

UV-cured polimerik filmlerde perkolasyon kümelerinin çözünmesi; floresans çalışması

Şaziye UĞUR*, Önder PEKCAN

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

Özet

UV-cured polimerik filmlerin çözünmesini çalışmak için kararlı durum floresans teknik (SSF) kullanıldı. Bu filmler piren(P) ile etiketli poli(metil metakrilat) (PMMA) zincirlerinden elde edildi. Burada P çözünme işlemini takip etmek için floresans madde olarak tanımlandı. Çeşitli oranlarda etilen-glikol dimetakrilat (EGDM) çapraz bağlayıcı içeren, 3 ve 25 saat UV radyasyonu ile ışınlanmış PMMA filmler %(80-20) kloroform-heptan karışımında çözdürüldüler. 3 saat ışınlanmış filmler için bulunan perkolasyon eşiği ($p_c=0.35$) nokta perkolasyon modeline uyarken, 25 saat ışınlanmış film için ölçülen perkolasyon eşiği ($p_c=0.25$) bağ perkolasyon modeline uyar.

Anahtar Kelimeler: Floresans, çapraz-bağlanma, perkolasyon, çözünme.

Dissolution of percolation cluster on UV-cured polymeric films; a fluorescence study

Abstract

Steady state fluorescence (SSF) technique was used for studying dissolution of UV-induced polymer films. These films are formed from poly(methyl methacrylate) (PMMA) chains labeled with pyrene (P) which was introduced as a fluorescence probe to monitor the dissolution processes. PMMA films in various ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) content, cured by UV radiation for 3 and 25 hours, were dissolved in chloroform-heptane (80%-20%) mixtures. Dissolution of the films were monitored in real-time by the pyrene fluorescence intensity, I_P change in the solvent mixture. It was observed that maximum P intensity, $I_{P\infty}$ increased and decreased above a critical EGDM content for 3h and 25h irradiated films, respectively. It was attributed to the formation of a percolation cluster. The percolation threshold ($p_c=0.35$) found for 3h irradiated films obeys site percolation model, however the measured percolation threshold ($p_c=0.25$) for 25h irradiated films obeys the bond percolation model. Desorption rates, D_d were measured for films prepared with various EGDM content was observed that D_d values are much lower above p_c than below p_c for both films. These UV cured films dissolve much faster below the percolation threshold (p_c) where dissolution coefficients were found to be around $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. However above p_c highly crosslinked films dissolve at least 4 times slower than low crosslinked films i. e. UV cured films hardly dissolve above critical EGDM content (p_c) in the film.

Keywords: Fluorescence, cross-linking, percolation, dissolution.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Şaziye UĞUR. saziye@itu.edu.tr, Tel: (212) 285 66 03.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan 'Kararlı durum floresans tekniği kullanarak polimer filmlerinin çözünme mekanizmasının incelenmesi' adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 28.07.2004 tarihinde dergiye ulaşılmış, 29.09.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Polimer ağ oluşumu kimyasal yolla olabileceği gibi nicel analizler ve sonuçta oluşan fiziksel davranışı çalışmak için büyük avantajlara sahip olan, radyasyon (Makhlis, 1975, Kloosterboer, 1988, Vollenbroek, 1988) ile de üretilebilir. Çaprazbağlanmanın en basit formu, bitişik moleküllerdeki iki radikalın doğrudan bir çaprazbağlanma (Florry, 1953) oluşturmak için birbirine bağlanmasıdır. Yukarıdaki işlem, genellikle jelsiz bir durumdan jelli bir duruma faz geçişini ifade eden, jelleşme olarak adlandırılır. Yani jelleşme sonsuz bir ağ oluşumunu içerir. Sol-jel faz geçişinde, jel olarak adlandırılan sonsuz büyük bir makromolekül oluşur. Dönüşüm faktörü p sistemlerin monomerleri arasında oluşan bağların kesridir, yani verilen bir andaki bağların sayısının oluşabilecek maksimum bağ sayısına oranıdır (Stauffer, 1985 ve 1981). 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 soldur.

Floresans sönümü ve dipolarizasyon metodları katı polimerlerde sızma ve çözünme çalışmaları için kullanılmaktadır (Guilet, 1986), Nivaggioli vd., 1992, Pascal vd., 1993). Tavlanmış lateks filmlerin (Pekcan vd., 1997) ve Poli(metil metakrilat) (PMMA) disklerinin (Uğur vd., 1997) çözünmesi kararlı durum floresans tekniği (SSF) ile çalışıldı. Son zamanlarda polimer filmlerinin çözünme mekanizmalarını çalışmak için hızlı süreksiz floresans (FTRF) tekniği kullanıldı (Uğur ve Pekcan, 2000). Son zamanlarda, gamma (Aydın vd., 2001) ve UV ışınlanmanın (Uğur ve Pekcan, 2003, Pekcan ve Uğur, 2004) lateks filmlerin çözünmesine etkisi kararlı durum floresans (SSF) tekniği kullanılarak çalışıldı.

