

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROFOBİK ETKİLEŞİMLERLE OLUŞAN TERSİNİR HİDROJELLERİN
AYRIŞMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melahat ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK - 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROFOBİK ETKİLEŞİMLERLE OLUŞAN TERSİNİR HİDROJELLERİN
AYRIŞMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Melahat ŞAHİN
(509101108)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Oğuz OKAY

OCAK - 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101108 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Melahat ŞAHİN** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**HİDROFOBİK ETKİLEŞİMLERLE OLUŞAN TERSİNİR HİDROJELLERİN AYRIŞMASI VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr Oğuz OKAY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ayşe Zehra AROĞUZ**
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Orhan GÜNEY
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 17 Aralık 2012

Savunma Tarihi : 21 Ocak 2013

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince engin bilgileriyle beni yönlendiren ve deneysel çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Oğuz OKAY'a saygılarımı ifade etmek isterim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca hiçbir fedakârlıktan çekinmeyen, varlığıyla hayatıma güzellik katan çok değerli arkadaşım Göker ZAFER'e, dürüst ve onurlu yaşam çizgisiyle hayatımın en özel insanlarından olan canım arkadaşım Derya ÇETECİOĞLU'na ve hayatımdaki yerlerini kimsenin dolduramayacağı babam, annem, ablalarım ve abime sevgilerimi iletirim.

Bunun yanı sıra deneysel çalışmalarım boyunca kıymetli bilgilerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Deniz CEYLAN TUNCABOYLU'ya ve değerli bilim insanı Yrd. Doç. Dr. Tezcan PARALI'ya minnettarlığımı belirtirim.

Son olarak, Polimerik Jeller Araştırma Laboratuvarı'ndaki tüm çalışma arkadaşlarıma tüm samimiyet ve içtenlikleri için teşekkür ederim.

Aralık 2012

Melahat ŞAHİN

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERİK JELLER	5
2.1 Hidrofobik Etkileşimlerle Oluşan Jeller.....	6
2.1.1 Hidrofobik etkileşimler	6
2.1.2 Miseller kopolimerizasyon yöntemi.....	10
2.1.3 Miseller kopolimerizasyon tekniğinin kısıtlamaları ve çözüm yolları.....	13
2.2 Polimerik Jellerin Genel Özellikleri.....	15
2.2.1 Polimerik jellerin şişme özellikleri	15
2.2.2 Polimerik jellerin mekanik özellikleri.....	18
3. ANYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN KONSANTRASYON TAYİNİ	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
4.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar	26
4.3 Deneysel Yöntemler	27
4.3.1 Hidrojellerin sentezi	27
4.3.2 Mekanik ölçümler	29
4.3.3 Şişme ölçümleri ve jel fraksiyonu.....	31
4.3.4 Metilen mavisi yöntemi	32
4.3.5 Sentez sonrası sds içeren jellerin ve sds'siz jellerin çözünürlük çalışma	34
4.3.6 Yüzeysel aktif madde içerisinde çözölen jellerin diyaliz ile saflaştırılması..	36
4.3.7 Ağ yapı zincirlerinin karakterizasyonu	36
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	43
5.1 Hidrojellerin Mekanik Özellikleri	43
5.2 Fiziksel Çapraz Bağlı Jellerin Şişme Davranışları ve Jel Fraksiyonu.....	44
5.3 Metilen Mavisi Deneyi	48
5.4 HMPAAm Jellerinin Çözünürlüğü.....	50
5.4.1 Anyonik yüzeysel aktif madde (sds) içerisindeki çözünürlük denemeleri	51
5.4.2 Elektrolit kullanılarak gerçekleştirilen çözünürlük denemeleri	51
5.4.3 Çeşitli solventler ile gerçekleştirilen çözünürlük denemeleri	52
5.5 Ağ Yapı Zincirlerinin Karakterizasyonu	53
5.5.1 FT-IR spektroskopisi sonuçları	53
5.5.2 ¹ H NMR spektroskopisi sonuçları.....	58
5.5.3. Hidrofobik modifiye poliakrilamid jellerinden elde edilen polimer	
çözeltilerinin reolojik özellikleri.....	61

6. SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ.....	75

KISALTMALAR

AAm	: Akrilamid
ACN	: Asetonitril
APS	: Amonyum persülfat
AS	: Anyonik yüzey aktif madde
CHCl₃	: Kloroform
CMC	: Kritik misel konsantrasyonu
CTAB	: Heksadesil trimetil amonyum bromür
DCM	: Diklormetan
DEAA	: N,N-dietilakrilamid
DMEMA	: N,N-dimetilamino etil metakrilat
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DMSO-d₆	: Dötero-dimetilsülfoksit
FT-IR	: İnfrared absorpsiyon spektroskopisi
HMPAAm	: Hidrofobik modifiye poliakrilamid
¹H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans
KPS	: Potasyum persülfat
LVR	: Lineer Viskoelastik Cevap
MB	: Metilen mavisi
N-t-Bam	: N-terbütilakrilamid
PAAm	: Poliakrilamid
PTFE	: Teflon
SDS	: Sodyum dodesil sülfat
TEMED	: N,N,N',N'-tetrametiletildiamin
THF	: Tetrahidrofur


ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Sentez sırasında kullanılan monomer miktarlarının başlangıç monomer konsantrasyonu ile değişimi.	28
Çizelge 4.2 : Kalibrasyon standartlarının hazırlanması.	33
Çizelge 4.3 : % 0,5 (ağ./hac.) polimer konsantrasyonunda çözeltiler hazırlamak amacıyla farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarına sahip sentez sonrası jellerden ve PAAm'den alınan miktarlar ve çözeltilere eklenen SDS miktarları.	37
Çizelge 5.1 : HMPAAm jellerinden izole edilen ağ yapı zincirlerinin çeşitli solvent ve solvent karışımları içerisindeki çözünme davranışı (X; çözünürlük denemesinin başarısız, √; çözünürlük denemesinin başarılı olduğunu göstermektedir.).....	52

