarda hesaplanan tüm evrensel jel kesri kritik üs (β) değerleri ve lineer uyumlulukları (R^2)	148
Çizelge 4.22	TX-SH (% 0,5) fotobaşlatıcısı ile başlatılmış EA/TPGDA'nın farklı sıcaklıklar altında gerçekleştirilmiş fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları	152
Çizelge 4.23	TX-SH (% 0,5) fotobaşlatıcısı ile başlatılmış EA/TPGDA'nın farklı sıcaklıklar altında gerçekleştirilmiş fotopolimerleşmelerin β sonuçları	156
Çizelge 4.24	40 mW/cm ² 'lik sabit ışık şiddetinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin farklı sıcaklıklardaki fotopolimerleşmelerinin Model 3 denkleminde uydurulmasıyla elde edilen kinetik parametre değerleri..	158
Çizelge 4.25	Çözücü konsantrasyonunun fotopolimerleşme kinetiğine etkilerini incelemek için hazırlanan reçinelerin bileşen miktarları ve ağırlıkça yüzdeleri	159

Çizelge 4.26	Farklı DMF konsantrasyonlarında TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin foto-DSC sonuçları ve hesaplanan jelleşme evrensel kritik (β) üsleri.....	163
Çizelge 4.27	Farklı fonksiyonalliteye sahip akrilatların TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları ve hesaplanan jelleşme evrensel kritik (β) üsleri.....	168
Çizelge 4.28	Farklı fonksiyonalliteye sahip akrilatların Irgacure-184 ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları ve hesaplanan jelleşme evrensel kritik (β) üsleri.....	171
Çizelge 4.29	TX-SH ile başlatılmış farklı konsantrasyonlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşme kinetiği etkilerini incelemek için hazırlanan formülasyonları oluşturan bileşenlerin miktarı ve yaklaşık ağırlıkça yüzdeleri	172
Çizelge 4.30	Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları	178
Çizelge 4.31	Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçlarından hesaplanan jelleşme evrensel kritik (β) üsleri.....	180
Çizelge 4.32	TX-SH ile başlatılmış farklı konsantrasyonlarda PStMWCNT içeren epoksiakrilat bazlı filmlerin yüzey dirençleri ve elektriksel iletkenlikleri	185
Çizelge 4.33	Hidrojel oluşturulan bileşenler ve ağırlıkça yüzde miktarları.....	186
Çizelge 4.34	Farklı PEGDA konsantrasyonlarında TXSCH ₂ COOH ile başlatılmış PEGDA/PEGMA mono(oligo)merlerinin foto-jelleşmelerinin floresans sonuçları ve hesaplanan jelleşme evrensel kritik (β) üsleri.	193

**TİYOKZANTON TÜREVLİ BAŞLATICILARLA GERÇEKLEŞTİRİLEN JELLEŞME
VE POLİMERİZASYON MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ VE
MATEMATİK MODELLEMESİ**

Zekeriya DOĞRUYOL

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nergis ARSU

Eş Danışman: Prof. Dr. Önder PEKCAN

Bilimsel ve endüstriyel alanda son yıllarda yeşil teknolojiyle fotopolimerleşme birçok uygulamada önem kazanmıştır. Reaksiyonlarının çok hızlı ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesiyle ekonomik olan ve formülasyonlarında çözücü içermemesiyle (VOC) ekolojik olan UV ile sertleşme teknolojisi günümüzde ağaç, kağıt ve metal kaplama, yapıştırıcıların üretimi ve opto-elektronik gibi birçok endüstriyel alanda market paylarını genişletmektedirler.

UV ile sertleşen kaplama reçineleri en temel olarak; monomerler, fotobaşlatıcılar, reaktif seyrelticiler ve katkılardan oluşur. Serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleşen UV ile sertleşme uygulamalarında en önemli bileşen fotobaşlatıcılardır. Fotobaşlatıcılar temelde α bölünmesine uğrayarak (I. tip) veya bölünmeye uğramaksızın çevreden (tersiyer aminler, alkol vb.) hidrojen alarak (II. tip) radikal oluşturabilen iki gruba ayrılırlar. Kendi yapısı üzerinde hidrojen verici grup bulunduran ve yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç duymadan radikal üretebilen tiyokzanton (TX) bazlı tek bileşenli II. tip yeni fotobaşlatıcıların sentezi son zamanların dikkate değer konularındandır. UV ile sertleşen reçinelerin ana bileşenini mono(oligo)merler oluşturmaktadır. Çoğu UV ile sertleştirme sisteminde akrilatlar hızlı sertleşme kapasitesine sahip olduklarından, kullanım alanlarına uygun epoksiakrilat (EA),

poliesterakrilat, ürethanakrilat ve polieterakrilat gibi akrillenmiş oligomerler tercih edilebilir. Bunlar arasında en büyük pazar payına sert, kimyasal dayanımı yüksek, büzüşmeleri az ve ucuz olan, epoksiakrilatlardır. Bu aromatik epoksiakrilatların viskoziteleri oldukça yüksek olduğundan molekül ağırlığı düşük olan tripropilen glikol diakrilat gibi reaktif seyrelticilerle belirli oranlarda karıştırılarak kullanılırlar.

Polimerleşme süreçlerinde sertleşme çok fonksiyonlu (di, tri, tetra) monomerlerin çapraz bağlanmasıyla gerçekleşir. Kaplamalarda sertleşmeyi gerçekleştiren serbest radikal çapraz bağlı fotopolimerleşme aşamaları; düşük dönüşüm bölgesi, jel etki bölgesi ve camsı etki bölgesi olmak üzere üç gruba ayrılır. Polimer işleme teknolojisiyle ilgili polimerlerin şekillendirilmesinde çapraz bağlı polimerlerin jel veya camsı noktalarının belirlenmesi oldukça önemlidir. Işıkla başlatılmış çok fonksiyonlu serbest radikal polimerizasyonlarındaki camsı etki bölgesi camsı geçiş teorisindeki son gelişmelerin ve deneysel çalışmaların ışığı altında, sistemi mekanik olarak rahatsız etmeksizin farklı in-situ tekniklerle araştırılması gerekmektedir.

Sızma ve Flory-Stockmayer teorisi jelleşmede sol-jel geçişlerini anlamayı sağlayan en temel teorilerdendir. Sızma teorisine göre, sızma eşiğinin sol fazında ortalama küme büyüklüğü kuvveti (γ) ve jel fazında jelleşme kuvveti (β) değerleri evrensel olsalar bile değişmezliklerinin deneysel olarak test edilmesi önemlidir.

Fotopolimerleşme aşamaları aynı zamanda mekanistik veya fenomenolojik kinetik modellerle de incelenebilir. Reçinenin kimyasal yapısının veya konsantrasyonunun ve de sonlanma mekanizmalarının bilinmediği durumlardaki reaksiyon süreçlerine ilişkin kinetik çalışmalarda fenomenolojik modellerin kullanılması avantaj sağlar.

Bu tez çalışmasında, tiyokzanton türevli başlatıcılarla gerçekleştirilen jelleşme ve fotopolimerizasyon mekanizmaları foto-DSC tekniğiyle incelenmiş ve bazı matematik modellerle yorumlanmıştır. Foto-DSC'den elde edilen ısı akış değerlerinden polimerizasyon hızı ve monomer dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlere fenomenolojik kinetik modeller uygulanarak fotosertleşmeye etki eden parametreler analiz edilmiştir. Sızma teorisine göre jelleşmeye ait evrensel kritik üsler ilk kez foto-DSC yöntemi ile incelenmiştir. Serbest radikal polimerizasyonları çok hızlı süreçler olduğundan bu yöntemle γ üs değerleri bulunamamıştır. Sızma teorisine göre, TX bazlı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış akrilatların fotopolimerleşmelerinde camsı geçiş civarında β jel kesri üsleri hesaplanmış ve fotopolimerleşme kinetiklerini etkileyen tüm parametrelerin (fotobaşlatıcı tipi ve konsantrasyonu, ışık şiddeti, sıcaklık, çözücü konsantrasyonu, monomer fonksiyonallitesi, karbon nanotüp miktarı, çapraz bağlayıcı miktarı) değişimlerine karşın β 'nın değişmez (evrensel) olduğu bulunmuştur. Buna ek olarak, polisitren bağlı çokduvarlı karbon nanotüp katkılı epoksi akrilat ince filmlerin elektriksel özellikleri karbon nanotüp katkı oranına bağlı olarak incelenmiştir.

Ayrıca ilk kez in-situ olarak hidrojenlerin ışık ile jelleşmeleri herhangi bir probe kullanılmaksızın floresans spektrofotometre tekniğiyle izlenmiş ve β değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların kalorimetrik bir yöntem olan foto-DSC ile elde edilen jelleşme sonuçlarıyla uyumlu çıktığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotopolimerleşme, fotobaşlatıcı ve miktar, UV ışık şiddeti, sıcaklık, çözelti miktarı, epoksi akrilat fonksiyonalitesi, modifiye çok duvarlı karbonnanotüp, sızma, evrensel üsteller, iletkenlik, hidrojel, floresans.

**INVESTIGATION OF GELATION AND PHOTOPOLYMERIZATION
MECHANISMS INDUCED BY THIOXANTHONE BASED INITIATORS WITH
SOME MATHEMATICAL MODELS**

Zekeriya DOĞRUYOL

Department of Physics

PHD. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nergis ARSU

Co-Advisor: Prof. Dr. Önder PEKCAN

Photopolymerization science as a green technology has an important role in scientific and industrial area with many applications. UV curing technology finds usage in many applications like paper, wood, metal coating, adhesives and opto-electronics because of rapid and low temperature reactions and no volatile organic carbon (VOC) in formulations.

UV curing resins contain monomers, photoinitiators, reactive diluents and additives. Photoinitiators are the most important components of UV curing formulations. Photoinitiators are classified type I (α -cleavage) or type II (H-abstraction type) initiators. Since the synthesis of one-component type II initiators, do not require an additional co-initiator, incorporate hydrogen donor group in their structures, they have become an important issue in the last time. Because acrylates have rapid curing capacity, epoxy acrylates (EA), polyester acrylates, urethane acrylates and polyether acrylates are been used as acrylated oligomers. From the resin classes the epoxy acrylates are the biggest on the market due to their low shrinkage, low price and high chemical resistance. Because of the high viscosity, they can be used by mixing certain ratios with reactive diluents like low molecular weight tripropylene glycol diacrylate.

The curing of polymers are carried out by crosslinking of multifunctional (di, tri, tetra) monomers. Levels of free radical crosslinking photopolymerization that come true

curing on coatings are low conversion region, gel effect region and glass effect region. Forming of polymers that are related to polymer processing technology, it is important to determine gelation or gel and/or glass point of crosslinked polymers. Glass effect region of photoinduced multi-functionalized free radical polymerizations should be investigated with various in-situ techniques. Percolation and Flory-Stockmayer theories are basic theories that provide to figure out sol-gel transitions in the gelation or polymerization. Even if the average cluster size exponent (γ) in the sol phase and gel fraction exponent (β) in the gel phase are constant, it is crucial to test experimentally their universality.

Photopolymerization levels can be investigated by mechanistic and phenomenological kinetic models. Usage of phenomenological models in kinetic studies give advantages when the chemical structure, concentration and termination mechanisms of the resin is unknown.

In this work, gelation and photopolymerization mechanisms induced by thioxanthone based initiators are investigated by Photo-DSC technique and explained by some mathematic models. The rate of polymerization and monomer conversion values are calculated from heat flow values achieved from Photo-DSC. Parameters affected to photocuring can be analyzed by application of phenomenological kinetic models to these values. Due to the percolation theory, in photopolymerization processes universal critical exponents are firstly investigated by Photo-DSC technique. γ exponents could not be calculated by this method because free radical polymerizations are very rapid processes. For the percolation theory, during the photopolymerization of acrylates initiated by TX based free radical initiators, near the glass transition related to gelation processes, β exponents are calculated. It was found out that versus all the changing parameters that affect photopolymerization kinetics (photoinitiator type and concentration, light intensity, temperature, solvent concentration, monomer functionality, content of carbon nanotube and content of crosslinker), β is stable (universal).

In addition, electrical properties of multiwall carbon nanotube attached epoxyacrylate thin films are investigated in view of the amount of carbon nanotube content. Otherwise, initially in situ gelation of hydrogels with UV light without using any probe is monitored by fluorescence spectrophotometer technique and β values are calculated. The gelation results are compatible with photo-DSC, which is a calorimetric method.

Key words: Photopolymerization, photoinitiator and content, UV light intensity, temperature, solvent, acrylate functionality, modified MWCNT, percolation, conductivity, hydrogel, fluorescence.

1.1 Literatür Özeti

Bilimsel ve endüstriyel alanda son yıllarda fotopolimerleşme bilimi ve yeşil teknolojisi birçok uygulamada önem kazanmıştır (Mishra ve Yağcı [1]). Fotopolimerleşme ile sertleşme, en temel olarak bir sıvı (monomer) fazın katı (polimer) faza dönüşmesidir. Bu dönüşümle en az maliyetli ve istenen fiziksel özelliklere sahip sert polimerlerin eldesi gerçekleştirilmektedir. Fotopolimerleşme ile sertleşme reaksiyonlarının ekonomik ve güvenli oluşu, toksik olmayışı, düşük oranda uçucu organik bileşen (VOC) içermesi, vb. birçok avantajı beraberinde getirmesiyle günümüzde farklı malzemelerin kaplanması (3D yüzey alanları (Sun ve Kawata [2]), metal ve alaşımları, seramik, cam, yarı-iletken, ortopedik biyo-malzemeler (Fisher vd. [3]) vb.), yapıştırıcılar, boya mürekkepleri, lensler, hologram, mikroelektronik, ilaç ve diş dolguları (Anseth vd. [4]) gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır (Pappas [5-7], Kloosterboer [8], Dietliker [9], Decker [10], Fouassier [11], Davidson [12], Bhattacharya [13], Burdick vd. [14], Lovell vd. [15], Anseth vd. [16], Bartolo vd. [17], Huang vd. [18], Fang vd. [19]).

Sertleşmenin başlaması için gerekli uyarma, ultraviyole (UV) veya elektron ışını (EB) radyasyonu ile oluşturulabilir. UV radyasyonun eldesinde günümüzde devamlı dalga lazerleri, 'ışık yayan diyotlar' (LED) ve çeşitli lamba türleri kullanılmaktadır (Davidson, [12]). Işıkla sertleşen kaplama teknolojisinde reçine içindeki fotobaşlatıcı, uygun dalgaboyunda ışığı absorplayarak çok fonksiyonlu mono(oligo)meri çapraz bağlı yapıya dönüştürecek radikalleri üretir (Arsu [20]). Yüksek kuantum verimine sahip serbest radikal fotobaşlatıcılarının geliştirilmesiyle, bu endüstriyel uygulamalar daha hızlı bir

gelişim göstermiştir. Bu teknoloji, çözücü kullanılmaması ve düşük enerji tüketimi sebebiyle ekonomik ve çevresel avantaja sahiptir (Crivello [20, 21]). UV ile sertleşen formülasyonlar hızlı sertleşme, kimyasallara mükemmel dayanım ve formülasyonlardaki çeşitlilikler nedeni ile de çok fazla avantaja sahiptir (Kayaman-Apohan vd. [23]). Işıkla sertleştirme endüstrisinin gelişimi bu teknolojiyi destekleyen yeni tekniklere dayanmaktadır. Bu tür reaksiyonlar, ışık ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyonu olarak da bilinirler.

Serbest radikal polimerizasyonuyla gerçekleşen sertleşme uygulamaları, İnfrared Spektroskopi IR (Decker ve Moussa [24]), Yakın İnfrared Yansıma Spektroskopisi NIR (Scherzer vd. [25]), Nükleer Manyetik Rezonans NMR (Litvinov ve Dias [26], Guillot vd. [27]), Foto Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Foto-DSC (Tryson ve Shultz [28], Fan vd. [29]), Dielektrik Relaksasyon Spektroskopisi (McGettrick vd. [30]), Reolojik ölçümler (Mussatti ve Macosko [31]), Foto-reometre (Botella vd. [32]), Raman Spektroskopisi (Mailhot vd. [33], Nelson ve Scranton [34], Esen vd. [35]), Dinamik Mekanik Analizör DMA (Steeman vd. [36]) Attenuated Reflaktans-Fourier Dönüşümlü Kızılaltı Spektroskopisi ATR-FTIR (He vd. [37]) vb. gibi çok farklı tekniklerle izlenebilir. Özellikle, UV-görünür bölge radyasyon ile sertleşmedeki reaksiyon kinetiği en yaygın olarak foto-DSC tekniğiyle izlenmektedir (Kloosterboer [8], Decker [38], Maffezzoli ve Terzi [39], Scott vd. [40], Assumption ve Mathias [41], Lee vd. [42], Oh vd. [43], He vd. [44], Doğruyol vd. [45-47]).

Kaplamaların esneklik, sertlik ve kimyasallara dayanım gibi özellikleri sistemdeki sertleşmenin derecesine bağlı olarak değişir. Sertleşme derecesi en temelde fotobaşlatıcı etkinliğine hassas olan reaksiyon hızına bağlı bir parametredir (Segurolavd. [48]). Bu yüzden, polimerizasyon ve/veya çapraz bağlanma hızı reaksiyonu başlatan fotobaşlatıcının seçimine oldukça duyarlıdır. Kısaca, ışıkla sertleşen kaplama teknolojisinde en önemli bileşen fotobaşlatıcılardır. Araştırmalar, uyarılma ile α -bölünmesine uğrayan ve iki radikal üreten I. tip başlatıcılar üzerine yoğunlaşsa da son zamanlarda hidrojen vericilerle reaksiyona girerek başlatıcı radikali oluşturarak sertleşmeyi sağlayan II. tip fotobaşlatıcılarla çalışılması yaygınlaşmıştır (Hageman [49], Gruber [50]). Başlama aşaması bimoleküler reaksiyona dayandığı için II. tip başlatıcılar

I. tiplerden daha yavaş çalışmaktadırlar. II. Tip fotobaşlatıcıların iyi optik özelliklere sahip olmaları ve düşük enerjili ışık kaynaklarıyla çalışabilmesi onlara ticari avantaj sağlamaktadır. I. Tip fotobaşlatıcılarla elde edilen polimerler, ışığa maruz kaldıklarında α -bölünme mekanizması sonucu, uçucu yan ürünler oluşturdıklarından kötü kokuya neden olurlar. II. tip fotobaşlatıcıların bu tür dezavantajlarının olmamasından dolayı daha çok tercih edilir. II. tip sistemlerde etkili bir başlatma olabilmesi için, hidrojen koparma reaksiyonu diğer yan reaksiyonlarla (uyarılmış fotobaşlatıcıların enerjilerini oksijen ya da monomere aktarmasıyla enerjinin boşa harcanması vb. reaksiyonlar) yarışabilmelidir. Bu yüzden, II. Tip fotobaşlatıcı kullanılan serbest radikal fotopolimerleşmeleri oksijene karşı yüksek seviyede duyarlıdırlar. Bu sistemlerde hidrojen verici grupların yapısı oldukça önemlidir. II. tip fotobaşlatıcılarda, hidrojen verici olarak kullanılan amin, eter, alkol ve tiyol molekülleri arasında üçüncül aminler en çok tercih edilenlerdir (Dietliker [9]). Aminin yapısı ve konsantrasyonu fotopolimerleşme süreçlerini önemli ölçüde etkilemektedir (Hoyle ve Kim [51], Aydın ve Arsu [52], Jiang ve Yin [53]).

Tiyokzanton (TX) ve türevleri, benzofenon ve türevleri, benzil, kinonlar ve organik boyalar gibi II. tip fotobaşlatıcılar, alkoller, eterler, aminler ve tiyoller gibi hidrojen vericiler ile birlikte kullanılırlar (Aydın vd. [54]). II. tip fotobaşlatıcılardan tiyokzanton türevleri üçüncül aminlerle birlikte kullanıldıklarında absorpsiyon karakteristiği olarak benzofenonlardan daha etkindirler (Davis vd. [55]). Özellikle; TX ve türevleri vinil polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan bimoleküler fotobaşlatıcılardandır (Temel vd. [56]). TX ve türevleri, fotobaşlatıcı ve aktivatör olarak doymamış bileşiklerin fotopolimerleşmelerinde, yüzey kaplamaların sertleştirilmesinde ve matbaa mürekkeplerinde kullanılırlar (Park vd. [57]). Bu bileşiklerin fotobaşlatma etkinliği üçüncül aminler varlığında incelenir. Yapılan çalışmalar II. Tip fotobaşlatıcılardan TX ve 5-Thia-naphthacen-12-one (TX-NP)'in, uyarılmış hallerin bir yük transfer kompleksi oluşturmak üzere aminlerle tepkimeye girdiğini göstermektedir (Catalina vd. [58], Neumann vd. [59], Segurola vd. [60], Corrales vd. [61], Balta vd. [62]). Ancak üçüncül aminlerin kötü kokulu, zehirli, kolay uçucu olması, göçme gibi olumsuzlukları reaksiyonlarda büyük dezavantaj oluşturmaktadır. Kaplamalarda, bu olumsuz etkiyi

gidermenin en etkin yollarından biri tersiyer aminlere ihtiyaç duymayan ve kendi üzerinde hidrojen verici bir grup bulunduran II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılarla çalışmaktır (Temel vd. [63]). Üçüncül bir aminin varlığına ihtiyaç duymadan kendi üzerindeki gruplardan protonu alarak reaksiyonu başlatabilen yeni II. Tip görünür bölge tek bileşenli fotobaşlatıcılar son yıllarda Arsu ve grubu tarafından sentezlenmektedir. Bunlardan 2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit (TX-SCH₂COOH), 2-(karboksimetoksi) tiyokzanton (TX-OCH₂COOH) ve 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH) etkin fotobaşlatma verimlerine sahiptirler (Aydın vd. [64], Çokbağlan vd. [65]).

Bilimsel ve teknolojik uygulamalara yönelik olarak tiyokzanton (TX) bazlı II. tip görünür bölge fotobaşlatıcıları ile başlatılmış akrilatların fotopolimerleşme süreçleri foto diferansiyel taramalı kalorimetri (foto-DSC) tekniği ile yaygın olarak incelenmektedir (Li ve Tanaka [66]). Foto-DSC tekniği ile ekzotermik olarak gerçekleşen foto ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyonlarının ısı akış değerlerinden reaksiyon hızları ve monomer dönüşüm yüzdeleri hesaplanabilir (Andrejewska vd. [67]). Hesaplanan bu değerlerle fotopolimerleşme süreçlerine ilişkin farklı yorumlara gidilebilir.

Foto-DSC'den elde edilen hız ve dönüşüm değerleri de ayrıntılı bir şekilde mekanistik ve fenomenolojik kinetik modellerle analiz edilebilir. Bu modellerle deneysel yollardan elde edilen verileri kullanarak reaksiyona ilişkin bazı kinetik parametrelere ulaşılır ve böylece sertleşme süreçlerinin kontrolü ve modellemeleri yapılabilir (Keenan [68]). Kinetik hızların belirlenmesinde kullanılan en geleneksel metot mekanistik olanıdır (Atkins [69]). Ayrıca reaksiyonların sonlanma mekanizmalarının bilinmediği durumlarda fenomenolojik modeller (FMd) de kullanılabilir. Özellikle; hazır olarak alınan örneğin (monomer, oligomer, başlatıcı, çapraz bağlayıcı, seyreltici ve kompozit bileşenleri vb.) kimyasal yapısının veya konsantrasyonunun bilinmediği reaksiyon süreçlerine ilişkin kinetik çalışmalarda FMd'lerin kullanılması avantaj sağlar (Kenny vd. [70], Maffezzoli vd. [71]). Foto-DSC'den elde edilen reaksiyon hızı ve dönüşüm değerleri FMd kinetik modellere uygulayarak reaksiyon kinetiklerine etki eden parametreler ayrıntılı olarak yorumlanabilirler.

Polimerlerde sertleşme çok fonksiyonlu monomerlerin çapraz bağlanmasıyla gerçekleşir. Kaplamalarda sertleşmeyi gerçekleştiren serbest radikal çapraz bağlı

polimerizasyon aşamaları, düşük dönüşüm bölgesi, jel etkisi bölgesi, camsı etki bölgesi olmak üzere üçe ayrılabilir (Mahabadi ve O'Driscoll [72], Maxwell ve Russell, [73], Qin vd. [74]). Serbest radikallerin üretilip aktif monomerlerin olduğu polimerizasyonun başlangıç aşamasında monomer dönüşüm yüzdesi veya reaksiyon hızı yavaşça artsa da belirli bir süre sonra jel etkisinden dolayı bu değerlerde anlık (autoacceleration) bir artış gözlenir (Fouassier ve Rabek [75], Pekcan vd. [76], Okay vd. [77]). Bu bölge Norrish-Smith tarafından jel etkisi olarak tanımlanmıştır (Norrish ve Smith [78]), bu olay aynı zamanda Trommsdorff etkisi olarak ta bilinir (Cook [79]), Anseth vd. [80]). Jel etkisi, polimerizasyon sırasında reaksiyon ortamının yoğunluğundaki ani bir artış olarak kendini gösterir. Bu etki, radikal polimerizasyonunda sonlanmanın yavaşlayıp difüzyonun kontrollü hale gelmesi sonucu ortaya çıkar. Eğer reaksiyon sıcaklığı oluşacak polimerin camsı geçiş sıcaklığının altında ise camsı etki bölgesi polimerizasyonun son basamağında ortaya çıkar (Kaya ve Pekcan [81]).

Çapraz bağlanmanın en basit formu, bitişik moleküllerdeki iki radikalin doğrudan bir çapraz bağlanma oluşturmak için birbirine bağlanmasıdır (Flory [82]). Bu işlem, genellikle jelsiz bir durumdan jelli bir duruma faz geçişidir ve jelleşme olarak adlandırılır. Yani jelleşme sonsuz bir ağ oluşumunu içerir. Sol-jel faz geçişinde, jel olarak adlandırılan sonsuz büyük bir makromolekül oluşur. Flory'e göre sol-jel faz geçişinde dönüşüm faktörü p sistemlerin monomerleri arasında oluşan bağların kesridir, yani verilen bir andaki bağların sayısının oluşabilecek maksimum bağ sayısına oranıdır (Stauffer ve Aharony [83]). Böylece $p=0$ için bağlar oluşmaz ve tüm monomerler izole kalır. Diğer bir uç değer olan $p=1$ 'de, monomerler arasındaki olası tüm bağlar oluşur ve böylece sistemdeki tüm monomerler sonsuz bir ağ içine kümelenirler, sol faz kalmaz. Böylece küçük p için jel oluşmaz oysa p bire yakın ise bu tür bir ağ oluşur. Bu yüzden, genelde, sonsuz bir kümenin oluşmaya başladığı, $p=p_c$ gibi ara bir kritik noktada keskin bir faz geçişi vardır; p_c 'nin üstündeki p değerleri için bir jel, p_c 'nin altındaki p değerleri için bir sol (sıvı) durum.

Polimer işleme teknolojisi ile ilişkili polimerlerin şekillendirilmesinde çapraz bağlı polimerlerin jel noktasının belirlenmesi oldukça önemlidir. Jel noktasının kesin bilgisi ile kritik jel durumunda polimer işlemeye ilişkin yeni bilgiler elde edilip teknolojileri

geliştirilebilir. Reaksiyon karışımının polimerleşirken akmasının aniden durduğu jel noktası (gel point) bazı deneysel tekniklerle belirlenebilir (Flory [84]). Literatürde jel noktası, ısısal gravimetrik analiz TGA (Jo vd. [85]), diferansiyel taramalı kalorimetri DSC (Li ve Tanaka [86], Cossar ve Nichetti [87]), foto-DSC (Doğruyol vd. [45-47]), reometre (Tung ve Dynes [88], Winter ve Chambon [89], Chambon ve Winter [90], Winter ve Mours [91]), fourier dönüşümlü mekanik spektroskopisi FTMS (Holly vd. [92]), epifloresans mikroskop (Larsen ve Furst [93]), floresans (Tarı ve Pekcan [94], Kaya vd. [95], Kaya ve Pekcan [81], Yılmaz vd. [96]), nötron saçılması (Shibayama ve Tanaka, [97]) ve dinamik ışık saçılması (Serrano vd. [98]) gibi çok farklı deneysel tekniklerle çalışılmıştır. Jel noktası, reaksiyon sırasında dallanma derecesinin teorik kritik bir değere ulaşmaya kadar izlenilmesi ile de belirlenebilir. Fakat dallanma derecesinin yeteri doğrulukta ölçülebilmesi oldukça zordur (Nguyen vd. [99]).

Dusek ve Patterson 1968’de jelleşmenin en önemli özelliklerinden biri olan faz geçişlerini incelemişler ve Flory-Huggins teorisini kullanarak jellerin hacim faz geçişine uğrayabileceğini teorik olarak göstermişlerdir (Dusek ve Patterson [100]). 1973 yılında Tanaka ve arkadaşları dinamik ışık saçılma spektroskopisini kullanarak jel içindeki kooperatif difüzyon hareketini gözlemlediler (Tanaka vd. [101]). Daha sonra yapılan çalışmalarda jellerde kritik bir geçiş noktasının bulunduğu tespit edildi (Tanaka [102], Ilavsky [103]). Ayrıca, jellerde faz geçişlerinin tüm polimerler için evrensel olduğunu bulunmuştur (Amiya ve Tanaka [104]).

Sızma (Percolation) ve Flory-Stockmayer teorisi jelleşmede sol-jel geçişlerini anlamayı sağlayan temel teorilerdendir. Sızma teorisi, basit ve daha ayrıntılı bir resim sunduğundan dolayı tercih edilir (Stauffer vd. [105], Gennes [106], Stauffer ve Aharony [83]). Sızma teorisi rastgele ortamlarda akışkanlığın ilerlemesini anlamak için Broadbent ve Hammersly tarafından ortaya atılan bir modeldir (Broadbent ve Hammersly [107]). Bu teorinin basitliği ve birçok farklı alana uygulanabilirliğinden dolayı büyük bir ilgi toplamıştır (Vogel vd. [108]). Sızma teorisi özellikle faz geçişleriyle ilişkili konularda büyük katkı sağlamıştır (Kesten [109], Stauffer ve Aharony [83]). Sızma teorisi, aktif elementler arasında direkt etkileşimi ifade eden “nokta sızması”, aktif elementler arasında ortam etkileşimini ifade eden “bağ sızması” olmak üzere iki farklı

model içerir. İki boyutta sızma modelinde kare latis, üçgen latis, bal-petek latisi gibi homojen dağılımlı modifiye hücre modellerini uygulayarak sızma eşik değerleri ve jelleşmeye ait kritik üsler teorik olarak bulunabilir (Vogel vd. [108]). Nokta sızma modeli sonsuz bir latis üzerindeki noktalar p olasılığı ile gelişigüzel işgal edilmiş ve en yakın komşu noktalar arası bağların mevcut olduğu düşünülür. Bağ sızma modelinde latisimizde noktalar arası bağlar p olasılığı ile gelişigüzel ve bağımsız olarak doludur veya $(1-p)$ olasılığı ile boştur.

Literatürde, gerçek zamanlı ve tahribatsız olarak jel noktasını belirleyen sistematik çalışmalar yoktur (Shibayama ve Norisuye [110]). Jel noktasının belirlenmesinde en iyi bilinen yöntem reolojik çalışmalardır ve Winter tarafından geliştirilmiştir (Chambon ve Winter [89]). Fakat şimdiye kadar çapraz bağlı serbest radikal polimerizasyonlarında jel noktasının belirlenmesi veya camsı geçişlerle ilgili çok az çalışma yapılmıştır. Serbestradikal polimerizasyonları oldukça hızlı reaksiyonlar olduğundan, istenen noktada reaksiyonun durdurulması oldukça zordur. Aynı zamanda reolojik tekniklerle yapılan ölçümlerde sistemin mekanik olarak bozulması olasıdır. Bu yüzden in-situ olarak jel noktasının belirlenmesi için yeni deneysel tekniklerin denenmesi gerekmektedir ve bu yöntemin tahribatsız bir yöntem olması istenendir. Bu amaç doğrultusunda Pekcan ve arkadaşları floresans tekniğini kullanarak farklı sistemlerin sol-jel faz geçişlerinin doğasını anlamak üzere çalışmalar yapmışlardır (Kaya vd. [111], Kaya ve Pekcan [112], Pekcan ve Kaya [113], Pekcan ve Tarı [114-116]). Sistemin yapısal özelliklerine son derece duyarlı olan floresans moleküllerinin izlenilmesiyle sistemin çevresi hakkında bilgi veren floresans tekniği, polimerleşme (Pekcan vd. [76]) ve kimyasal jel oluşumu (Pekcan vd. [117], Serrano vd. [98]) hakkında bilgi verir. Sıvı kristal polimerlerde, ısı analiz (DSC ölçümleri), optik mikroskobu ve X-ışını ölçümleriyle faz yapılarının ve faz geçişlerinin belirlenmesi olanaklıdır (Yıldız ve Pekcan [118]).

Jel noktasının araştırılmasının yanı sıra camsı geçiş noktasının araştırılması polimerizasyon süreçlerinin yorumlanması açısından önemlidir. Bilindiği gibi camsı geçiş etkisi, reaksiyonda düşük dönüşüm ve jelleşme basamağından hemen sonra gözlenen bir süreçtir. Işıkla başlatılmış serbest radikal polimerizasyonlarının düşük dönüşüm bölgesinde (başlama basamağı) ışık ile başlatıcı etkileşerek reaksiyonu

başlatacak aktif radikalleri üretir ve üretilen bu radikallerle etkileşen monomerlerden radikalik merkezlere sahip aktif mono(oligo)merler oluşur. Düşük dönüşüm bölgesinden sonra oluşan küçük yapıdaki radikalik merkezlerle etkileşen monomerler mikrojelleri oluşturur (jel etki bölgesi). Bu aşamada jel kümelerinin oluşumu gözlenir hatta makrojeller bu aşamada ortaya çıkmaya başlar ve kendini polimerizasyon hızında ani bir artış ile gösterir. Camsı geçiş bölgesinde ise; makrojeller birbirleriyle bağlanmaya başlayarak camsı paketçikleri (microglass) oluşturur. Bu aşamada aktif grupları da içinde bulundurabilen mikro ve makrojel kümelerinin dinamik hareketleri zamanla azalan serbest hacim (açılmamış veya doymamış çifte bağlarla tanımlı) içerisinde kısıtlanır. Bu etkide kinetik olarak kendini polimerizasyon hızında azalış olarak gösterir. Camsı (mikrojellerden meydana gelen ve makrojellere geçiş içinde tanımlı olan) noktasının altında veya üstünde viskozitedeki farklılaşma belirginleşir. Camsı noktasının ötesinde (sonlanma) sistemin çapraz bağ yoğunluğu o kadar artar ki doymamış (aktif gruplarla etkileşmemiş) gruplar ve onların içinde çok az sayıda kafeslenmiş aktif gruplar donar ve polimerizasyon sonlanır. Bu aşamada polimer ağ şebekesi içindeki tüm grupların segment hareketleri (ana zincirlere takılı grupların dönme bükülme vb. davranışları), difüzyon hareketleri (radikaller, aktif tüm merkezler ve doymamış monomer gruplarının öteleme davranışları) sonlanır. Jel etkisi ve camsılaşma birbirleriyle yarışan ve tamamlayıcı süreçlerdir (Achillas ve Kiparissides [119], Cioffi vd. [120], Gu vd. [121], Qin vd. [74]).

İdeal camsı geçişlerde kinetik geçişler, yapısal faz geçişlerinin temelini oluştururlar. Fakat sistemin ilk denge durumu korunmadığından yapısal faz geçişleri direkt olarak asla gözlenemezler (Hunt [122]). Camsı geçiş, yapısal faz geçişlerini ifade eder. Bu yüzden reaksiyon kinetiklerinde gözlenen kritik geçişlerle yapısal (dinamik) geçişler arasında bir bağlantı kurulabilir. Işıkla başlatılmış çok fonksiyonlu serbest radikal polimerizasyonlarındaki camsı etki bölgesi camsı geçiş teorisindeki son gelişmelerin (Poole vd. [123], Bennemann vd. [124], Colby [125], Long ve Lequeux [126], Merabia ve Long [127], Berriot vd. [128, 129], Hunt [122]) ve deneysel çalışmaların (Kaya vd. [130, 111], Yılmaz vd. [131, 132], Kaya ve Pekcan [112], Pekcan ve Kaya [113]) ışığı altında

sistemi mekanik olarak rahatsız etmeksizin ve in-situ olarak farklı tekniklerle araştırılması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında ilk olarak; Epoksidiakrilat/Tripilenglikoldiakrilat (EA/TPGDA) monomer karışımının sertleşmesi için, farklı II. tip görünür bölge fotobaşlatıcılardan amin varlığında çalışan TX, TX-NP ve tek bileşenli (herhangi yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç duymayan) TX-OCH₂COOH, TX-SCH₂COOH, TX-SH seçilmiştir. Farklı parametrelerin fotopolimerleşme kinetiklerine etkilerini incelemek için, üçüncül aminlerin kullanılmasındaki dezavantajlardan ve aminsiz çalışan diğer başlatıcılar arasında en etkin fotobaşlatıcı olmasından dolayı TX-SH seçilmiştir. Kaplamalarda kullanılabilecek EA/TPGDA monomer karışımının fotopolimerleşmesi için gerekli optimum TX-SH fotobaşlatıcı konsantrasyonu, ışık şiddeti, ortam sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu bir dizi deney gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Aynı zamanda Arsu ve grubu tarafından sentezlenmiş olan reçine içinde dağılma sorunu olmayan polistiren bazlı çok duvarlı karbon nanotüp (PStMWCNT) lerin EA/TPGDA monomerine farklı miktarlarda katılmasıyla gerçekleştirilen fotopolimerleşme süreçleri izotermal olarak foto-DSC tekniği ile incelenmiştir.

Son olarak, ilk kez fotopolimerleşme süreçlerinde jelleşme ve camsılaşma aşamaları foto-DSC'den elde edilen verilerle sızma teorisi kullanılarak yorumlanmıştır. Sızma teorisine göre, TX bazlı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış akrilatların fotopolimerleşmeleri sırasında camsı geçişler civarında β üsleri hesaplanmış ve fotopolimerleşme kinetiklerini etkileyen tüm parametrelerin değişimlerine karşın β 'nın evrensel olup olmadığı araştırılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Fotopolimerleşme kinetikleri için değişkenlerin etkisi; fotobaşlatıcı tipi ve konsantrasyonu, ışık şiddeti, sıcaklık, monomer fonksiyonallitesi, çözücü konsantrasyonu ve nano-katkı miktarı dikkate alınarak epoksi akrilat bazlı UV kaplamalar için en iyi koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu parametrelerden sıcaklık, ışık şiddeti ve fotobaşlatıcı konsantrasyonunun fotopolimerleşme süreçlerine etkileri bazı matematiksel modellerle yorumlanması amaçlanmıştır.

Bir seri tiyokzanton bazlı fotobaşlatıcı kullanılarak tek ve çok fonksiyonlu akrilatların polimerleşmeleri farklı koşullar altında foto-DSC ile incelenirken jelleşmeye ait kritik evrensel üslerin (β) bu koşullara karşın değişmezliğinin “sızma teorisi” ile gösterilmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca fotopolimerleşme kinetiklerinin foto-DSC, FT-IR gibi tekniklerle izlenebilmesinin yanı sıra ilk kez floresans spektrofotometresiyle herhangi bir prob kullanmaksızın in-situ olarak izlenebilmesi ve de foto-DSC’den elde edilen polimerleşme kinetiğine ait sonuçlarla uyumluluğunun gösterilmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda, yine ilk kez floresans tekniğiyle gerçekleştirilen foto-jelleşmelerden elde edilen sonuçlarla, formülasyondaki çapraz bağlayıcı miktarı değişimine karşı β değerlerinin evrenselliğinin sınanması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Fotopolimerleşmede reaksiyon kinetiklerini etkileyen; fotobaşlatıcı tipi ve konsantrasyonu, ışık şiddeti, sıcaklık, monomer fonksiyonlitesi, çözücü konsantrasyonu, nano-katkı ve çapraz bağlayıcı miktarı gibi bazı parametrelerin incelenmesi ve UV kaplamalar için en uygun koşulların belirlenmesi.

Fotopolimerleşme reaksiyon kinetiklerinin Foto-DSC ile incelenmesi ve sonuçlarının bazı matematiksel modellerle yorumlanması. İlk kez floresans spektrofotometresiyle herhangi bir prob kullanmaksızın in-situ olarak fotopolimerleşme reaksiyonlarının gerçekleştirilebilmesi ve kinetiklerinin incelenmesi ve de foto-DSC sonuçlarıyla karşılaştırılması.

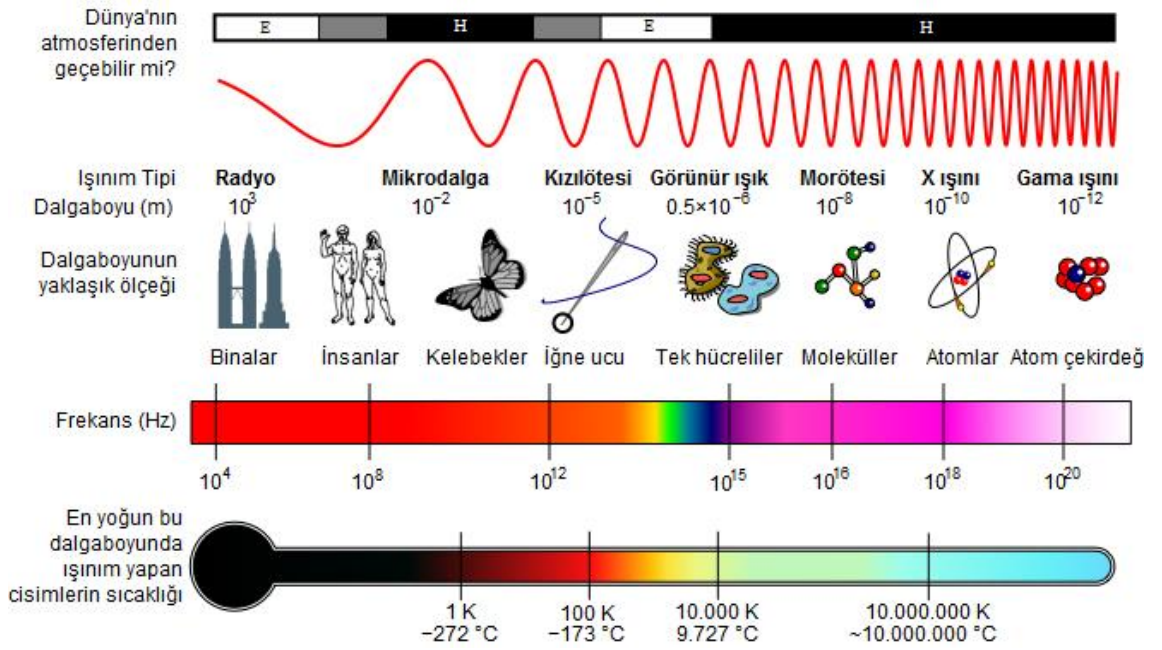
Her iki teknikle, foto-jelleşmeye ait β kritik evrensel üslerinin farklı etkiler altında değişmezliğinin sızma teorisi ile gösterilmesi.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

2.1 Işığın Doğası

Işık, elektromanyetik bir radyasyondur ve belirli bir enerjiye sahiptir. Işığın enerji miktarı frekansı ile orantılı olmakla beraber dalga boyu geniş bir spektrum sunar (Şekil 2.1).

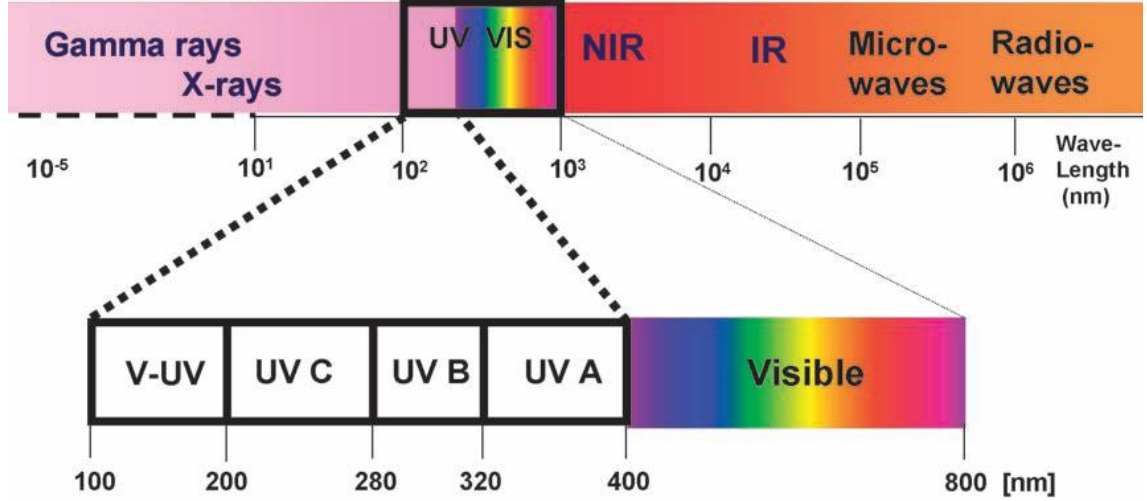


Şekil 2. 1 Elektromanyetik radyasyonun tüm dalga boylarındaki spektrumu

Enerji, frekansla (ν) doğru orantılı dalga boyu (λ) ile ters orantılıdır.

Şekil 2.2’de ayrıntılı olarak gösterildiği gibi ultraviyole ve görünür ışık dalga boyuna göre şöyle sınıflandırılır;

- UVA 315-380 nm
- UVB 315-280 nm
- UVC 280-100 nm
- Görünür 400-800 nm'dir (Davidson [12]).



Şekil 2. 2 UV ve görünür bölge ışık spektrumu

Molar uyarma enerjisinin (E), ışığın dalgaboyu (α) ile ilişkisi şöyledir;

$$E = N \cdot h \cdot \nu = N \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.1)$$

Burada, c = ışık hızı, N = Avagadro sayısı'dır.

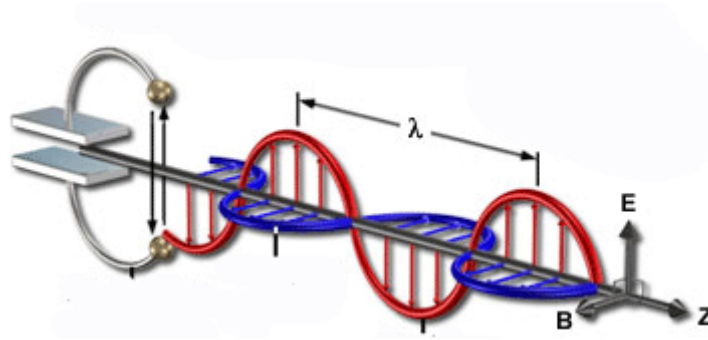
Bir ışık kuantını absorplayan molekül enerji bakımından 'zengin' ya da 'uyarılmış' hale geçer. Uygun dalgaboyu bölgesindeki absorpsiyon, absorplayıcının elektronik olarak uyarılmasına sebep olur. Daha uzun dalgaboylarındaki absorpsiyon ise, molekülün temel elektronik halinde titreşim ve dönme hareketlerinin uyarılmasına neden olur (Wayne [133]).

2.1.1 Elektromanyetik Dalgalar ve Elektrik Dipollerinin Salınımı

Absorpsiyon ve yayınım işlemlerini incelemek için ışığın doğasını anlamak gerekir. Bilimsel olarak sorulması gereken asıl soru; ışık, absorplayıcı parçacıklar içerisindeki elektronik yapıyı nasıl değiştirebilir ya da yapıdaki değişim ışığın yayınımını nasıl

sağlayabilir. Newton'dan bu yana ışığın parçacık teorisi zamanla yerini dalga teorisine bırakmıştır (Wayne [133]).

Işık bir elektromanyetik dalgadır. Bu dalga elektrik ve manyetik güçlere sahiptir. Işığın boşlukta dalga yönünde iki vektörü çizilebilir; bir elektrik vektör E (elektrostatik gücü gösteren) ve bir manyetik vektör M (manyetik gücü gösteren). E ve M'nin uzayda herhangi bir noktadaki büyüklükleri zamanın fonksiyonu olarak pozitiften negatif değerlere doğru çeşitlenir (Şekil 2.3).



Şekil 2. 3 Elektromanyetik dalga

Moleküllerin ışık ile etkileşiminde anahtar fikir şudur; elektronlar ışığın elektrik alanının salınımıyla hareket haline geçerler ve uyarılmış elektron, salınan bir dipol gibi davranır. Salınan bir dipol şeklindeki elektron, ışığı enerji olarak yayımlar (Turro [134]).

Işığın molekülle olan etkileşimi 'rezonans'a dayanır.

$$\Delta E = h.\nu \quad (2.2)$$

Burada ΔE ; molekülün iki elektronik seviyesi arasındaki enerji farkı, h ; planck sabiti ve ν ; ışık dalgası salınımının frekansıdır.

Eşitlik 2.2'ye göre, ışık ve molekülün olası etkileşimleri molekülün elektronları için olası salınımlarının enerji farklılığına (ya da frekansa) dayanır. Bu frekanslar 200-700 nm arasındaki ışığın dalga boyu ile orantılıdır, 200-700 nm aralığındaki ışığın moleküllerle olan rezonans etkileşimi mümkündür ve eğer bu rezonans oluşursa moleküllerdeki elektronların salınımına geçmesi gerçekleşir.

Eşitlik 2.2'ye göre, uyarılmış bir elektronun söz konusu olduğu durumda, absorpsiyon ve yayılım spektrumları keskin çizgiler şeklinde değildir. Bu durum absorplanan ya da

yayımlanan ışığın frekansına bağlıdır. Sadece atomların absorpsiyon ya da yayılım spektrumları keskin çizgiler şeklindedir. Bu keskinlik atomların elektronik seviyelerdeki valens elektronlarının orbitallerini ayrıntılı olarak açıklayarak anlaşılabilir. Temel halden uyarılmış hale atomik elektronik geçiş, enerjinin bir kuantına ihtiyaç duyar ve bunun absorpsiyon veya yayılım spektrumu yayvan bir banda sahiptir.

Bir moleküldeki elektronik geçiş, atomdaki gibi 'saf' değildir. Bununda nedeni çekirdeğin öteleme, dönme ve titreşim gibi hareketler yapmasıdır (Turro [134]).

2.1.2 Organik Moleküllerin Işığı Absorplama Karakteristiği

Bir molekülün elektronik absorpsiyon ve yayılım spektrumu, uyarılmış hallerin yapısı, enerjileri ve dinamikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$ ve $S_0 + h\nu \rightarrow T_1$ absorpsiyon süreçleri ile $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ ve $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ yayılım süreçleri bilgilerinden hal enerji diyagramları çizilir. S_1 ve T_1 'in ömürlerinin ölçülmesinden ve yayılım verimlerinden S_1 ve T_1 için mümkün fotokimyasal ve fotofiziksel dinamiklerden sonuçlar çıkarılabilir. Tipik olarak doymamış moleküller 200-700 nm'de fotokimyasal bölgede çeşitli absorpsiyon bantlarına sahiptirler. Doymuş organik moleküller genellikle 200-700 nm arasında şeffaftırlar.

Elektronik uyarılma ile sonuçlanan ışığın absorpsiyonu genel bir deneysel gözlem olmasına rağmen, ışığın yayılımının gözlemi böyle değildir. Örneğin birçok doymuş organik molekül ve polienlerde etkin yayılım gözlenmez. 'Kromofor', ışığın absorpsiyonundan sorumlu bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanır. Işığın yayılımından sorumlu bir atom veya atomlar grubuna 'lumofor' denir. Tipik organik kromofor ve lumoforlar C=C, C=O ve aromatik gruplardır.

Çizelge 2.1'de çeşitli organik kromofor gruplarının en yüksek absorpsiyon bantları ve molar absorbtivite katsayıları gösterilmektedir (Turro [134]).

Çizelge 2. 1 Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları

Kromofor	$\lambda_{\text{maks.}}(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{maks.}}$	Geçiş tipi
C-C	< 180	1000	σ, σ^*
C-H	< 180	1000	σ, σ^*
C=C	180	10000	π, π^*
C=C-C=C	220	20000	π, π^*
Benzen	260	200	π, π^*
Naftalen	310	200	π, π^*
Antrasen	380	10000	π, π^*
C=O	280	20	n, π^*
N=N	350	100	n, π^*
N=O	660	200	n, π^*
C=C-C=O	350	30	n, π^*
C=C-C=O	220	20000	π, π^*

2.1.3 Işığın Absorpsiyon ve Yayınımının Deneysel Olarak Ölçümü

Birçok fotokimyasal reaksiyonda sadece en düşük uyarılmış seviye (S_1) ve en düşük triplet seviye (T_1) üzerinde durulur. Bu genelleme deneysel gözlemlerden sonuçlanır. S_1 ve T_1 'in spektroskopisi organik fotokimya açısından çok önemlidir;

» $S_0 \rightarrow S_1$ (singlet-singlet absorpsiyonu)

» $S_0 \rightarrow T_1$ (singlet-triplet absorpsiyonu)

» $S_1 \rightarrow S_0$ yayılım (floresans)

» $T_1 \rightarrow S_0$ yayılım (fosforesans)

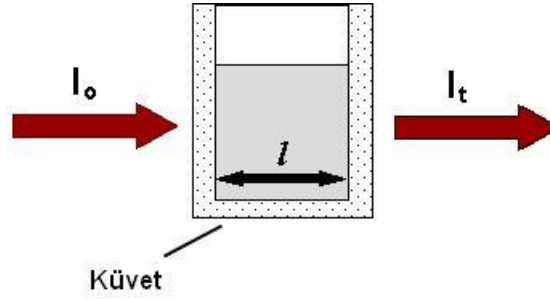
$S_0 \rightarrow S_1$ absorpsiyonu en yüksek enerjilerde (~ 300 nm'den ~ 380 nm'ye) ve $S_1 \rightarrow S_0$ floresans yayınımları daha düşük enerjilerde oluşur (~ 380 nm'den ~ 480 nm'ye). Daha düşük enerjilerde de $S_1 \rightarrow S_0$ absorpsiyonu (~ 500 nm'den ~ 700 nm'ye) oluşur. Bu absorpsiyonun oluşma olasılığı $S_0 \rightarrow S_1$ absorpsiyonundan $\sim 10^8$ kat daha düşüktür. Sonuç olarak en düşük enerjilerde $T_1 \rightarrow S_0$ fosforesans yayınımları gözlenir (Turro [134]).

2.1.4 Radyasyonun Absorplanması: Lambert-Beer Kanunu

Bir absorpsiyon spektrumunun pratik ölçümü iki önemli prensibe bağlıdır; Lambert ve Beer Kanunu. Lambert'in kanununa göre absorplanan ışığın oranı başlangıç ışık yoğunluğuna (I_0) bağlıdır. Beer'in kanununa göre ise, absorplanan ışık miktarı absorplanan moleküllerin konsantrasyonuna bağlıdır. Absorpsiyona bağlı olarak ölçülen miktar 'optik yoğunluk' (OD) olarak isimlendirilir ve bu da $\log(I_0/I_t)$ 'ya bağlıdır. Burada I_0 , gelen ışığın ve I_t , geçen ışığın yoğunluğudur (Şekil 2.4).

$$O.D = \log_{10}(I_0/I_t) = \epsilon.c.l \quad (2.3)$$

Burada, l = optik yolun uzunluğu ve c = absorplayan malzemenin konsantrasyonudur (Turro [134]).



Şekil 2. 4 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

Lambert-Beer kuralı fototermal, elektromekanik veya foto ablativ sistemlerinde istenen ergonomik koşullar (absorplayıcı moleküllerin düşük konsantrasyonu, en yüksek kaplama kalınlığı) için gerekli ışığın absorpsiyonu ile olan ilişkisini açıklar (Rabek [135]).

Fotobaşlatıcılar için, ışığın kaplama boyunca verimli bir şekilde absorbe edilmesi çok önemlidir. Kaplamanın altındaki zayıf absorpsiyon eksik sertleşmeye yol açar. Bu sorun fotobaşlatıcı konsantrasyonu ile ışık şiddetini arttırmak ve filmin kalınlığını azaltmakla aşılabılır. Eğer fotobaşlatıcı konsantrasyonu istenen seviyeden yüksek ise ışığın çoğu kaplamanın üst taraflarında absorbe edilerek yeni bir dezavantaja dönüşür. Buna "fotobaşlatıcı filtre etkisi" denilmektedir.

Kullanılan lambanın temel emisyon spektrumunu bilmek ve böylece başlatıcının bu dalga boylarındaki molar absorpivite katsayılarını hesaplamak yararlıdır. Bir molar

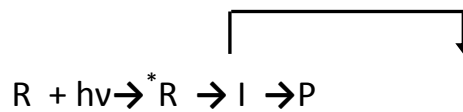
absorptivite katsayısının ve kaplamanın kalınlığının bilinmesiyle, belli bir dalga boyunun absorbe edildiği değer hesaplanabilir. Bunu yapmak özellikle, yeterli ışık absorpsiyonunu sağlamak için eksimer lambalar tarafından dağıtılan radyasyon kullanırken önemlidir.

Lambert-Beer kuralının değerlendirilmesine göre, yüksek transfer işlemi ışığın etkin absorpsiyonu ile ilişkilidir ve sonuçta ince filmlerde düşük konsantrasyonda materyal yeterli olacaktır. Kalın filmler kullanıldığı zaman, eğer ışık filmin altına ulaşmak zorundaysa, maddenin konsantrasyonu azaltılmalıdır. Eğer ışık kalın bir filmin altına ulaşmak zorundaysa, özellikle düşük molar absorptivite katsayılarına sahip maddeler yararlıdır (Davidson [12]).

2.2 Uyarılmış Moleküldeki Enerji Yayımları

Bir molekül fotonu absorpladıktan sonra uyarılmış hale geçer ve bu halde kısa bir ömre sahip olur. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılım işlemleri fotofiziksel ve fotokimyasal işlemler olarak ikiye ayrılır. Fotofiziksel işlemler; ısısal enerjiye dönüşüm, haller arasında dönüşüm, enerji aktarımı ve ışımalı dağılımdır. Fotokimyasal işlemler ise; serbest radikal oluşumu, siklizasyon, intramoleküler düzenleme ve eliminasyondur (Cowan ve Drisko [136]).

Tüm organik fotokimyasal reaksiyonlar Şekil 2.5'te gösterilen yolu izlerler (Turro, 1991).



Şekil 2. 5 Organik fotokimyasal reaksiyonların izlediği yol

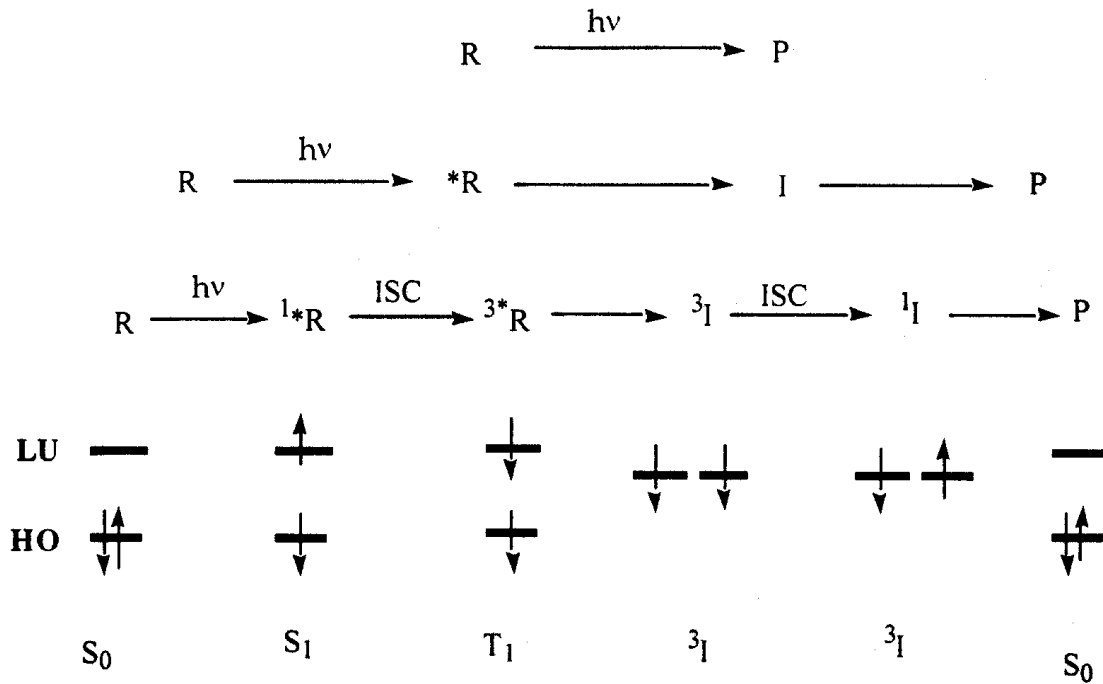
Şekilde R reaksiyona giren molekülleri, P oluşan ürünü, $h\nu$ fotonları, *R elektronik olarak uyarılmış molekülleri ve I elektronik olarak uyarılmış molekülden oluşan reaktif ara ürünleri sembolize etmektedir.

Tüm organik fotokimyasal reaksiyonların bu yolu takip edebilmesi için moleküllerin kimyasal reaksiyonlara ait dört önemli kurala uyması gerekir. Bunlar; enerjinin

korunumu, momentumun korunumu (orbital ve spin), kütlenin korunumu, yükün korunumu.

Şekil 2.5'teki reaksiyonlarda aşağıdaki adımların izlendiğini göstermektedir; Işığın bir fotonunun ($h\nu$), reaktan molekülü (R) tarafından, elektronik olarak uyarılmış molekülü (*R) oluşturması için absorplanması. Uyarılmış halin (*R), reaktif ara ürünü (I) oluşturmak için verdiği ilk fotokimyasal reaksiyon. Reaktif ara ürünün, ürünü (P) oluşturmak için ısısal olarak başlayan reaksiyonu. *R 'nin direkt olarak P'ye dönüşümü ki bu durum fotokimyasal reaksiyonlarda özel koşullar için oluşur.

Herhangi bir organik molekül ailesi için (keton, alkan, enon, aromatik bileşikler v.b.) R, *R , I ve P'nin moleküler orbital ve spin yapıları Şekil 2.6'da gösterilmektedir (Turro [134]).



Şekil 2. 6 Organik fotokimyasal reaksiyonların spin yapısına göre gösterimi (Turro [134]).

R, *R ve P'nin fotofiziksel ve fotokimyasal işlemlerinin analizi için öncelikle, en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO)'nun elektronik yapısını incelemek gerekir. Reaktif ara ürünler genellikle, iki elektronun aynı enerjili iki

orbitalde biradikal veya radikal çifti olarak bulunabilmesine göre sınıflandırılırlar. *R ve I, her iki orbitalinde çiftleşmiş veya çiftleşmemiş elektrona sahip olabilir.

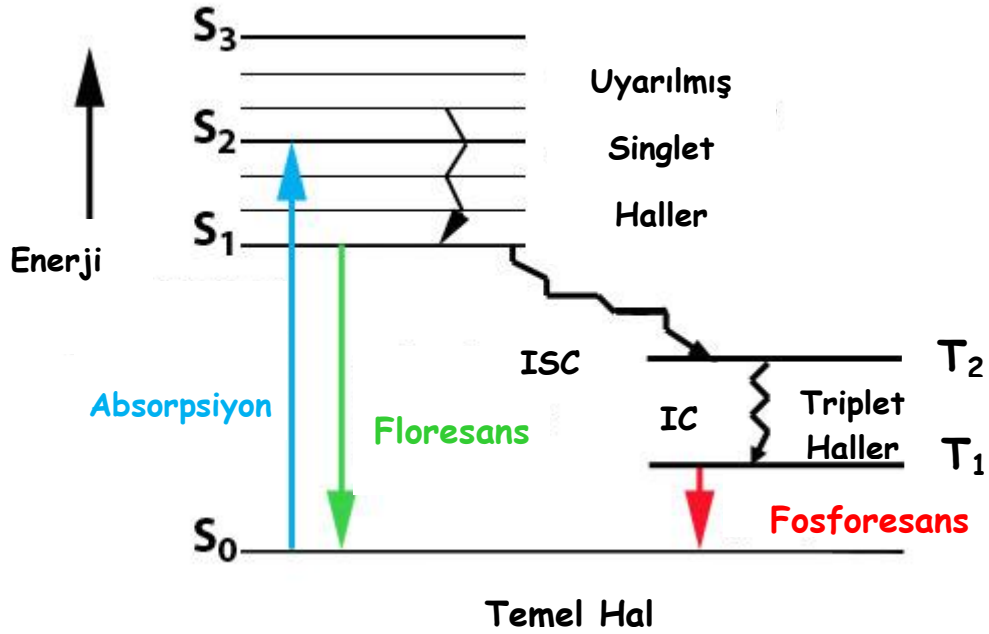
Bir atom veya molekülün en kararlı elektron yapısı, elektronların en düşük enerjili orbitallere 'Hund' kuralıyla yerleşimiyle ortaya çıkar. Bu durum, atomun veya molekülün temel enerji seviyesini veya temel halini oluşturur. İçindeki elektronları çiftleşmiş halde bulunan molekülün elektronik haline 'temel singlet hal' (S_0) denir.

Temel hali singlet olan molekül uyarıldığında 'uyarılmış singlet hal' (S_1) şekline geçer. Uyarılmış singlet hale geçen bazı moleküllerde molekülün yapısı gereği uyarılmış elektron spin değiştirir. Molekülün içinde spinleri paralel iki elektron olursa, içinde ortaklanmamış elektron içeren atom veya molekülün bu haline 'triplet hal' (T_1) denir. Uyarılmış her singlet hale karşılık gelen bir triplet hal vardır. Ayrıca triplet halin enerjisi singlet halden daha azdır, çünkü triplet halde en dıştaki iki elektron aynı spine sahip olduklarından Pauli prensibi uyarınca birbirlerine fazla yaklaşamazlar. Elektronlar birbirinden uzakta olduğu için de elektronik itmede azalma ve sistemin enerjisinde düşüş olur (Cowan ve Drisko [136]).

Uyarılmış ara ürün (I) singlet ve triplet hallerinde olabilir. Eğer I, radikal çifti ise ara ürünler 1RP (1I) ve 3RP (3I) ile gösterilir (Turro [134]).

2.3 Elektronik Olarak Uyarılmış Hallerin Oluşumu

Uyarılmış singlet haller ($S_1, S_2, \dots, S_i$) (Şekil 2.7), fotonun absorpsiyonu sonrasında oluşurlar. π elektronlarının spinleri uyarılmış singlet hallerde çiftleşmiştir. Fotokimyasal reaksiyonlar başlıca en düşük uyarılmış singlet halden (S_1) oluşurlar. İç dönüşümün yüksek hızı, üst singlet seviyelerden ($S_2, S_3, \dots$) en düşük uyarılmış singlet hale (S_1) fotokimyasal reaksiyonu olanaklı kılmaz.



Şekil 2. 7 Jablonski diyagramı

Uyarılmış singlet haller ($S_1, S_2, \dots, S_i$) (Şekil 2.7), fotonun absorpsiyonu sonrasında oluşurlar. π elektronlarının spinleri uyarılmış singlet hallerde çiftleşmiştir. Fotokimyasal reaksiyonlar başlıca en düşük uyarılmış singlet halden (S_1) oluşurlar. İç dönüşümün yüksek hızı, üst singlet seviyelerden ($S_2, S_3, \dots$) en düşük uyarılmış singlet hale (S_1) fotokimyasal reaksiyonu mümkün kılmaz.

En düşük uyarılmış triplet hal (T_1), en düşük uyarılmış singlet halden (S_1) sistemlerarası geçiş olarak adlandırılan ışımasız geçişten oluşur. Triplet halin, bir fotonun temel singlet elektronik haldeki (S_0) bir molekül tarafından absorpsiyonu ile oluşumu yasaklanmış-spin geçişidir. π elektronlarının spinleri triplet hallerde çiftleşmemiştir.

Daha yüksek triplet haller ($T_2, T_3, \dots, T_i$), molekül en düşük triplet haldeyken (T_1), yeni bir foton absorplarsa (triplet-triplet absorpsiyonu) oluşur.

Bir molekülün uyarılmış halindeki uyarma enerjisi, ışımalı işlemler: lüminesans (floresans ve fosforesans), ışımasız işlemler, bimoleküler deaktivasyon işlemleri, disosiasyon işlemleri ve ışımalı geçişler ile harcanır (Rabek [137]).

Elektronik olarak uyarılmış bir molekül enerjisini 'lüminesans' olarak bilinen yayılım ile kaybeder. Lüminesans yayılımı, birincil fotokimyasal işlemlerin doğası hakkında en

güvenilir bilgiyi verir. Yayınım ile uyarılmış parçacıkların diğer yolları (söndürme, reaksiyon, bozunma vb.) yarış halindedir. Yayınım şiddetinin sıcaklığa, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonuna bağlı olması, çeşitli işlemlerin doğası hakkında bilgi verir (Wayne [133]).

Lüminesans, uyarılma yoluna göre; fotolüminesans (optik radyasyona bağlı), katodolüminesans (katod ışınlarına bağlı), radyolüminesans (iyonize ışığa bağlı), elektrolüminesans (elektrik alanlara bağlı), termolüminesans (aydınlatma ile ısıya bağlı), tribolüminesans (elektrostatik kuvvetlere bağlı), sonolüminesans (ultrasonik radyasyona bağlı), kemilüminesans (kimyasal işlemlere bağlı), elektrokemilüminesans (elektrik alan ile başlatılan kimyasal işlemlere bağlı), biyolüminesans (biyolojik işlemlere bağlı) olarak sınıflandırılır.

İki ana tipte lüminesans (ışımali geçiş) mevcuttur;

- Floresans; iki aynı tipteki hal arasındaki spin-izinli (örn.; $S_1 \rightarrow S_0$, $S_i \rightarrow S_0$) ışımalı geçiştir.
- Fosforesans; iki farklı tipteki hal arasındaki spin-yasaklı (örn.; $T_1 \rightarrow S_0$, $T_i \rightarrow S_0$) ışımalı geçiştir (Rabek [137]).

2.3.1 Floresans

Floresans, en düşük uyarılmış singlet halden (S_1) temel singlet hale (S_0) geçen ışımalı yayınım işlemidir (Şekil 2.7). Floresans spektroskopisinin diğer tekniklere göre avantajı, iki ölçülebilir değerin fonksiyonu olarak spektral şiddetin gözlenebilir olmasıdır. Bu değerler; uyarma dalgaboyu (λ_u) ve yayınım (λ_y) dalgaboyudur. Eğer λ_u sabit değer ve λ_y taranıyorsa 'floresans yayınım spektrumu' elde edilir, eğer λ_y sabit değer ve λ_u taranıyorsa 'floresans uyarma spektrumu' elde edilir. Birçok molekül için floresans yayınım spektrumunun şekli uyarma dalgaboyundan bağımsızdır. Uyarma spektrumunun şekli de yayınımın gözleendiği dalgaboyundan bağımsızdır.

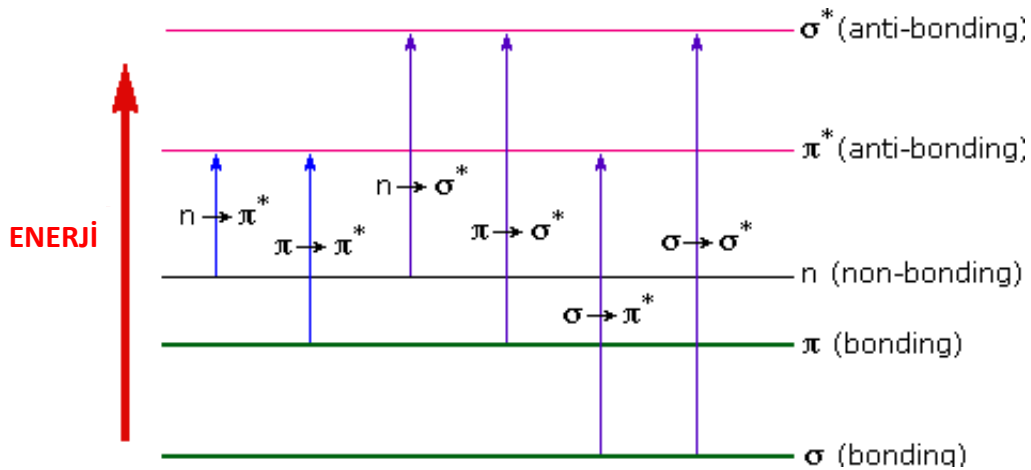
Bileşiklerin floresans özellikleri genellikle hem uyarma hem de yayınım spektrumunun incelenmesi ile elde edilir. Floresans bir veya daha fazla uyarma dalgaboylarında incelenebilir veya uyarma eğrisi verilen floresans dalgaboyunda belirlenir.

Çözelti içerisindeki floresans şiddeti Lambert-Beer kanunundan hesaplanabilir (Rabek, [137]).

$$I_t = I_0(1-10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}) \phi_f \quad (2.4)$$

Burada, I_t floresans şiddeti (kuant.s^{-1}), I_0 uyarma şiddeti (kuant.s^{-1}), ϵ molar absorbtivite ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), c çözelti konsantrasyonu (mol.L^{-1}), l örnek yolunun uzunluğu (cm), ϕ_f floresans kuantum verimidir.

Elektronik olarak uyarılmış halde bulunan bir atom fazla enerjisini, radyasyon yayınımları veya çarpışma ile deaktif olarak kaybedebilir. Çok atomlu bir organik molekülün floresans ışıması yayınlayabilmesi için molekülde herhangi bir kimyasal bozunmanın oluşmayacağı uzun bir dalgaboyunda absorpsiyon gerçekleşmelidir (Dietliker [9]). $n \rightarrow \pi^*$ geçişine sebep olan karbonil gruplarının floresans yayımı, $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonu yapan aromatik hidrokarbonlardan daha düşüktür (Şekil 2.8).



Şekil 2. 8 Lambert-Beer yasasının şematik gösterimi

Aromatik halkalardaki π elektronlarının yoğunluğu da yüksek floresans verimleri için önemli bir faktördür (Wayne [133]). Yeterince düşük basınçlarda floresans yayınımları tüm atomlar için beklenebilir. Bununla beraber birçok moleküler parçacık, bimoleküler reaksiyon veya fiziksel deaktivasyonun oluşmadığı durumlarda floresans vermez.

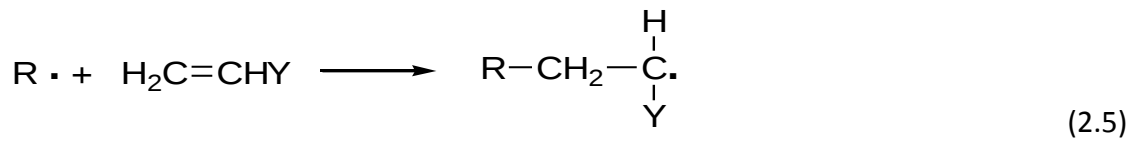
2.4 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları zincir (katılma) reaksiyonu verecek şekilde bir radikalın (aktif varlık), akrilatın çifte bağına katılmasıdır. Formülasyonlardaki polimerleşen bileşenler fotoaktif olmadığı için, ışığı absorplayarak uyarılmış halden reaksiyonu başlatacak bir bileşene ihtiyaç duyulur. Bu bileşen ışık veya ısı etkisiyle parçalanarak radikalleri üretir. Zincir reaksiyonunda radikalın çifte bağa katılması, bir başka çifte bağa katılacak yeni radikallerin oluşmasını sağlar. Daha sonra aktifleşmiş moleküle arka arkaya monomer molekülleri katılır ve zincir büyür. Monomer moleküllerinin aktifleşmiş moleküle hızla katılması aşamasına 'büyüme aşaması' denir. Aktif merkezler birbirleriyle farklı şekillerde birleşerek yok olur aynı zamanda aktif zincirler ölü polimerlere dönüşür ve böylece polimer zincirlerinin büyümesi durur bu aşamaya 'sonlanma aşaması' denir (Oğian [138, 139]).

2.4.1 Başlama

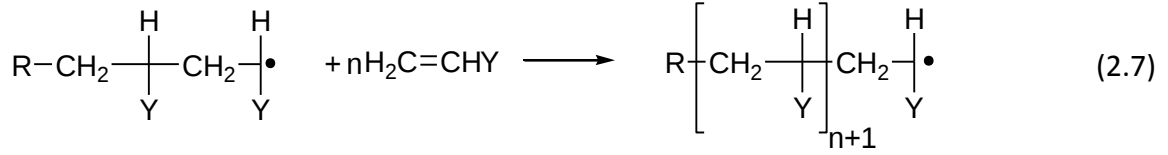
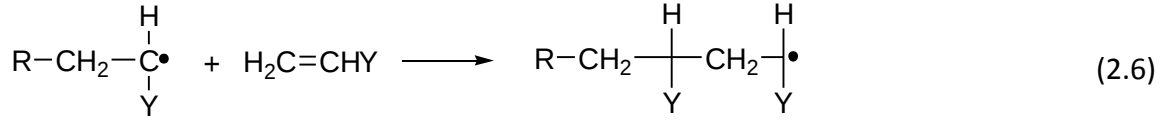
Uyarılmış moleküller radikalleri veya radikal iyonlarını oluşturur. Bu radikal ve radikal iyonlar, radyasyonla başlatılmış radikal polimerizasyonunun başlatıcıları olarak adlandırılabilir (Oğian [138, 139]).

Serbest radikal parçacıkların simetrik olmayan sübstitüye alkene katılımı en kararlı radikalın oluşumuna katkıda bulunur. Radikallerin kararlılığı; primer > sekonder > tersiyer şeklindedir, başlama işleminin ikinci kısmında radikal parçacık monomerin çifte bağına katılarak, monomer üzerinde yeni bir radikal merkezi oluşturur.



2.4.2 Büyüme

Bu aşamada monomer birimleri aktif radikallere bağlanırlar.

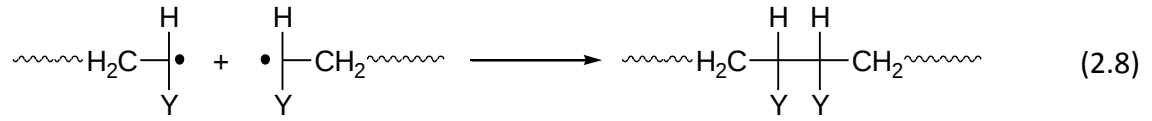


2.4.3 Sonlanma

Büyüyen bir polimer zincirinin sonlanması, iki polimer radikalinin bimoleküler bir reaksiyonunu kapsar. Sonlanma adımı, iki mekanizma yolu ile ilerler.

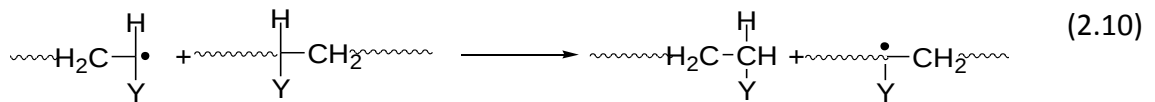
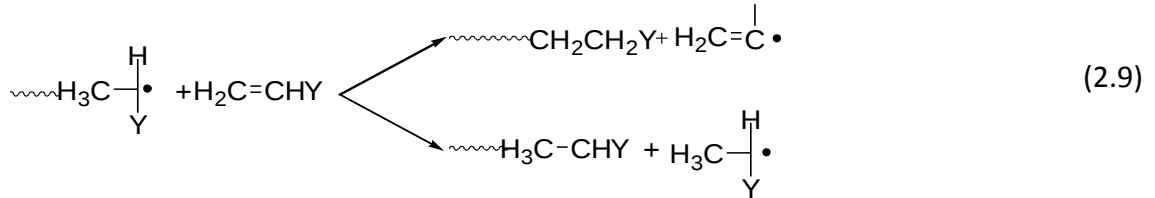
2.4.3.1 Birleşme ile Sonlanma

Bir polimer zincirini oluşturmak için iki radikal çifti içindeki katılmalardır (Eşitlik 2.8).

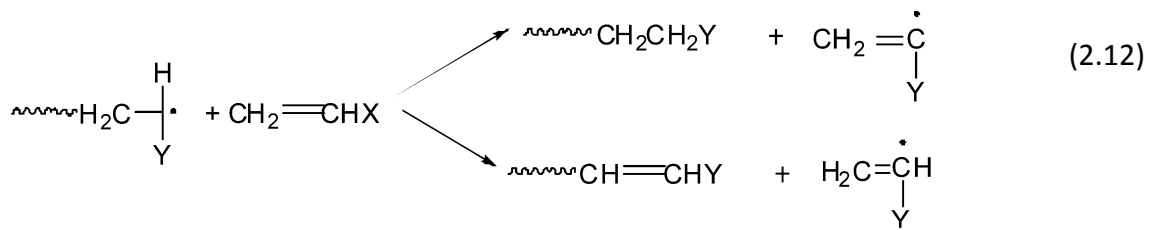
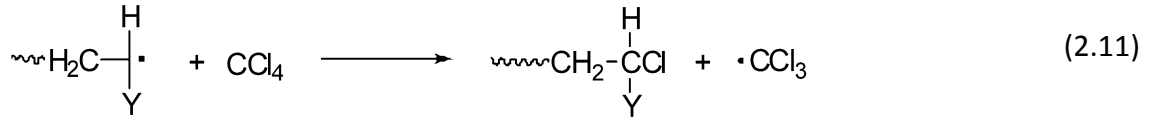


2.4.3.2 Orantısız Sonlanma

Doymamış sonlu bir grubun doymuş sonlu bir grup ile birlikte, iki polimer zincirinin içindeki hidrojen transferi sonucu oluşur (Eşitlik 2.9 ve 2.10) (Oğian [138, 139]).