Bu çalışmada, UV radyasyonu ile iki farklı sürede (3 ve 25 saat) ışınlanmış PMMA filmlerin

kloroform-heptan karışımındaki çözünme davranışları SSF tekniği kullanarak karşılaştırılmaktadır. İyi-kötü çözücü karışımı kısmi çözünme işlemlerini başlatmak ve kontrol etmek için tercih edildi. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı etilen glikol dimetakrilat (EGDM) içeren filmler hazırlandı ve bu filmler çözünmeden önce bir ağ oluşturmak için 3 ve 25 saat UV ışığı ile ışınlandılar. Çözünme işlemini gözlemek için eş zamanlı SSF deneyleri gerçekleştirildi. Salınma hızı D_d zamana karşı şiddet eğrilerini kullanarak ölçüldü. Farklı oranlarda EGDM içeren her film numunesi için çözünme işlemi tamamlandıktan sonra maksimum P şiddeti ölçüldü. D_d değerleri 3 ve 25 saat ışınlanmış her iki film için de ölçüldü.

Teorik varsayımlar

Difüzyonlu ve difüzyonsuz floresans sönüm için teoriler geliştirilmiştir (Birks, 1970). Taban durumundaki bir P kromoforu foton absorblayarak elektronik olarak uyarılmış duruma (P^*) dönüştürülür. Daha sonra uyarılmış durum (P^*) taban durumu P 'ye floresans salarak bozunur veya uyarılmış durum P^* bir söndürücü ile çarpışma sonucunda söndürülür.

Perkolasyon dilinde, monomerleri herhangi bir anda p olasılığı ile periyodik bir örgünün köşelerini işgal ediyormuş gibi ve bağları ise bu köşeleri birleştiren kenarlar olarak düşünebiliriz. Sadece, işgal edilmiş veya açık bağlar ile bağlanmış en yakın komşular kümeler oluşturabilirler. Belli bir ara kritik noktada ($p=p_c$) sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan sonsuz bir küme oluşmaya başlar. Bu nokta perkolasyon eşiği olarak adlandırılır. Bu noktada, "sızma kümesi" olarak adlandırılan en büyük küme sistemi bir uçtan diğer uca bağlar.

Kapsamlı simülasyon ve teorik çalışmalar perkolasyon olasılığının p_c yakınında aşağıdaki kuvvet yasasına göre ıraksadığını gösterdi:

$$P_\infty(p) \approx (p - p_c)^\beta \quad (1)$$

Basit kübik bir latiste p_c nokta perkolasyon modeli için 0.31 ve bağ perkolasyon modeli için

0.25 olarak bulundu (Stauffer vd., 1992). Basit kübik bir latis için β eksponenti 0.45'tir.

Fickian difüzyon modeli, Crank (Crank, 1968) tarafından kurulduğu gibi, tek yönlü difüzyon denkleminin belli sınır koşulları için çözümünü içerir. Sabit bir difüzyon katsayısı D ve sabit sınır koşulları için, ince bir levhanın içine ve dışına olan absorpsiyon ve çözünme işlemi aşağıdaki ifade ile verilir:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 D\pi^2 t}{d^2}\right) \quad (2)$$

Burada M_t t anında absorblanan veya çözünen madde miktarı, M_∞ denge durumundaki madde miktarıdır ve d ise levhanın kalınlığıdır. n difüzyon denkleminin trigonometrik seri formundaki çözümünden ileri gelir.

Deneysel

Poli(izobütilen) (PIB) ile sterik olarak sağlamlaştırılan PMMA lateksleri iki adımda hazırlanıyorlar (Pekcan vd., 1983). İlk adımda kısa PMMA dizisi molekül ağırlığı 10^4 olan PIB numunesi ile aşılandılar. PIB numuneleri ya başlatıcı radikal-leri ya da büyüyen PMMA zincirleri ile olan reaksiyonda doymamış noktalar içerir. Polimerleşme, PMMA dizisi siklohegzan reaksiyon karışımında çözünmez kalacak şekilde yeteri kadar uzun olduktan sonra durdurulur. Dağıtıcı olarak adlandırılan bu kısa aşılansız kopoli-merler etanol ile çözelti içinde çökeltir ve saflaştırılır. Hazırlığın ikinci aşamasında, MMA dağıtıcısı, bir başlatıcı, 1-pirenli metil metakrilat (P-MMA) siklohegzan çözeltisinde birleştirilir ve gece boyunca çalkalanır. Bu işlem sonunda beyaz bir dağılım oluşur. Bu prosedür dar bir boyut dağılımına sahip küresel parçacıklar üretir. P-MMA'yı komonomer olarak kullanarak PMMA'ya kovalent olarak bağlı olan P grupları içeren lateksleri verir. Bu maddeler siklohek-zandan dondurmak suretiyle kurutulur ve toz olarak saklanır. Maddenin kompozisyonları sırasıyla $CDCl_3$ ve etil asetattaki çözeltilerinin NMR ve UV absorpsiyonu çalışmalarından belirlendi. Bu analizler bu parçacıkların %4 mol