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 1.1:** Polimerik jel ağ yapısı ve solvent molekülleri. 1
- Şekil 2.1:** Bağ çeşidine göre ağ yapıların sınıflandırılması: (a) iç içe geçmiş ağ yapılar; (b) fiziksel ağ yapılar ve çapraz bağ (düğüm) bölgeleri (c) kimyasal ağ yapılar [21]. 6
- Şekil 2.2:** Apolar hidrofobik ünitelerin sulu ortamdaki davranışları. 7
- Şekil 2.3:** Miseller kopolimerizasyon yönteminin sistematik gösterimi. ○ hidrofilik monomer; • hidrofobik monomer;  yüzey aktif maddeyi temsil etmektedir. ([10]). 11
- Şekil 2.4:** Hidrofilik polimer zinciri üzerindeki farklı S ve N_H değerlerine sahip hidrofobik bloklar. 12
- Şekil 2.5:** Sulu çözeltide kritik misel konsantrasyonu cmc'nin altında olan yüzey aktif madde molekülleri (1), kritik misel konsantrasyonunun üstünde oluşan küresel bir SDS miseli(2), ve tuz etkisiyle oluşan boru tipi bir misel (3). 14
- Şekil 2.6:** Polimerik jellerin şişme ve büzülme davranışı. 16
- Şekil 3.1:** MB ve AS arasında 1:1 oranda gerçekleşen iyon çifti oluşumu ([75]). 21
- Şekil 4.1:** Akrilamid'in (AAm) kimyasal yapısı. 23
- Şekil 4.2:** Teknik stearil metakrilat'ın (C18) kimyasal yapısı. 23
- Şekil 4.3:** Amonyum persülfat'ın (APS) kimyasal yapısı. 24
- Şekil 4.4:** N,N,N',N'-tetrametiletildiamin'in (TEMED) kimyasal yapısı. 24
- Şekil 4.5:** Sodyum dodesil sülfat'ın (SDS) kimyasal yapısı. 24
- Şekil.4.6:** Elastik modül ölçümleri. 30
- Şekil.4.7:** Ölçüm sırasında gerçekleşen osilasyon hareketi. Sağ üst köşede yer alan reometre cihazına ait iki paralel plakadan oluşan geometri sol altta gösterilmektedir, örnek ise yeşil olarak iki plakanın arasında görülmektedir. 38
- Şekil 4.8:** Genlik tarama testinde uygulanan gerilimin zamana bağlı olarak değişimi. 39
- Şekil.4.9:** Sabit bir genlik (stres veya deformasyon) değerinde, farklı frekans değerlerinin uygulanmasıyla malzemenin zamana bağlı değişik tepkilerinin ölçüldüğü frekans tarama testi. 39
- Şekil.4.10:** Frekans ve genlik değerlerinin sabit tutulduğu, malzemenin özelliklerindeki değişimin zamana (veya sıcaklığa) bağlı olarak izlendiği tek frekans ölçümü. 40
- Şekil 5.1:** Sentez sonrası jellerin kuvvet- deformasyon grafiği (A) ve sentez sonrası jellerin elastik modüllerinin C₀ ile değişimi (B). 44
- Şekil 5.2:** Kullanılan su hacminin fiziksel çapraz bağlı jellerin şişme davranışına etkisi. C₀= %10 (ağ./hac.), m₀=1 g, T=25 °C. 45
- Şekil 5.3:** HMPAAm jellerinin relatif şişme oranlarının (m_{rel}) zamana bağlı değişimi. Tüm ölçümler 100 mL suda oda sıcaklığında alınmıştır. 46
- Şekil 5.4:** Sentez sırasında kullanılan başlangıç monomer konsantrasyonuna (C₀) bağlı olarak maksimum (A) ve dengedeki ağırlıkça şişme oranları (B). .. 47

Şekil 5.5: Başlangıç monomer konsantrasyonuna (C_0) bağlı olarak jel fraksiyonunun değişimi.	47
Şekil 5.6: Metilen mavisi kalibrasyon grafiği.	49
Şekil 5.7: HMPAAM jellerinin şişme davranışının ve SDS salınımının zamana bağlı olarak karşılaştırılması.	50
Şekil 5.8: HMPAAM jellerinin farklı konsantrasyonlardaki yüzey aktif madde çözeltisindeki şişme davranışı. $C_0 = \% 10$ (ağ./hac.).	51
Şekil 5.9: Linear PAAm'ın $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki FT-IR spektrumu. $C_0 = \%5$ ve $\%10$ (ağ./hac.).	54
Şekil 5.10: HMPAAM jellerinden izole edilen ağ yapı zincirlerinin $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki FT-IR spektrumu. $C_0 = \%5$ ve $\%10$ (ağ./hac.).	55
Şekil 5.11: Ağ yapı zincirlerinin ve linear PAAm'ın $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki FT-IR spektrumu. $C_0 = \%5$ (ağ./hac.).	56
Şekil 5.12: Ağ yapı zincirlerinin ve linear PAAm'ın $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki FT-IR spektrumu. $C_0 = \%10$ (ağ./hac.).	56
Şekil 5.13: Ağ yapı zincirlerinin (5 & 10) ve PAAm'ın $2800 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki FT-IR spektrumu.	57
Şekil 5.14: Linear PAAm'ın $0 - 14 \text{ ppm}$ aralığındaki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu. $C_p = 3 \text{ mg/1mL D}_2\text{O}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $a = 1.64 \text{ ppm}$, $b = 2.19 \text{ ppm}$	58
Şekil 5.15: Linear PAAm'ın $0 - 14 \text{ ppm}$ aralığındaki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu. $C_p = 10 \text{ mg/1mL DMSO-d}_6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $a = 1.64 \text{ ppm}$, $b = 2.19 \text{ ppm}$, $h = 7.25$ ve 6.86 ppm	59
Şekil 5.16: Ağ yapı zincirlerinin $0 - 14 \text{ ppm}$ aralığındaki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu. $C_0 = \%10$ (ağ./hac.), $C_p = 10 \text{ mg/1mL DMSO-d}_6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, f ve $g = 0.85$, $e = 1.24$, a ve $c = 1.64 \text{ ppm}$, $b = 2.19 \text{ ppm}$, $h = 7.25$ ve 6.86 ppm	60
Şekil 5.17: Ağ yapı zincirlerinin ve PAAm'ın DMSO-d ₆ içerisindeki $^1\text{H NMR}$ spektrumu. $C_p = 10 \text{ mg/mL}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	61
Şekil 5.18: HMPAAM jellerine ait polimer çözeltilerinin deformasyona bağlı olarak elastik modüllerinin, G' , (sol) ve viskoz modüllerinin, G'' , (sağ) değişimi. $C_0 = \% 5$ ve $\%10$ (ağ./hac.), $C_p = \% 0,5$ (ağ./hac.), $\text{NaCl} = 0,5 \text{ M}$ ve $\text{SDS} = \% 0,7$ (ağ./hac.), $T = 25^\circ\text{C}$	62
Şekil 5.19: HMPAAM jellerine ait polimer çözeltilerinin elastik modüllerinin (siyah sembol) ve viskoz modüllerinin (beyaz sembol) frekansa (ω) bağlı olarak değişimi. $C_0 = \% 5$ ve $\%10$ (ağ./hac.), $C_p = \% 0,5$ (ağ./hac.), $\text{NaCl} = 0,5 \text{ M}$ ve $\text{SDS} = \% 0,7$ (ağ./hac.), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	63
Şekil 5.20: HMPAAM jellerine ait polimer çözeltilerinin elastik modül G' (siyah sembol) ve viskoz modüllerinin G'' (beyaz sembol) zamana bağlı olarak değişimi. $C_0 = \% 5$ ve $\% 10$ (ağ./hac.), $C_p = \% 0,5$ (ağ./hac.), $\text{NaCl} = 0,5 \text{ M}$ ve $\text{SDS} = \% 0,7$ (ağ./hac.), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	64
Şekil 5.21: HMPAAM jellerine ve PAAm'e ait çözeltilerin görünür viskozitesinin kayma hızına bağlı olarak değişimi. $C_p = \%0.5$ (ağ./hac.), $\text{NaCl} = 0.5 \text{ M}$ ve $\text{SDS} = \% 0.7$ (ağ./hac.), $T = 25^\circ\text{C}$	65