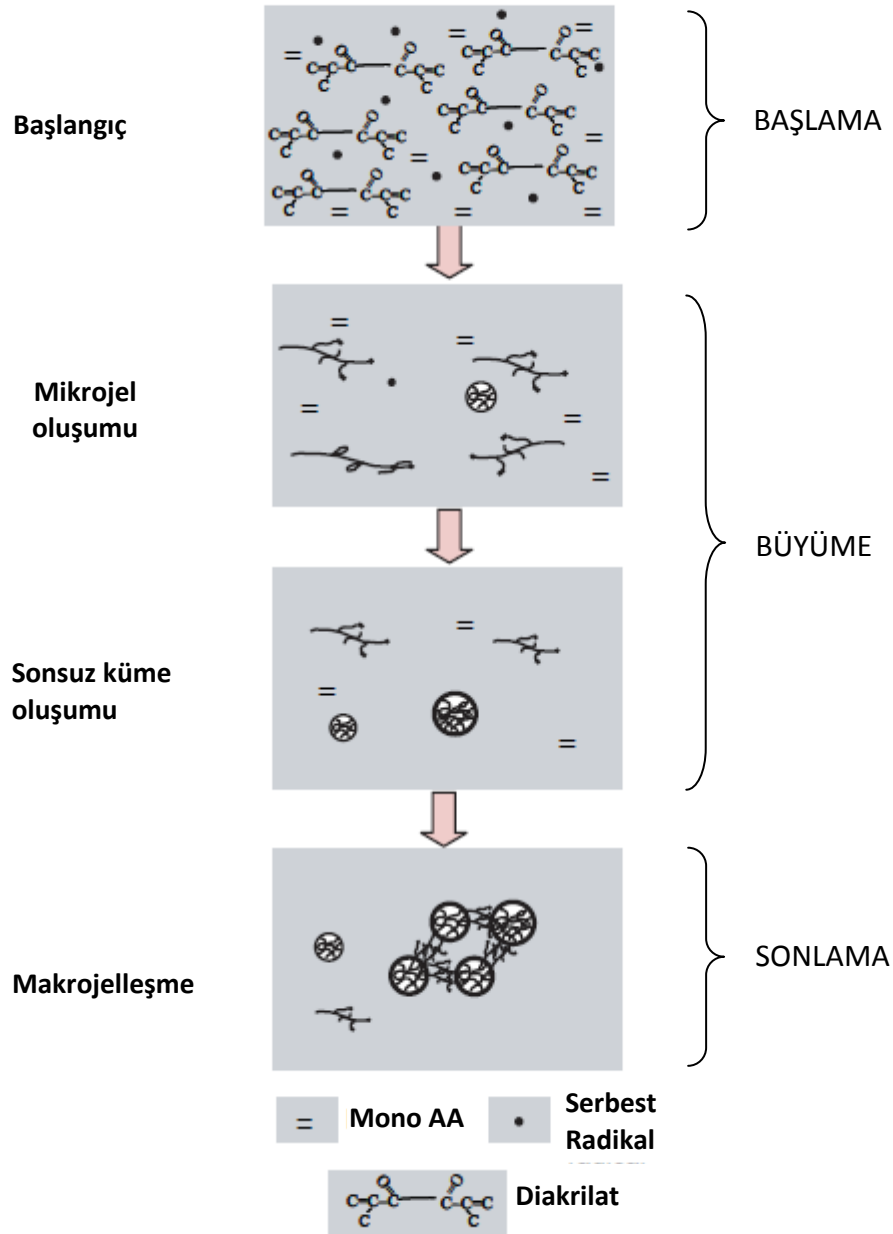
Zincir polimerizasyonu; başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından oluşmasına rağmen, diğer reaksiyonlar da meydana gelebilir ve bu durum polimerizasyon işlemini etkiler. Bu reaksiyonlar; zincir transferi, engelleyici ve geciktirici reaksiyonlarından oluşmaktadır. Transfer reaksiyonları çözücünden, reaksiyona girmeden kalan monomerden veya bir polimer zincirinden proton alınımını (abstraksiyonunu) içermektedir (Eşitlik 2.11 ve 2.12) (Oğian [138, 139]).



Serbest radikal polimerizasyonu başlangıç basamağı olan düşük dönüşüm bölgesi, mikrojellerin ve sonlu kümelerin oluştuğu jel etkisi bölgesi ve de makrojelleşmenin başladığı camsı etki bölgesi olmak üzere üç farklı bölgeye ayrılabilir (Şekil 2.9) (Qin vd. [74], He vd. [44]). Radikal zincir polimerizasyonunda reaksiyonun başlangıcı düşük dönüşüm bölgesi olarak tanımlanır ve belli bir noktada polimerizasyon hızında bir ivmelenme ortaya çıkar. 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 jel etkisi olarak tanımlanır. Jel etkisi polimerizasyon hızındaki ve reaksiyon ortamının yoğunluğundaki ani bir artış olarak kendini gösterir. Bu etki radikal polimerizasyonunda sonlanmanın yavaşlayıp difüzyonun ve/veya hareketliliğinin kontrollü hale gelmesi sonucu ortaya çıkar.

Işıkla başlatılmış serbest radikal polimerizasyonunda ise başlangıç aşamasında ışıkla etkileşen fotobaşlatıcılar aktif radikalik merkezleri oluştururlar. Başlangıç aşamasından sonra monomerlerle etkileşen radikaller aktif monomerik radikalleri üretir. Bu artan

radikalik merkezlerin yoğunluğu sonlanma etkisini baskılar ve reaksiyon hızında büyük bir artışa neden olarak jel etkisine neden olur.



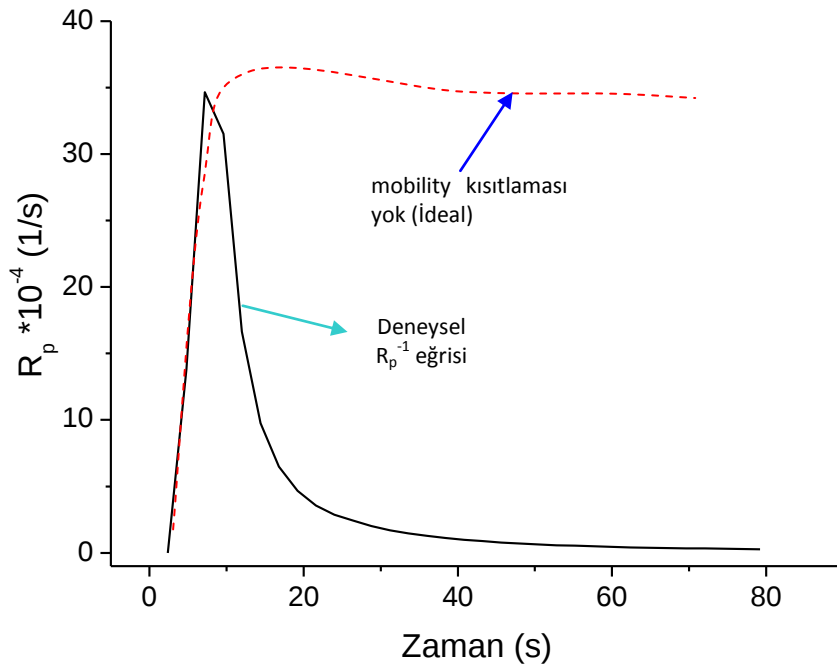
Şekil 2. 9 Işıklı başlatılmış serbest radikal polimerizasyonu ile gerçekleşen polimerizasyon süreçlerindeki jelleşme aşamaları

Büyüme aşamasında mikrojel ve sonlu kümelerin oluşumu tamamlanır. Reaksiyonun başlangıç aşamasında sonlanmanın yavaşlaması mikrojellerin oluşumunda da gözlenir. Mikrojel oluşumu, çok fonksiyonlu monomerlerin serbest radikal polimerizasyonlarında bilinen bir olgudur (He vd. [44]). Mikrojellerde moleküllerarası reaksiyonlar ile makrojelleri oluşturarak çapraz bağlı yapıları meydana getirirler. Bilindiği gibi çapraz

bağlı yapılarının bilimsel olarak incelenmesi üzerine yapılan çalışmalar 1805’lerde başlamıştır (Li ve Tanaka [66], Studer vd. [140]).

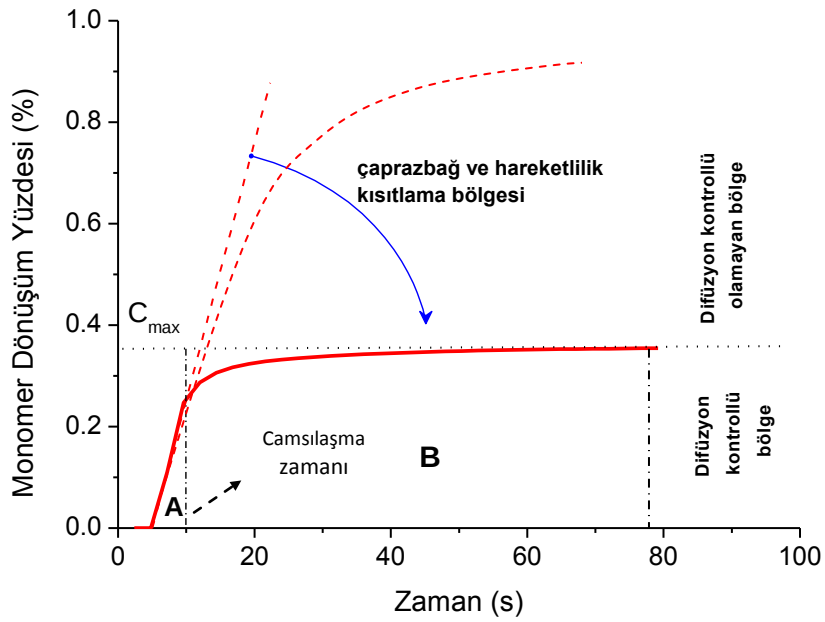
Çapraz bağlanmayla artan ortamın viskozitesi reaktif türlerin ve polimer segmentlerin hareketliliğini kısıtladığından (difüzyon kontrollü) reaksiyon hızında azalış gözlenir. Bir anlamda da reaktif monomerlerin veya zincirlerin birbirlerini bulmaları ve aynı zamanda monomerleri doyurma (çifte bağların açılması) olasılıkları azalır. Ve buda polimerleşme hızında azalma ve monomer dönüşüm yüzdesinde doyum olarak kendini gösterir. Reaksiyonun dönüşüm yüzdesinin kısıtlanarak düşük kalması ile son ürünün (polimer) mekanik dayanımlarında azalma gözlenir. Bu polimerleşen sistemlerde istenmeyen bir durumdur.

Fotopolimerleşme süreçleri, farklı spektroskopik yöntemlerle incelenebilmektedir. Bunlar arasında en yaygın olarak Foto-diferansiyel Taramalı Kalorimetre (foto-DSC) yöntemi kullanılır. Foto-DSC’den izlenen “ısı akışı” eğrilerinden ve bu değerlerden hesaplanan “polimerizasyon hızı” (Şekil 2.10) ve “dönüşüm” (Şekil 2.11) eğrilerinin yorumlanabilir.



Şekil 2. 10 Polimerizasyon hızının zamana göre değişimi

Bunu aynı zamanda, Şekil 2.10 “dönüşüm” eğrisinde A bölgesini oluşturan lineer eğrinin lineerliğinin bozulduğu an olarak da gözlenebilir. Camlaşma zamanı yakınlarında (t_{max} ’a yakın A ve B bölgesi) sertleşme kinetiği difüzyon kontrollüdür. Bu etki, t_{max} zamanından sonra kendini polimerleşme hız değerlerinde azalış olarak gösterir. Difüzyon ve hareketlilik terimleri anlamca birbirinden ayrı düşünülemezler, bunlar süreç olarak birbirini tamamlar niteliktedirler. Çok fonksiyonlu akrilatların polimerleşmesinde bu etkiler çapraz bağlanmadan dolayı daha etkin bir şekilde gözlenir.



Şekil 2. 11 Monomer dönüşüm yüzdesinin zamana göre değişimi

UV ile sertleşen polimerlerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyi olması çoğu uygulamada istenen bir özelliktir. Reaksiyon kinetiğini etkileyen faktörlerden biri olan fotobaşlatıcı etkinliğinin artırılması için monomer tiplerine uygun yeni fotobaşlatıcıların sentezlenmesinin yanı sıra bu başlatıcıların hangi dalgaboyunda (monokromatik) veya dalgaboyu aralığında, hangi ışık şiddetinde ve de hangi konsantrasyonlarda optimum etkiyi gösterdiği belirlenmelidir (Studer vd. [140], Johnson vd. [141]).

2.5 UV Sertleştirme Formülasyonları

UV ışınlar, fotokimyasal polimerizasyonda uygun bir başlatıcı içeren monomer ya da oligomer yapıda prepolimer formülasyonlarının çapraz bağlanmasını başlatmak amacıyla kullanılır ve ortamdaki sıvı veya akışkan haldeki mono(oligo)merlerin sertleşmesini sağlarlar. Bu işlemde kaplama bileşenlerinden fotobaşlatıcı, ışığı absorbe ederek reaksiyonu başlatacak yeterlilikte bir radikal veya iyon gibi aktif türler üretir ve reaksiyonları başlatırlar. (Allen, vd. [142]). UV ışınları ile sertleşebilen kaplamalarda 4 temel öge bulunmaktadır (Rawe [143]) (Çizelge 2.2).

Çizelge 2. 2 Foto ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyon ile sertleşen kaplamaların temel bileşenleri

Bileşenler	Yüzde	Fonksiyon
Prepolimer veya oligomer	25-85	Film oluşturma ve temel özellikler
Fotobaşlatıcı	0,1-4	Polimerizasyonu başlatma
Reaktif seyreltici	15-60	Film oluşturma ve viskozite kontrol
Katkılar ve pigmentler	1-50	Stabilizasyon, akışkanlık kontrolü, yüzey özelliklerinin kontrolü, vb.

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

2.5.1 Prepolimer veya Oligomerler

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

sınıflandırılabilir. Bunlar; epoksi oligomerler, tiyolen oligomerler, doymamış poliestere/stiren oligomerler, akrilat oligomerleridir.

2.5.1.1 Epoksi Oligomerler

Epoksi esaslı oligomerler, metal yüzeyine iyi yapışabilmeleri, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı olmaları nedeniyle, metallerin fonksiyonel ve dekorasyon amaçlı kaplanmasında çok kullanılmaktadır. Epoksitler, UV ışınları etkisi ile Lewis veya Bronsted asidi oluşturabilen katyonik başlatıcılarla veya halka açılması ile polimerleşerek sertleşebilmektedir. Aynı zamanda UV ışınları ile beraber fotobaşlatıcılar yardımıyla serbest radikal polimerizasyonu ile de polimerleşerek sertleştirilebilirler.

2.5.1.2 Tiyolen Oligomerler

Tiyollerin serbest radikallere hidrojen vererek, tiyil radikalleri oluşturdukları ve bunların etkin olarak çifte bağlara katılabildikleri, 1960 yılı sonlarında W. R. Grace firması araştırma laboratuvarlarında ilk olarak gözlenmiştir. Tiyolen oligomerler, baskı plakalarının hazırlanmasında fotopolimer olarak kullanılmaktadır.

2.5.1.3 Doymamış Poliestere/Stiren Oligomer

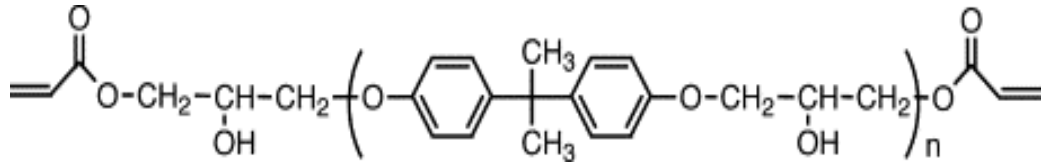
Doymamış poliestere/alkil benzoate fotobaşlatıcılar kullanılarak, UV ışınları etkisi ile polimerize oldukları Du Pont laboratuvarlarında saptanmıştır. Ticari olarak, ilk defa 1960 yılında mobilya endüstrisinde dolgu verniği olarak Almanya'da uygulanmasına başlanmıştır.

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

2.5.1.4 Akrilat Oligomerler

Akrilatların elektronca fakir doymamış yapılarının ışığa karşı duyarlı olmalarının nedeni ile doymamış akrilat fonksiyonel gruplarını içeren oligomerin sentezleri önemli yer tutmaktadır. Bu amaçla akrilat grupları çeşitli yöntemlerle polimer zincirine bağlanmakta ve zincirin yapısına göre; akrillenmiş poliesterler (Decker [144]), akrillenmiş epoksitler (Kou vd. [145]), akrillenmiş polietilerler, akrillenmiş akrilatlar, akrillenmiş melamin, akrillenmiş poliüretanlar (Osagawa [146], Endo [147]) olmak üzere altı genel sınıfta toplanmaktadır (Sacks [148], Vrancken [149], O'Hara [150], Dufour vd. [151]).

Bunların arasında akrillenmiş epoksitlerden Bisfenol-A epoksi diakrilat (P-3016) (Şekil 2.12) yaygın olarak kullanılmaktadır (Doğruyol vd. [45-47]). Viskozite değeri oldukça yüksek olduğundan genellikle seyrelticilerle beraber kullanılmaktadır. Bunlar arasında ışıkla çapraz bağlanmış akrillenmiş epoksitler stereolitografi, holografi ve yüzey kaplamalarında yaygın olarak kullanılırlar (Strehmel [152]).



Şekil 2. 12 Bisfenol-A Epoksi diakrilat monomerinin kimyasal yapısı

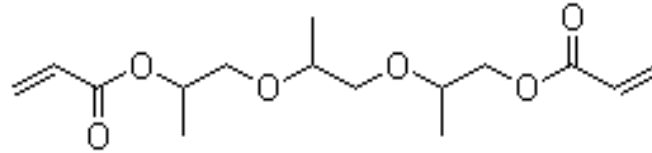
2.5.2 Reaktif Seyrelticiler

Oligomerler, UV-ışınları ile hazırlanan filmlerde, elde edilecek filmin fiziksel özelliklerini etkileyen en önemli öğelerden biri olmalarına karşın aşağıdaki nedenlerden dolayı reaktif çözücülerle birlikte kullanılmaktadır (Mark [153]).

- Oligomerlerin viskozitesi yüksek olduğundan, klasik sistemlerde kullanılan ekipmanlar ile uygulanmaları zordur.
- Düşük çapraz bağ yoğunluklu film oluşturmaları ve yavaş kurumaları nedeni ile elde edilen filmlerin fiziksel özellikleri yetersiz kalmaktadır.

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

edilerek kullanılmaktadır. Kullanılan reaktif çözücüler (monomerler) tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki grupta toplanmaktadır. Genellikle tek fonksiyonel gruplu monomerler oligomerin viskozitesini düşürmek için kullanılmaktadır. Bu monomerler, elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini de etkilemekle birlikte, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığının da artmasını sağlamaktadır (Polmanteer [154]). Fenoksi akrilat (PEA), etoksietil akrilat (DEEA), metoksietil akrilat (MEA), izobornil akrilat (IBoA), N-vinil pirolidon (NVP), vinil asetat (VA), 2-etilhekzil akrilat (EHA) çok kullanılan tek fonksiyonlu monomerler içinde yer almaktadır. Çok fonksiyonel gruplu monomerler, elde edilecek filmin kuruma hızını, çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak, filmin sertlik, sağlamlık ve kimyasal maddelere dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerinin istenilen sınırdan olmasını ayarlamaktadır. Bu monomerler, gereğinden fazla kullanılması durumunda filmde büzülmelere, kırılmalara ve dolayısı ile filmin yüzeye iyi yapışmamasına neden olurlar. Uygulamada, dietilenglikol dimetakrilat, 1,6-hekzandiol diakrilat, trimetilolpropan triakrilat, gliserilpropoksi triakrilat gibi çok fonksiyonlu çeşitli monomerler kullanılmaktadır. Bisfenol-A epoksi diakrilatların seyreltilmesinde özellikle yine akrilat bazlı tripropilenglikoldiakrilat (TPDGA) kullanılmaktadır (Şekil 2.13).



Şekil 2. 13 Tripropilenglikoldiakrilatın (TPDGA) kimyasal yapısı

2.5.3 Fotobaşlatıcılar

Fotopolimerleşme işlemlerinde, hazırlanan formülasyonlar tarafından ışığın absorpsiyonu genellikle başlatıcı radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bu nedenle formülasyonlara, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek başlatıcı radikaller üreten fotobaşlatıcıların ilave edilmesi gerekir. Işığın etkin bir şekilde absorplanması ve fotokimyasal reaksiyonun meydana gelebilmesi için, tamamlanması gereken bazı kriterler vardır;

» Molekül, istenilen dalga boylarında absorpsiyon yapabilecek bir kromoforik gruba sahip olmalıdır.

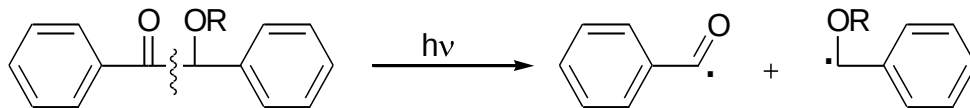
» Absorpsiyondan sonra, enerji transferi ile molekül uyarılmış hale geçebilmelidir.

» Bu olay, sadece belirtilen dalga boylarında gerçekleşmelidir.

» Formülasyondaki diğer bileşenler tarafından absorpsiyon olmamalıdır. Bu yüzden formülasyonlara, diğer bileşenlerin absorpsiyon yapamadığı dalga boylarında ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar ilave edilmelidir (Dietliker [9]).

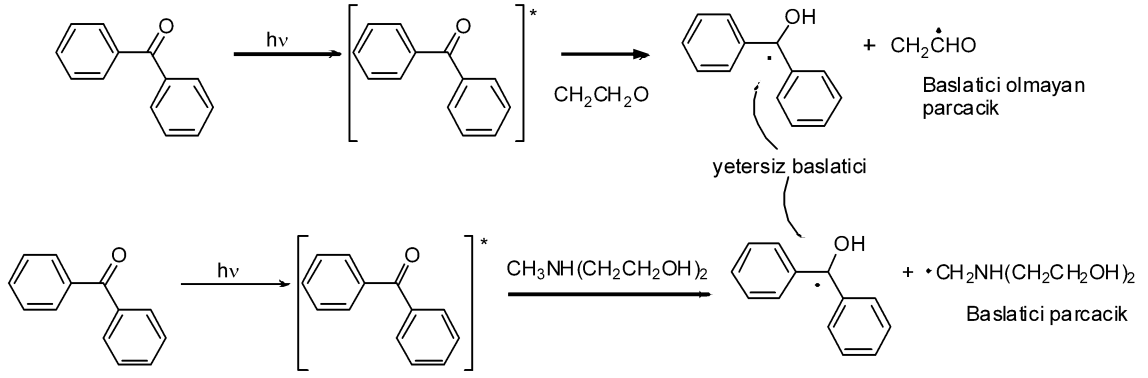
Fotobaşlatıcılar başlattıkları polimerizasyon sisteminin tipine göre serbest radikal, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılırlar. Örneğin; iyodonyum, sülfonyum tuzları ve demir aren kompleksleri katyonik başlatıcılardır, ancak bu başlatıcılar serbest radikal mekanizması ile de polimerizasyonu başlatabilirler.

Serbest radikal başlatıcıları başlatıcı radikalın oluştuğu işlemlere göre I. tip ve II. tip sistemler olarak sınıflandırılabilir. I.tip başlatıcılar aydınlatmayla unimoleküler bağ bölünmesine uğrarlar. Bu başlatıcılar iki radikal oluşturmak üzere α ve β bölünmesine uğrarlar. Başlatıcıların çoğu uygun substituentleri içeren aromatik karbonil bileşikleridir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa α bölünmesi, eğer bağ β pozisyonunda ise β bölünmesi gerçekleşir (Şekil 2.14).



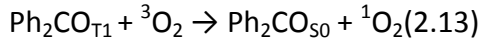
Şekil 2. 14 Unimoleküler bağ bölünmesinde α bölünmesi

Bölünme reaksiyonları sonucunda oluşan iki radikalden genellikle bir tanesi etkindir. Bölünme reaksiyonu ketonun uyarılmış triplet halinden hızlı bir şekilde oluşur. I.tip başlatıcılar kısa triplet ömrüne sahiptirler ($\sim 1-50 \text{ s}^{-1}$), böylece bölünme reaksiyonu oksijenin söndürme etkisinden etkilenmez. II. tip başlatıcı sistemlerinde uyarılmış bileşikler uygun bir verici molekülünden (yardımcı başlatıcı) proton veya elektron alır. Böylece polimerizasyon işleminde başlatıcı olarak görev yapan karbon merkezli bir radikal oluşur.



Şekil 2. 15 Benzofenonun fotoindirgenmesi

Bu örnekteki fotoaktif parçacık benzofenondur. Bu bileşik uzun bir triplet ömrüne ($\sim 10^{-3}$ s) sahiptir ve hidrojen veya elektron alınımlı sonucunda indirgenir (Şekil 2.15). Ayrıca oksijene olan enerji transferi sonucunda deaktif olur (Eşitlik 2.14).



II. Tip sistemlerde oksijene enerji transferi ve yardımcı başlatıcı ile olan reaksiyon arasında bir yarış söz konusudur. Bu sistemlerde yardımcı başlatıcının önemli bir rolü vardır. Genellikle oksijenin olumsuz etkisini gidermesi ve düşük enerjili triplet hallerle reaksiyon vermesi açısından üçüncül aminler kullanılır (Lee vd. [255]). Triplet ketonlar, alkan, eter ve alkollerden hidrojen alırlar. Düşük iyonlaşma potansiyeline sahip atom ve gruplar içeren bileşikler elektron transfer işlemiyle uyarılmış ve singlet halle reaksiyona girer. Bu durumda proton transfer reaksiyonu sonucunda radikaller oluşur (Davidson, [12]).

2.5.3.1 I.Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları

İlk olarak kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemleri benzoin ve türevleridir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katılar olup birçok formülasyonda çözünürler. Özellikle $n \rightarrow \pi^*$ geçişinde 300-400 nm aralığında absorpsiyona sahiptirler. Hızlı bir şekilde fotokimyasal reaksiyon vermelerinden dolayı başlatıcı etkinlikleri formülasyondaki diğer bileşenlerle etkileşimleriyle bir miktar etkilenir. Ayrıca sertleşen filmlerde sarılaşmaya neden olurlar. Benzoin ve türevlerinde genellikle oluşan reaksiyon Norrish tip I bölünmesidir.

Oluşan benzoil radikali akrilatların, metakrilatların ve stirenin polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır. α -süstitüye benzoil radikalının başlatmadaki rolü tartışılrsa da bu radikalın etkin olmadığı ve akrilatların sertleştirilmesinde zincir sonlandırıcı davranışa sahip olduğu gözlenmiştir (Davidson [12]).

Diğer I. Tip serbest radikal başlatıcı sistemleri; benzil ketaller, α -amino asetofenon türevleri, α -hidroksi ketonlar, açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitlerdir.

2.5.3.2 II. Tip Serbest Radikal Fotobaşlatıcıları

Benzofenon gibi diaril ketonların foto-indirgenmesinin pinokol tipi ürünler verdiği uzun zamandır bilinmektedir. Zayıf C-C bağlarının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallere sahiptirler ve diğer bileşiklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotobaşlatıcının aromatik ketonların foto-indirgenmesine dayandığı bilinmektedir. Bu başlatıcılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerler ve karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere "uyarıcı (sensitizer)" denir (Liska [155], Keskin vd. [156]). Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki değişik reaksiyon yolu mümkündür; hidrojen verici bileşikten uyarılmış ketona hidrojen alınımı ve uyarılmış ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Foto-indirgenmede birçok bileşik (alkol, eter, tiyol ve aminler) uyarılmış ketonlar ile reaksiyona girerler.

Sistemlerin sertleşme hızları, yardımcı başlatıcı eklenmediğinde birçok uygulama için çok yavaş kalabilir. Yardımcı başlatıcının uyarılmış ketonun deaktivasyon işlemleriyle yarışması açısından fotokimyasal basamakta etkin olması gerekir. Yardımcı başlatıcı tarafından üretilen radikalın başlatıcı etkinliği çok önemlidir. Benzofenon ve ürünleri bimoleküler başlatıcı sistemlerinde en çok kullanılan aromatik ketonlardandır. Diğer keton tipleri ise; tiyokzanton, antrakinon ve ketokumarinler gibi görünür bölge uygulamalarında kullanılan başlatıcılardır (Dietliker [9]).

Diaril ketonların triplet halleri, azota komşu α -hidrojen atomuna sahip ikincil ve üçüncül aminler tarafından etkin bir şekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmış keton ve amin arasında bir yük transfer ekspleksi oluşur. Uyarılmış triplete elektron transferi ile bir radikal iyon çifti oluşturur, daha sonra azotun α -karbonundan ketil radikal anyonun oksijenine proton transferi gerçekleşir.

Yardımcı başlatıcı olarak aminlerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşiğin indirgeme gücüne bağlılığı açısından önemlidir, ayrıca β 'daki gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler dimetilanilinden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolamin de trimetilaminden daha etkindir (β -gruplar).

Sterik etkiler ve delokalizasyon nedeniyle ketil radikali polimerizasyonu başlatmada etkin değildir. Diğer yandan α -aminoalkil radikalleri akrilatlar için etkin başlatıcılardır (Dietliker [9]).

4,4'Bis(dimetilamino) benzofenon (Mişler ketonu), amino gruplarına sahip aromatik bir ketondur ve 365 nm'de benzofenondan daha güçlü absorbansa sahiptir.

Mişler ketonunun benzofenonla beraber kullanılması sinerjistik bir etki oluşturarak etkin bir başlatıcı sistemi sağlar (Dietliker [9]).

Ksantonlar tiyoksantonlara benzer şekilde kullanılabilirler. Akridonlar da genellikle yardımcı başlatıcı varlığında kullanılan fotobaşlatıcı tiplerindendir. Antrakinonlar da yardımcı başlatıcı ile kullanılan yüksek aktiviteye sahiptirler (Dietliker [9]).

2.5.3.2.1 II. Tip Tek Bileşenli Tiyoksanton Bazlı Fotobaşlatıcılar

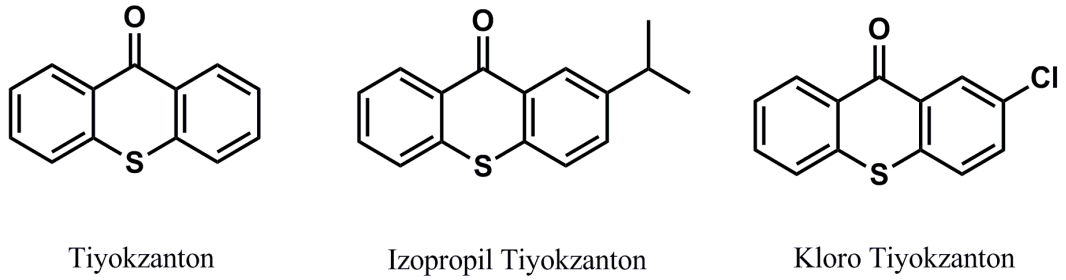
Tek bileşenli fotobaşlatıcı sistemlerinde sinerjist grup ve yardımcı başlatıcı denilen hidrojen verici molekül aynı yapı üzerindedir. Fotobaşlatıcının üzerinde hidrojen verici grup olduğundan hidrojen alınımı bu molekülün üzerinden molekül-içi ya da moleküler-arası olarak gerçekleşmektedir. Molekül-içi veya moleküler-arası hidrojen alınımı, başlatıcının kromofor grubuna ve hidrojen verici grubun yapısına göre değişiklik göstermektedir. Tek bileşenli tiyoksanton bazlı II. Tip fotobaşlatıcılara örnek olarak

Arsu ve grubu tarafından sentezlenmiş TX-SH, TX-O-CH₂-COOH, TX-S-CH₂-COOH, TX-NP ve TX-MPM gösterilebilir.

2.5.3.2.1.1 Tiyokzantonlar

Tiyokzantonlar benzofenonlarla benzer şekilde üçüncül aminlerle reaksiyon verirler. Bu başlatıcıların absorpsiyon karakteristikleri 380-420 nm aralığındadır ve ince filmlerde ve pigmentli sistemlerde yaygın olarak kullanılırlar. Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve laser flash fotoliz yöntemleriyle açıklanmıştır. Tersiyer aminlerle kullanıldığında benzofenon-amin sistemleriyle benzer reaksiyonu verirler (Mishra vd. [1]).

Tiyokzantonun birçok formülasyonda çözünürlüğünün zayıf olmasından dolayı türevleri kullanılmaktadır (Şekil 2.16).



Şekil 2. 16 Temel tiyokzanton türevli fotobaşlatıcılar

İyonik grupların takılmasıyla tiyokzantonlar suda çözünen sistemlerde kullanım alanı bulurlar.

Değişik tiyokzantonlarla ilgili yapılan flaş-fotoliz çalışmaları göstermiştir ki bu sistemlerde α -aminoalkil radikalleri başlatıcı olarak davranmaktadır.

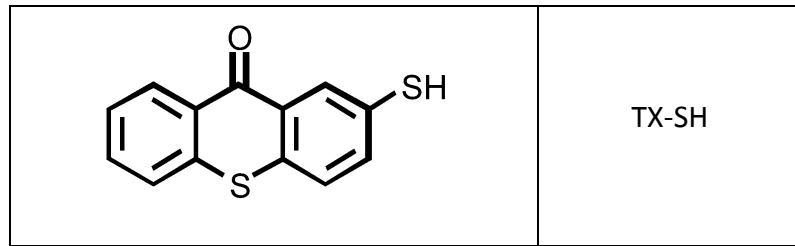
Katyonik ve anyonik hidrofilik gruplar içeren tiyokzanton türevleri hazırlanmıştır ve bu türevler ticari olarak kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin su içerisindeki fotokimyası araştırılmıştır. Bir yardımcı başlatıcı yokluğunda bu bileşenler fotokimyasal olarak karardır ve amin varlığında hızlı bir fotobozulma mevcuttur. Yağda çözünür tiyokzantonlar ile benzer olarak, aminden uyarılmış tiyokzantona hidrojen veya elektron transferi ile fotoreaksiyon mümkündür (Dietliker [9]).

Tiyokzanların UV görünür bölgeye yakın olan absorpsiyonları ve fotobozunma sonunda renklerini kaybetmeleri kaplama işlemlerinde büyük avantaj sağlamaktadır. Ancak II. tip karakterine sahip oldukları için mutlaka bir yardımcı başlatıcı beraberinde reaksiyon vermektedirler. Bu yüzden tek bileşenli başlatıcılar UV ile sertleştirme yöntemlerinde daha da önem kazanmaktadırlar.

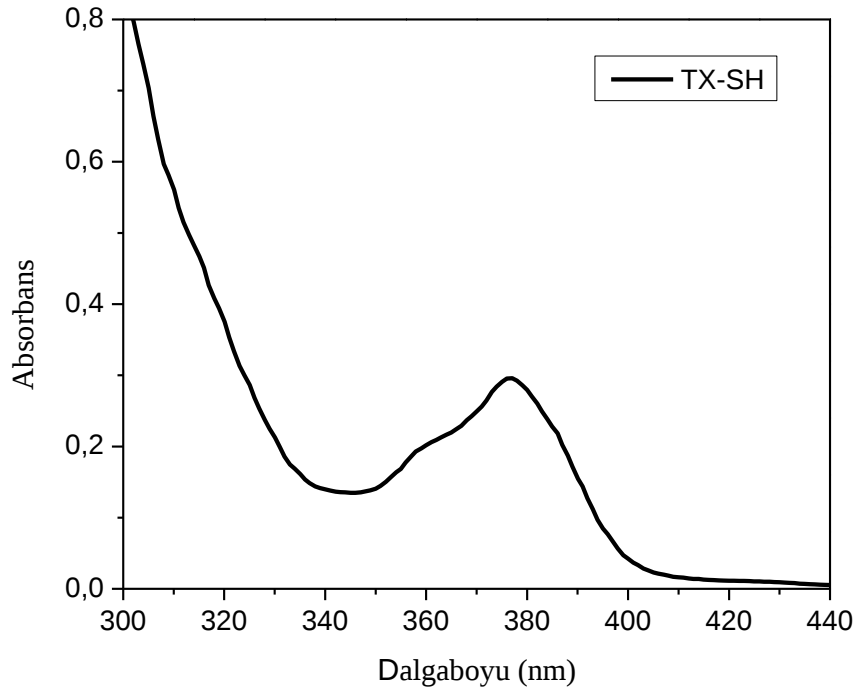
2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH)

TX-SH fotobaşlatıcısının tek bileşenli doğası onu hem triplet foto hassaslaştırıcısı hem de hidrojen verici olarak kullanılmasına olanak tanır. Bu yüzden bu fotobaşlatıcı reaksiyonun başlatılması için yardımcı herhangi bir başlatıcıya gereksinim duymaz. Bu fotobaşlatıcı ile başlayan polimerizasyon mekanizması, temel haldeki TX-SH'nin ışık ile uyarılarak $^3\text{TX-SH}^*$ triplet haline geçmesi, artan enerjisiyle kendi üzerinden H alınımıyla beraber tiyil radikalini oluşturması ve ardından da monomere katılmasıyla oluşur (Çokbağlan vd. [65]).

Çizelge 2. 3 TX-SH fotobaşlatıcısının kimyasal yapısı

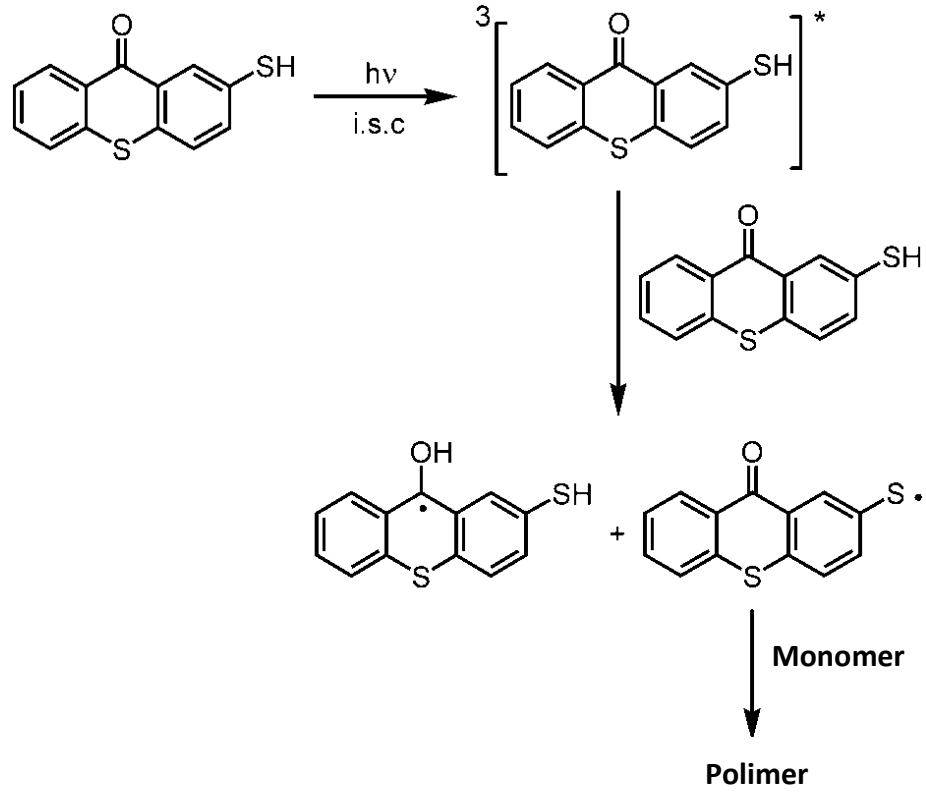


340-400 nm aralığında absorbansı (Çokbağlan vd. [65]) olan TX-SH fotobaşlatıcısı molar absorptivite katsayısının maksimum olduğu ($3857 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 383 nm dalgaboyundaki bir ışıkla uyarılabilir (Şekil 2.17). Bu dalgaboyu UV bölgesindedir. UV ışıkla setleştirmede yeni fotobaşlatıcıların ve monomerlerin sentezi, yüksek performanslı polimerlerin üretimi vb. konularda çok sayıda akademisyen araştırma yapmış ve yapmaktadır (Pappas [7], Roffey [157], Decker [38], Crivello [21, 22], Cramer ve Bowman [158], Andrzejwska [159], Arsu [20], Decker [160], Apohan vd. [23], Aydın vd. [54], Keskin ve Arsu [161]).



Şekil 2. 17 TX-SH'nın UV absorbansı

2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH), serbest radikal polimerizasyonunda hidrojen alabilen bir fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Metil metakrilat (MMA), stiren (St) ve çok fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonu için uygun bir başlatıcıdır. TX-SH'nın fotopolimerleşmelerindeki etkinliği, tiyokzanton (TX) ve yardımcı başlatıcı olarak ortama her iki başlatıcı için N-metildietanolamin (NMDEA) ilave edilerek karşılaştırıldığında; TX daha hızlı sertleşme sağlasa da TX-SH'nin amine gereksinim duymaması büyük avantajdır. TX-SH'nın fotobaşlatma mekanizması ise triplet halin ($^3\text{TX-SH}^*$) temel haldeki (TX-SH) tiyol ile moleküllerarası reaksiyonuna dayanır. TX-SH, monomer varlığında aydınlatıldığında hem triplet fotouyarıcı, hem de hidrojen verici olarak davranır (Şekil 2.18). Sonuçta oluşan tiyil radikalleri polimerizasyonu başlatır. TX-S gruplarının polimere bağlanması spektroskopik yöntemlerle gösterilmiştir (Çokbağlan vd. [65]).



Şekil 2. 18 TX-SH'nin fotobaşlatma mekanizması

Benzen halkasına bağlı olan tiyol grubundan molekül içi hidrojen abstraksiyonu gerçekleşemez. TX-SH'ın düşük konsantrasyonda gerçekleştirilen flaş fotoliz çalışmaları (355 nm uyarılma) 20 μs ile birinci derece kinetik değerlerine göre geçiş absorpsiyon spektrumu gözlenir ve TX-SH'ın geçiş absorpsiyonu ve ömrü tiyokzantonun triplet-triplet absorpsiyonuna benzemektedir. Eğer molekül içi hidrojen abstraksiyonu baskın olsaydı geçiş bozunma kinetiği daha hızlı olurdu. Uyarılmış olan karbonil grubuyla aromatik halkaya bağlı sülfür grupları yapının gerginliğinden dolayı etkileşime girmezler (Çokbağlan vd. [65]).

Tiyokzanton bağlı polimerlerin fosforesans spektrumları başlatma mekanizmalarının aydınlatılması için iyi bir kaynak oluşturmaktadır. 2-metiltetrahidrofuran'ın içerisinde hazırlanmış 77 K sıcaklıkta TX-SH'nin fosforesans spektrumu ile TX-SH ile fotopolimerleşmeleriyle gerçekleştirilen poli(metilmetakrilat) (PMMA)'ın spektrumları birbirine benzemektedir. Bunların 77 K'deki fosforesans ömürleri 147 ms ve 145 ms'dir. Bu sonuçlardan dolayı tiyokzanton gruplarının polimerlere takıldığı söylenebilmektedir. Bu yeni kokusuz etkin fotobaşlatıcı bir hidrojen vericiye ihtiyaç duymaksızın akrilatin,

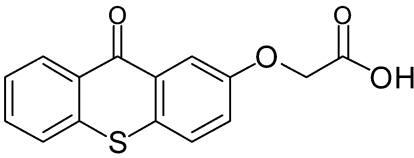
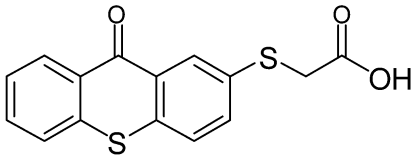
stiren vb. monomerlerin polimerizasyonu hava varlığında ve yokluğunda başlatabilmektedir. Buna ek olarak TX-SH yakın UV bölgede mükemmel optik absorpsiyon özelliklerine sahiptir (Çokbağlan vd. [65]).

Tiyokzanton Asetik Asit Türevleri

Tiyokzanton asetik asit türevleri II. tip tek bileşenli fotobaşlatıcılardandır. Bu fotobaşlatıcılarda ışık absorplama, elektron ve hidrojen veren kısımlar aynı molekülde bulunur. Tiyokzantonun asit türevleri serbest radikal polimerizasyonu için kullanılan başlatıcılardır (Çizelge 2.4) (Aydın vd. [64]). Dekarboksilasyon işlemi ile molekül içi ve moleküller arası hidrojen alımını gerçekleştirirler.

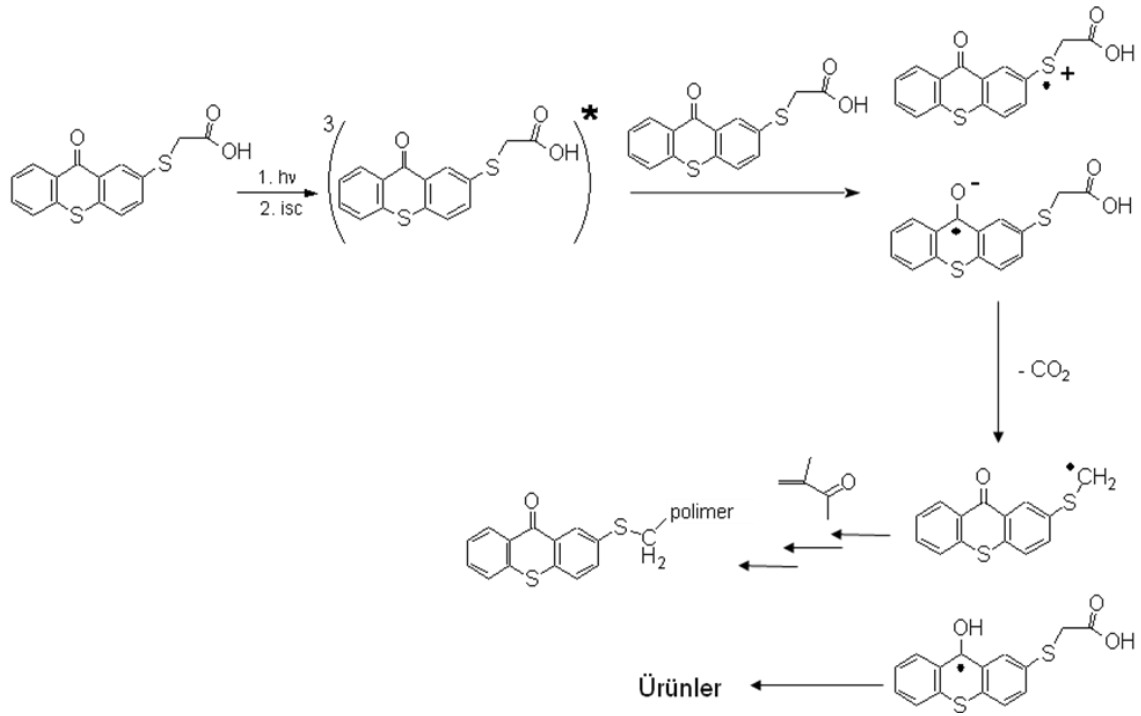
2-Tiyokzanton-tiyoasetik asit (TX-S-CH₂-COOH) ve 2-(karboksimetoksi) tiyokzanton (TX-O-CH₂-COOH) bileşikleri (Çizelge 2.4) serbest radikal polimerizasyonu için bimoleküler fotobaşlatıcı olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Aydın vd. [54], Aydın vd. [64]).

Çizelge 2. 4 Tiyokzanton asetik asit türevli bazı fotobaşlatıcıların kimyasal gösterimi

	TX-OCH ₂ COOH
	TX-SCH ₂ COOH

TX-SCH₂COOH serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan tek bileşenli tiyokzanton türevli etkili bir fotobaşlatıcıdır. TX-SH gibi hem triplet fotouyarıcı hem de bir hidrojen vericidir. Böylece, hidrojen veren yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç duymaz. Fotobaşlatıcının mekanizması triplet haldeki TX-SCH₂COOH*'ın hidrojen alımının hem molekül içi etkileşimlere hem de moleküller arası etkileşimlere dayandığını göstermektedir. Işını absorplayarak triplet hale ulaşan TX-SCH₂COOH* düşük konsantrasyonlarda molekül içi etkileşimlerle yüksek konsantrasyonda moleküller arası

etkileşimle dekarboksilasyonla beraber fotopolimerleşmelerini başlatacak radikalleri meydana getirir (Şekil 2.19) (Aydın vd. [64], Aydın vd. [54]).



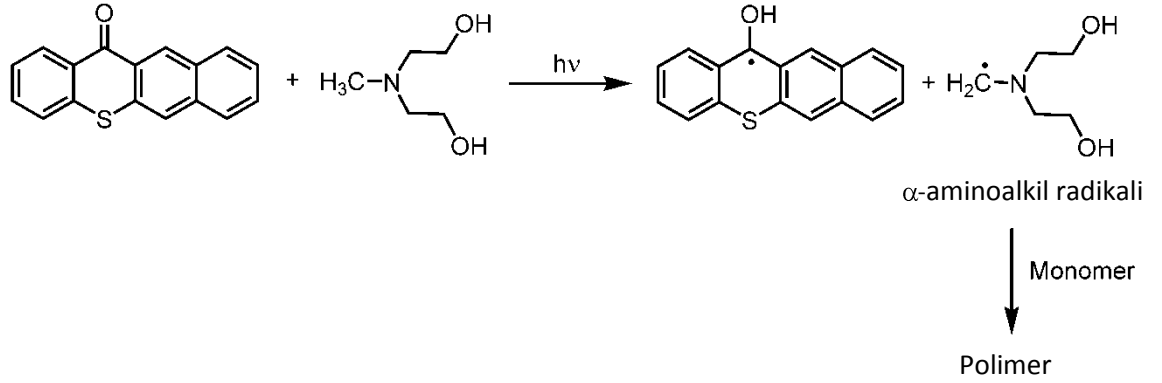
Şekil 2. 19 Tiyokzanton-tiyoasetik asit'in fotobaşlatmada radiakal oluşturma mekanizması (Doğruyol vd. [45]).

Mekanizmada, uyarılmış başlatıcının kükürt ve oksijen atomu ile fotobaşlatıcının temel hali arasındaki elektron-transfer reaksiyonunu dekarboksilasyon izler. Sonuçta oluşan alkil radikalleri polimerizasyonu başlatır (Aydın vd. [64]) (Şekil 2.19).

Tiyokzanton-Naftalen (TX-NP)

Yeni başlatıcıların sentezlenmesine yönelik ilginin artmasıyla (Çokbağlan vd. [65], Aydın vd. [64], Aydın vd. [54], Temel ve Arsu [162]) akrilatların ve metakrilatların polimerleşme yüzdelерinin arttırılması adına tiyokzanton-naftalen (TX-NP) Arsu ve grubu tarafından sentezlenmiştir. Spektroskopik ve polimerleşme çalışmaları, TX-NP'nin tiyokzanton bazlı fotobaşlatıcılara benzer olarak α -aminoalkil radikali üzerinden fotobaşlatmasının olduğunu göstermiştir. TX-NP'nin akrilatların polimerleştirmesini gerçekleştirebilmesi için N-metildietanol amin (MDEA)

gerekmektedir. TX-NP'nin MDEA ile etkileşiminden polimerleşmeyi başlatan α -aminoalkil radikallerinin oluşması Şekil 2.20'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 20 Tiyokzanton-naftalen'in fotobaşlatmada radikal oluşturma mekanizması

2.5.3.3 Görünür Bölge Başlatıcıları

Endüstride kullanılan fotopolimerleşme işlemlerinde ışık kaynağı olarak ultraviyole ışığı kullanılır. Bu durum aşağıdaki gösterildiği gibi birçok nedene dayanır;

- Birçok formülasyon, yakın UV'de absorpsiyona sahip fotobaşlatıcıların aktivite olması için 300-400 nm aralığında geçirgendir.
- Verimli ve ucuz ışık kaynakları, 300-400 nm aralığında ışık yayan endüstriyel uygulamalar için uygundur.
- UV'ye hassas formülasyonları sertleştirmek görünür bölge ışığına hassas formülasyonları sertleştirmekten daha kolaydır.

Buna rağmen, bazı fotopolimerleşen sistemlerde görünür bölge ışığı tercih edilir. Günümüzde lazerler birçok yüksek teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. UV ışığı yayan lazerler bulunmasına rağmen, düşük maliyet ve daha iyi performans için görünür bölge lazerleri kullanılmaktadır. Diğer görünür bölge başlatıcıları uygulamaları ise, hologramların üretimi, renkli fotokopi uygulamaları ve mikrokapsüllenmedir (Dietliker [9]).

Titanosen boya başlatıcıları; akridin boyaları (Akriflavin), ksanten boyaları (Floresein), azin boyaları, tiazin boyaları (Metilen mavisi), polimetin boyaları (Siyanin veya merosiyaninler) dir.

Ayrıca; boya-grup 4a organometalik, boya/borat tuzu, boya/triklorometil-s-triazin, boya/bisimidazol, boya/peroksitler veya α - α -azo-bis(izobütironitril), 1,2 diketon ketokumarin yardımcı başlatıcı sistemleri bulunmaktadır.

2.5.4 Katkılar

İstenen polimerin veya kaplamanın eldesine yönelik çok farklı katkılar reçine içine katılabilir. Polimerlere istenilen özellikleri kazandırabilen nanopartiküller, katmanlı, borusal, lifli, küresel tipte olabilirler. Sanayide tercih edilmeleri ve geniş kullanım alanlarına sahip olmaları açısından; SiO₂, TiO₂ ve ZnO yaygın olarak kullanılan nanopartiküllerdir. Ayrıca son zamanlarda üstün özelliklere sahip karbonnanotüplerin icadıyla beraber polimerlere karbonnanotüplerin katılmasıyla nanokompozit malzemelere yeni bir boyut getirilmiştir.

2.5.4.1 Polimerik Nanokompozit Katkılar

Kompozit malzemeler iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulur. Bu kompozit malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni tür malzemelerin üretimi amaçlanır (Şen vd. [163]). Kompozitlerden, polimerik kompozitler, yüksek dayanım, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantajlar sunarlar. Nanoteknoloji; çizilme, aşınma, çözücü ve sıcaklık direnci, saydamlık, sertlik, gaz bariyerliği gibi özelliklere sahip ve polimerik bir matriks içine yerleştirilmiş inorganik nanoparçacıklardan oluşan nanokompozitler hakkında bilgi verir. Son yıllarda ilgi çekici çalışmaları kapsayan nanoteknoloji alanında organik-inorganik nanokompozitlerin üretimi önemli bir çalışma konusudur. Nano boyutta yapılan malzemeler ile makroskopik yüzeylerin birçok özellikleri iyileştirilebilmektedir. Bu işlem kaplama uygulamaları içinde oldukça önemlidir. İnorganik nanoparçacıklara (örn. n-SiO₂) kıyasla organo-alüminyum nano dolguların kullanımı malzemelerin reolojik ve yüzey mekanik özelliklerini diğer nanokompozitlere oranla daha da iyileştirmektedir. Nanomalzemeler, metal, seramik, organik moleküler topluluk, polimerik ya da kompozit malzemeler olabilir. Tanımlayıcı nitelikleri 1 ile 100 nm arasındaki boyutlardır. Nanomalzemeler boyutlarından dolayı, elektronik, fotonik,

manyetik, reolojik, yapısal ve mekanik niteliklerinde olumlu yönde farklılık gösterirler. Bu farklılığın nedenleri ise yüksek yüzey-hacim oranları, hacimsel davranışlar ortaya çıkmadan sınırlı sayıda atom ya da molekül arasındaki kooperatif fenomenler ve nano boyutlu yapılarda ortaya çıkan kuantum etkileridir.

Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu (tanecik, elyaf, tabaka vb.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca nano dolgulu polimer kompozitler ya da anorganik-organik hibrit malzemeler olarak da adlandırılmaktadır. Polimer nanokompozitler, büyük yüzey alanını güçlendirici dolgularla doldurulmuş 2 fazlı sistem içeren polimerlerdir. Bu gibi sistemler, günümüzde çok ilgi çekmektedir, çünkü onlar çok az dolgu içerdiklerinde mekanik özelliklerin iyileştirmeleri için umut vermektedir.

Nanokompozitte matriks polimerinin çekme uzaması (elongation) korunurken sertliği artar. Ayrıca nanokompozitlerde; nano dolgular, polimer içinde gazların ve sıvıların geçişi için dolambaçlı bir yol meydana getirdiğinden geçirgenlik özelliği azalır. Bununla birlikte, kimyasal madde ve nem mukavemetini arttırarak bariyer özelliklerini iyileştirir. Ayrıca nanoparçacıkların çekirdekleştirme (nükleating) ajanı gibi davranması şeffaflık özelliğini iyileştirir ve bu etki ambalaj ve film uygulamaları için yarar sağlar.

Tek boyuttaki nanopartiküller bir ya da birkaç nanometre kalınlığı ile yüzlerce ya da binlerce nanometre uzunluk ve genişliğe sahip kağıt şeklinde maddelerdir. Bu yüzden polimer katmanlı kristal nanokompozitler olarak adlandırılırlar (Pinnavaia ve Beall [164]).

İki boyuttaki partiküllere lifler, nanotüpler ya da kil kristalleri, vb. örnek olarak verilebilir (Ebbesen ve Ajayan [165]). Polimerik nanokompozitler bir-duvarlı ya da iki-duvarlı karbon nanotüpler (CNT) içerirler ve bu konuda geniş çalışmalar yapılmaktadır.

Üç boyutlar genelde izo-boyutsal küresel partiküller olarak geçerler. Sol-jel ve polimerizasyon yöntemleriyle direkt olarak yüzeylerinden elde edilirler (Von ve Patten [166]).

Nanoteknoloji alanında, polimerik nanokompozitlerin sentezi ve uygulamaları nanomalzeme bilimi için önemlidir. Polimerik nanokompozitler, klasik doldurulmuş polimerlere yeni bir sınıf malzeme alternatifi sunar. Polimerik nanokompozitlerde kullanılan nanopartiküller nanometrik ölçekte içerdikleri boyut sayısı ile ayrılırlar. Nanopartikülleri, katmanlı, borusal, lifli, küresel ve diğer nanopartiküller olarak sınıflandırabileceğimiz gibi, sanayide tercih edilmeleri ve geniş kullanım alanları açısından; nanotüpler, metal, SiO₂, TiO₂ ve kil şeklinde de sınıflandırabiliriz.

2.5.4.1.1 Karbon Nanotüpler (CNT)

Nanotüp en iyi karbon nanotübü ile anlatılabilir. Karbon nanotüplerin oluşumu 1985'te 60 ya da daha fazla karbon atomunun birleştirilmesiyle oluşan futbol topu şeklindeki moleküllerin (fulleren) keşfiyle başlamıştır. Bu keşiften sonra birçok laboratuvar sıcak karbon buharını yoğunlaştırarak futbol topu şeklindeki molekülleri elde etmeye çalışmış; bu elde etme işleminden küçük değişikliklerle çeşitli şekil ve boyutlarda küreye benzer yapılar elde edilmiştir. İlk tüp şeklindeki molekülleri, 1991'de elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima, fullerenlerin ark boşalımı sentezi sırasında katoda biriken malzemeyi incelerken gözlemlemiştir. Keşiflerinden sonra olağanüstü özelliklerin fark edilmesi ile yoğun biçimde araştırılmaya başlanmış ve ilerleyen zamanla bu ilgi, söz konusu malzemenin özellikle nanobilim olmak üzere birçok farklı sahada kullanılmasına yol açmıştır. Hem uygulamalı hem de kuramsal birçok çalışmada karbon nanotüpler, nanoteknoloji için bir 'model sistem' olmuştur. 1993'de tek katmanlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. 1996'da Rice Üniversitesi Araştırma Grubunun tek katmanlı nanotüp grupları oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp (CNT) deneylerinin önü açılmıştır. Arzu edilen nanotüpler 1200 °C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir.

Karbon nanotüpler (CNT), geometrilerine bağlı olarak metal ve yarı iletken bir davranış gösterirler. Elektriksel iletkenlikleri bakırdan daha iyidir. Grafit ve karbon fiberlerine benzer olarak CNT'ler sağlam ve yüksek elastikiyet modülüne sahiptirler. Katkılamaya gerek olmadan sadece CNT'nin geometrik parametrelerinin değiştirilmesi yoluyla

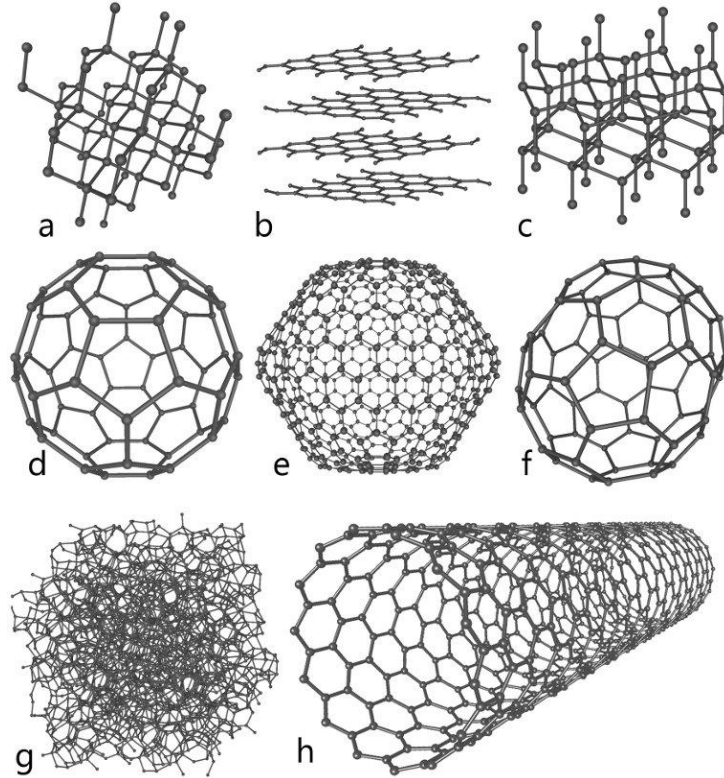
elektronik özelliklerinin değiştirilebilir olması, CNT'lere elektronik uygulamalarda önemli bir yer verir. Ayrıca, kimyasal sensörler, elektrik alan salınımı malzemeleri (FED), nano boyutlu parçacıklar için yüksek duyarlıklı teraziler, nanocımbız, meteoroloji, biyomedikal ve kimyasal incelemelerde, nanosondalar, pillerde, sürekapasitörler ve hidrojen depolamayı da içeren pek çok potansiyel uygulama alanına sahiptirler. Ancak CNT'lerin polimerlerle birlikte nanokompozit bir yapıya dönüştürülmesi ile daha gelişmiş mekanik, elektriksel, termal ve optik özelliklere sahip ürünler elde edilir ve çok daha geniş bir alanda kullanımları söz konusudur. Nanotüpler polimerlerin yapısına girerek arabalardaki plastik parçaları güçlendirmekte ve normalde yalıtkan olan maddeleri iletken hale getirmekte, kullanılmaktadır. Radarı saptıran boyalar yakın bir gelecekte kullanılmaya başlanacaktır. Bilgisayar teknolojisinde işlemcileri ve bellekleri oluşturan transistörlerdeki silikonun yerini nanotüplerin alması planlanmaktadır. Fiber optiklerde ışığı taşımakta ve hücre içindeki ilaçlarda kullanılması düşünülmektedir. Dokumada kullanılacak elektronik fiberler sayesinde, istenildiğinde renk değiştirebilen, vücudumuzu zararlı ışıklardan koruyan, güneş enerjisinden elektrik üreterek yazın soğutan, kışın ısıtabilen giysilerin yakın zamanda vitrinlere çıkması beklenmektedir. Özel polimerler sayesinde terin emilip vücudun kuru kalmasını sağlayan, su tutmayan giysiler geliştirilmektedir.

Canlıların temel taşı olan karbon, nano yapı hali ile nano teknoloji çağını başlatmadan önce doğal olarak bulunduğu gibi laboratuvar şartlarında da üretilmiştir. Karbon sonlu boyutlarda nanometre seviyesinde sağlam yapılara da sahip olmasından dolayı ayrıcalıklı bir element olup, periyodik tablodaki elementler içinde sıfır boyuttan üç boyuta kadar izomerleri bulunan tek elementtir. Karbonun izomerlerine ait boyut ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2. 5 Karbon izomerlerine ait boyutlar ve bazı fiziksel özellikleri

Boyut	0B	1B	2B	3B
İzomer	Fulleren	Nanotüp	Grafit	Elmas
Bağ Şekli	sp^2	sp^2 (sp^1)	sp^2	sp^3
Bağ Uzunluğu (Å)	1.40 (C=C)	1.44 (C=C)	1.42 (C=C)	1.54 (C-C)
Yoğunluk (g/cm ³)	1.72	1.2 – 2.0	2.26	3.515
Elektronik Özellikleri	Yarı iletken	Metal / yarı iletken	Yarı metal	Yalıtkan

Karbona ait grafit, elmas, fulleren ve nanotüp yapıları Şekil 2.21’de verilmiştir. Karbonun genel yapıları grafit, elmas, karbon nanofiber, camı karbon, siyah karbon, kabrin, karbolit, amorf karbon, sıvı karbon, fulleren (C₆₀) ve karbon nanotüp şeklindedir.



Şekil 2. 21 a) Elmas, b) Grafit, c) Altıgen elmas, d-f) Fullerenler (C₆₀, C₅₄₀, C₇₀), g) Amorf karbon, h) Karbonnanotüp yapılarının şematik gösterimi

Grafitte plakalar halindeki karbon atomları ile sp^2 şeklinde bağlıdır. Grafit doğal olarak bulunabildiği gibi laboratuarda da üretilebilir. Elmas ise, atomları birbirleri ile sp^3 şeklinde bağlanmış en iyi bilinen kristal yapısıdır. Sert bir yapıya sahip olduklarından dolayı yaygın olarak kullanılırlar. Karbon fiberler belli bir yönde yerleştirilmiş grafit parçalarından oluşmuştur. Yüksek mekanik dayanım özellikleri gösteren bir karbon türüdür. Camsı karbon, polimerimsi ve/veya gözenekli yapıda olan ve hazırlanış şartlarına göre farklı özellikler gösterebilen sert özellikte bir malzemedir. Siyah karbon genellikle hidrokarbonlardan hidrojen çıkarılması ile elde edilen karbon toprağı şeklindeki yapılardır. Endüstride bazı malzemelerin mekanik, elektriksel ve optik özelliklerinin düzenlenmesi için geniş kullanım alanı bulmuştur. Zincir veya polimer şeklindeki yapılardan oluşan kabrin/karbolitler, genellikle hızlı soğutma işlemleri ile elde edilir ve kristal yapıda da oluşan kabrinler sert bir yapıya sahiptir. Karbonun belirgin, kendine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna amorf karbon denir. Sıvı karbon; elmas, grafit veya başka bir yapıdan eritilerek elde edilen metal özelliği olan bir malzemedir (Dresselhaus vd. [167]).

Iijima tarafından bilim dünyası ile tanıştırılan CNT yapılar en basit şekliyle, karbon atomlarının bal peteği şeklinde oluşturduğu levhanın silindirik şekilde sarılması ile meydana geldiği ifade edilebilir.

Düzgün karbon nanotüp yapılarda atomlar birbirleri ile sp^2 şeklinde (grafit plakada olduğu gibi) bağlanır, atomlar sadece altıgen geometri oluşturur ve her atomun sadece üç komşusu bulunur. Tek bir grafit levhanın sarılmasından oluşan tüpler, tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) olarak adlandırılır. Nanotüplerin eş eksenli olarak iç içe yapılanması sonucu oluşan çoklu karbon silindirlere, çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) adı verilir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nm mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. MWNT'ler büyük yarıçaplarından dolayı tek duvarlı karbon nanotüplere oranla daha az eğilebilirler. MWNT'lerin en büyük avantajı üretiminin ucuz olmasıdır (Iijima [168]).

Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler (SWNT): Tek duvarlı karbon nanotüpler her iki ucu kapatılmış grafit tüpleri şeklindedir ve 1-2 nm aralığında değişen, Gauss dağılımı gösteren çap değerlerine sahiptir. Ancak zeolit gözenekleri içerisinde sentezlenmeleri

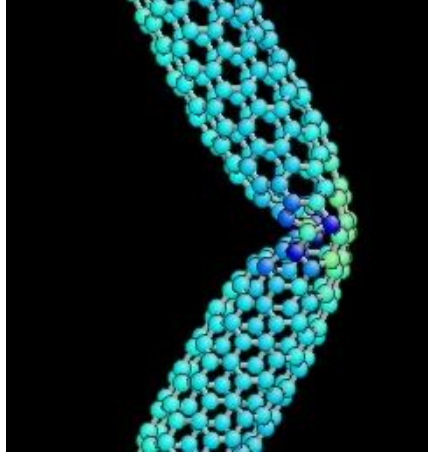
ile 0,4 nm kadar küçük çaplı SWNT'ler üretilebilmiştir. SWNT'ler çoğu kez altıgen-paketlenmiş kristalli demetler halinde bulunurlar. Bu demetler birbirlerine Van der Waals kuvvetleri ile tutunurlar ve 100-500 SWNT içerebilirler. Çok duvarlı tiplerine göre daha esnek özellik gösteren tek duvarlı karbon nanotüpler bükülebilir, düzleştirilebilir veya kırılmadan küçük daireler haline getirilebilir. Bağ yapıları zigzag ve koltuk olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır.

Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT): Çok duvarlı karbon nanotüpler farklı çaplardaki SWNT'lerin iç içe geçmiş halidir ve SWNT'lerden farklı özellikler gösterirler. MWNT, ikiden fazla grafen çepere sahip nanotüplerdir. MWNT'lerin iç çapları 0,4 nm'ye kadar inebilmekle beraber 5 nm civarındadır. Dış çapları ise yaklaşık 15 nm mertebesinde. Kuramsal hesaplamalarda MWNT'lerde duvarlar arası mesafenin 0,339 nm olacağı tespit edilmiştir. XRD ve TEM analizlerinde ise grafen duvarların birbirlerine olan uzaklıkları 0,34-0,39 nm aralığında ölçülmüştür. Bu değer sınır değerlerin üzerinde olduğundan MWNT'lerde komşu grafen duvarların birbirleri ile kristalografik açıdan ilişkili olmadığı söylenebilir. Ayrıca hesaplamalar MWNT'lerde komşu duvarlar arası etkileşimlerin az olduğuna ve dolayısı ile duvarların birbirinden bağımsız dönme ve öteleme hareketleri yapabileceğine işaret etmektedir (Andrews [169]).

MWNT'lerin iç tüplerinin yaklaşık sıfır sürtünme ile dönmesi nano makinelerde olası kullanımı açısından umut vaat etmektedir. MWNT'ler SWNT'lere göre daha az kusursuzluğa sahiptir. Literatürde yapılan çalışmalar sonucu örneğin baş bölgesinin her zaman küresel olmadığı tespit edilmiştir.

Mekanik özellikleri

Mekaniksel anlamda grafit ve karbon fiberlerine benzer olarak, nanotüplerin çok sağlam ve yüksek elastikiyet modülüne sahip olmaları beklenmektedir. Ayrıca SWNT'lerin, tıpkı uzay teknolojisi uygulamalarında kullanılan karbon fiberi gibi, çok sağlam ve esneme altında kırılmaya karşı dayanıklı olması beklenmektedir (Şekil 2.22). Bir nanotüp kırılmadan yüksek oranda uzayabilmektedir.



Şekil 2. 22 Karbon nanotüplerin kırılmadan eğilebilmesi

Sonuç olarak karbon nanotüpler sadece karbon fiberlerinin avantajlarına sahip değil, aynı zamanda çok daha esnek ve basınç altında kırılmaya dayanıklıdır (Terrones [170]). Xu vd. epoksi reçineye sadece kütlece % 0,1 MWNT katkısı ile elastikiyet modülünün (young module) % 20 arttığını belirlemişlerdir (Xu vd. [171]).

Elektriksel özellikleri

Tek bir grafit levhası yarı metaldir. Bu sahip olduğu elektriksel özellikleri nedeniyle yeri iletken ile metal arasında bir düzeyde yer aldığı anlamına gelmektedir. Güncel bir çalışma olarak bir Çinli araştırma grubu, 0,4 nm çaplı SWNT'lerin 20 K sıcaklıkta üstün iletken hale geçtiğini tespit etmiştir (Andrews [169]).

Isısal özellikleri

Karbon nanotüpler, yalnızca elektronik ve mekanik özellikleriyle değil, ısısal özellikleriyle de büyük ilgi çekmektedir. Nanotüplerin ısısal özellikleri hem kuramsal hem de deneysel olarak incelenmiştir. Kuramsal tahminlere göre, oda sıcaklığında ısısal iletkenliğin SWNT'lerde 200 W/mK'in üstünde, MWNT'lerde ise 300 W/mK'nin üstünde olduğunu göstermiştir (Dresselhaus vd. [167]).

3.5.3.2.1.1 Karbon Nanotüplerin Fonksiyonlaştırılması

Karbon nanotüplerin, bazı grafit özellikleri değiştirilerek, farklı ortamlar içinde çözünebilir hale getirilerek veya farklı fonksiyonel gruplar bağlayarak ya da

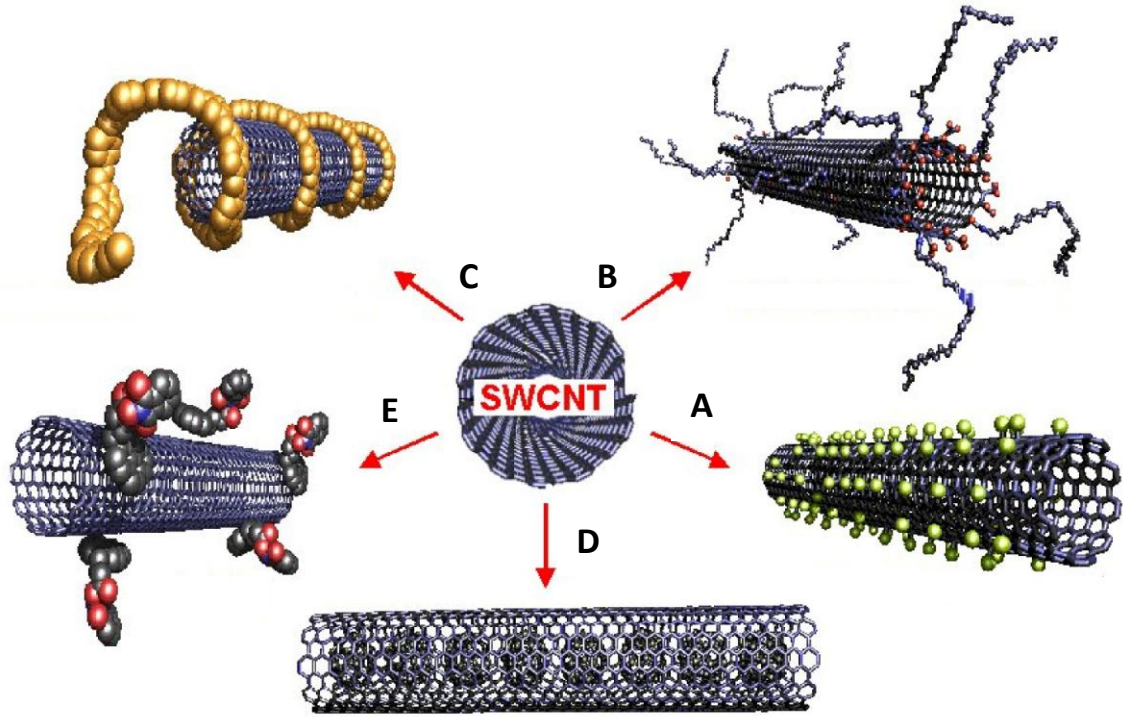
inorganik yapılarla modifiye edilerek gelecekteki kullanım alanları da genişletilmektedir.

Karbon nanotüplerin fonksiyonlaştırma yöntemleri iki grup halinde toplanabilir (Hirsch [172]). Ekzohedral fonksiyonlaştırma (kimyasal türevlendirme), nanotüpün dış duvarlarına bileşiklerin veya farklı grupların bağlanması ve endohedral fonksiyonlaştırma (fiziksel türevlendirme), farklı nano tanecikler ile doldurularak fonksiyonlaştırma işlemidir. Bu yöntemlerin temel avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 2. 6 Fonksiyonlaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması

Metod		CNT'e zarar vermesi	Kullanım Kolaylığı	Polimer Yapısıyla Etkileşimi	CNT topağı oluşumu
Kimyasal Metod	Yan duvar türev.	Evet	Hayır	Kuvvetli	Evet
	Kusur türev.	Evet	Evet	Kuvvetli	Evet
Fiziksel Metod	Polimer sarma m.	Hayır	Evet	Kayda değer	Hayır
	Yüzeyaktif eklenme m.	Hayır	Evet	Zayıf	Hayır
	Endohedral metod	Hayır	Hayır	Zayıf	Evet

CNT'lerin fonksiyonlaştırılması çözünürlük, iletkenlik ve manyetik özelliklerinin değişmesine neden olur. Bu sayede nanotüplerin farklı amaçlar için uygulamaları olanaklı hale gelmektedir. Genellikle tüm fonksiyonlaştırmalar yan duvarlara uygulanmaktadır. Yapısal değişiklikler olarak literatürde gerçekleştirilen uygulamalar: yapıya geçiş ve/veya alkali metal eklemek, çeşitli polimer kullanılarak fonksiyonlaştırmak ve yapı içerisinde hata oluşturmaktır. Kimyasal fonksiyonlaştırma özellikle çekici bir hedeftir, çünkü çözünürlüğü ve işlenebilirliği arttırabilir ve CNT'lerin benzersiz özelliklerini diğer tip maddelerle birleştirilmesine izin verebilir. SWNT'lere uygulanan fonksiyonlaştırma işlemleri Şekil 2.23'teki gibidir (Hirsch [172]).



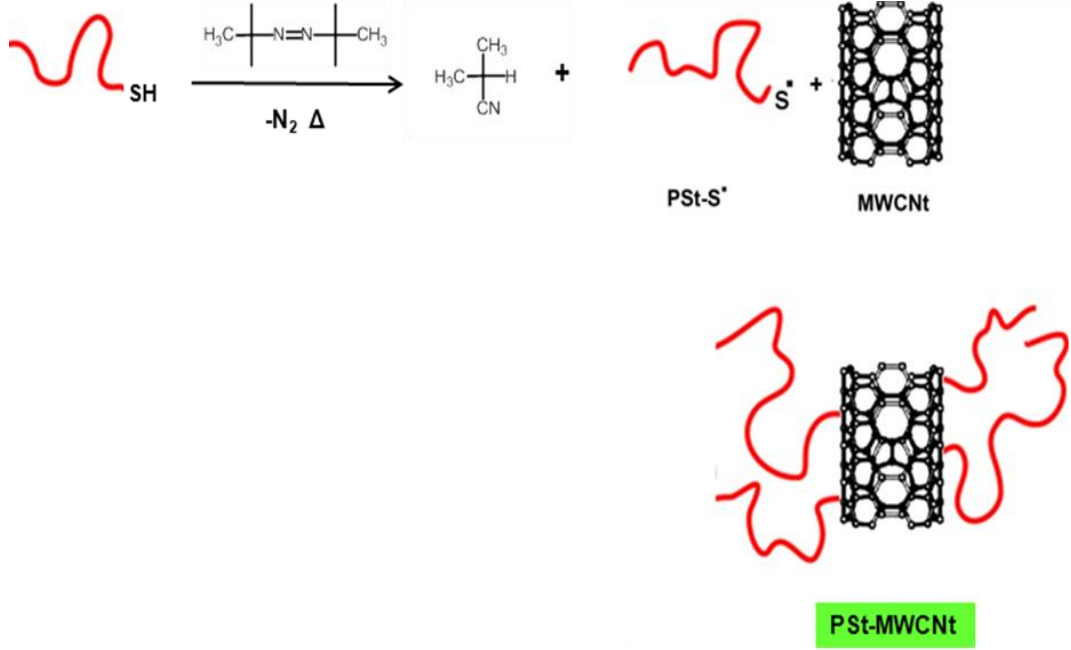
Şekil 2. 23 Karbon nano tüplerin fonksiyonelleşmesi; (A) kovalent duvar fonksiyonelleşmesi, (B) Hata-grup fonksiyonelleşmesi, (C) polimerler ile kovalent olmayan ekzohedral (yüzeyden) fonksiyonelleşme, (D) endohedral (içeriden) fonksiyonelleşme örneğin C₆₀ ile, (E) yüzey aktif maddeler ile kovalent olmayan ekzohedral (içeriden) fonksiyonelleşme

Bunlar arasından kovalent fonksiyonlaştırmada, makromoleküllerin nanotüp yüzeyine aşılması “grafting to” ve “grafting from” yaklaşımıyla başarıyla gerçekleştirilmektedir. “Grafting to” (aşılama) metodu, karbon nanotüplerin hidrofilik, hidrofobik veya amfifilik polimerlerle modifikasyonu için en elverişli fonksiyonlaştırma yöntemlerinden biridir.