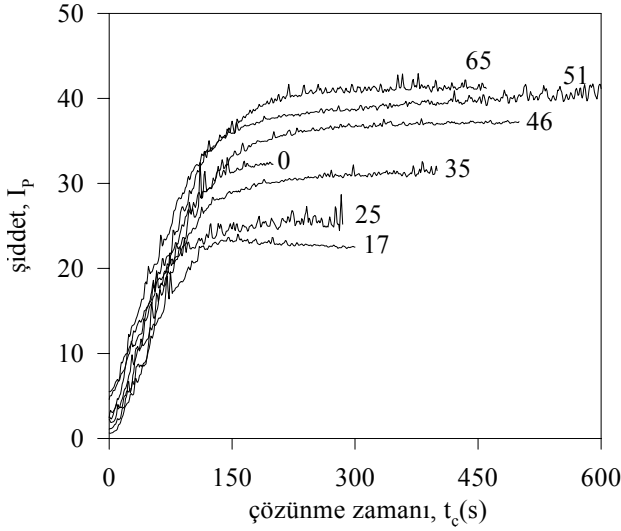
PIB ve polimerin bir gramı başına 0.037 mmol P grupları içerdiğini gösterdi.

Filmlerin hazırlanması şu şekilde gerçekleştirildi; P etiketli PMMA zincirleri kloroform içerisinde çözdürüldüler ve fotobaşlatıcı olarak %5 2-benzili-2-dimetilamino-1-(4-morfolonfenil)-bütanon-1 (ırgakür 369) çözeltiye eklendi. Bu stok çözeltiyi kullanarak, oniki farklı deney tüpüne farklı oranlarda %(0, 6, 17, 25, 35, 42, 51, 56, 59, 65 ve 70) etilen glikol dimetakrilat (EGDM) eklenerek oniki adet farklı film hazırlandı. Bu çözeltiler $0.8 \times 2.5 \text{ cm}^2$ cam yüzeylere damlatıldı ve film numunelerini elde etmek için oda sıcaklığında açıkta kurutuldu. Benzer şekilde iki farklı film seti hazırlandı; bir setteki filmler UV ışığı ile 3 saat, diğer setteki ise 25 saat boyunca dönme dolap tipi, 15 Philips lamba ile takviye edilmiş ve baskın olarak 350 nm 'de ışık salan bir fotoreaktörde, oda sıcaklığında ışınlandılar. Filmler, her iki durumda da, çözünmeden önce ve sonra, çözünen PMMA miktarını ölçmek için tartıldılar.

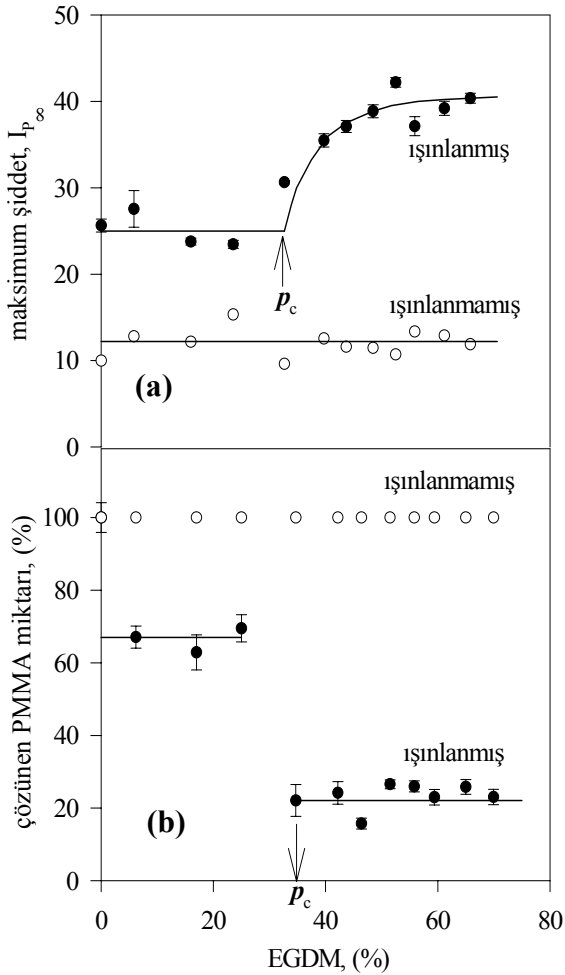
Eş zamanlı floresans deneyleri bir Perkin Elmer LS-50 spektrometresi kullanarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Çözünme deneyleri spektrometreye yerleştirilen bir $1 \times 1 \text{ cm}$ kuvars tüp içerisinde yapıldı. Film numuneleri %(80-20) kloroform-heptan karışımı ile dolu olan kuvars tüpün bir kenarına yerleştirildi ve daha sonra tüp 345 nm dalgaboylu uyarma ışığı ile aydınlatıldı. Piren floresans şiddeti I_p 395 nm 'de çözünme işlemi boyunca spektrometrenin "time drive" modunu kullanarak kaydedildi.