SEMBOL LİSTESİ

C18	: Stearil metakrilat
C22	: Dokosil akrilat
D₀	: Başlangıç çapı
D₂O	: Dötero su
G	: Yerçekimi ivmesi
G₀	: Modül (Sentez Sonrası)
G'	: Elastik Modül
G''	: Viskoz Modül
f	: Basınç
f_{HM}	: Hidrofobik monomerin kopolimer karışımındaki mol fraksiyonu
F	: Jele uygulanan kuvvet
H₂O	: Su
H₂SO₄	: Sülfürik asit
L	: Jel örneğinin deformasyondan sonraki uzunluğu
l₀	: Başlangıç uzunluğu
m₀	: Jel örneğinin sentez sonrası kütlesi
m_{kuru}	: Kuru jel örneğinin kütlesi
m_{denge}	: Denge durumunda relatif şişme oranı
m_{rel,pik}	: Maksimum relatif şişme oranı
m_{rel}	: Relatif şişme oranı
N⁻¹	: Çapraz bağlayıcı oranı
N_{agg}	: Agregasyon sayısı
NaCl	: Sodyum klorür
NaOH	: Sodyum hidroksit
N_H	: Misel başına düşen hidrofobların sayısı
q_v	: Hacimce şişme oranı
q_w	: Ağırlıkça şişme oranı
S	: Polimer zincirindeki hidrofobik blokların sayısı
r₀	: Jelin başlangıç yarıçap değeri
W_g	: Jel fraksiyonu
w	: Frekans
X	: Çapraz bağlayıcı oranı
α	: Deformasyon oranı
γ	: Deformasyon büyüklüğü
η	: Görünür viskozite

HİDROFOBİK ETKİLEŞİMLERLE OLUŞAN TERSİNİR HİDROJELLERİN AYRIŞMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Hidrojeller, üç boyutlu polimer ağ yapısı içinde su ihtiva eden iki ya da çok bileşenli sistemlerdir. Bu özelliklere sahip malzemeler; aralarında tarım, elektronik, ilaç salınım sistemleri, doku mühendisliği, kaplama, kozmetik, biyosensör, kontakt lens gibi kullanım alanlarını içeren çok geniş uygulamalara sahiptir. Ancak kırılğan olmaları, kendi kendilerini iyileştirme yeteneklerinin olmaması gibi eksiklikler nedeniyle hidrojellerin kullanım alanları kısıtlanmaktadır. Öte yandan dayanıklı, kendi kendini iyileştirebilen ve oldukça kısa sürede dıştan gelen uyarılara cevap veren akıllı malzemelerin üretilmesi mümkündür. Söz konusu akıllı malzemeler, mevcut hidrojellerin modifikasyonu ile elde edilebilmektedir. Bu amaçla akademik ve endüstriyel laboratuvarlarda çok geniş kapsamda çalışmalar yapılmaktadır. Kendi kendini iyileştirme ve yüksek seviyede tokluk gibi gelişmiş mekanik özelliklere sahip jeller sentezlemek amacıyla hidrofilik polimer zinciri boyunca rastgele asılı hidrofobik bloklar oluşturularak hidrofobik olarak modifiye edilmiş hidrojellerin sentezlenmesi yapılan araştırmalar arasındadır. Bununla birlikte, akıllı jellerin sentezlenmesinden sonraki en önemli aşamalardan biri modifiye edilmiş polimer ağ yapısının karakterizasyonudur. Bu çalışmanın amacı; farklı hidrofobik blok uzunluğuna sahip hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAM) jellerinin sentezlenip saflaştırılmasından sonra uygun koşullar sağlanarak çözünür hale getirilmesi ve bu sayede hem hidrofobların polimer ağ yapısına girdiğinin ispatlanması hem de bloklu yapının varlığının kanıtlanmasıdır.

Bu çalışma kapsamında hidrofobik modifiye hidrojeller, akrilamid (AAM) ve stearyl metakrilatın (C18) NaCl-sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisindeki miseller kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu tekniğe göre, SDS miselleri içinde çözünmüş olan hidrofobik komonomer C18, sulu ortamda çözünmüş hidrofilik AAM monomeri ile kopolimerleştirilmiştir. NaCl, küresel SDS misellerinin boru tipi misellere dönüşerek büyümesine yol açmaktadır. Büyüyen SDS miselleri içerisinde çözünen C18 hidrofobu, miseller kopolimerizasyon yöntemi ile hidrojel ağ yapısına katılmaktadır. HMPAAM jellerinde ağ yapı zincirleri üzerindeki bloklu yapının gösterilmesi amacıyla farklı hidrofobik blok uzunluğuna sahip jellerin sentezi için reaksiyon hacmi, başlatıcı sistemi, NaCl ve SDS konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Hidrofobik komonomerin toplam başlangıç monomer konsantrasyonuna oranı değiştirilmezken, toplam monomer konsantrasyonu % 5-30 (ağ./hac.) arasında değiştirilmiştir. Bu sayede, HMPAAM jellerinin sentezinde misel sayısı değişmezken, toplam monomer konsantrasyonunun artmasıyla miseller içerisinde çözünen hidrofobik monomer miktarı da artmıştır. Sonuç olarak, jellerin şişme, mekanik ve reolojik özelliklerinin değişimi, misel başına düşen hidrofobik monomer miktarı (N_H) değerinin yani polimer ağ yapısı üzerindeki hidrofobik blok uzunluğunun değişimine bağlı olarak incelenmiştir.