Tiyol-en klik kimyası ile çok duvarlı karbon nanotüpün SH sonlu Polistiren (PSt-SH) ile modifikasyonu

İlk önce düşük molekül ağırlıklı PSt-SH literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Garamszegi vd. [173]). 150 mg PSt-SH ve ağırlıkça % 1-2 miktarda 2, 2'-Azodizobütronitril (AIBN) 30 ml DMF’de çözülür ve karışıma 50 mg MWNT eklenir. Karışımın 10 dk boyunca ultrasonik banyoda dağılması sağlanır ve süspansiyon haline gelen karışımdan 10 dk Argon gazı geçirilir. Daha sonra süspansiyon tekrar 5 dk boyunca ultrasonik banyoda tutulur ve

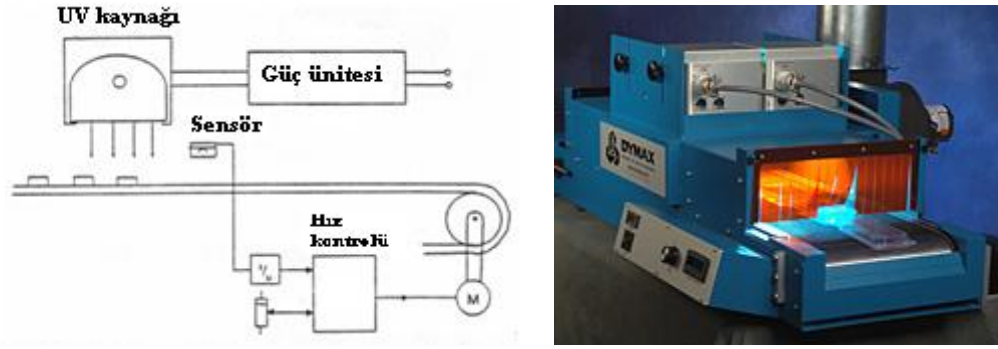
gece boyunca 80 °C'de karıştırılmaya bırakılır. Bu periyodun sonunda, çözücü ve reaksiyona girmeyen polimerin uzaklaştırılması için karışım santrifüj edilir ve çözücü dekante edilerek modifiye CNT THF içinde ultrasonik banyo ile titreştirilerek tekrar santrifüj edilir. Dağıtma ve santrifüj etme işlemleri üç kez daha yinelenerek son ürün vakum altında kurutulur. Böylece PStMWCNT elde edilir (Şekil 2.24).



Şekil 2. 24 Tiyol-en çıt-çıt kimyası ile MWCNT'nin PSt-SH ile modifikasyonu

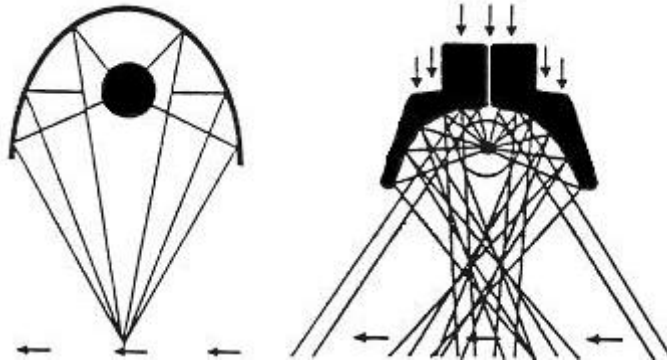
2.6 Işık ile Sertleştirme Donanımları

Temel bir UV sertleştirme biriminde, Şekil 2.25'te gösterildiği sertleştirilecek madde ultraviyole lambaların altından hareketli bantlar kullanılarak geçirilir. Bantların hızı kaplamanın ne kadar süre ışığın etkisinde kalacağını belirler. Diğer önemli parametre reflektör sisteminin tasarımıdır. Buna ait çeşitli görüşler bulunmaktadır.



Şekil 2. 25 UV sertleştirme ünitesi

Bunlar; ışığı kaplamanın üzerine odaklayan parabolik reflektör kullanmanın daha iyi olduğunu savunanlar ve oval reflektörleri veya ışınları yaymak için, büyük bir kaplama alanı sağlayan odaklanmamış parabolik reflektörü tercih edenler olarak ayrılırlar (Şekil 2.26). Anodised alüminyum iyi bir UV ışık reflektörüdür ve yaygın olarak kullanılır. Dikroik reflektörler de kullanılabilir ve IR radyasyonunu geçirmek ve gerekli UV'yi ve görülebilen radyasyonu yansıtmak için tasarlanmıştır. Hangi reflektör sistemi seçilirse seçilsin ısı kontrolü çok önemlidir.



Şekil 2. 26 Reflektör tasarımları

Kaplama mekanizmaları birçok endüstriyel birime uygundur ve taşıyıcıların durmasına yol açan enerji kesikliklerinde kapanır. Böylece radyasyondan dolayı oluşan yangınlardan kaplamalar kurtarılabilir. Işınlama odasındaki ısı miktarı vantilatör sistemiyle, lambaların arkasına verilen birim zamanındaki havanın hacmiyle belirlenebilir. Kalın kaplamaların sertleştirilmesinde, polimerleşme ısısının katkısını ve renkli kaplamalarda, pigmentin önemli miktarda radyasyon emebileceği ve ısını

azaltılabileceği göz önüne alınmalıdır. Lambanın tipinin ve güç oranının, sertleştirme verimi ve ışınlama bölgesindeki ısının miktarında önemli bir etkisi vardır.

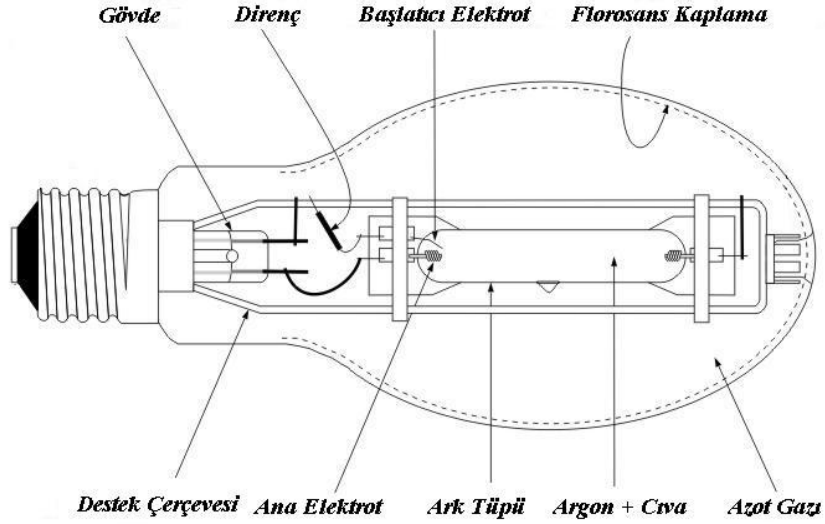
Tüm bu yukarıdaki uyarılar taşıyıcı sistemiyle ilgilidir ama daha birçok alternatif sistem bulunmaktadır. Projeksiyon sistemleri ışık kaynağı ve lensi birlikte kullanırlar, böylece daha geniş alanlar ışınlatabilir ve posterlerin üretilmesinde kullanılabilir.

2.6.1 Işık ile Sertleştirmede Kullanılan Lambalar

Polimerizasyonu başlatmakta kullanılabilecek lambaların seçimi polimerizasyonu başlatan fotobaşlatıcının absorpsiyon aralığı ile lambanın yayınım spektrum aralığının çakışması en önemli parametredir. Enerjisi, dalga boyu, çalışma sistemi farklı olan birçok lamba sistemi vardır. UV ile sertleştirme işlemlerinde fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunu başlatmak için birçok lamba çeşidi mevcuttur. Civa lambaları (düşük, orta ve yüksek basınçlı), elektrotsuz lambalar, ekzimer lambalar, ksenon lambaları (pulsu ve serbest çalışan), spot sertleştirme lambaları, devamlı dalga ve pulsuz lazerler, ışın yayınım diodlar örnek olarak verilebilir.

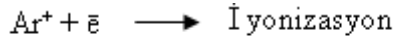
Bunlar arasında UV sertleştirme uygulamaları için en sık kullanılan lambalar orta basınçlı civa lambalarıdır. Bu lambanın yaygın olarak kullanılmasının nedeni, başlatıcıları uyarmak için kullanılabilen yayınım spektrumuna sahip olması, aynı zamanda lambayı başlatmak ve çalıştırmak için gerekli elektrik devresinin de kolay ve çok ucuz olmasıdır. Diğer bir çekici yönü de 2,5 m'den uzun lambaların elde edilebilir olmasıdır. Genel olarak 40-200 W/cm² enerji aralığındaki lambalar kullanılır, özel uygulamalar için daha yüksek enerjili lambalar kullanılabilir.

Orta basınçlı bir civa lambası; kapalı silindir biçiminde, her iki ucu tungsten elektrodlarıyla donatılmış, civa metali ve buharı, başlatıcı gaz olarak da argon içeren bir sistemdir (Şekil 2.27).



Şekil 2. 27 Orta basınçlı cıva lambası

Ark tüpünün içindeki basınç 10^2 - 10^4 Torr arasındadır (760 Torr = 1 atm.). Yüksek bir voltaj, elektrotlara karşı uygulandığı zaman, işleyen gaz iyonlaşır.



Ar^* : Argonun uyarılmış hali

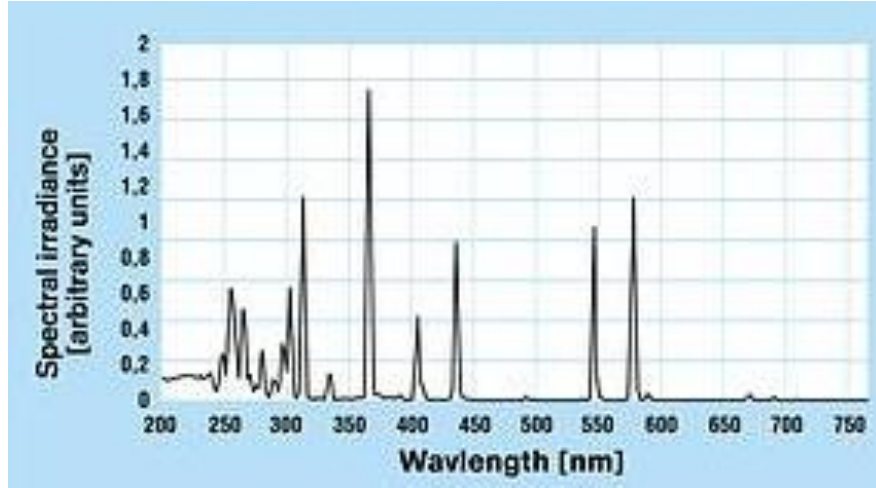
İyonlaşan elektronun argon katyonu ile yeniden birleşmesi elektronik açıdan uyarılmış bir argon atomunu verirken, bir cıva atomunu iyonlaştırır.



Bir cıva katyonunun bir elektronla yeniden birleşmesiyle, ışımayla enerjisini kaybeden, elektronik açıdan uyarılmış cıva atomunu üretir.

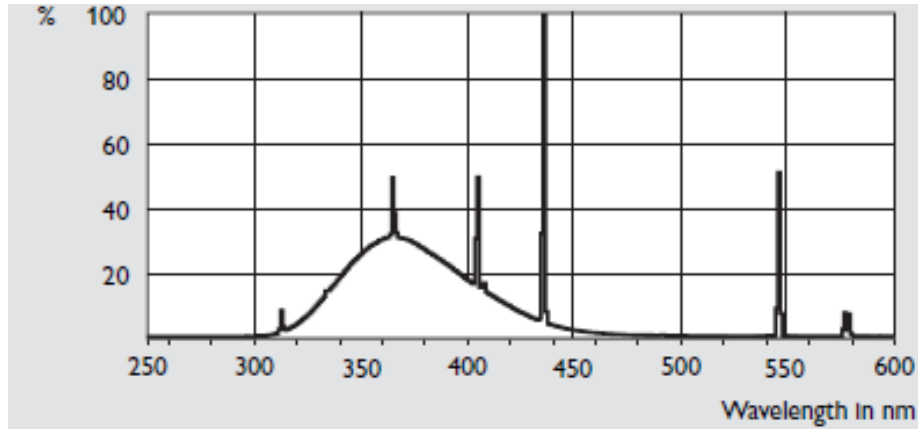
Bu lambalar kullanılırken çıplak elle tutulmamalı çünkü bu sonradan, lamba çalışırken karbonlaşan proteinlerin ve başka maddelerin quartz zarfının üzerinde birikmesine yol açar. Bu tortular ışık filtresi gibi davranırlar. Lambaların kullanımına özen gösterilmeli, çünkü lambaların toksik madde bulundurdıkları unutulmamalıdır. Lambanın bileşenleri basınç altındadır, bu yüzden patlama riski vardır. Lambalar cıva taşıdıkları için dikkatle kullanılmalıdır.

Bu lambaları kullanırken olabilecek problemlerden en önemli ikisi şunlardır: Lambalar sıcakken ateşlenmemeli, işlem boyunca dışarı verilen ısı kontrol edilmelidir. Bu ortabasıncılı civa lambasının spektral çıktıları Şekil 2.28 'de gösterilmektedir.



Şekil 2. 28 Orta basıncılı civa lambasının yayınım spektrumu

Foto ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyonları için yayınım spektrumu Şekil 2.29'da verilen siyah floresan lambalarda kullanılmaktadır.



Şekil 2. 29 Siyah floresan lambanın yayınım spektrumu

Ayrıca yaygın olarak kullanılan madde katımlı lambalar, demir ve galyum lambaları bulunmaktadır. Madde katılmamış lambalar çok pigmentli (renk veren) sistemlerin sertleştirilmesinde kullanım alanı bulmuştur. Düşük basıncılı civa lambaları her iki uçta elektrotlara sahip olan kuvartz silindirlere sahiptirler (Şekil 2.27). Silindir, düşük basınçta (10^{-2} - 10^{-3} Torr) civa argon karışımına sahiptir. Bu lambaların emisyonu 254

nm’de gözlenir ama eğer yapımında yüksek kaliteli kuvarz kullanılırsa 189 nm ışık üretebilir. Bu lambalar genellikle oldukça düşük güçtedir ve yüzey kaplamaların üretilmesinde yaygın olarak kullanılmazlar ama mikroçiplerin üretildiği resist teknolojilerde kullanılırlar. Eğer tüplerin içi uygun bir fosforla kaplıysa, 300 nm ve 350 nm aralığında farklı spektral yayınlara sahip lambalar elde edilebilir. Bu lambaların gücü azalır ama yavaş sertleştirmenin istenildiği yerlerde kullanılabilir (örneğin; sıvı kristal görüntüleri üretiminde).

2.7 Işık ile Sertleşme Süreçlerini İzleme Metodları

Yeni malzemeler geliştirmeye önem veren fotopolimerleşme endüstrisinde, sertleşmiş kaplamaların karakterizasyonuna ek olarak polimerizasyon işleminin ne kadar etkin olarak oluştuğunu bilmek de çok önemlidir. Ayrıca yeni fotobaşlatıcıların geliştirildiği durumlarda, ilerleyen reaksiyonların izlenmesi de gereklidir (Davidson [12]).

2.7.1 UV/Görünür Bölge Spektroskopisi

UV/görünür bölgede ışık absorpsiyonu ile başlatılan reaksiyonlarda formülasyondaki tüm bileşenlerin absorpsiyon özelliklerinin ve kaplama ile lamba arasına konulan malzemenin geçirgenlik özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Fotobaşlatılmış serbest radikal reaksiyonlarında fotobaşlatıcının yok olması, UV/görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ile zamana bağlı olarak izlenebilir. Fotobaşlatıcı beyazlaştıkça örnek çözeltinin rengi yok olur ve şeffaflaşır. Ayrıca kromofor grupların yok olmasıyla ilerleyen polimerizasyon işlemi de bu yöntemle izlenebilir. UV/görünür reflektans spektroskopisi, şeffaf örneklerin sertleştirilmesi esnasında oluşan sarılaşmanın miktarını tespit etmek için kullanılır. Oluşan filmler gün ışığına maruz bırakıldığında yapıdaki amin sarılaşmaya neden olur. Sarılaşma, sarılaşma indeksinin ölçülmesi ile saptanır (Davidson [12]).

2.7.2 Floresans Spektroskopisi

Birinci uyarılmış elektronik enerji seviyesinden taban durumuna yapılan geçiş ($S_1 \rightarrow S_0$) “floresans” olarak adlandırılır (Şekil 2.7). Eğer emisyon işlemi sırasında geçiş yapan

elektronun spin yönelimi değişmiyorsa bu ışımalı geçiş de floresans olarak bilinmektedir. Floresans emisyonu birtakım özelliklere sahiptir. Buna göre floresans spektrumu uyarma dalgaboyu ile değişmez. Floresans spektrumu $S_0 \rightarrow S_1$ absorpsiyon spektrumunun simetrisidir.

Fotoaktif kromofor gruplar uyarıldıklarında floresans yayımlarlar. Floresans spektroskopisi yardımı ile fotobaşlatılmış polimerizasyon işlemleri izlenebilir. Buradaki örnek bileşikler, floresans veren uyarılmış singlet haldeki komplekslerin, temel haldeki molekül ile uyarılmış bir dimer (ekzimer) vermesidir. Polimerizasyonun oluşmasıyla floresansdaki değişimler günümüzdeki cihazlar yardımıyla incelenebilmektedir. Katyonik sistemlerin sertleştirilmesi, floresans ajanları olarak aminler kullanıldığında izlenemez. Pigment içeren radikal ve katyonik sistemler de bu yöntemle incelenebilir (Davidson [12]).

Floresans teknik kullanılarak, polimerleşme (Pekcan vd. [76]), kimyasal jel oluşumu (Pekcan vd. [117], Serrano vd. [98]), metal iyon tayini (Güney vd. [174]) ve polimerik jellerin hacimsel faz geçişleri (Yılmaz ve Pekcan [175], Erdoğan ve Pekcan [176], Erdoğan ve Pekcan [177]) gibi süreçler izlenebilir. Floresans teknikte ortamda bulunan floresans moleküller sistemin yapısal özelliklerine son derece duyarlı olup, içinde bulundukları çevre hakkında bilgi verirler.

2.7.3 İnfrared Spektroskopisi

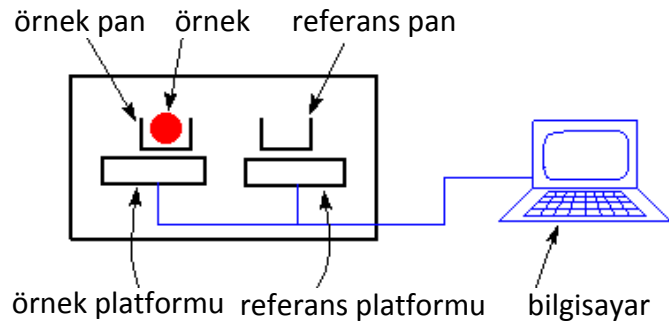
İnfrared spektroskopisi ile akrilat, epoksi ve vinil eterlerin absorpsiyon bantlarının kaybolması zamana karşı hızı izlenebilir. Denemeler örneklerin sodyum klorür peletlere uygulanması veya ATR spektroskopisi ile yapılabilir. Son yıllarda zamana bağlı infrared spektroskopisi (RT-FTIR) tekniği yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikte örnek UV ışığı ile aydınlatılırken aynı zamanda ilgili grubun absorpsiyonundaki azalma izlenir (Davidson [12]). Zamana bağlı infrared spektroskopisi (RTIR) metodu, fotopolimerleşen sistemlerde polimerizasyon hızını ve kısa sürede oluşan kuantum verimini ölçmek için kullanılır.

Bu metod özetle; örnek, UV veya lazer ışığıyla aydınlatılırken aynı anda reaktif çifte bağ absorbandsındaki düşüşün infrared spektroskopisiyle kayıt edilmesidir. Akrilik

monomerler için çifte bağı yoğun absorpsiyon gösterdiği değer 810 cm^{-1} 'dir. RTIR'nin en belirgin avantajlarından biri, fotopolimerleşmenin en önemli kinetik parametrelerinin tek bir deneyle hesaplanabilir olmasıdır (Decker vd. [24]). Aynı zamanda bu tekniğin cevap süresi oldukça iyi olduğundan, hızlı gerçekleşen fotopolimerleşme süreçlerini izlemede üstünlük sağlarlar.

2.7.4 Foto-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Foto-DSC)

Gerçek zamanlı IR ve Raman spektroskopilerinin pahalı oluşu (Roper vd. [178]), reolojik tekniklerin sadece yavaş reaksiyonlarda etkin olması ve ölçüm sürelerinin uzun olmasından dolayı (Chiou vd. [179]) izotermal polimerizasyon kinetiklerini izlemek için farklı metotlar gerekmektedir. Foto-DSC, polimerleşme kinetiğinin incelenmesi, sertleşmenin bir ölçüsü olan monomer dönüşüm yüzdeleri ve özellikle fotobaşlatıcı performansının belirlenmesine yönelik etkin bir metottur (Tryson ve Schultz [28], Hoyle ve Kim [57], Li ve Tanaka [66]). Foto-DSC, fotobaşlatıcı performansını hızlı bir şekilde ölçmek için kullanılan etkin bir yöntemdir (Şekil 2.30). Bu teknik, ekzoterm polimerleşme formlarında ortaya çıkan ısının izlenmesi sağlar. Foto-DSC tekniğiyle elde edilen ısı akış değerleri polimerizasyon hızı ve monomer dönüşüm yüzdesi grafiklerine dönüştürülür ve bu değerlerden reaksiyonların kinetiği hakkında bilgi edinilebilir (Doğruyol vd. [45], [46], [47], Cho vd. [180]).



Şekil 2. 30 Foto-DSC cihazı ve ölçüm platformu

Bu yöntemde sabit sıcaklıkta çalışan bir taramalı kalorimetre mevcuttur, örnek aydınlatıldığında oluşan reaksiyonun hızı ve ısıdaki değişimin hızı uyarma zamanına bağlı olarak saptanabilir. Foto-DSC birçok kullanıma sahiptir;

- a) Değişik ışık kaynaklarının reaksiyon üzerindeki etkisi saptanabilir,
- b) Uyarma dalgaboyunun reaksiyon üzerindeki değişiminin etkisi saptanabilir,
- c) Işık yoğunluğunun reaksiyon üzerindeki etkisi saptanabilir,
- d) Azot gazının etkisi gözlemlenebilir,
- e) Sıcaklığın reaksiyon üzerine etkisi saptanabilir vesertleşme işlemi üzerine pigmentin etkisi gözlemlenebilir (Davidson [12]).

Foto-DSC’de ısı akışı, sabit sıcaklıkta reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak elde edilir. Polimerizasyon hızı ve dönüşüm yüzdesi zamanın fonksiyonu olarak hesaplanır. Örnek olarak akrilatların çifte bağlarının kırılmasıyla ortaya çıkan ısı değeri teorik olarak $\Delta H_p^{teor} = 86 \text{ kJ/mol}$ ’dür (Andrejewska ve Andrzejewski [181]).

Sabit sıcaklıkta, foto-DSC’den ısı akışı (H_t), reaksiyon süresine karşı elde edilir. Polimerizasyon hızı (R_p) ve monomer dönüşüm yüzdeleri (C), zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıda belirtilen formüller ile elde edilir.

Polimerizasyon hızı;

Q/s: Saniyedeki ısı akışı, M: Monomerin molar kütlesi, x: Her bir monomer molekülündeki çifte bağ sayısı,y: Örnekteki monomer kütlesi olmak üzere,

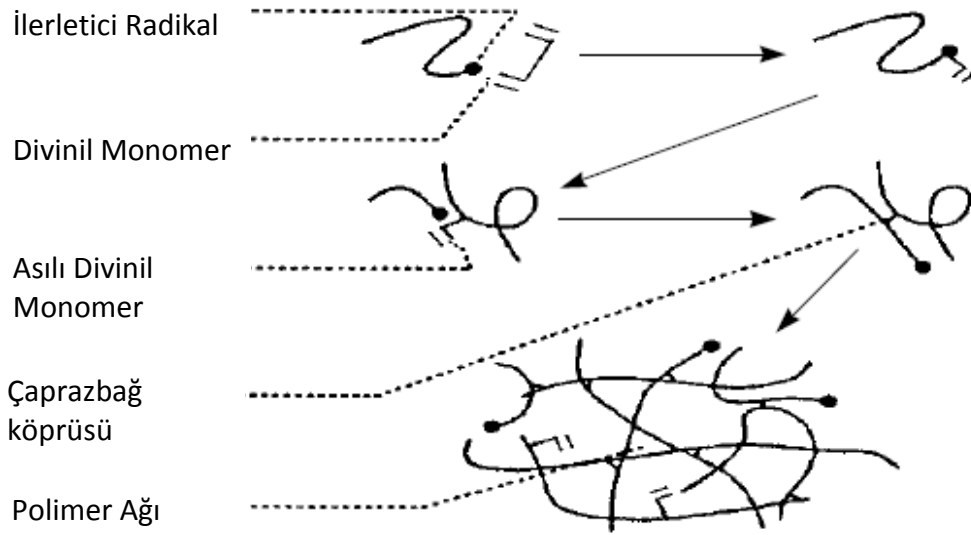
$$R_p = (Q/s)M/x \Delta H_p \quad (2.16)$$

2.16 ile gösterilen eşitlikle hesaplanır. Monomer dönüşüm yüzdesi direkt ısı akışı eğrilerinden $C = \Delta H_t / \Delta H_p$ (Jiang vd. [182], Maffezoli ve Terzi [39]), formülü ile Eşitlik 2.17’deki gibi de hesaplanabilmektedir (Maffezzoli vd. [71]).

$$R_p = dC/dt = (dH_t/dt)/\Delta H_p \quad (2.17)$$

2.8 Çapraz Bağlanma Reaksiyonları

Vinil ester reçineleri stiren son grulu metakrilatların serbest radikal kopolimerizasyonu ile çapraz bağlanabilir. Bu vinil/divinil monomerlerinin kopolimerizasyonlarının bir sistemidir. Serbest radikal çapraz bağlanma reaksiyonları ile oluşan ağın şematik gösterimi Şekil 2.3'deki gibidir. Jelleşme üç boyutlu ağ veya sonsuz molekül ağırlıklı mikro jellerin oluşmasıyla meydana gelir. Kimyasal bağlı jel molekülleri herhangi bir çözücü içinde çözünmezler. Deneysel olarak jelleşmenin başladığı ana kadar geçen süre jelleşme zamanı olarak bilinir ve genellikle reolojik çalışmalarla viskozitedeki keskin değişimlerin gözlenmesi ile belirlenir.



Şekil 2. 31 Serbest radikal çaprazbağlanma mekanizması

Çoklu vinil sistemlerinin serbest radikal çapraz bağlanma polimerizasyonu ve kopolimerizasyonları oldukça karışıktır. Ve bu konudaki teorik çalışmalar tam olarak sonlandırılmamış ve birçok makale yayınlanmıştır. Polimer zincirlerinin dolaşıklığı ve birbirine üzerine bağlı olarak, serbest radikal polimerizasyonları lineer zincirlerde bile çoğunlukla difüzyon kontrollüdür. Buna rağmen bu tipteki bir sistem için bir difüzyon teorisi mevcut değildir. Çapraz bağlanma ise difüzyon kontrollü reaksiyonları sınırlar. Bununla ilgili olarak çapraz bağlanmayla serbest radikal polimerizasyonlarında bazı özel durumlar ortaya çıkar. Erken jel etkisinin (Trommsdorff etkisi) başlaması hem polimer zincirlerinin fiziksel dolaşıklılığı hem de kimyasal olarak çapraz bağlanma olayının olmasındandır. Tamamlanmamış çifte bağ takılarının bulunması camsılaşmadan ve

reaktif türlerin oranının dönüşümle değişmesindendir (Dotson vd. [183], Zhu ve Hamielec [184], Chiu ve Lee [185]).

Tuzaklanmış radikaller oksijenle beraber post kopolimerizasyona, siklizasyona, moleküliçi çapraz bağlanmaya ve mikrojelleşme gibi olaylara yol açabilir (Zhu ve Hamielec [186]).

Tüm zincir reaksiyon polimerizasyonlarında olduğu gibi, monovinil ve divinil karışımlarının reaksiyonları herhangi bir zamanda tamamen polimerleşmiş zincirleri ve doymamış monomerleri içerir. Jel noktası öncesi sol kesrinde zincir polimerizasyonunun doğası gereği sadece monomerler bulunur. Bir kopolimerizasyon reaksiyonunda çok fonksiyonlu monomerlerin yüksek konsantrasyonda olması ile jelleşme düşük dönüşüm bölgesinde başlayabilir. Jelleşmenin başladığı zaman serbest radikal konsantrasyonunun arttırılmasıyla azaltılabilir. Artan başlatıcı ve/veya yardımcı başlatıcı konsantrasyonu ve yükseltelen ortam sıcaklığıyla ile jelleşmenin başladığı zaman düşürülebilir (Yousefi [187]).

2.9 Fotopolimerleşme Reaksiyonlarının Kinetiği ve Etki Eden Faktörler

Işık ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyon süreçleri ve kinetikleri temel olarak formülasyonu oluşturan bileşenlerin (fotobaşlatıcı, monomer, seyreltici, katkı maddeleri vd.) oranları, kimyasal yapıları ve dış (ışık şiddeti, sıcaklık, vd.) etkenlerden etkilenir. Fotobaşlatıcının optimum miktarı ve kullanım koşulları arasındaki ilişki karmaşıktır. Optimum miktar birçok faktöre bağlıdır; lambanın tipi, başlatıcının absorpsiyon karakteristiği, oksijenin varlığı, kaplanan yüzeyin kalınlığı, sinerjist, çapraz bağ yoğunluğu ve formülasyon tipi.

Işık ile sertleşen formülasyonlarda fotobaşlatıcı, monomer ve oligomerlere göre en pahalı bileşenlerden biridir. Fotobaşlatıcının formülasyonda miktarının artması son ürünün fiyatının artması demektir. Bu yüzden yüksek reaktiviteye sahip karışımlar (pahalı) veya az etkin ama ucuz fotobaşlatıcılar kullanılır. Bu yolla yüksek sertleşme hızında az maliyetli kaplamalar elde edilir (Dietliker [9]).

Bir fotobaşlatıcı sisteminin sahip olması gereken özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir (Fouassier [11]);

- Sertleşme sisteminde 300-400 nm dalga boyu aralığında iyi absorpsiyon karakterine sahip olmalıdır,
- Vinil monomerlerinin olefinik çifte bağlarına katılabilecek serbest radikalleri etkin bir şekilde üretebilmeli,
- Prepolimer/polimer karışımında uygun çözünürlüğe sahip olmalı,
- Başlatıcı parçacıkları vermek üzere etkin bir şekilde parçalanmaya uğramalı ve kuantum verimi ideal olarak '1' olmalı,
- İyi bir ısısal dayanıklılığa sahip olmalı, yüksek sıcaklıklarda dahi sistemin viskozitesini olumsuz yönde etkilememeli,
- Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri zehirleyici olmamalı,
- Film üzerinde sarılaşmaya ve istenmeyen kokulara yol açmamalı,
- Fotoreaksiyon ürünleri oluşan filmi bozucu nitelikte olmamalıdır,
- Fotobaşlatıcının sıvı olması veya kolay çözünmesi kullanımı açısından tercih edilir.

2.9.1 Fotobaşlatıcı Tipinin Etkileri

Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları ticari ölçüde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu reaksiyonlar kaplamaların sertleştirilmesi, yapıştırıcılarda, boya mürekkeplerinde ve foto-dayanıma sahip malzemelerin üretilmesinde kullanılmaktadır. Işıklı sertleştirme endüstrisinin gelişimi bu teknolojiyi destekleyen yeni tekniklere dayanmaktadır.

Fotopolimerleşmenin, düşük aktivasyon enerjisi, hızlı reaksiyon derecesi, yüksek monomer dönüşümü, düşük sıcaklıkta veya oda sıcaklığında reaksiyona girme kabiliyeti, yanıcı veya toksik olmayan çözücülerin kullanılabilmesi gibi pek çok avantajları vardır. Işıklı başlatılan polimerizasyonda kullanılan en önemli bileşenlerden biri fotobaşlatıcılardır. Serbest radikal polimerizasyonunda fotobaşlatıcı sistemleri UV ışını absorplayarak uyarılmış hale geçerek polimerizasyonu başlatan radikalik

merkezleri oluşturdıkları için çok önemli bir göreve sahiptirler. I. ve II. tip olma üzere iki farklı fotobaşlatma mekanizması bulunmaktadır. I tip fotobaşlatıcılar bölünmeye uğrayarak daha hızlı ve etkin radikaller üretir. Etkin fotobaşlatıcılar ise fotopolimerleşme hızlarının yükselmesine neden olur. Buna karşın II. tip fotobaşlatıcılar herhangi bir yardımcı başlatıcıya gereksinim duymadan etkin olarak fotopolimerleşme süreçlerinde görev alırlar. Kısaca fotobaşlatıcının fotobaşlatma tipi fotopolimerleşme kinetiklerinde etkin rol oynarlar (Doğruyol vd. [45,47]).

2.9.2 Fotobaşlatıcı Miktarının Etkileri

Fotopolimerleşme sistemleri genellikle fotobaşlatıcı, monomer ve istenen özelliklerin kazandırılması için bazı katkıları olmak üzere üç tip bileşenden oluşur. Bu temel bileşenler fotopolimerleşme kinetiğine farklı katkılarda bulunur. UV ile başlatılmış polimerizasyonlarda seçilen fotobaşlatıcının tipi gibi fotobaşlatıcı miktarda önemli parametrelerdendir. Fotobaşlatıcının optimum miktarlarda kullanılması polimerleşme verimini doğrudan etkiler.

Formülasyondaki fotobaşlatıcı miktarındaki artışın fotopolimerleşme hızı üzerine etkisi; polimerizasyon hızı ve polimerizasyon derecesi ilk önce artan fotobaşlatıcı miktarı ile artan, maksimum ve optimum miktarına ulaştıktan sonra ise azalan bir etki gösterir. Bu etki aynı zamanda fotobaşlatıcının ve UV ile sertleşen karışımın absorpsiyon karakteristiğine de bağlılık gösterir. Yüksek fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında UV ışığın absorplanması ile film yüzeyine yakın bölgelerde daha yoğun serbest radikal üretimi gerçekleşir. Böylece oluşan yüksek fotobaşlatıcı ve serbest radikal miktarı ışığı perdeleyerek filmin içine geçmesini önler. Polimerizasyon hızı da buna bağlı olarak azalır. Fotobaşlatıcının reçinede kullanılacak optimum konsantrasyonu, lambanın tipine, fotobaşlatıcının absorpsiyon karakteristiğine, oksijenin ortamda bulunma(ma)sına, sertleştirilen filmin kalınlığına, reçinedeki çaprazlama yoğunluğuna ve mono(oligo)mer fonksiyonallitesine bağlıdır. Fotobaşlatıcılar ışıkla sertleştirilen formüllerde kullanılan bileşenlerin en pahalısı olduğundan ağırlıkça en uygun miktarlarda kullanılması önemlidir.

Fotobaşlatıcı miktarının hem polimerizasyon başlama hızında hem de uygulanan ışığın örneğin iç bölgelere girebilmesinde belirleyici bir role sahiptir. Bu yüzden fotopolimerleşme süreçlerinde etkin bir rol oynar. Kısaca; fotobaşlatıcı miktarının artması ile sertleşme hızı artar. Endüstriyel uygulamalarda formülasyonlara katılan ticari fotobaşlatıcıların konsantrasyonu % 2 ile % 4 arası oranlarda kullanılmakla birlikte bu oran bilimsel yayınlarda % 2'yi geçmemektedir.

Lee ve arkadaşları 2,2-bis{4-[2-hidroksi-3-(metakriloksi)propoksi]fenil}-propan (Bis-GMA)'nın fotopolimerleşmelerinde sertleşme derinliğini fotobaşlatıcı miktarının bir fonksiyonu olarak test ettiler (Scott [40]). Oluşan jel yapısının kalite ve performansının kontrolünde fotobaşlatıcının anahtar bir rol oynadığını gözlemlediler.

Rueggeberg vd. ve Brady foto-DSC tekniği ile metakrilat dış kompozitlerinin foto-sertleşmesine fotobaşlatıcı miktarının etkisini incelemişlerdir. Her iki grupta fotobaşlatıcı miktarının artmasıyla hem fotopolimerleşme hızı hem de monomer son dönüşüm yüzdesinde artış olduğunu bulmuşlardır (Rueggeberg vd. [188], Whitters vd. [189]).

Fotobaşlatıcı fiyatları monomer ve oligomerlerin 10 kat veya daha fazladır. Bu yüzden kullanılacak fotobaşlatıcının miktarda önemlidir (Dietliker [9], Holman [190]). Aynı zamanda Stephenson'un bazı simülasyon deneylerinde de başlatıcı miktarının optimum değere sahip olması gerektiği bulunmuştur (Stephenson vd. [191]).

2.9.3 Çözücü Konsantrasyonunun Etkileri

Güvenli bir geleceğin vazgeçilmezlerinden olan yeşil teknoloji çerçevesinden bakıldığında, fotobaşlatıcının herhangi bir çözücüye gerek duymadan monomer(ler) içinde tam olarak çözünmesi çevreye verilen zararı en aza indirebilmesinden dolayı oldukça önemlidir. Her ne kadar fotopolimerleşme işlemlerinde organik çözücünün olmaması istense de, ticari fotobaşlatıcıların büyük bir kısmının bile monomerler içerisinde tam olarak çözünmediği dikkate alınmalıdır. Bu açıdan bakıldığında, fotopolimerleşme süreçlerinde sisteme katılan organik çözücünün yapısı ve konsantrasyonunun reaksiyon kinetiğini nasıl etkilediğinin araştırılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 2.7’de bazı ticari fotobaşlatıcıların farklı akrilat sistemlerinde ne oranda çözüldüğü gösterilmektedir. Örneğin katı formda olan ve etkin bir fotobaşlatıcı olan Irgacure 651 bile Çizelge 2.7’de gösterilen akrilatlar içerisinde tam olarak çözünmemektedir (Cognis France).

Çizelge 2. 7 Bazı ticari fotobaşlatıcıların farklı monomerler içinde çözünme oranları

Photoinitiator (Solubility, Weight %)	Acetone	n-Butyl Acetate	IBOA	IDA	PEA	HDDA	TrPGDA	TMPTA	TMPEOTA	DAROCUR 1173
IRGACURE 184	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
IRGACURE 500	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
DAROCUR 1173	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
IRGACURE 2959	19	3	5	5	5	10	20	5	5	35
DAROCUR MBF	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
IRGACURE 754	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
IRGACURE 651	> 50	> 50	40	30	> 50	40	25	> 50	45	> 50
IRGACURE 369	17	11	10	5	15	10	6	5	5	25
IRGACURE 907	> 50	35	35	25	45	35	22	25	20	> 50
IRGACURE 1300	> 50	45	> 50	35	> 50	> 50	35	25	25	> 50
DAROCUR TPO	47	25	15	7	34	22	16	14	13	> 50
DAROCUR 4265	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50
IRGACURE 819	14	6	5	5	15	5	5	5	> 5	30

IBOA = isobornil akrilat; IDA = isodecil akrilat; PEA = 2-fenoksietil akrilat; HDDA = hekzandiol diakrilat; TrPGDA = tripropilenglikol diacrylate; TMPTA = trimetilpropan triakrilat; TMPEOTA = trimetilolpropan etoksitriakrilat.

2.9.4 Monomer Fonksiyonlitesinin Etkileri

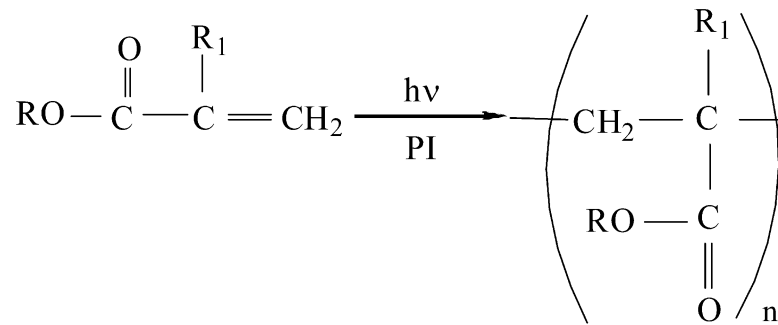
Serbest radikal fotopolimerleşme kinetikleri temel olarak: aktif serbest radikal merkezlerin oluştuğu başlama, polimer zincirlerinin büyüdüğü büyüme, zincir büyümelerinin ve aktif merkezlerin yok olduğu sonlanma basamakları olarak üç basamakta ilerler. Çapraz bağlanmaya yol açan çok fonksiyonlu (multifunctional) monomerlerin fotopolimerleşme süreçleri ve kinetikleri oldukça karışıktır.

Çok fonksiyonlu monomerlerin kimyasal yapısının monomer son dönüşüm yüzdesine ve polimerizasyon hızına etkileri birçok yayında araştırılmıştır (Brady ve Holloran [192], Young vd. [193], Wen ve McCormick [194], Andrzejewska [159], Lovestead vd. [195]).

Akrilat (Şekil 2.32) ve metakrilat monomerleri serbest radikal fotopolimerleşme süreçlerinde yaygın olarak kullanılırlar (Andrzejewska [159]). Bu tür UV ile sertleşen

reçinelerin ticari olarak başarısı onların yüksek reaktivitelerine ve renk, esneklik ve yüzey karakteristiklerinin kontrol edilebilir çaprazbağlı polimer olmalarına bağlıdır.

Lineer akrilatlar olarak bilinen tek fonksiyonlu (monofunctional), akrilatlar genellikle reaktif seyreltici olarak kullanılırlar. Reçinenin işlenebilirliğini kolaylaştırılabilmesi bakımından, akışkanlığı yüksek olan tek fonksiyonlu akrilatların reçineye katılması en çok tercih edilen yöntemlerdendir. Çok fonksiyonlu akrilat monomerleri mekanik (çizilme, mukavemet vb.) ve kimyasal çözücülere karşı direnimlerinin yüksek olduğu polimerlerin eldesinde kullanılırlar (Pappas [5]).



Şekil 2. 32 Akrilat monomerinin moleküler yapısı ve fotopolimerleşmesi

Ayrıca oligomer fonksiyonalitesinin artması ile beraber oluşan polimerin çapraz bağ yoğunluğu ve camsı geçiş sıcaklığı artar ve böylece daha sağlam ve daha geçirimsiz (su, gaz vb. maddelerin polimer matrisinden sızması) polimerler elde edilmiş olur. Buna karşın polimerizasyonda çapraz bağ yoğunluğunun artması polimerlerde büzülmeleri (shrinkage) arttırarak çatlama, tabakalaşma (delamination), bükülme ve kıvrılma gibi kusurlara yol açar. (Andrzejewska [159], Kaur ve Srivastava [196], Masson vd. [197], Patel vd. [198]).

Bilindiği gibi çok fonksiyonlu monomerlerin polimerleşmesi ile çapraz bağlı yapıya sahip polimerler elde edilirken tek fonksiyonlu monomerler ile lineer polimer zincirleri oluşturan polimerler elde edilir.

Akrilat oligomerleri moleküler yapısı ile ilişkili özelliklerini polimerleşmeleriyle beraber oluşan son ürüne yansıtırlar. Yüksek fonksiyonaliteye sahip olanları düşük fonksiyonaliteye sahip olanlara oranla sertleşmelerinde daha düşük ışık şiddetine ve

fotobaşlatıcı konsantrasyonuna gereksinim duyduklarından dolayı daha avantajlıdır (Negele ve Funke [199]).

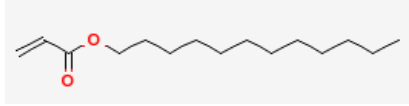
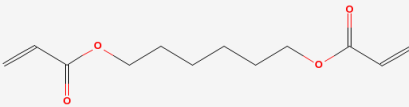
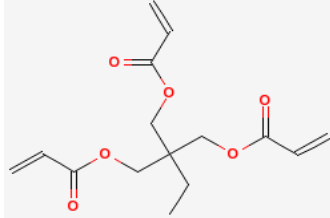
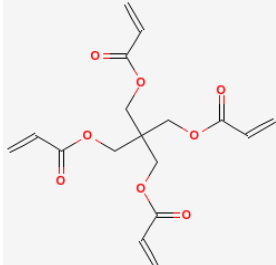
Buna karşın yüksek fonksiyonalliteye sahip oligomerler daha hızlı jelleştiklerinden kısa sürede ortamın çapraz bağ yoğunluğunu artırarak sistemin akışkanlığını düşürürler. Bu da jelleşme sırasında ortamdaki reaktif türlerin (başlatıcı ve monomerik radikaller) hareketliliğini kısıtlayarak uzun polimerik zincirlerin oluşmasına engel olur. Bu özellikle kendini polimerleşme sırasında monomer dönüşüm yüzdelerinde azalma ve polimerizasyon reaksiyonlarının tamamlanmaması olarak gösterir (Andrzejewska ve Andrejewski [181]).

Fiziksel direnimlerinin ön planda olduğu yüksek molekül ağırlığına ve yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip polimer eldesi için yüksek fonksiyonalliteye sahip oligomerlerin kullanımı dezavantaj oluşturabilir.

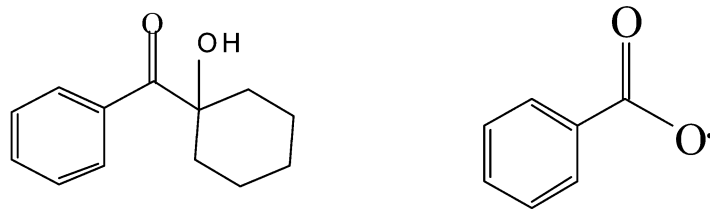
Genellikle polimerizasyon hızı herşeyden önce fonksiyonel grubun reaktivitesine, konsantrasyonuna ve reçinenin akışkanlığına bağlıyken monomer son dönüşüm yüzdesi monomerin veya oligomerin kimyasal yapısına ve fonksiyonallitesine bağlıdır (Fouassier ve Rabek [75], Decker [10]). Polimerleşmenin büyüme hızı (propagation rate) monomer fonksiyonallitesinden bağımsızdır (Andrzejewska [159]).

Çizelge 2.8’de verilen farklı fonksiyonalliteye sahip akrilatların fotopolimerleşmelerini I. tip Irgacure 184 (Şekil 2.33) ve II. tip TX-SH (Şekil 2.34) fotobaşlatıcıları ile gerçekleştirilebilir. TX-SH ve Irgacure-184 fotobaşlatıcılarının UV ile uyarılmasıyla sırasıyla tiyil ve benzoil radikalleri oluşur. Bu radikaller serbest radikal fotopolimerleşmelerini başlatan ajanlardır.

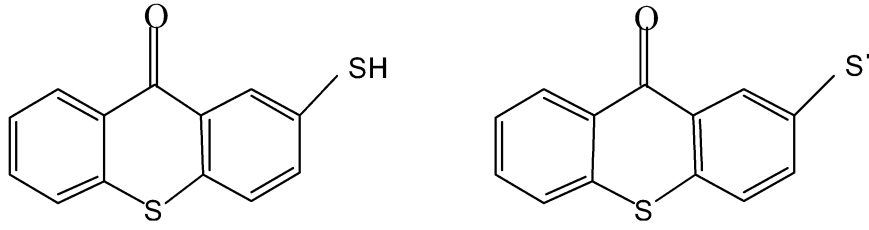
Çizelge 2. 8 Farklı fonksiyonalliteye sahip akrilat oligomerlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri¹

Fonk.	Akrilat İsmi	Kimyasal Formülasyon	M _w (g/mol)	Akışkanlık (mPa.s) 25°C	T _g (°C)
Mono	Lauril akrilat (LA)		240	6	-30
Di	1,6 Hekzandiol diakrilat (HDDA)		226	9	43
Tri	Trimetilol- propan triakrilat (TMPTA)		296	100	62
Tetra	Pentaeritritol tetrakrilat (PT4A)		352	130	–

¹Çizelgedeki değerler Cognis-France'dan alınmıştır.



Şekil 2. 33 I. tip Irgacure 184 fotobaşlatıcısı (sol taraftaki) ve uyarılmasıyla oluşan benzoil radikalinin (sağdaki) kimyasal yapısı.



Şekil 2. 34 II. Tip TX-SH fotobaşlatıcısı (sol taraftaki) ve uyarılması ile oluşan tiyil radikalının kimyasal yapısı.

Bimoleküler H alınımı reaksiyonları monomerlerin viskozitesinden ve fotobaşlatıcının moleküler büyüklüğünden çok etkilenir (Hong vd. [200]). Reçinelerin başlangıç viskoziteleri kullanılan monomer(ler) fonksiyonallitesi ve oligomer(ler)in moleküler büyüklüğü ile doğrudan ilişkilidir.

2.9.5 Işık Şiddetinin Etkileri

Işık şiddetinin polimerizasyon kinetiği üzerine etkileri farklı çalışmalarda tanımlanmıştır (Kloosterboer [7], Deckervd. [201], Maffezzoli ve Terzi [39], Doğruyol vd. [46], [47]). Işık şiddetinin artmasıyla beraber polimerizasyon hızı ve monomer dönüşüm yüzdesi artarak daha çapraz bağlı polimerler için daha sağlam polimerlerin eldesi mümkündür. Özellikle endüstriyel uygulamalarda uygulanan yüksek ışık şiddetlerinde lambaların ürettiği yüksek sıcaklık miktarlarının reçine içindeki aktif merkezlerin hareketliliğini arttırmışından dolayı yüksek dönüşümlerle sonuçlanması doğaldır. FT-IR ve Foto-DSC tekniğiyle yürütülen bilimsel çalışmalarda, kullanılan ışık şiddetleri endüstriyel uygulamalardan düşüktür. Örnek olarak diş uygulamalarında 100-2000 mW/cm² aralığında yüksek ışık şiddetlerinde çalışılırken bilimsel çalışmalarda 1-80 mW/cm² arasında değişmektedir (Lovell vd. [202]). Aynı zamanda bu tekniklerde kullanılan ışık sağlayıcı sistemler, IR bölgesindeki radyasyonu filtreler. Böylece yüksek ışık şiddetlerinde lambanın sıcaklığı artırıcı etkisi engellenmiş olur. Işık şiddetinin (I_0) polimerizasyona etkisi Eşitlik 3'te verildiği gibidir (Tryson ve Shultz [28]).

$$R_p = k_p/k_t^{0.5} [M] (\phi_i I_0 (1 - \exp(-2.303 \epsilon [PI] d)))^{0.5} \quad (2.18)$$

Burada k_p büyüme hız sabiti, k_t sonlanma hız sabiti, $[M]$ monomer konsantrasyonu Φ_i fotobaşlatıcının başlatma kuantum verimi, I_0 ışık şiddeti, ϵ molar absorptivite katsayısı, $[PI]$ fotobaşlatıcı konsantrasyonu, d ise örneğin kalınlığıdır.

Kısaca, polimerizasyon hızı uygulanan ışık şiddetinin karekökü ile doğru orantılı olarak değişir. Lecamp ve arkadaşları da polimerizasyon hızının uygulanan ışık şiddetinin karekökü ile doğru orantılı olduğunu doğruladılar (Lecamp vd. [203]). Buna karşın Decker ve Moussa, Irg-651 ile başlatılmış poliüretan-diakrilatların fotopolimerleşmelerinde bu değişimin karekök ile değil direkt orantılı olduğu sonucunu bulmuşlardır (Decker ve Moussa [24]). Bu durum, sıkı bir polimer ağı olduğu ve segment hareketlerinin azaldığı zaman unimoleküler sonlanmaların bimoleküler işlemlerle yarış halinde olması ile açıklanabilir (Scherzer ve Decker [204]). Fotopolimerleşmede kullanılan sisteme göre bu orantı üs değerinin 0,5-1 arasında değiştiği değişik kaynaklarca rapor edilmiştir (Jiang vd. [182]).

2.9.6 Sıcaklığın Etkileri

Işık ile başlatılmış polimerizasyonlar normal şartlar altında (oda sıcaklığı vb.) bile gerçekleşebildiğinden enerji tüketimi olarak verimli süreçlerdir. Katyonik fotopolimerleşmeler sıcaklıktan çok etkilenirken serbest radikal polimerizasyonları genellikle sıcaklıktan çok az etkilenirler (Fan vd. [29], Voytekunas vd. [205]). Özellikle; ekzotermik süreçlerde ortama ısı salındığından ve UV ile yapılan kaplamalarda sertleşme sırasında ortamın sıcaklığı arttığından, sıcaklığın fotopolimerleşme kinetiğine etkilerini incelemek oldukça önem kazanmaktadır (Scott vd. [40], Cook [79], [206], Young ve Bowman [207], Scherzer ve Langguth [208]).

Çok fonksiyonlu akrilatların fotosertleşmeleri sırasında üretilen radikallerin hareketliliği ortamın viskozitesine direkt olarak bağlıdır (Selli ve Oliva [209]). Fotopolimerleşme reaksiyonlarının kinetiği üzerine sıcaklığın nasıl bir etkide bulunduğu foto-DSC tekniği ile birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Tryson ve Shultz [28], Lecamp vd. [203], Doornkamp ve Tan [210], Broer vd. [211]). Her ne kadar günümüzde geçerli olmasa da foto-DSC'nin uzun cevap süresi ve hazırlanan örneklerin kalınlık kontrollü olması gibi

nedenlerden dolayı FT-IR'ye göre dezavantajlar içerdiği bildirilmiştir (Scherzer ve Decker [204]).

Sıcaklığın çok fonksiyonlu akrilatların fotopolimerleşme kinetiklerine etkileri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Cook [79], [206], Andrzejewska [159], Young ve Bowman [207]). Cook, -40 ile 160 $^{\circ}\text{C}$ arası sıcaklıkların bisfenol-A bazlı dimetakrilat reçinelerine, Gao ve Nie'de düşük sıcaklıkların farklı akrilatlar etkilerini araştırmıştır (Cook [206], Gao ve Nie [212]). Corcione ve arkadaşları da sterelitografi için kullanılan epoksi reçinelerin kinetiklerini foto-DSC tekniği ile incelemiştir (Corcione vd. [213]). Akrilat bazlı foto ile sertleşen kaplamalardaki ekzotermik reaksiyon, örneğin sıcaklığını saniyelik bir kesirde oda sıcaklığından 90 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar çıkarabilir. Artan sıcaklıkla polimerizasyon hızı arasında ilişki bilinen bir özelliktir (Decker [144]).

Farklı ışık şiddetleri altında üretilen akrilat örneklerinin sertleşmesinde kaydedilen en yüksek sıcaklıklar ve buna bağlı dönüşüm yüzdeleri;

- 10 mW/cm^2 : 40°C %80 dönüşüm
- 40 mW/cm^2 : 65°C %90 dönüşüm
- 80 mW/cm^2 : 90°C %95 dönüşüm

olarak Decker tarafından 842 cm^{-1} de sıcaklık hassasiyetli propilen altlık kullanılarak IR spektroskopisi ile kaydedilmiştir (Scranton vd. [214]). Buradan da görüldüğü gibi son dönüşüm yüzdeleri artan sıcaklıkla artmaktadır.

2.9.7 Nanoparçacık Katkılarının Etkileri

Teknolojinin gelişmesiyle beraber gelişmiş ülkelerde, üstün özellikler gösteren polimer ve polimer bazlı malzemelere duyulan ilgi hızla artmaktadır. Farklı amaçlara yönelik polimer esaslı malzemeler, daha üstün performans ve daha az enerji tüketimi arayan ince film teknolojisi, geçmişi çok eskiye dayanmayan, yeni bir teknolojidir.

1960'lı yıllarda UV ile sertleştirilen kaplamaların kullanılmasıyla yeni gelişmeler olmuştur. Hızlı bir yöntem olması, çözücü içermediğinden yeşil bir teknoloji olması, yüksek verimler elde edilmesi gibi klasik yöntemlere göre üstünlükleri vardır. UV ile sertleştirmenin esası, bir fotobaşlatma mekanizmasıyla başlaması ile ayrıca UV

sertleştirilmede etkili olan monomer, reaktif seyreltici gibi diğer önemli maddelerinin de oluşu, yeni madde sentezleme için araştırmaları da beraberinde getirmiştir. Bu çalışmalar sırasında, nano boyutta malzemelerin çeşitli yapılarla bir araya getirilmek istenmesi, UV sertleştirme süreçleri için de yeni bir konu daha ortaya koymuştur. Nanoparçacık ilavesiyle, bazı özellikleriyle etkinliğinin artması beklenen bu ince filmler için çeşitli türde nanokompozit yapıları meydana getirecek parçacıklar ortaya çıkmıştır. Bu nanoparçacıklar arasında en önemli örnek çelikten daha sert ancak çok hafif nano yapı olan karbon nanotüplerdir.

Nanoteknolojiyi tanımlayan özellikler, boyut, davranış ve atom boyutunda işlemdir.

Boyut; nanometre metrenin milyarda biri olan bir uzunluk birimidir. Bu büyüklük çıplak gözle ve en iyi optik mikroskopla görülemediğinden, atom boyutunun 5-100 katı bir büyüklüktür. Maddenin boyutu nanometre boyutuna kadar küçüldükçe mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özellikleri ve çevresi ile ilişkileri çok değişmekte, önceden öngörülme büyük hacimli aynı maddeden çok daha farklı özellik ve davranış gösterebilmektedir. Bazı hallerde bu yeni özellik, büyük boyuttaki maddeden çok üstün niteliğe sahip malzemeler ve sistemler geliştirilmesine olanak tanımaktadır. Nanobilim ve nanoteknolojinin odak noktaları, düşük boyutlarda baskın hale geçen boyut, sınır ve kuantum etkileri gibi temel fizik araştırması içeren konuların yanında, atomik boyutlarda görüntüleme deneysel yöntemlerin geliştirilmesi, Angstrom altı (10^{-10} metreden küçük) boyutlarda ölçüm yapabilme teknikleri, düşük boyutlarda eş tip malzeme üretebilme, malzeme yapısını atomik boyutlarda kontrol edebilme, kızılaltı ve morötesi radyasyonlara tepkisi kontrol edilebilir malzeme ve özel amaca yönelik aygıt geliştirme yöntemleridir.

Nanoteknolojide üretilen ve kullanılan yapılar çok küçük olduğundan, bu boyutlarda sınır ve kuantum etkileri baskın hale gelir. Yani nano yapıların fiziksel davranışları daha büyük boyutlardaki (mikro) yapılara kıyasla farklı özellikler gösterir. Nanoteknoloji bu farklılıkların yaratılmasını ve yararlı şekilde kullanılmasını sağlayan teknolojidir.

Atom boyutunda işleme; nanoteknoloji atomik ölçekte kontrol yeteneğinin geliştirilmesidir. Nanoteknolojinin avantajları;

- Tasarruf,
- Düşük maliyet, daha çok üretim,
- Enerji maliyetlerinin düşürülmesi,
- Üretim süreçlerinin kısılması,
- Ürün kalite ve performansının (fiziksel vb. özellikler) yükselmesidir.

Nanoteknoloji uygulamalarının dezavantajları ise;

- Nanoteknoloji gibi kendi kendini tekrarlayan üretim mekanizmalarında en küçük birimlerin doğal ortamda ve kontrolsüz çevrede kendini tekrarlaması mümkün olmayacak şekilde geliştirilmesi gerekmektedir. Bu mekanizmanın işlemesi için mutlaka dışarıdan enerji ihtiyacı temin edilmelidir.
- Teorik olarak moleküllerin kontrolü mümkün olsa da tek tek atomların dizilmesi oldukça zor ve özel ortamlar gerektirmektedir. Bu nedenle özel üretim mekanizmaları gerektirmektedir.

Biyolojik alanda kullanımları biyo-benzerlik ve uyumlarının sınırlı olmasından kısıtlıdır.

2.10 Fotopolimerleşme Kinetiği Modelleri ve Uygulamaları

Farklı dış etkilerin fotopolimerleşme kinetiğine etkileri foto-DSC tekniği ile araştırılabilir. Foto-DSC'den elde edilen hız ve dönüşüm değerleri de ayrıntılı bir şekilde mekanistik ve fenomenolojik kinetik modellerle analiz edilebilir. Bu modellerle deneysel yollardan elde edilen verileri kullanarak reaksiyona ilişkin bazı kinetik parametrelere ulaşılır ve böylece sertleşme süreçlerinin kontrolü ve modellemeleri yapılabilir (Keenan [68]). Kinetik hızların belirlenmesinde kullanılan en geleneksel metod mekanistik olanıdır (Atkins [69]). Buna ek olarak fenomenolojik modeller de kullanılabilir (FMd).

Mekanistik modeller, yüksek fonksiyonlu monomerlerin polimerleşmesinde kullanılabilir. Bu tip polimerleşme süreçleri difüzyon kontrollü olduğundan mekanistik modeller uygulanabilir (Kenny vd. [70], Kurdikar ve Peppas [215]). FMd daha geneldir ve reaksiyon süreçlerini bütünsel olarak inceler. Reaksiyonların sonlanma

mekanizmaları bilinmediği durumlarda kullanılabilirler. Buna ek olarak, bazı durumlarda dışarıdan hazır olarak alınan örneğin (monomer, oligomer, başlatıcı, çapraz bağlayıcı, seyreltici ve de kompozit bileşenleri vb.) kimyasal yapısı veya konsantrasyonu bilinmediği koşullarda ise FMD'lerin kullanılması avantaj sağlar (Kenny vd.[70], Maffezzoli vd. [71]). Kısacası, FMD'ler kimyasal reaksiyon mekanizmaları tam olarak bilinmeyen veya mekanizmaları araştırma aşamasında olan polimerleşme süreçlerini incelemede avantaj sağlar.

Sertleşme reaksiyonlarının çoğunun kinetik incelemeleri, birbiriyle yarışan farklı kinetik denklemlere sahip reaksiyonların toplamı olduğundan oldukça karışıktır ve oldukça karışık denklemler üretilerek ifade edilirler (Riccardi ve Williams [216], Dusi vd. [217], Simon ve Gilham [218]).

İzotermal sertleşme reaksiyonlarında FMD olarak en basit polimerizasyon hızı (Turi [219]),

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (2.19)$$

α , polimerizasyonda monomer dönüşüm olmak üzere Eşitlik 2.19 ile belirtilir. Burada polimerizasyon hızı, tepken konsantrasyonunun bazı fonksiyonları ($f(\alpha)$) ile hız sabitinin (k) çarpımı ile orantılıdır. Sıcaklığın k hız sabitine etkisi;

$$k(T) = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2.20)$$

önüstel faktör A , aktivasyon enerjisi E_a , gaz sabiti R ve reaksiyon sıcaklığı Kelvin biriminde T olmak üzere Eşitlik 2.20'deki gibi ifade edilebilir. E_a polimerizasyon reaksiyonlarının başlama, ilerleme ve sonlanması için gerekli toplam eşik kimyasal kinetik enerjiyi tanımlar (Atkins [64], Odian [138]). Isı ile başlatılmış polimerizasyonlarda E_a değeri 20-40 kJ/mol arasında değişirken foto ile başlatılmış polimerizasyonlarda bu değer 20 kJ/mol'den daha düşüktür (Matyjaszewski ve Davis [220]).

Aynı zamanda frekans faktörü de olarak bilinen önüstel faktör A, reaksiyon koşulları ile ilişkili fiziksel parametreleri tanımlar. Eşitlik 2.20'deki monomer dönüşüm yüzdesi α parametresini C olarak tekrar düzenlenerek Eşitlik 2.21 şeklinde de yazılabilir.

$$\frac{dC}{dt} = k(T) \cdot f(C) \quad (2.21)$$

$f(C)$ fonksiyonunu Kamal ve diğerlerinin belirttiği gibi yazarak hız denklemini Eşitlik 2.22'deki

$$R_p = \frac{dC}{dt} = k \cdot C^m \cdot (1 - C)^n \quad (2.22)$$

gibi yazılabilir (Keenan [68], Borchardt ve Daniels [221], Kamal ve Sourour [222], Sourour ve Kamal [223]). Bu eşitlikte 1 rakamı reaksiyon sırasında monomerlerin tamamının polimere dönüştüğünü gösterir. Monomer (akrilat, doymamış polyester vs.) dönüşümlerinin % 100 olmadığı durumlarda son dönüşüm değeri C_s ile tanımlanır ve polimerizasyon hız denklemini Eşitlik 2.23 halini alır.

$$R_p = \frac{dC}{dt} = k \cdot C^m \cdot (C_s - C)^n \quad (2.23)$$

Akrlatların UV ile fotopolimerleşmelerine başarı ile uygulanan FMD'lerden birisi de termosetlerin sertleşmesiyle (Eom vd. [224], Teil vd. [225]) yakından ilişkili Kamal modelinin bir türevi olan otokatalitik modeldir (Eşitlik 2.24) (Chandra ve Soni [226], Chandra vd. [227], Andrzejewska vd. [228]).

$$\frac{dC}{dt} = R_p = k \cdot \left(1 - \frac{C}{C_s}\right)^n \cdot \left(\frac{C}{C_s}\right)^m \quad (2.24)$$

Burada C izotermal sertleşmede elde edilen dönüşüm, C_s maksimum dönüşüm, k hız sabiti, n reaksiyon derecesi ve m UV ile başlatılmış reaksiyonların oto hızlanması olarak da düşünülebilen otokatalitik üsteldir (Andrzejewska vd. [67]). Bu model poliesterlerin ısı ile sertleşmesi için Kamal tarafından geliştirilmiştir (Kamal ve Sourour [222]). Akrlatların fotopolimerleşmesi otokatalitik olmadığı halde otohızlanmış bu

reaksiyonlar fenomolojik kinetik modellerle oldukça iyi açıklanabilir. Fakat camsılaşmadan (vitrification) sonraki sonlanmanın etkin olduğu son dönüşüm bölgesini açıklayamaz. Kamal'ın modeline sonlanmanın etkinliğini daha iyi tanımlayacak bazı difüzyon çarpanları eklenmelidir, çünkü sonlanma difüzyon kontrollüdür. Eşitlik 2.23'e Sestak ve Berggren sonlanmayı karakterize eden bir çarpan eklemiştir (Andrzejewska, [159], Sesták ve Berggren [229]) (Eşitlik 2.25).

$$R_p = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \cdot C^m \cdot (C_s - C)^n \cdot (-\ln[C_s - C])^p \quad (2.25)$$

Eşitlik 2.25'te Eşitlik 2.20'de olduğu gibi çarpışma frekans faktörü A, başlatma reaksiyon derecesi m, ilerleme reaksiyonunun derecesi n, sonlanma reaksiyon dereceside p'dir. Aynı zamanda p difüzyon katsayısı olaraktan tanımlanabilir. A'daki artış reaksiyon hızındaki artışın bir yansımasıdır (Cho ve Hong [180], Abadie vd. [230]).

UV ile başlatılmış polimerizasyon süreçlerinin son basamağı difüzyon kontrollü (Cho ve Hong [180], Zhang vd. [231]) olduğundan, Eşitlik 2.25'in difüzyon üstelini (p) içeren son çarpanı farklı gruplar tarafından değişik şekillerde yazılmıştır. Kim ve Lee, Eşitlik 2.25'ün son çarpanını exponansiyel olarak ifade etmişlerdir (Eşitlik 2.26) (Kim vd. [232]).

$$R_p = A \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \cdot C^m \cdot (C_s - C)^n \cdot \frac{1}{1 + e^{[p(C-q)]}} \quad (2.26)$$

Burada n reaksiyon derecesi, m otokatalitik üstel, $1/\{1+\exp[p(C-q)]\}$ ise difüzyon terimidir, bu terimin değeri; $C < q$ ise 0,5-1,0 arası, $C > q$ ise sıfırdır.

Bir reaksiyonun kinetiği, Eşitlik 2.21'deki f(C) fonksiyonunu farklı şekillerde yazılarak ifade edilebilir. Bunun yanında reaksiyonların polimerleşme kinetiklerini ifade eden eşitliklerde (Eşitlik 2.23, 2.25, 2.26) bulunan parametrelerin (çarpan veya üstel) reaksiyonlarda kimyasal veya fiziksel olarak neyi ifade ettiği oldukça önemlidir.

Fotopolimerleşme sistemleri genellikle fotobaşlatıcı, monomer ve istenen özelliklerin kazandırılması için bazı katkıları olmak üzere üç tip bileşenden oluşur. Bu temel bileşenler fotopolimerleşme kinetiğine farklı katkılarda bulunur. Serbest radikal fotopolimerleşme kinetikleri temel olarak: aktif serbest radikal merkezlerin oluştuğu

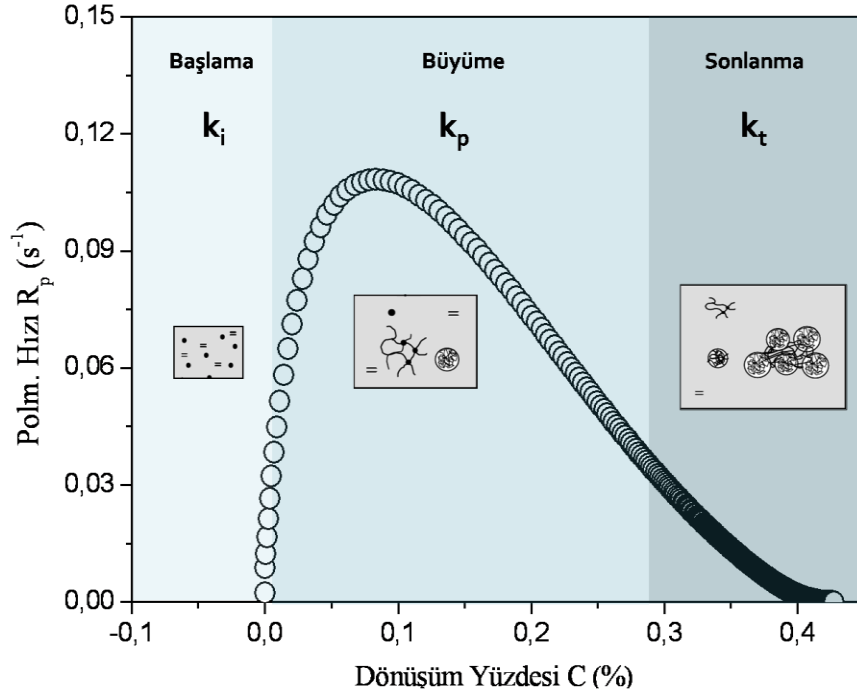
başlama, polimer zincirlerinin büyüdüğü büyüme, zincir büyümelerinin ve aktif merkezlerin yok olduğu sonlanma basamakları olarak üç basamakta ilerler. Çapraz bağlanmaya yol açan çok fonksiyonlu monomerlerin fotopolimerleşme süreçlerinin kinetikleri de oldukça karışıktır.

Buraya kadar anlatılan FMD modellerde reaksiyon kinetiği ile ilgili deneysel parametreler matematiksel denkleme (eşitliğe) uydurularak elde edilmiştir. Mekanistik modellerde ise fotopolimerleşme hızını belirlemek için fotobaşlatıcının [PI] ve monomerin [M] derişimleri bilinmelidir. [PI] ve [M] derişimleri, fotobaşlatıcının uyarma katsayısı α , uyarma ışık şiddeti I_0 , büyüme hız sabiti k_p ve sonlanma hız sabiti k_t 'nin bilindiği reaksiyonlarda fotopolimerleşme hızları tam olarak belirlenebilir (Eşitlik 2.27).

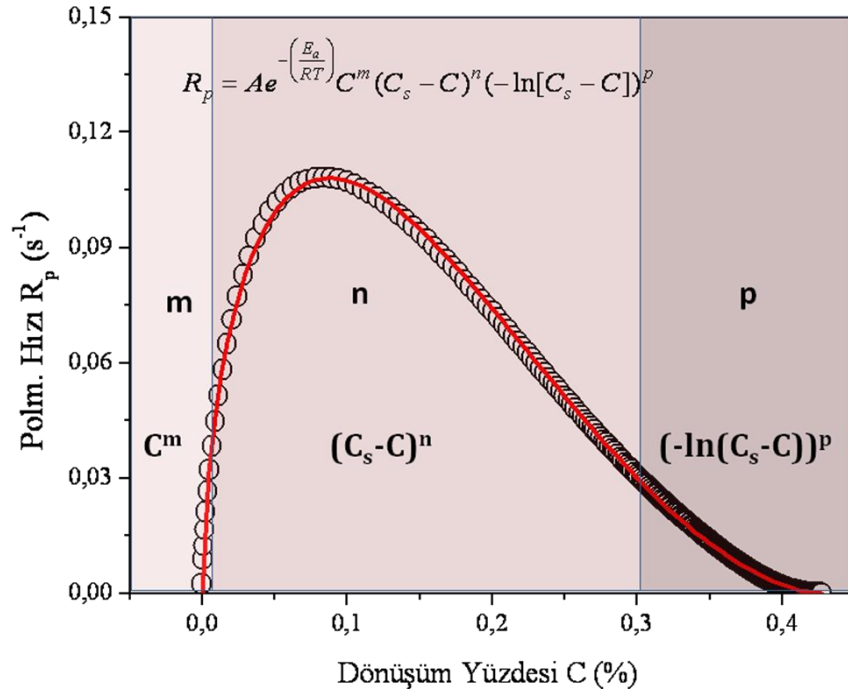
$$R_p = k_p \cdot M \cdot \left(\frac{\alpha \cdot PI \cdot I_0 \cdot 10^3}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2.27)$$

Deneysel olarak (Şekil 2.35) bilinen fotopolimerleşme hızlarından sertleşme reaksiyonun aşamalarına ilişkin hız sabitleri tayin edilebilir (Oğian [139]). Mekanistik modellerden Eşitlik 2.27'yi kullanabilmek için deney şartları ile ilgili parametrelerin bilinmesi gerekir.

Deney şartlarının önceden bilinmediği reaksiyonların kinetiğinin incelenmesinde FMD modeller tercih edilir. Deneyselverilere uydurulan eğriden reaksiyon kinetiği ile ilgili parametreler (üstel veya çarpan) herhangi bir eğri uydurma programı yardımı ile belirlenebilir (Şekil 2.36). Bu parametreler ile farklı dış etkilerin (sıcaklık, ışık şiddeti, fotobaşlatıcı derişimi, çözücü, farklı katkılar vs.) reaksiyon kinetiğine nasıl bir etkide bulunduğu yorumlanabilir.



Şekil 2. 35 Epoksiakrilat sisteminin fotopolimerleşme sürecindeki çaprazbağlı ağ yapıyı oluşturan sertleşme aşamaları



Şekil 2. 36 Epoksiakrilat sisteminin fotopolimerleşme hızının monomer dönüşüm yüzdesine bağlılığı

2.11 Faz Geçişleri

2.11.1 Polimerlerde Faz Geçişleri

Polimerler genel olarak amorf veya kristal olmak üzere iki gruba ayrılabilirler. Düzenli yapıda olmayan polimerler düşük sıcaklıkta kristalize olamadıklarından amorf cam fazdaki bir yapıya dönüşürler. Bu fazdaki polimerler, konformasyonel değışimleri sağlayacak enerjiye sahip olmadıklarından sert ve kırılgandırlar. Camsı polimerler ısıtıldıklarında yavaşça lastik benzeri bir faza evrilirler ve gerekli kuvveti bulduklarında akmaya başlarlar. Akmaya başladığı bu kritik geçiş sıcaklığına “camsı geçiş sıcaklığı” (T_g) denir. Bu sıcaklık biraz aşılsa polimer sert camsı halden derimsi yumuşak bir hale geçer. Polimerler T_g kritik sıcaklığının üstündeki ve altındaki sıcaklıklarda ısıtılsa bile polimer zincirleri düzenli yapıya geemediklerinden bu kritik sıcaklık bir faz geişı değildir. Polimerler yumuşak hale geldikten sonra ısıtmaya devam edilirse sıvı faza geçerler fakat çapraz bağlı polimerlerde bu olay gözlenmez. Bu polimerlerde ana zincirler arası çapraz bağlar uzun zincirlerin birbiri üzerinde kaymasını engeller. Çapraz bağlı polimerlere tek yönlü sabit bir kuvvet uygulanırsa zincirler arası ikincil (fiziksel) bağlar kırılarak polimer esner fakat kovalent (kimyasal) bağlar kırılmadığından kuvvet ortadan kalktığında polimer ilk şeklini alır.

Amorf polimerlere karşın yarı-kristalin polimerler ısıtıldıklarında, düzenli yapıları tamamen düzensiz yapıya geçerek eridiklerinden erime sıcaklığı (T_m) kritik bir sıcaklıktır ve faz geişı karakteristiğindedir.

2.11.2 Klasik Teori

Flory-Stockmayer teorisi veya Klasik Teori olarak da bilinen bu teori küçük dallı moleküllerin nasıl tepkimeye girerek çok büyük makromolekülleri oluşturduğunu açıklamak için geliştirilmiştir (Flory [84], Stockmayer [233]). Flory ve Stockmayer teoriyi geliştirirken herhangi bir kapalı çevrime sahip olmayan sonsuz dala sahip ve Bethe latisi olarak bilinen çok özel bir ağ sistemi kullanmıştır (Stauffer ve Aharony [83], Sahimi, [234]).

Flory-Stockmayer teorisi iki monomer arası her bağın gelişigüzel oluştuğunu kabul ederek döngüsel bağları ve dışlanmış hacim etkilerini ihmal eder. Madem döngüsel bağlar kabul edilmiyor, A monomeri ile B monomerini, B monomeri ile C monomerini ve C monomeri ile A monomerini bağlayan, kapalı döngü şeklindeki bağların izinli olmadığı söylenebilir. Flory-Stockmayer teorisinde gelişigüzel ve kapalı döngülerin ihmalı (dışlanmış hacim etkisi) nedeni ile oluşan makromoleküller sanki ağaç (cayley tree) gibidir ve dalları arasındaki döngü şeklindeki bağlar mevcut değildir.

Sonsuz uzunlukta bir lineer zincir üzerinde, latis noktalarının sabit uzaklıklara yerleştirildiği bir sistem için nokta sızma çalışmasını ele alalım. Bu latis noktalarının her biri p olasılığı ile gelişigüzel doludur. Aralarında boş nokta içermeyen, tamamen işgal edilmiş ve birbirine komşu noktaların oluşturduğu gruba “küme” denir. Tek bir boş nokta, grubu iki farklı kümeye ayırır. Kümenin diğer kümelerden ayrılması için, kümenin sol ve sağ ucundaki komşu noktanın boş olması şarttır.



Şekil 2. 37 Tek boyutlu latiste küme örneği

Bu sebeple, Şekil 2.37'deki beş dolu nokta içeren küme için bu beş noktanın dolu olması ve bu noktaların komşu olduğu iki noktanın da boş olması gerekir. İşgal edilen her noktanın olasılığı p 'dir. Bütün noktalar gelişigüzel işgal edildiği için, keyfi olarak seçilmiş iki noktanın işgal edilme olasılığı p^2 ile gösterilir. Aynı şekilde, üç nokta için p^3 , beş nokta için p^5 dir. Kümenin uçlarındaki iki noktanın boş olma olasılığı $(1-p)$ dir. Dolayısıyla herhangi bir latis noktasının beşli kümenin sol ucunda olma olasılığı $p^5(1-p)^2$ şeklinde ifade edilir.

Genelleştirme yapılırsa s noktadan meydana gelen kümelerin latis noktası başına sayısı n_s ;

$$n_s = p^s (1-p)^2 \quad (2.28)$$

olarak yazabiliriz.

$p < 1$ için küme büyüklüğü s sonsuza giderken küme sayısı üstel olarak sifıra yaklaşır. 1'den küçük her p için, zincirde dolu olmayan noktaların oluşturduğu bazı boşluklar olacaktır. Zincirin herhangi bir yerinde en az bir tane boş nokta olacak ve dolu noktalar sürekli bir şekilde sıralanmayacak, yani zincirin iki ucunu birleştiren tek boyutlu bir küme oluşmayacaktır. Zincirin bütün noktaları $p = 1$ için doludur ve bütün zincir tek bir küme oluşturur. Buradan sızma eşiğinin 1 olduğu sonucu çıkmaktadır:

$$p_c = 1 \quad (2.29)$$

Bu sebepten, bir boyutta $p > p_c$ bölgesinin gözlenmesi mümkün değildir. Buna rağmen bu alışılmadık faz geçişinin yüksek boyutlardaki sızmayla ve bazı kümelenme davranışları ile bir takım benzerlikleri vardır.