Sonuçlar ve tartışma

UV radyasyonu ile 3 saat ışınlanmış filmlerde P şiddeti I_p 'nin çözünme zamanı t ile değişimleri Şekil 1'de gösterilmiştir. Herbir eğrideki sayılar %EGDM oranlarını göstermektedir. Burada tüm eğrilerin üstel bir davranışa uyarak başlangıçta arttığı ve daha sonraki zamanlarda ise bir plato değerine ulaştığı görülmektedir. Işınlanmış filmler için P'nin maksimum şiddeti $I_{p\infty}$ değerleri Şekil 2'de a 'da verilmiş olup EGDM oranlarına karşı çizdirilmiştir. Buradan UV ile ışınlanmış filmler için $I_{p\infty}$ 'daki artışın %35 EGDM oranının üzerinde



Şekil 1. Düşük karıştırıcı hızında, kloroform-heptan karışımında çözünen 3 saat ışınlanmış filmler için piren şiddetinin (I_p) çözünme zamanı (t_c) ile değişimi



Şekil 2. 3 saat ışınlanmış film için **a-** maksimum piren şiddeti ($I_{p\infty}$), **b-** çözünen PMMA miktarının EGDM oranı ile değişimi

başladığı görülmektedir. UV ile ışınlanmış film numuneleri çözünme deneylerinden önce ve çözünme tamamlandıktan sonra tartıldı ve EGDM oranlarına karşı Şekil 2'de b'de çizdirildi. Şekilden görüldüğü gibi, kritik noktanın (%35 EGDM) altında, UV ile ışınlanmış filmde PMMA'nın %65'i çözünmektedir. Diğer taraftan, filmler %35'den daha fazla oranda EGDM içerdiğinde ve UV ile ışınlandığında, PMMA'nın %20'si çözüldü. Şiddet verileri ile birlikte elde edilen bu bulgular, %35'ten daha fazla EGDM oranında, film numunelerinin içerisinde çözünmesi zor olan büyük PMMA kümeleri oluştuğunu önerir. Bu kritik noktanın (%35) altında düşük $I_{p\infty}$ değerleri, büyük ihtimalle, uyarılmış P moleküllerinin çözücü molekülleri tarafından söndürülmesinden ileri gelmektedir. Filmlerin düşük oranda çaprazbağlanmasından dolayı, P molekülleri çözücü moleküllerine maruz kalır ve çabucak söndürülür. Kritik EGDM oranının üzerindeki yüksek $I_{p\infty}$ değerleri, içerisinde P moleküllerinin olduğu ve çözücü tarafından sönmelerini engelleyen büyük PMMA kümelerinin oluşması sonucu, P moleküllerinin sönmeyeceğini göstermektedir.

Bu bulguları desteklemek amacıyla, farklı EGDM içerikli ancak UV ile ışınlanmamış film numuneleri kloroform-heptan karışımında çözdürüldü. $I_{p\infty}$ değerleri ve bu filmlerden çözünen PMMA miktarları Şekil 2'de UV ile ışınlanmış filmler ile karşılaştırılmaktadır. Işınlanmamış filmler için $I_{p\infty}$ değerlerinin EGDM oranı ile değişmediği ve UV ile ışınlanmış filmlere nazaran çok daha düşük şiddet değerleri gösterdikleri görülmektedir. Ayrıca UV ile ışınlanmamış filmlerin, çaprazbağlanmanın olmadığını gösterir şekilde, tamamen çözüldükleri gözlenmektedir. Küçük ve büyük PMMA kümeleri içeren UV ile ışınlanmış filmler ile kıyaslandığında bu sonuçlar şu şekilde açıklanabilir; ışınlanmamış filmler çaprazbağlanma noktaları içermedikleri için, tamamen çözünürler ve P etiketli PMMA zincirleri tümüyle çözücü moleküllerine maruz kalırlar ve tamamen sönmeye düşük $I_{p\infty}$ şiddet değerleri verirler.