Sentezlenen hidrojel ağ yapı zincirlerine C18'in katıldığını ispatlamak için spektroskopik analizlerin yapılması amaçlanmıştır. Ancak bunun öncesinde şişme ve diyaliz yöntemleri ile hidrojel ağ yapısından SDS'nin uzaklaştırılması ile saflaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiş ve ardından ağ yapı zincirlerinin çözünürlük çalışmaları yürütülmüştür. Ağ yapı zincirleri arasındaki SDS'nin tümüyle uzaklaştırıldığı metilen mavisi deneyi ile takip edilmiştir.

HMPAAM jellerinin, yüksek sıcaklığın etkisiyle dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözüldüğü bulunmuştur. Saflaştırılıp, donarak kurutulan HMPAAM jelleri, döteryumlanmış dimetil sülfoksit (DMSO-d₆) içerisinde homojen bir şekilde çözüldükten sonra proton nükleer manyetik rezonans (¹H-NMR) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu sayede hidrofilik polimer omurgasında yer almayan ve hidrofobik monomer C18'in yapısında bulunan metil hidrojenlerinin oluşturduğu kimyasal kaymaların gözlenmesi mümkün hale gelmiştir. ¹H-NMR analizi ile hidrofobik monomer C18'in, polimer yapısına katıldığı ispatlanmıştır. Ayrıca infrared absorpsiyon spektroskopisi (FT-IR); C18'in, hidrofilik polimer yapısına katıldığını destekler niteliktedir. FT-IR analizinden alınan sonuçlara göre metil grubuna ait hidrojen pikinin, lineer PAAm spektrumundaki pike oranla kuvvetlendiği gözlenmektedir.

Mekanik ölçümler ile yüksek başlangıç monomer konsantrasyonuna sahip jellerin, daha düşük başlangıç monomer konsantrasyonunda sentezlenen jellere göre daha yüksek elastik modüle (G') sahip oldukları bulunmuştur. Elde edilen HMPAAM jellerinin saf su içerisindeki şişme davranışları incelendiğinde başlangıç monomer konsantrasyonunun artışıyla maksimum şişme derecesinin azaldığı görülmüştür. HMPAAM jellerinin saf su içerisinde çözünmemesine karşın yüzey aktif madde içeren sulu veya NaCl çözeltilerinde çözünebilmesi, jel yapısındaki çapraz bağların fiziksel etkileşimlerle oluştuğunu ispatlar niteliktedir. Bununla birlikte, jellerin NaCl çözeltisi içerisinde çözünmesinden sonra gerçekleştirilen viskozite ölçümleri, HMPAAM jellerinde başlangıç monomer konsantrasyonunun artmasıyla birlikte hidrofobik etkileşimlerin kuvvetlenmesinden dolayı çözelti viskozitesinin arttığı göstermiştir. Tüm bu sonuçlar, başlangıç monomer konsantrasyonunun artışıyla polimer ağ yapısındaki çapraz bağ yoğunluğunun yani hidrofobik etkileşimlerin arttığını göstermektedir. Bir başka deyişle, hidrofobik blok uzunluğunun arttığına işaret etmektedir.

DISSOCIATION AND CHARACTERIZATION OF REVERSIBLE HYDROGELS FORMED BY HYDROPHOBIC INTERACTIONS

SUMMARY

Hydrogels are two or multicomponent systems containing water in a three-dimensional polymer network. Such materials have a wide variety of applications such as in agriculture, electronics, drug delivery systems, tissue engineering, breast implants, coatings, cosmetics, biosensors and contact lenses. However, hydrogels that are highly swollen in water are normally very brittle. They suffer from the lack of mechanical stability and self-healing ability. In addition, they exhibit a slow rate of response against the external stimuli. These drawbacks limit the use of hydrogels in many potential application areas.

Recently, it was shown that hydrogels formed by hydrophobic associations exhibit a high degree of toughness due to the mobility of the junction zones within the gel network, which contributes to the dissipation of the crack energy along the hydrogel sample. Hydrophobically modified hydrogels were prepared by copolymerization of the hydrophilic monomer acrylamide (AAM) in the presence of a small amount of a hydrophobic comonomer via micellar polymerization technique. In this technique, a water insoluble hydrophobic comonomer solubilized within the micelles is copolymerized with a hydrophilic monomer in aqueous solutions by free-radical addition polymerization. Because of high local concentration of the hydrophobe within the micelles, the hydrophobic monomers are distributed as random blocks along the hydrophilic polymer backbone. Our research group has shown that that n-alkylacrylamides or n-alkyl methacrylates with an alkyl chains length between 4 and 12 carbon atoms can easily be copolymerized with AAM to obtain tough hydrogels. However, larger hydrophobes such as stearyl methacrylate (C18) or dococyl acrylate (C22) cannot be copolymerized with AAM simply in a micellar solution of sodium dodecyl sulfate (SDS). This is due to the very low water solubility of these monomers (e.g., 10^{-9} mL/mL for C18), which restricts the monomer transport through the continuous aqueous phase into the micelles.

Our research group has recently shown that large hydrophobes can be solubilized in a micellar solution of sodium dodecyl sulfate (SDS) provided that an electrolyte, such as NaCl, has been added in sufficient amount. Salt leads to micellar growth and, hence, solubilization of the hydrophobes within the grown SDS micelles. After solubilization of the large hydrophobes C18 within the wormlike SDS micelles of salt solutions, they could be copolymerized with AAM to obtain physical hydrogels. The surfactant-containing gels formed using C18 blocks as physical cross-links exhibit unique characteristics such as insolubility in water but solubility in SDS solutions, nonergodicity, self-healing, and a high degree of toughness.

A recent issue in supramolecular chemistry of smart materials is organization of these type of metaterials into desired superstructures in attempt to obtain high degree of toughness, good mechanical performance etc. Characterization of these metaterials through crosslinks formed by covalent bonds or physical interactions is a key factor

in view of this point. It should be noted that, an indispensable factor to design tailored materials with good controllable rheological properties is the better understanding of the modified polymer structure.

The objective of this study is to characterize the microstructure of the hydrophobically modified polyacrylamide networks having different hydrophobic block lengths. The first aim of the present study is to demonstrate the presence of hydrophobic (C18) blocks in the hydrophobically modified polyacrylamide backbone and the second aim is to investigate the variations of the hydrophobic block length at a constant hydrophobe and surfactant level depending on the initial monomer concentration. For this purpose, hydrophobically modified polyacrylamide (HMPAAm) hydrogels with different hydrophobic block lengths were synthesized and then, purified by extraction with water. Next, solubilization of HMPAAm gels under suitable conditions was investigated to achieve characterization of isolated network chains.