Eğer s noktadan meydana gelen kümelerin latis noktası başına sayısı n_s ise, bir latis noktasının s büyüklüğündeki kümeye ait olma olasılığı $n_s s'$ 'dir. Rasgele seçilmiş bir latis noktasının bu kümeye ait olma olasılığı p ;

$$p = \sum n_s s \quad (p < p_c) \quad (2.30)$$

eşitlik 2.30'daki gibi ifade edilir.

Buradan rasgele seçilmiş dolu bir noktanın bu s tane latis noktası içerme olasılığı (s 'li kümeye ait olma olasılığı);

$$w_s = \frac{sn_s}{\sum_s sn_s} \quad (2.31)$$

eşitlik 2.31'deki gibi yazılır. Rasgele seçilmiş bir latis noktasının ait olduğu kümenin ortalama büyüklüğü;

$$S = \sum_s sw_s = \frac{\sum_s s^2 n_s}{\sum_s sn_s} \quad (2.32)$$

toplamın sonlu kümeler üzerinden olduğu eşitlik 2.32 ile tanımlanır. Buradaki ortalama küme büyüklüğü, S kümenin ne kadar büyük olduğunu gösterir ve tüm latis noktaları üzerinden ortalama alınır. 2.32 denklemi hesaplanınca;

$$S = \frac{(1+p)}{(1-p)} \quad (2.33)$$

çıkan sonuç eşitlik 2.33 şekline gelir. Eşik değerin altında küme büyüklüğü ıraksar. Çünkü ağ yapı eşik değerin üzerinde oluşur. p_c civarında;

$$S \sim (p_c - p)^{-\gamma} \quad (2.34)$$

bir kuvvet yasası olan eşitlik 2.34 elde edilir. γ kritik üs olarak tanımlanır.

Bununla birlikte incelenecek bir diğer parametre ise karakteristik uzunluk olarak bilinen ξ bağıntı uzunluğudur. Bu uzunluk aynı küme içindeki iki gelişigüzel seçilmiş dolu nokta arasındaki ortalama uzunluğun karekökü olarak tanımlanır. Kısacası bağıntı uzunluğu, ξ için tipik bir küme yarıçapı denebilir. Dolu bir latis noktasından r kadar uzakta olan bir noktanın aynı kümeye ait olma olasılığı $g(r)$ bağıntı fonksiyonu ile tanımlanırsa, $r=0$ için $g(r)=1$ olacak ve $r=1$ ise komşu nokta aynı kümeye ait olacaktır. Bu ise p olasılığına eşittir. R uzunluğundaki bir nokta için, bu nokta ve orijin arasındaki $(r-1)$ inci nokta dolu olmak zorundadır. Böylece, bütün p ve r ler için

$$g(r) = p^r \quad (2.35)$$

olur. $p < 1$ için r sonsuza giderken bağıntı fonksiyonu üstel olarak sıfıra gider.

$$g(r) = e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (2.36)$$

Burada $\xi = -\frac{1}{\ln p}$ olup p, p_c' ye yakın iken;

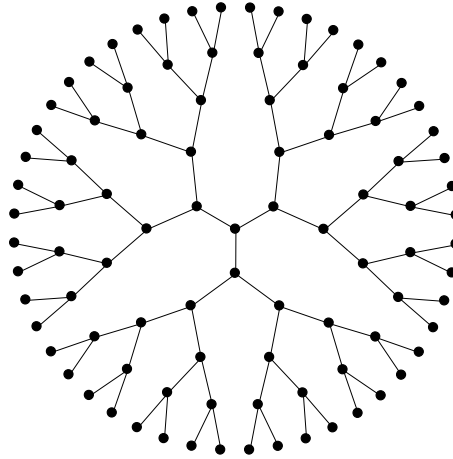
$$\xi = \frac{1}{|p_c - p|} \quad (2.37)$$

bağıntısı elde edilir. Bağıntı uzunluğu p_c civarında ıraksar. s latis noktası olan bir kümenin tek boyutta küme uzunluğu $(s-1)$ dir. Eğer s büyükse $(s-1)$ s 'den çok farklı değildir. O halde ortalama uzunluk ξ , ortalama küme büyüklüğü ile orantılıdır.

$$S \propto \xi \quad (p \rightarrow p_c) \quad (2.35)$$

Bağıntı uzunluğu $\xi \sim |p_c - p|^{-\nu}$ şeklinde bir kuvvet yasası cinsinden ifade edilir. Burada ν kritik üs olarak tanımlanır.

Bir boyutlu durumun yanında, sonsuz boyutluluğa karşılık gelen başka bir durum da kesin olarak çözülebilir. Şekil 2.38'de gösterilen Bethe latisi için $z=3$ gibi z tane bağ içeren bir merkez noktası (orijin) ile başlanır.



Şekil 2. 38 Bethe latisi

Her bağ, yine z tane bağın çıktığı başka bir noktada sonlanır; bu z tane bağın bir tanesi orijinle bağlantıyı kuran bağdır, diğer $(z - 1)$ tanesi yeni noktalara gider. Bu dallanma işlemi defalarca tekrarlanır. Bethe latisindeki sızma eşiğini bulalım. Orijinden başlayarak ilerlediğimizde vardığımız her noktada yeni dolu noktalar bulma olasılığımız $(z-1)p$ olacaktır. Burada p gelişigüzel seçilmiş bir noktanın dolu olma olasılığıdır. Bu olasılığın bire eşit olması durumunda,

$$(z - 1)p_c = 1 \quad (2.39)$$

sistemin bir ucundan diğer ucuna ulaşılabilir ve burada

$$p_c = \frac{1}{(z-1)} \quad (2.40)$$

Bethe latisi için kritik değer olarak tanımlanır. Kritik değer civarında jel kesri, G ve ortalama küme büyüklüğü, S 'ye ait ifadeler ölçekleme yasası ile,

$$G \propto (p - p_c)^\beta \quad (2.41)$$

$$S \propto (p_c - p)^{-\gamma} \quad (2.42)$$

şeklinde tanımlanır. Burada β ve γ kritik üsler olarak tanımlanır. Kritik noktanın 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.

Bethe latisinde hesaplanan kritik üsler gerçek latislerde ortalama alan yaklaşımı, Van der Waals denklemi gibi basit yaklaşımlar kullanılarak elde edilen sonuçlarla aynı çıkmıştır. Bu sonuçların hepsi ortalama alan yaklaşımı olarak adlandırılır.

2.11.2.1 Sızma Teorisi

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 teorisi nokta sızma ve bağ sızma olmak üzere iki farklı model içerir. Nokta sızma modeli sonsuz bir latis üzerindeki noktalar p olasılığı ile gelişigüzel işgal edilmiş ve en yakın komşu noktalar arası bağların mevcut olduğu düşünülür. Bağ sızma modelinde latisimizde noktalar arası bağlar p olasılığı ile gelişigüzel ve bağımsız olarak doludur veya $(1-p)$ olasılığı ile boştur.

Eğer p çok küçükse bağlanmamış kümelerin sayısı fazladır. p biraz artarsa kümelerin sayısı ve ortalama büyüklüğü artar. Belli bir kritik değerde sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan sonsuz bir küme oluşmaya başlar. Bu değer eşik değer olarak adlandırılır. Eşik değer p_c 'nin ne olduğu bazı matematikçiler tarafından araştırılmıştır. Nokta ve bağ

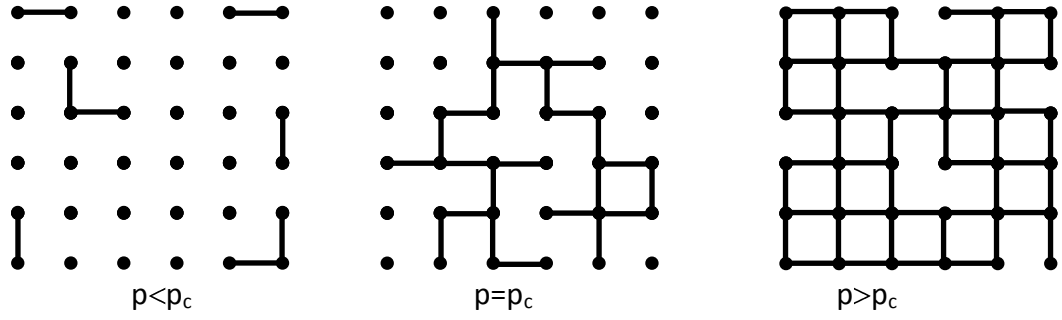
sızma modelleri için bulunan p_c değerleri farklı latis türleri ve boyutları için Çizelge 2.9’da verilmiştir.

Çizelge 2. 9 Farklı latis türleri için nokta ve bağ sızma eşik değerleri

Latis türü	Z	Boyut	Nokta sızma eşiği (p_{cs})	Bağ sızma eşiği (p_{cb})
Bal peteği	3	2	0,6962	0,6527*
Kare	4	2	0,5927	0,5000*
Üçgen	6	2	0,5000*	0,3473*
Elmas	4	3	0,4299	0,3886
Basit kübik	6	3	0,3116	0,2488
BCC	8	3	0,2464	0,1795
FCC	12	3	0,1190	0,1980

Kesin sonuçlar “*” ile işaretlenmiş olup diğerleri sadece birer yaklaşımdır. Nokta sızma eşik değerlerinin bağ sızma eşik değerlerinden büyük olduğu ve komşu sayısının artmasının eşik değer, p_c ’yi azalttığı çizelgeden görülmektedir.

Şekil 2.39’de görüldüğü gibi p ’nin eşik değer p_c ’den küçük olduğu durumlarda sistemde sadece belirli sayıda bağlar görülmektedir. Eşik değer p_c ’de sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan bir küme oluşur. p_c ’nin üzerinde ise mümkün tüm bağların oluştuğu görülmektedir.



Şekil 2. 39 Kare bir latisde mümkün tüm bağların gösterimi

Sızma teorisi tam olarak çözülebilmemiş değildir, fakat evrensel özellikler gibi pek çok ilginç noktaya sahiptir. Bu özellikler eşik değer, p_c 'deki sonsuz kümenin özel geometrik yapısına son derece bağlıdır. Eşik değer, p_c 'de kendine benzerlik (self-similarity) meydana gelir öyle ki sistem bu eşik değerde her uzunluk ölçeğinde aynı gözükür.

Faz geçişi p 'nin belli bir değerinde sonsuz kümenin olmadığı durumdan sonsuz kümenin olduğu bir duruma geçiştir. Kritik olguda en önemli etken düzen parametresidir. Bu parametre $p < p_c$ için yoktur ve $p > p_c$ için sıfırdan farklı bir değerdedir. Sızmada düzen parametresi işgal edilmiş bir noktanın sonsuz kümeye dahil olma olasılığı olan P_∞ değeridir. P_∞ sonsuz kümedeki nokta sayısının işgal edilmiş noktaların toplam sayısına oranı şeklinde ifade edilir.

$p < p_c$ için sonsuz küme oluşmadığından $P_\infty = 0$ 'dır. $p = 1$ de P_∞ maksimum olur, çünkü bu anda sadece sonsuz küme mevcuttur. Bu özelliklerden dolayı sızma için düzen parametresi P_∞ olarak tanımlanır.

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

$$P \sim (p - p_c)^\beta \quad (2.43)$$

şeklinde bir kuvvet yasası cinsinden ifade edilir. Burada β kritik üs olarak tanımlanır. Daha önce anlatıldığı gibi ortalama küme büyüklüğü, S

$$S \approx (p_c - p)^{-\gamma} \quad (2.44)$$

şeklinde bir kuvvet yasası ile ifade edilir. Burada γ kritik üs olarak tanımlanır. Çizelge 2.10'da sızma eşiğindeki kritik üs değerlerinin boyuta göre değişimleri verilmiştir.

Çizelge 2. 10 Sızma eşiği civarında kritik üslerin boyuta göre değişimleri

Büyüklik	Kritik üs	d=2	d=3
Düzen parametresi	β	5/36	0,40
Ortalama küme büyüklüğü	γ	43/18	1,73

Kritik üsler ortalama uzunluğun çok küçük olduğu kritik noktadan uzakta hesaplanamaz. Çünkü evrensellik $\xi \rightarrow \infty$ olduğu bölgede işler. Evrensellik sınıflandırılmasında hangi parametrelerin önemli olduğu araştırılmıştır ve boyutun kritik üsleri etkilediği görülmüştür. Klasik ya da Flory-Stockmayer teorisinde kritik üsler boyuttan bağımsızdır çünkü bu teoride hyperscaling uygulanmaz. Latis yapıları kritik üsleri değiştirmedikinden, evrensellik sınıflandırılmasında önemli bir parametre değildir. Sonuç olarak kritik üsler sistemin mikroskopik detaylarına bağlı değildir.

Sızma teorisi için eşik değer, p_c evrensel değildir. Kritik üsler kritik değer civarında kuvvet yasası şeklinde ifade edilir ve evrenseldirler (Tari [235]).

2.11.2.2 Jel Noktası

Jel noktası, oligomerden büyüyen polimerin sonsuz molekül ağırlığını kapsayan kümelerin oluşturduğu reaksiyonun kritik değeridir. Flory, lineer olmayan kondenzasyon polimerizasyon sistemleri için jel noktasını belirlemeye yönelik bir teori geliştirmiştir (Flory [82]). Aşağıdaki varsayımlar kullanılmıştır;

- Her tipteki yapısal ünite A ve B'nin tüm fonksiyonel grupları eşit derecede etkindir. A ve B'nin reaktivitesi bağlı olduğu molekülün yapısından bağımsızdır.
- Aynı molekülde A ve B'nin arasında kondenzasyon ihmal edilebilir. Eğer A ve B grupları başlangıçta eşit miktarda iseler ve sadece bir tanesi ikiden fazla fonksiyonalliteye sahipse, dallanma olasılığı (α) fonksiyonel grupların dönüşümünün karesi olacak şekilde azaltılabilir (Eşitlik 2.45),

$$\alpha = D^2 \quad (2.45)$$

Eşitlik 2.46 ise sonsuz ağ oluşumunun kritik durumunu gösterir,

$$\alpha_c = 1/(f - 1) \quad (2.46)$$

Burada α_c , α 'nın kritik değeri, f dallanma ünitesinin fonksiyonalitesi, A veya B, ikiden fazla fonksiyonalite sahipse jel noktası D_c , iki fonksiyonel ünitenin (A ve B) kondenzasyonu, Eşitlik 2.47'den elde edilebilir.

$$D_c = \sqrt{1/(f - 1)} \quad (2.47)$$

Macosko ve Miller ve de Valles ve Macosko lineer olmayan basamaklı polimerizasyon sistemleri için ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını türetmiştir ve molekül ağırlıklarının birbirinden ayrıldığı yerde dönüşüm olarak jel noktasını elde etmiştir (Macosko ve Miller [236], Miller ve Macosko [237], Valles ve Macosko [238]). Sonuçları Flory'nin teorisine uyumludur. Miller ve Macosko, bir polimer ağının içindeki sonlu zincirin olasılığını türeterek Flory'nin teorisine uyum sağlayan sonuçlar elde etmiştir. Macosko ve Miller ayrıca kondenzasyon sisteminde birden fazla dallanmış ünitenin durumunu içeren Flory'nin modelinin kullanımını genişletmiştir (Macosko ve Miller [236], Miller vd. [239]).

Flory'nin teorisine göre, Miller ve Macosko ve de Macosko ve Miller basamaklı reaksiyonlarda polimer zincirlerinin çapraz bağlanma reaksiyonlarına geliştirdikleri aynı eşitlikleri uygulamışlardır. Çapraz bağlanma, yan grupları uzun lineer polimer zincirlerin reaksiyonu veya zincirlerin arka iskeletindeki doymamışlıklarla oluşur. Ayrıca zincir polimerizasyonu tarafından oluşan ağların jel noktasını tayin için bir ifade türetmişlerdir. Zincir reaksiyonu başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarını içerir. Jel noktası, monomer fonksiyonalitesiyle, bir üniteye eklenen zincir olasılığıyla, birleşmeyle sonlanan zincir olasılığıyla ve fonksiyonel grupların mol kesriyle bağlantılıdır. Landin ve Macosko bu bağlantıdan mono- ve di- fonksiyonel monomerlerin zincir kopolimerizasyonunun jel noktasını ifade etmek için yararlanmışlardır (Landin ve Macosko [240]).

Miller ve Macosko, zincir uzunluğunu ve yan dağılımı, ağın jel noktasını göstermek için kullanmışlardır (Miller ve Macosko [241]). Dotson ve çalışma arkadaşları serbest radikal polimerizasyonunun çapraz bağlanmasının ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını türetmiş ve dönüşüm olarak jel noktasını elde etmişlerdir (Dotson vd. [183]). Okay'da ayrıca serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ve çapraz bağlanma sistemi için bir eşitlik türetmiştir. Jel noktası, başlangıç moleküllerin ortalama zincir uzunlukları, monomer karışımındaki fonksiyonel grupların başlangıç mol kesri ve fonksiyonel grupların reaktivitesinin fonksiyonu olarak ifade edilmiştir (Okay, [242]).

Gonzales-Romero ve Macosko serbest radikal bağlanma polimerizasyonunun kinetiğini analiz etmiş ve jel noktası ve jel zamanı arasında bir bağlantı türetmiştir (Gonzales-Romero ve Macosko [243]). Reaksiyon sırasında sistemin viskozitesini ölçmüşler ve jel süresi boyunca viskozitenin sonsuzluğa gittiği zamanı alarak jel noktası hesaplamışlardır. Engelleme ve büyüme aşamalarını içeren hız sabitleri deneysel olarak doğrulanmıştır. Bu bağlantıda inhibitör ideal kabul edilmiştir. Burada monomer inhibitör tükenene kadar radikaller ile reaksiyona girmez. Suematsu ve Kohno, dallanmış polimerlerin kritik noktasını iki ifadeye ayırır; moleküllerarası reaksiyon ve siklizasyon, $D_c = D (m. arası) + D (halka)$. Bu fikri, başlama noktası olarak alıp, aynı fonksiyonel üniteleri içeren polimerleşen sistemlerin jel noktasının analitik olarak incelemişlerdir (Suematsu ve Kohno [244]). Her fonksiyonel ünitenin siklizasyona uğraması için eşit şansa sahip olduğu düşünülmektedir.

2.11.2.3 Fotopolimerleşme Süreçlerinde Evrensel Kritik Üslerin Hesaplanması

Ağ yapı oluşumları üzerine yapılan pek çok deneysel çalışmanın yanı sıra, jelleşmeye ait camsı geçiş civarında β ve γ kritik üstlerini hassas ve doğru olarak birlikte ölçmeye yönelik deneysel çalışma mevcut değildir (Bhattacharya [13]).

Foto-DSC'den elde edilen sonuçların sızma teorisi ile uyumluluğunun sınanması için, foto-DSC polimerizasyon dönüşüm eğrilerinden sızma bölgesi aralığında jelleşme ile ilişkili camsı geçiş civarında evrensel kritik üs değerlerinden β ve γ değerleri belirlenebilir. Bu β değerleri evrensel sabit olup ($\beta = 0,43-0,45$) sistemin detaylarından bağımsızdır (Stauffer ve Aharony [83], Gennes [106], Aharony [245], Colby ve

Rubinstein [246]). γ ve β üslerinin hesaplanabilmesi için Origin gibi uygun bir yazılım programı kullanılabilir.

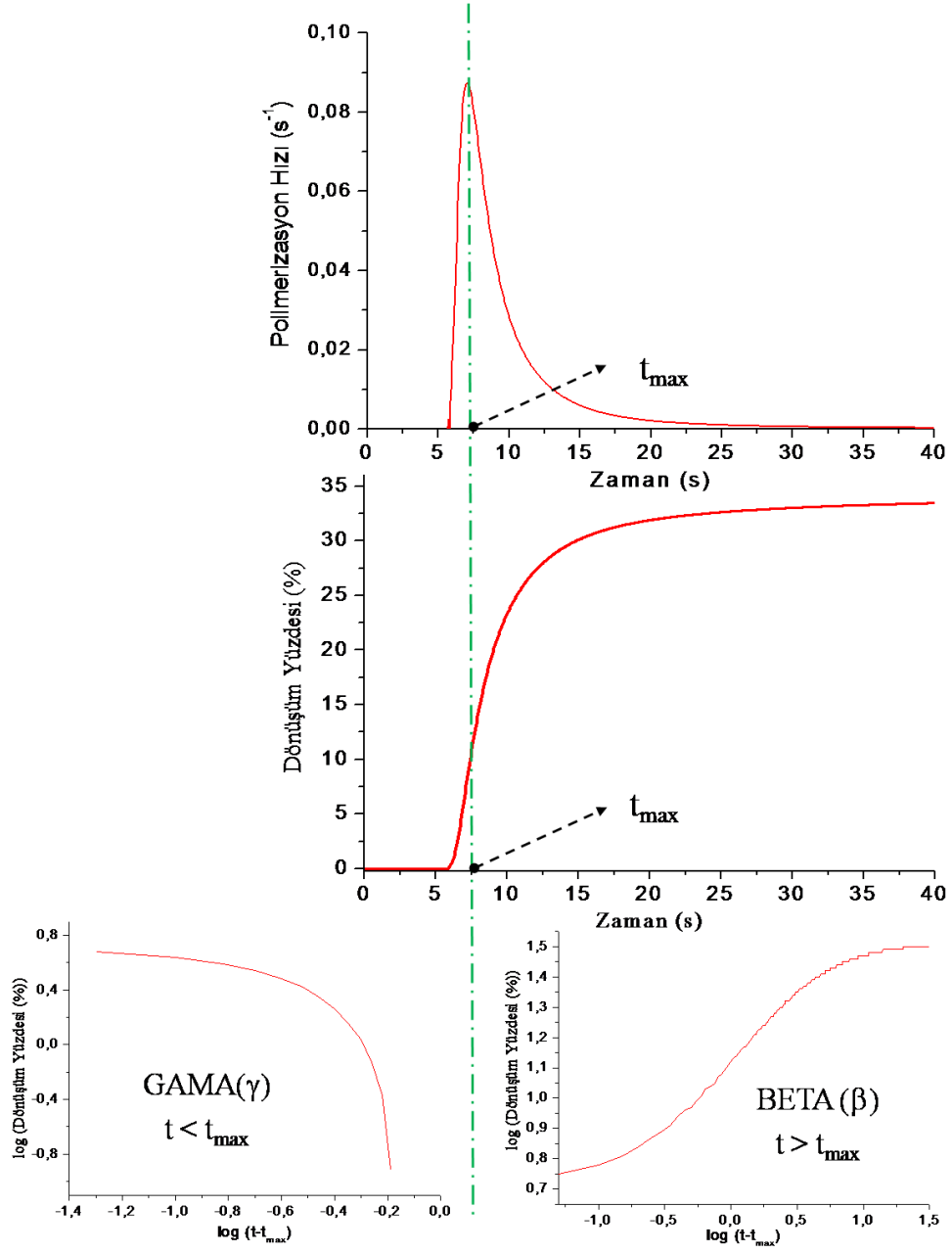
Daha önce Eşitlik 2.43 ve 2.44'te verilen denklemler $p_c = t_{\max}$ ($t_{\max} = t_g$) olarak yeniden düzenlenebilir. Bu varsayım, polimerizasyon hızının en yüksek olduğu zamanı kritik bir nokta kabul edilerek gerçekleştirilmiştir. Bu varsayımın temelinde reometre ile yapılabilecek çalışmaların cevap süresinin oldukça hızlı gerçekleşen foto ile başlatılmış çapraz bağlı serbest radikal polimerizasyonları için yetersiz olması yatmaktadır. Bu süreçlerde polimerizasyon hızının en yüksek seviyeye çıkması için geçen süre birkaç saniyedir. Mekanik bir testin ölçüm sınırları bu aralıkta sağlıklı sonuçlar vermeyebilir. Bundan dolayı hızlı gerçekleşen reaksiyonlarda jelleşme ile ilgili çalışmaların farklı tekniklerle de denenmesi gerektiği açıkça görülmektedir.

Sızma bölgesi aralığı, $t_{\max}'$ a yakın bölgeler için geçerlidir (Şekil 2.38). $t > t_{\max}$ bölgesi için β ve $t < t_{\max}$ bölgesi için γ üsleri sırasıyla Eşitlik 2.48 ve Eşitlik 2.49 ile hesaplanır (Doğruyol vd. [45], [46]).

$$C(t) \approx (t - t_{\max})^{\beta}, \quad t \rightarrow t_{\max}^+ \quad t > t_{\max} \quad (2.48)$$

$$C(t) \approx (t - t_{\max})^{-\gamma}, \quad t \rightarrow t_{\max}^- \quad t < t_{\max} \quad (2.49)$$

Sızma teorisinde β kritik üslerini hesaplamak için monomer dönüşüm yüzdeleri grafiğini (Şekil 2.40) x, $t - t_{\max}$ olarak ve y skalası aynen kalaraktan her iki tarafın logaritması alınır (Şekil 2.40). $t > t_{\max}$ bölgesi monomer dönüşüm yüzdesi çift logaritmalarından β kritik üsleri, en uzun lineer aralık alınarak belirlenir ve bu lineerliğin eğimi alınarak β değerleri bulunmuş olur (Şekil 2.40).



Şekil 2. 40 Sızma bölgesinde β ve γ grafiklerinin gösterimi

MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sülfirik asit (% 95-97), diklorometan, N-Metil anilin (% 98) ve benzen (% 99,7) Merck firmasından temin edilmiş ve temin edildiği gibi kullanılmıştır. Tiyosalisilik asit, Tiyofenoksiasetik asit, N-metildietanolamin (NMDEA, % 99), N,N-dimetil formamit (DMF, % 99,8) Aldirch firmasından alınmıştır.

Tiyokzanton (% 97), Irgacure-184 Ciba Specialty Chemicals firmasından temin edilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır. 2-Merkapto tiyokzanton (TX-SH) (Çokbağlan vd., [65]), 5-Tiya-Naftasen-12-On (TX-NP), 2-Karboksimetoksi-Tiyokzanton (TX-OCH₂COOH), 2-Tiyokzanton-Tiyoasetik Asit (TX-SCH₂COOH) (Aydın vd. [64]) literatürde verildiği gibi sentezlenmiş ve kullanılmıştır.

Lauril Akrilat (LA), 1,6 hekzandioldiakrilat (HDDA), Tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA), Trimetilolpropantriakrilat (TMPTA) ve Pentaeritroltetraakrilat (PT4A), Epoksidiakrilat (P-3016, % 75) ve tripropilenglikoldiakrilat (TPGDA, % 25) karışımı (Photomer 3038), Cognis France firmasından sağlanmış ve alındığı gibi kullanılmıştır. Polietilen glikol monoakrilat (PEGMA), Polietilen glikol diakrilat (PEGDA) Aldirch firmasından alınmıştır.

3.2 Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler

UV-görünür bölge absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları Varian Cary 50 Conic spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir, foto-DSC ölçümleri ise orta basınçlı civa lambası (PCA ünitesi) içeren TA-DSCQ100 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. PCA ünitesi 250-

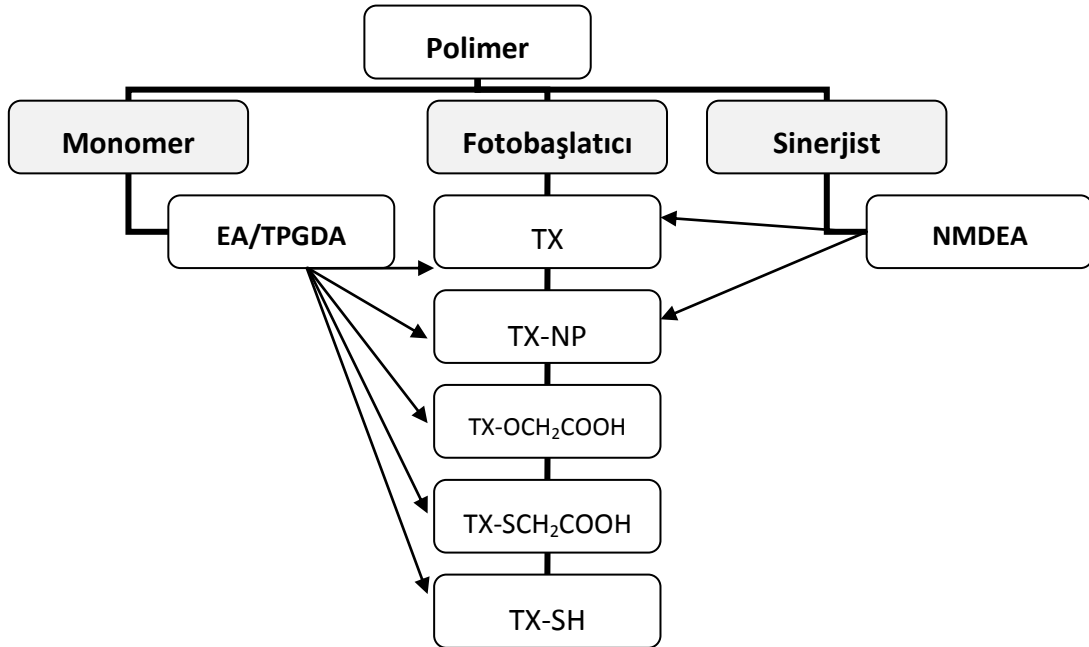
650 nm aralığında radyasyon yayar ve UV radyometre ile ölçülebilen 0-80 mW/cm² arası ışık şiddeti sağlar.

Floresans çalışmaları Horiba Jobin Yvon firmasının FloroMax-3 cihazı ile çalışılmıştır. SEM görüntüleri Jeol JSM 6335 ile alınmıştır.

DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Fotobaşlatıcı Tipinin Fotopolimerleşme Kinetiklerine Etkilerinin Foto-DSC ile İncelenmesi

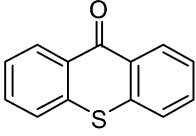
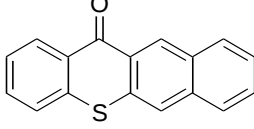
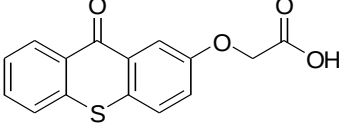
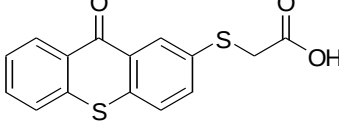
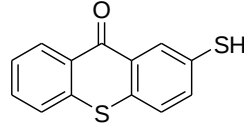
Örnek formülasyonlarımız temelde; monomer ve fotobaşlatıcı olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Monomer olarak EA/TPGDA ile kodlanmış diakrilat kullanılmıştır. EA/TPGDA: % 75 Epoksi diakrilat ve % 25 Tripropilenglikol-diakrilattan oluşur (Şekil 4.1).



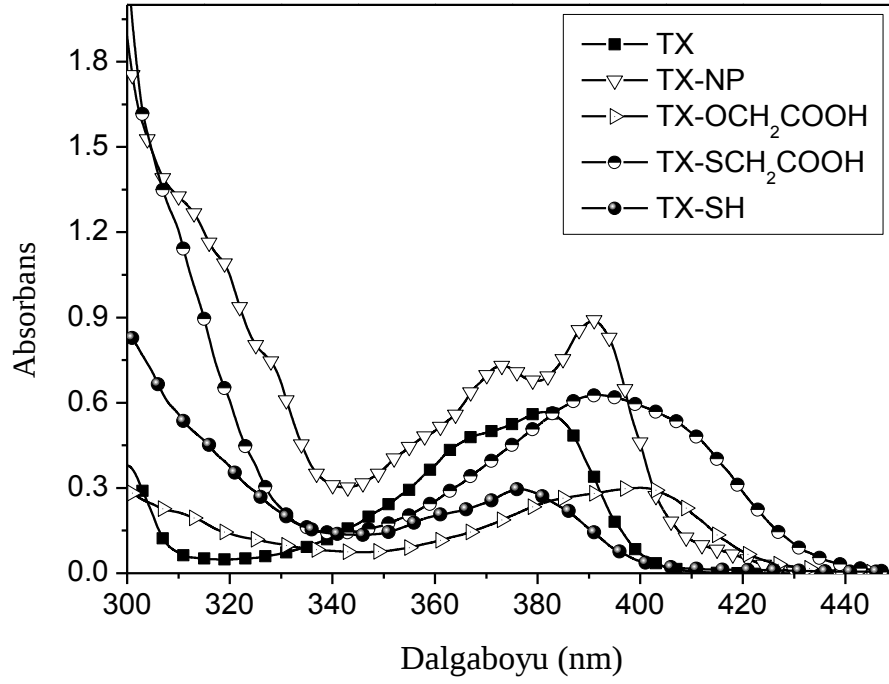
Şekil 4. 1 Fotopolimerleşme ile sertleşen polimer ve onu oluşturan bileşenler

EA/TPGDA diakrilatının farklı fotobaşlatıcılar beraberinde aminli ve aminsiz formülasyonları hazırlandı. Bu formülasyonlar % 99,5 monomer, % 0,5 başlatıcı ya da % 94,5 monomer, % 0,5 fotobaşlatıcı ve % 5 bir tersiyer amin olan N-Metildietanolamin (NMDEA) içerecek şekilde hazırlandı. Fotobaşlatıcı olarak Tiyokzanton (TX) ve onun türevleri olan TX-NP [62], TX-OCH₂COOH, TX-SCH₂COOH (Aydın vd. [54], [64]) , TX-SH (Çokbağlan vd. [65]) kullanılmıştır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4. 1 Fotobaşlatıcı formülasyonları ve kimyasal gösterimleri

1		TX
2		TX-NP
3		TX-OCH ₂ COOH
4		TX-SCH ₂ COOH
5		TX-SH

TX ve TX-NP fotobaşlatıcıları tek başlarına fotopolimerleşmeyi başlatamadıklarından bir tersiyer amin olan NMDEA yardımcı başlatıcısı (coinitiator) ile beraber kullanılırlar. Çizelge 4.1’de verilen tiyokzanton türevli fotobaşlatıcıların dimetilformamit (DMF) çözücüsü içerisinde UV absorbands spektrumları Şekil 4.2’deki gibidir.

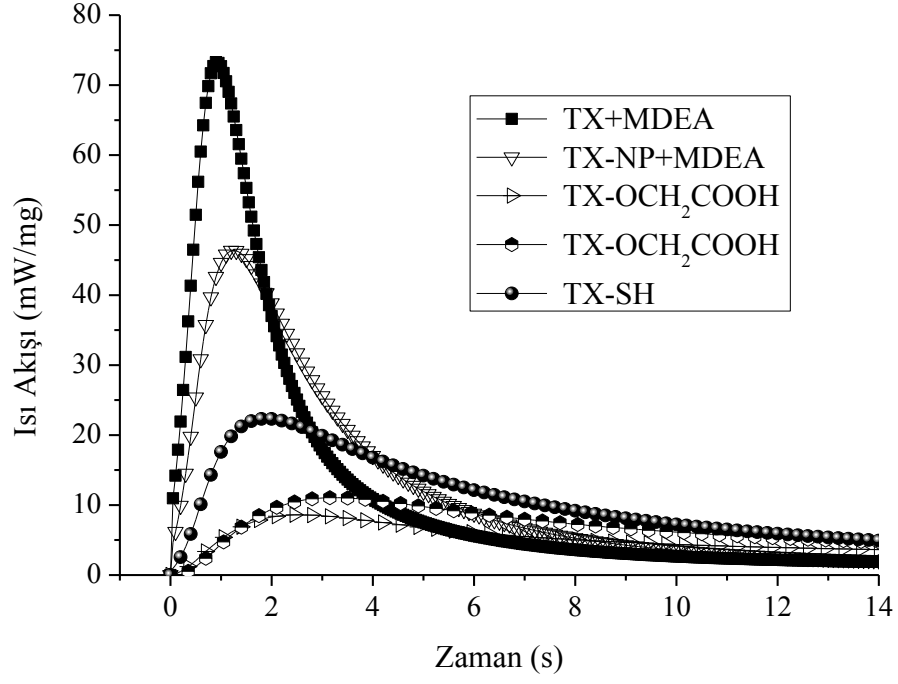


Şekil 4. 2 Tiyokzanton bazlı fotobaşlatıcıların absorpsiyon spektrumları

TX-OCH₂COOH, TX-SCH₂COOH, TX-SH tek başlarına (one component) fotopolimerleşmeyi başlatabilirler.

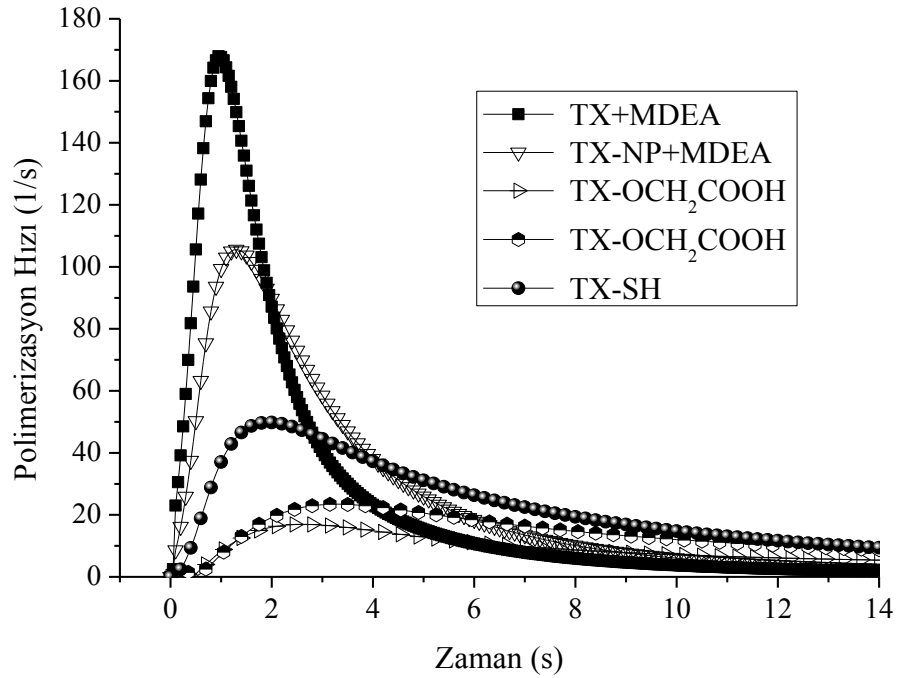
4.1.1 Polimerizasyon Hızı ve Monomer Dönüşüm Yüzde Değerlerinin Hesaplanması

Foto-DSC ölçümleri oda sıcaklığında (24,92 °C) izotermal olarak, azot atmosferi altında yürütüldü. Alüminyum kaplara 2,1±0,1 mg tartılarak yerleştirilen örnekler oda sıcaklığında azot atmosferinde (akış: 50 ml/dak) 3 dk süre boyunca 40 mW/cm²'lik sabit UV ışık şiddeti ile aydınlatıldılar. Hazırlanan aminli veya aminsiz 5 farklı fotobaşlatıcıyla, EA/TPGDA diakrilatının fotopolimerleşmesinin zamana karşı ısı akış grafiği "Q series explorer" programı ile "TA DSCQ100" cihazından direkt elde edilmiştir (Şekil 4.3).

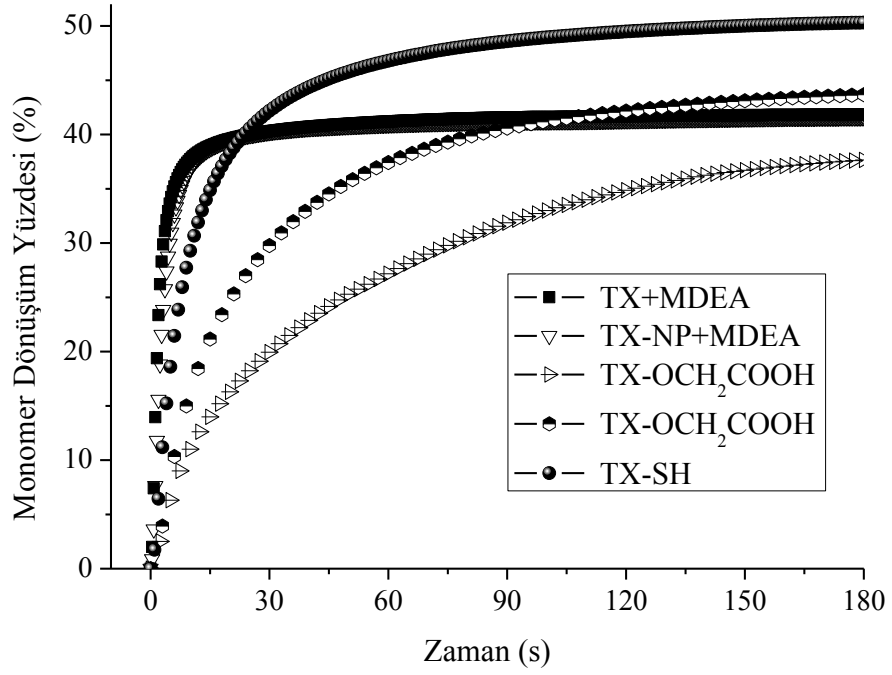


Şekil 4. 3 Tiyokzanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akış grafiği

Isı akış grafiğinden Eşitlik 2.17 ile zamana karşı polimerizasyon hızı ve monomer dönüşüm yüzdeleri grafiği çizdirilir (Şekil 4.4 ve 4.5).



Şekil 4. 4 Tiyokzanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hız grafiği



Şekil 4. 5 Tiyoکزanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzde grafiğı

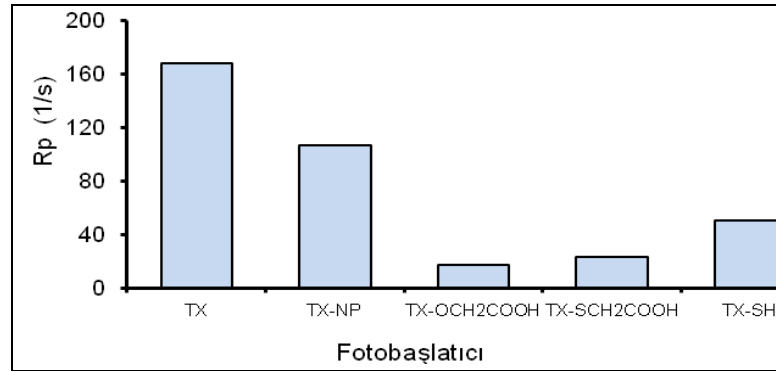
Foto-DSC` den elde edilen (Şekil 4.3) ve hesaplanıp çizdirilen (Şekil 4.4 ve 4.5) tüm grafiklerden elde edilen tüm değerler Çizelge 4.2`de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4. 2 Tiyoکزanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları

Fotobaşlatıcı		Monomer	t_{max}	H_{max}	$10^3 \times R_{pmax}$	C_{Rpmax}	C_s
TX türevleri	%	Diakrilat	(s)	(W/g)	(s ⁻¹)	(%)	(%)
TX+MDEA	0,5	EA/TPGDA	1,0	73	168	9	41,9
TX-NP+MDEA	0,5	EA/TPGDA	1,3	46	106	8	41,7
TX-OCH ₂ COOH	0,5	EA/TPGDA	2,6	9	17	3	38,3
TX-SCH ₂ COOH	0,5	EA/TPGDA	3,3	12	23	5	44,0
TX-SH	0,5	EA/TPGDA	1,9	22	50	6	50,5

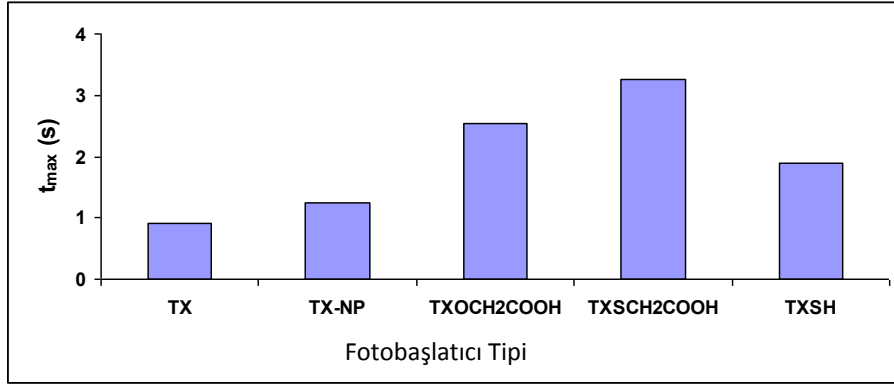
Tiyokzantonlar tersiyer aminlerle kullanıldıklarında etkili fotobaşlatıcılardır. Amin kullanılarak diakrilatin polimerleşmesinin gerçekleştiği formülasyonların polimerleşme hızları aminsizlere göre oldukça yüksektir (Corrales vd. [247]). Çizelge 4.2’de de görüldüğü gibi, TX ve TX-NP fotobaşlatıcıları tek başlarına polimerizasyonu başlatamadıklarından bir tersiyer amin olan NMDEA ile beraber kullanılmıştır. Bu N-metil grubu içeren aminler oldukça reaktiftirler (Dietliker [9]) ve bunlarla gerçekleştirilen reaksiyonların polimerizasyon hızları ($R_{p_{max}}$) diğerlerinininkine oranla daha yüksektir (Şekil 4.6). Fakat amin bulunan formülasyonların reaksiyonları o kadar hızlı (t_{max} değerleri 1 ve 1,3 sn ile en kısa olanıdır, Şekil 4.7) gerçekleşir ki ortamın çapraz bağ yoğunluğu birden artar ve doymamış akrilatlar beraberinde sonlanırlar. Böylece, monomer dönüşüm yüzdeleri beklenilenin altında gerçekleşmiştir.

Diğer taraftan TXOCH₂COOH ile başlatılmış reaksiyonun polimerizasyon hızı ($R_{p_{max}}$) diğerlerine göre en düşük olanıdır (Şekil 4.6).



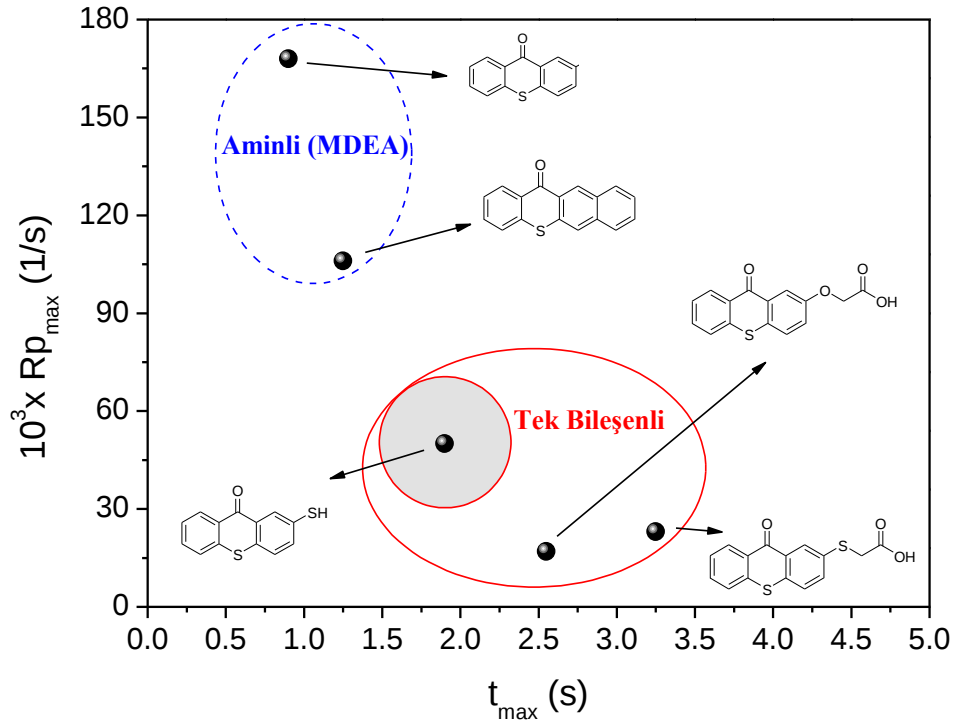
Şekil 4. 6 Farklı fotobaşlatıcılı sistemlerinin maksimum polimerleşme hızları

TX ve TX-NP diğer fotobaşlatıcılara göre daha çabuk jelleştiklerinden camsı geçiş zamanları daha kısadır (Şekil 4.7). Bu amin varlığında çalışan II. tip fotobaşlatıcılar için beklenen bir sonuçtur.

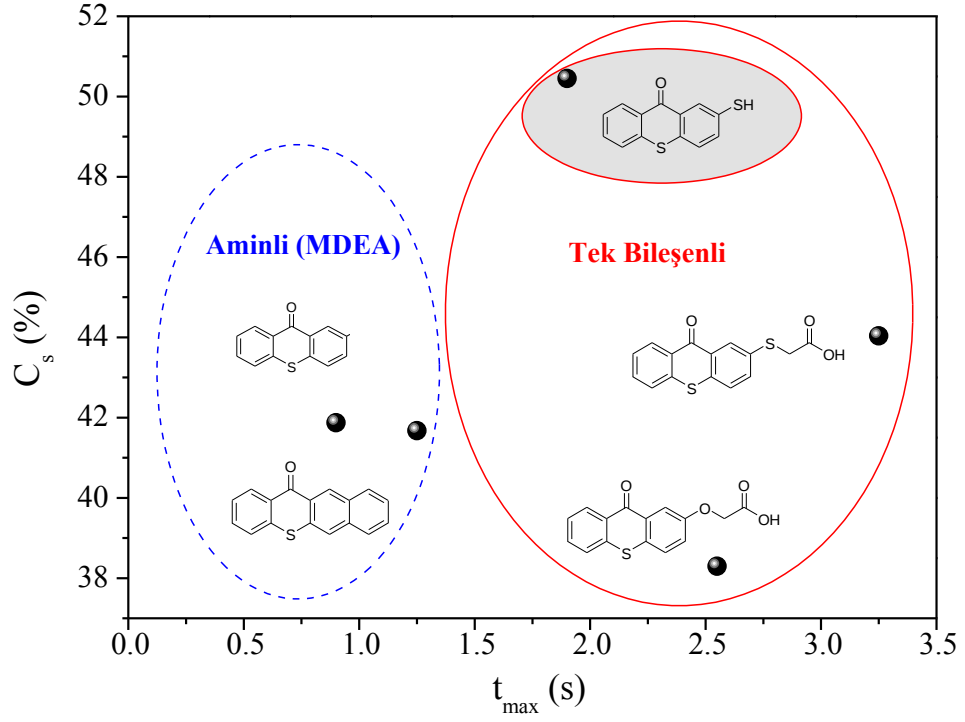


Şekil 4. 7 Farklı fotobaşlatıcılı sistemlerinin maksimum polimerleşme hızları

Buradaki tüm fotobaşlatıcıların epoksidiakrilatları sertleştirme performanslarına yönelik $t_{\max}$ 'a karşın $R_{p\max}$ ve C_s grafikleri çizdirilmiştir (Şekil 4.8 ve 4.9). Şekil 4.8 performans grafiğinde aminli ve tek bileşenli fotobaşlatıcıların fotopolimerleşme etkinliklerinin farkı açıkça gözükmemektedir. Aminli sistemler, en yüksek polimerizasyon hızlarına en kısa zamanda ulaşmışlardır. Fakat reaksiyonlar kısa zamanda tamamlandığından bu olay monomer dönüşüm yüzdelerinde dezavantaj olarak ortaya çıkmıştır ve bu durum Şekil 4.9'da açıkça gözlenmiştir.



Şekil 4. 8 Farklı fotobaşlatıcılı sistemlerinin maksimum polimerleşme hızına ulaşma zamanına bağlı maksimum polimerleşme hızı performans grafiği

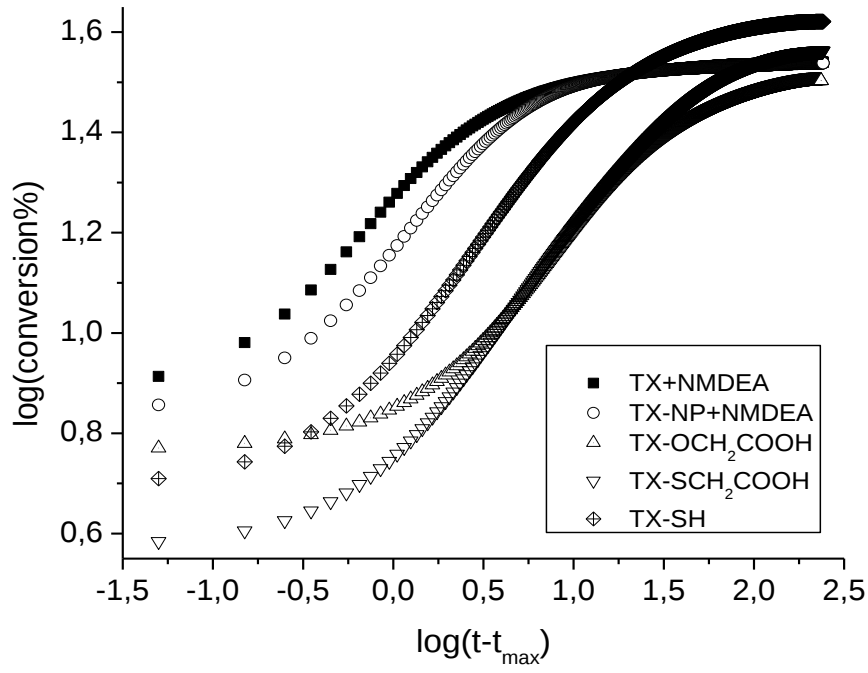


Şekil 4. 9 Farklı fotobaşlatıcılı sistemlerinin maksimum polimerleşme hızına ulaşma zamanına bağlı monomer son dönüşüm yüzdesi performans grafiği

4.1.2 Sızma Teorisinin Uygulanması

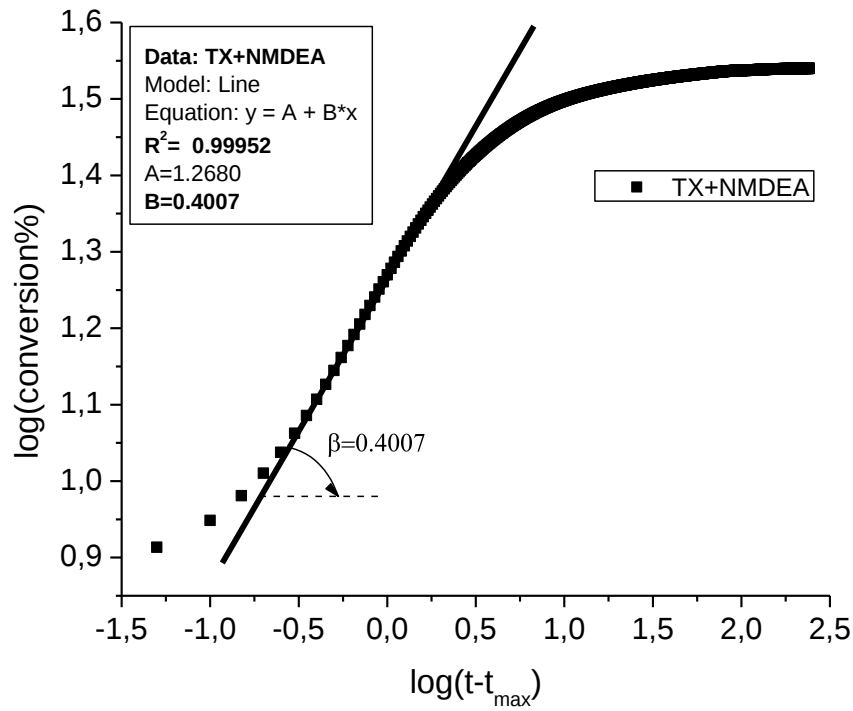
4.1.2.1 β kritik Üslerinin Hesaplanması

Tiyokzanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin jelleşmeye ait camsı geçiş civarındaki β kritik üslerinin hesaplanması için Şekil 4.5'in çift logaritması alınmıştır ve Şekil 4.10 çizdirilmiştir.

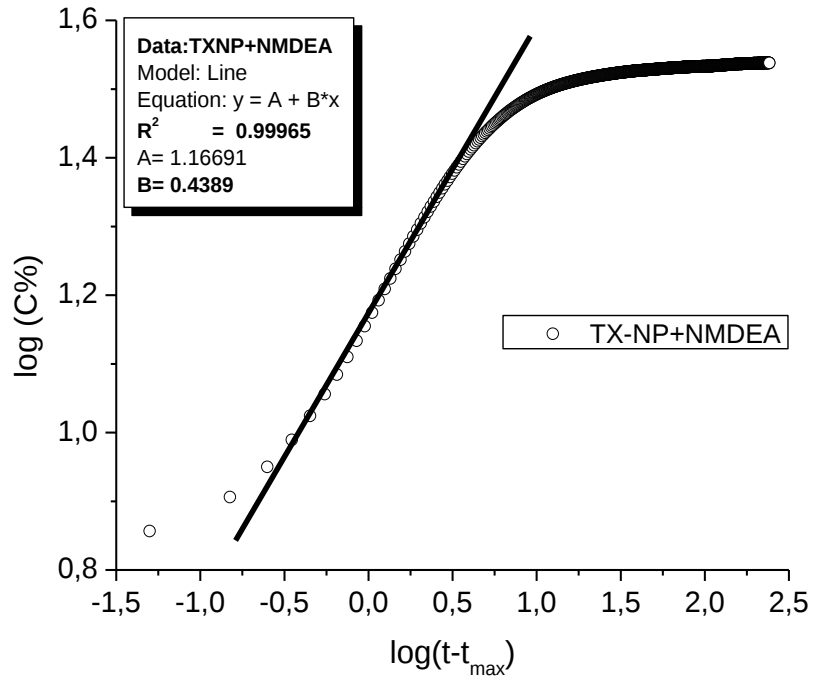


Şekil 4. 10 Tiyokzanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t > t_{\max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği

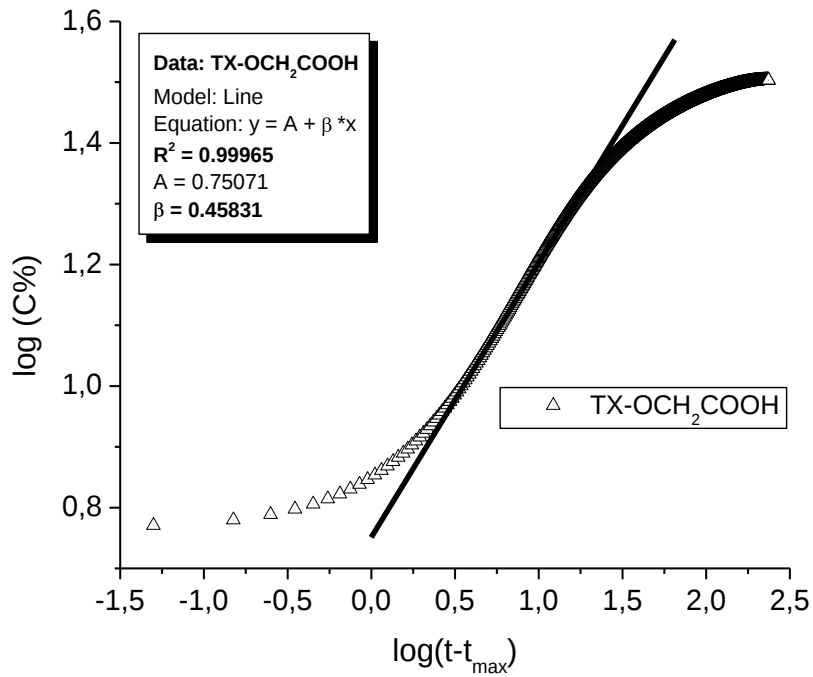
Buradaki tüm eğriler için $t_{\max}$ ($=t_g$) a en yakın en uzun lineer çizginin eğimi alınarak β 'lar hesaplatılmıştır (Şekil 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15).



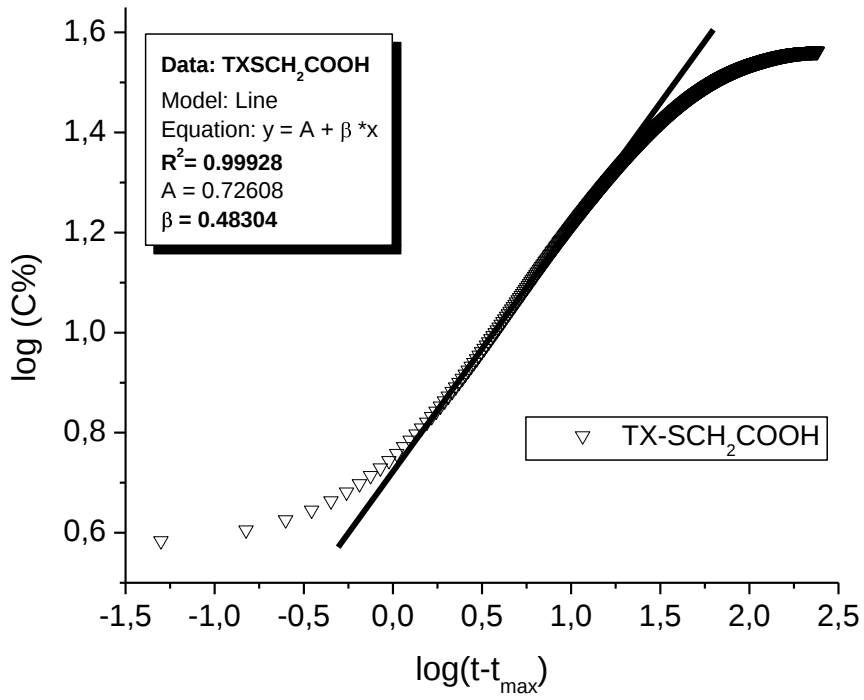
Şekil 4. 11 TX fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t > t_{\max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizginin eğimi



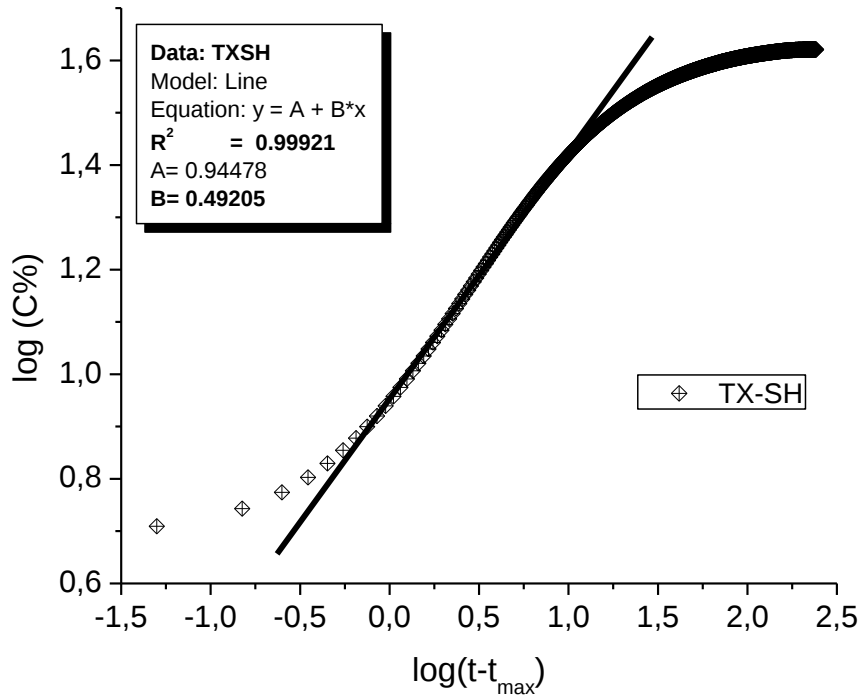
Şekil 4. 12 TX-NP fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t > t_{\max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizginin eğimi



Şekil 4. 13 TX-OCH₂COOH fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t > t_{\max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizginin eğimi



Şekil 4. 14 TX-OCH₂COOH fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t > t_{max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizginin eğimi



Şekil 4. 15 TX-SH fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t > t_{max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizginin eğimi

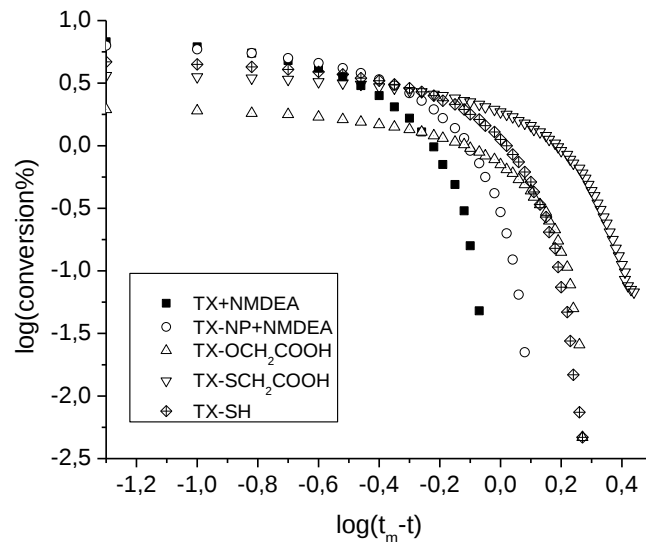
Hesaplanan tüm evrensel jel kesri kritik üs değerleri olan β 'lar Çizelge 4.3'de verilmiştir. Bu çalışmada gözlenen β değerleri, literatürde çeşitli kaynaklarda verilen 0,41-0,45 arasındaki β kritik üs değerlerine oldukça yakın çıkmıştır.

Çizelge 4. 3 β kritik üs değerleri

Fotobaşlatıcı	β değeri	R^2	Aralık (s)
TX	0,40	0,9995	(1/2,5)
TX-NP	0,44	0,9997	(2/4)
TX-OCH ₂ COOH	0,46	0,9997	(11/24)
TX-SCH ₂ COOH	0,48	0,9993	(11/24)
TX-SH	0,49	0,9992	(3/10)

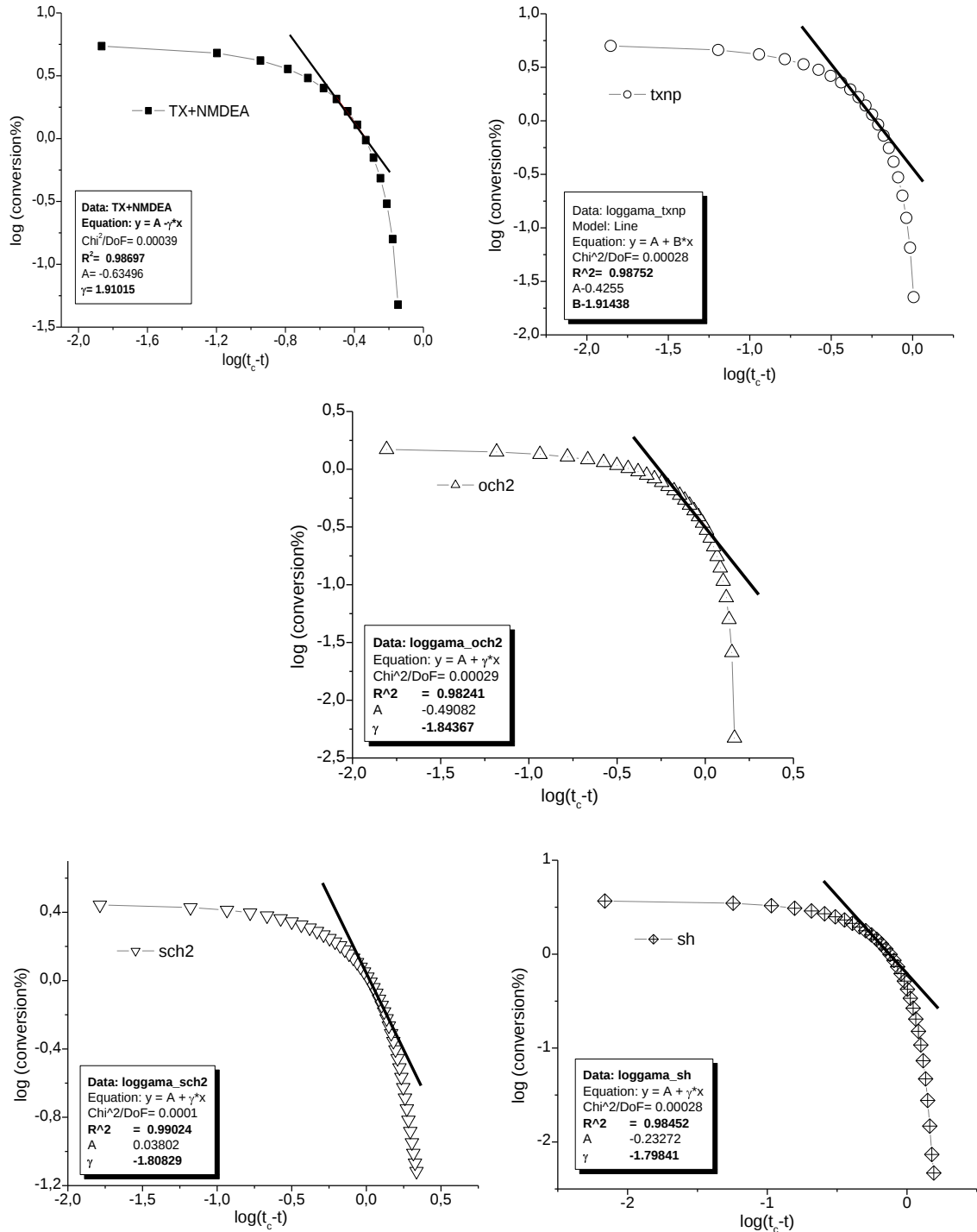
4.1.2.2 γ Kritik Üslerinin Hesaplanması

Eşitlik 2.48'e göre $t < t_{\max}$ bölgesinde β hesaplamalarında yapılan işlemler tekrarlanarak γ üsleri için çift logaritmik eğrileri çizdirilir (Şekil 4.16).



Şekil 4. 16 Tiyokzanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile başlatılmış EA/TPGDA monomerlerinin fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t < t_{\max}$ bölgesinde çift logaritmik grafiği

Her başlatıcı için Şekil 4.16'dan lineer bölgeler taranarak eğimlerinden γ kritik üslerine bakılmıştır (Şekil 4.17). Ama tüm fotobaşlatıcılar için $t_{\max}$ civarında lineer bir bölgeye rastlanmadığından γ kritik üsleri saptanamamıştır (Şekil 4.17).



Şekil 4. 17 Tiyo-kanton bazlı farklı fotobaşlatıcılar ile EA/TPGDA'nın fotopolimerleşme dönüşüm eğrilerinin $t < t_{\max}$ bölgesinde çift logaritmik grafikleri

Tiyokzanton bazlı başlatıcılarla gerçekleştirilen çok fonksiyonlu akrilatların fotopolimerleşmeleri oldukça hızlı gerçekleşen reaksiyonlardır. Çok hızlı bir şekilde çapraz bağlanmaya giderek sonlanır. Bunu polimerizasyon hızının en yüksek değere çıktığı zamanın (t_{max}) ne kadar az olduğuna bakarak anlayabiliriz (Çizelge 4.2 ve Şekil 4.7). t_{max} değerleri yaklaşık 1-2 saniyedir. Bu t_{max} değeri bir kritik değerdir. Bu değerden önceki değerlerde hesaplanan ve oluşan mikrojellerin geometrik büyüklüğü hakkında bilgi içeren γ değerlerini 1-2 saniyelik bir zaman dilimi içerisinde foto-DSC ile izleyerek hesaplanması problem oluşturmaktadır. Bu yüzden, fotopolimerleşme kinetiklerine etkileyen diğer tüm parametrelerle gerçekleştirilmiş jelleşmelerin (sertleşmenin ilk basamaklarını içeren bölge) sol fazındaki γ değerleri hesaplanmamıştır.

4.1.3 Fenomonolojik Model ile Fotobaşlatıcı Tipinin Fotopolimerleşme Süreçlerine Etkilerinin Belirlenmesi

Fotobaşlatıcı tipinin fotopolimerleşme süreçlerine etkilerini incelemek için, monomer dönüşüm yüzdelere karşı polimerizasyon hızı eğrilerine en uygun veya diğer bir anlamda bu süreci en iyi modelleyen fenomenolojik modelin seçimini yapmak önemlidir.

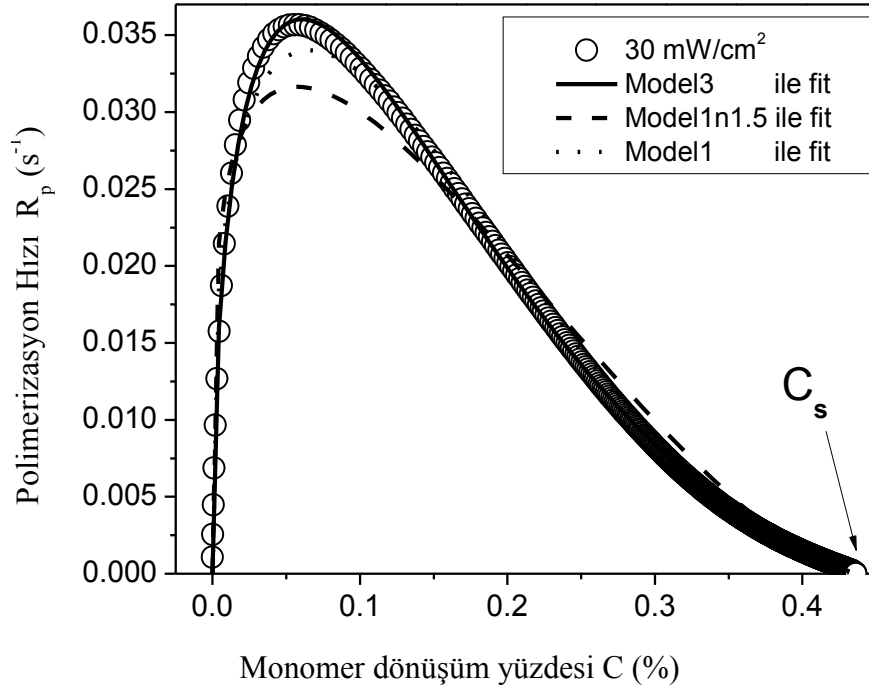
Bunun için ilk önce, belirli şartlar altında bir fotopolimerleşme gerçekleştirilmiştir. 30 mW/cm² ışık şiddetinde, oda sıcaklığında ve ağırlıkça % 0,5 TX-SH fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. Monomer dönüşüm yüzdesine karşı polimerizasyon hızı Şekil 4.18’de “o” simgesi ile gösterilmiştir. Bu deneysel sonuca literatürden alınmış Model 1, Model 1(n=1,5), Model 2 (Çizelge 4.4) ile kodlanmış kinetik modeller uygulanarak reaksiyon kinetikleri karakterize edilmiştir (Şekil 4.18).

Çizelge 4. 4 Farklı fotopolimerleşme kinetik modelleri

$R_p = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} C^m (C_s - C)^n$	Model 1
$R_p = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} C^m (C_s - C)^{(3/2)}$	Model 1 n=1.5
$R_p = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} C^m (C_s - C)^n (-\ln[C_s - C])^p$	Model 2

Modellere ilişkin tüm parametreler Origin 8.1 programı ile hesaplanmıştır. Fotopolimerleşmeler için en uygun kinetik model difüzyon parametresinin de dikkate alındığı Model 2 olarak belirlenmiştir. Bilindiği gibi monomerlerin fonksiyonlitesinin artması ile polimerleşme daha hızlı ve kısa sürede gerçekleşir. Diakrilat monomerlerde iki fonksiyonlu olduklarından kısa sürede çapraz bağlanırlar ve reaksiyonları camsılaşıp sonlanır. Polimerleşmenin bu son basamağında ortamın viskozitesi çok arttığı için moleküler hareketliliklerde ciddi kısıtlanmalar olur. Reaktif türlerin hareketliliğinin azalması, radikalik türlerin polimer zincirleri arasından difüzyonunu önemli ölçüde etkiler.

Bu yüzden polimerleşmenin difüzyon kontrollü davranışını daha iyi ortaya koyabilmesi için “Model 2” seçilmiştir. Şekil 4.18’te de görüldüğü gibi Model 2, TX-SH fotobaşlatıcısı ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin polimerizasyonunu en iyi ifade eden modeldir. Model 2’den elde edilen R^2 değerinin diğer modellere göre 1’e daha yakın olması matematiksel olarak daha fazla parametre sayısına (A, E_a , m, n, p) sahip olmasındandır (Çizelge 4.5). Bir eğrinin bir denkleme uydurulması için denklemdaki parametre sayısının fazla olması matematiksel (R^2 değeri için) olarak avantaj sağlasa da kimyasal sürecin yorumlanması bakımından dezavantaj oluşturur.



Şekil 4. 18 TX-SH (% 0,5) fotobaşlatıcısı ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin polimerizasyonunun monomer dönüşüm yüzdesine karşı polimerizasyon hız grafiği

Çizelge 4. 5 30 mW/cm²'lik sabit ışık şiddetinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşme eğrilerinin farklı modellere uydurulması ile elde edilen fotopolimerleşme kinetik parametre değerleri

Parametre	Model 1	Model 1(n=1,5)	Model 2
R ²	0,9935	0,9819	0,9994
A	0,025	0,18	0,019
E _a (kJ/mol)	7,4	0,8	5,9
m	0,33	0,23	0,48
C _s (%)	0,44	0,44	0,44
n	1,89	1,50	0,51
p	-	-	2,40

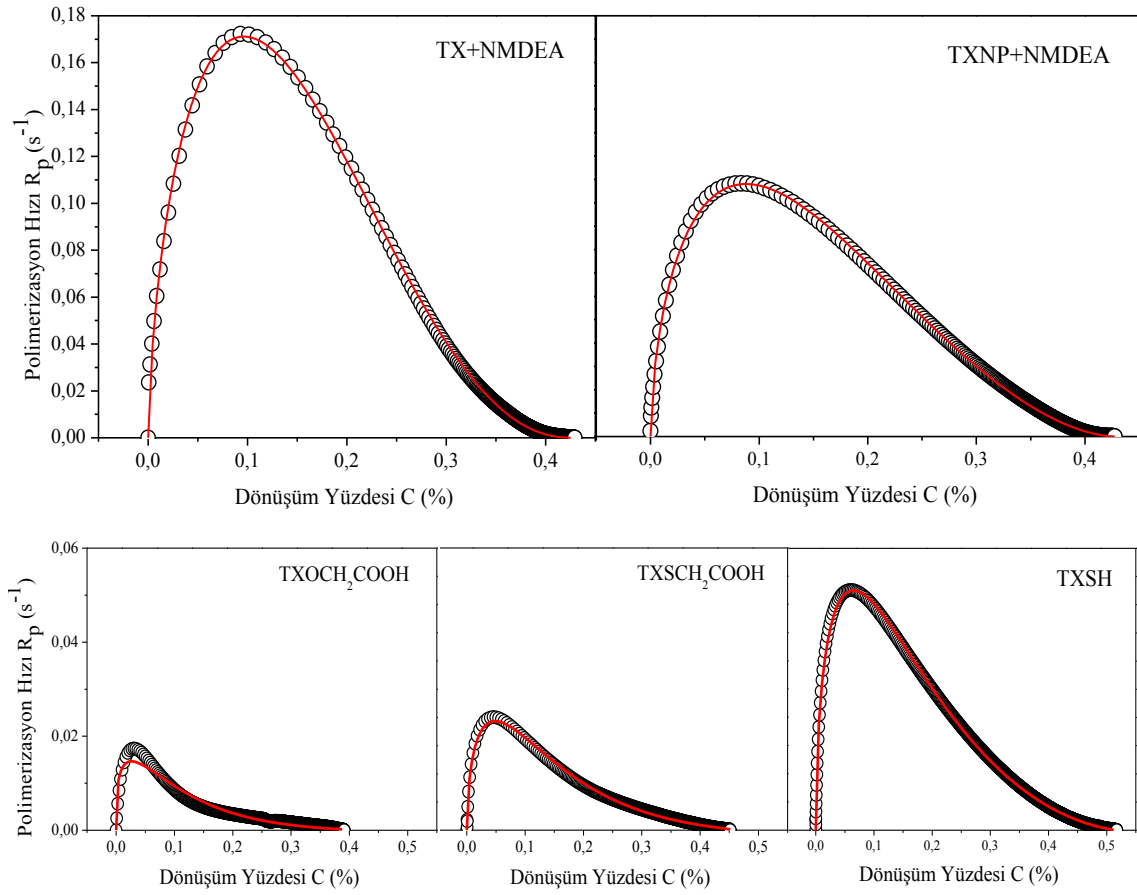
Fakat Model 2'deki 5 parametrenin fotopolimerleşme süreçlerinde neyi ifade ettiği belli olduğundan bu dezavantaj ortadan kalkar. Özellikle Şekil 4.18'de belirgin bir şekilde görüldüğü gibi, reaksiyon hızının maksimum olduğu bölgede Model 2'nin çok iyi çalışması bu modelin kullanılmasını salık vermektedir.

UV ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyonları oldukça hızlı reaksiyonlar olduğundan reaksiyon kısa bir sürede tamamlanır. Formülasyonun UV ışığına daha fazla maruz bırakılması ile monomer son dönüşüm yüzdesi çok fazla arttırılamaz. Sürenin uzaması reaksiyonun difüzyon kontrollü bölgesi ile ilişkili p parametresini önemli ölçüde değiştirirken diğer tüm parametrelerde önemli bir değişiklik gözlenmez (Çizelge 4.6). Reaksiyonun son dönüşüm bölgesinin uzatılması ile p parametresinin artması, çapraz bağ yoğunluğunun artışı ile aktif uçların daha etkin difüzyon bariyeri ile karşılaşmasının bir sonucudur. Reaksiyon süresi uzadığından daha fazla doymamış bağ açılmış böylece reaksiyon süresi boyunca aşılması gerekli enerji miktarı olan E_a artmıştır.