Burada %35 kritik EGDM oranı büyük ihtimalle nokta perkolasyon için (Stauffer ve Aharony,

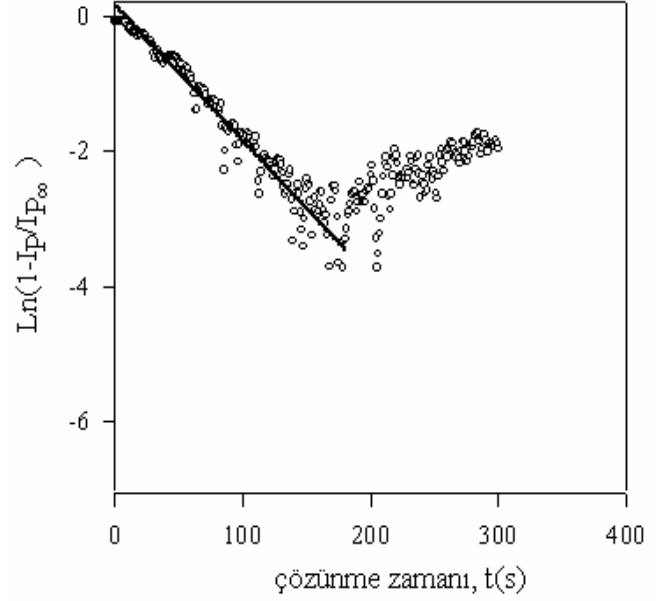
1992), latisi bir uçtan diğer uca bağlayan sonsuz büyük kümenin oluştuğu, p_c değerini temsil etmektedir. Şekil 2'deki UV ile ışınlanmış filmler için $I_{p\infty}$ davranışı da perkolasyon kümesinin $p_c \approx 0.35$ 'te oluştuğunu desteklemektedir. Ölçülen perkolasyon eşiği değeri, 3 saat ışınlama için cam yüzeyinde UV-cured film oluşumunun nokta perkolasyon modeline uyduğunu önermektedir. p_c üzerinde, floresans teknik daima, $I_{p\infty}$ 'un maksimum değerine arttığı büyük latis kümelerini belirlemeyi sağlar.

Şekil 1'deki eğriler Fickain modeline uygun görünmektedirler. Çözünme verilerini işlerken, I_p 'nin PMMA filminden çözünen P etiketli PMMA zincirlerinin sayısı ile orantılı farzedilir. Denklem (2)'nin logaritmik formu $n=0$ için, $A_d = D_d \pi^2 / d^2$ ve $B_d = \text{Ln}(8/\pi^2)$ ile şu şekilde yazılır:

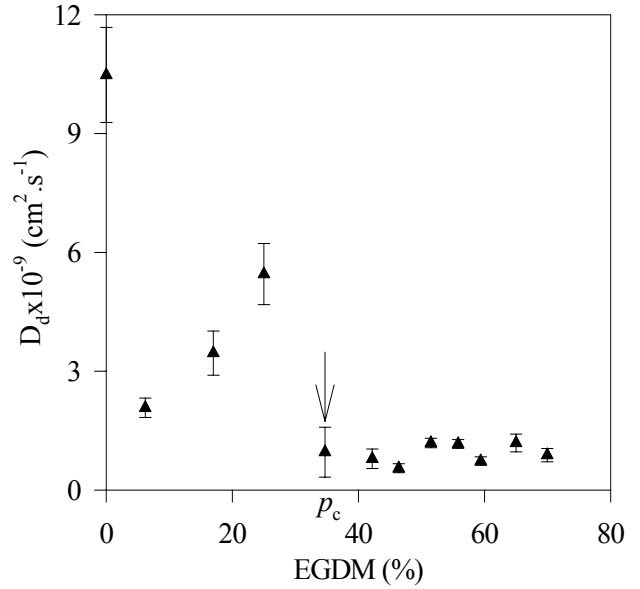
$$\text{Ln}(1 - I_p / I_{p\infty}) = B_d - A_d t \quad (3)$$

Burada $I_{p\infty}$ denge durumundaki P moleküllerini temsil eder, D_d çözünme katsayısıdır ve d PMMA filmin kalınlığıdır. Şekil 3, %25 EGDM içeren film için denklem (3)'e fit edilmiş çözünme eğrilerini vermektedir. Şekil 3'teki eğri oldukça lineerdir ve tam olarak Fickian difüzyon modeline uyar. Şekil 3'teki lineer eğri denklem (3)'ü kullanarak yapılan hesaplarla karşılaştırıldığında P etiketli polimer molekülleri için çözünme katsayıları D_d bulunur ve Şekil 4'te bu katsayılar diğer film numuneleri ile birlikte EGDM oranlarına karşı çizdirilmiştir. Şekil 4'teki sonuçlar önceki argümanlarımızı desteklemektedir, yani p_c 'nin üzerinde yüksek oranda çaprazbağlı filmler düşük oranda çaprazbağlı filmlerden yaklaşık 4 kat daha yavaş çözünmektedirler.