In this study, large hydrophobic monomer stearyl methacrylate (C18) was copolymerized with the hydrophilic monomer acrylamide (AAm) in a micellar solution of NaCl-sodium dodecyl sulfate (SDS) via micellar copolymerization technique. In this technique, hydrophobic monomer C18 was solubilized within surfactant micelles whereas the hydrophilic monomer AAm was dissolved in aqueous continuous medium. Solubilization of C18 was achieved by the addition of salt (NaCl) into the reaction solution. Salt leads to micellar growth and hence, solubilization of the hydrophobes within the SDS micelles. Copolymerization of acrylamide and C18 was carried out at a fixed salt and surfactant concentration. The total initial monomer concentration (C_0) was varied between 5 to 30 % (w/v), while the ratio of hydrophobic comonomer to the hydrophilic monomer was fixed. Thus, although the number of the micelles was constant in all HMPAAm gels, the amount of C18 increased with increasing initial monomer concentration leading to increased number of hydrophobic monomers per micelle (N_H). On that account, increasing N_H , in other words increasing hydrophobe/surfactant ratio during the synthesis resulted in polymers with different hydrophobic block lengths. The effect of the copolymer microstructure controlled by varying hydrophobe/surfactant ratio on the properties of the network chains was investigated by means of swelling tests, mechanical and rheological measurements.

Spectroscopic characterization of the network chains was carried out to reveal the incorporation of the hydrophobes to hydrophilic polymer backbone. However, SDS and C18 have the same ^1H NMR and FT-IR peaks preventing the spectroscopic characterization of the network chains. In this respect, to obtain physical gels free of SDS micelles, the gel samples were extracted in water by means of swelling tests and dialysis. Methylene blue active substances assay (MBAS) was conducted in parallel to the swelling tests. The results indicate that SDS content of gels dropped below the detection limit of the MBAS after nearly ten days and the cumulative release of SDS is approximately equal to the SDS amount used in the course of the HMPAAm gel synthesis. After the swelling tests, physical gels free of SDS micelles were freeze dried. Then, solubilization tests were carried out by immersing the physical gels in several solvents and solutions. Although the gels were insoluble in water due to the strong hydrophobic interactions, they could be dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO) at 80 °C, providing microstructural characterization of the network chains. ^1H NMR spectra of the HMPAAm gels in DMSO- d_6 exhibits characteristic protons emerging from C18 units. Peak at 0.9 ppm arises due to the protons of α -methyl

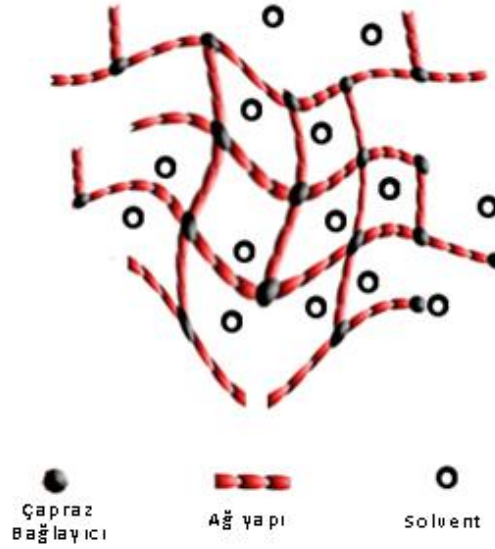
backbone and of the terminal methyl of the alkyl chain, while the peak at 1.2 ppm was caused by the protons attached to carbon atoms on the side alkyl chain of C18 units. Although NMR technique was not sensitive enough for the determination of copolymer microstructure due to the low hydrophobe content, increasing peak intensities with increasing N_H indicates blockiness of the polymers. Apart from 1H NMR, FT-IR spectra of the network chains isolated from physical gels shows the characteristic bands at 2920 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} due to the stretching of the methylene groups of C18 units which are absent in PAAm chains.

Mechanical measurements show that the degree of crosslink densities of hydrogels increases by introduction of C18 blocks into the hydrophilic polymer chains. Also, elastic modulus, G' , of gels increases with increasing initial monomer concentration. This indicates that degree of toughness increases with increasing hydrophobic block length. Swelling behavior of HMPAAm gels shows that self-healing hydrogels exhibit unusual swelling kinetics due to the osmotic pressure of SDS counterions inside the gel network. Thus, the gel initially behaves like an ionic gel and thus exhibits a large swelling ratio. However, as SDS is extracted, the gel gradually converts into a nonionic gel having a reduced swelling ratio. Maximum swelling ratio of gels increases with decreasing initial monomer concentration. Swelling tests also show that the hydrophobic associations are too strong to be destroyed in water during the expansion of the gel network. In addition, viscometric measurements show a strong enhancement of the viscosities of the network chain solutions as compared to PAAm solution. This demonstrates the existence of hydrophobic blocks in the network chains. The solutions of the network chains exhibit a Newtonian plateau at low shear rates followed by an abrupt shear thickening region before the onset of shear thinning. The shear thickening region is typical for associative flexible polymers and, is a result of the formation of transient intermolecular hydrophobic associations. These associations are favorable at a certain degree of coil deformation while they become disrupted at higher shear rates. Furthermore, viscometric and rheological behavior of polymer solutions also showed a substantial increase in the associativity of the network chains with increasing N_H , i.e., with increasing length of the hydrophobic blocks.

1. GİRİŞ

Jeller; polimer zincirlerinin çapraz bağlarla bağlanmaları sonucu oluşturduğu üç boyutlu bir ağ yapısı ve bu ağ yapısının ihtiva ettiği çözücü moleküllerinden oluşan çok bileşenli sistemlerdir. Polimer zincirlerinin hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağları, van der Waals etkileşimleri gibi fiziksel etkileşimlerle bir araya gelerek oluşturduğu tersinir polimer ağ yapıları fiziksel jelleri oluştururken, birbirine kovalent bağlarla bağlı polimer zincirlerinin meydana getirdiği üç boyutlu ağ yapıları ise kimyasal jelleri oluşturur.

Jeli oluşturan bileşenlerden biri olan polimerik ağ yapısı, solvent moleküllerinin dışarı akmasını önlerken solvent, polimer ağ yapısının çökmesini engeller. Genellikle, jellerin yapılarında çok miktarda solvent ve az miktarda polimer bulunmasına karşın bir jelin oluşabilmesi için jelin elastik özelliklere sahip olmasına yetecek kadar az miktarda solvent molekülü bulunması yeterlidir [1]. Şekil 1.1, polimerik bir jelin ağ yapısı ve solvent moleküllerini göstermektedir.



Şekil 1.1: Polimerik jel ağ yapısı ve solvent molekülleri.