Çizelge 4. 6 Farklı sürelerde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşme eğrilerinin Model2'ye uydurulması ile elde edilen kinetik parametre değerleri

Parametre	180 s	250 s
R^2	0,99945	0,99948
A	0,0496	0,0391
E_a	13,3	14,0
m	0,648	0,646
C_s	0,428	0,429
n	2,40	2,46
p	0,17	0,24

Fotobaşlatıcı tipinin fotopolimerleşme kinetiği üzerine etkileri FMd'ler ile incelemek üzere EA/TPGDA epoksidiakrilat monomerinin farklı fotobaşlatıcılar beraberinde aminli ve aminsiz formülasyonlarının fotopolimerleşme kinetik parametreleri, foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızına karşı monomer dönüşüm eğrilerinin Model2 uydurulması ile hesaplanmıştır (Şekil 4.19). Fotobaşlatıcı olarak TX ve onun türevleri olan TX-NP, TX-OCH₂COOH, TX-SCH₂COOH, TX-SH kullanılmıştır. TX ve TX-NP fotobaşlatıcıları tek başlarına fotopolimerleşmeyi başlatamadıklarından bir tersiyer amin olan N-Metildietilenalanin (NMDEA) yardımcı başlatıcısı (% 5) ile beraber kullanılmıştır.



Şekil 4. 19 40 mW/cm²'lik sabit ışık şiddetinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin farklı fotobaşlatıcılar beraberindeki fotopolimerleşmelerinin monomer dönüşüm yüzdesine karşı hız eğrileri(o) ve bu eğrilere Model 2'nin (—) uydurulması

TX ve TX-NP fotobaşlatıcılı reaksiyonlarda, aminlerin yardımcı başlatıcı olarak bulunmasından dolayı çarpışma frekansı olan A (polimerleşme hızı ön katsayısı) değerlerinde diğerlerine oranla artış gözlenmiştir. Bu iki fotobaşlatıcının kendisi radikal oluşturmaz. Ortamdaki aminlerden hidrojen kopararak oluşan aminoalkil radikalleri üzerinden reaksiyonu başlatırlar. Aminoalkil radikalleri çok etkin olduklarından ve de reaksiyonda ağırlıkça % 5 gibi yüksek bir değerde olduğundan reaksiyon kısa sürede yüksek hızlara ulaşır. Reaksiyonun başlama basamağındaki bu hız (R_i) kinetik parametrelerden düşük dönüşüm bölgesine ait jelleşme üsteli (m) değerlerinin artışıyla sonuçlanır (Çizelge 4.7). Aminle çalışan reaksiyonların m değerleri 0,6-0,7 civarındayken diğer reaksiyonların m değerleri 0,3-0,5 civarında kalmıştır. Aminli sistemlerin Çizelge 4.2'de gösterildiği gibi $C_{R_{pmax}}$ değerleride m ile orantılı olarak yüksek olması dikkate değerdir.

Toplam reaksiyon derecesi olan $m+n$ değerinde m 'nin artışıyla beraber aminli sistemlerde yüksek çıkması beklenendir. TX ve TX-NP'nin R_{pmax} değerlerinin yüksek olması $m+n$ değeri yüksek çıkmasının bir işaretidir (Çizelge 4.2).

UV ile sertleşen süreçlerin aktivasyon enerjileri oldukça düşüktür ve bu değer 0 ile 20 kJ/mol arasında değişir (Matyjaszewski ve Davis [220]). Bütün fotobaşlatıcılar ile EA/TPGDA monomerinin fotopolimerizasyonu için gerekli E_a değerleri 20 kJ/mol değerinin altında kalmıştır (Çizelge 4.7).

Polimerleşmede büyüme basamağı kuvvet üsteli n değerlerinin m değerleri gibi aminli sistemlerde yüksek çıkması beklenendir. Burada TX-OCH₂COOH ve TX-SCH₂COOH fotobaşlatıcılarının görev aldığı fotopolimerizasyon süreçlerinin n değerlerinin negatif çıkması bu reaksiyonlarda yan ürünlerin oluşması ve bu oluşan yan ürünlerin zincir transfer ajanı gibi davranıp polimerizasyon hızlarını düşürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4. 7 40 mW/cm²'lik sabit ışık şiddetinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin farklı fotobaşlatıcılar beraberindeki fotopolimerleşmelerinin Model 2'ye uydurulmasıyla elde edilen kinetik parametre değerleri

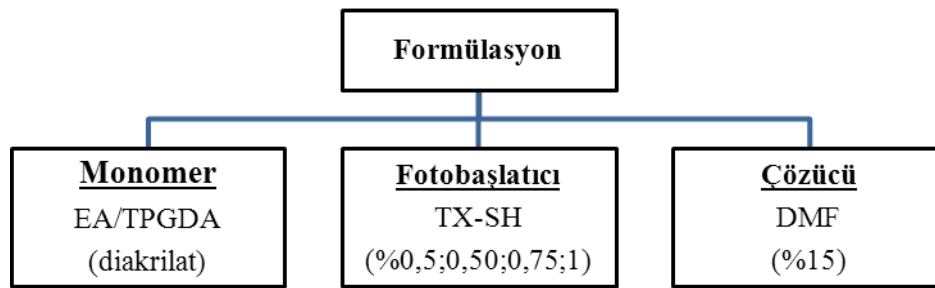
Fotobaşlatıcı	TX	TX-NP	TX-OCH ₂ COOH	TX-SCH ₂ COOH	TX-SH
R²	0,9995	0,9995	0,9598	0,9956	0,9995
A	0,040	0,023	0,005	0,008	0,015
E_a (kJ/mol)	14,0	11,6	3,6	4,7	6,6
m	0,65	0,58	0,31	0,51	0,51
Cs (%)	0,43	0,43	0,39	0,45	0,52
n	2,45	1,53	-0,77	-0,40	0,71
p	0,24	-0,75	-5,06	-4,2	-2,3
m+n	3,1	2,1	-0,5	0,1	1,2

Bu çalışmada p 'nin yorumlanması oldukça güçtür. Son dönüşüm bölgesinde camsılaşmayla beraber polimerizasyonun sonlandığı bu basamakta difüzyon üsteli (p) birçok etki gerçekleştiğinden perdelenmiştir. Genel olarak TX-OCH₂COOH ile gerçekleştirilen çalışmada R^2 'nin düşük olması ve de n ve p değerlerinin negatif çıkması

bu fotobaşlatıcı ile gerçekleştirilen reaksiyonların polimerizasyon hızlarının monomer dönüşüm yüzdelerinin düşük kalmasıyla ilişkilidir.

4.2 Fotobaşlatıcı Konsantrasyonu ve Işık Şiddetinin Fotopolimerleşme Kinetiklerine Etkilerinin Foto-DSC ile İncelenmesi

Bu çalışmadaki formülasyon temel olarak; monomer ve fotobaşlatıcı olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Monomer olarak EA/TPGDA ile kodlanmış diakrilat kullanılmıştır. EA/TPGDA: % 75 Epoksi akrilat ve % 25 Tripropilenglikoldiakrilat'tan oluşur (Şekil 4.20).



Şekil 4. 20 Fotopolimerleşme ile sertleşen polimer ve onu oluşturan bileşenler

Çalışmadaki formülasyonlar ağırlıkça % 0,25; 0,5; 0,75; 1 oranlarda fotobaşlatıcı (TX-SH) ve monomer (EA/TPGDA), içerecek şekilde hazırlandı. İlk önce TX-SH DMF içinde çözüldü ve çözelti monomer içine katıldı ve 1 gün boyunca manyetik karıştırıcı ile karanlık ortamda karıştırıldı.

TX-SH, II. tip tek bileşenli bir başlatıcı olduğundan, formülasyonlarda herhangi bir yardımcı başlatıcıya (NMDEA vb.) gereksinim duyulmamıştır.

4.2.1 Polimerizasyon Hızı ve Monomer Değişim Yüzde Değerlerinin Hesaplanması

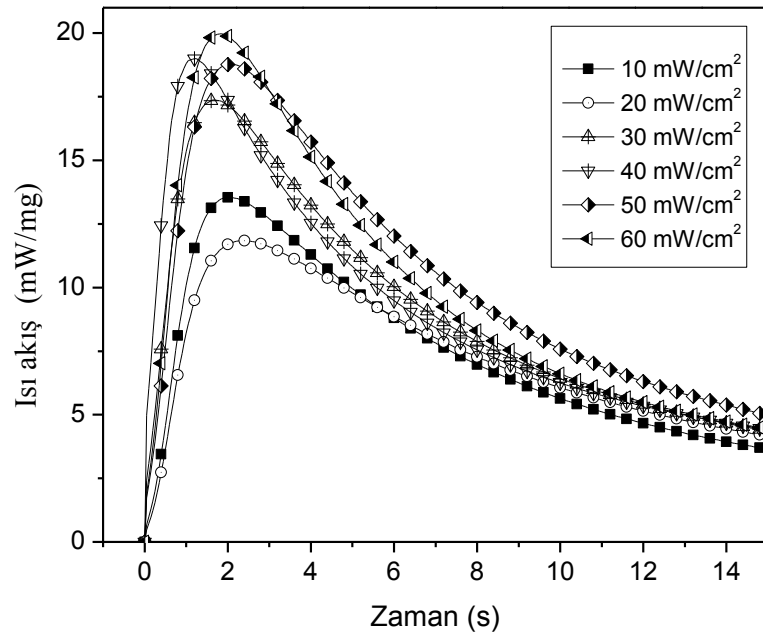
Bu çalışmada EA/TPGDA'nın farklı ışık şiddetlerinde fotobaşlatılmış polimerizasyonu TA DSCQ100 V9.0 Build 275 cihazı ve orta basınçlı civa lambalı foto ünitesi photocalorimeter accessory (PCA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Foto ünitesi, 350–650 nm aralığında ışık yayınımlı yapar ve propların uçlarına takılan filtrelerle göre 1, 2-10 ve 10, 20-100 mW/cm²'lik ışık yoğunluklarında çalışma olanağı sağlar.

Foto-DSC ölçümleri oda sıcaklığında (24,92 °C) izotermal olarak, azot atmosferi altında yürütüldü (50 ml/dk). Alüminyum kaplara 2,1±0,2 mg tartılarak yerleştirilen farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonlarına sahip örnekler 250 s süre boyunca 10-70 mW/cm² arasında değişen UV ışık şiddetleri ile aydınlatıldı. Kalınlıktan bağımsız düzgün sertleşme sağlamak için, örneklerin ağırlıkları yeterince küçük seçilmiştir (Flammershein ve Kunze [248]). Fotopolimerleşmeden sonra oluşan filmlerin ortalama kalınlıkları 0,25 mm civarındadır.

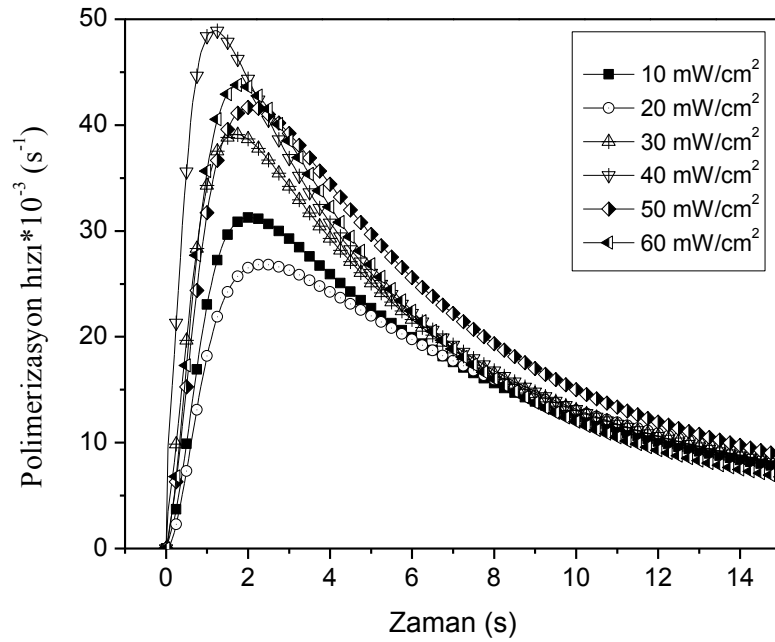
Farklı TX-SH fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında ve farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı ısı akış grafiği “Q series explorer” programı ile “TA DSCQ100 V9.0 Build 275” cihazından direkt elde edilmiştir (Şekil 4.21, 4.24, 4.27, 4.30).

Isı akış grafiklerinden Eşitlik 2.17 kullanılarak zamana karşı polimerizasyon hızı (Şekil 4.22, 4.25, 4.28, 4.31) ve de monomer dönüşüm yüzde (Şekil 4.23, 4.26, 4.29, 4.32) grafikleri çizdirilir. Farklı fotobaşlatıcı miktarı ve ışık şiddeti ile gerçekleştirilmiş fotopolimerleşmelerin foto-DSC grafiklerinden elde edilen tüm değerler Çizelge 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11`de gösterilmiştir.

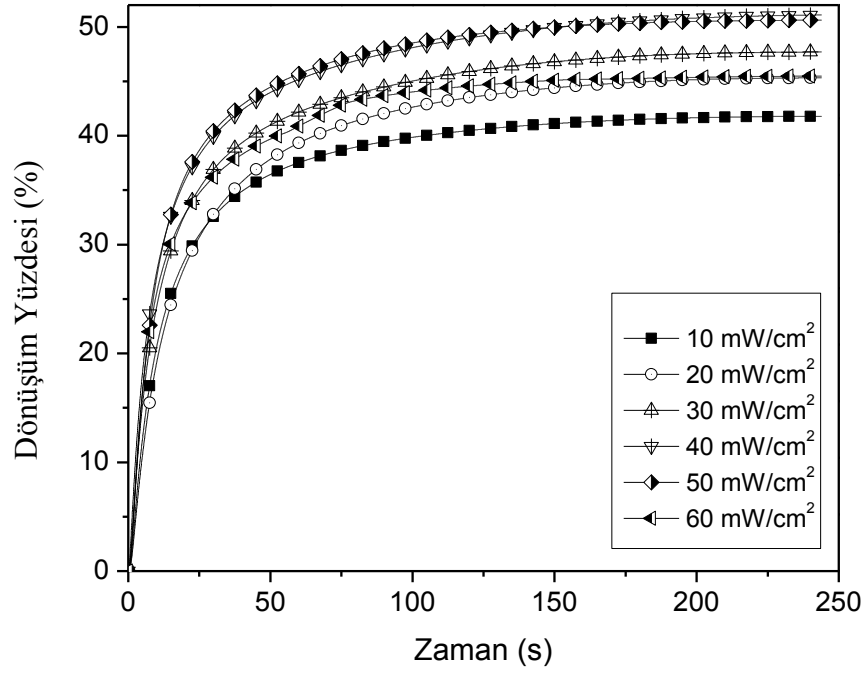
4.2.1.1 TX-SH (%0,25) ile Başlatılmış EA/TPGDA Monomerinin Farklı Işık Şiddetlerindeki Fotopolimerleşmeleri



Şekil 4. 21 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,25) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akışları



Şekil 4. 22 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,25) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hızları



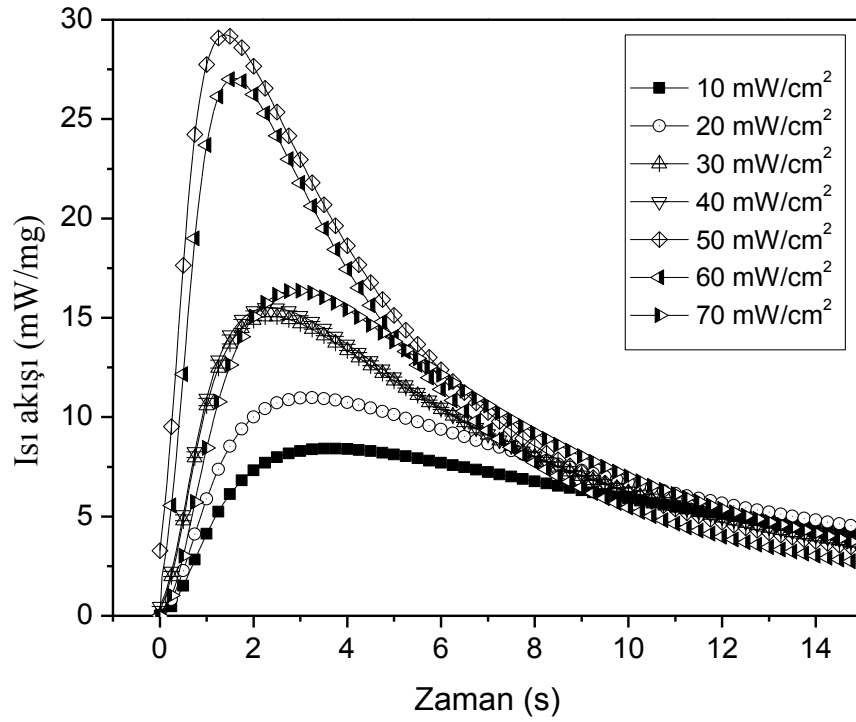
Şekil 4. 23 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,25) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeleri

Çizelge 4. 8 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,25) fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları

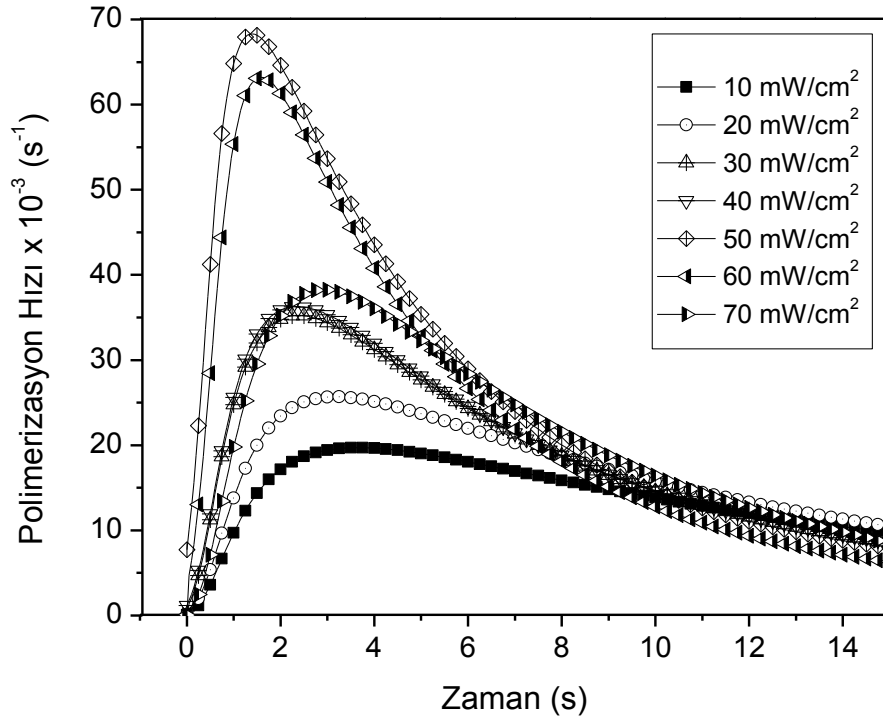
Fotobaşlatıcı		Monomer Karışımı	Kütle (mg)	Işık şiddeti (mW/cm ²)	Foto-DSC Sonuçları			
Gösterim	%				t _g (s)	R _{pmax} x10 ⁻³ (s ⁻¹)	C _{Rpmax} (%)	C _s (%)
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,1	10	2,1	31	4,1	42
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2	20	2,4	27	4,2	45
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,1	30	1,7	39	4,3	48
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2	40	1,2	49	4,2	51
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2	50	2,1	42	5,6	51
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2	60	1,8	44	5,1	45
Ortalama değerler					2,3	46	5,5	56

TX-SH konsantrasyonunun % 0,25 olduğu formülasyonunun fotopolimerleşmesinde 10'dan 40 mW/cm² ışık şiddeti aralığında son dönüşüm yüzdesinde (C_s) artış görüldü. 40-50 mW/cm² ışık şiddetinde C_s değişmedi ve % 51 değerinde bulundu. 60 mW/cm² ışık şiddetinde C_s değerinde düşüş gözlemlendi.

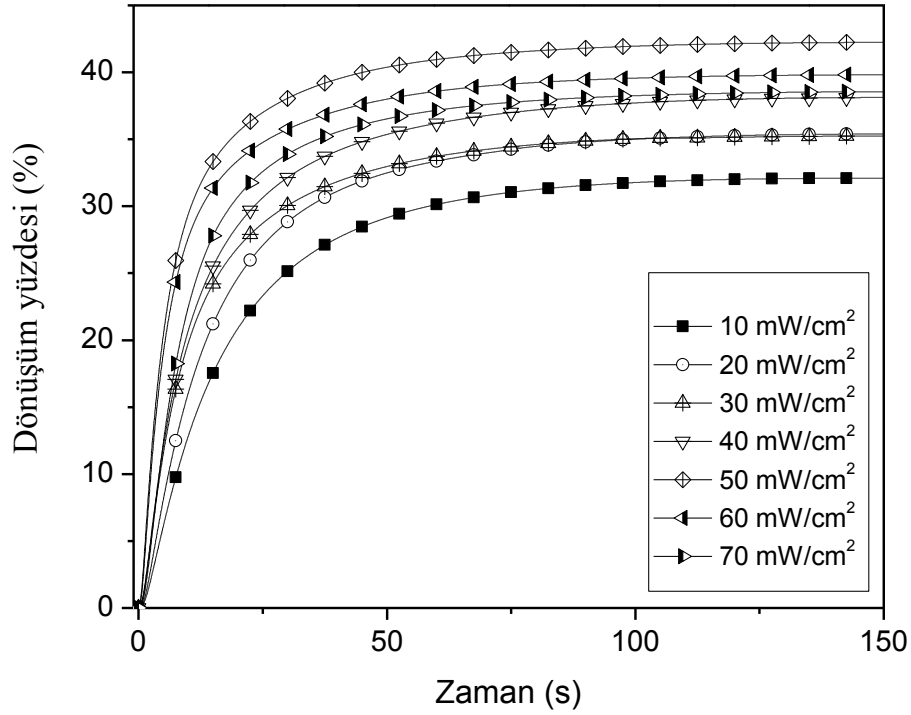
4.2.1.2 TX-SH (% 0,50) ile Başlatılmış EA/TPGDA Monomerinin Farklı Işık Şiddetlerindeki Fotopolimerleşmeleri



Şekil 4. 24 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,50) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akışları



Şekil 4. 25 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,50) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hızları



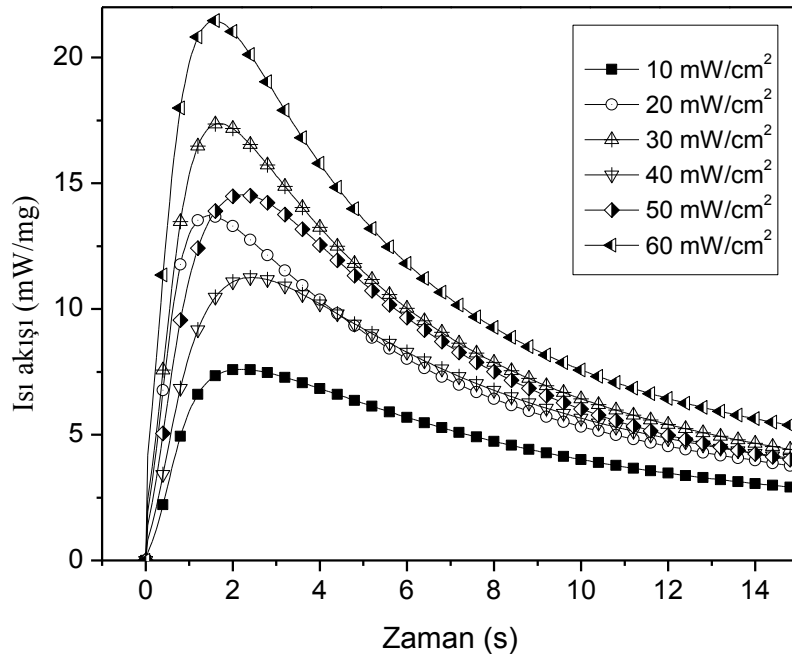
Şekil 4. 26 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,50) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeleri

Çizelge 4. 9 TX-SH (% 0,50) fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları

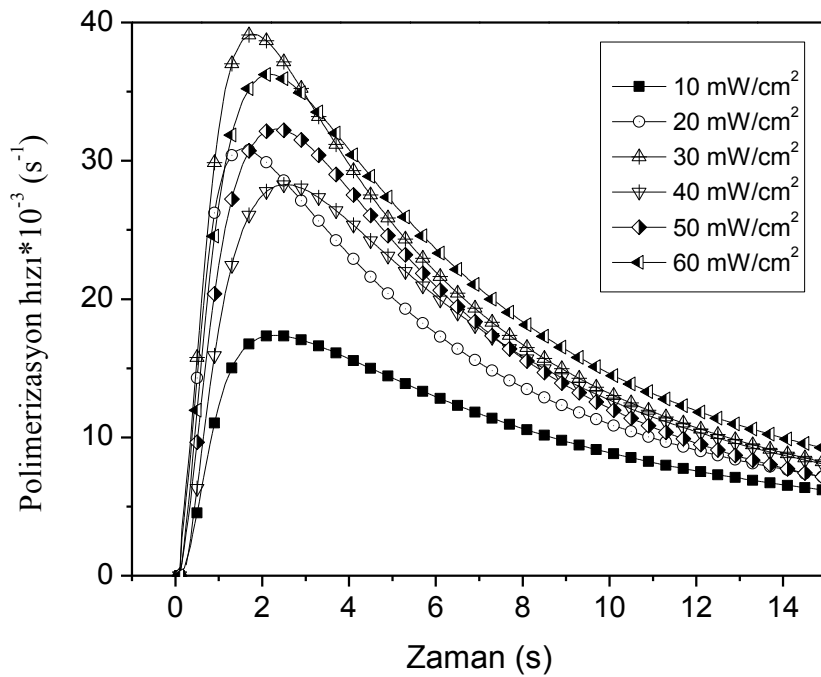
Fotobaşlatıcı		Monomer Karışımı	Kütle (mg)	Işık şiddeti (mW/cm ²)	Foto-DSC Sonuçları			
Gösterim	%				t _g (s)	Rp _{max} x10 ⁻³ (s ⁻¹)	C _{Rpmax} (%)	C _s (%)
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,1	10	3,7	20	5,0	40
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,1	20	3,2	26	5,4	44
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,2	30	2,4	36	5,9	44
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,1	40	2,3	37	5,9	47
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,1	50	1,4	69	6,6	52
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,1	60	1,6	65	6,7	49
Ortalama değerler					2,9	51	7,1	55

TX-SH konsantrasyonunun % 0,5 olduğu formülasyonunun fotopolimerleşmesinde % 52 değeri ile en yüksek C_s 50 mW/cm² ışık şiddetinde gözlemlendi. Işık şiddetinin artırılmasıyla, 60 ve 70 mW/cm² ışık şiddetinde C_s değerinde düşüş bulundu. Bu düşüşün sebebi daha sonra “filtre etkisi” adı altında ele alınacaktır. Burada t_g (reaksiyon hızının en yüksek olduğu zaman), Rp_{max} ve C_s arasında birbirini destekleyen anlamlı bir ilişki vardır.

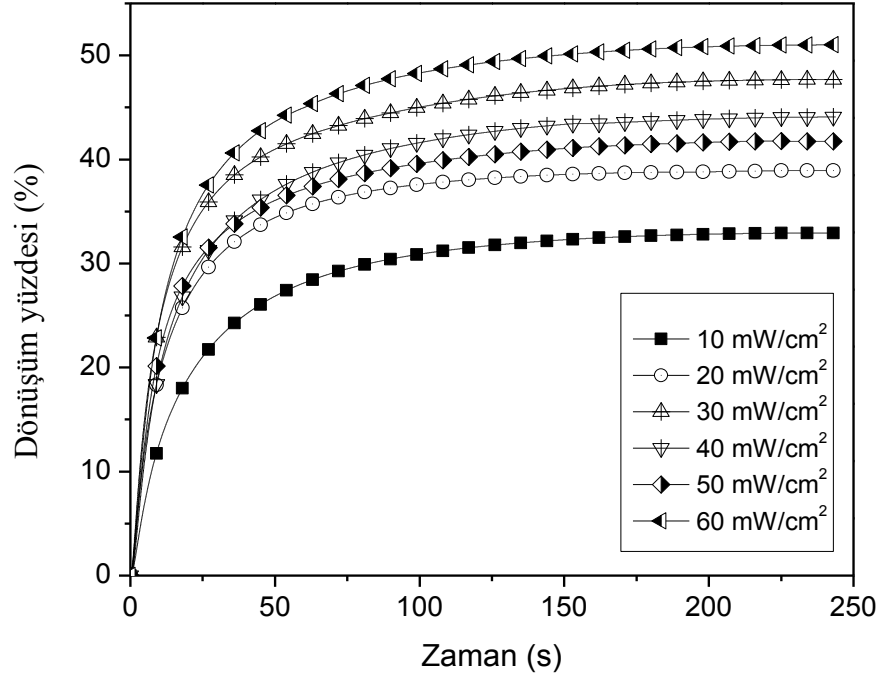
4.2.1.3 TX-SH (% 0,75) ile Başlatılmış EA/TPGDA Monomerinin Farklı Işık Şiddetlerindeki Fotopolimerleşmeleri



Şekil 4. 27 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,75) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akışları



Şekil 4. 28 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,75) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hızları



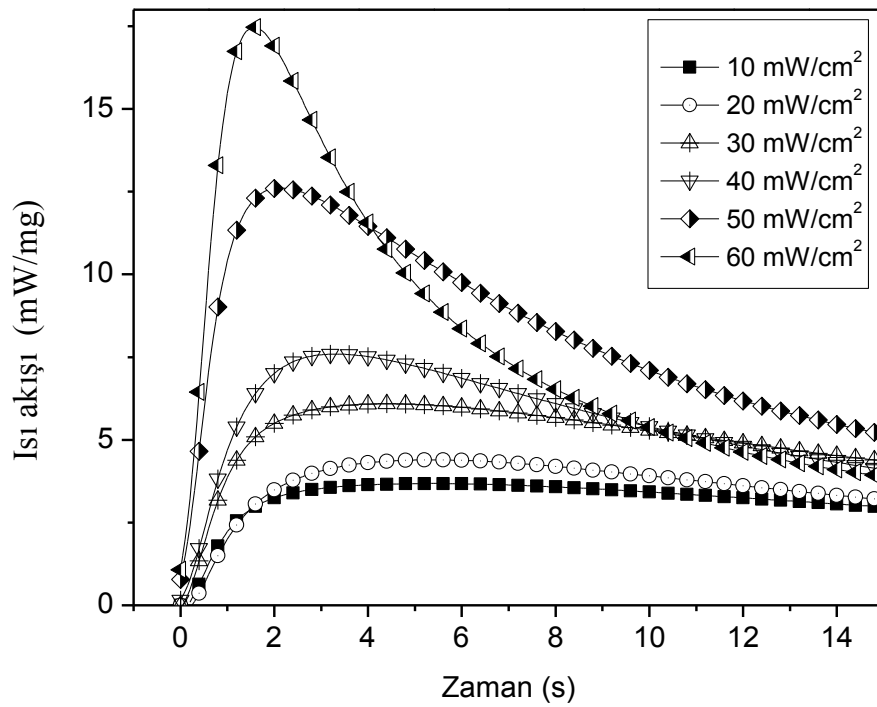
Şekil 4. 29 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,75) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeleri

Çizelge 4. 10 Farklı Işık şiddetlerinde TX-SH (% 0,75) fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları

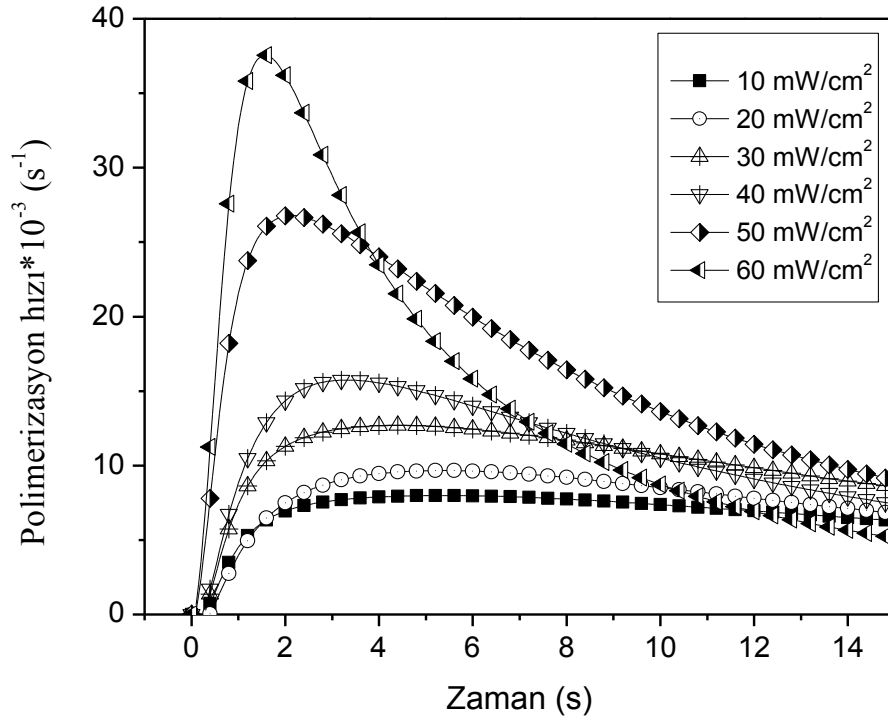
Fotobaşlatıcı		Monomer Karışımı	Kütle (mg)	Işık şiddeti (mW/cm ²)	Foto-DSC Sonuçları			
Gösterim	%				t _g (s)	R _p max x10 ⁻³ (s ⁻¹)	C _{Rp} max (%)	C _s (%)
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,2	10	2,20	26	2,6	33
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2	20	1,45	31	3,0	39
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,2	30	1,65	39	4,3	48
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2	40	2,45	28	4,6	44
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2	50	2,20	32	4,8	42
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,2	60	2,05	36	5,1	51
Ortalama değerler					2,4	38	4,9	51

TX-SH konsantrasyonunun % 0,75 olduğu formülasyonunun fotopolimerleşmesinde ışık şiddetinin 30 mW/cm^2 olduğu deneyde en yüksek dönüşüm yüzdesi elde edildi. Işık şiddetinin $40\text{-}50 \text{ mW/cm}^2$ seçildiği deneylerde dönüşüm yüzdelerinde düşüş gözlenirken ışık yoğunluğunun 60 mW/cm^2 'ye çıkarılmasıyla C_s değerinde artış saptandı.

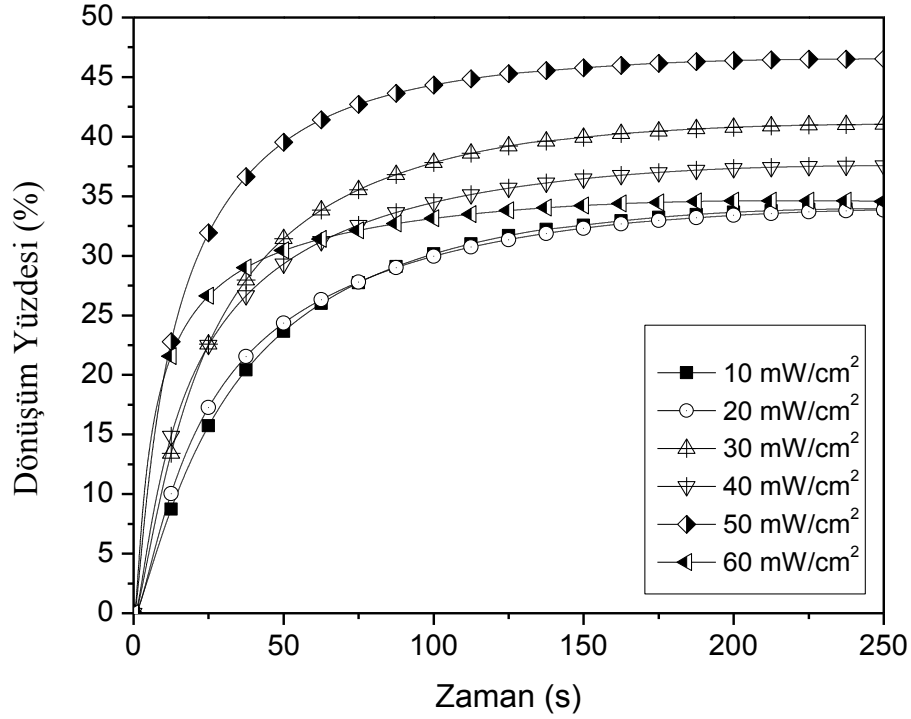
4.2.1.4 TX-SH (% 1,00) ile Başlatılmış EA/TPGDA Monomerinin Farklı Işık Şiddetlerindeki Fotopolimerleşmeleri



Şekil 4.30 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,75) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeleri



Şekil 4. 31 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 1,00) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hızları



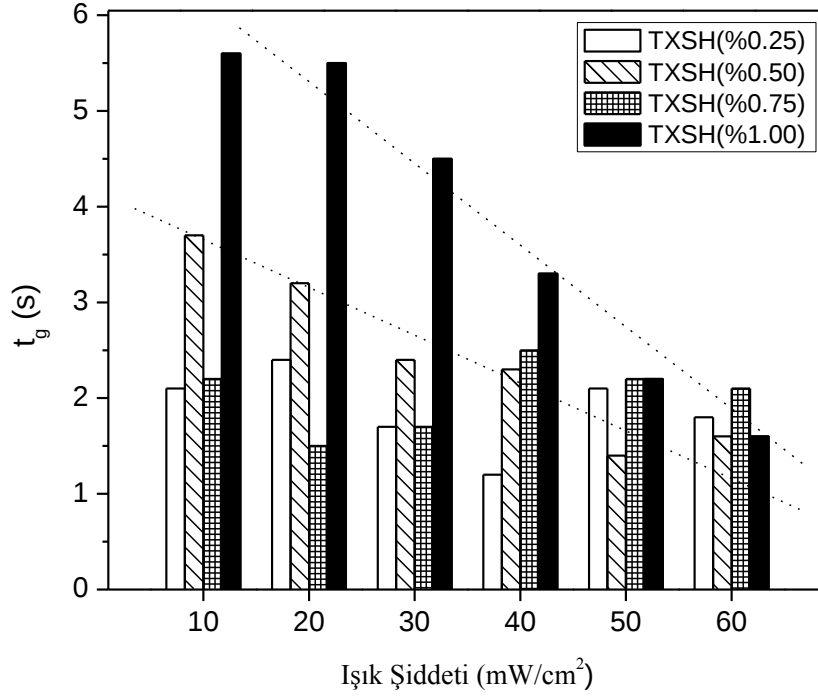
Şekil 4. 32 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 1,00) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeleri

Çizelge 4. 11 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 1,00) fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları

Fotobaşlatıcı		Monomer Karışımı	Kütle (mg)	Işık şiddeti (mW/cm ²)	Foto-DSC Sonuçları			
Gösterim	%				t _g (s)	Rp _{max} x10 ⁻³ (s ⁻¹)	C _{Rpmax} (%)	C _s (%)
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2	10	5,6	8	3,5	33
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2	20	5,5	10	3,8	32
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2	30	4,5	13	4,3	40
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2	40	3,3	16	3,4	36
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,1	50	2,2	27	4,1	46
TX-SH	0,25	EA/TPGDA	2,1	60	1,6	38	3,5	34
Ortalama değerler					4,5	22	4,5	44

TX-SH konsantrasyonunun % 1 olduğu formülasyonunun fotopolimerleşmesinde 40 mW/cm² ışık şiddetinde yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlar uyumsuz olsa da genelde C_s değerleri ışık şiddetinin artışı ile artar. t_g ışık şiddetiyle ters orantılı olarak artarken, Rp_{max} ve C_s değerleri ışık şiddetiyle doğru orantılı olarak artar. Yukarıda verilen farklı fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında ve farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen 25 ölçümün sonuçları daha ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

4.2.1.5 TX-SH/EA/TPGDA Sisteminde Işık Şiddetinin t_g 'ye Etkisi



Şekil 4. 33 TX-SH/EA/TPGDA sisteminin farklı konsantrasyonlarındaki fotopolimerleşmelerinin değişik ışık şiddetlerine karşı t_g değerleri

TX-SH'in % 1 ve % 0,5'lik konsantrasyonlarında ışık şiddetinin artmasıyla t_g süresinin kısaldığı görülmüştür (Şekil 4.33). Işık şiddetinin artmasıyla beraber t_g değerlerinin düşmesi beklenen bir olgudur (Liska [249]). Artan ışık şiddeti ile artarak oluşan tiyil radikalleri ile reaksiyon daha çabuk yüksek hızlara ulaşacaktır. Diğer bir anlamda, reaksiyonun maksimum hıza ulaşması için gerekli zaman azalacaktır.

4.2.1.6 TX-SH/EA/TPGDA Sisteminde Işık Şiddetinin R_p 'ye Etkisi

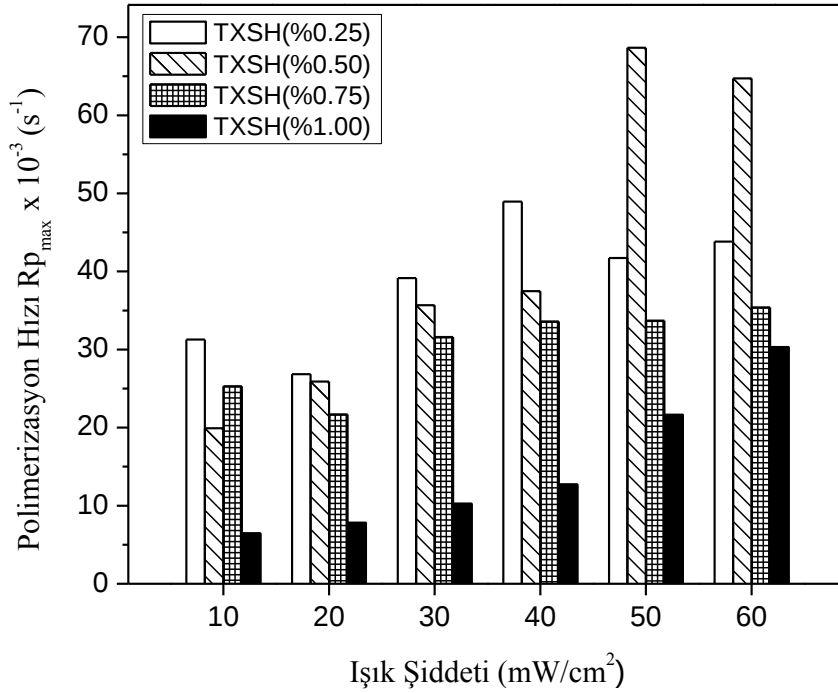
Serbest radikal polimerizasyon kinetiği k_p büyüme hız sabiti, k_t sonlanma hız sabiti, M monomer konsantrasyonu, ϕ fotobaşlatıcı kuantum verimi, ε fotobaşlatıcı molar absorptivite katsayısı, I_0 uygulanan ışık şiddeti, A_0 fotobaşlatıcı konsantrasyonu olmak üzere Eşitlik 4.1 ile karakterize edilebilir (Fouassier [11], He vd. [37], Oh vd. [43], Odian [139], Decker [160], Jiang vd. [182]). Bu eşitliğe göre polimerizasyon hızı uygulanan ışık şiddetinin ve fotobaşlatıcı konsantrasyonunun karekökü ile doğru orantılıdır.

$$R_p = -d[M]/dt = k_p/k_t^{1/2}[M](\phi\varepsilon I_0[A]_0)^{1/2} \quad (4.1)$$

$$R_i = (\phi \epsilon I_0 [A]_0)^{1/2} \quad (4.2)$$

TX-SH/EA/TPGDA sisteminde reaksiyonun başlarında artan ışık şiddetiyle daha fazla reaktif tiyil radikali oluşturmak olasıdır. Buda reaksiyonun düşük dönüşüm bölgesi hızını (R_i ile de tanımlanabilir) arttırır (Eşitlik 4.2). R_i 'nin artması belirli bir ışık şiddetine kadar polimerizasyon hızında (R_p) da artışa neden olur (Johnson vd. [141], Liska [249]). TX-SH'nın % 1 ve % 0,5'lik konsantrasyonlarda bu belirgin bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4.34).

Konsantrasyonun % 0,5'ten daha yüksek seçildiği formülasyonlarda $R_{p_{max}}$ değerlerinde düşüş, yüzeyde olması gerekenden daha fazla oluşan radikallerin ışık şiddetini perdeleyerek ışığın örneğin iç bölgelerine ulaşamamasından olabilir. Örnek olarak tek ışık şiddetinde konsantrasyon değişimine göre $R_{p_{max}}$ değerlerine bakıldığında, ışık şiddetinin 40 mW/cm^2 ve konsantrasyonun % 0,25 olduğu formülasyonda C_s % 49 bulunurken % 1'lik konsantrasyonda % 38 dönüşüm sağlanmıştır (Şekil 4.35).

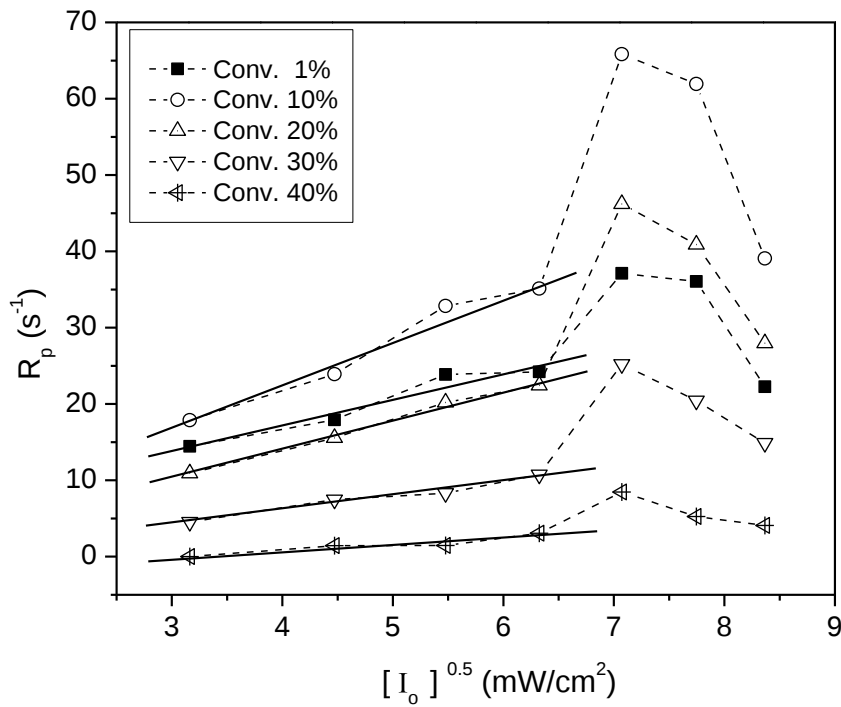


Şekil 4. 34 TX-SH/EA/TPGDA sisteminin farklı TX-SH konsantrasyonlarında ve değişik ışık şiddetlerindeki fotopolimerleşmelerinin $R_{p_{max}}$ değerleri

Düşük dönüşüm bölgesinde, gelişen radikalik küçük zincirler ağ yapıya tam bağlanmayıp (çapraz bağ oranı ve viskozite düşük) sonsuz kümelerin henüz oluştuğu

örgü içerisinde aktif tüm radikaller çok rahat hareket edebilirler ve reaksiyon kinetik kontrollüdür (Lovestead vd. [195]). Ve Eşitlik 4.1 ile bu çalışma uyum içerisinde. Şekil 4.34'te reaksiyon süresi boyunca R_p 'nin I_0 'ın kareköküne bağlı kalıp kalmadığı Şekil 4.35'te ayrıntılı olarak görülebilir.

Yüksek ışık şiddetlerinde polimerizasyon hızı ışık şiddetinden Eşitlik 4.1'e göre bağımsız hareket etmiştir. 50 mW/cm² ve üstü ışık şiddetlerindeki R_p değerlerinde düşüş gözlenmiştir. TX-SH(% 0,5)/EA/TPGDA sisteminde % 30'luk dönüşüme (∇) kadar kinetik kontrollüdür ve R_p ile $I_0^{0,5}$ arasında (ortalama $R^2 = 0,95$) lineer bağımlılık vardır (Çizelge 4.12). Fakat monomerlerin polimere dönüştüğü, hareketliliğin azaldığı son dönüşüm bölgesinde reaksiyon difüzyon kontrollüdür (He vd. [37]) ve de R^2 0,85 ile lineerlikten sapma gözlenir (Çizelge 4.12 ve Şekil 4.35). I_0 'ın üstel derecesi 0,5'ten büyük değerlere kayar. Şekil 4.35'te gösterilen % 40'luk dönüşümde bu üstel derece 0,7'ye kaydığı hesaplanmıştır.



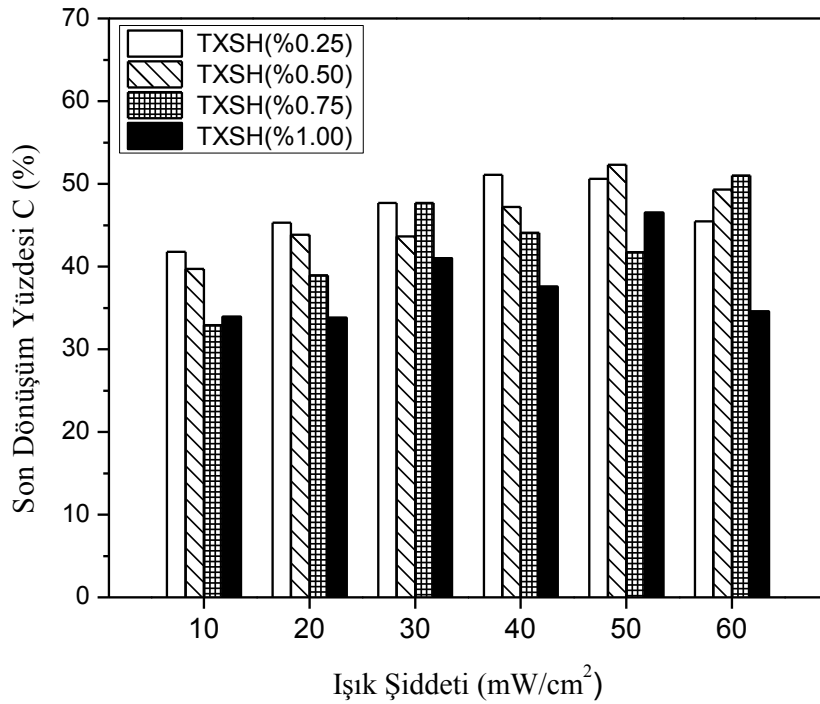
Şekil 4. 35 TX-SH/EA/TPGDA sisteminin farklı TX-SH konsantrasyonlarındaki fotopolimerleşmelerinin değişik ışık şiddetlerine karşı $R_{p_{max}}$ değerleri

Çizelge 4. 12 Belirli monomer dönüşüm yüzdelerinde fotopolimerleşme hızının ışık şiddetine ($I_0^{0,5}$) bağıllık değerleri

Dönüşüm (%)	R^2 (Lineerlik)
1	0,91
10	0,96
20	0,99
30	0,95
40	0,85

4.2.1.7 TX-SH/EA/TPGDA Sisteminde Işık Şiddetinin C'ye Etkisi

Decker vd. çalışmalarında rapor ettiği gibi, artan ışık şiddeti ile C_{son} değerlerinin artması, moleküler hareketliliğin artmasıyla ilişkilidir (Decker [38]). Ayrıca ortam sıcaklığının artması ile moleküler hareketlilikte artma gözlenir.



Şekil 4. 36 Farklı TX-SH miktarlarında EA/TPGDA sisteminin değişik ışık şiddetlerinde gerçekleştirilmiş fotopolimerleşmelerinin $R_{p_{max}}$ değerleri

TX-SH/EA/TPGDA çalışması izotermaldir (T_i) ve fotopolimerleşme süresince ortamın sıcaklığı hemen hemen sabittir (Çizelge 4.13). Foto-DSC'den izlenildiği gibi ışık şiddetinin artmasıyla ortamın sıcaklığında (T_s) artış gözlenir ama bu değişim (T_a) en çok

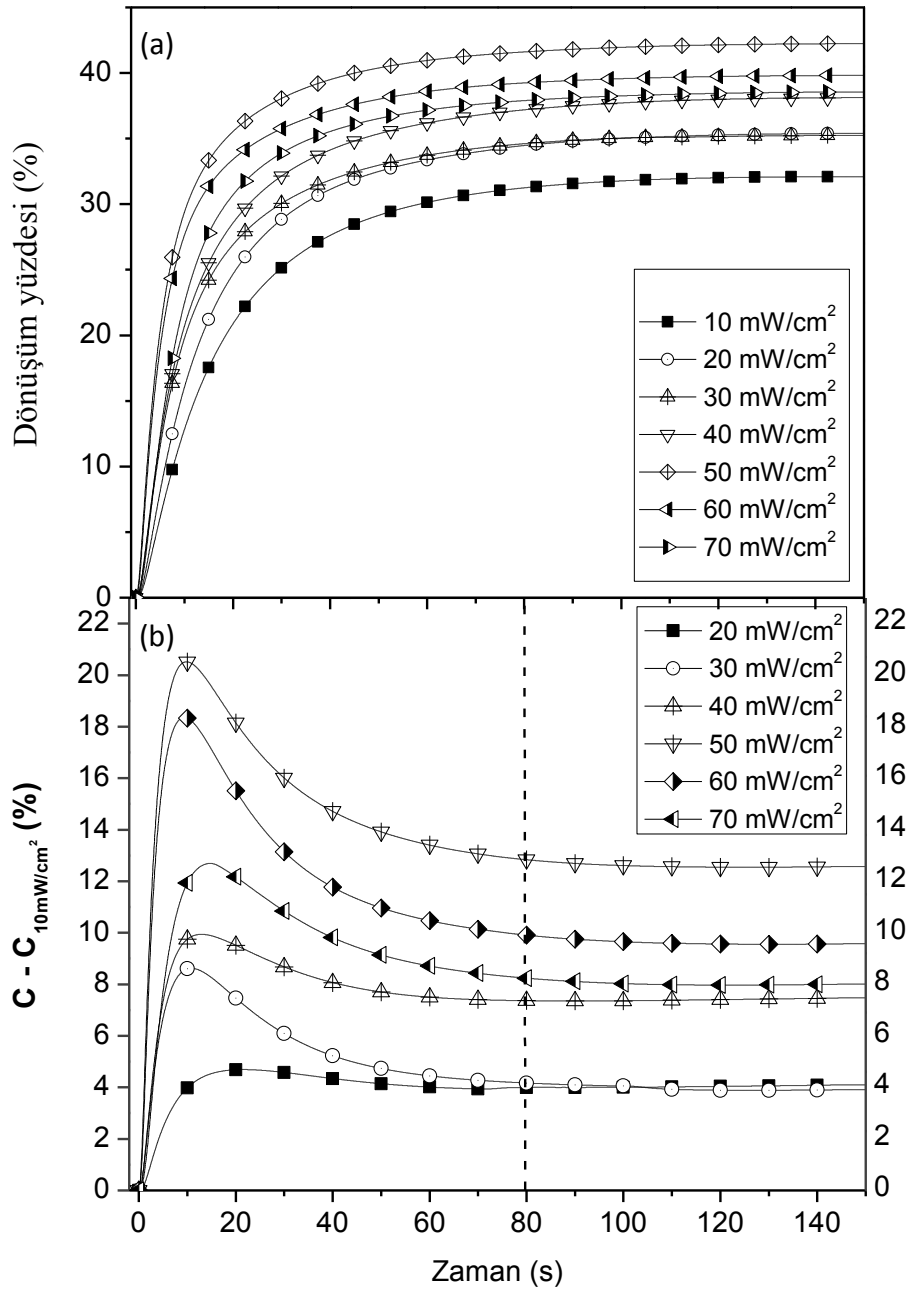
3 °C (Çizelge 4.13) olduğundan ortamdaki reaktif türlerin hareketliliğini arttırması olası değildir. Bu da yukarıda belirtilen C. Decker'in 1998'de yaptığı yorumunun tersine A. Maffezzoli'nin yorumuna uymaktadır (Decker ve Moussa [24]).

Çizelge 4. 13 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH(% 0,5)/EA/TPGDA'nın fotopolimerleşmesi sırasında ortam sıcaklığının değişimi

Işık şiddeti (mW/cm²)	10	20	30	40	50	60	70
T_i	24,92	24,92	24,92	24,93	24,92	24,92	24,93
T_s	26,07	26,40	26,97	26,95	28,02	27,92	27,31
T_a	1,2	1,5	2,1	2,0	3,1	3,0	2,4

Fotopolimerleşme ekzotermik bir reaksiyon olduğundan polimerleşme sırasında bir ısı artışı olur. Aynı zamanda ışık şiddeti de ortamın ısını arttırabilir ama örneğin ısı iletkenliğinin kötü olmasından dolayı bu değişimlere karşı foto-DSC'nin cevap süresi kötü olabilir (Corcione vd. [213]). Bu yüzden C. Decker'in yorumu da doğru olabilir. Işık şiddetinin örneğin iç ısını ne kadar arttırdığı hakkında bir belirsizlik vardır.

TX-SH fotobaşlatıcısı ile başlatılmış epoksi tabanlı EA/TPGDA ticari diakrilat monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdesi grafiklerinden ışığın hangi bölgede daha etkin olduğu hakkında bilgi edinilebilir (Şekil 4.37a ve 4.37b).



Şekil 4. 37 a) TX-SH(%0,5)/EA/TPGDA sisteminin farklı ışık şiddetlerindeki fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeleri, b) 10 mW/cm² (referans) yüksek ışık şiddetlerinde gerçekleşen monomer dönüşüm yüzdesi değerlerinin referans ışık şiddetindeki monomer dönüşüm yüzdelere oranlanması

Bilindiği gibi ışık şiddetindeki artış fotopolimerleşmenin başlangıç hızını etkiler. Buda, ışığın reaksiyonun son anlarından daha çok başlangıç basamağındaki monomer dönüşümünü değiştireceğini gösterir.

Fakat Şekil 4.37a ile artan ışık şiddetinin monomer dönüşüm yüzdesine olan etkisinin, fotopolimerleşmenin hangi basamağında daha etkin olduğunu belirlemek zordur.

Özellikle, reaksiyonun başlangıç aşamasını çözümlemek için bu grafik yetersiz kalmaktadır. Bunun üstesinden gelebilmek için, en düşük ışık şiddeti olan 10 mW/cm² ile elde edilen monomer dönüşüm eğrisi referans olarak alınmıştır. 20 mW/cm² ve üzerindeki ışık şiddetlerinden elde edilen dönüşüm eğrileri referans eğrisinden çıkartılarak zamana karşı yeni monomer dönüşüm yüzdesi eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.37b).

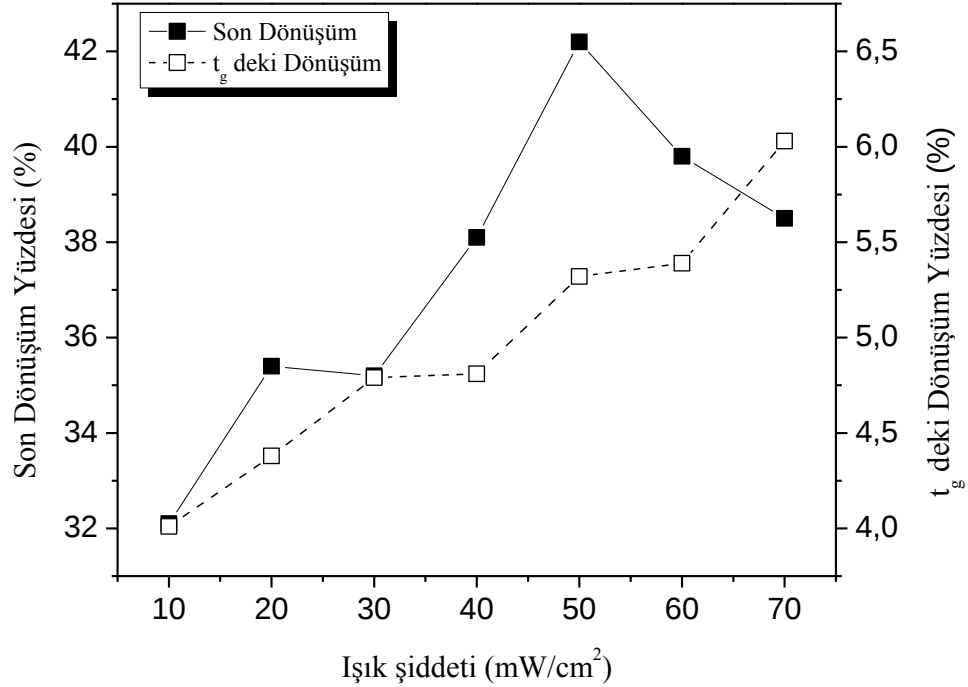
TX-SH/EA/TPGDA sisteminin fotopolimerleşmesinin ilk basamaklarında ışık şiddetindeki artışın reaksiyon kinetiğini ne kadar etkilediği, yeni fark monomer dönüşüm yüzdesi grafiğinden görülebilir (Şekil 4.37b). Örnek olarak, 50 mW/cm²'lik ışık şiddeti ile gerçekleştirilen fotopolimerleşme reaksiyonun 10 mW/cm² ışık şiddeti ile gerçekleştirilene göre, reaksiyonun 10. saniyesindeki monomer dönüşüm yüzdesi değerindeki artış 20,5 belirlenmiştir. Gerçekte reaksiyonun sonundaki (150 s) bu artış 12,6 civarındadır (Çizelge 4.14). Bu bize ışık şiddetindeki artışın, reaksiyonunun başlangıç aşamasını son aşamasına oranla daha fazla etkilediğini gösterir.

Çizelge 4. 14 Uygulanan ışık şiddetindeki artışın, fotopolimerleşme reaksiyonunun ilk (10 s) ve son aşamalarında (150 s) monomer dönüşüm yüzdesine etkileri

Işık şiddeti (mW/cm ²)	Dönüşüm Farkı	
	10 s	150 s
20	4,7	4,0
30	8,6	4,0
40	9,7	7,5
50	20,5	12,6
60	18,3	9,6
70	11,9	8,0

Şekil 4.37b'den ışık şiddetinin reaksiyonun hangi basamağını daha çok etkilediği hakkında bir fikir verebilir. Bu şekilde ve diğer dönüşüm grafiklerinde gözlenen dikkate değer bir değişim de yüksek ışık şiddetlerinde artan ışık şiddetiyle beraber son dönüşüm yüzdelerinde artış yerine azalış gözlenmesi ters bir etkidir. Benzer bir bulguyu He ve arkadaşları da bildirmişlerdir (He vd. [37]). Yüksek ışık şiddetlerinde son dönüşüm yüzdelerinin azalması, fotobaşlatıcının ışığı perdelemesinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Filtre etkisini ayrıntılı olarak incelemek için, seçtiğimiz farklı ışık

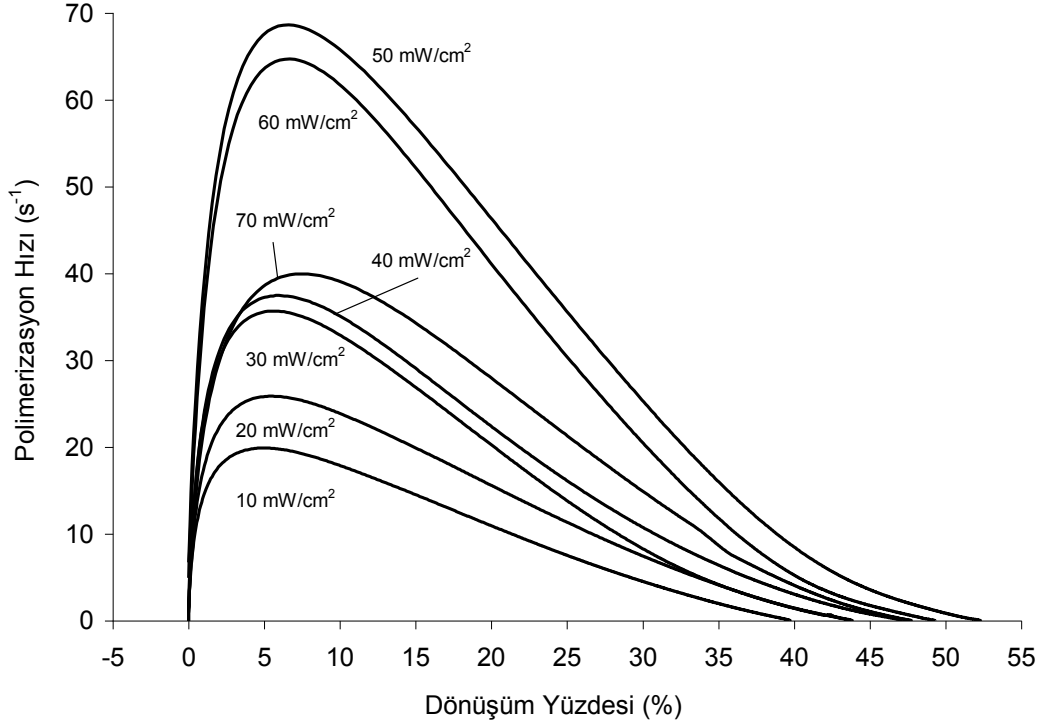
şiddetlerinde fotopolimerleşmesi gerçekleştirilen TX-SH (% 0,5)/EA/TPGDA sisteminin farklı zamanlardaki dönüşüm yüzde değerlerindeki değişimlere bakmak gerekir (Şekil 4.38).



Şekil 4. 38 Farklı ışık şiddetlerine karşı son dönüşüm yüzdesi (—) ve t_g'deki dönüşüm yüzdesi (--) değerleri

İlk bakışta bu dönüşüm yüzdesinde ki düşüşün, artan ışık şiddeti ile yüzeyde oluşan fazla tiyil radikallerinin filtreleme etkisinden dolayı olduğu düşünülebilir. Ama Şekil 4.38'e baktığımızda artan ışık şiddeti ile reaksiyonun ilk aşamalarındaki (t_g zamanındaki) dönüşüm yüzdesinde bir azalış gözlenmemiştir (Şekil 4.38, kesikli çizgi). Ama reaksiyonun son aşamalarında artan ışık şiddeti ile beraber 50 mW/cm² değerinden sonra dönüşüm değerlerinde azalış gözlenir (Şekil 4.38, düz çizgi). Bu bize artan çapraz bağ yoğunluğunun (veya dönüşüm yüzdesinin) yüzeyde veya örneğin herhangi bir bölgesinde UV ışığını filtrelendiğini gösterir. Böylece örneğin iç bölgelerine giden ışık şiddetinin azaldığı düşünülebilir.

Foto-DSC ile izlenen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşme süreçleri ve içerdiği sertleşme aşamaları, aynı zamanda monomer dönüşüm yüzdesine karşı polimerizasyon hızı eğrileri çizdirilerek yorumlanabilir (Şekil 4.39).



Şekil 4. 39 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH(% 0,5)/EA/TPGDA sisteminin polimerizasyon hızının monomer dönüşüm yüzdesine bağlılığı

4.2.2 Işık Şiddetinin Fotopolimerleşme Kinetiğine Etkilerinin Kinetik Modellerle İncelenmesi

Işık şiddetinin fotopolimerleşme kinetiğine etkilerini araştırmak için, ağırlıkça % 0,5 TX-SH fotobaşlatıcısı ile EA/TPGDA monomeri oda sıcaklığında farklı ışık şiddetleri altında polimerleştirilmiştir. Foto-DSC ile elde edilen polimerizasyon hızına karşı monomer dönüşüm eğrileri sırası ile Model 1 ve Model 2'ye uydurulmuş, EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesi ile ilişkili kinetik parametreler hesaplanmıştır (Çizelge 4.15-4.19).

Model 1'e uydurularak elde edilen kinetik parametre değerleri: Çizelge 4.15'te tüm parametreler değişken olarak atanarak, Çizelge 4.16'da n değeri 1,5 diğer parametreler değişken, Çizelge 4.17'de ise n değeri 2 diğer parametreler değişken olarak atanarak hesaplatılmıştır.

Çizelge 4. 15 Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin Model 1'e (tüm parametreler değişken) uydurularak elde edilen kinetik parametre değerleri

LI (mW/cm ²)	A	Ea (kJ/mol)	m	Cs (%)	n	R ²
10	0,016	6,2	0,26	0,40	1,5	0,992
20	0,019	6,6	0,29	0,44	1,6	0,993
30	0,025	7,7	0,33	0,44	1,9	0,993
40	0,025	7,3	0,33	0,47	1,9	0,992
50	0,033	8,2	0,37	0,52	2,1	0,996
60	0,033	8,6	0,39	0,49	2,1	0,996
70	0,026	7,6	0,40	0,48	1,8	0,996

Model 1'e göre değişik ışık şiddetlerinde elde edilen kinetik parametrelerden m değerinde çok az bir artış olmakla beraber n değerlerinde gözle görülür bir artış olmuştur. Bu n değerindeki 1,5'tan yaklaşık 2,1'e olan artış ışık şiddetinin ortama verdiği ısıdan kaynaklandığı düşünülmektedir (Çizelge 4.15). Bu ısı etkisini göz ardı etmenin tek yolu n değerini sabit kılmaktır. Böylece ışık şiddetinin reaksiyonun farklı aşamaları ile ilişkili diğer parametrelerini nasıl etkilediği gözlenebilir.

Birçok değişkene bağlı karmaşık sistemlerin daha iyi karşılaştırılabilmesi bakımından bazı parametrelerin sabit tutulması avantaj sağlar. Örnek olarak n değeri yaptığımız denemelere ve literatüre (Jose [250], Ionescu-vasii ve Abadie [251]) göre 1,5 veya 2 alınması uygun görülmüş ve n'nin sabit tutulduğu eğri uydurmalarında m değerleri hesaplatılmıştır (Çizelge 4.16, 4.17). n= 1,5 için m değerleri 0,2-0,3 arasında değişmekte ve m ile ışık şiddeti arasında açık bir ilişki bulunamamıştır. Aktivasyon enerjilerinde de ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Bunun nedeni n değerinin uygun seçilmemiş olmasından olabilir.

Çizelge 4. 16 Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin Model 1'e ($n=1,5$) göre uydurularak elde edilen kinetik değerleri

LI (mW/cm ²)	A	Ea (kJ/mol)	m	Cs (%)	n	R ²
10	0,013	1,0	0,27	0,40	1,5	0,992
20	0,014	1,0	0,26	0,44	1,5	0,992
30	0,018	0,9	0,23	0,44	1,5	0,982
40	0,016	0,8	0,22	0,47	1,5	0,979
50	0,025	0,7	0,20	0,52	1,5	0,972
60	0,026	0,8	0,21	0,49	1,5	0,968
70	0,019	1,2	0,3	0,48	1,5	0,988

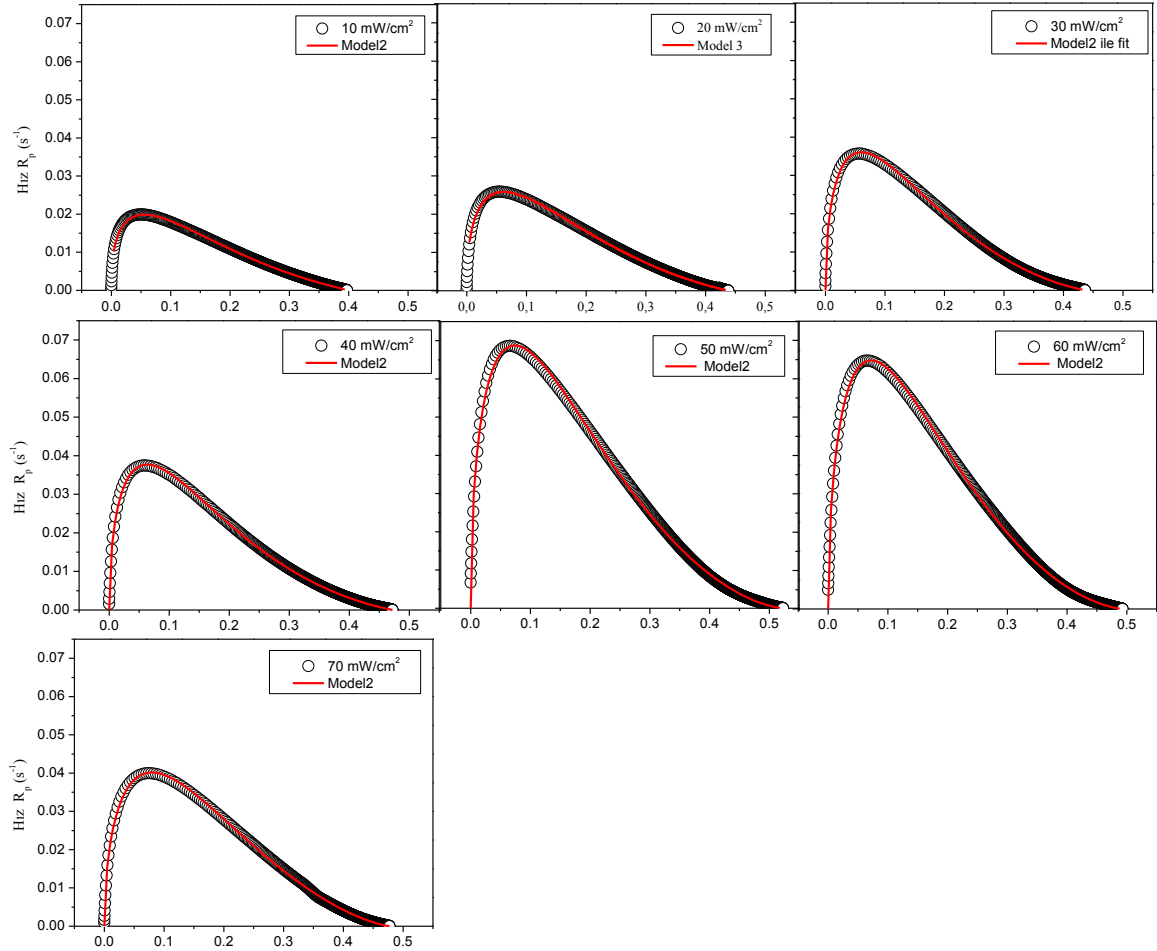
Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17'den görüldüğü gibi $n=2$ değerindeki eğri uydurmalarının R^2 değerleri $n=1,5$ değerindekileri göre artan ışık şiddetleri ile beraber daha fazla 1'e yaklaşmıştır. Kısaca, literatürden alınan $n=1,5$ değerinin çalışmamızdaki fotopolimerleşme süreçleri için küçük kaldığı gözlenmiştir. Bu yüzden değeri biraz daha büyütülmüş ve 2 olarak alınmıştır.

Çizelge 4. 17 Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin Model 1'e ($n=2$) göre uydurularak elde edilen kinetik değerleri.

LI (mW/cm ²)	A	Ea (kJ/mol)	m	Cs (%)	n	R ²
10	0,028	1,7	0,41	0,40	2	0,975
20	0,028	1,6	0,40	0,44	2	0,984
30	0,037	1,5	0,36	0,44	2	0,993
40	0,032	1,4	0,35	0,47	2	0,991
50	0,046	1,3	0,35	0,52	2	0,996
60	0,049	1,4	0,36	0,49	2	0,995
70	0,037	1,2	0,45	0,48	2	0,994

Çizelge 4.17'e göre artan ışık şiddeti ile m değerinin fazla değişmemesi beklenendir. Sabit kalan n ve m değerlerine karşın belirli bir ışık şiddetinin artışına kadar aktivasyon

enerjilerinde küçük bir düşüş gözlenmiş fakat karakteristik bir değişim olarak düşünülmemektedir. Fotopolimerleşme eğrilerine Model 1'e ek olarak difüzyon terimini de içeren Model 2'ye uygulanmış, kinetik parametreleri hesaplanmıştır (Şekil 4.40, Çizelge 4.18).



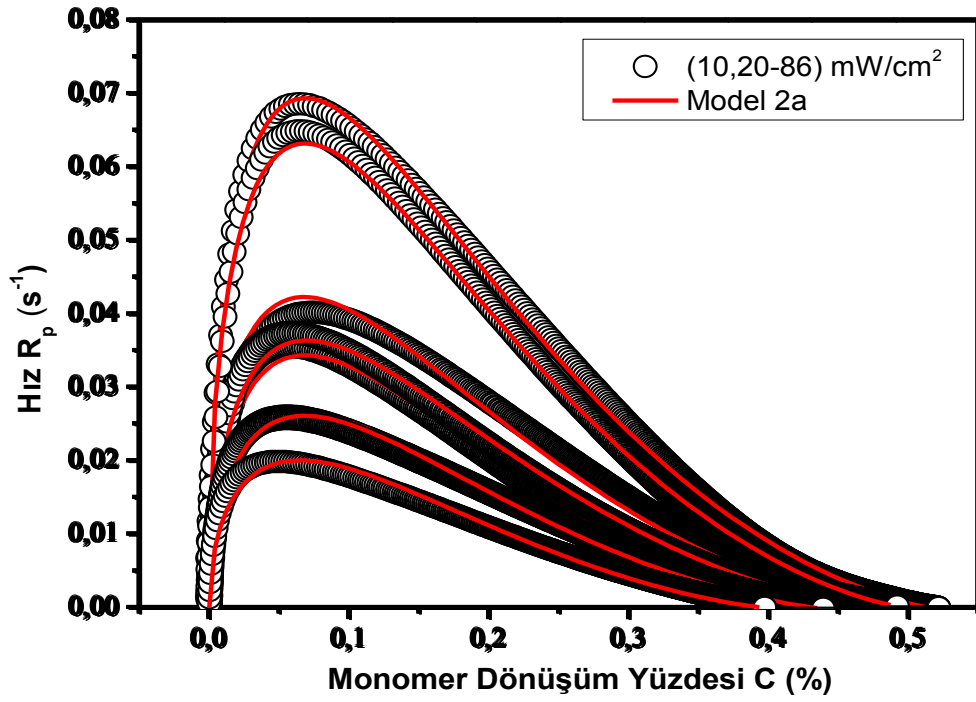
Şekil 4. 40 Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin monomer dönüşüm yüzdesine karşı hız eğrileri (o) ve bu eğrilere Model 2'nin (-) uydurulması

Aslında, ısı ile başlatılmış polimerizasyonlarda otokatalitik üstel, genel anlamda reaksiyon derecesi olarak bilinen m ışık şiddetinden bağımsızdır. Eğri uydurmalarında tüm parametrelerin (A , E_a , m , n , p) serbest bırakıldığı modellerin yorumlanması oldukça zordur. Bu yüzden tüm ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen kinetik parametrelerin tek tek ortalaması alınarak istenen serbest parametrenin değişimine bakılabilir.

Çizelge 4. 18 Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin Model 2'ye uydurularak elde edilmiş kinetik parametre değerleri

LI (mW/cm²)	10	20	30	40	50	60	70
R²	0,9993	0,9992	0,9994	0,9996	0,9991	0,9992	0,9994
A	0,013	0,015	0,018	0,017	0,027	0,027	0,022
E_a (kJ/mol)	5,0	5,2	5,9	5,4	6,5	6,8	6,3
m	0,39	0,41	0,48	0,49	0,49	0,53	0,51
Cs (%)	0,40	0,44	0,44	0,47	0,52	0,49	0,48
n	0,4	0,5	0,5	0,5	1,1	1,0	0,9
p	2,2	2,0	2,4	2,4	1,6	1,8	1,5

Örnek olarak ışık şiddetine karşın aktivasyon enerjilerinin değişimine bakmak istersek, Çizelge 4.18'deki E_a hariç tüm parametrelerin aritmetik ortalaması alınır. Çıkan bu sabit değerli parametreler (A, m, n, p) Model 2a adı altında reaksiyon sonuçlarına tek tek uydurulur (Şekil 4.41, Çizelge 4.19).