Filmlerin perkolasyon davranışlarını anlamak için, filmler daha uzun bir süre (25 saat) ışınlandılar. P'nin emisyon spektrumunun maksimumu $I_{p\infty}$ (yani plato değeri) ve çözünen PMMA miktarı EGDM oranlarına karşı Şekil 5'te çizdirilmiştir. Şekil 5a'dan yüksek EGDM oranlı filmler için $I_{p\infty}$ değerlerinin düşük EGDM'li filmlerinkinden çok daha düşük olduğu görülmektedir. Gerçekte $I_{p\infty}$ değerleri ve çözünen polimer miktarı %25 kritik

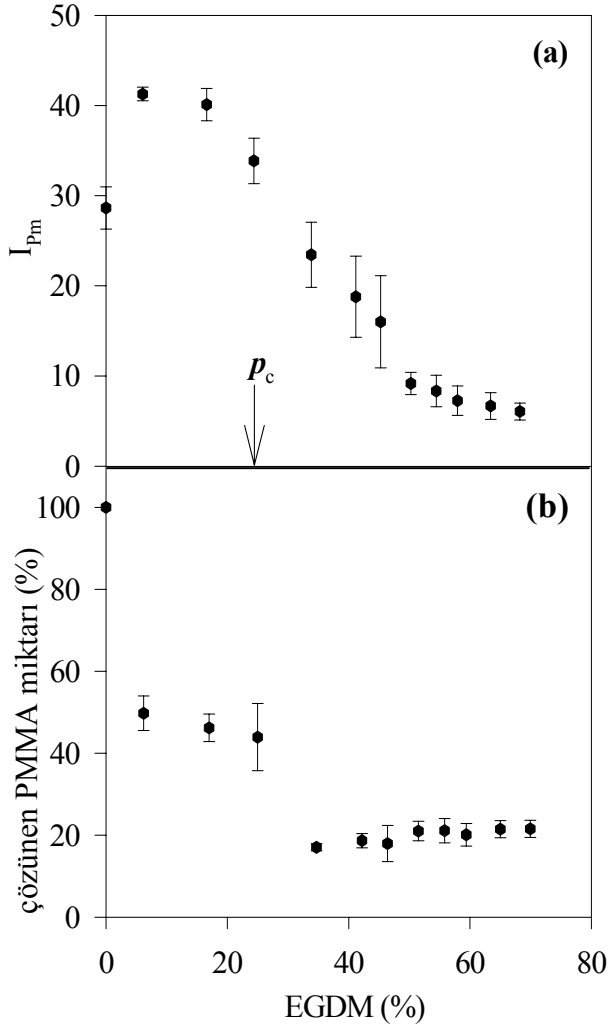


Şekil 3. %25 oranında EGDM içeren filmin çözünme eğrisinin logaritmik formu ve denklem (3)'e fiti



Şekil 4. 3 saat ışınlanmış filmlere ait çözünme katsayılarının (D_d) EGDM oranları ile değişimi

EGDM oranının üzerinde dramatik olarak düşmektedir. Kritik noktanın (%25 EGDM) altında, PMMA'nın %52'nin çözünmesi bazı PMMA zincirlerinin bir miktar çaprazbağlandığını ve film içinde küçük kümeler oluştuğunu göstermektedir. Diğer taraftan, filmler %25'den daha fazla oranda EGDM ekleyerek hazırlandığında PMMA'nın sadece %20'si çözüldü. Ayrıca $I_{p\infty}$ 'nin bu kritik EGDM oranının üzerinde düşük değerler vermesi,