Bünyesinde kütesinin % 20'sinden daha fazla su barındıran çapraz bağlı hidrofilik makromoleküllere "hidrojel" adı verilmektedir [2]. Organojeller, ağ yapılarında baskın olarak organik solvent içermeleriyle hidrojellerden ayrılmaktadır [3-6].

Hidrojeller ilaç salınım sistemleri, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi, optik, tarım gibi uygulama alanlarına sahip akıllı malzemelerdir. Son zamanlarda supramoleküler kimyada incelenen konulardan biri üstün özelliklere sahip malzemeler elde edebilmek amacıyla akıllı hidrojellerdeki ağ yapı zincirlerinin düzenlenmesidir. Bu açıdan, kovalent bağlarla ya da fiziksel etkileşimlerle oluşan çapraz bağların karakterizasyonu oldukça önemli bir noktada yer almaktadır [2].

Hidrojel özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesi polimer zincirlerinin organizasyonudur. Fiziksel çapraz bağlı hidrojeller, polimer zincirleri arasında fiziksel etkileşimlere sahipken, kimyasal jeller kovalent bağlardan oluşmaktadır. Bu nedenle polimerik jeller fiziksel ve kimyasal jeller olarak ikiye ayrılmaktadır [7].

Fiziksel jellerin sentezlenmesi için hidrofobik etkileşimleri çapraz bağ noktaları olarak kullanmak oldukça etkili bir yoldur. Son zamanlarda, hidrofobik etkileşimlerle oluşan hidrofobik olarak modifiye edilmiş polimerler oldukça ilgi çekmektedir. Öte yandan, hidrofobik grupların, hidrofilik polimer zincirine dahil edilmesinde birtakım zorluklar yaşanmaktadır. Hidrofobik ve hidrofilik monomerlerin organik bir solventte doğrudan polimerizasyonu ya da hidrofilik polimerin sonradan modifikasyonu sentez sırasında yaşanan zorlukları aşmak için kullanılan metotlar arasındadır [8].

Hidrofobik olarak modifiye edilmiş poliakrilamidlerin sentezinde ise akrilamid ve hidrofobik monomerin uyum problemleri nedeniyle özel polimerizasyon tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır [9]. Miseller kopolimerizasyon tekniği, akrilamid ve hidrofobik monomerin kopolimerizasyonu için kullanılan tekniklerden birtanesidir. Bu teknik 80'li yılların başında Candau ve grubu tarafından keşfedilmiştir [10]. Miseller kopolimerizasyon prosesinde, hidrofobik monomer yüzey aktif madde misellerinin içerisinde çözünürken, hidrofilik monomer, akrilamid, su içerisinde çözünmektedir [11]. Monomerlerin bu iki faz içerisinde birbirinden ayrılması, elde edilen hidrojinin bloklu yapıda olmasına yol açmaktadır. Miseller kopolimerizasyon tekniği ile elde edilen polimerlerin özellikleri hidrofobik blok uzunluğuna bir başka deyişle yüzey aktif madde miselleri içerisinde çözünen hidrofobik monomer sayısına (N_H) bağlıdır [12]. Bu nedenle hidrofobik olarak modifiye edilmiş poliakrilamidlerin mikroyapısı hidrofob/yüzey aktif madde oranını değiştirerek kontrol edilebilmektedir [13].

Hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) hidrojellerinin özelliklerini belirleyen en önemli değişkenlerden biri de jel sentezinde kullanılan hidrofobik monomerin cinsidir. Hidrofob cinsi, sentez prosedürü üzerinde de oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Abdurrahmanoğlu, alkil zinciri uzunluğu 4 ile 12 karbon atomu arasında değişen n-alkil akrilamid ya da n-alkil metakrilat hidrofobik monomerlerinin N,N'- metilenbis(akrilamid) çapraz bağlayıcısı ile akrilamid (AAm) monomeri varlığında miseller kopolimerizasyon tekniği ile oldukça kolay bir şekilde polimerleştirilebildiğini ve mekanik dayanımı oldukça kuvvetli jeller elde edildiğini ortaya koymuşlardır [14, 15]. Ancak, alkil zinciri uzunluğu 12 karbon atomundan daha fazla olan stearyl metakrilat (C18) ve dokosil akrilat (C22) gibi büyük hidrofoblar, sodyum dodesil sülfat (SDS) miseller çözeltisinde çözünemediği için miseller kopolimerizasyon tekniği ile polimerleştirilememektedir. Buna karşın, çalışma grubumuzun önceki çalışmaları SDS çözeltisine ilave edilen NaCl gibi tuzların, misel boyutunu büyütmesi ve miselleri boru tipi misellere dönüştürmesi sayesinde büyük hidrofobik monomerlerin miseller içerisinde tamamen çözündüğü göstermiştir [16]. Sonuç olarak grubumuzun yaptığı çalışmalar, C18'in AAm monomeri ile kopolimerizasyonunun NaCl varlığında, miseller kopolimerizasyon tekniği ile gerçekleşebileceğini göstermiştir. Kimyasal bir çapraz bağlayıcı kullanılmadan, C18 ve akrilamid monomerlerinin NaCl varlığındaki miseller kopolimerizasyonu ile elde edilen HMPAAm jellerinin kendi kendini iyileştirme ve yüksek seviyede tokluk gibi gelişmiş mekanik özellikleri bulunmaktadır ve suda çözünmemektedir [16]. Ancak suda çözünmeyen fiziksel çapraz bağlı HMPAAm hidrojellerindeki ağ yapı zincirlerinin mikro yapısı ve sentez şartlarına bağlı değişimi bilinmemektedir. Bu çalışmanın amacı; farklı hidrofobik blok uzunluğuna sahip HMPAAm hidrojellerin sentezlenmesi, sentez sonrası uygun koşullar sağlanarak çözünür hale getirilmesi ve karakterize edilmesidir. Bu nedenle C18 ve AAm'nin miseller kopolimerizasyonunda tuz ve misel konsantrasyonu sabit tutulurken başlangıç monomer konsantrasyonu arttırılmıştır. Bu şekilde hidrofob/yüzey aktif madde oranı değiştirilmiş ve farklı hidrofobik blok uzunluğuna sahip HMPAAm jelleri elde edilmiştir. HMPAAm jellerinin sentezinde komonomer karışımının C18 içeriği molce % 2 iken SDS ve NaCl konsantrasyonu sırasıyla % 7 (ağ./hac.) ve 0,5 M olarak sabit tutulmuştur. Başlangıç monomer konsantrasyonu % 5 ile % 30 (ağ./hac.) arasında değiştirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, hidrojellerin sentezinde kullanılan hidrofob/yüzey aktif madde oranındaki değişimin jellerin mekanik özelliklerine etkisini açıklamak amacıyla sentez sonrası jeller tek eksenli sıkıştırma ölçümlerine tabi tutulmuşlardır. Ardından, sentez sonrası hidrojeller şişme testlerine tabi tutulup saf su içerisindeki şişme kinetikleri incelenmiştir. Şişme ölçümleri sırasında jel ağ yapısından suya salınan SDS, metilen mavisi deneyi ile takip edilmiştir. Hidrojellerin uygun koşullar altında suda veya dimetil sülfoksitte (DMSO) çözündürülmeleri sonrası, proton nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) ve infrared absorpsiyon spektroskopisi (FT-IR) analizlerinin yanı sıra reolojik ölçümler ile elde edilen ağ yapı zincirleri karakterize edilmiştir. C18 hidrofobik monomerinin polimer ağ yapısına girdiği $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR analizleriyle ortaya konmuştur. Farklı hidrofob/yüzey aktif madde oranına sahip HMPAAM jellerinin mikroyapısı ise salınımsal deformasyon testleri ve viskozite ölçümleri ile açıklanmıştır.