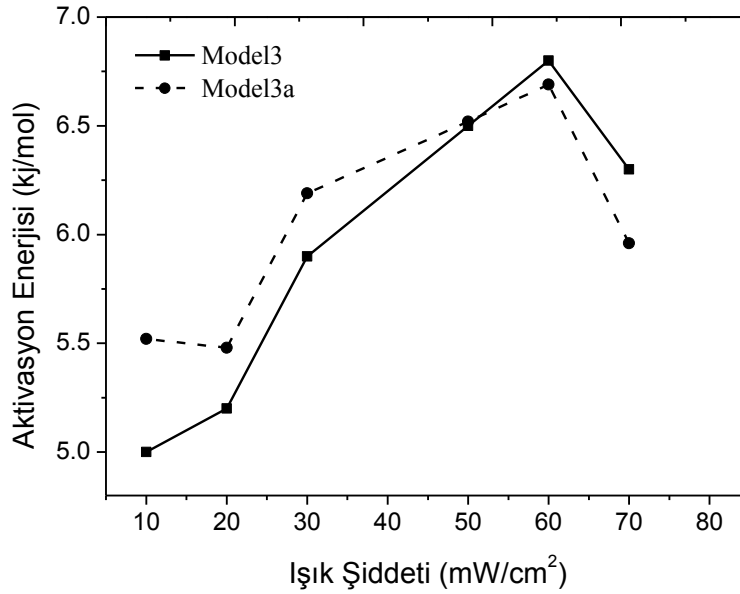
Şekil 4. 41 Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin monomer dönüşüm yüzdesine karşı hız eğrileri (o) ve bu eğrilere Model 2a'nın (-) uydurulması

Çizelge 4. 19 Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin Model 2a'ya uydurularak elde edilmiş kinetik parametre değerleri

LI (mW/cm ²)	A	Ea (kJ/mol)	m	Cs (%)	n	p	m+n	R ²
10	0,022	5,5	0,483	0,40	0,757	-1,89	1,24	0,992
20	0,022	5,5	0,483	0,44	0,757	-1,89	1,24	0,996
30	0,022	6,2	0,483	0,44	0,757	-1,89	1,24	0,997
40	0,022	5,7	0,483	0,47	0,757	-1,89	1,24	0,998
50	0,022	6,5	0,483	0,52	0,757	-1,89	1,24	0,998
60	0,022	6,7	0,483	0,49	0,757	-1,89	1,24	0,996
70	0,022	6,0	0,483	0,48	0,757	-1,89	1,24	0,994

Çizelge 4.19 ve Şekil 4.40'tan da görüldüğü gibi belirli bir ışık şiddetine (60 mW/cm²) kadar aktivasyon enerjisi artıyor, daha sonra tekrar azalıyor (40 mW/cm²'de elde edilen

sonuç hatalı olduğundan Şekil 4.42’de alınmadı). Aslında Model 2 ve Model 2a’nın ışık şiddetinin değişimi ile ilgili aktivasyon enerji değişimi benzerlik göstermektedir (Şekil 4.42).



Şekil 4. 42 Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin Model 2 ve Model 2a’ya uygulanarak elde edilmiş kinetik değerleri

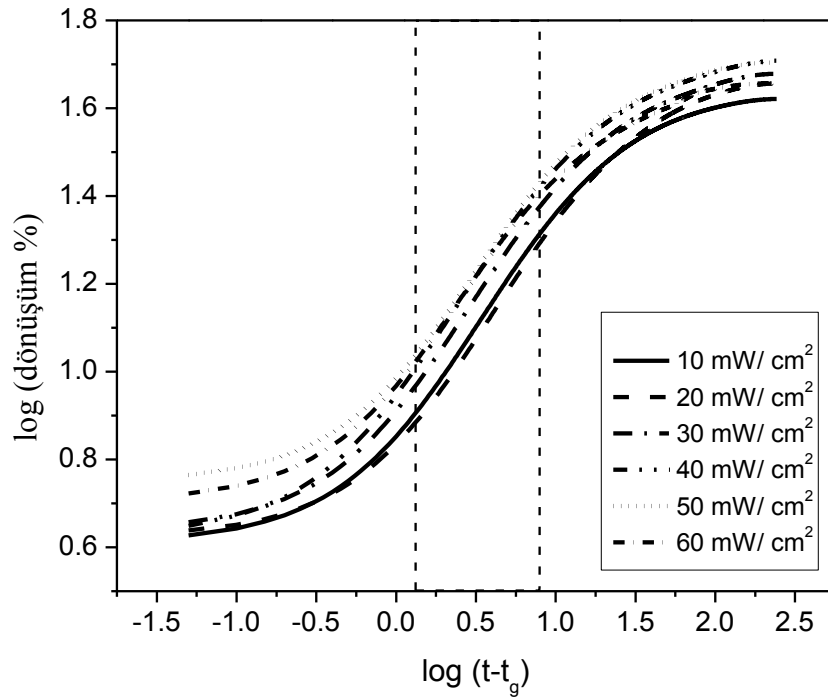
Bizim $m+n$ değerimiz 1,24 olarak alındı. Sertleşme reaksiyonların derecesini ifade eden $m+n$ değeri vinil sonlanmış reaksiyonlarda yaklaşık 2 olarak ta alınarak benzer sonuçlara gidilebilir (Jose [250], Ionescu ve Abadie [251], Lebel vd. [252], Vuluga vd. [253], Grassino vd. [254]).

4.2.3 Farklı TX-SH Konsantrasyonlarında ve Işık Şiddetlerinde Gerçekleştirilen EA/TPGDA Monomerinin Fotopolimerleşme Süreçlerinin Sızma Teorisi ile Yorumlanması

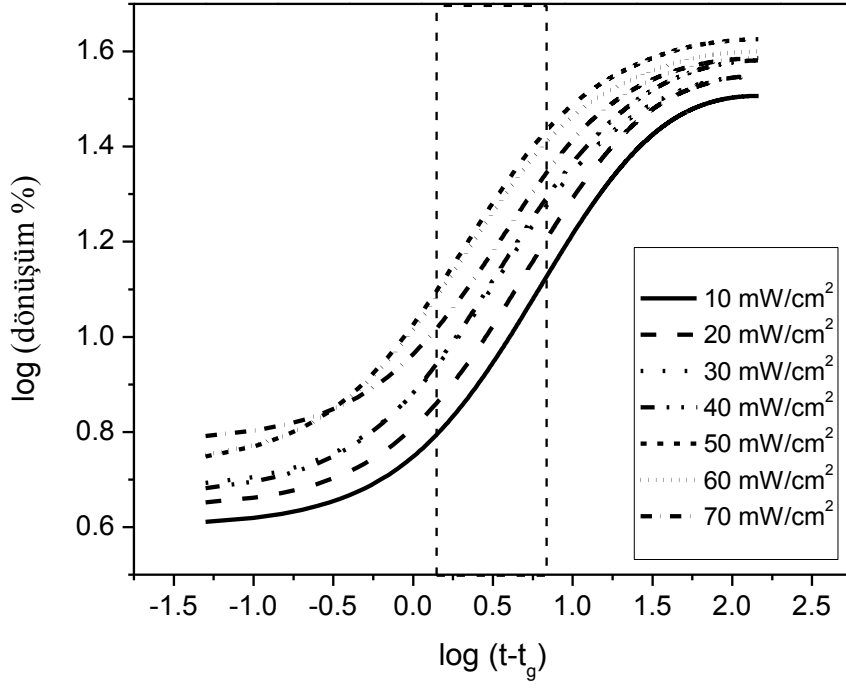
Buraya kadar yapılan kinetik değerlendirmeler aynı zamanda reaksiyon süresi boyunca evrenselliğin hangi aralıkta korunduğu hakkında bir ön bilgi sağlamıştır. Bu evrensellik “Sızma Teorisi” ile açıklanacaktır. Daha önceki çalışmamızda sızma teorisine ilişkin evrensel beta kritik üsleri, t_g ’ye yakın t_g ’den büyük değerler için hesaplanmıştır. Reaksiyonda bu aralığın hangi bölgeye geldiği ve de reaksiyonun gelişiminde neyi ifade ettiği oldukça önemlidir.

Fotobaşlatıcı miktarının fotopolimerleşme kinetiği, sertleşme süreçlerinin kontrolü ve oluşan son ürünün fiziksel performansına etkileri üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Fakat değişen fotobaşlatıcı miktarı ve ışık şiddeti değişimine karşın jelleşme kritik β üslerinin değişmezliği veya evrenselliğine ilişkin literatürde çalışma yoktur.

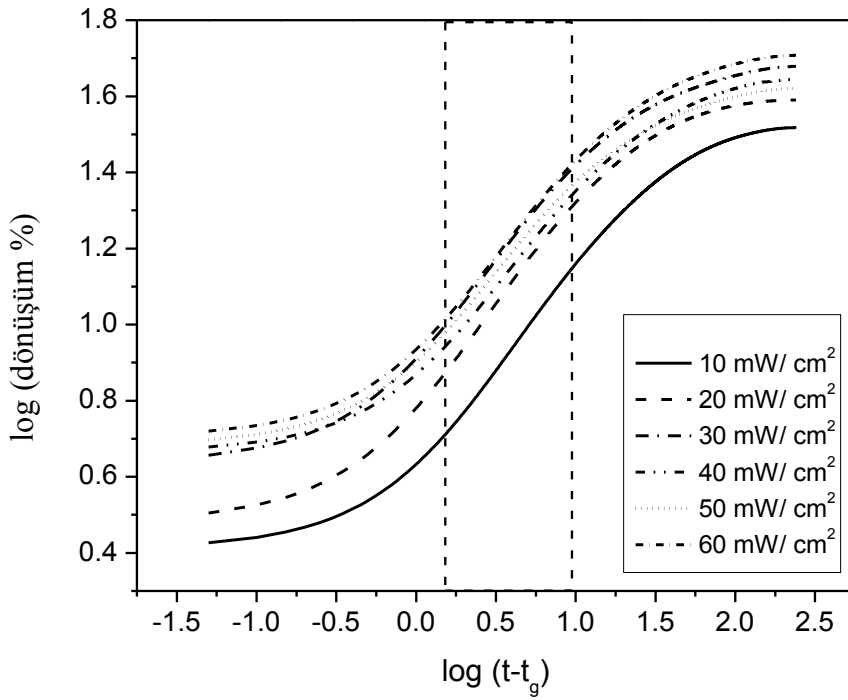
Sızma teorisinde β kritik üslerini hesaplamak için Şekil 4.23, 4.26, 4.29 ve 4.32 monomer dönüşüm yüzdeleri grafiklerinde $t-t_g$ işlemiyle alınan x skalası ve de C değerleri aynen kalarak alınan y skalaları çift logaritmik eğrilerine dönüştürülür (Şekil 4.43-4.46). Bu grafiklerden her bir ışık şiddeti için β kritik üsleri, en uzun lineer bölgelerinden belirlenir ve bu bölgenin eğimi alınarak β değerleri bulunmuştur (Şekil 4.47, Çizelge 4.20 ve 4.21).



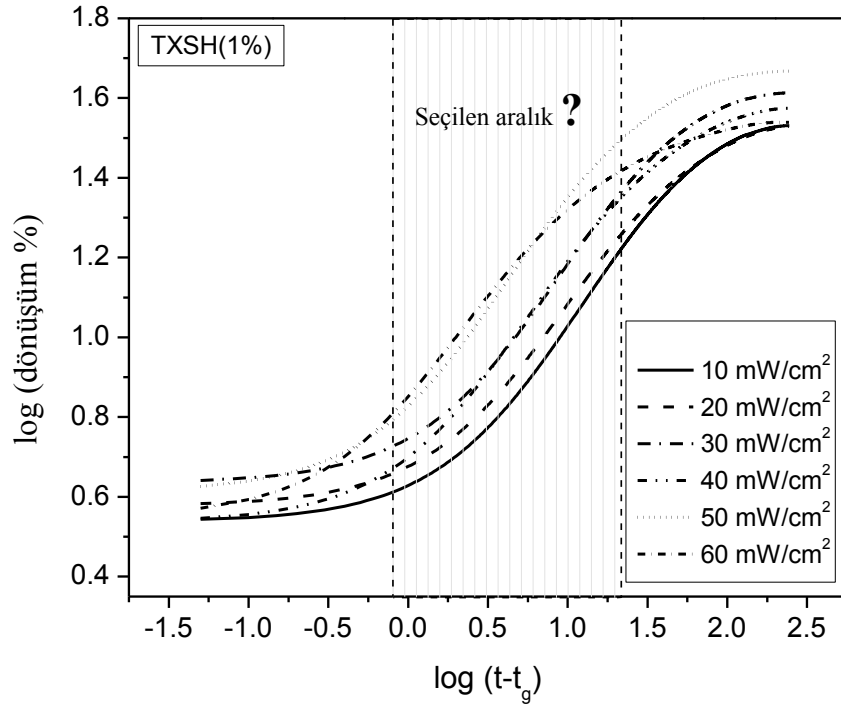
Şekil 4. 43 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,25) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinden elde edilen dönüşüm eğrilerinin $t > t_g$ bölgesinde çift logaritmik eğrileri



Şekil 4. 44 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,50) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinden elde edilen dönüşüm eğrilerinin $t > t_g$ bölgesinde çift logaritmik eğrileri

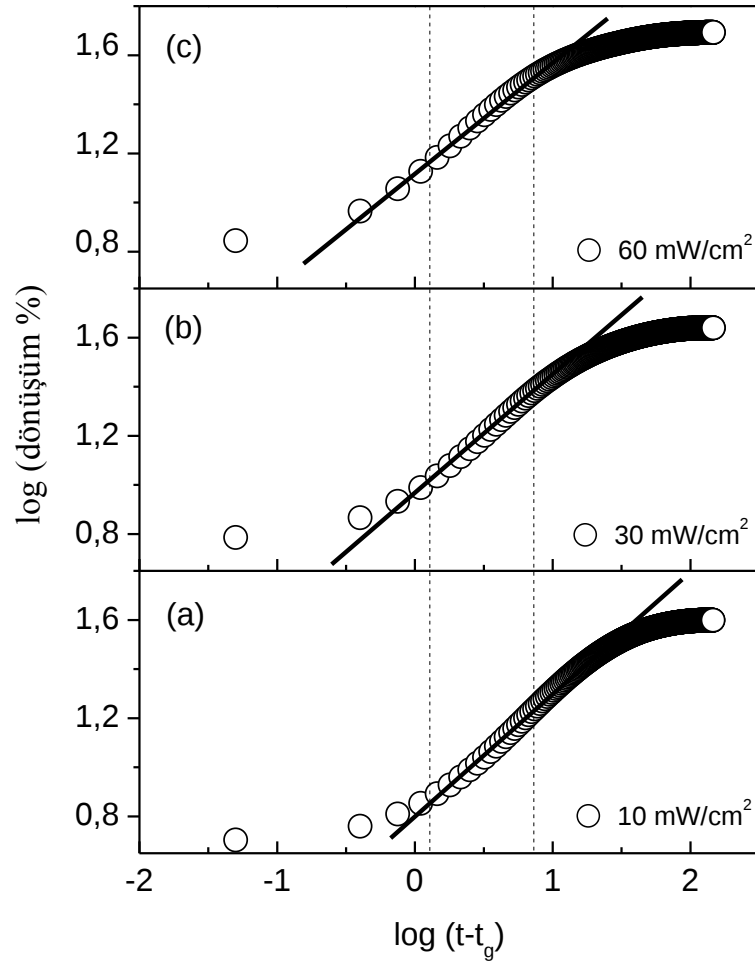


Şekil 4. 45 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 0,75) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinden elde edilen dönüşüm eğrilerinin $t > t_g$ bölgesinde çift logaritmik eğrileri



Şekil 4. 46 Farklı ışık şiddetlerinde TX-SH (% 1,00) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinden elde edilen dönüşüm eğrilerinin $t > t_g$ bölgesinde çift logaritmik eğrileri

Ağırlıkça % 0,5 TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinden elde edilen zamana karşı dönüşüm yüzdesi çift logaritmik grafiklerinden (Şekil 4.47) sadece 10, 30 ve 60 mW/cm^2 ’lik ışık şiddetleri için elde edilen eğrilerin üzerinden en uzun lineer aralık için $y=ax+b$ denklemi uydurulmuştur. Fit edilmiş doğrulardan evrensel jel kesri kritik üs (β) değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4. 47 TX-SH (% 0,5) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin a) 10, b) 30 ve c) 60 mW/cm² ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen fotopolimerleşmelerin $t > t_g$ değerlerindeki zamana karşı monomer dönüşüm yüzdelерinin çift logaritmik eğrileri ve onlara uygun en uzun lineer çizgiler

Bu işlem, tüm fotobaşlatıcı konsantrasyonlarında ve ışık şiddetlerinde gerçekleştirilmiş ve β kritik üs değerleri ile lineer uyumlulukları (R^2) Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4. 20 Farklı fotobaşlatıcı (TX-SH) konsantrasyonlarında ve ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinden hesaplanan β değerleri ve lineer uyumlulukları (R^2)

Işık Şiddeti (mW/cm ²)	TXSH (%0,25)		TXSH (% 0,50)		TXSH (% 0,75)		TXSH (% 1,00)	
	β	R^2	β	R^2	β	R^2	β	R^2
10	0,54	0,9999	0,53	0,9996	0,53	0,9995	0,56	0,9996
20	0,54	0,9997	0,53	0,9997	0,54	0,9996	0,53	0,9998
30	0,53	0,9996	0,50	0,9998	0,53	0,9993	0,56	0,9996
40	0,54	0,9998	0,52	0,9998	0,53	0,9986	0,56	0,9998
50	0,52	0,9999	0,51	0,9998	0,51	0,9994	0,55	0,9995
60	0,51	0,9996	0,49	0,9998	0,50	0,9990	0,50	0,9998
70	-	-	0,49	0,9999	-	-	-	-
Ort. β =	0,53		0,51		0,52		0,54	

Ağırlıkça % 0,25, % 0,50, % 0,75 ve % 1’lik TX-SH fotobaşlatıcısıile gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinden hesaplanan β değerlerinde ciddi bir değişiklik gözlenmemiştir. Aynı zamanda TX-SH’ın % 0,5’lik sabit konsantrasyonunda ışık şiddeti 10’dan 70 mW/cm²’ye kadar değiştirilse de β değerlerinde yine ciddi bir değişim gözlenmemiştir (en çok % 5).

Çizelge 4.21’de verilen β değerleri 4,6-14,6 s arası seçilen lineer bölgelerin eğimlerinden hesaplanmıştır. Seçilen bölgenin t_g ’ye yakın olması gerekir. t_g değerindeki küçük bir kayma β değerlerinde büyük değişikliklere yol açar (Pekcan ve Kaya [113]). β değerlerini hesaplamak için kritik noktanın seçimi gibi en uzun lineer bölgenin seçiminde de dikkat edilmelidir. Farklı aralıklar için β değerlerinde sapmalar olabilir. Doğru hesaplama için, R^2 değerini 1’e en yakın tutan en uzun lineer bölge aralığı

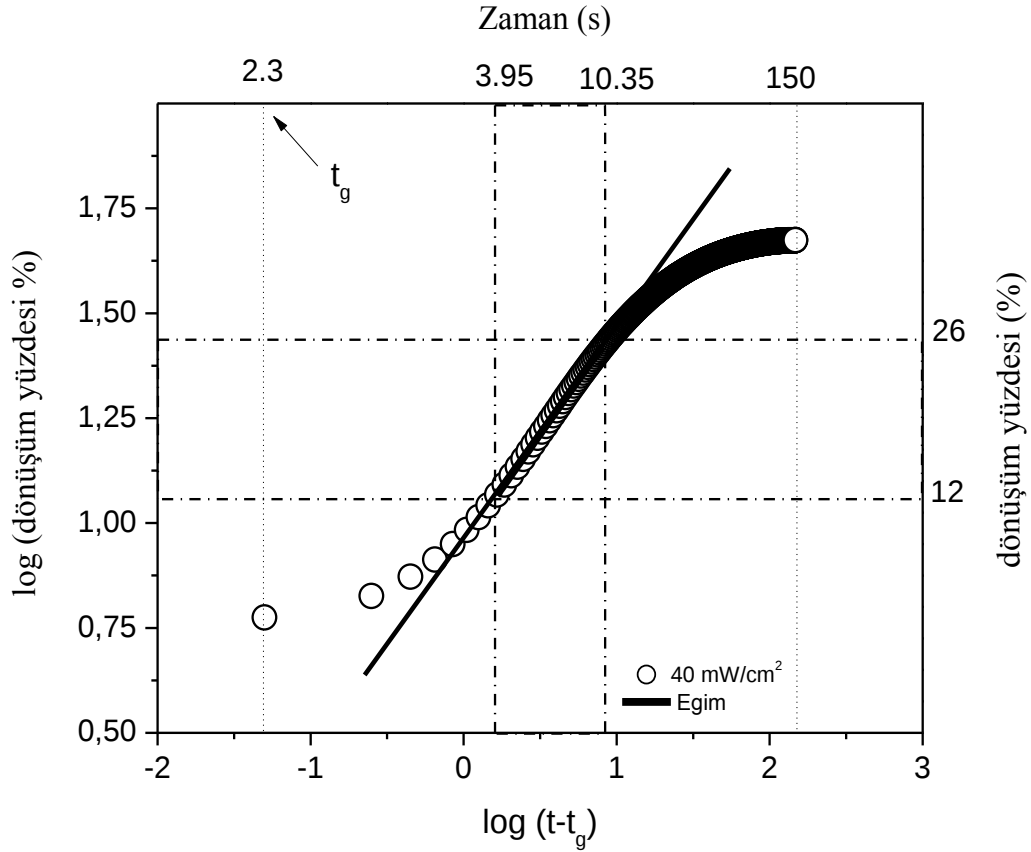
seçilmelidir. Deney sistemindeki hassasiyetlerden kaynaklanan farklılıklardan dolayı seçilen lineer aralık farklı zaman aralıklarında seçilebilir. TX-SH (% 0,5) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin farklı ışık şiddetlerindeki β hesaplamaları için seçilen, R^2 'yi 1'e en yakın kılan (ortalama $R^2 = 0,998$) aralıklarda ortalama β değeri 0,51 olarak bulunmuştur. Tüm ışık şiddetleri için seçilen sabit aralıkta (4,6-14,6 sn) ise R^2 değerleri 0,992'ye kadar düşmekte ve ortalama β değeri 0,48 bulunmaktadır (Çizelge 4.21). Buda bize β değerlerini doğru olarak hesaplayabilmek için, lineer bölge aralığı seçimi oldukça önemli olduğunu gösterir.

Çizelge 4. 21 Farklı ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen TX-SH(% 0,5)/EA/TPGDA sisteminin fotopolimerleşmesinde sabit ve farklı aralıklarda hesaplanan tüm evrensel jel kesri kritik üs (β) değerleri ve lineer uyumlulukları (R^2)

Işık Şiddeti (mW/cm ²)	TX-SH(% 0,50)/EA/TPGDA					
	Ara (s)	β	R^2	Ara (s)	β	R^2
10	6,10-19,40	0,53	0,9996	4,6-14,6	0,50	0,995
20	5,10-15,65	0,53	0,9997	4,6-14,6	0,52	0,998
30	3,95-10,30	0,50	0,9998	4,6-14,6	0,48	0,999
40	3,95-10,30	0,52	0,9998	4,6-14,6	0,50	0,999
50	2,00-06,40	0,51	0,9998	4,6-14,6	0,46	0,993
60	2,00-06,40	0,49	0,9998	4,6-14,6	0,44	0,993
70	4,65-09,95	0,49	0,9999	4,6-14,6	0,47	0,999
Ort. β =		0,51			0,48	

β değerlerinin hesaplanması için seçilen kritik noktaya en yakın bu lineer aralığın fotopolimerleşme sürecinde neyi ifade ettiği en kritik sorudur. Tersten düşünersek, fotopolimerleşmenin hangi aşamasında evrensellik vardır veya evrensel jel kesri kritik üsleri tanımlıdır. TX-SH (% 0,5) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin 40 mW/cm²'lik

ışık şiddetinde gerçekleştirilen fotopolimerleşmeye baktığımızda, β evrensel kritik üssü reaksiyon zamanı olarak yaklaşık 4 ile 11. saniyeler arası, monomer dönüşüm yüzdesi olarak % 12 ile % 26 arasında tanımlı olduğu görülmektedir (Şekil 4.48).



Şekil 4. 48 40 mW/cm² ışık şiddetinde gerçekleştirilen TX-SH(% 0,5)/EA/TPGDA sisteminin fotopolimerleşmesinde β değerinin hesaplanması ve bunun için seçilen aralığın reaksiyonda karşılık geldiği zaman ile dönüşüm yüzdesi

Sonsuz seyreltik ortamlar içinde tanımlı hidrojellerde % 5 ile % 30 arasında monomer dönüşüm yüzdesi aralığında mikro-jeller oluşarak sonsuz kümeleri meydana getirir (He vd. [37]). TX-SH (% 0,5) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinde % 12 ile % 26 monomer dönüşüm yüzdesi aralığında mikro ve makro jeller oluşuyor olabilir. Diğer bir ifadeyle hesapladığımız β değerleri camsı geçiş noktası civarında makrojel oluşum aşamalarında tanımlı olabilir.

Bu çalışmada sonuç olarak, TX-SH (% 0,5) ile başlatılmış monomerinin fotopolimerleşmesinde fotobaşlatıcı konsantrasyonu ve ışık şiddeti değiştirilerek foto-DSC tekniği ile bir dizi deney yapıldı ve bu değişimler karşısında β değerlerinin ciddi

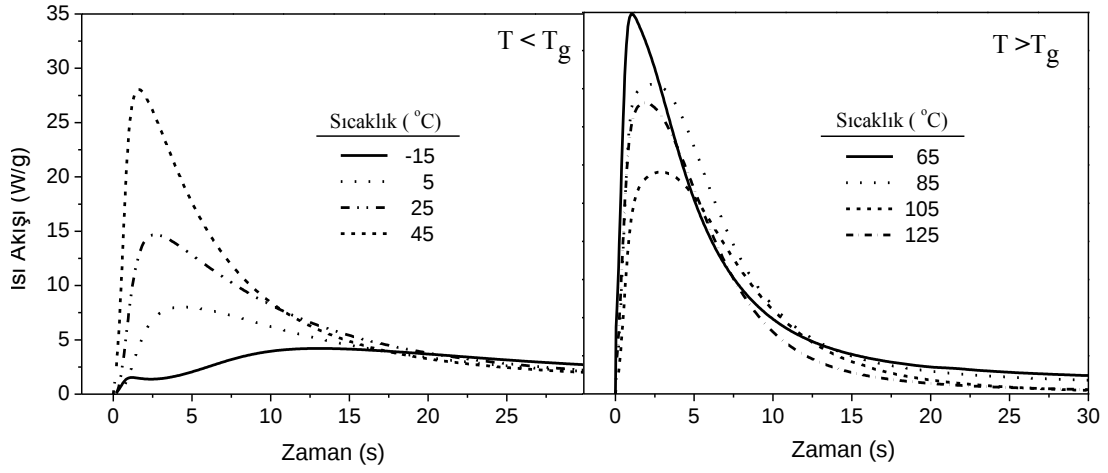
olarak değişmediği gözlendi. Aynı zamanda her ne kadar ışık şiddetive fotobaşlatıcı konsantrasyonu fotopolimerleşmenin son monomer dönüşüm yüzde değerlerini etkilese de polimerleşme aşamalarında camsı kümelerin (paketlerin) oluşum aşamalarını çok fazla etkilemediği gözlenmiştir. Polimerleşme sırasında evrensel bir zaman aralığının olduğu bu süreçte herhangi bir dış parametrenin reaksiyonun kinetiğini değiştirmediği gözlenmektedir.

4.3 Sıcaklığın Fotopolimerleşme Kinetiği Üzerine Etkilerinin Foto-DSC ile İncelenmesi

Sıcaklığın fotopolimerleşme kinetiği üzerine etkileri, % 80 EA ve % 20 TPGDA akrilat karışımının ağırlıkça % 0,5 TX-SH fotobaşlatıcısı ile farklı sıcaklıklarda ışıkla polimerleştirilmesiyle incelenmiştir.

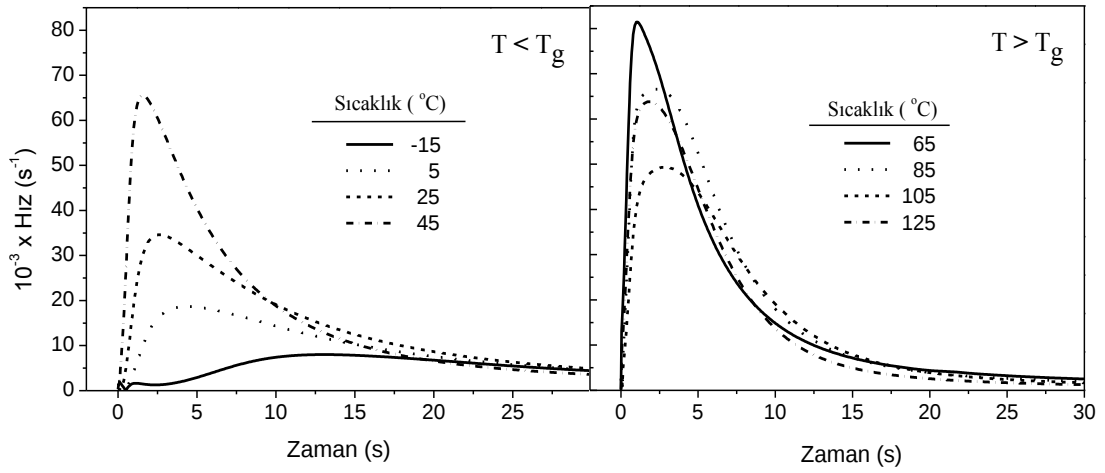
Foto-DSC ölçümleri izotermal olarak, azot atmosferi altında yürütüldü (50 ml/dk). Alüminyum kaplara $2,1\pm0,1$ mg tartılarak yerleştirilen örnekler 180 s. süre boyunca -15°C ile 125°C arasında değişen sıcaklıklarda 40 mW/cm^2 lik sabit ışık şiddetinde aydınlatılmışlardır. Kalınlıktan bağımsız düzgün sertleşme sağlamak için, örneklerin ağırlıkları yeterince küçük sečilmiřtir. Sertleřmeden sonra örneklerin kalınlıkları ortalama olarak 0,25 mm olarak ölçülmüştür. Daha önce belirtildiği gibi reğine içinde TX-SH'ın çözünürlüğünü artırmak için fotobaşlatıcı ağırlıkça % 15 DMF içinde çözülmüştür.

Hazırlanan reçinelerin farklı sıcaklıklardaki fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akış eğrileri “Q series explorer” programı ile DSC Q100 cihazından elde edilmiştir (şekil 4.49).



Şekil 4. 49 Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı ısı akışı

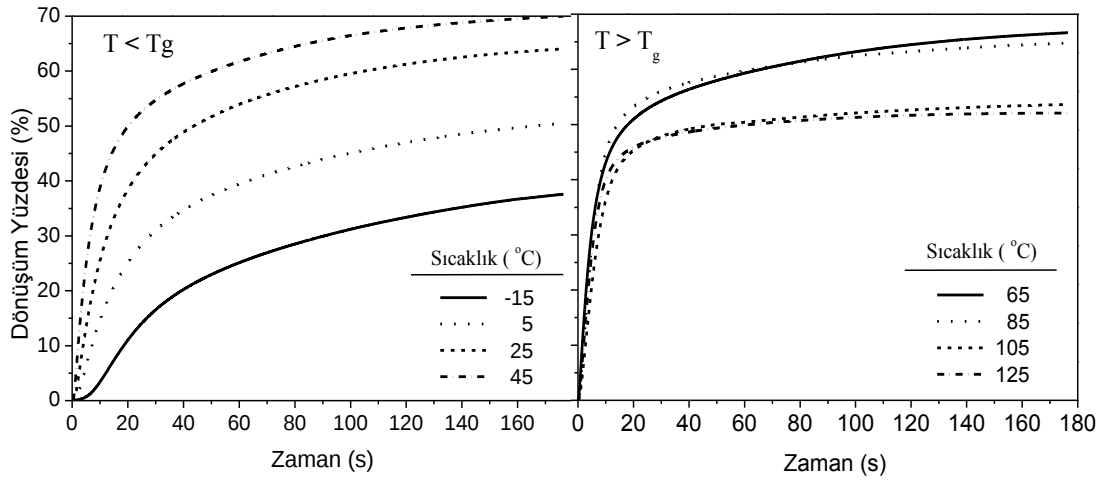
Şekil 4.49’da gösterilen EA/TPGDA epoksi akrilatının ısı akış eğrileri T_g sıcaklığının altında ve üzerinde olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Bu formülasyonun yaklaşık T_g sıcaklığı $47\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’dir. Bu değer, Cognis firmasından alınan EA için $T_g = 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve TPGDA için $T_g = 62\text{ }^{\circ}\text{C}$ değerlerinin ağırlıkça ortalaması alınarak hesaplanmıştır. $47\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık kritik bir değer olarak alınmıştır ve bu değer üstündeki ve altındaki sıcaklıklarda gerçekleşmiş fotopolimerleşme süreçleri iki bölgede izlenmiştir.



Şekil 4. 50 Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı polimerizasyon hızı

Fotopolimerleşme süreçlerini tanımlayan ısı akışı (Şekil 4.49), polimerizasyon hızı (R_p) (Şekil 4.50, 4.53), monomer dönüşüm yüzdesi (C_s) (Şekil 4.51, 4.54), en yüksek

reaksiyon hızına ulaşması için gereken zaman (t_g) (Şekil 4.52), değerlerinin tümünde bu sıcaklığın kritik bir sıcaklık olduğu açıkça gözlenmektedir.

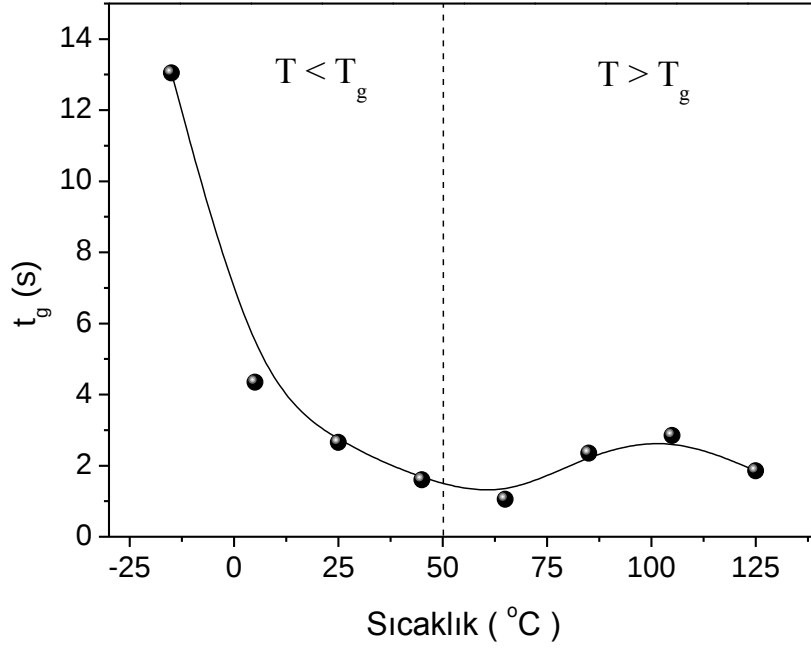


Şekil 4. 51 Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerizasyonunun zamana karşı monomer dönüşüm yüzdesi

Çizelge 4. 22 TX-SH (% 0,5) fotobaşlatıcısı ile başlatılmış EA/TPGDA'nın farklı sıcaklıklar altında gerçekleştirilmiş fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları

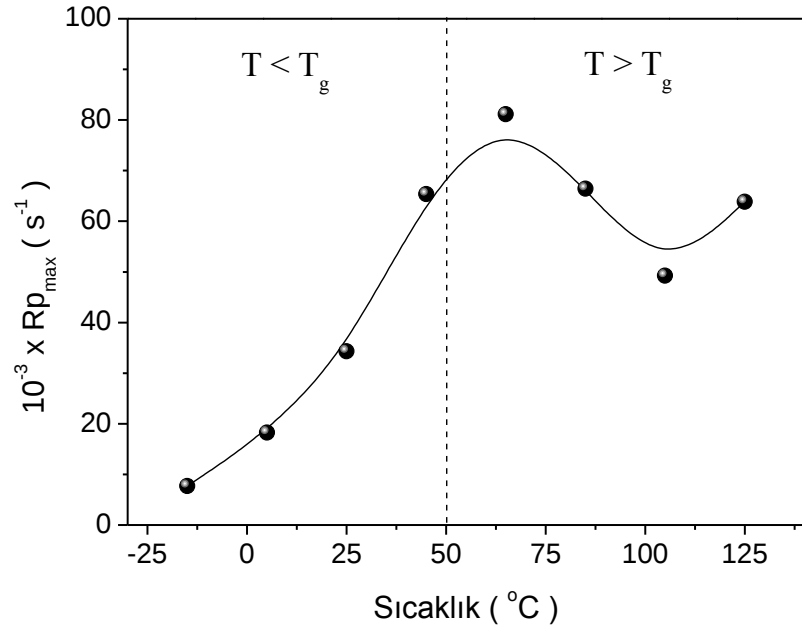
Sıcaklık (°C)	t_g (s)	$10^{-3} \times R_{p_{max}}$ (s ⁻¹)	C_s (%)
-15	13	8	32
5	4	18	43
25	3	34	59
45	2	65	66
65	1	81	61
85	2	66	62
105	3	49	52
125	2	64	52

Çizelge 4. 22'de verilen sıcaklığa karşı t_g , $R_{p_{max}}$ ve C_s değerlerinin formülasyonun T_g sıcaklığının altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda nasıl değişim gösterdiğini daha iyi gözlemlemek için Şekil 4.52, 4.53 ve 4.54 grafikleri çizdirilmiştir.

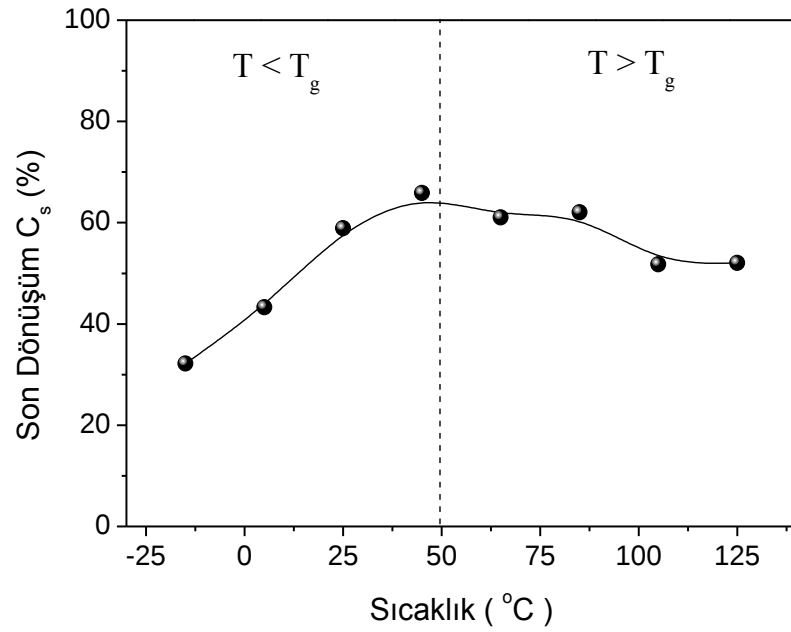


Şekil 4. 52 Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinde sıcaklığa karşı t_g 'nin değişimi

-15 °C derecede gerçekleştirilmiş fotopolimerizasyonda ortamın ısısı reaktif türlerin hareketliliğini ciddi bir şekilde kısıtladığından reaksiyonun maksimum hıza ulaşması için gereken süre ($t_g = 13$ s) diğer sıcaklıklarda gerçekleştirilen süreye oranla oldukça fazla çıkmıştır (Şekil 4.52). Çok düşük sıcaklıkta reaksiyonun ilk basamaklarında oluşan radikalik merkezler (tiyil radikalleri) yalnızca etrafını çevrelediği monomerlerle etkileşebilir. Bu yüzden bu sıcaklıktaki $R_{p_{max}}$ değeri oda sıcaklığındaki $R_{p_{max}}$ değerinin dörtte biri, yüksek sıcaklıklardakinin sekizde biri oranında kalmıştır (Şekil 4.53). Bu değerlerden, formülasyon içindeki reaktif türlerin hareketliliğinin polimerizasyon hızını ne kadar etkilediği açıkça gözlenmiştir. Kritik sıcaklıktan sonra ise fazla etkilenmediği gözlenmektedir.



Şekil 4. 53 Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinde sıcaklığa karşı $R_{p_{\max}}$ 'ın değişimi

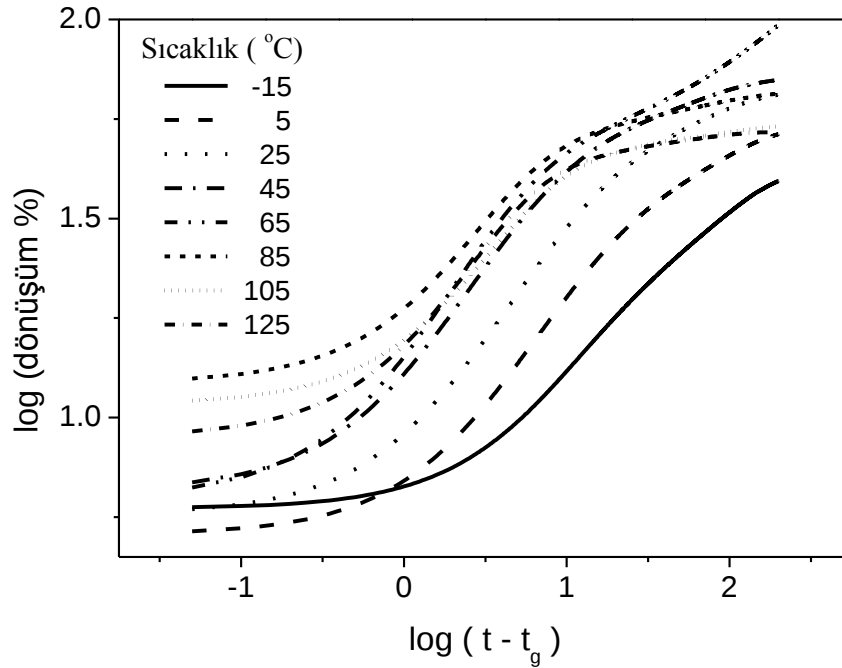


Şekil 4. 54 Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinde sıcaklığa karşı C_s 'nin değişimi

Fotosertleşme ile yapılacak kaplamalarda, son dönüşüm yüzdeleri ile orantılı olan dayanımlarının artırılması için ortam ısısının artırılması avantaj sağlayacaktır.

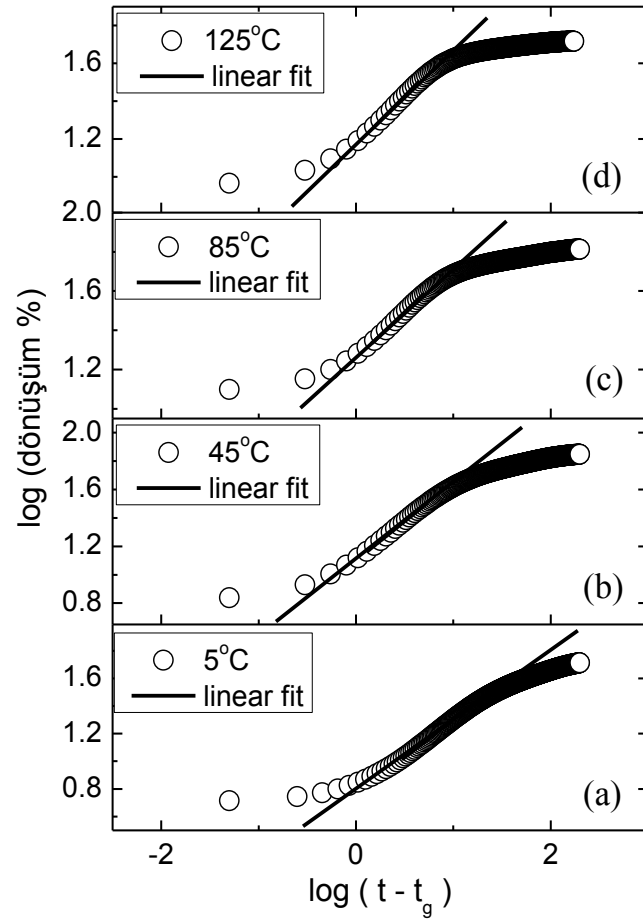
4.3.1 Farklı Sıcaklıklarda TX-SH ile Başlatılmış EA/TPGDA Monomerinin Fotopolimerleşme Süreçlerinin Sızma Teorisi ile Yorumlanması

Bu çalışmada ortam sıcaklığının fotopolimerleşme kinetiğini (polimerizasyon hızı R_p , maksimum polimerizasyon hızı $R_{p_{max}}$, son monomer dönüşüm yüzdeleri C_s , vb.) ve sızma teorisi evrensel kritik üslerinden jel kesrine ait β kritik üslerini nasıl ve ne ölçüde etkilediği incelenecektir.



Şekil 4. 55 Farklı sıcaklıklarda TX-SH (% 0,5) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinden elde edilen dönüşüm eğrilerinin $t > t_g$ bölgesinde çift logaritmik grafiği

Daha önceki çalışmalarda olduğu gibi Şekil 4.51'in x ve y skalasının logaritmaları alınarak Şekil 4.55 çizdirilmiştir. β kritik üslerini hesaplamak için her bir sıcaklık için alınan logaritmik eğrilerin eğimleri belirlenmiştir (Şekil 4.56, Çizelge 4.23). -15 °C ile 125 °C arasında değişen sıcaklıklarda 40 mW/cm²'lik sabit ışık şiddetinde gerçekleştirilen akrilatların fotopolimerleşmelerinde β kritik üsleri 0,5 civarında çıktığı ve artan sıcaklıkla beraber β değerlerinin sabit kaldığı gözlenmiştir.



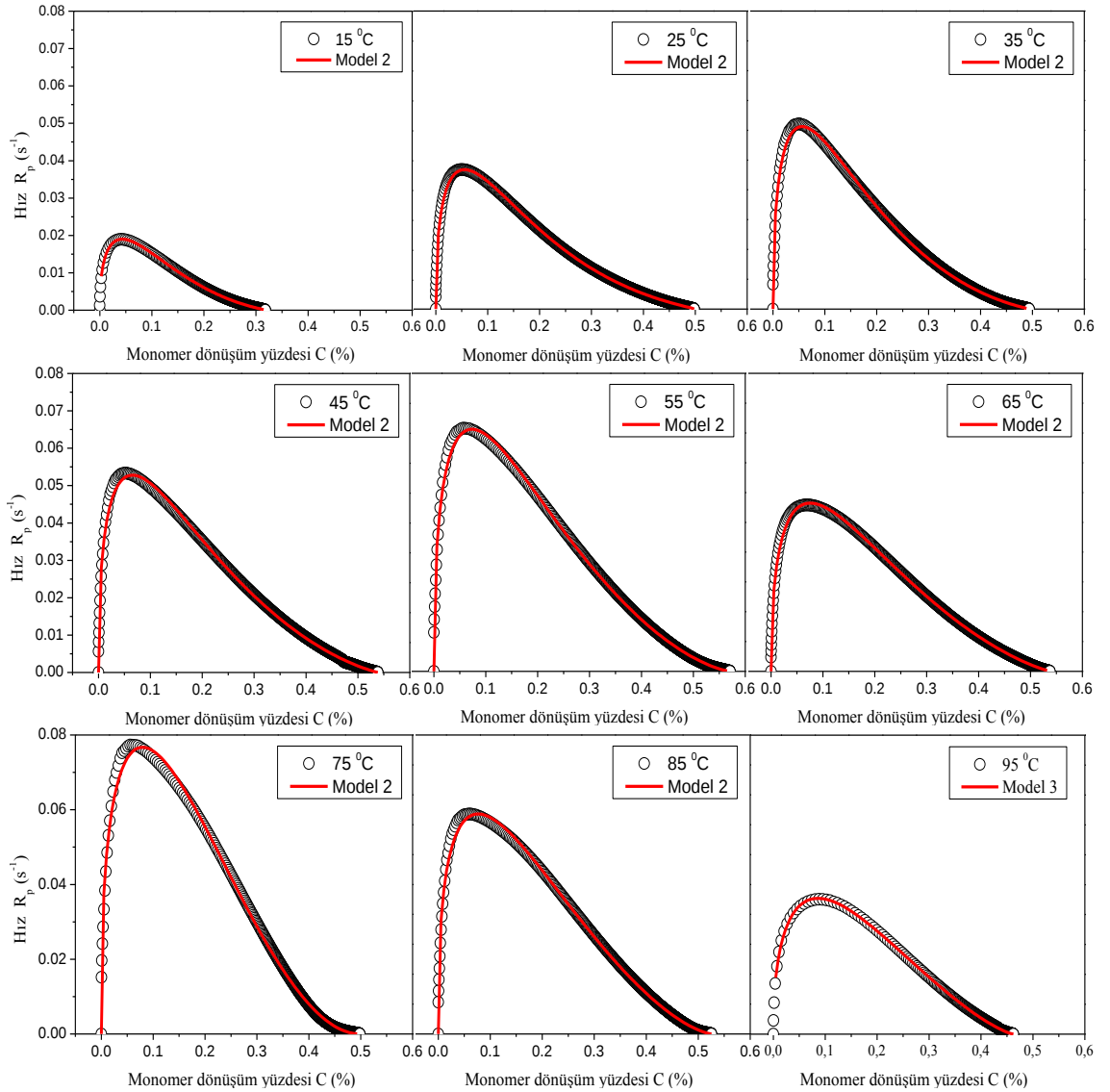
Şekil 4. 56 Ağırlıkça % 0,5 oranında TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin a) 5 °C, b) 45 °C, c) 85 °C, d) 125 °C'de gerçekleştirilen fotopolimerleşmelerinin t_g değerinden büyük değerlerde zamana karşı monomer dönüşüm yüzdesinin çift logaritmik grafikleri ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizgiler

Çizelge 4. 23 TX-SH (% 0,5) fotobaşlatıcısı ile başlatılmış EA/TPGDA'nın farklı sıcaklıklar altında gerçekleştirilmiş fotopolimerleşmelerin β sonuçları

Sıcaklık(°C)	β değerleri
-15	0,46
5	0,55
25	0,55
45	0,55
65	0,56
85	0,47
105	0,47
125	0,52

4.3.2 Fenomonolojik Modeller ile Sıcaklığın Fotopolimerleşme Kinetiğine Etkilerinin Belirlenmesi

Sıcaklığın fotopolimerleşme kinetiğine etkilerini araştırmak için, ağırlıkça % 0,5 TX-SH fotobaşlatıcısı ile epoksidiakrilat (EA/TPGDA) monomeri farklı sıcaklıklarda (15,25,...95°C) sabit 40 mW/cm² ışık şiddeti altında polimerleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda foto-DSC'den edilen polimerizasyon hızına karşı monomer dönüşüm eğrileri Model 2 denkleminde uydurularak kinetik parametreleri hesaplanmıştır (Şekil 4.57).



Şekil 4. 57 40 mW/cm²'lik sabit ışık şiddetinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin farklı sıcaklıklardaki fotopolimerleşmelerinin monomer dönüşüm yüzdesine karşı hız eğrileri (o) ve bu eğrilere Model 2 denkleminin (–) uydurulması.

Sıcaklık fotobaşlatıcının kuantum verimlerini etkilemez. Fotobaşlatma hızı ve de fotobaşlatıcı etkinliği ile ilişkili olan m üsteli sıcaklığa bağlı değildir. Aynı zamanda reaksiyonun ilk aşamasında ortamda çapraz bağ yoğunluğunun az olmasından dolayı reaktif türlerin hareketliliğinde bir kısıtlama yoktur. Bu yüzden reaksiyonun ilk aşamaları ile ilişkili olan m parametresi artan sıcaklıkla beraber ortalama 0,4 civarında kalmıştır. Büyüme aşamasında ortamda bulunan oligomerik radikaller ve farklı uzunluklardaki aktif uçlu polimerik zincirler, artan sıcaklıkla daha devingen (hareketli) hale geldiğinden monomerlerin bunlara katılması hızlanır. Böylece reaksiyonun büyüme aşaması ile ilişkili olan n parametresi sıcaklığın artması ile artar. Ortam sıcaklığının arttırılmasıyla m değerinin sabit kalması ve n değerinin artması, $m+n$ değerinin de artmasına yol açar (Çizelge 4.24).

Çizelge 4. 24 40 mW/cm²'lik sabit ışık şiddetinde gerçekleştirilen EA/TPGDA monomerinin farklı sıcaklıklardaki fotopolimerleşmelerinin Model 3 denkleminde uydurulmasıyla elde edilen kinetik parametre değerleri

Sıcaklık (°C)	15	25	35	45	55	65	75	85	95
R²	0,9998	0,9997	0,9994	0,9990	0,9993	0,9997	0,9986	0,9991	0,9998
A	0,013	0,015	0,018	0,019	0,024	0,020	0,038	0,025	0,021
E_a (kJ/mol)	6,7	4,6	5,5	5,7	6,5	6,1	9,7	7,9	8,2
m	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Cs (%)	0,32	0,50	0,49	0,47	0,57	0,54	0,50	0,38	0,46
n	0,2	0,3	0,5	0,5	1,1	0,8	2,0	1,2	1,1
p	3,2	2,5	2,4	2,4	1,2	1,4	0,1	0,8	0,8
m+n	0,65	0,67	0,88	0,95	1,46	1,23	2,35	1,59	1,54

Bu da fotopolimerleşme reaksiyonlarında ortam sıcaklığının artmasının toplam reaksiyon derecesine pozitif katkısını göstermektedir. Difüzyonla ilişkili p teriminin azalması sıcaklığın reaksiyonunun son basamaklarında da etkinliğini koruduğu

anlamına gelmektedir. Polimerleşme ön çarpanı (A) ile polimerleşme derecesi (m+n) terimlerinin sıcaklık değişimine karşın benzer değişim göstermesi beklenendir.

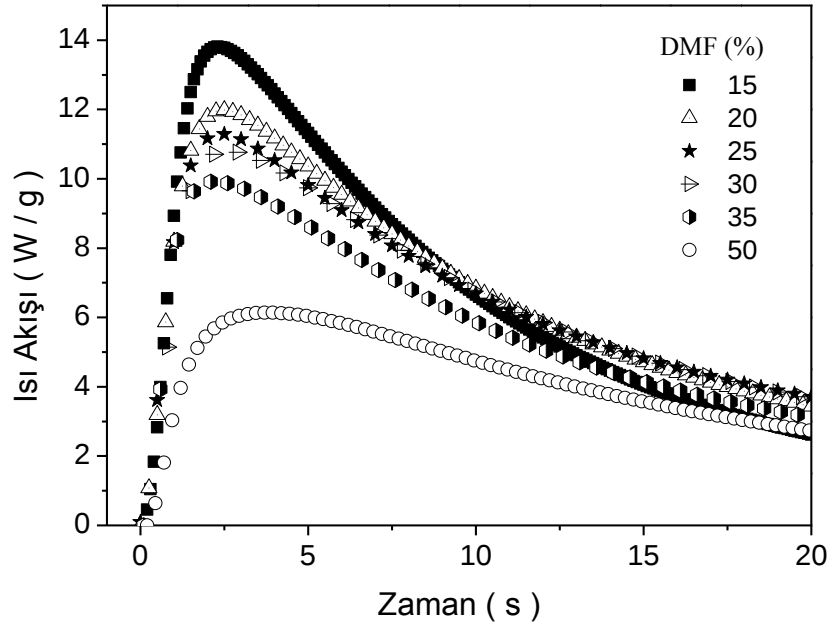
4.4 Çözücü Konsantrasyonunun Fotopolimerleşme Kinetiği Üzerine Etkilerinin Foto-DSC ile İncelenmesi

Arsu vd. tarafından üretilen TX-SH, çoğu fotobaşlatıcıda (Çizelge 2.6) olduğu gibi akrilatlar içerisinde tam olarak çözünmediğinden DMF içerisinde çözüldü. Bu yüzden DMF konsantrasyonunun reaksiyon kinetiği üzerine etkileri araştırılması gerekmektedir. Çizelge 4.25'te ayrıntılı olarak gösterilen farklı miktarlarda DMF içerisinde çözülmüş TX-SH fotobaşlatıcısı ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesi incelenmiştir. Daha önceki çalışmalarda belirtilen şartlarda (ışık şideti: 40 mW/cm², ortam sıcaklığı: 24,92 °C, azot akışı: 50 ml/dak, kütle: 2,1 mg, ışınlama süresi: 100 sn) foto-DSC tekniği kullanılmıştır.

Çizelge 4. 25 Çözücü konsantrasyonun fotopolimerleşme kinetiğine etkilerini incelemek için hazırlanan reçinelerin bileşen miktarları ve ağırlıkça yüzdeleri

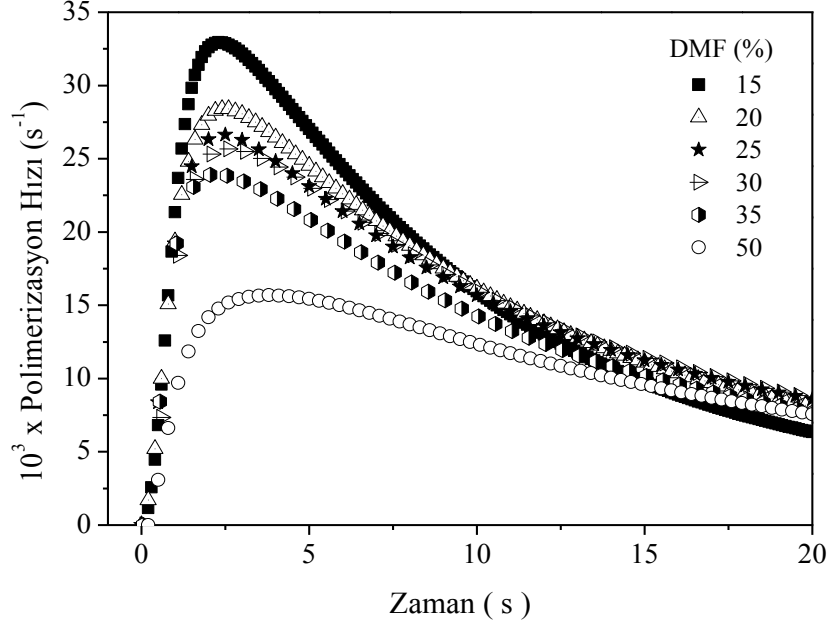
PI (mg)	DMF (mg)	EA/TPGDA (mg)	DMF(%) (akrilatta)	PI(%) (akrilatta)	PI(%) (tüm formülasyonda)
5	153	1041	14,7	0,5	0,42
5	205	1007	20,4	0,5	0,41
5	251	1013	24,8	0,5	0,40
5	304	1036	29,4	0,5	0,37
5	354	1020	34,7	0,5	0,36
5	502	1062	47,3	0,5	0,32

Farklı miktarlarda DMF içerisinde çözülmüş TX-SH fotobaşlatıcısı ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı ısı akış eğrileri “Q series explorer” programı ile DSC Q100 cihazından elde edilmiştir (Şekil 4.58).



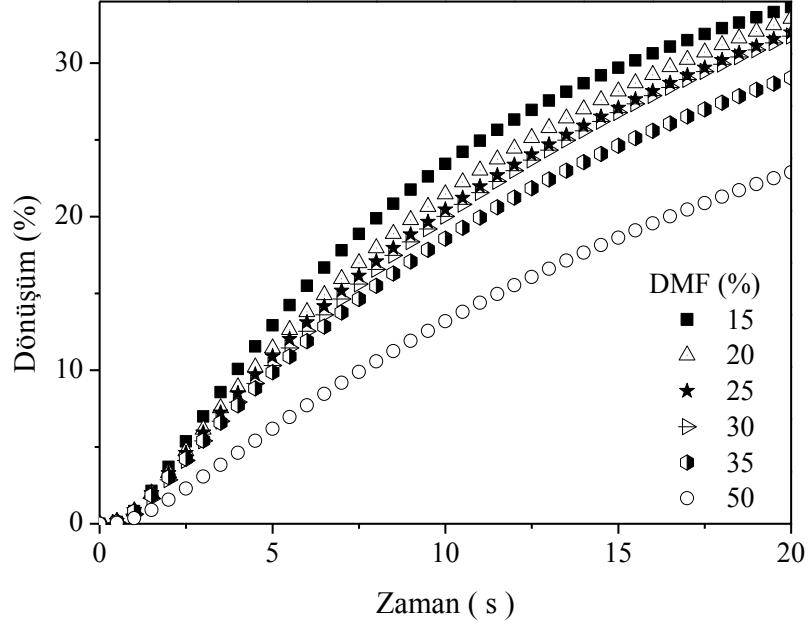
Şekil 4. 58 Farklı DMF konsantrasyonlarında gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı ısı akışı

Eşitlik 2.17 kullanılarak ısı akış eğrilerinden (Şekil 4.58) R_p ve C eğrileri çizdirilmiştir (Şekil 4.59, 4.60).

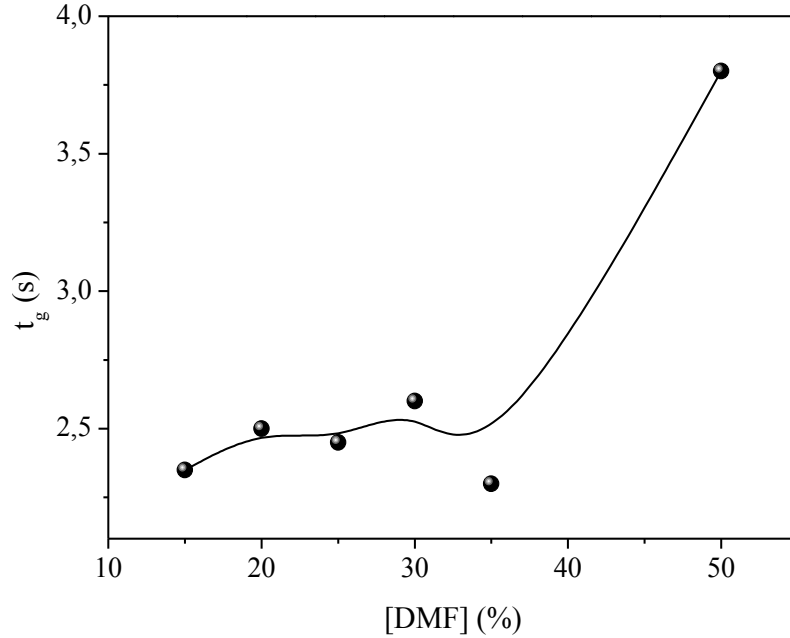


Şekil 4. 59 Farklı DMF konsantrasyonlarında gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı polimerizasyon hızları

Artan DMF konsantrasyonu ile beraber EA/TPGDA monomeri içindeki TX-SH miktarı azalmaktadır. Bilindiği gibi reaksiyon kinetiğinde (Eşitlik 2.18) fotobaşlatıcı miktarının azalması polimerizasyon hızının ($R_{p_{max}}$) azalmasına yol açar (Şekil 4.59, 4.62). Hızdaki bu azalış 4. bölüm 2. kısımda ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

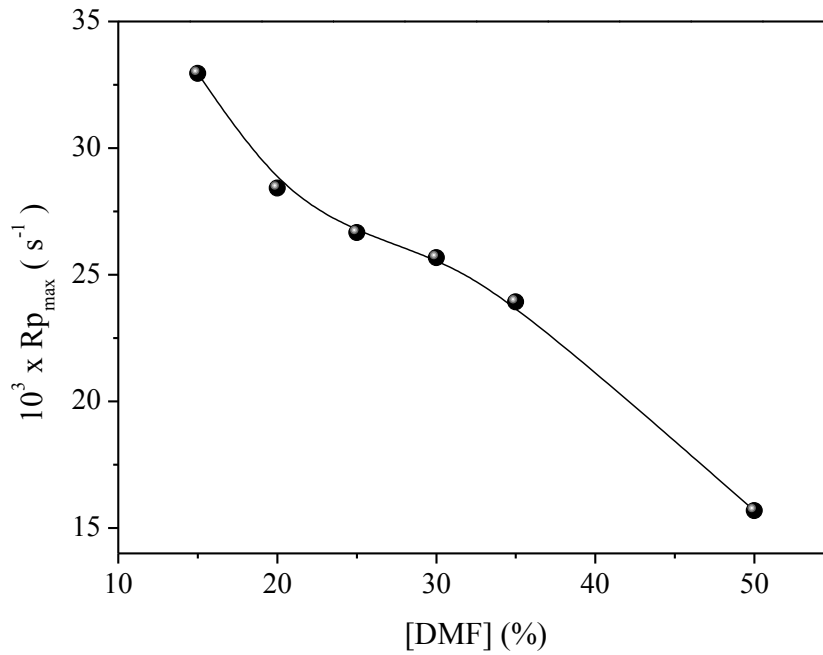


Şekil 4. 60 Farklı DMF konsantrasyonlarında gerçekleşen TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin zamana karşı monomer dönüşümleri



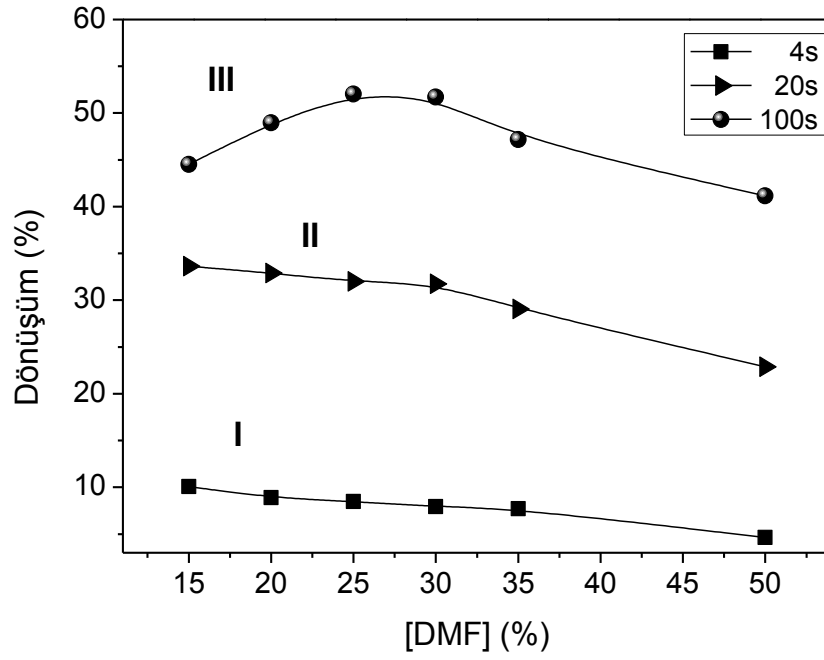
Şekil 4. 61 Farklı DMF konsantrasyonlarında TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinde DMF konsantrasyonuna karşı t_g 'nin değişimi

Ağırlıkça % 50 DMF konsantrasyonunda belirgin bir şekilde, jelleşmeye ulaşması için geçen süre artmıştır. Ortam viskozitesi düşse bile reaktif türlerin doymamış monomerleri bulmaları azalmıştır. Sistemdeki örgü noktalarının jel kümeleri yerine DMF molekülleri işgal etmiştir. Sistem içindeki ağırlıkça monomer ve fotobaşlatıcı miktarının azalması bu sonuca yol açmıştır.



Şekil 4. 62 TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinde DMF konsantrasyonuna karşı $R_{p_{\max}}$ 'ın değişimi

Belirli bir DMF konsantrasyonundaki artıştan sonra DMF'in proton verici özelliğinden dolayı reaksiyonun son basamağında etkin hale gelen zincir sonlanmaları nedeniyle $R_{p_{\max}}$ ve monomer son dönüşüm yüzdelerinde azalma görülmüştür (Şekil 4.60, Şekil 4.62, Çizelge 4.26). DMF konsantrasyonun artmasıyla formülasyondaki akrilat ve fotobaşlatıcı miktarının azalması da $R_{p_{\max}}$ değerlerindeki düşüşe katkı sağlamıştır (Eşitlik 2.17).



Şekil 4. 63 TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinde DMF konsantrasyonuna karşı farklı zamanlardaki monomer dönüşüm yüzdeleri

Şekil 4.63'ten anlaşıldığı gibi, DMF konsantrasyonu polimerizasyonun en çok son basamağını etkilemektedir (III).

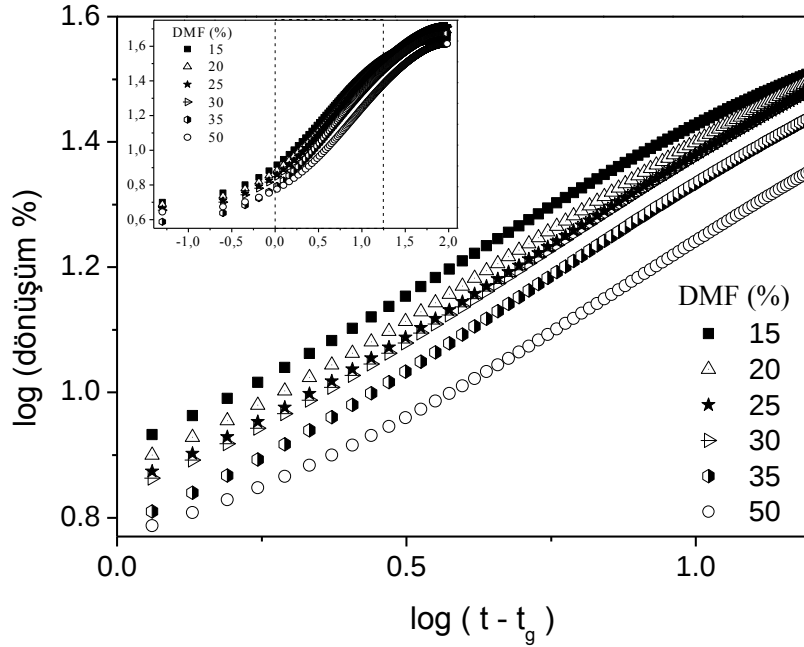
Çizelge 4. 26 Farklı DMF konsantrasyonlarında TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmesinin foto-DSC sonuçları ve hesaplanan jelleşme evrensel kritik (β) üsleri

DMF (%)	t_g (s)	$10^3 \times R_{p_{max}} (s^{-1})$	$C_{Rp_{max}} (%)$	$C_s (%)$	β
15	2	33,0	5	45	0,551
20	3	28,4	5	49	0,554
25	2	26,7	4	52	0,554
30	3	25,7	4	52	0,564
35	2	23,9	4	47	0,568
50	4	15,7	4	41	0,558

Kısaca; artan konsantrasyondaki DMF'nin seyreltici olmasının yanında zincir transfer ajanı olarak farklı ürünler oluşturarak polimerik zincirlerin büyümesini engellediği böylece R_{pmax} ve C_s değerlerini düşürdüğü düşünülmektedir.

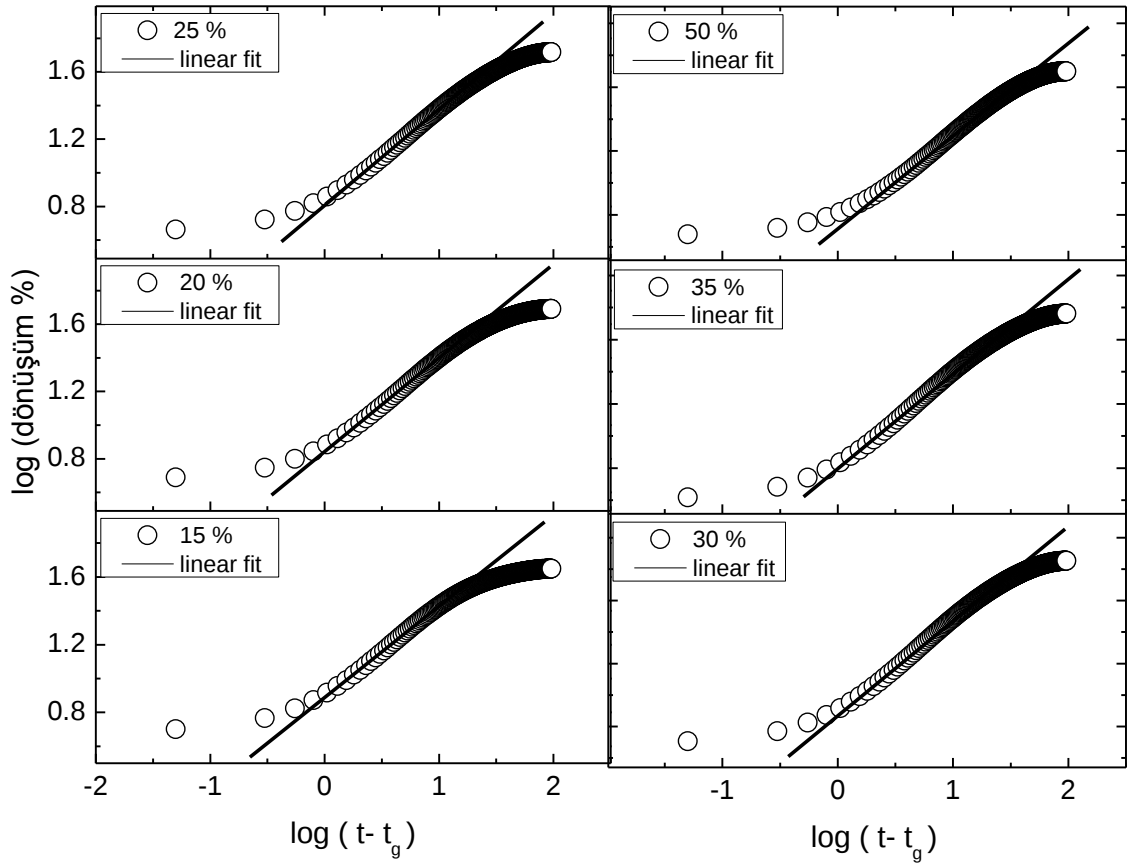
4.4.1 Farklı DMF Konsantrasyonlarında Gerçekleştirilen TX-SH ile Başlatılmış EA/TPGDA Monomerinin Fotopolimerleşme Süreçlerinin Sızma Teorisi ile Yorumlanması

Şekil 4.60'ta verilen grafiğin $t > t_g$ değerleri için her iki tarafın logaritması alınarak Şekil 4.64 elde edilmiştir.



Şekil 4. 64 Farklı DMF konsantrasyonlarında gerçekleştirilen TX-SH (% 0,5) ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşmelerinden elde edilen dönüşüm eğrilerinin $t > t_g$ bölgesindeki çift logaritmik grafikleri

DMF konsantrasyonlarındaki değişim ile jelleşme evrensel kritik (β) üslerinin sabit kaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.65). Tüm DMF konsantrasyonlarından hesaplanan ortalama β değeri 0,558 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.26).



Şekil 4.65 Ağırlıkça % 0,5 oranında TX-SH ile başlatılmış EA/TPGDA monomerinin ağırlıkça farklı oranlarda DMF içinde gerçekleştirilmiş fotopolimerleşmelerinin t_g değerinden büyük değerlerde zamana karşı monomer dönüşüm yüzdelерinin çift logaritmik grafikleri ve ona uydurulmuş en uzun lineer çizgileri

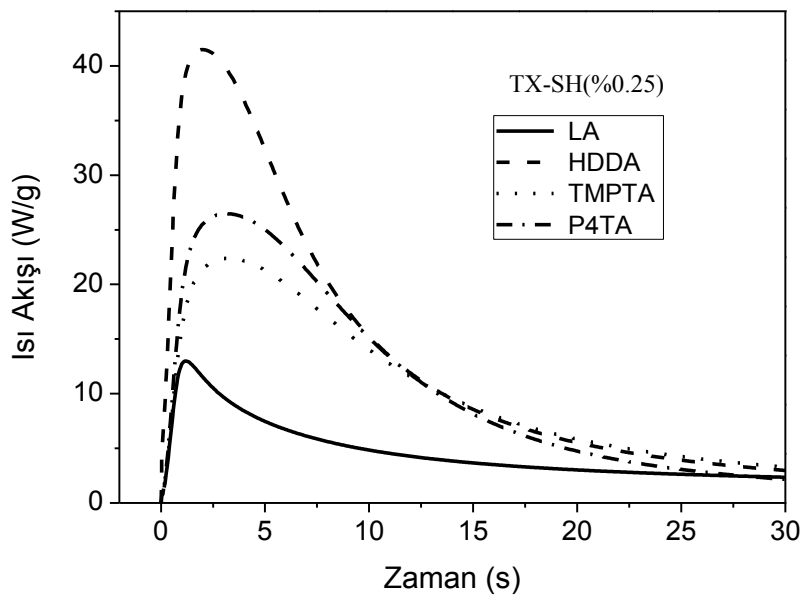
4.5 Monomer Fonksiyonlitesinin Fotopolimerleşme Kinetiklerine Etkilerinin Foto-DSC ile İncelenmesi

Bu çalışmada, farklı fonksiyonlitye sahip monomerlerin fotopolimerleşme kinetiği ve gelişme evrensel kritik β üsleri üzerine etkileri araştırılmış ve monomer olarak akrilat türevleri seçilmiştir. Tek fonksiyonlu lauril akrilat (LA), çift fonksiyonlu 1,6 hekzandiol diakrilat (HDDA), üç fonksiyonlu trimetilpropantriakrilat (TMPTA), dört fonksiyonlu pentaeritroltetraakrilat (P4TA), hem I. tip bir fotobaşlatıcı olan 1-Hidroksi-sikloheksil-fenil-keton (Irgacure 184) ile hem de II. Tip bir fotobaşlatıcı olan 2-Merkaptotiyokzanton (TX-SH) beraberinde UV fotopolimerleşmelerifoto-DSC tekniği ile incelenmiştir. Bu çalışma; 40 mW/cm² ışık şiddeti, 24,92 °C sıcaklıkta, 50 ml/dak azot

akışı altında ortalama 2 mg'lık formülasyonların alüminyum kaplara yerleştirilmesiyle 180 sn UV ile ışınlanarak izotermal olarak gerçekleştirilmiştir.

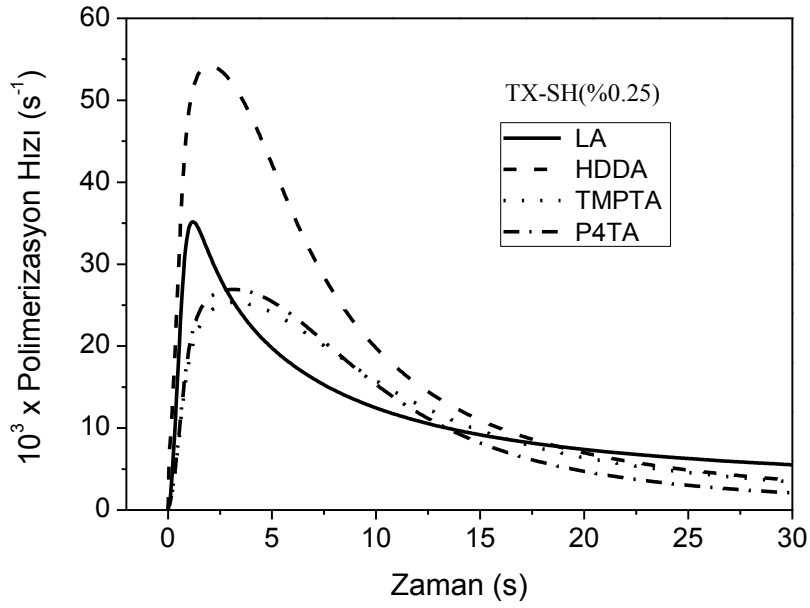
4.5.1 Farklı Fonksiyonalitelere Sahip Akrilatların TX-SH Fotobaşlatıcısı ile Başlatılmış Fotopolimerleşme Süreçlerinin Foto-DSC ile İncelenmesi

Hazırlanan farklı fonksiyonaliteye sahip akrilatlarla hazırlanan formülasyonların TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akış eğrileri (Şekil 4.66) "Q Series Explorer" programı ile DSC Q100 cihazından elde edilmiştir.

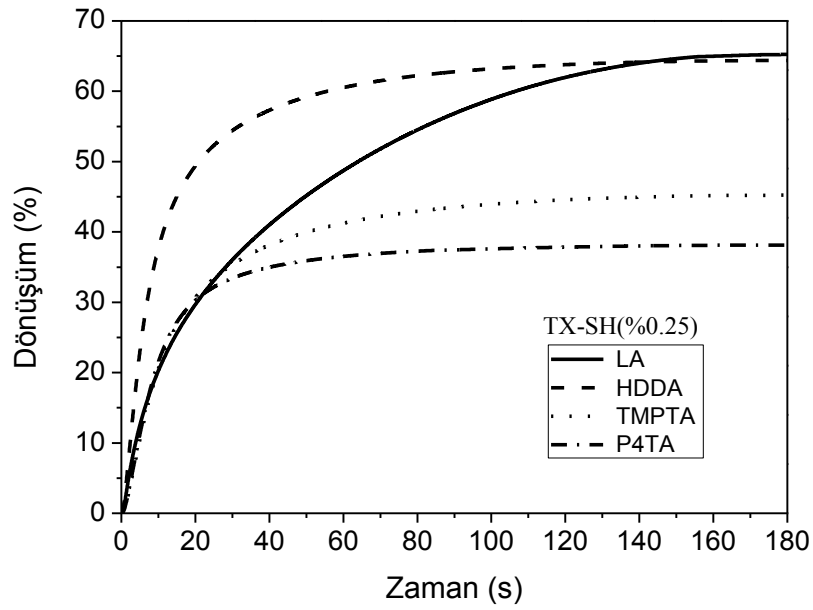


Şekil 4. 66 Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akış eğrileri

Isı akış eğrilerinden Eşitlik 2.17 yardımı ile hız eğrileri (Şekil 4.67) ve monomer dönüşüm yüzdesi eğrileri (Şekil 4.68) elde edilmiştir.