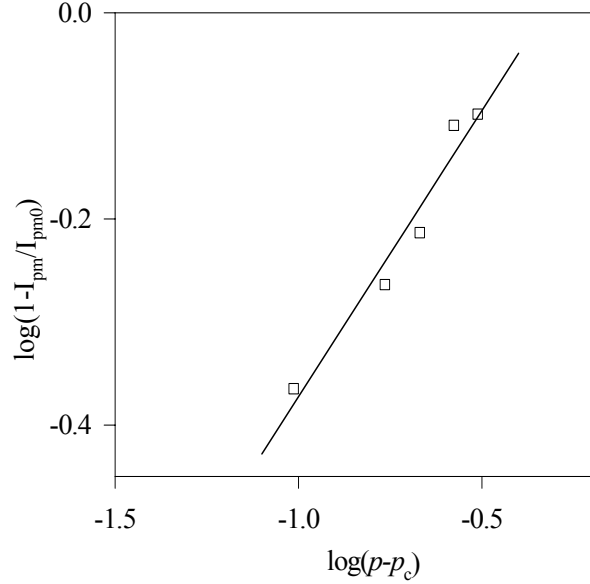


Şekil 5. 25 saat ışınlanmış filmler için a- maksimum piren şiddetinin (I_{pm}), b- çözünen PMMA miktarının EGDM oranı ile değişimi

PMMA zincirlerinin çoğunun filmin çözünmesini engelleyen büyük kümeler oluşturmak suretiyle yüksek ölçüde çaprazbağlandığını gösterir. Büyük ihtimalle, 25 saat ışınlanmış filmler için perkolasyon kümesi %25 EGDM ($p_c=0.25$) içerikli filmde oluşturulur.

Eğer bağ oluşma olasılığının (p) film numunelerindeki %EGDM oranına eşit farzedilirse o zaman Şekil 5b'deki veriler denklem (1)'e göre işlenebilir. Perkolasyon olasılığı şimdi içinde pirenlerin gömülü olduğu jel kesri (Stauffer, 1985 ve 1981) olur. $I_{p\infty}$ çözünen polimerik malzeme miktarı ile orantılı olduğu için, $(1 - I_{pm}/I_{pm0})$ polimerik malzemenin çözünmeyen kısmı hakkında bilgi verir, yani $(1 - I_{pm}/I_{pm0})$ kısmi olarak

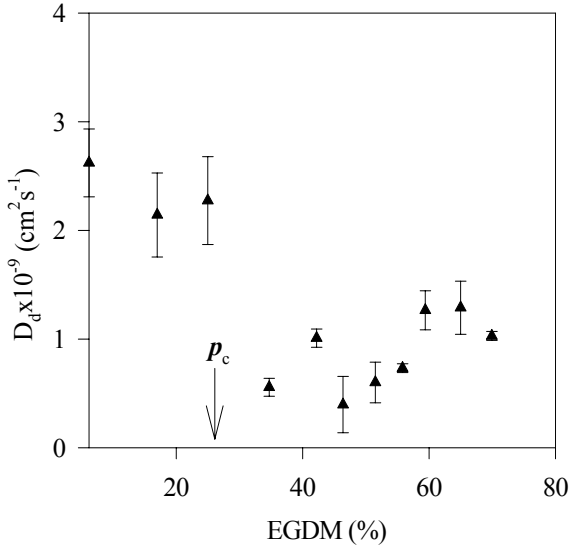
çözünen filmde oluşan jel kesri ile orantılıdır. Burada $I_{p\infty}$ en düşük EGDM içerikli numunenin $I_{p\infty}$ değeridir. Şekil 6'daki $(1 - I_{pm}/I_{pm0})$ 'un $(p-p_c)$ 'ye karşı log-log grafiğinin eğimi kritik üs β 'nin değerini 0.55 olarak verir. Bu diğer basit kübik latis için bilinen değerden ($\beta=0.45$) bir miktar büyüktür.



Şekil 6. Perkolasyon olasılığının bağ oluşma olasılığına karşı log-log grafiği

25 saat ışınlanmış filmlerin çözünme eğrilerinin logaritmik formu denklem (3)'e fit edildi. P etiketli PMMA malzemeler için çözünme katsayıları D_d belirlenir ve Şekil 7'de EGDM oranlarına karşı çizdirilmiştir. Bu sonuçlar önceki argümanlarımızı desteklemektedir, yani düşük oranda çaprazbağlı filmler yüksek oranda çaprazbağlı filmlerden çok daha hızlı çözünürler.

Sonuç olarak bu çalışma UV-cured polimerik filmlerin kısmi çözünmesinden elde edilen sonuçları vermektedir. UV-radyasyonuna 3 ve 25 saat maruz bırakılmış filmler, sırasıyla %35 ve %25 oranlarında çaprazbağlayıcı içeriyorlarsa, bir sızma kümesi oluşturduklarını (Pekcan ve Uğur, 2004). Bu değerler nokta ve bağ perkolasyon modeline uyar. Burada ışınlama süresinin filmlerin perkolasyon davranışlarını etkilediği ileri sürülebilir. Bağ perkolasyonda ($p_c=0.31$) noktalar işgal edilmiş veya edilmemiş olabilir oysa aralarında bağlar daima mevcuttur. Bununla birlikte