Tüm sonuçlar, C18 komonomerinin hidrojel ağ yapısına katıldığını ve hidrofob/misel oranının değişmesiyle hidrofobik blok uzunluğunun artmasından dolayı hidrofobik etkileşimlerin kuvvetlendiğini göstermektedir.

2. POLİMERİK JELLER

Polimerik jeller en az iki bileşenden oluşmaktadır: üç boyutlu polimerik ağ yapı ve solvent molekülleri [17-19]. Jellerin iskeletini oluşturan ağ yapısı büyük bir makromoleküldür. Ağ yapısını oluşturan polimerik zincirler birbirlerine çapraz bağ noktalarından bağlıdır.

Polimer ağ yapısı içerisindeki solvent çeşidine bağlı olarak jeller, organojeller ve hidrojeller olarak ikiye ayrılır. Ağ yapı zincirleri arasında organik solvent barındıran jeller organojel olarak adlandırılırken, hidrojeller çapraz bağlı yapıların su içerisinde şişmesiyle elde edilirler.

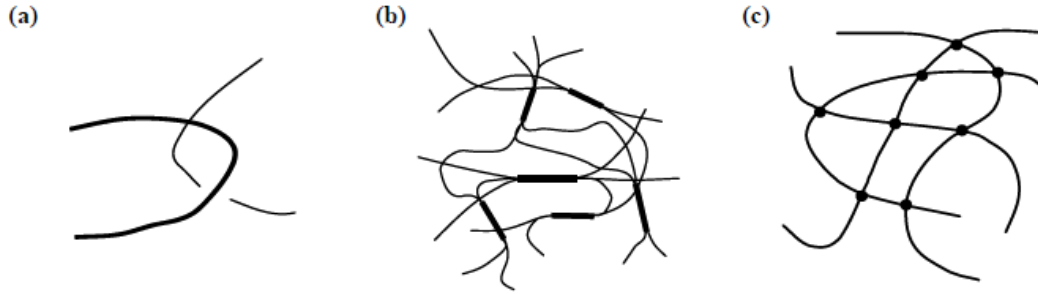
Polimer ağ yapısı, jel karakterizasyonunda oldukça önemlidir. Çapraz bağların doğasına göre jel ağ yapıları üçe ayrılır [20,21].

İç içe geçmiş ağ yapılar (Şekil 2.1a): İki bağımsız polimerik örgünün fiziksel olarak karışması ile oluşur. Polimer eriyikleri ve yüksek konsantrasyondaki polimer çözeltileri de bu kategoriye girmektedir.

Fiziksel ağ yapılar (Şekil 2.1b): Hidrojen bağı, iyonik çekimler, hidrofobik etkileşimler, stereokompleks oluşumu, çözücü kompleksleşmesi gibi ikincil kuvvetler ile oluşan fiziksel hidrojeller kısa sürelerde veya belli koşullarda çapraz bağlı gibi davranırlar. Bu tip ağ yapıları tersinirdir ve kırılabilirler. Örneğin, jelatin jelleri bu gruba girer.

Kimyasal ağ yapılar (Şekil 2.1c): Zincirler üzerindeki atomlar birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak kimyasal ağ yapıları oluşturmaktadır. Kimyasal çapraz bağlı jeller tersinmezdir. Örnek olarak, vinil ve divinil monomerlerinden elde edilen polistiren ve poliakrilamid jelleri verilebilir.

Şekil 2.1’de çapraz bağların çeşidine bağlı olarak sınıflandırılan ağ yapıları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Bağ çeşidine göre ağ yapıların sınıflandırılması: (a) iç içe geçmiş ağ yapıları; (b) fiziksel ağ yapılar ve çapraz bağ (düğüm) bölgeleri (c) kimyasal ağ yapıları [21].

Bu çalışma kapsamında sentezlenen hidrojellerde çapraz bağ noktaları oluşturmak amacıyla hidrofobik etkileşimlerden yararlanılmıştır.

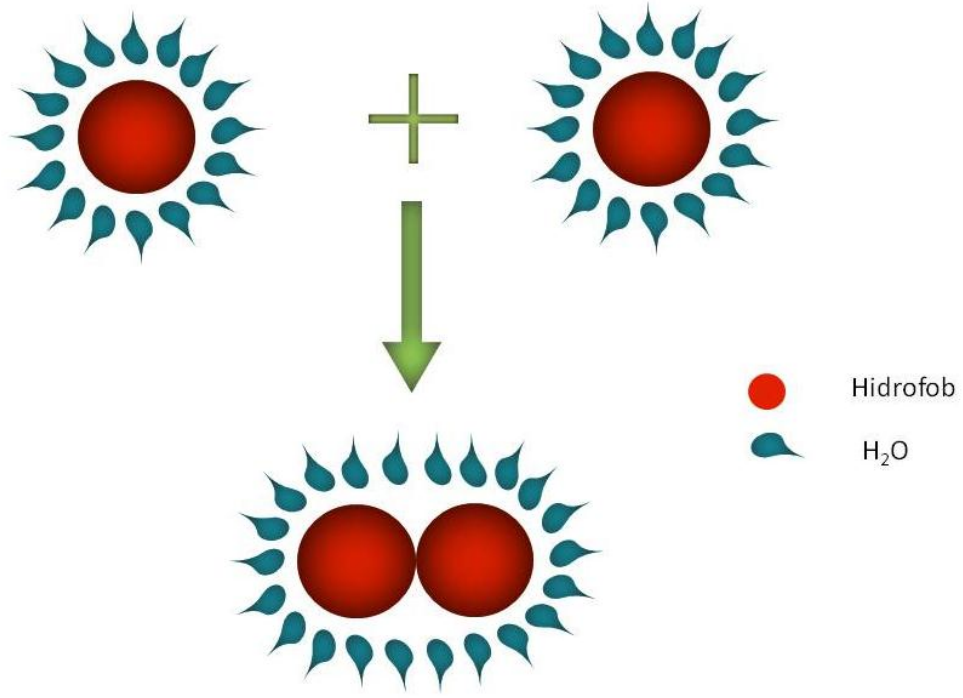
2.1 Hidrofobik Etkileşimlerle Oluşan Jeller