Şekil 4. 67 Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hız eğrileri



Şekil 4. 68 Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzde eğrileri

UV ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyonları oldukça hızlı reaksiyonlar olduğundan reaksiyon kısa bir sürede tamamlanır. Bilindiği gibi monomerlerin fonksiyonalitesinin de artması ile polimerleşme dahada hızlı gerçekleşir ve artan akrilat fonksiyonalitesi ile beraber reaksiyonlar daha kısa sürede çapraz bağlanırlar ve reaksiyonları camsılaşıarak sonlanır. Polimerleşmenin bu son basamağında ortamın

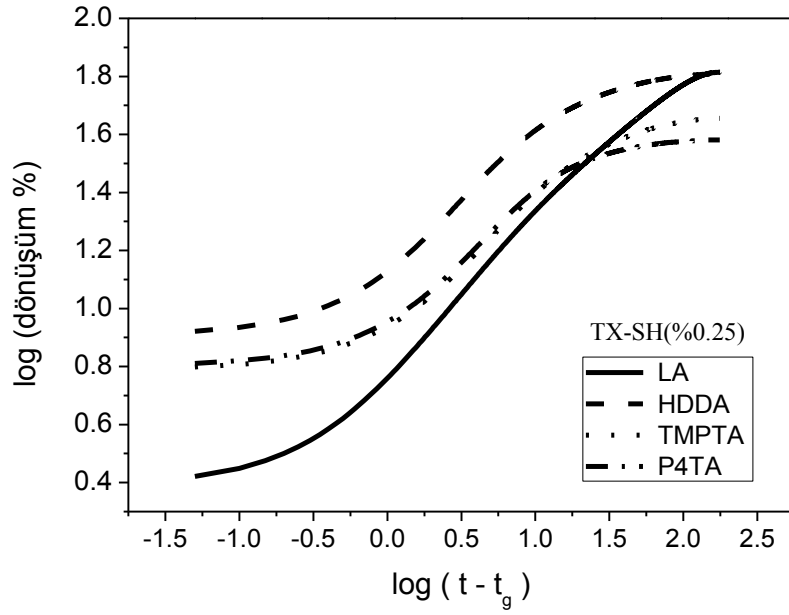
viskozitesi çok arttığı için moleküler hareketliliklerde ciddi kısıtlanmalar olur. Reaktif türlerin hareketliliğinin azalması, radikalik türlerin polimer zincirleri arasından difüzyonunu önemli ölçüde etkiler. Bu da artan monomer fonksiyonallite ile beraber monomer son dönüşüm yüzdelerini azaltmaktadır (Şekil 4.68, Çizelge 4.27).

Çizelge 4. 27 Farklı fonksiyonalliteye sahip akrilatların TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları ve hesaplanan jelleşme evrensel kritik (β) üsleri

Fonks.	Akrilat	t_g (s)	$10^3 \times R_{p_{max}}$ (s^{-1})	$C_{Rp_{max}}$ (%)	C_s (%)	β
1	LA	1,2	35	2,5	65	0,59
2	HDDA	2,0	54	8,1	64	0,54
3	TMPTA	3,3	25	6,2	45	0,52
4	P4TA	3,6	27	6,3	38	0,51

4.5.2 Farklı Fonksiyonallitelere Sahip Akrilatların TX-SH ile Başlatılmış Fotopolimerleşme Süreçlerinin Sızma Teorisi ile Yorumlanması

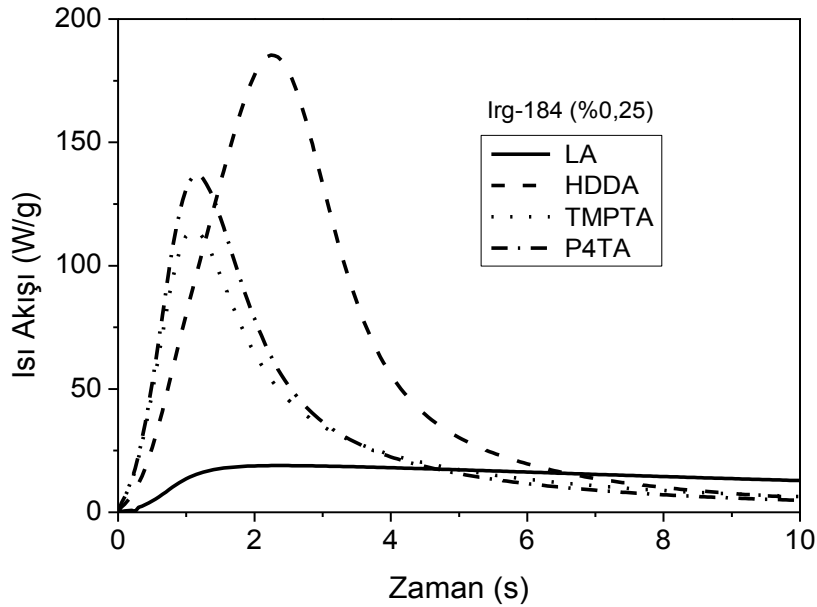
Şekil 4.68’te verilen farklı fonksiyonallitelere sahip akrilatların TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzdesi eğrilerinin $t > t_g$ bölgesi için çift logaritması alınarak Şekil 4.69 çizdirilir. Bu eğrilerden en uzun lineer bölgesine $y = ax+b$ denklemi uydurularak doğrunun eğiminden β değerleri hesaplanır (Çizelge 4.27).



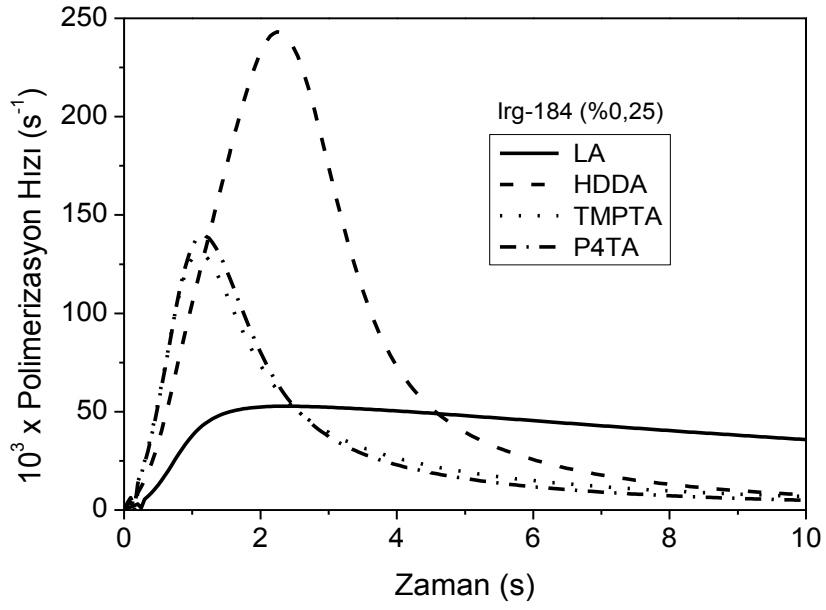
Şekil 4. 69 Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin t_g 'den büyük değerlerde zamana karşı monomer dönüşüm yüzdesinin çift logaritmik eğrileri

4.5.3 Farklı Fonksiyonalitelere Sahip Akrilatların Irgacure-184 Fotobaşlatıcısı ile Başlatılmış Fotopolimerleşme Süreçlerinin Foto-DSC ile İncelenmesi

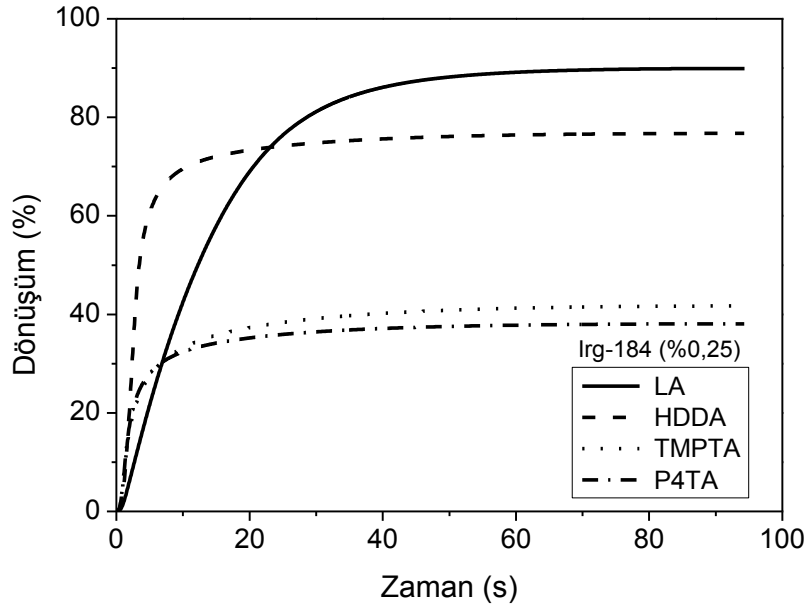
Bir önceki konuda TX-SH için gerçekleştirilen tüm işlemler I. tip ticari Irgacure-184 fotobaşlatıcı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 70 Farklı fonksiyonalitelere sahip akrilatların Irgacure-184 ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akış eğrileri



Şekil 4. 71 Farklı fonksiyonlilere sahip akrilatların Irgacure-184 ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hız eğrileri



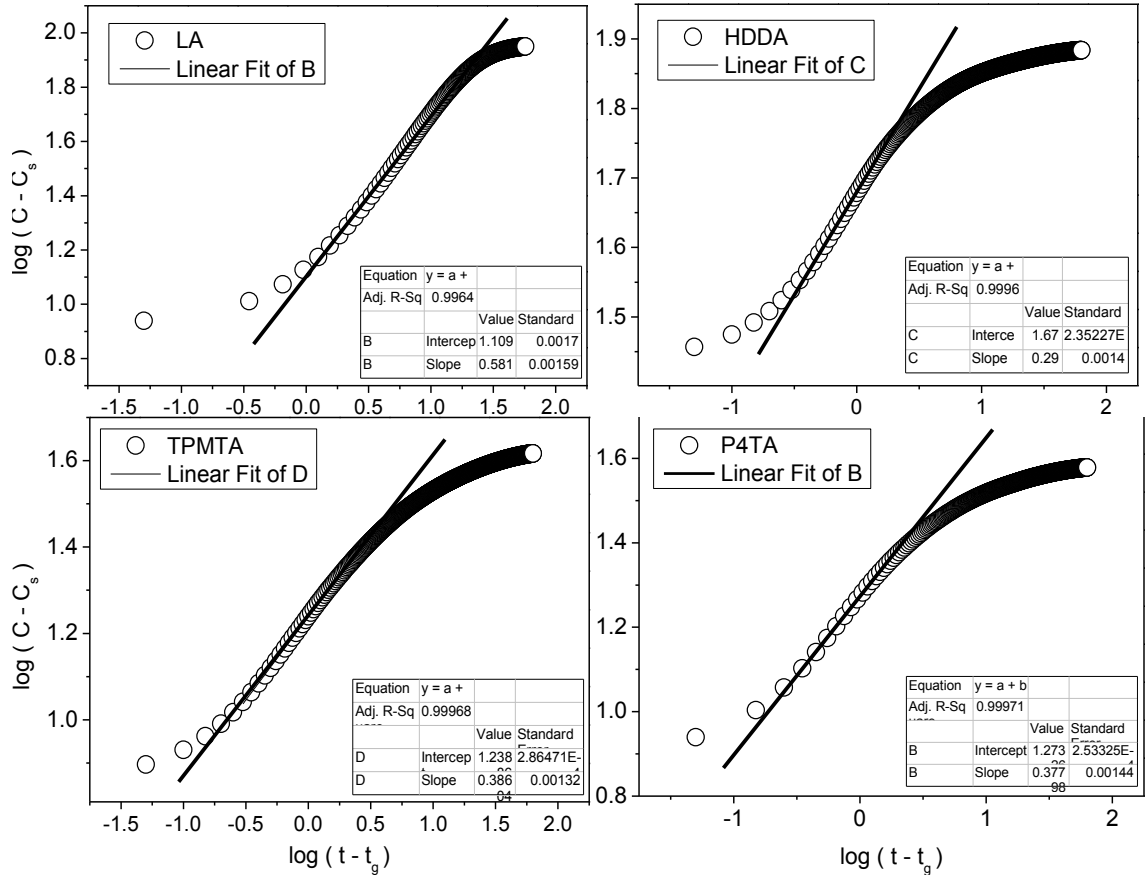
Şekil 4. 72 Farklı fonksiyonlilere sahip akrilatların Irgacure-184 ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzde eğrileri

Foto-DSC sonuçları monomer fonksiyonlitesine göre TX-SH ile benzer özellikler göstermiştir. Fakat bu başlatıcı I. tip olduğundan daha etkin (t_g) ve çalışmış genel olarak $R_{p_{max}}$ değerleri yüksek buna karşın düşük fonksiyonlu (mono ve di) akrilatların C_s değerleri yüksek çıkmıştır (Çizelge 4.28).

Çizelge 4. 28 Farklı fonksiyonalliteye sahip akrilatların Irgacure-184 ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları ve hesaplanan jelleşme evrensel kritik (β) üsleri

Fonks.	Akrillat	t_g (s)	$10^3 \times R_{pmax}$ (s^{-1})	C_{Rpmax} (%)	C_s (%)	β
1	LA	2	53	8	90	0,58
2	HDDA	2	243	27	77	0,29
3	TMPTA	1	131	7	42	0,39
4	P4TA	1	140	8	38	0,38

4.5.4 Farklı Fonksiyonallitelere Sahip Akrilatların Irgacure-184 ile Başlatılmış Fotopolimerleşme Süreçlerinin Sızma Teorisi ile Yorumlanması



Şekil 4. 73 Farklı fonksiyonallitelere sahip akrilatların Irgacure-184 ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinde t_g 'den büyük değerlerde zamana karşı monomer dönüşüm yüzdelerinin çift logaritmik eğrileri ve onlara uydurulmuş en uzun doğrular

4.6 PStMWCNT Konsantrasyonunun Fotopolimerleşme Kinetiklerine Etkilerinin Foto-DSC ile İncelenmesi

PStMWCNT Arsu vd. tarafından sentezlenmiş olup monomerler içinde oldukça düzgün dağılmaktadır. Bu çalışma için gerekli olan fomülasyonların bileşen miktarları ve bu bileşenlerin formülasyon içlerindeki ağırlıkça yüzdeleri Çizelge 4.29’da ayrıntılı olarak verilmiştir. İlk önce, 7 deney tüpünün her birinde 2 mg’lık TX-SH fotobaşlatıcıları 200 mg dimetilformamit (DMF) içinde tam olarak çözünmüştür. Daha sonra bu tüplere sırasıyla 0,05; 0,1; 0,2; 1; 2; 4 mg PStMWCNT ilave edilmiştir. PStMWCNT’lerin dağılması için tüplerin her birine 2 ml kloroform koyularak 15 dakika ultrason banyosunda bekletilmiştir. Bunlara ek olarak PStMWCNT içermeyen bir formülasyon daha hazırlanmıştır. Daha sonra her birine 2 gr EA/TPGDA monomeri eklenmiştir.

Çizelge 4. 29 TX-SH ile başlatılmış farklı konsantrasyonlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin fotopolimerleşme kinetiği etkilerini incelemek için hazırlanan formülasyonları oluşturan bileşenlerin miktarı ve yaklaşık ağırlıkça yüzdeleri

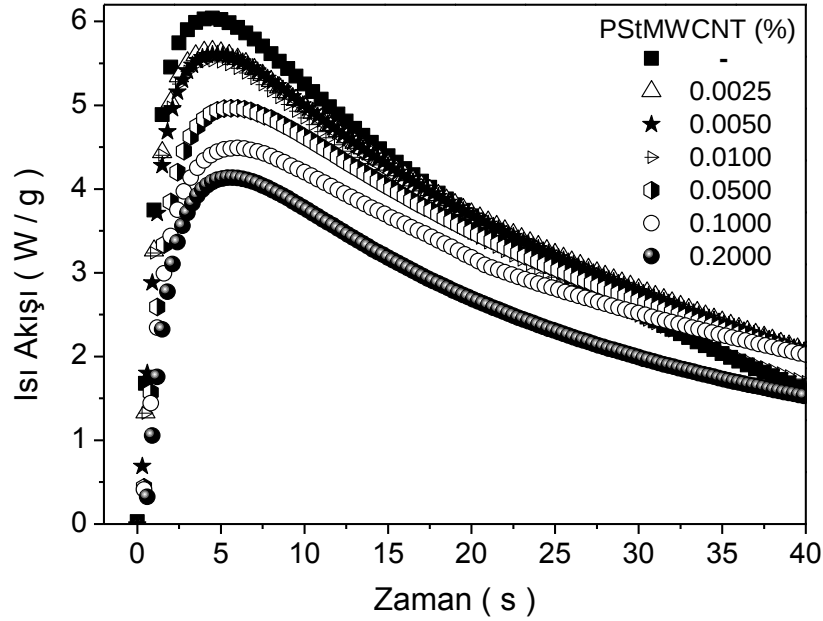
PI (mg)	DMF (mg)	Kloroform (ml)	PStMWCNT (mg)	EA/TPGDA (mg)	PStMWCNT (%)
2	200	2	0,0	2024	0,0000
2	200	2	0,05 ¹	2030	0,0025
2	200	2	0,1	2016	0,0050
2	200	2	0,2	2009	0,0100
2	200	2	0,5	2003	0,0250
2	200	2	1,0	2013	0,0500
2	200	2	2,0	2021	0,1000
2	200	2	4,0	2092	0,2000

¹ 0,1mg’lık PStMWCNT’nin yarısının göz kararıyla alınmasıyla belirlenmiştir.

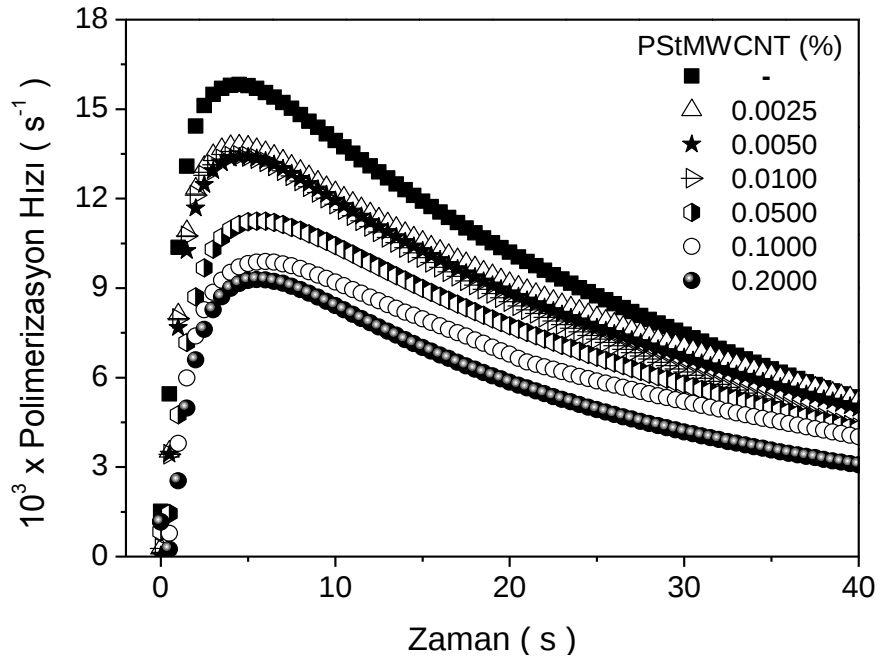
Tüm bu işlemlerden sonra fomülasyonlardan kloroformun uzaklaştırılması ve formülasyonlardaki bileşenlerin tam olarak karışması için 1 gün boyunca 500 rpm’de manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Tüm deneyler sabit azot atmosferi (50 ml/dk), sabit UV ışık şiddeti (40 mW/cm^2) ve izotermal olarak oda sıcaklığı ($24,92^\circ\text{C}$) altında yürütülmüştür. Manyetik karıştırıcılar üzerinde bulunan tüplerden ölçüm sırası gelen tüp tekrardan ultrason banyosunda en az 15 dk bekletildikten sonra alüminyum kaplara $2 \pm 0,1 \text{ mg}$ tartılarak yerleştirilmiştir. Formülasyonların fotopolimerleşmeleri 200 s aydınlatılarak sağlanmıştır.

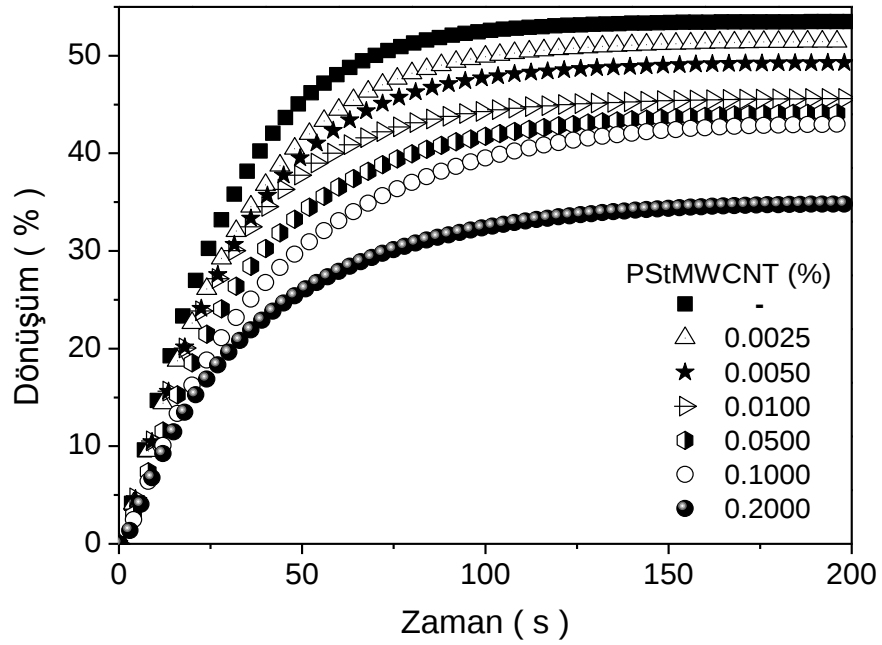
Bu çalışmada ağırlıkça % 0,0025'ten % 0,2 oranları arasında değişen PStMWCNT içeren ve PStMWCNT içermeyen 7 farklı konsantrasyonda katkılandırılarak hazırlanmış EA/TPGDA monomerlerinin fotopolimerleşme kinetiği araştırılmıştır. Isı akış değerleri DSCQ100 cihazından direkt olarak elde edilmiş ve R_p ve C değerleri Eşitlik 2.17'den elde edilerek Şekil 4.75 ve Şekil 4.76 çizdirilmiştir.



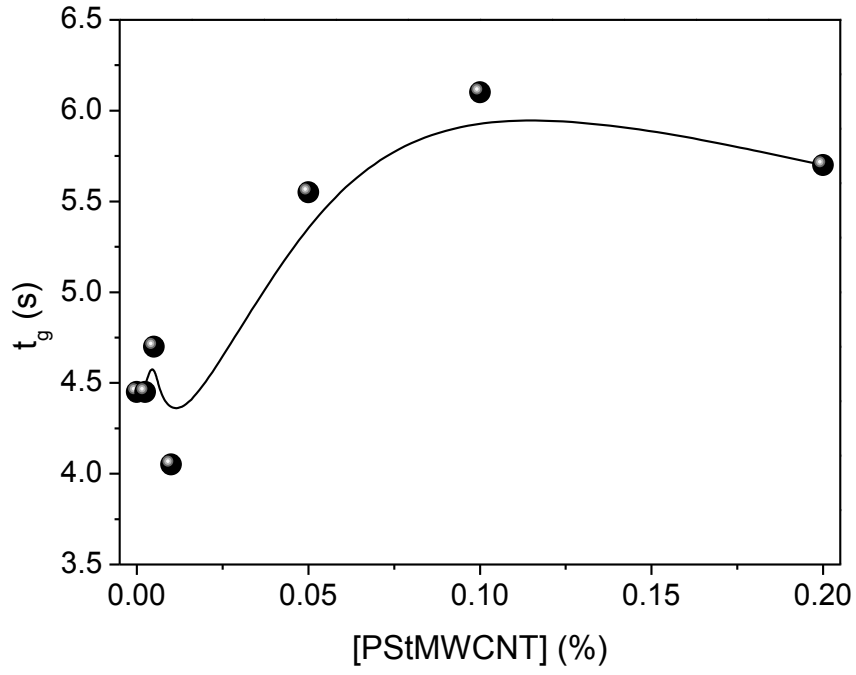
Şekil 4. 74 Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı ısı akış eğrileri



Şekil 4. 75 Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı polimerizasyon hız eğrileri

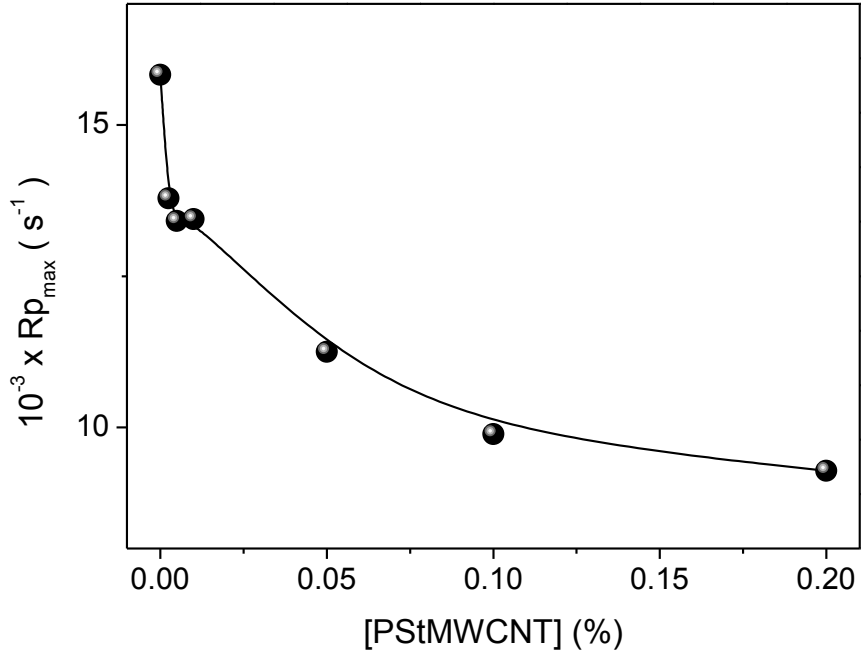


Şekil 4. 76 Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin zamana karşı monomer dönüşüm yüzde eğrileri



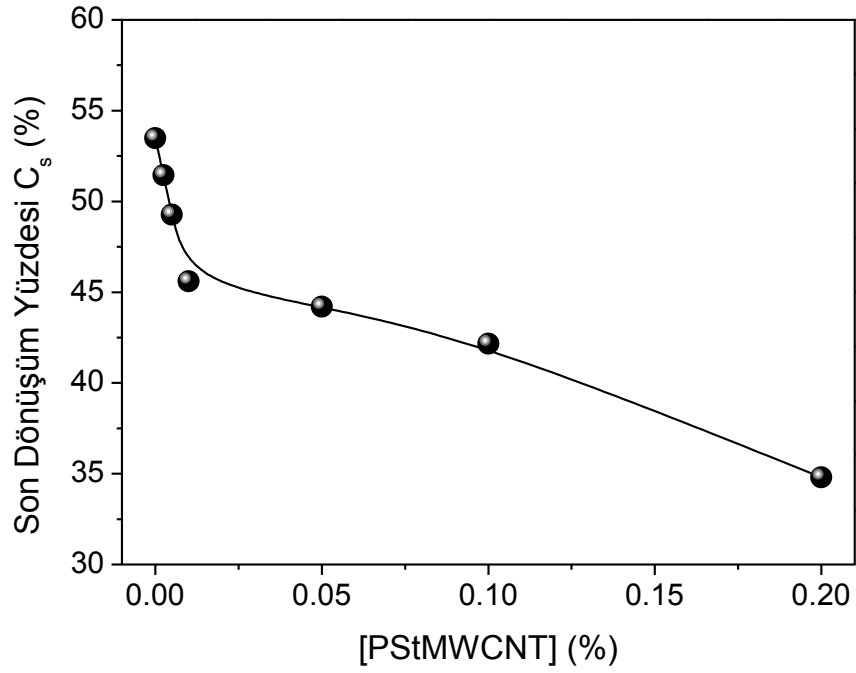
Şekil 4. 77 Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinde PStMWCNT konsantrasyonuna karşı t_g 'nin değişimi

Fotopolimerleşmenin maksimum hıza ulaşması için gereken süre (t_g) yaklaşık aynı kalmakla beraber artan PStMWCNT miktarıyla beraber t_g değerlerinde küçük bir artış gözlenmiştir. Bu artış, polimerizasyonun başlangıç aşamasında tiyil radikallerinin oluşmasına neden olan UV ışık şiddetinin artan PStMWCNT miktarıyla azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Işık şiddetindeki azalış aynı zamanda polimerleşmenin bitmesiyle oluşan ince filmlerin UV geçirgenliğinin azalmasıyla da anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 78 Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinde PStMWCNT konsantrasyonuna karşı $R_{p_{\max}}$ 'ın değişimi

Formülasyonda PStMWCNT miktarının çok düşük olduğu ağırlıkça % 0,0025, % 0,005, % 0,01 oranlarında gerçekleşen fotopolimerleşmelerin $R_{p_{\max}}$ değerlerinde değişme gözlenmemiştir. Ortamda hemen hemen ağırlıkça % 0,01 kadar veya daha fazla bulunan PStMWCNT miktarlarındaki formülasyonların $R_{p_{\max}}$ değerlerinde ise belirgin azalmalar gözlenmiştir. Bu azalma, artan karbon nanotüp miktarının reaksiyonun ilk aşamalarında oluşan tiyil radikallerinin ve reaksiyonun ilerleme aşamalarında oluşmuş aktif oligomerik yapıların hareketliliğini kısıtlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4. 79 Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinde PStMWCNT konsantrasyonuna karşı C_s 'nin değişimi

Fotopolimerleşmenin son aşamalarında çapraz bağ yoğunluğunun artması ve artan PSTMWCNT miktarıyla beraber reaksiyonların monomer son dönüşüm yüzdelerinde azalma gözlenir. Hatta ağırlıkça % 0,2 oranında PSTMWCNT içeren filmlerde “taki” etkisi gözlenmiştir. Bu orandaki karbon nanotüp, formülasyonların yüzeyindeki UV ışığının tamamını absorpladığından formülasyonun alt bölgeleri sertleşmeden reaksiyon sonlanmıştır.

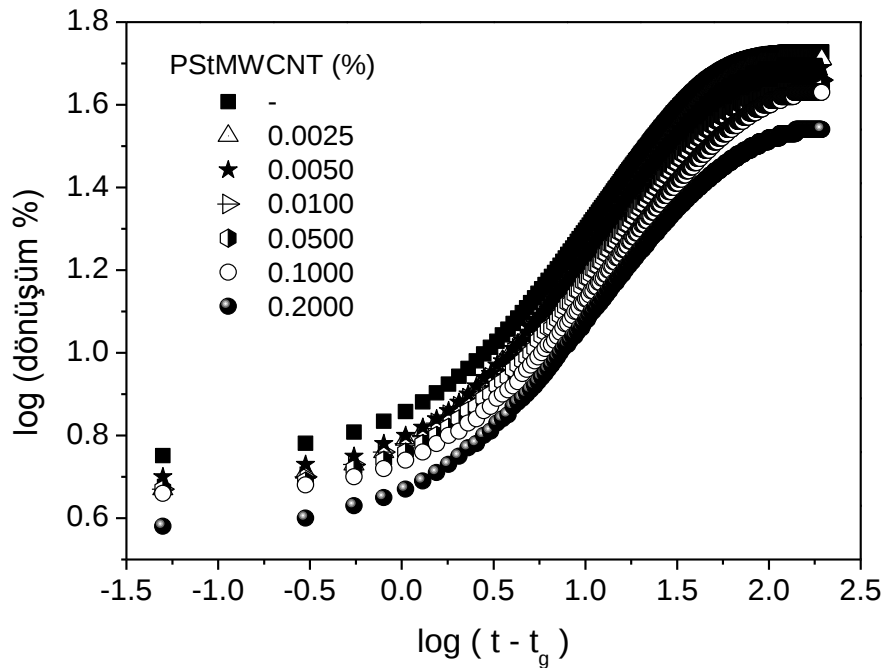
Gerçekleştirilen tüm fotopolimerleşme deneylerinin foto-DSC sonuçları Çizelge 4.30’da ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 4. 30 Ağılıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçları

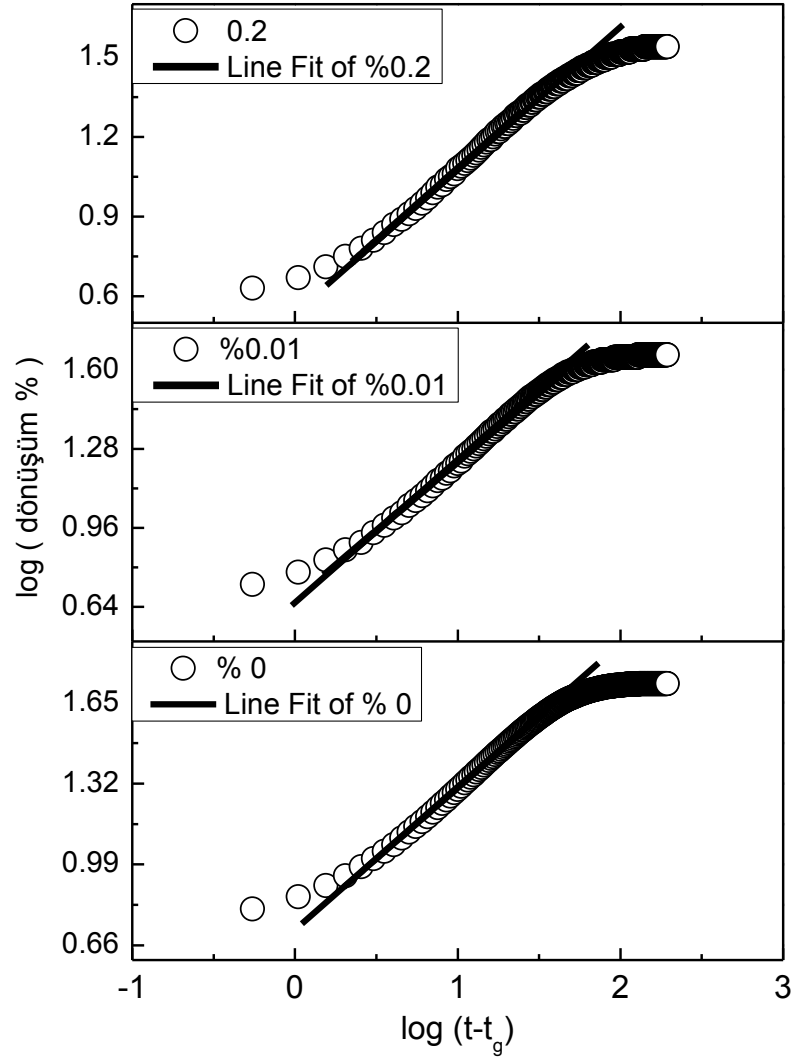
[PStMWCNT] (%)	t_g (s)	$10^3 \times R_{pmax}$ (s^{-1})	C_{Rpmax} (%)	C_s (%)
0,0000	4	16	6	53
0,0025	4	14	5	51
0,0050	5	13	5	49
0,0100	4	13	5	46
0,0500	6	11	5	44
0,1000	6	10	4	42
0,2000	6	9	4	35

4.6.1 PStMWCNT Konsantrasyonunun Fotopolimerleşme Kinetiklerine Etkilerinin Sızma Teorisi ile İncelenmesi

PStMWCNT karbon nanotüp konsantrasyonunun jelleşme evrensel kritik (β) üsleri üzerine etkilerini araştırmak üzere t_g 'den büyük değerlerde zamana karşı monomer dönüşüm yüzdesinin (Şekil 4.76) çift logaritması alınarak Şekil 4.80 çizdirilmiştir.



Şekil 4. 80 Ağılıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin t_g 'den büyük değerlerdeki zamana karşı monomer dönüşüm yüzdeslerinin çift logaritmik eğrileri



Şekil 4. 81 Ağırlıkça % 0,2, % 0,01 PStMWCNT içeren ve içermeyen EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinde t_g 'den büyük değerlerdeki zamana karşı monomer dönüşüm yüzdelerinin çift logaritmik eğrileri ve onlara uyan en uzun lineer çizgiler

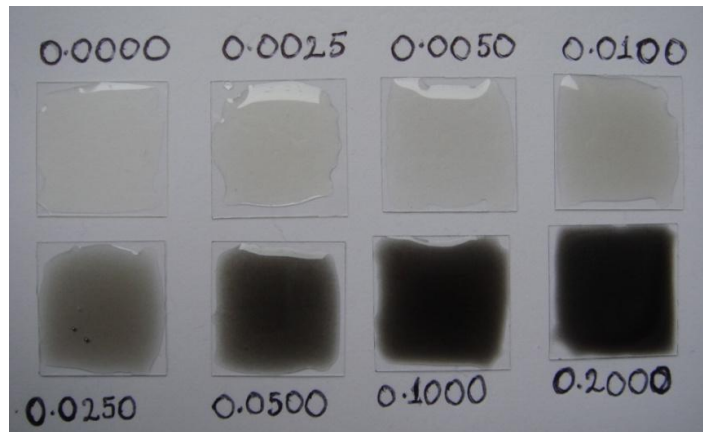
Şekil 4.81 ve Çizelge 4.31'den görüldüğü gibi çözücü konsantrasyon miktarının değişimi β değerlerinin değişmediği gözlenmiştir. Ortam viskozitesi ne kadar azaltılsa da sistemin camsılaşma kuvvet kesri β $t > t_g$ civarında sabit kalmıştır.

Çizelge 4. 31 Ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren EA/TPGDA monomerinin TX-SH ile başlatılmış fotopolimerleşmelerinin foto-DSC sonuçlarından hesaplanan jelleşme evrensel kritik (β) üsleri

[PStMWCNT] (%)	C _s (%)	β
0,0000	53	0,58
0,0025	51	0,58
0,0050	49	0,56
0,0100	46	0,56
0,0500	44	0,56
0,1000	42	0,54
0,2000	35	0,54

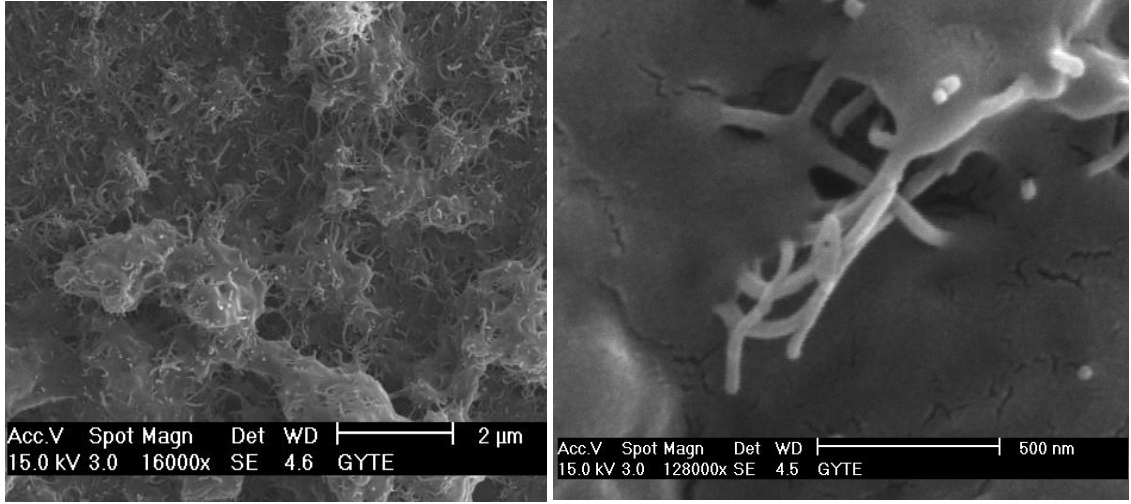
4.6.2 PStMWCNT İçeren Epoksiakrilat Bazlı Filmlerin UV Spektrofotometre ile İncelenmesi

Foto-DSC ile fotopolimerleşme süreçleriyle sertleşen formülasyonlara reaksiyon süresince UV ışık şiddetinin etkilerini incelemek için, 1x1 cm²'lik camlara ağırlıkça farklı oranlarda PStMWCNT içeren formülasyonlar “doctor blade” yöntemiyle kaplanmıştır. (Daha ince ve pürüzsüz yüzeylerin eldesi için “Spin Coating” yöntemi ile de denemiştir fakat kaplamalar düzgün elde edilememiştir.) Daha sonra “UV kaplama cihazı” ile bu formülasyonlar 8 geçište sertleştirilmiş ve filmleri elde edilmiştir (Şekil 4.82).



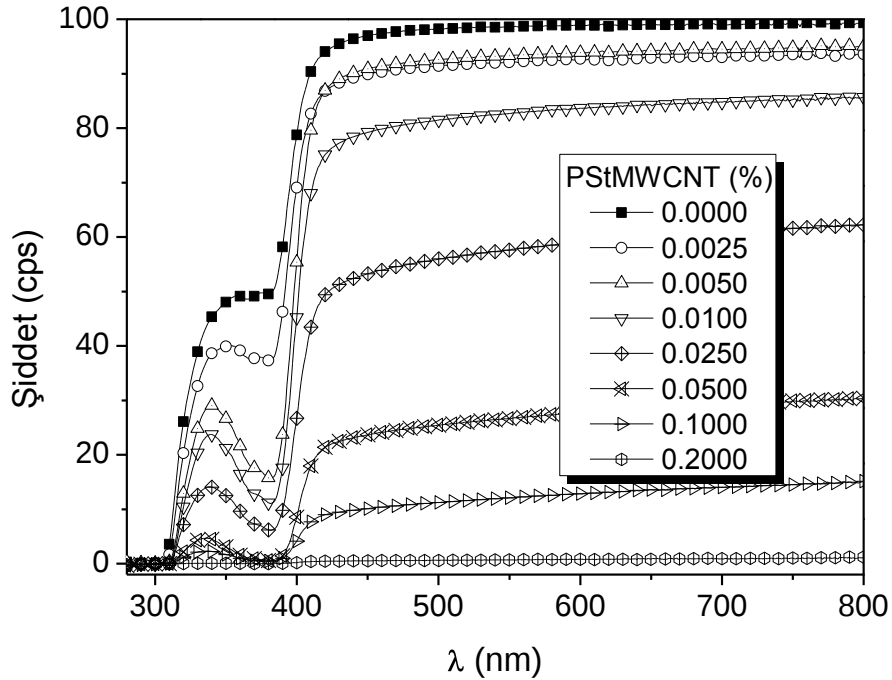
Şekil 4. 82 Farklı konsantrasyonlarda PStMWCNT içeren epoksiakrilat mono(oligo)merlerinin UV ile sertleştirilerek hazırlanan film görüntüleri

Bu incefilmlerin SEM görüntüleri şekil 4.83'te görüldüğü gibidir.



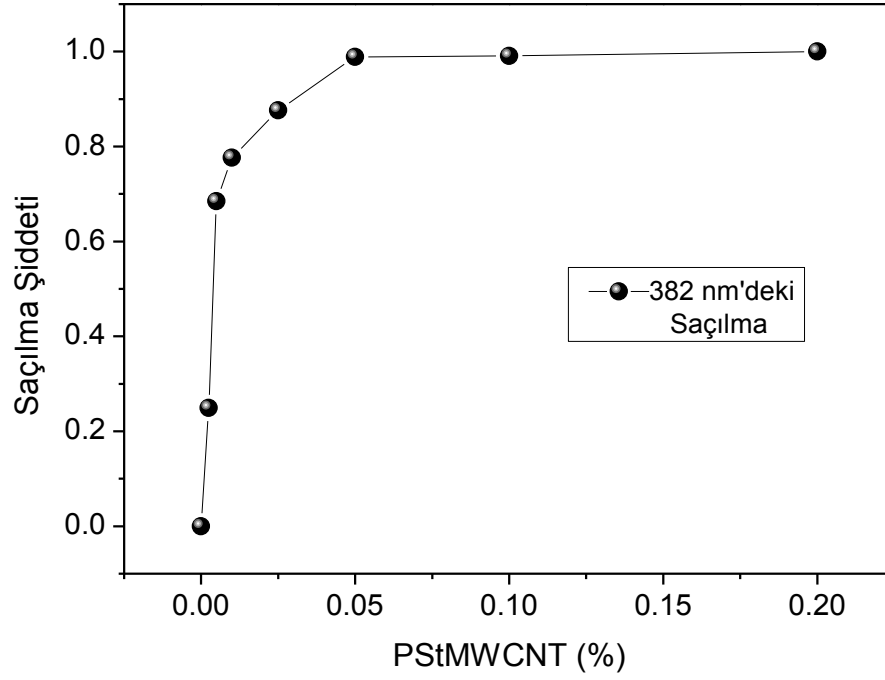
Şekil 4. 83 PStMWCNT içeren epoksiakrilat filminin SEM görüntüleri

Bu kaplamaların film kalınlıklarının UV-görünür bölge spektrumlarına etkisinin giderilmesi için dört farklı yerden spektrumları çekilmiş ortalama değerleri ile Şekil 4.84 çizdirilmiştir. 400-800 nm görünür bölgedeki ışık geçirgenliğindeki azalış Şekil 4.82’te renk değişimiyle de net olarak gözlenmektedir. Şekil 4.84’de 340-400 nm arası bölge ise fotopolimerleşme kinetiklerini etkileyen aralıktır. Bu bölgede artan PStMWCNT miktarıyla filmlerin UV geçirgenliklerinin azaldığı gözlenmiştir.



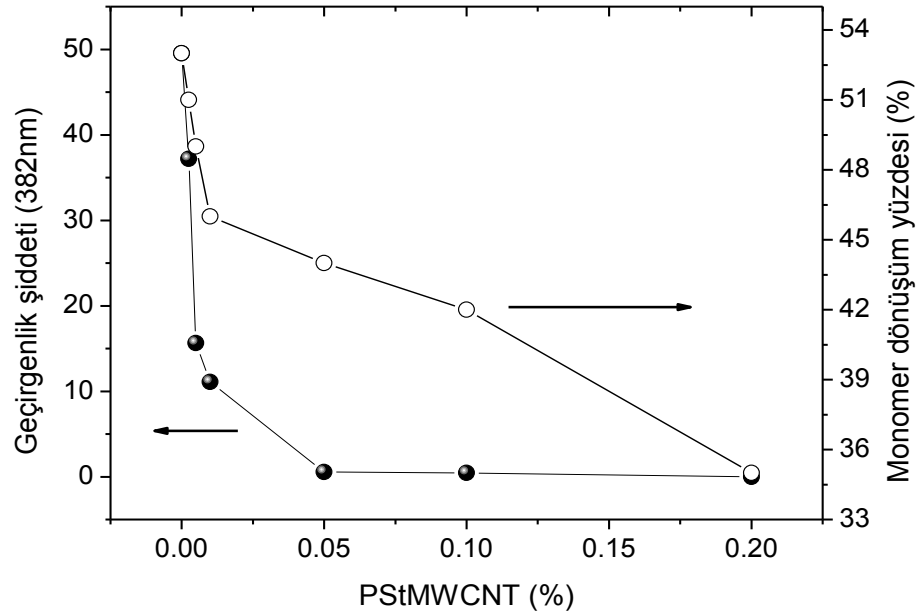
Şekil 4. 84 UV ile sertleşmiş farklı konsantrasyonlardaki PStMWCNT içeren filmlerin UV-görünür bölge geçirgenlik spektrumları

TX-SH fotobaşlatıcısı en çok 382 nm dalgaboyundaki UV ışığını absorplar (Şekil 4.84). Bu yüzden, fotopolimerleşme verimi, 382 nm dalga boyundaki UV ışığının şiddetindeki değişim ile orantılıdır. PStMWCNT miktarı arttıkça 382 nm'deki saçılan ışık şiddeti Şekil 4.85'teki gibi artmaktadır.



Şekil 4. 85 Farklı konsantrasyonlarda PStMWCNT içeren epoksiakrilat filmlerinin 382 nm'deki normalleştirilmiş UV ışık saçılma şiddetleri

Artan PStMWCNT miktarıyla 382 nm'de gözlenen ışık şiddetindeki azalış TX-SH fotobaşlatıcı etkinliğini düşürerek epoksiakrilatların monomer son dönüşüm yüzdelerini de düşürmektedir (Şekil 4.86).

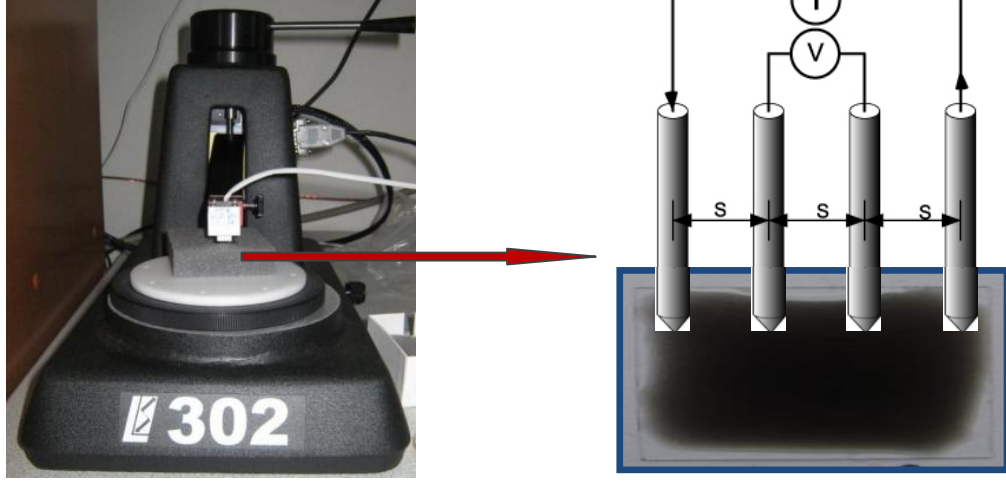


Şekil 4. 86 Farklı konsantrasyonlarda PStMWCNT içeren epoksiakrilat filmlerinin 382 nm'deki geçirgenlik şiddetleri ve monomer dönüşüm yüzde değerleri

4.6.3 PStMWCNT İçeren Epoksiakrilat Bazlı Filmlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

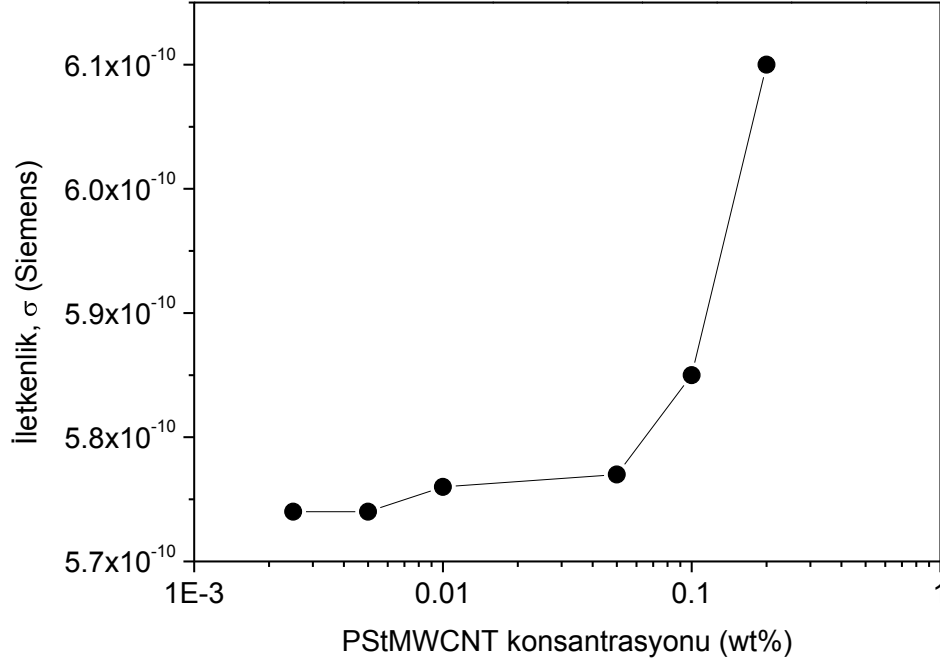
UV ile kürleştirme tekniği ile nano parçacık katkılı kaplamaların gerçekleştirilmesinde karşılaşılan en büyük sorunlardan biri karbon nanotüplerin formülasyonlarda homojen olarak dağıtılamamasıdır. Bu çalışmada bu sorunu gidermek amacıyla polistirene takılı karbon nanotüpler (Pst-MWCNT) kullanılmıştır. Karbon nanotüplerin filtre etkisinden dolayı hazırlanan filmleri sertleştirmede sorun yaşamamak için Pst-MWCNT farklı konsantrasyonlarda formülasyonlara ilave edilmiştir.

TX-SH fotobaşlatıcısı, EA+TPGDA monomeri ve farklı konsantrasyonlarda Pst-MWCNT formülasyonlar "coverglass" üzerine kaplandı ve Mini-UV-Kür ünitesinden geçirilerek sertleştirildi (Şekil 4.82). Elde edilen filmlerin elektriksel özelliklerinden yüzey iletkenlikleri '4 nokta prob' yöntemiyle ölçüldü (Şekil 4.87). Bu yöntemle elde edilen yüzey direnci değerleri malzeme yüzeyi ile temas halindeki dış iki elektrottan akım uygulanıp, iç iki paralel elektrot arasından akan akıma bağlı voltajın okunması ile gerçekleştirildi (Şekil 4.87). Yüzey dirençlerinin tersi alınarak yüzey iletkenlikleri belirlendi.



Şekil 4. 87 PStMWCNT içeren epoksiakrilat filminin 4 nokta yöntemi ile DC iletkenliklerinin ölçülmesinin şematik gösterimi

Bu işlemler Şekil 4.82’de gösterilen farklı miktarlarda PStMWCNT içeren ince filmler için gerçekleştirilmiş velogaritmik zamana bağlı DC iletkenlik değerleri Şekil 4.88’deki gibi gözlenmiştir. Tüm yüzey öz direnç ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.32’de özetlenmiştir.



Şekil 4. 88 4 nokta yöntemi ile polimerik filmlerin PStMWCNT konsantrasyonuna bağlı olarak DC iletkenlik değerleri

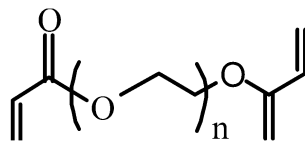
Çizelge 4. 32 TX-SH ile başlatılmış farklı konsantrasyonlarda PStMWCNT içeren epoksiakrilat bazlı filmlerin yüzey dirençleri ve elektriksel iletkenlikleri

[PStMWCNT] (%)	$10^9 \times \rho_s (\Omega)$	$10^{-9} \times \sigma$ (Siemens)
0,0000	1,746	0,573
0,0025	1,743	0,574
0,0050	1,741	0,574
0,0100	1,736	0,576
0,0500	1,732	0,577
0,1000	1,708	0,585
0,2000	1,639	0,610

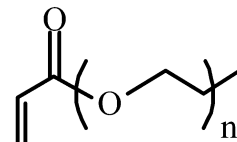
Çizelge 4.32’den de görüleceği gibi farklı konsantrasyonlarda ilave edilen PSt-MWCNT’in filmlerin elektriksel iletkenliğini etkilediği görülmektedir. % 0,2’lik PSt-MWCNT katkılı polimerik filmlerin elektriksel iletkenlikleri katkısızlara oranla %6’ya kadar artmıştır. İlave edilen polimerik karbon nanotüp konsantrasyonunu çok düşük olduğu ve bunun karşılığında elde edilen iletkenlik % 6’lık çıkışın oldukça önemlidir.

4.7 İn-situ Olarak PEGDA/PEGMA Sisteminin Foto-jelleşme Süreçlerinin Floresans Spektrofotometresi ile İncelenmesi

Bu çalışmada, fotobaşlatılmış polimerizasyon yöntemi ile hidrojel sentezi in-situ ve gerçek zamanlı olarak floresans spektrofotometresi ile gerçekleştirildi ve jelleşme kinetikleri herhangi bir prob kullanmaksızın izlendi. Formülasyonlar tek bileşenli II. tip bir fotobaşlatıcı olan TXSCH₂COOH ile polietilen glikol monoakrilat (PEGMA) ve çapraz bağlayıcı polietilen glikol diakrilat (PEG-700 diakrilat, PEGDA) monomerlerinden oluşmaktadır (Şekil 4.89).



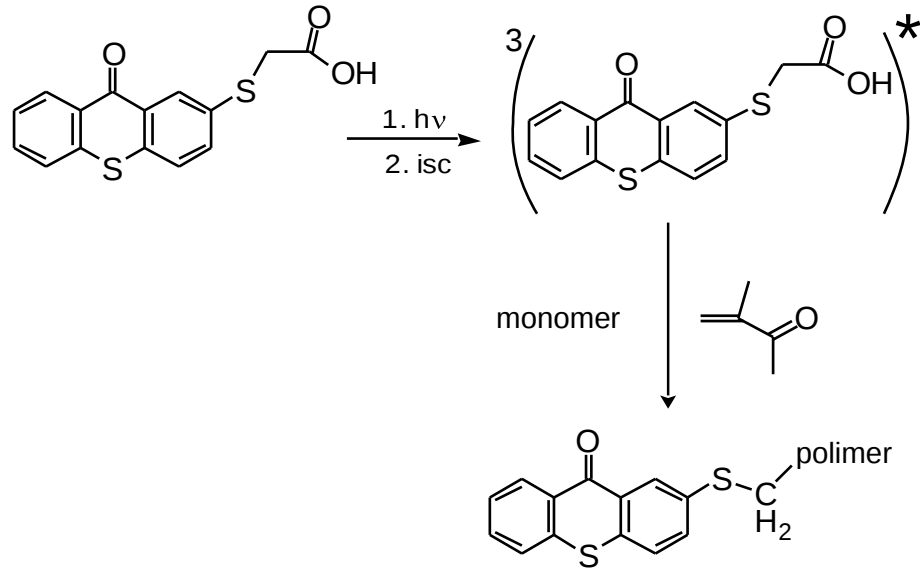
PEGDA



PEGMA

Şekil 4. 89 PEGDA ve PEGMA’nın kimyasal yapıları

Fotobaşlatma mekanizması daha önce ayrıntılı olarak incelenen TXSCH₂COOH'nın monomere kovalent olarak bağlandığı Şekil 4.90'da gösterildiği gibi saptanmıştır [Aydın vd. [54], [64]].



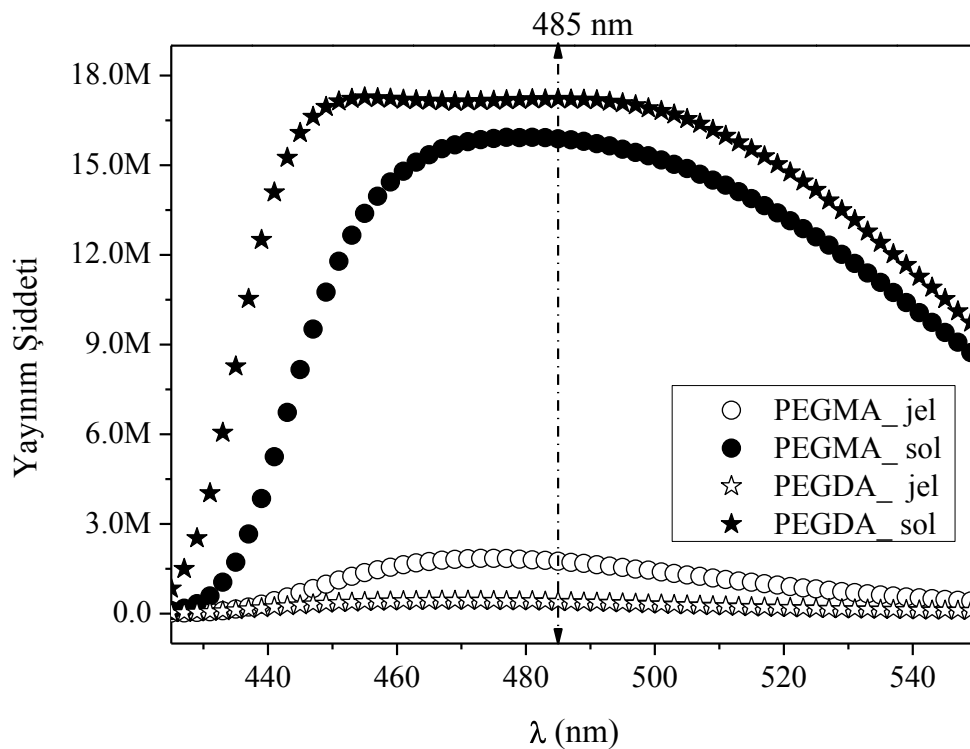
Şekil 4. 90 TXSCH₂COOH'nın kovalent bağlanarak herhangi bir monomeri fotopolimerleştirme mekanizması

Bu nedenle, kuvvetli kromofor özelliğine sahip olan büyüyen polimer zincirlerinin jelleşme davranışı in-situ olarak floresans spektroskopisi tekniğiyle izlemeyi olanaklı kılar. Bu çalışmada hazırlanan formülasyonlar ve ağırlıkça oranları Çizelge 4.33'te verilmiştir.

Çizelge 4. 33 Hidrojeli oluşturan bileşenler ve ağırlıkça yüzde miktarları

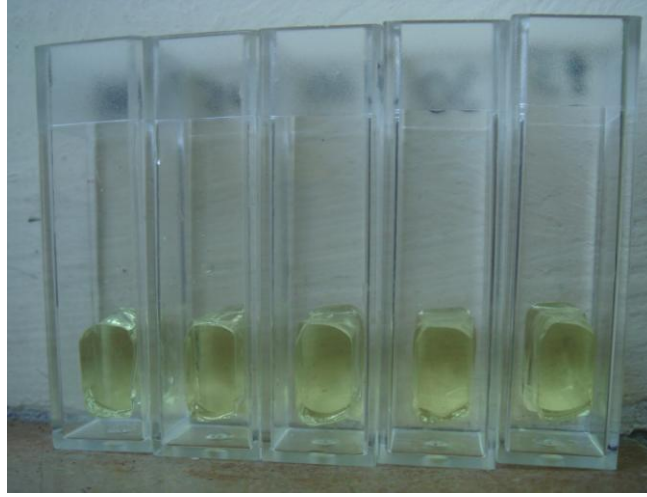
Kod	PEGDA	PEGMA	TXSCH ₂ COOH
D0	-	%100	% 0,1
D15	%15	%85	% 0,1
D30	%30	%70	% 0,1
D45	%45	%55	% 0,1
D60	%60	%40	% 0,1
D75	%75	%25	% 0,1
D100	%100	-	% 0,1

Fotobaşlatıcıyı uyarma dalga boyu 383 nm olarak belirlendi (Şekil 4.2) ve formülasyona uygulanan floresans cihazının ışık şiddeti I_0 : 6 mW/cm² olarak radyometre ile ölçüldü. Foto jelleşmeyi izlemeye seçilecek dalgaboyu doğru belirlenmelidir. Bilindiği gibi floresans şiddetinin en büyük değerinin gözlemlendiği dalgaboyu ortama bağlı (çözücü, monomer, ortam sertliği, vd.) olarak kayabilmektedir. Foto jelleşme sırasında ortamın sertliğinin artması ve monomer karışım sisteminin farklılığından dolayı kromofor grubunun floresans yayılım şiddetinin en büyük olduğu dalga boyu değerin de kaymalar gözleneceği beklenendir. Deney sırasında jelleşme izleme dalgaboyunun seçimi bu güvenli aralıkta olması gerekmektedir. Bu yayılım (diğer bir anlamda izleme) dalgaboyunun belirlenmesi için yalnızca PEGMA ve yalnızca PEGDA akrilatlarının TXSCH₂COOH ile sol (jelleşmeden) ve jel durumlarındaki yayılım spektrumları elde edildi (Şekil 4.91). Foto jelleşmeyi izlemek için 485 nm'deki yayılım şiddetinin izlenmesinin uygun olacağı görülmüştür.

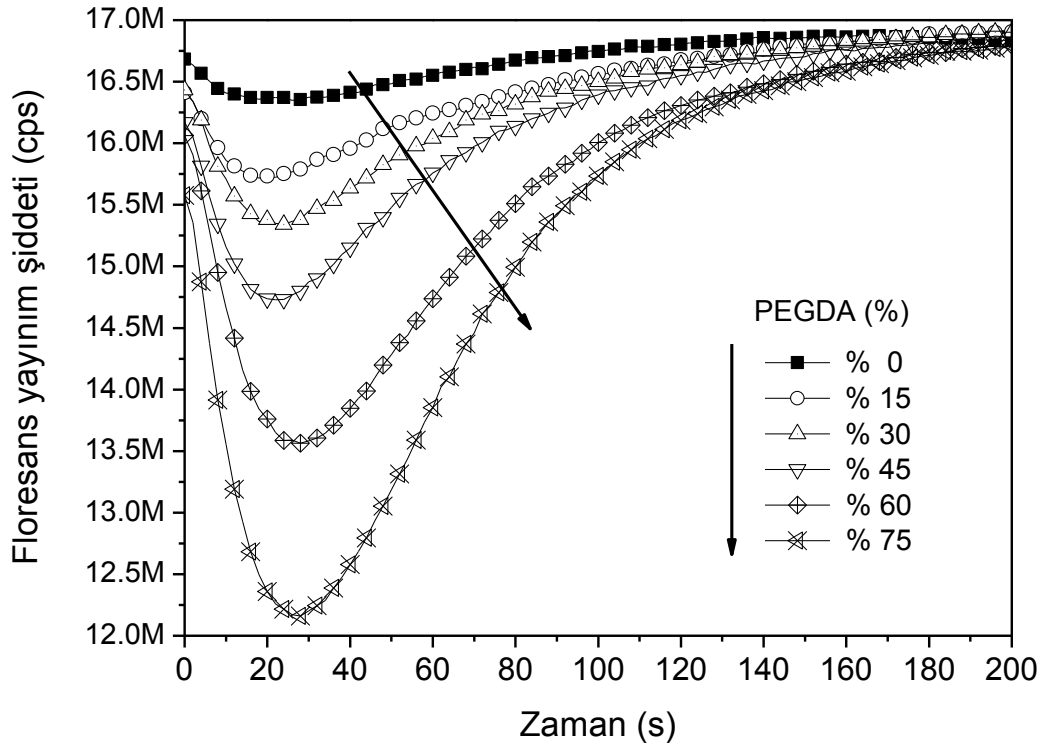


Şekil 4. 91 Ağırlıkça % 0,1 TXSCH₂COOH beraberinde PEGMA (o, ●) ve PEGDA (☆, ★) sisteminin sol (jelleşmeden) ve jel durumlarındaki yayılım spektrumları

Bu verilerden yararlanarak, plastik küvetlere yerleştirilen formülasyonların in-situ fotopolimerleşme işlemleri 485 nm'deki yayılım şiddetindeki değişimi zamana bağlı olarak 200 s boyunca izlendi (Şekil 4.93). Fotobaşlatıcının her bir formülasyondaki fotoağırmasının ilk 25 saniye civarında gerçekleştiği ve bunu izleyen sürede başlatıcı radikallerinin monomere takılarak jelleşmelerin oluşması tek bir deneyle saptanmıştır. Floresans spektrofotometre monokromatör uyarma ışığı ile sol fazından jel fazına geçerek oluşan hidrojellerin yapısal geometrileride oldukça düzgün çıkmıştır (Şekil 4.92). Hidrojellerin düzgün ve belirli bir geometriye sahip olmaları su veya herhangi bir çözücü içerisinde in-situ (jeli küvetten çıkarmadan) olarak şişme davranışlarının modellenmesinde kolaylık sağlayacağı görülmektedir.

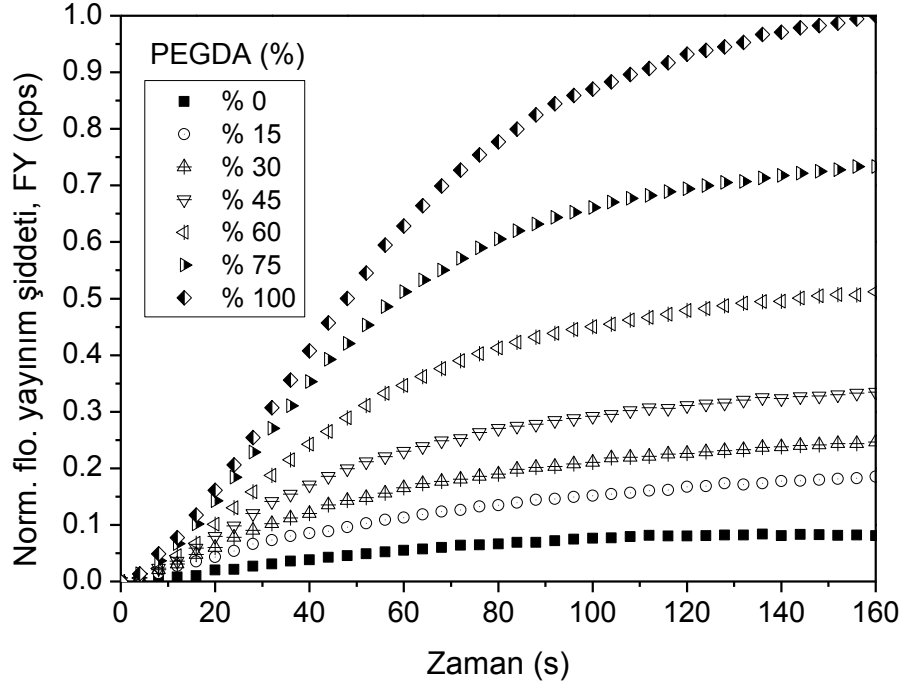


Şekil 4. 92 İn-situ olarak floresans spektrofotometre ile jelleştirilmiş hidrojellerin küvet içindeki görüntüleri



Şekil 4.93 Farklı oranlarda PEGDA/PEGMA sisteminin TXSCH₂COOH fotobaşlatıcı ile gerçekleştirilen jelleşmelerinin zamana bağlı floresans yayılım şiddetleri

Şekil 4.93'te gözlenen eğrilerin yaklaşık ilk 25 s sonrası verilerinin daha iyi yorumlanabilmesi için başlangıç noktaları çakıştırılmış ve aynı zamanda floresans yayılım şiddet değerleri normalleştirilerek Şekil 4.94'e dönüştürülmüştür.



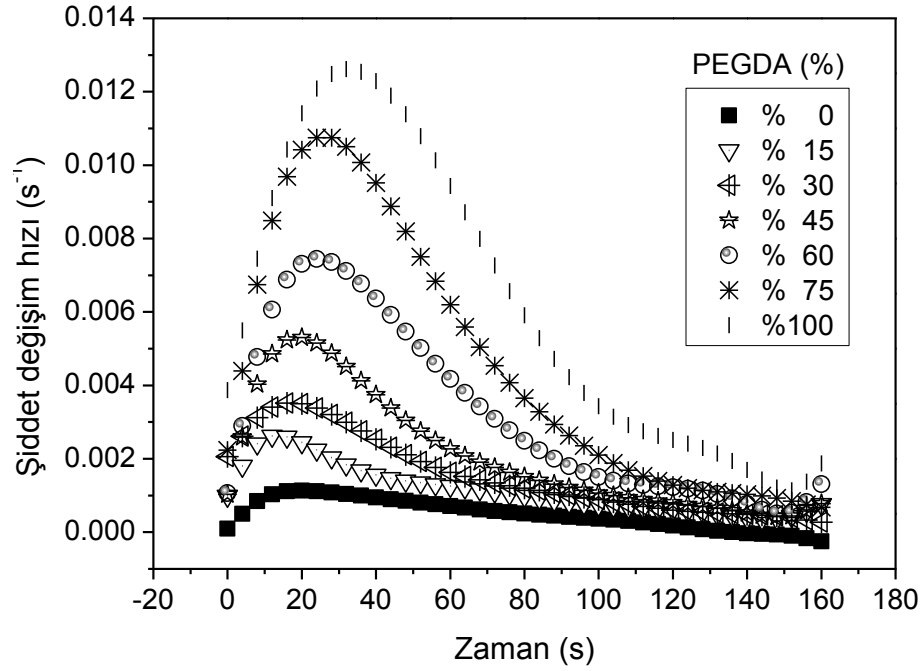
Şekil 4.94 Farklı oranlarda PEGDA/PEGMA sisteminin TXSCH₂COOH fotobaşlatıcı ile gerçekleştirilen jelleşmelerinin zamana bağlı normalleştirilmiş floresans yayılım şiddetleri

Artan çapraz bağlayıcı (PEGDA) konsantrasyonuna bağlı olarak floresans yayılım şiddetindeki artış Şekil 4.94'te açık bir şekilde görülmektedir. Bu artış, artan çapraz bağ yoğunluğu beraberinde güçlü kromofor grubu bulunan ve polimere kovalent bağlı fotobaşlatıcıyı çevreleyen zincirlerin daha sıkı paketlenerek yoğun bir ağ şebekesi oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

4.7.1 Floresans Spektrofotometresi ile Foto-jelleşme Süreçlerinin Sızma Teorisi ile Yorumlanması

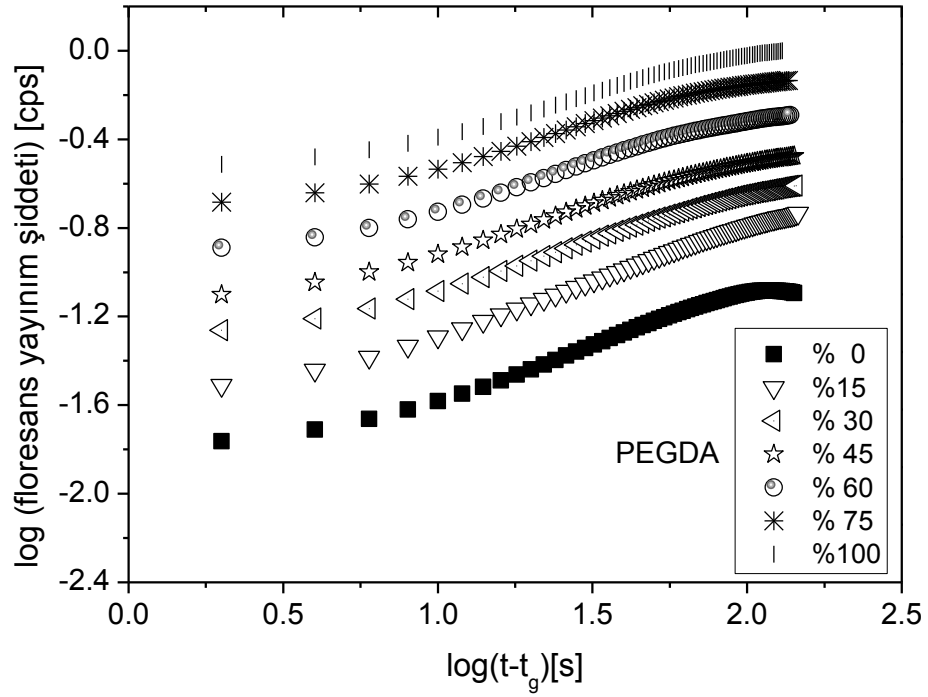
Bu bölümde, "Time Drive" modunda floresans spektrofotometresi ile in-situ olarak TXSCH₂COOH fotobaşlatıcı ile PEGDA/PEGMA mono(oligo)mer sisteminin jelleşmeleri PEGDA çapraz bağlayıcı miktarına bağlı olarak gerçekleştirilmiş ve jelleşme evrensel kritik β üsleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Şekil 4.94'te gözlenen floresans yayılım şiddetindeki (FY) artış jelleşmenin bir ölçüsüdür. Daha önce foto(polimerleşme)jelleşme süreçleri, doymamış çifte bağların açılması ile ortaya çıkan ısıнын foto-DSC cihazı ile kalorimetrik olarak izlenmesiyle gerçekleştirilmiş ve monomer dönüşüm yüzdelerinden polimerleşmenin derecesi belirlenmiştir. Buna benzer olarak,

floresans tekniği ile ise foto-jelleşme sũreçleri floresans yayınım şiddetindeki değişim ile izlenmiştir. Foto-DSC'deki monomer dũnũřũm yũzdelerinden t_g 'den bũyũk değerlerde zamana karşı monomer dũnũřũm yũzdelerinin çift logaritmaları alınarak eşitlik 2.41 ile β ũs değerleri hesaplanmıştı. Foto-DSC'deki benzer işlemleri floresans tekniğiyle de gerçekteştirmek için ilk önce şekil 4.94'teki eğrilerin tũrevleri alınarak foto-jelleşme hızları belirlenir (şekil 4.95).



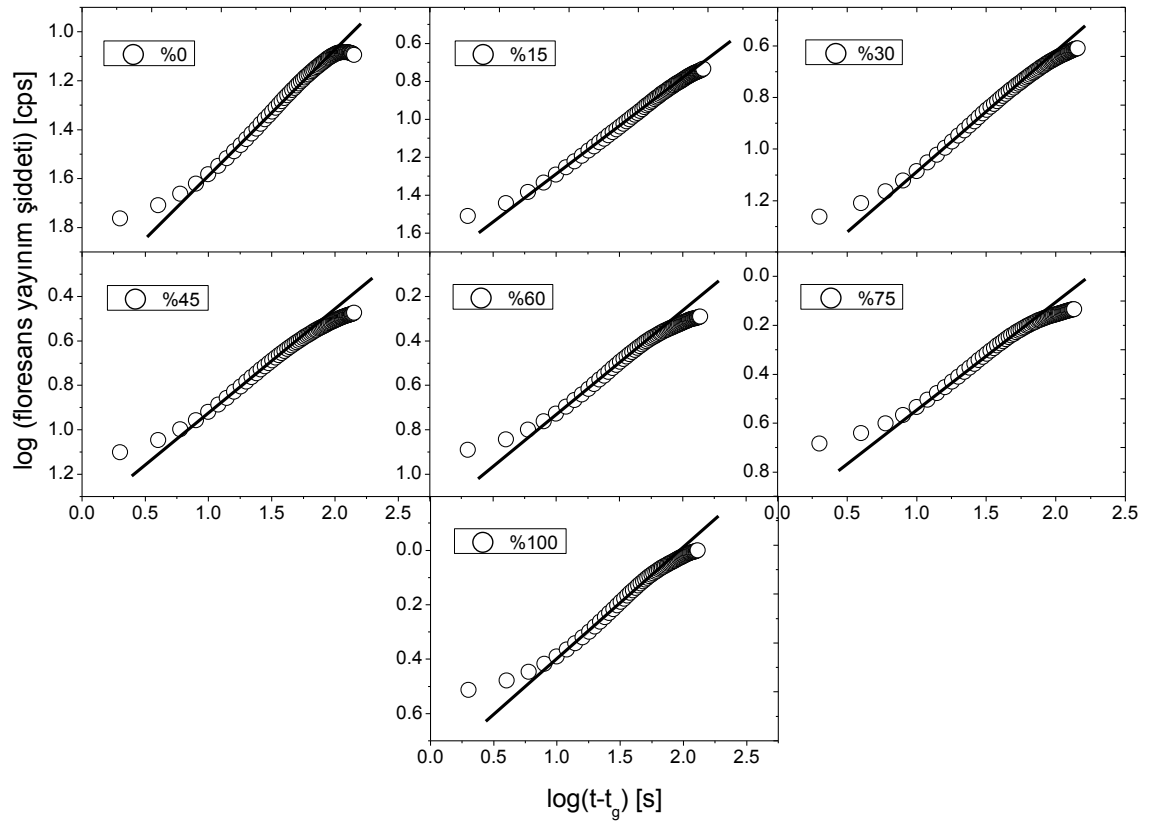
şekil 4. 95 Farklı oranlarda PEGDA/PEGMA sisteminin TXSCH₂COOH fotobaşlatıcı ile gerçekteştirilen jelleşmelerinin zamana bağlı floresans yayınım şiddet hızları

Floresans yayınım şiddetindeki değişim hızının (FR) en bũyũk olduğu zaman kritik bir nokta (t_g) olarak alınarak, t_g 'den bũyũk değerler için FY'nin (şekil 4.94) çift logaritmaları alınır ve şekil 4.96 çizdirilir.



Şekil 4. 96 Farklı oranlarda PEGDA/PEGMA sisteminin $\text{TXSCH}_2\text{COOH}$ fotobaşlatıcı ile gerçekleştirilen jelleşmelerinin zamana bağlı floresans yayınım şiddetlerinin $t > t_g$ bölgesinin çift logaritmik eğrileri

Şekil 4.96'daki $\log(\text{FY})$ eğrilerinin t_g 'den büyük ve en yakın noktaların eğimlerinden her bir PEGDA konsantrasyonu için eşitlik 2.41 ile β üsleri hesaplanır (Şekil 4.97, Çizelge 4.34). Çizelge 4.34'teki β değerlerinin ortalaması 0,47 ile sızma teorisindeki teorik ($\beta = 0,43$) değerine oldukça yakın çıkmıştır. PEGDA konsantrasyonlarındaki değişime karşın tüm konsantrasyonlardaki jelleşme evrensel kritik (β) üslerinin 0,47 civarında kaldığı gözlenmiştir.