Şekil 7. 25 saat ışınlanmış filmlere ait çözünme katsayılarının (D_d) EGDM oranları ile değişimi

bağ perkolasyonda ($p_c=0.25$) noktalar daima işgal edilmiştir ve aralarındaki bağlar oluşmuş veya oluşmamış olabilir (Stauffer vd., 1982). Bu durum bizim deneysel gözlemlerimiz ile uyumaktadır. 3 saat ışınlanma birkaç işgal edilmiş nokta oluşturur ancak EGDM tarafından aralarında bağ oluşumu yüksek ölçüde olasıdır (Uğur vd., 2002). Diğer taraftan daha uzun ışınlama (25 saat) birçok işgal edilmiş noktalar oluşturur ancak bunlardan sadece birkaçı EGDM kullanarak bağ oluşumuna katkıda bulunur ve böylece düşük p_c değeri verir. Bu filmler, her iki ışınlama süresi için, p_c 'nin altında hızlı, p_c 'nin üstünde ise kısmi olarak çözündüler ve yüksek ve düşük salınma katsayıları D_d verdiler.

Kaynaklar

- Aydın, K., Uğur, Ş., ve Pekcan, Ö., (2001). Effect of gamma irradiation on latex film dissolution, *Journal of Colloid Interface Science*, **233**, 91-98.
- Birks, J.B., (1970). Photophysics of aromatic molecules, Wiley-lutscience, London.
- Crank, J., ve Park, G. S., (1968). Diffusion in polymer, Acad. Press, London.
- Florry, P.J., (1953). Principles of polymer chemistry, Cornell.
- Guilet, J. E., (1986). In photophysical and photochemical tools in polymer science, Ed. Winnik, M. A., Reidel, Dordrecht.
- Kloosterboer, J. G., (1988). Network formation by chain crosslinking photopolymerization and its applications in electronics, *Advances in Polymer Science*, **84**, 1-61.

- Makhlis, A., (1975). Radiation of physics and chemistry of polymers, J. Wiley ve Sons, New York.
- Nivaggioli, T., Wank, F., Winnik, M. A., (1992). Laser Interferometry fluorescence quenching study of the solvent-swollen gel layer of thin poly(methyl methacrylate) films undergoing dissolution, *Journal of Physical Chemistry*, **96**, 7462-7465.
- Pascal, D., Duhamel, J. Wank, J., Winnik, M. A., Napper, D. H., ve Gilbert, R., (1993). Fluorescence depolarization and quenching studies of acenaphthalene-labeled poly (acrylamide) in water, *Polymer*, **34**, 1134-1140.
- Pekcan, Ö., Uğur, Ş., ve Yılmaz, Y., (1997). Real-time monitoring of swelling and dissolution of poly(methyl methacrylate) discs using fluorescence probes, *Polymer*, **38**, 2183-2189.
- Pekcan, Ö., Winnik, M. A., Egan, L., Croucher, M. D., (1983). Luminescence techniques in polymer colloids.1. Energy-Transfer Studies in Non-Aqueous Dispersions, *Macromolecules*, **16**, 699-702.
- Pekcan, Ö., Uğur, Ş., (2004). Dissolution of percolation cluster on UV-Cured polymeric films; A fluorescence study, *Progress in Colloid&Polymer Science* (baskıda).
- Stauffer, D., (1985). Introduction to percolation theory, Taylor ve Francis, London.
- Stauffer, D., (1981). Can percolation theory be applied to critical phenomena at gel points, *Pure Applied Chemistry*, **53**, 1479-1487.
- Stauffer, D. ve Aharony, A., (1992). Introduction to percolation theory, Taylor ve Francis, London.
- Stauffer, D., Coniglio, A., Adam, M., (1982). Gelation ve critical phenomenon, *Advances in Polymer Science*, **44**.
- Uğur, Ş., ve Pekcan, Ö., (1997). Determination relaxation and diffusion activation energies during dissolution of latex films using in-situ fluorescence technique, *Polymer*, **38**, 5579-5586.
- Uğur, Ş., ve Pekcan, Ö., (2000). Pyrene lifetimes for monitoring polymer dissolution; A fast transient fluorescence study, *Polymer*, **41**, 1571-1575.
- Uğur, Ş., ve Pekcan, Ö., (2003). Percolation cluster on dissolving polymer film, *Polymer*, **44**, 2041-2047.
- Uğur, Ş., Akkök, B., Pekcan, Ö., (2002). Dissolution of UV-Cured polymeric films; A fluorescence study, *Surface and Interface Analysis*, **33**, 522-527.
- Vollenbroek, F. A., (1988). Photoresist Systems for Microlithography, *Advances in Polymer Science*, **84**, 85-111.