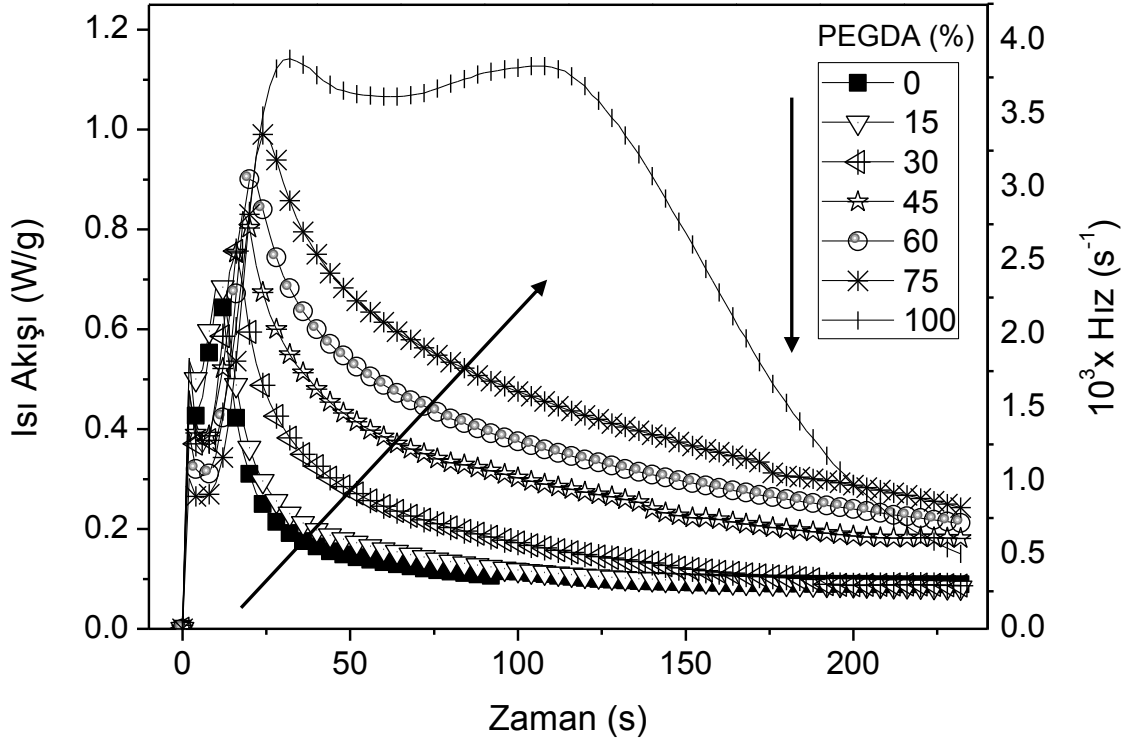
Şekil 4. 97 Ağırlıkça a) % 100 PEGMA, b) % 15 PEGDA, c) % 30 PEGDA, ç) % 45 PEGDA, d) % 60 PEGDA, e) % 75 PEGDA, f) % 100 PEGDA içeren PEGDA/PEGMA sisteminin TXSCH₂COOH fotobaşlatıcısı ile gerçekleştirilen jelleşmelerinin zamana bağlı floresans yayınım şiddetlerinin (FY) $t > t_g$ bölgesindeki çift logaritmik eğrileri

Çizelge 4. 34 Farklı PEGDA konsantrasyonlarında TXSCH₂COOH ile başlatılmış PEGDA/PEGMA mono(oligo)merlerinin foto-jelleşmelerinin floresans sonuçları ve hesaplanan jelleşme evrensel kritik (β) üsleri.

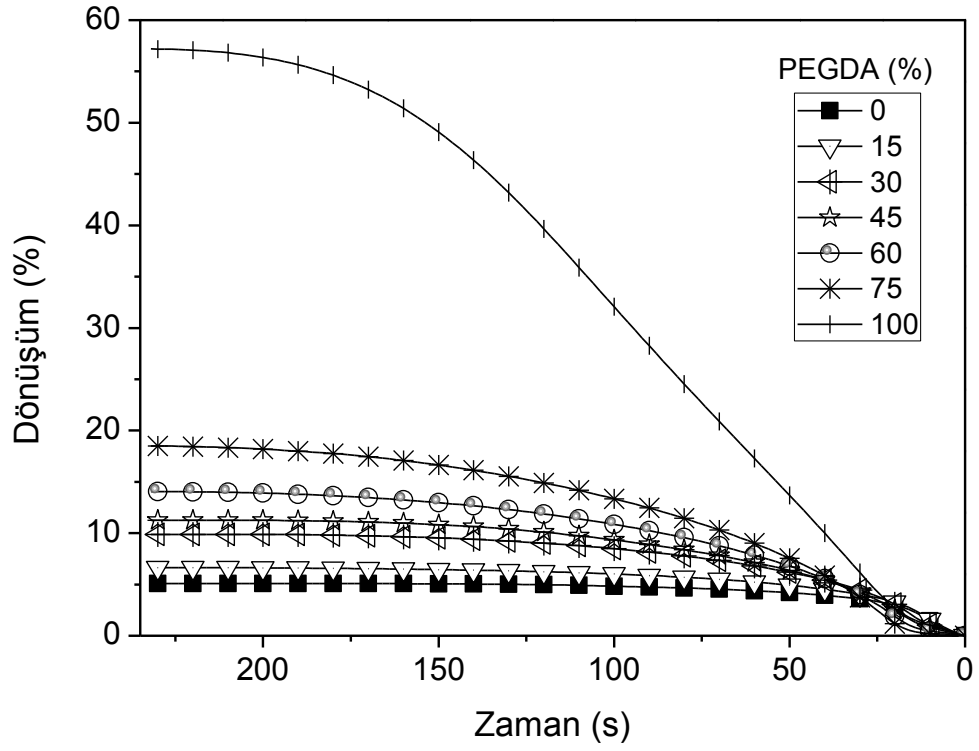
PEGDA (%)	t_g (s)	$10^3 \times FR_{pmax}$ (s ⁻¹)	FY _{Rpmax} (%)	FY (%)	β
0	20	1,1	2	8	0,51
15	14	2,6	3	18	0,51
30	18	3,5	4	25	0,47
45	20	5,3	8	34	0,46
60	24	7,4	13	51	0,47
75	26	10,8	21	73	0,45
100	32	12,6	31	100	0,43

4.8 PEGDA/PEGMA Sisteminin Foto-jelleşme Süreçlerinin Foto-DSC ile İncelenmesi

Floresans spektrofotometresi ile in-situ olarak incelenen polimerizasyon reaksiyonları, I_{DSC} : 20 mW/cm²'lik ışık şiddeti ile foto-DSC tekniğiyle izlenmiş ve her iki deneyin sonuçları karşılaştırılmıştır. Foto-DSC ısı akış verilerinden hız ve de monomerin polimere dönüşüm yüzde değerleri Eşitlik 2.17 ile hesaplanmış Şekil 4.98 ve 4.99'da verildiği gibi zamana bağlı değişimleri çizdirilmiştir.



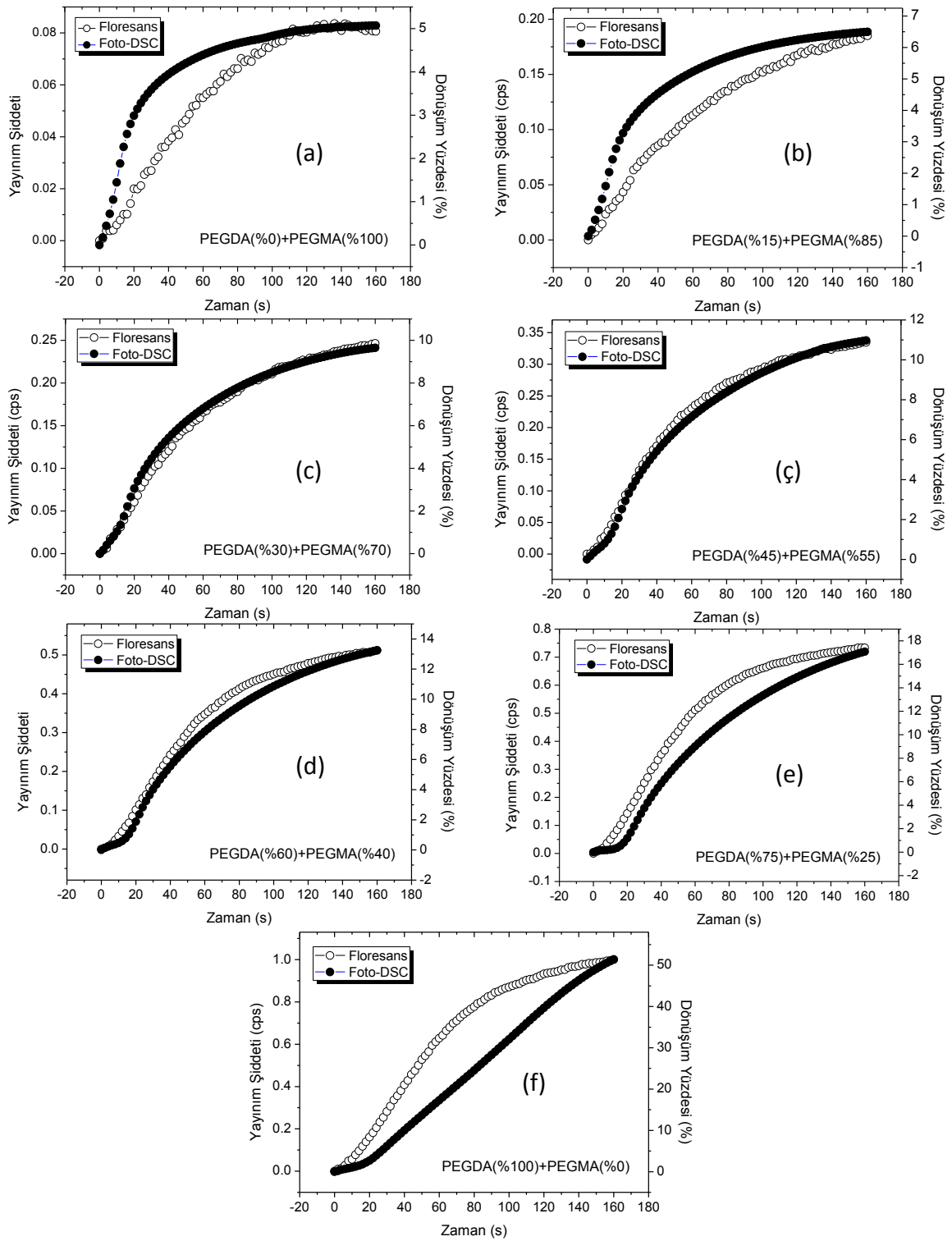
Şekil 4. 98 Farklı oranlarda PEGDA/PEGMA sisteminin TXSCH₂COOH fotobaşlatıcısı ile gerçekleştirilen jelleşmelerin foto-DSC ile izlenmiş zamana bağlı ısı akış ve hız eğrileri



Şekil 4. 99 Farklı oranlarda PEGDA/PEGMA sisteminin $\text{TXSCH}_2\text{COOH}$ fotobaşlatıcısı ile gerçekleştirilen jelleşmelerin foto-DSC ile izlenmiş zamana bağlı monomer dönüşüm yüzde eğrileri

4.9 Foto-DSC ve Floresans Spektrofotometresi ile PEGDA/PEGMA Sisteminin Foto-jelleşme Süreçlerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.94 ve Şekil 4.99'da görüldüğü gibi her iki metottan elde edilen sonuçlar büyük bir uyum sergilemektedir.



Şekil 4. 100 Ağırlıkça % 0,1 oranında $\text{TXSCH}_2\text{COOH}$ fotobaşlatıcısı ile farklı oranlarda PEGDA ve PEGMA akrilat karışımlarının (a-f) zamana karşı normalleştirilmiş floresans yayılım şiddeti (o) ve foto-dsc monomer dönüşüm yüzdeleri

Polimerizasyon reaksiyonları, “time drive” modunda floresans yayılım şiddeti değişimini izleyen floresans spektrofotometresi ve monomer çifte bağ konsantrasyonu

azalmasını saptayan foto-DSC'den elde edilen verilerle incelenmiştir. Floresans yayılım şiddeti ve de monomer dönüşüm yüzde değerleri verileri kıyaslanarak sonuçlar herbir PEGDA konsantrasyonu için karşılaştırmalı olarak Şekil 4.100 a-f'de verilmiştir. PEGDA konsantrasyonunun artışıyla floresans yönteminin daha hassas olarak ölçüm yaptığı, tersine çapraz bağlayıcı (PEGDA) yoğunluğunun azalmasıyla foto-DSC sonuçlarının floresans metodundan daha hızlı olduğu görülmektedir. Floresans cihazının ışık kaynağından gelen monokromotör ışığın ışık yoğunluğu $I_{\text{flo}} = 6 \text{ mW/cm}^2$ iken; foto-DSC ile gerçekleştirilen deneyde kullanılan polikromatik ışığın ışık yoğunluğu $I_{\text{DSC}} = 20 \text{ mW/cm}^2$ olarak seçilmiştir. Artan ışık yoğunluğunun polimerizasyon reaksiyonunun hızını arttırdığı ve jelleşmeye bağlı olarak camsılaşmanın hızlı oluşumu sonucunda, monomerin polimere dönüşüm yüzde değerlerinden zamana bağlı olarak floresans metoduna göre daha düşük olduğu Şekil 4.96e ve f'den görülmektedir. Özellikle monomer fonksiyonallitesi veya diğer bir anlamda çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça floresans tekniğinin foto-jelleşme reaksiyonlarını incelemede foto-DSC tekniğinden daha duyarlı olduğu görülmüştür.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, tiyokzanton türevli fotobaşlatıcılar ile başlatılmış akrilatların serbest radikal polimerizasyonları foto-DSC tekniğiyle incelenmiştir. Fotopolimerleşme kinetiklerine etke eden parametreler (fotobaşlatıcı tipi, fotobaşlatıcı konsantrasyonu, ışık şiddeti, sıcaklık, çözücü konsantrasyonu, monomer fonksiyonallitesi, karbon nanotüp miktarı) tek tek azot atmosferi altında (50 mL/dk) incelenmiştir. Kaplama teknolojisinde kullanılan epoksi akrilatların UV ile sertleşmesi için gerekli parametrelerin optimum değerleri saptanmıştır. Bu parametrelerden bazılarının reaksiyon kinetiklerine etkileri fenomenolojik modellerle yorumlanmıştır.

İlk kez mekanik olarak tahribatsız bir yöntem olan foto-DSC tekniğiyle fotopolimerleşme süreçlerinde jelleşme kinetiği ile ilişkili sızma teorisi evrensel kritik üslerinden jel kesrine ait β kritik üsleri hesaplanmıştır. Diğer taraftan, camsı geçiş noktası ($t_c = t_{max}$ veya t_g) altında ortalama küme büyüklüğü ile ilişkili γ üsleri, radikalik polimerizasyon reaksiyonlarının çok hızlı gerçekleşmesi ve bununla orantılı jel noktasına çabuk ulaşılmasından dolayı hesaplanamamıştır.

Bu tezde ilk olarak fotobaşlatıcı tipinin EA/TPGDA akrilat karışımının fotopolimerleşme süreçleri üzerine etkileri incelenmiştir. Fotobaşlatıcılardan TX ve TX-NP amin beraberinde, TX-OCH₂COOH, TX-SCH₂COOH ve TX-SH ise tek başlarına kullanılmıştır. Bunlar arasından Arsu ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiş TX-SH'nin akrilatların sertleşmesinde en etkin başlatıcılardan biri olduğu saptanmış ve diğer parametrelerin etkilerinin incelenmesi için bu başlatıcı seçilmiştir. Aynı zamanda, TX-OCH₂COOH ile başlatılmış reaksiyonun polimerizasyon hız $R_{p_{max}}$ değerinin

diğerlerine göre düşük olması ve camsı geçiş zamanının uzun olması, jelleşme sırasında radikallerin üretilmesinin ancak birkaç adımdan sonra başlamasındandır.

Işık şiddeti ve fotobaşlatıcı konsantrasyonu çalışması bareber yürütülmüştür. EA/TPGDA akrilatının ışık ile sertleşmesi için en uygun TX-SH konsantrasyonu % 0,25-50 olarak belirlenmiştir. Fotoaşlatıcı konsantrasyonun artmasıyla birim zamanda üretilen tiyil radikalleri arttığından reaksiyonun maksimum hıza ulaşma süresi (t_g) azalır, aynı zamanda birim zamanda daha çok çifte bağ açılacağından R_{pmax} artar ve buna paralel olarak C_s değerleri artar. TX-SH'in çözünme sorunlarından dolayı (% 1 oranında farklı ışık şiddetlerinde tutarsız çalışmıştır) genelde diğer etkiler ağırlıkça % 0,5 oranında katılarak ile çalışılmıştır. En etkin ışık şiddetinin değeri 40-50 mW/cm² civarı olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek ışık şiddetlerinde yüzeyde birim zamanda oluşan radikal sayısı artar. Radikal yoğunluğu, devam eden süreçte formülasyonlarının alt kısımlarına gidebilecek UV ışınlarını perdeler, böylece R_{pmax} ve C_s için ters etki oluşturur.

Sıcaklık çalışmasında ilginç sonuçlara ulaşılmıştır. TX-SH(% 0,5)/P-3038 sistemi 40 mW/cm² ışık şiddeti ile aydınlatıldığında en iyi sertleşmeyi veren ortamın sıcaklığı 55 °C olarak bulunmuştur. R_{pmax} , C_s , t_g değerlerinin tümünde bu sıcaklığın kritik bir sıcaklık olduğu açıkça görülmüştür. Bu kritik sıcaklık değeri (45-65 °C arası bir değer) oligomer karışımının camsı geçiş sıcaklığı (48 °C) ile aynı aralıktadır.

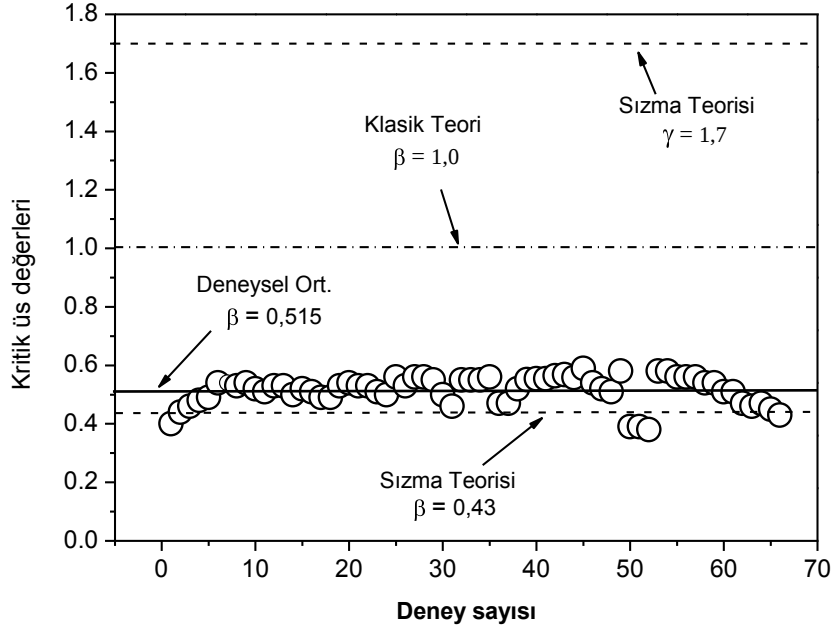
Belirli bir DMF konsantrasyonundaki artıştan sonra DMF'in proton verici özelliğinden dolayı reaksiyonun son basamağında etkin hale gelen zincir sonlanmaları nedeniyle monomer son dönüşüm yüzdelerinde azalma görülmüştür. Kısacası, artan konsantrasyondaki DMF'nin seyreltici olarak davranmasının yanında zincir transfer ajanı olarakta davranmış olabileceği düşünülmektedir. Bilindiği gibi reaksiyon kinetiğinde monomer konsantrasyonun azalması polimerizasyonun hızının azalmasına bir anlamda da R_{pmax} 'ın azalmasına yol açar. DMF konsantrasyonun artmasıyla formülasyondaki akrilat konsantrasyonu azalmış ve böylece R_{pmax} değerlerinde düşüş gözlenmiştir.

Ağırlıkça % 0,25 Irgacure-184 ve TX-SH ile farklı fonksiyonaliteye sahip akrilatların fotopolimerleşmeleri, oda sıcaklığında ve 40 mW/cm² sabit ışık şiddetinde izotermal olarak gerçekleştirilmiştir. Her iki fotobaşlatıcı için en reaktif akrilat çift fonksiyonlu

HDDA olarak belirlenmiştir. Seçilen akrilatlar arasında en reaktif akrilatın HDDA olması moleküler büyüklüğünün en küçük bununla ilişkili viskozitesinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Her iki fotobaşlatıcı ile gerçekleştirilen fotopolimerleşmelerde akrilat fonksiyonlitesinin artmasıyla C_s değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Fonksiyonlitenin artmasıyla ortamın çaprazbağ yoğunluğu ve camsı geçiş zamanı artmıştır.

PStMWCNT konsantrasyonunun artmasıyla formülasyon içinden geçen UV ışık şiddetinde azalma görülür. Formülasyondaki PStMWCNT miktarı arttıkça filmlerin UV geçirgenliği azalmaktadır. Bu azalış reaksiyonlarda t_g değerinde artış $R_{p_{max}}$ ve C_s değerlerinde azalış olarak kendini göstermektedir. Özellikle ağırlıkça % 0,1 ve daha fazla PStMWCNT katılan formülasyonların UV ile film oluşturma özelliklerinin (monomer son dönüşüm yüzdesi veya sertleşmenin azalması) kötüleşmesi 382 nm'deki UV geçirgenliklerinin azalmasından dolayı olduğu saptanmıştır.

Yukarıda belirtilen fotopolimerleşme kinetiklerine etki eden 8 farklı parametrenin ve floresans çalışmasında çapraz bağlayıcı oranının değiştirilmesiyle toplam 66 adet deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, reaksiyon kinetikleri önemli ölçüde değişmesine rağmen camsı geçiş bölgesi civarında β kritik üslerinin sabit kaldığı bulunmuştur. Bütün deneylerden elde edilen ortalama β değeri 0,515 çıkmıştır. Klasik (Flory-Stochmayer) teoriye göre $\beta = 1$, sızma (percolation) teorisine göre $\beta = 0,43$ 'tür (Stauffer ve Ahanory [83], Gennes [106], Sahimi [234], Aharony [245], Colby ve Rubinstein [246]). Sonuçlar literatürde verilen 3D sızma teorisiyle uyum içindedir (Şekil 5.1).



Şekil 5. 1 Bütün deneylerden elde edilmiş β değerleri ve teorik β değeriyle karşılaştırılması

Bu tez çalışmasında kullanılan foto-DSC tekniğinin fotopolimerleşme kinetiklerinin yorumlanması ve jelleşme evrensel kritik (β) üslerini incelemeye kullanışlı ve etkili bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Jelleşme süreçlerini izlemeye foto-DSC tekniğine alternatif floresans tekniği ortaya atılmış ve in-situ fotobaşlatılmış polimerizasyon reaksiyonları herhangi bir prob kullanmaksızın floresans spektrofotometresiyle gerçek zamanlı olarak izlenmiştir. Jelleşmenin bir ölçüsü olan floresans yayılım şiddetlerinden camı geçiş bölgesi civarında β kritik üslerinin hemen hemen sabit kaldığı gösterilmiştir. Floresans tekniğiyle elde edilen sonuçların foto-DSC sonuçlarıyla uyumlu çıktığı ilk kez ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Mishra, M.K. ve Yağcı, Y., (1998). Handbook of Radical Vinyl Polymerization, 7. Kısım, New York.
- [2] Sun, H.B. ve Kawata, S., (2004). "Two-photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication", Advances in Polymer Science, 170:169-273.
- [3] Fisher, J.P., Dean, D., Engel, P.S. ve Mikos, A.G., (2001). "Photoinitiated Polymerization of Biomaterials", Annual Review of Materials Research, 31:171-181.
- [4] Anseth, K.S., Newman, S.M. ve Bowman, C.N., (1995). "Polymeric Dental Composites: Properties and Reaction Dental Restorations", Advances in Polymer Science, 122:177-217.
- [5] Pappas, S.P., (1985). UV Curing: Science & Technology Volume II. Technology Marketing Corporation, Norwalk, CT, USA.
- [6] Pappas, S.P., (1991). Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology, Elsevier, London.
- [7] Pappas, S.P., (1992). Radiation Curing Science and Technology, Plenum Press, New York.
- [8] Kloosterboer, J.G., (1988). "Network Formation by Chain Crosslinking Photopolymerization and its Applications in Electronics", Advance Polymer Science, 84:1-61.
- [9] Dietliker, K., (1991). Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints, Vol.III, "Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polymerization", Ed:P.T., Oldring, SITA.
- [10] Decker, C., (1994). "Photoinitiated Curing of Multifunctional Monomers", Acta Polymer, 45:333-347.
- [11] Fouassier, J.P., (1995). Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications, Hensel Publishers, New York.
- [12] Davidson, R.S., (1999). Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing, SITA Technology Ltd., London.

- [13] Bhattacharya, A., (2000). "Radiation and Industrial Polymers", *Progress Polymer Science*, 25:371-401.
- [14] Burdick, J.A., Peterson, A.J. ve Anseth, K.S., (2001). "Conversion and Temperature Profiles During the Photoinitiated Polymerization of Thick Orthopaedic Biomaterials", *Biomaterials*, 22:1779-1786.
- [15] Lovell, L.G., Lu, H., Elliott, J.E., Stansbury, J.W. ve Bowman C.N., (2001). "The Effect of Cure Rate on the Mechanical Properties of Dental Resins", *Dental Materials*, 17:504-511.
- [16] Anseth, K.S., Metters, A.T., Bryant, S.J., Martens, P.J., Elisseeff, J.H. ve Bowman, C.N., (2002). "In situ Forming Degradable Networks and their Application in Tissue Engineering and Drug Delivery", *Journal of Controlled Release*, 78:199-209.
- [17] Bartolo, P.J. ve Mitchell, G., (2003). "Stereo-thermal-lithography: a New Principle for Rapid Prototyping", *Rapid Prototyping Journal*, 9:150-156.
- [18] Huang, Y.M. ve Jiang, C.P., (2003). "Numerical Analysis of Mask Type Stereolithography Process Using Dynamic Finite Element Method", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 21:649-655.
- [19] Fang, N., Sun, C. ve Zhang, X., (2004). "Diffusion-limited Photopolymerization in Scanning Micro-stereolithography", *Applied Physics: A*, 79:1839-1842.
- [20] Arsu, N., (2002). "Use of 2-(N-methyl-N-phenylamino)-1-phenylethanol as Synergist in UV-Curing Applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153:129-133.
- [21] Crivello, J.V., (1999). "UV and Electron Beam-induced Cationic Polymerization", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 151:8-21.
- [22] Crivello, J.V., (1999). "The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37:4241-4254.
- [23] Apohan, N.K., Amanoel, A., Arsu, N., ve Güngör, A., (2004). "Synthesis and Characterization of UV-Curable Vinyl Ether Functionalized Urethane Oligomers", *Progress in Organic Coatings*, 49:23-32.
- [24] Decker, C. ve Moussa, K., (1988). "A New Method for Monitoring Ultra-Fast Photopolymerizations by Real-Time Infra-Red (RTIR) Spectroscopy", *Die Makromolekulare Chemie*, 189:2381-2394.
- [25] Scherzer, T., Mehnert, R., Volland, A. ve Lucht, H., (2005). "Process and Quality Control During UV Curing of Acrylate Coatings using Near-Infrared Reflection Spectroscopy", *Proceedings RadTech Asia*, 574-582.
- [26] Litvinov, V.M. ve Dias, A.A., (2001). "Analysis of Network Structure of UV-Cured Acrylates by H-1 NMR Relaxation, C-13 NMR Spectroscopy, and Dynamic Mechanical Experiments", *Macromolecules*, 34:4051-4060.

- [27] Guillot, G., Nunes, T.G., Ruaud, J.P. ve Polido, W., (2004). "Aspects of the Photopolymerization of a Commercial Dental Resin Studied by H-1 Magnetic Resonance Imaging", *Polymer*, 45:5525-5532.
- [28] Tryson, G.R. ve Shultz, A.R., (1979). "Calorimetric Study of Acrylate Photopolymerization", *Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics*, 17:2059-2075.
- [29] Fan, S., Boey, F.Y.C. ve Abadie, M.J.M., (2008). "The Application of Thiol-ene Reaction on Preparing UV Curable Bismaleimide-containing Liquid Formulations", *European Polymer Journal*, 44:2123-2129.
- [30] McGettrick, B.P., Vij, J.K. ve McArdle, C.B., (1994). "Characterization of Model Anaerobic Adhesive Cure using Real-time Fourier-Transform IR Spectroscopy and Dielectric Spectroscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, 52:737-746.
- [31] Mussatti, F. G. ve Macosko, C. W., (1973). "Rheology of Network Forming Systems", *Polymer Engineering and Science*, 13:236-240.
- [32] Botella, A., Dupuy, J., Roche, A.-A., Sautereau, H. ve Verney, V., (2004). "Photorheometry/NIR spectrometry: An in situ Technique for Monitoring Conversion and Viscoelastic Properties During Photopolymerization", *Macromolecular Rapid Communications*, 25:1155-1158.
- [33] Mailhot, G., Philippart, J.L. ve Bolte M., (1991). "Raman Spectroscopy: An Original and Nondestructive Method to Determine the Rate of Polymerization Photoinitiated by Laser Beam", *Polymer Communications*, 32:229-231.
- [34] Nelson, E.W. ve Scranton, A.B., (1996). "In Situ Raman Spectroscopy for Cure Monitoring of Cationic Photopolymerizations of Divinyl Ethers", *Journal of Raman Spectroscopy*, 27:137-144.
- [35] Esen, C., Kaiser, T. ve Schweiger, G., (1996). "Raman Investigation of Photopolymerization Reactions of Single Optically Levitated Microparticles", *Applied Spectroscopy*, 50: 823-828.
- [36] Steeman, P.A.M., Dias, A.A., Wienke, D. ve Zwartkruis, T., (2004). "Polymerization and Network Formation of UV-Curable Systems Monitored by Hyphenated Realtime Dynamic Mechanical Analysis and Near-Infrared Spectroscopy", *Macromolecules*, 37:7001-7007.
- [37] He, H., Li, L. ve Lee, L.J., (2008). "Photopolymerization and Structure Formation of Methacrylic Acid Based Hydrogels: The Effect of Light Intensity", *Reactive & Functional Polymers*, 68:103-113.
- [38] Decker, C., (1998). "The Use of UV Irradiation in Polymerization", *Polymer International*, 45:133-141.
- [39] Maffezzoli, A. ve Terzi, R., (1998). "Effect of Irradiation Intensity on the Isothermal Photopolymerization Kinetics of Acrylic Resins for Stereolithography", *Thermochimica Acta*, 321:111-121.

- [40] Scott ,T.F., Cook, W.D. ve Forsythe, J.S., (2002). "Photo-DSC Cure Kinetics of Vinyl Ester Resins. I. Influence of Temperature", *Polymer*, 43:5839-5845.
- [41] Assumption, H.J. ve Mathias, L.J., (2003). "Photopolymerization of Urethane Dimethacrylates Synthesized by a Non-isocyanate Route", *Polymer*, 44:5131-5136.
- [42] Lee, T.Y., Guymon, C.A., Jönsson, E.S. ve Hoyle, C.E., (2006). "The Effect of Monomer Structure on Oxygen Inhibition of (Meth)acrylates Photopolymerization", *Polymer*, 45:6155-6162.
- [43] Oh, S.J., Lee, S.C. ve Park, S.Y., (2006). "Photopolymerization and Photobleaching of N-Butyl Acrylate/Fumed Silica Composites Monitored by Real Time FTIR-ATR Spectroscopy", *Vibrational Spectroscopy*, 42:273-277.
- [44] He, H., Li, L. ve Lee, L. J., (2006). "Photopolymerization and Structure Formation of Methacrylic Acid Based Hydrogels in Water/ethanol Mixture", *Polymer*, 47:1612-1619.
- [45] Doğruyol, Z., Karasu, F., Balta, D.K., Arsu, N. ve Pekcan, Ö., (2008). "Universality in Gelation of Epoxy acrylate with Various Photoinitiators: A Photo Differential Scanning Calorimetric Study", *Phase Transitions*, 81:935-947.
- [46] Doğruyol, Z., Arsu, N. ve Pekcan Ö., (2009), "Critical Exponents of Photoinitiated Gelation at Different Light Intensities", *Journal of Macromolecular Science Part B*, 48(4):745-754.
- [47] Doğruyol, Z., Karasu, F., Temel, G., Balta, D.K., Aydın, M., Keskin, S., Pekcan, Ö. ve Arsu, N., (2010). *Basics and Applications of Photopolymerization Reactions*, Chapter XI, Research Signpost, Kerala, India.
- [48] Segurolo, J., Allen, N.S., Edge, M., Parrondo, A. ve Roberts, I., (1999). "Photochemistry and Photoinduced Chemical Crosslinking Activity of Several Type II Commercial Photoinitiators in Acrylated Prepolymers", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 122:115-125.
- [49] Hageman, H.J., (1985). "Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Progress in Organic Coatings*, 13:123-150.
- [50] Gruber, H.F., (1992). "Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Progress in Polymer Science*, 17:953-1044.
- [51] Hoyle, C.E. ve Kim, K.J., (1987). "The Effect of Aromatic Amines on the Photopolymerization of 1,6-Hexanediol Diacrylate", *Journal of Applied Polymer Science*, 33:2985-2996.
- [52] Aydın, M., ve Arsu, N., (1999). "The Effect of Amines on the Polymerization of Methyl methacrylate", *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 266:70-74.
- [53] Jiang, X. ve Yin, J., (2004). "Study of Macrophotoinitiator Containing in-chain Thioxanthone and Coinitiator Amines", *Polymer*, 45:5057-5063.

- [54] Aydın, M., Arsu, N. ve Yağcı, Y., (2005). "Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone Thioacetic Acid as One-component Type II Photoinitiator", *Macromolecules*, 38:4133-4138.
- [55] Davis, M.J., Doherty, J., Godfrey, A.A., Green, P.N., Young, J.R.A. ve Parrish M.A., (1978). "UV-curing Behavior of Some Photoinitiators and Photoactivators", *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*, 61:256-263.
- [56] Temel, G., Arsu, N., ve Yağcı, Y., (2006). "Polymeric Side Chain Thioxanthone Photoinitiator for Free Radical Polymerization", *Polymer Bulletin*, 57:51-56.
- [57] Park, Y., Kim, J. ve Choi, H., (2000). "Investigation of Process Optimization in Synthesis of Thioxanthone from 2,2'-Dithiobisbenzoic Acid and Cumene", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 6:431-436.
- [58] Catalina, F., Tercero, J.M., Peinado, C., Sastre, R., Mateo, J.L., ve Allen, N.S., (1989). "Photochemistry and Photopolymerization Study on 2-acetoxy and Methyl-2-Acetoxy Derivatives of Thioxanthone as Photoinitiators", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 50:249-258.
- [59] Neumann, M.G., Gehlen, M.H., Encinas, M.V., Allen N.S., Corrales T., Peinado C. ve Catalina F., (1997). "Photophysics and Photoreactivity of Substituted Thioxanthenes", *Journal of Chemical Society, Faraday Transition*, 93:1517-1521.
- [60] Seguro, J., Allen, N.S., Edge, M. ve Mahon, A., (1999). "Design of Eutectic Photoinitiator Blends for UV/Visible Curable Acrylated Printing Inks and Coatings", *Progress in Organic Coatings*, 37:23-37.
- [61] Corrales, T., Peinado, C., Catalina, F., Neumann, M.G., Allen, N.S., Rufs, A.M. ve Encinas, M.V., (2000). "Photopolymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Thioxanthone Derivatives: Photoinitiation Mechanism", *Polymer*, 41:9103-9109.
- [62] Balta, D.K., Çetiner, N., Temel, G., Turgut, Z. ve Arsu, N., (2008). "An Annelated Thioxanthone as a New Type II Initiator", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199:316-321.
- [63] Temel, G., Aydoğan, B., Arsu, N. ve Yağcı, Y., (2009). "Synthesis and Characterization of One-Component Polymeric Photoinitiator by Simultaneous Double Click Reactions and Its Use in Photoinduced Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 42:6098-6106.
- [64] Aydın M., Arsu N. ve Yağcı Y., (2003), "Thioxanthone Acetic Acid Derivatives as Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecular Rapid Communications*, 24:718-723.
- [65] Çokbağlan, L., Arsu, N., Yağcı, Y., Jockusch, S. ve Turro, N.J., (2003). "2-Mercaptothioxanthone as a Novel Photoinitiator for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 36:2649-2653.

- [66] Li, Y. ve Tanaka, T., (1992). "Phase Transitions of Gels", *Annual Review Material Science*, 22:243-277.
- [67] Andrzejewska, E., Linden, L.A. ve Rabek J.F., (1997). "Modelling of Kinetics of Photoinitiated Polymerization of Di(Meth)Acrylates", *Polymer International*, 42:179-187.
- [68] Keenan, M., (1987). "Autocatalytic Cure Kinetics from DSC Measurements: Zero Initial Cure Rate", *Journal of Applied Polymer Science*, 33:1725-1734.
- [69] Atkins, P., (1994). *Physical Chemistry*, V. Baskı, Freeman, New York.
- [70] Kenny, J.M., Trivisano, A., Frigione ve M.E. Nicolais, L., (1992). "Thermal Analysis of Standard and Toughened High-performance Epoxy Matrices", *Thermochimica Acta*, 199:213-217.
- [71] Maffezzoli, A., Trivisano, A., Opalicki, M., Mijovic, J. ve Kenny, J.M., (1994). "Correlation Between Dielectric and Chemorheological Properties During Cure of Epoxy-Based Composites", *Journal of Material Science*, 29:800-808.
- [72] Mahabadi, H.K. ve O'Driscoll K.F., (1977). "Concentration Dependence of the Termination Rate Constant During the Initial Stages of Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 10:55-58.
- [73] Maxwell, I.A. ve Russell G.T., (1993). "Diffusion Controlled Copolymerization Kinetics", *Macromolecular Theory and Simulations*, 2:95-128.
- [74] Qin, J., Guo, W. ve Zhang, Z., (2002). "Modeling of the Bulk Free Radical Polymerization up to High Conversion-three Stage Polymerization Model I. Model Examination and Apparent Reaction Rate Constants", *Polymer* 43:1163-1170.
- [75] Fouassier, J.P. ve Rabek, J.F., (1993). *Radiation Curing in Polymer Science and Technology Volume III: Polymerizations Mechanisms*, Elsevier Applied Science, London.
- [76] Pekcan, Ö., Yılmaz, Y. ve Okay, O., (1997). "Real Time Monitoring of Polymerization Rate of Methyl Methacrylate Using Fluorescence Probe", *Polymer*, 38:1693-1698.
- [77] Okay, O., Kaya, D. ve Pekcan, Ö., (1999). "Free-Radical Crosslinking Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene: Real Time Monitoring of the Gel Effect Using Fluorescence Probe", *Polymer*, 40:6179-6178.
- [78] Norrish, R.G.W. ve Smith, R.R., (1942). "Catalyzed Polymerization of Methylmethacrylate in the Liquid Phase, *Nature*, 150:336-337.
- [79] Cook, W.D., (1993). "Photopolymerization Kinetics of Oligo(ethylene oxide) and Oligo(methylene) Oxide Dimethacrylates", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31:1053-1067.
- [80] Anseth, K.S., Wang, C.M. ve Bowman, C.N., (1994). "Reaction Behavior and Kinetic Constants for Photopolymerizations of Multi(meth)acrylate Monomers", *Polymer*, 35:3243-3250.

- [81] Kaya, D. ve Pekcan, Ö., (2005). "Camsı Geçiş Civarında Kritik Üslerin Çalışılması; Zaman Ayrımlı Floresans Çalışma", İtüdergisi/C:Fen Bilimler, 3:25-32.
- [82] Flory, P.J., (1953). Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, NewYork.
- [83] Stauffer, D. ve Aharony, A., (1994). Introduction to Percolation Theory, II. baskı, Taylor ve Francis, London.
- [84] Flory, P.J., (1941). Journal of American Chemical Society, 63:3083-3091.
- [85] Jo, W.H., Kwon, I.H. ve Seoul C., (1989). "Sol-Gel Transition and Crystallization Kinetics of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene/Decalin Solution", Polymer Engineering Science, 29:1569-1573.
- [86] Li, Y. ve Tanaka, T., (1989). "Study of the Universality Class of the Gel Network System", Journal of Chemical Physics, 90:5161-5166.
- [87] Cossar, S. ve Nichetti, D., (2004). "A Rheological Study of the Phase Tansition in Thermoplastic Polyurethanes. Critical Gel Behavior and Microstructure Development", Journal of Rheology, 48:691-703.
- [88] Tung, C.Y.M. ve Dynes P.J., (1982). "Relationship Between Viscoelastic Properties and Gelation in Thermosetting Systems", 27:569-574.
- [89] Winter, H.H. ve Chambon, F., (1986). "Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point", Journal of Reology, 30:367-382.
- [90] Chambon, F. ve Winter, H.H., (1987). "Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry", Journal of Reology, 31:683-697.
- [91] Winter, H.H. ve Mours, M., (1997). "Rheology of Polymers Near Their Liquid-solid Tranisitons", Advances in Polymer Science, 134:165-234.
- [92] Holly, E.E., Venkatarman, S.K., Chambon, F. ve Winter, H.H., (1988). "Fourier Transform Mechanical Spectroscopy of Viscoelastic Materials with Transient Structure," Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanic, 27:17-26.
- [93] Larsen, T.H. ve Furst, E.M., (2008). "Microrheology of the Liquid-solid Transition During Gelation" 100(14):1-4.
- [94] Tarı, Ö. ve Pekcan, Ö., (2004). "A Percolation Approach for Investigating the Sol-gel Phase Transition of κ -carrageenan: A Steady-state Fluorescence Study", Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 19:491-509.
- [95] Kaya, D., Pekcan, Ö. ve Yılmaz, Y., (2004). "Direct Test of the Critical Exponents at the Sol-gel Transition", Physical Review E, 69:1-10.
- [96] Yılmaz, Y., Gelir, A., Alveroğlu, E. ve Uysan, N., (2008). "Testing percolation theory in the laboratory: Measuring the Critical Exponents and Fractal Demision During Gelation", Physical Review E, 77:1-4.

- [97] Shibayama, M. ve Tanaka, T., (1993). "Volume Phase Transition and Related Phenomena of Polymer Gels", *Advances in Polymer Science*, 109:1-62.
- [98] Serrano, B., Levenfeld, B., Bravo, J. ve Baselga, J., (1996). "Studies of Polymerization of Acrylic Monomers Using Luminescence Probes and Differential Scanning Calorimetry", *Polymer Engineering and Science*, 36:175-181.
- [99] Nguyen, L.H., Koerner, H. Lederer, K., (2003). "Gel point Determination for Copolymerization System of Cardanyl Acrylate and Styrene and Its Critical Conversion", *Journal of Applied Polymer Science*, 88:1399-1407.
- [100] Dusek, K. ve Patterson, D., (1968). "A Transition in Swollen Polymer Networks Induced by Intramolecular Condensation", *Journal of Polymer Science Part A*, 2:1209-1216.
- [101] Tanaka, T., Hocker, L.O. ve Benedek, G.B., (1973). "Spectrum of Light Scattered from Viscoelastic Gel", *The Journal of Chemical Physics*, 59:5151-5159.
- [102] Tanaka, T., (1978). "Collapse of Gels and Critical Endpoint", *Physical Review Letters*, 40:820-823.
- [103] Ilavsky, M., (1982). "Phase Transition in Swollen Gels. 2. Effect of Charge Concentration on the Collapse and Mechanical Behavior of Polyacrylamide Networks", *Macromolecules*, 15:782-788.
- [104] Amiya, T. ve Tanaka, T., (1987). "Phase Transitions in Crosslinked Gels of Natural Polymers", *Macromolecules*, 20:1162-1164.
- [105] Stauffer, D., Coniglio, A. ve Adam, M. (1982). "Gelation and Critical Phenomena", *Advanced Polymer Science*, 44:103-158.
- [106] Gennes, P.G., (1988). *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca.
- [107] Broadbent, S.R. ve Hammersly, J.M., (1957). "Percolation Processes. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society", *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 53:629-641.
- [108] Vogel, E.E., Lebrecht, W. ve Valdes, J.F., (2010). Bond Percolation for Homogeneous Two-dimensional Lattices, *Physica A*, 389:1512-1520.
- [109] Kesten, H., (1982). *Percolation Theory for Mathematicians*, Birkhauser, Boston.
- [110] Shibayama, M. ve Norisuye, T., (2002). "Gel Formation Analyses by Dynamic Light Scattering", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 75:641-659.
- [111] Kaya, D., Erdoğan, M. ve Pekcan, Ö., (2005). "Molecular Alignment During Gel Formation From Methyl Methacrylate: an Excimer Fluorescence Study", *Phase Transitions*, 78:387-400.
- [112] Kaya, D. ve Pekcan, Ö., (2004). "Studying of the Critical Exponents around the Glass Transition in Bulk Polymerisation of Ethyl Methacrylate by Using Fluorescence Techniques", *Phase Transitions*, 77:359-373.

- [113] Pekcan, Ö. ve Kaya D., (2005). "Universal Behaviour of Glass Transition Exponents in Various Polymeric Systems", *Composite Interfaces*, 12: 501-521.
- [114] Pekcan, Ö. ve Tari, Ö., (2004). "A Fluorescence Study on the Gel-to-sol Transition of κ -carrageenan", *International Journal of Biological Macromolecules*, 34:223-231.
- [115] Pekcan, Ö. ve Tari, Ö., (2007). "Universality of Sol-gel Phase Transition of κ -carrageenan in Various Salts: A Steady State Fluorescence Study, *Phase Transitions*", 80:799-812.
- [116] Pekcan, Ö. ve Tari, Ö., (2008). "Cation Effect on Gel-sol Transition of Kapa Carrageenan", *Polymer Bulletin*", 60, 569-579.
- [117] Pekcan, Ö., Yilmaz, Y. ve Okay, O., (1994). "Fluorescence Technique for Studying the Sol-Gel Phase Transition in Free-Radical Crosslinking Copolymerization of Methyl Methacrylate and Ethylene Glycol Dimethacrylate", *Chemical Physics Letters*, 229:537-540.
- [118] Yıldız, S. ve Pekcan, Ö., (2004). "Sıvı Kristal Polimerlerde Faz Geçişleri", *İtü Dergisi/C Fen Bilimleri*, 1:90-98.
- [119] Achilias, D.S. ve Kiparissides, C., (1992). "Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions", *Macromolecules*, 25:3739-3750.
- [120] Cioffi, M., Hoffmann, A.C. ve Janssen, L.P.B.M., (2001). "Instabilities in Free Radical Polymerization", *Nonlinear Analysis*, 47:897-906.
- [121] Gu, L., Zhu, S., Hrymak, A.N. ve Pelon, R.H., (2001). "Kinetics and Modeling of Free Radical Polymerization of N-Vinylformamide", *Polymer*, 42:3077-3086.
- [122] Hunt, A. G. (2005). *Percolation Theory for Flow in Porous Media*, Springer, Berlin.
- [123] Poole, P.H., Donati, C. ve Glotzer, S.C., (1998). "Spatial Correlations of Particle Displacements in a Glass-Forming Liquid", *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 261:51-59.
- [124] Bennemann, C., Donati, C., Baschnagel, J. ve Glotzer, S.C., (1999). "Growing Range of Correlated Motion in a Polymer Melt On Cooling Towards the Glass Transition", *Nature*, 399:246-249.
- [125] Colby, R.H., (2000). "Dynamic Scaling Approach to Glass Formation", *Physical Review E*, 61:1783-1792.
- [126] Long, D. ve Lequeux, F., (2001). "Heterogeneous Dynamics at the Glass Transition in Van Der Waals Liquids, in the Bulk and in Thin Films", *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 4:371-387.
- [127] Merabia, S. ve Long, D., (2002). "Heterogeneous Dynamics at the Glass Transition in Van Der Waals Liquids: Determination of the Characteristic Scale", *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 49:195-206.

- [128] Berriot, J., Montes, H., Lequeux, F., Long, D. ve Sotta P., (2002). "Evidence for the Shift of the Glass Transition Near the Particles in Silica-Filled Elastomers", *Macromolecules*, 35:9756-9762.
- [129] Berriot, J., Montes, H., Lequeux, F., Long, D. ve Sotta, P., (2003). "Gradient of Glass Transition Temperature in Filled Elastomers", *Europhysic Letters*, 64:50-59.
- [130] Kaya, D., Pekcan, Ö. ve Yılmaz, Y., (2003). "Fast Transient Fluorescence Technique to Study Critical Exponents at the Glass Transition", *Phase Transitions*, 76:543-556.
- [131] Yılmaz, Y., Erzan, A. ve Pekcan, Ö., (2002). "Slow Regions Percolate Near Glass Transition", *European Physics Journal E*, 9:135-141.
- [132] Yılmaz, Y., Kaya, D. ve Pekcan, Ö., (2004). "Can the Glass Transition in Bulk Polymers be Modeled by Percolation Picture?", *European Physics Journal E*, 15:19-25.
- [133] Wayne, R.P., (1970). *Photochemistry, University Lectures*, London.
- [134] Turro, N.J., (1991). *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, N.Y.
- [135] Rabek, J.F., (1996). *Photodegradation of Polymers*, Springer, Berlin and NewYork.
- [136] Cowan, D.O. ve Drisko, R.L., (1976). *Elements of Organic Photochemistry* Plenum Press, NewYork and London.
- [137] Rabek, J.F., (1982). *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, John Wiley & Sons, New York.
- [138] Odian, G., (1991). *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience Press, New York.
- [139] Odian, G., (2004). *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons Press, IV. Baskı, New York.
- [140] Studer, K., Decker, C., Beck, E. ve Schwalm, R., (2003). "Overcoming Oxygen Inhibition in UV-Curing of Acrylate Coatings by Carbon Dioxide Inerting: Part II", *Progress in Organic Coatings*, 48:101-111.
- [141] Johnson, P.M., Stansbury, J.W. ve Bowman C.N., (2007). "Photopolymer Kinetics Using Light Intensity Gradients in High-throughput Conversion Analysis", *Polymer*, 48:6319-6324.
- [142] Allen, N.S., Salleh, N.G., Edge, M., Shah, M., Ley C., Morlet-Savary, F., Fouassier, J.P., Catalina, F., Green, A., Navaratnam, S. ve Parsons, B.J., (1999). "Photophysical Properties and Photoinduced Polymerization Activity of Novel 1-chloro-4-oxy/acyloxythioxanthone Initiators", *Polymer*, 40:4181-4193.
- [143] Rawe, A., (2006). *Light-Associated Reactions of Synthetic Polymers*, 3. Bölüm, Springer, NewYork.

- [144] Decker, C., (1997). *Material Science and Technology*, Vol. 18, H. Meijer, ed., Wiley-VCH, Weinheim.
- [145] Kou, H.-G., Asif, A. ve Shi, W.-F., (2003). "Hyperbranched Acrylated Aromatic Polyester Used as a Modifier in UV-Curable Epoxy Acrylate Resins", *Chinese Journal of Chemistry*, 21:91-95.
- [146] Osagawa, I., (2003). Japan Kokai Tokyo Koho JP, Patent no:137, 964.
- [147] Endo T., (2003). Japan Kokai Tokkyo Koho JP, Patent no:137,990.
- [148] Sacks, M., (1982). "UV Curing of Coating, Printing Inks and Adhesives", Report No: 152, Process Economics Program, Menlo Park, California.
- [149] Vrancken, A., (1984). "Radiation Curing in the Eighties", *Journal of Oil Chemical Associated*, 67:118-126.
- [150] O'Hara, K., (1985). "Liquid Resin Systems for UV Curing-a Review", *Polimer Paint Colour Journal*, 175:254-270.
- [151] Dufour, P., Pincus, A., Tanifiata, T., Skelhorne, G.G. ve Knight, R.E., (1991). *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints*, Vol. I, SITA Technology, England.
- [152] Strehmel, V., (2003). "Epoxyes, Structures, Photoinduced Cross-Linking, Network Properties, and Applications", H.S. Nalwa (editör). *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, USA.
- [153] Mark, J.E., (1990). "Silicon-containing Polymers", *Silicon Based Polymer Science*, 224:47-68.
- [154] Polmanteer, K.E. ve Hunter, M.J., (1959). "Polymer Composition Versus Low-Temperature Characteristics of Polysiloxane Elastomers", *Journal of Applied Polymer Science*, 1:3-10.
- [155] Liska, R., (2004). "Photoinitiators with Functional Groups. VI. Chemically Bound Sensitizers", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42:2285-2301.
- [156] Keskin, S., Jockusch, S., Turro, N. J. ve Arsu, N., (2008). "2-Mercaptothioxanthone as Sensitizer and Coinitiator for Acylphosphine Oxide Photoinitiators for Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 41:4632-4634.
- [157] Roffey, C., (1997). *Photogeneration of Reactive Species for UV Curing*, Wiley, Newyork.
- [158] Cramer, N.B. ve Bowman, C.N., (2001). "Kinetics of Thiol-ene and Thiol-acrylate Photopolymerizations with Real-time Fourier Transform Infrared", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39:3311-3319.
- [159] Andrzejewska, E., (2001). "Photopolymerization Kinetics of Multifunctional Monomers", *Progress in Polymer Science*, 26:605-665.

- [160] Decker, C., (2002). "Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing", *Macromolecular Rapid Communication*, 23:1067-1093.
- [161] Keskin, S. ve Arsu, N., (2006). "Using 2-(N-Methyl-N-Phenylamino) acetophenone as Photoinitiator for the Polymerization of Methylmethacrylate", *Polymer Bulletin*, 57:643-650.
- [162] Temel, G. ve Arsu, N., (2007). "12-Methylol-thioxanthone as a Free Radical Polymerization Initiator", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 191:149-152.
- [163] Sen, F., Kömür, M.A. ve Sayman, O., (2010). "Prediction of Bearing Strength of two Serial Pinned/Bolted Composite Joints using Artificial Neural Networks", *Journal of Composite Materials*, 44:1365-1377.
- [164] Pinnavaia, T.J. ve Beall, G.W., (2000). *Polymer-Clay Nanocomposites: Book Review*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK.
- [165] Ebbesen, T.W. ve Ajayan, P.M., (1992). "Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes", *Nature*, 358:220-222.
- [166] Von, W.T. ve Patten, T.E., (1999). "Preparation of Structurally Well Defined Polymernanoparticle Hybrids with Controlled / Living Radical Polymerization", *Journal of American Chemical Society*, 121:7409-7410.
- [167] Dresselhaus, M.S., (1996). *Science of Fullerenes and Nanotubes*, Academic Press, Boston.
- [168] Iijima, S., (1991). "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", *Nature*, 354:6348-6356.
- [169] Andrews, R., (2001). "Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications", *Critical Review of Solid Material Science*, 26:145-249.
- [170] Terrones, M., (2003). "Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties and Applications of Carbon Nanotubes", *Annual Review of Material Residues*, 33:419-501.
- [171] Xu, X., Thwe, M.M., Shearwood, C. ve Lia, K., (2002). "Liaoa Mechanical Properties and Interfacial Characteristics of Carbon-nanotube-reinforced Epoxy Thin Films", *Applied Physics Letters*, 81:2833-2836.
- [172] Hirsch, A., (2002). "Functionalization of Single Walled Carbon Nanotubes", *Angewandte Chemie-International Edition*, 41:1853-1859.
- [173] Garamszegi, L., Donzel, C., Carrot, G., Nguyen, T.Q. ve Hilborn, J., (2003). "Synthesis of Thiol End-Functional Polystyrene via Atom Transfer Radical Polymerization", *Reactive and Functional Polymers*, 55:179-183.
- [174] Güney, O., Yılmaz, Y. ve Pekcan, Ö., (2002). "Metal Ion Templated Chemosensor for Metal Ions Based on Fluorescence Quenching", *Sensors and Actuators B*, 85:86-89.

- [175] Yılmaz, Y., ve Pekcan, Ö., (1998). "In situ fluorescence Experiments to Study Swelling and Slow Release Kinetics of Disc-Shaped Poly(methyl Methacrylate) Gels Made at Various Crosslinker Densities", *Polymer*, 39:5351-5357.
- [176] Erdoğan, M. ve Pekcan, Ö., (2003). "Swelling of Heterogels in Good Solvents; A Fast Transient Fluorescence Study", *Polymer*, 44:2129-2136.
- [177] Erdoğan, M. ve Pekcan, Ö., (2004). "Fast Transient Fluorescence Method for Measuring Swelling and Drying Activation Energies of a Polystyrene Gel", *Polymer*, 45:2551-2558.
- [178] Roper, T.M., Guymon, C.A. ve Hoyle, C.E., (2005). "Design and Performance of a Thin-film Calorimeter for Quantitative Characterization of Photopolymerizable Systems", *Review of Scientific Instruments*, 76:1-8.
- [179] Chiou, B., English, R.J. ve Khan, S.A., (1996). "Rheology and Photo-Cross-Linking of Thiol-Ene Polymers", *Macromolecules*, 29:5368-5374.
- [180] Cho, J.D. ve Hong, J.W., (2005). "Photo-Curing Kinetics for the UV-initiated Cationic Polymerization of a Cycloaliphatic Diepoxide System Photosensitized by Thioxanthone" *European Polymer Journal*, 41:367-374.
- [181] Andrejewska, E. ve Andrzejewski M., (1998). "Polymerization Kinetics of Photocurable Acrylic Resins", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36:665-673.
- [182] Jiang, X.S., Xu, H.J. ve Yin, J., (2004). "Polymeric Amine Bearing Side-Chain Thioxanthone as a Novel Photoinitiator for Photopolymerization", *Polymer* 45:133-40.
- [183] Dotson, N.A., Diekmann, T., Macosko, C.W. ve Tirrell, M., (1992). "Nonidealities Exhibited by Crosslinking Copolymerization of Methylmethacrylate and Ethylene Glycol Dimethacrylate", *Macromolecules*, 25:4490-4500.
- [184] Zhu, S. ve Hamielec, A.E., (1993). "Kinetics of Network Formation via Free-Radical Mechanisms - Polymerization and Polymer Modification", *Macromolecular Chemistry Macromolecular Symposium*, 69:247-256.
- [185] Chiu, Y.Y. ve Lee, L.J., (1995). "Microgel Formation in the Free Radical Crosslinking Polymerization of Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDMA). I. Experimental", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33:257-267.
- [186] Zhu, S. ve Hamielec, A.E., (1992). "Kinetics of Polymeric Network Synthesis via Free-Radical Mechanisms - Polymerization and Polymer Modification", *Macromolecular Chemistry Macromolecular Symposium*, 63:135-182.
- [187] Yousefi, A., Lafleure, P.G. ve Gauvin, R., (1997). "Kinetic Studies of Thermoset Cure Reactions: a Review", *Polymer Composites*, 18:157-168.

- [188] Rueggeberg, F., Ergle, J. ve Lockwood, P., (1997). "Effect of Photoinitiator Level on Properties of a Light-Cured and Post-Cure Heated Model Resin System", *Dental Materials*, 13:360-364.
- [189] Whitters, C.J., Strang, R. Brown, D., Clarke, R.L., Curtis, R.V., Hatton, P.V., Ireland, A.J., Lloyd, C.H., McCabe, J.F., Nicholson, J.W., Scrimgeour, S.N., Setcos, J.C., Sherriff, M., van Noort, R., Watts, D.C. ve Wood, D., (1999). "Dental Materials: 1997 Literature Review", *Journal of Dentistry*, 27: 401-435.
- [190] Holman, R., (1984). "UV and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints" , SITA Technology, London.
- [191] Stephenson, N., Kirks, D. ve Scranton, A.B., (2004). "Modeling of Photoinitiation of Thick Polymer Systems", *American Chemical Society, Polymer Preprints*, 45:27–35.
- [192] Brady, G. ve Holloran, J., (1998). "Differential Photo-calorimetry of Photopolymerizable Ceramic Suspensions", *Journal of Materials Science*, 33:4551–4560.
- [193] Young, J.S., Kannurpatti, A.R. ve Bowman, C.N., (1998). "Effect of Comonomer Concentration and Functionality on Photopolymerization Rates, Mechanical Properties and Heterogeneity of the Polymer", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199:1043-1049.
- [194] Wen, M. ve McCormick, A.V., (2000). "A Kinetic Model for Radical Trapping in Photopolymerization of Multifunctional Monomers", *Macromolecules*, 33:9247-9254.
- [195] Lovestead, T.M., O'Brien, A.K. ve Bowman, C.N., (2003). "Models of Multivinyl Free Radical Photopolymerization Kinetics", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 159:135-143.
- [196] Kaur, M. ve Srivastava, A.K., (2002). "Photopolymerization: a Review" *Journal of Macromolecule Science- Polymer Reviews*, 4:481-512.
- [197] Masson, F., Decker, C., Jaworek ,T. ve Schwalm, R., (2000). "UV-radiation Curing of Waterbased Urethane-Acrylate Coatings", *Progress Organic Coating*, 39:115-126.
- [198] Patel, M.P., Braden, M. ve Davy, K.W.M., (1987). "Polymerisation Shrinkage of Methacrylate Esters", *Biomaterials*, 8:53-56.
- [199] Negele, O. ve Funke, W., (1996). "Internal Stress and Wet Adhesion of Organic Coatings", *Progress in Organic Coatings*, 28:285-289.
- [200] Hong, B.T., Shin, K. S., ve Kim, D. S., (2005). "Ultraviolet-curing Behavior of an Epoxy Acrylate Resin System"*Journal of Applied Polymer Science*, 98:1180-1185.
- [201] Decker, C., Elzaouk, B. ve Decker, D., (1996). "Kinetic Study of Ultrafast Photopolymerization Reactions", *Journal of Macromolecular Science: Part A*, 33:173-190.

- [202] Lovell, L.G., Newman, S.M., Donaldson, M.M. ve Bowman, C.N., (2003). "The Effect of Light Intensity on Double Bond Conversion and Flexural Strength of a Model, Unfilled Dental Resin", *Dental Materials*, 19:458-465.
- [203] Lecamp, L., Youssef, B., Bunel, C. ve Lebaudy, P., (1997). "Photoinitiated Polymerization of a Dimethacrylate Oligomer: 1. Influence of Photoinitiator Concentration, Temperature and Light Intensity", *Polymer*, 38:6089-6096.
- [204] Scherzer, T. ve Decker, U., (1999). "Real-time FTIR-ATR Spectroscopy to Study the Kinetics of Ultrafast Photopolymerization Reactions Induced by Monochromatic UV Light", *Vibrational Spectroscopy*, 19:385-398.
- [205] Voytekunas, V.Y., Ng, F.L. ve Abadie, M.J.M., (2008). "Kinetics Study of the UV-initiated Cationic Polymerization of Cycloaliphatic Diepoxide Resins", *European Polymer Journal*, 44:3640-3649.
- [206] Cook, W.D., (1992). "Thermal Aspects of the Kinetics of Dimethacrylate Photopolymerization", *Polymer*, 33:2125-2161.
- [207] Young, J.S. ve Bowman, C.N., (1999). "Effect of Polymerization Temperature and Cross-Linker Concentration on Reaction Diffusion Controlled Termination", *Macromolecules*, 32:6073-6081.
- [208] Scherzer, T. ve Langguth, H., (2001). "The Effect of Temperature on the Induction Period in the Photoinitiated Polymerization of Tripropylene Glycol Diacrylate", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 185: 276-282.
- [209] Selli, E. ve Oliva, C., (1996). "Radical Produced in the Photopolymerization of Multifunctional Monomers, as Probes of the Polymeric Structure", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197:497-507.
- [210] Doornkamp, A.T. ve Tan, Y.Y., (1990). "Kinetic Study of the Ultraviolet-initiated Polymerization of a Polyester Urethane Diacrylate by Differential Scanning Calorimetry", *Polymer Communications*, 31:362-365.
- [211] Broer, D.J., Mol, G.N. ve Challa, G., (1991). "Temperature Effects on the Kinetics of Photoinitiated Polymerization of Dimethacrylates", *Polymer*, 32:690-695.
- [212] Gao, X. ve Nie, J., (2007). "Low-Temperature Photopolymerization and Post-Cure Characteristics of Acrylates", *Polymer International*, 56:707-710.
- [213] Corcione, C.E., Greco, A. ve Maffezzoli, A., (2005). "Time-temperature and Time-irradiation Intensity Superposition for Photopolymerization of an Epoxy Based Resin", *Polymer*, 46:8018-8027.
- [214] Scranton, A.B., Bowman, C.N. ve Pfeiffer, R.W., (1997). Photopolymerization Fundamentals and Applications, In *ACS Symposium Series*, Washington.
- [215] Kurdikar, D.L. ve Peppas, N.A., (1994). "A Kinetic Model for Diffusion-Controlled Bulk Cross-Linking Photopolymerizations", *Macromolecules*, 27:4084-4092.

- [216] Riccardi, C.C. ve Williams, R.J.J, (1986). "A Kinetic Scheme for an Amine-Epoxy Reaction with Simultaneous Etherification", *Journal of Applied Polymer Science*, 32:3445-3456.
- [217] Dusi, M.R., Lee, W.I., Ciriscioli, P.R. ve Springer, G.S., (1987). "Cure Kinetics and Viscosity of Fiberite 976 Resin", *Journal of Composite Material*, 21:243-261.
- [218] Simon, S.L. ve Gillham, J.K., (1993). "Thermosetting Cure Diagrams: Calculation and Application", *Journal of Coating Technology*, 53:709-727.
- [219] Turi, E.A., (1981). *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, New York.
- [220] Matyjaszewski, K. ve Davis, T.P., (2002). *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons., New York.
- [221] Borchardt, H.J. ve Daniels, F., (1957). "The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics", *Journal of American Chemical Society*, 79:41-46.
- [222] Kamal, M.R. ve Sourour, S., (1973). "Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure", *Polymer Engineering Science*, 13:59-64.
- [223] Sourour, S. ve Kamal, M.R., (1976). "Differential Scanning Calorimetry of Epoxy Cure: Isothermal Cure Kinetics", *Thermochim Acta*, 14:41-59.
- [224] Eom, Y., Boogh, L., Michaud, V., Sunderland, P. ve Månson, J.-A.E., (2000). "Timecure-Temperature Superposition for the Prediction of Instantaneous 86 Viscoelastic Properties During Cure", *Polymer Engineering and Science*, 40:1281-1292.
- [225] Teil, H., Page, S.A., Michaud, V. ve Månson, J.-A.E., (2004). "TTT-Cure Diagram of an Anhydride-Cured Epoxy System Including Gelation, Vitrification, Curing Kinetics Model, and Monitoring of the Glass Transition Temperature", *Journal of Applied Polymer Science*, 93:1774-1787.
- [226] Chandra, R. ve Soni, R.K., (1993). "Studies on Kinetics of Bulk Polymerization of Divinyl Ester by Radical-Initiated Thermal and Photopolymerization", *Polymer International*, 31:239-245.
- [227] Chandra, R., Soni, R.K. ve Murthy, S.S., (1993). "Studies on the Kinetics of Radical Initiated Photocopolymerisation of Di(Vinyl 2-Hydroxy Propanoate)Ether of Bisphenol-A and Monomers", *Polymer International*, 31:305-314.
- [228] Andrzejewska, E., Bogacki, M.B. ve Andrzejewski, M., (2001). "The Autocatalytic Model of Photopolymerization of Dimethacrylates", *Polymer*, 46:549-551.
- [229] Sesták, J. ve Berggren, G., (1971). "Study of the Kinetics of the Mechanism of Solid-State Reactions at Increasing Temperatures", *Thermochimica Acta*, 3:1-12.

- [230] Abadie, M.J.M., Chia, N.K. ve Boey, F., (2002). "Cure Kinetics for the Ultraviolet Cationic Polymerization of Cycloliphatic and Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA) Epoxy Systems with Sulfonium Salt Using an Auto Catalytic Model", *Journal of Applied Polymer Science*, 86:1587-1591.
- [231] Zhang, G.B., Fan, X.D., Kong, J. ve Liu, Y.Y., (2008). "Kinetic Study on UV-Curing of Hyperbranched Polysiloxane", *Polymer Bulletin*, 60:863-874.
- [232] Kim, W.G. ve Lee, J.Y., (2003). "Cure Kinetics of Methacrylate-type Resin that Include Cyclohexane Moiety", *Polymer*, 44: 6303-6309.
- [233] Stockmayer, W.H., (2003). "Theory of Molecular Size Distrubution and Gel Fraction in Branched Chainpolymers, *Journal of Chemical Physics*, 11:45-55.
- [234] Sahimi M., (1994). *Application of Percolation Theory*, Taylor and Francis, London.
- [235] Tarı, Ö., (2009). *Karagenan Jellerinde Termal ve Hacimsel Faz Geçişleri, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- [236] Macosko, C.W. ve Miller, D.R.,(1976). "A New Derivation of Average Weights of Nonlinear Polymers", *Macromolecules*, 9:199-206
- [237] Miller, D.R. ve Macosko, C.W., (1976). "A New Derivation of Post Gel Properties of Network Polymers", *Macromolecules*, 9:206-211.
- [238] Valles, E.M. ve Macosko, C.W., (1979). "Structure Viscosity of Poly(dimethylsiloxanes) with Random Branches", 12:521-526.
- [239] Miller, D.R., Valles, E.M. ve Macosko, C.W., (1979). "Calculation of Molecular Parameters for Stepwise Polyfunctional Polymerization", *Polymer Engineering & Science*, 19:272-283.
- [240] Landin, D.T., Macosko C.W., (1988). "Cyclization and reduced Reactivity of Pendant Vinyls during the Copolymerization of Methyl Methacrylate and Ethylene Glycol Dimethacrylate", *Macromolecules*, 21:846-851.
- [241] Miller, D.R. ve Macosko, C.W., (1987). "Molecular Weight Relation of Crosslinking of Chains with Length and Site Distribution" *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 25:2441-2469.
- [242] Okay, O. (1994). "Kinetic Modeling of Network Formation and Properties in Free-Radical Crosslinking Copolymerization", *Polymer*, 34:796-807.
- [243] Gonzalez-Romero, V.M. ve Macosko C.W., (1985). "Viscosity Rise during Free radical Crosslinking Polymerization with Inhibition", *Journal of Rheology*, 29:259-272.
- [244] Suematsu, K ve Kohno, M., (2000). "Estimation of Critical Point in Branching Reactions: Further Estimation of Gel Point Formula", *Journal of Statistical Physics*, 93:293-305.
- [245] Aharony, A., (1980). "Universal Critical Amplitude Ratios for Percolation", *Physical Review B*, 22:400-414.

- [246] Colby, R.H. ve Rubinstein, M., (1993). "Dynamics of Near-Critical Polymer Gels", *Physical Review E*, 48:3712-3716.
- [247] Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C. ve Allen, N.S., (2003). "Free Radical Macrophotoinitiators: an Overview on Recent Advances", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159:103-114.
- [248] Flammershein, H.J. ve Kunze, W.W, (1998). "DSC Investigations on a Commercial Photocuring Sheet Material", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 52:125-130.
- [249] Liska, R., (2002). "Photoinitiators with Functional Groups. V. New Water-soluble Photoinitiators Containing Carbohydrate Residues and Copolymerizable Derivatives Thereof", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40:1504-1518.
- [250] Jose, M.K., (1994). "Determination of Autocatalytic Kinetic Model Parameters Describing Thermoset Cure", *Journal of Applied Polymer Science*, 51:761-764.
- [251] Ionescu-vasii, L.L. ve Abadie, M.J.M., (1998). "Kinetic Model of Photoinduced Polymerization of Phenyl Glycidyl Ether Monomer", *Polymer International*, 47:221-225.
- [252] Lebel, A., Couve, J. ve Abadie, M.J.M., (1998). "Study of the Photolysis of Sulfonium Salts, Cationic Photoinitiators", *C.R. Academi Science Series. IIC: Chim.*, 1201-207.
- [253] Vuluga, D.M., Pantiru, M. ve Abadie, M.J.M., (1999). "Photoinitiated Cationic Polymerisation of 1,3-dioxepane", *European Polymer Journal*, 35:2193–2195.
- [254] Grassino, S.B., Strumia, M.C., Couve, J. ve Abadie, M.J.M., (1999). "Photoactive Films Obtained From Methacrylo-Urethanes Tannic Acid-Based with Potential Usage as Coating Materials: Analytic and Kinetic Studies", *Progress Organic Coating*, 37:39-48.
- [255] Lee, J., Prud'homme, R. ve Aksay, I., (2001). "Cure Depth in Photopolymerization: Experiments and Theory", *Journal of Materials Research*, 16:3536-3544.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Zekeriya DOĞRUYOL

Doğum Tarihi ve Yeri : 15.09.1976 / BURSA

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : dogruiolz@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Y. Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2004
	Yabancı Diller Y.O.	İstanbul Teknik Üniversitesi	2001
Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2000
Lise	Fen	Çelebi Mehmet Lisesi	1994

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010-	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırmacı
2009-2011	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü	Araştırmacı
2006-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırmacı
2000-2001	İleri Cengizhan Lisesi	Stajyer Öğretmen

YAYINLARI

Makale

1. Doğruyol, Z., Karasu, F., Balta, D.K., Arsu, N. Ve Pekcan, Ö., (2008). "Universality in Gelation of Epoxy Acrylate with Various Photoinitiators: a Photo Differential Scanning Calorimetric Study", Phase Transitions, 81:935-947.
2. Doğruyol, Z., Arsu, N. ve Pekcan, Ö., (2009). "Critical Exponents of Photoinitiated Gelation at Different Light Intensities", Journal of Macromolecular Science, Part B Physics, 48:745-754.
3. Kösemen, A., San, S.E., Okutan, M., Doğruyol, Z., Demir, A., Yerli, Y., Şengez, B., Başaran, E. ve Yılmaz, F., (2011). "A Novel Field Effect Transistor with Dielectric Polymer Gel", Microelectronic Engineering, 88:17-20.
4. Doğruyol, S.K., Doğruyol, Z. ve Arsu, N., (2011). "A novel Thioxanthone Based Visible Photoinitiator", Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry, 19:4037-4043 (2011).

5. Doğruiyol, Z., Arsu, N., Doğruiyol, S.K. ve Pekcan, Ö., (2011). "Critical Phenomenon During Photoinitiated Gelation at Different Temperatures; a Photo-DSC Study", Progress in Organic Coatings, (baskıda).
6. Tunc, A.V., Doğruiyol, Z., Jüchter, S., Uğur, A.L., Erdoğan, A., San, S.E., Parisi, J. ve von Hauff, E., (2011). "The Influence of Molecular Weight on the Short Channel Effect in Polymer Based Field Effect Transistor", Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics, (baskıda).

Bildiri

1. Z. Doğruiyol, N. Arsu ve Ö. Pekcan, "Universality in gelation of epoxy acrylate with various light intensities: a photo differential scanning calorimetric study", Poster, International Chemical Physics Congress-VIII, Istanbul, April, 2008.
2. Z. Doğruiyol, N. Arsu ve Ö. Pekcan, "Değişen ışık şiddeti ve fotobaşlatıcı konsantrasyonu ile yapılan jelleşmede evrensel kritik üslerin tayini", Poster, Turkish Physical Society 25th International Physics Congress, Bodrum, August, 2008.
3. Z. Doğruiyol, B. Şengez, A. Demir, M. Okutan, S.E. San, F. Yılmaz, "A novel gel-dielectric material as gate insulator for organic field effect transistors", Poster, 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Izmir, January, 2010.
4. A. Kösemen, A. Demir, Z. Doğruiyol, S.E. San, M. Okutan, Y. Yerli, "Polymer gel insulator for OFET", Poster, 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Izmir, January, 2010.

5. B.T. Camiç, Z. Doğruyol, A. Kosemen, Z. Alpaslan, S.E. San, Y. Yerli, "Encapsulation of organic solar cells to protect the devices from oxygen and humidity", Poster, 6th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Izmir, January, 2010.
6. Z. Doğruyol, S.K. Doğruyol, N. Arsu, Ö. Pekcan, "Universality gel fraction exponent during photoinitiated gelation at different temperatures; a photo-DSC study", Macro2010: 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow (UK), July, 2010.
7. Z. Doğruyol, B. Şengez, F. Yılmaz, S.E. San, A. Demir, A. Kösemen, M. "Okutan, A novel OFET design exploiting dielectric peculiarity and compatibility of the thiophene based gel at the interface of the device", Macro2010: 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow (UK), July, 2010.
8. S. Keskin Doğruyol, Z. Doğruyol, N. Arsu, "2-Methylamino-thioxanthen-9-one (TX-NMA) as a novel visible photoinitiator", Macro2010: 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow (UK), July, 2010.
9. Z. Doğruyol, G. Temel, N. Arsu, Ö. Pekcan, "PStMWCNT miktarının fotopolimerizasyon kinetiğine ve oluşan fimlerin mekanik özelliklerine etkileri", Turkish Physical Society 27th International Physics Congress, Istanbul, September, 2010.
10. Z. Doğruyol, S.K. Doğruyol, N. Arsu, Ö. Pekcan, "Investigation of photoinitiation mechanisms of novel visible photoinitiators based on thioxanthone by laser flash photolysis", International Chemical Physics Congress-IX, Izmir, October, 2010.
11. A. Demir, S. Tunc, Z. Doğruyol, H. Aydın, S. Okur, M. Okutan, S.E. San, "The effect of semiconductor thickness on device

- characteristics in pentacene based OFETs”, Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, Antalya, Turkey, May 2011.
12. Z. Doğruyol, M.A. Kaya, S. Keskin Doğruyol, N. Arsu, H. Yıldırım, “Effects of types and amounts of plasticizer on the curing kinetics of unsaturated polyester resin”, European Polymer Congress, Granada, Spain, 2011.
 13. Z. Doğruyol, T. Parali, M.A. Kaya, M. Tulu, N. Arsu, “Kinetic study on photopolymerization of acrylates by Photo-DSC and RT-FTIR: the effect of thioxanthone based dendritic photoinitiators and light intensity”, European Polymer Congress, Granada, Spain, 2011.
 14. Z. Doğruyol, F. Karasu, D.K. Balta, N. Arsu ve Ö. Pekcan, “Fotobaşlatılmış polimerizasyon işleminde jelleşme kritik üstlerinin foto-DSC spektroskopisi yöntemi kullanılarak elde edilmesi”, Poster, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, Ağustos 2007.
 15. N. Arsu, S. Keskin, D.K. Balta, Z. Doğruyol, “Tiyokzanton bazlı görünür başlatıcıların sentezi”, Sözlü Bildiri, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Kıbrıs, Ekim 2008.
 16. Z. Doğruyol, M.R. Cantürk, “Lifli biyopolimerlerde ısı etkisi ile oluşan yıpranmaların ESR ile izlenmesi”, Poster, III. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Kocaeli, Mayıs 2010.
 17. Z. Doğruyol, N. Arsu ve Ö. Pekcan, “Epoksi akrilatların UV ile jelleşmesi sırasında camsı bölgelerin DMF içinde perkülasyonu”, Poster, 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak, Haziran-Temmuz 2010.
 18. S.K. Doğruyol, Z. Doğruyol, N. Arsu, “Tek bileşenli II.tip görünür bölge fotobaşlatıcılarının foto-DSC uygulamaları”, Poster, 24. Ulusal

Kimya Kongresi, Zonguldak, Haziran-Temmuz 2010.

19. Z. Doğruyol, N. Arsu ve Ö. Pekcan, “Epoksi akrilatların fotopolimerizasyonunda çözücü etkisinin foto-DSC ile incelenmesi”, Poster, Boya Sanayi ve Yardımcı Maddeler Kongre ve Fuarı, Paintistanbul, Eylül 2010.
20. Z. Doğruyol, N. Arsu, S. Doğruyol, O. Pekcan, “Real time monitoring of in-situ photopolymerization of acrylates by fluorescence spectroscopy”, Oral Presentation, IUPAC 9th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Nevşehir, Turkey, September, 2011.

Kitap

1. Doğruyol Z., Karasu F., Temel G., Balta D.K., Aydın M., Keskin S., Pekcan Ö. ve Arsu N., (2010). “Basics and Applications of Photopolymerization Reactions”, Chapter XI, Research Signpost, Kerala, India.

Proje

1. Polimer Işık Lifi Üretimi Teknolojisinin Geliştirilmesi (24-DPT-01-02-01, 2004-2007).
2. İletken Polimer Yarıiletken Malzemelerle İnce Film Transistörlerin Üretimi ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi (108T725, Tübitak, 2009-2011).
3. “In situ” Fotobaşlatılmış Polimerizasyon Reaksiyonu ile Jelleşme ve Difüzyon Mekanizmalarının Floresans Spektroskopisi Yöntemiyle İncelenmesi (29-01-02-ODAP04 2010-2012).