2.1.1 Hidrofobik etkileşimler

Hidrofobik etkileşimler suda çözünürlüğü çok az olan hidrofoblar ile su molekülleri arasındaki etkileşimleri ifade eder. Polar gruplara sahip moleküller her zaman suda çözünebilir özelliğine sahip değildir. Örneğin etanol suda tamamen çözünebilirken, bütanol suda kısmen çözünür. Uzun karbon atomu zincirinden (genellikle 4 karbon atomundan büyük zincirler) oluşan apolar üniteler barındıran bileşikler ise suda ya kısmen çözünür ya da hiç çözünmezler.

Apolar bileşikler polar ya da iyonik gruplar barındırmadıkları için su ile etkileşime girmezler. Suyu sevmeyen bu tip bileşiklere “hidrofobik” denir. Sadece karbon ve hidrojenle oluşan hidrokarbonlar bu tarz bileşiklere örnek verilebilir.

Uzun karbon zincirlerinden oluşan apolar hidrofobik moleküller, su ile minimum etkileşimde bulunmak için sulu ortamda dağılmak yerine bir araya gelerek kümeleşmektedir. Şekil 2.2’de su ortamına konulan apolar moleküllerin hidrofobik etkileşimlerle bir araya gelmeleri gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Apolar hidrofobik ünitelerin sulu ortamdaki davranışları.

Şekil 2.2'ye göre, başlangıçta her bir hidrofob 16 su molekülü ile sarılı iken bir araya gelen hidrofobların etrafını saran toplam su molekülü sayısı 22'ye düşmektedir. Bu durum, hidrofobların bir araya gelerek su ile temaslarını azalttıklarını göstermektedir. Görüldüğü gibi atomlar arasındaki doğrudan etkileşimlerden kaynaklanan fiziksel kuvvetlerden farklı olarak, apolar moleküller arasında hidrofobik etkileşimlerin oluşabilmesi için su varlığına ihtiyaç duyulmaktadır ve bu zayıf etkileşimler oldukça uzun yaşam sürelerine sahiptir [22]. Bununla birlikte, hidrofobik etkileşimlerin oluşmasında termodinamik faktörler rol oynamaktadır.

Termodinamik yasalarına göre tüm materyaller düşük enerji halinde bulunmak ister. Su ve hidrofobik moleküllerden oluşan bir sistemin enerjisi, hidrofobik etkileşimlerin oluşmasından önce ve sonra olmak üzere termodinamik açıdan aşağıdaki gibi incelenebilir.

- a) **Hidrofobik etkileşimlerin oluşmasından önce:** Hidrofobik moleküller su içerisine konulduğunda, su molekülleri arasındaki hidrojen bağları kırılır ve bu moleküller her bir hidrofobun etrafını sararlar. Buna karşın, hidrofob ve su molekülleri birbirleri ile etkileşime girmezler. Su molekülleri arasındaki bağların kırılması (endotermik reaksiyon) sisteme bir enerji salınmasına sebep olur. Bu durumda, hidrofoblarla etkileşime girmeyen su molekülleri kendi

aralarında yeni hidrojen bağları oluşturur. Bu durum hidrofobların daha düzenli bir yapıda bulunmalarına sebep olur ve sistemin entropisi azalır. Bununla birlikte hidrofobların su ortamına girişiyle kırılan hidrojen bağlarının yeniden oluşması nedeniyle entalpideki değişim pozitif, negatif ya da sıfır olabilir. Ancak entropideki değişimin çok büyük olması nedeniyle hidrofobik moleküllerin su ile karışmasının kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğinin belirlenmesinde entalpi değişimi göz önünde bulundurulmayacak derecede önemsizdir. Bu durumda Gibbs serbest enerji ifadesine göre ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$) ΔG pozitif olmaktadır ve hidrofob ve su moleküllerinin karışması enerji gerektiren bir olaydır.

b) Hidrofobik etkileşimlerin oluşumu: Hidrofobik moleküllerin su ile karışması kendiliğinden gerçekleşmeyen bir proses (enerji gerektiren) olduğu halde, hidrofoblar arasında hidrofobik etkileşimlerin oluşması kendiliğinden gerçekleşir. Hidrofoblar bir araya gelerek etkileşimde buldukları zaman kendilerini çevreleyen su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarından bazıları kırılır. Bu nedenle entalpi artar. Hidrofobların çevresini saran su moleküllerinin sayısının azalmasından dolayı düzensizlik artar ve entropi pozitif değer alır. Entropideki değişimin büyüklüğü, entalpideki değişimden oldukça fazladır. Bu durumda $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ifadesine göre ΔG negatif değer alır ve su ortamına konulan apolar üniteler arasındaki hidrofobik etkileşimler kendiliğinden oluşur [23].

Su varlığında oluşan hidrofobik etkileşimlerin bağlı olduğu faktörler aşağıda verilmiştir:

- 1. Sıcaklık:** Hidrofobik etkileşimler entalpi ve entropi kaynaklı olduklarından sıcaklığa oldukça duyarlıdır. Sıcaklık arttıkça hidrofobik grupların çevresindeki su molekülleri daha düzensiz yapıda olurlar ve hidrofobik gruplar birbirini daha çok çeker. Bu nedenle sıcaklığın belli bir dereceye kadar artması hidrofobik etkileşimlerin kuvvetini arttırır. Ancak, belli bir sıcaklık derecesinden sonra hidrofobik etkileşimler bozulur.
- 2. Hidrofobik Ünitedeki Karbon Sayısı:** Apolar moleküldeki karbon sayısı arttıkça hidrofobik etkileşimlerin kuvveti artar.

3. Hidrofobların Şekli: Alifatik organik moleküller, aromatik bileşiklere göre daha kuvvetli etkileşimlere sahiptir. Bununla birlikte, alkil zinciri üzerindeki dallanmaların hidrofobik etkiyi azalmasından dolayı lineer karbon zincirine sahip alifatik organik moleküller en kuvvetli hidrofobik etkileşime sahiptir. Çünkü alkil zinciri üzerindeki dallanmaların sterik engelin oluşmasına neden olması, iki hidrofobun birbirlerine yaklaşarak etkileşimde bulunmalarını zorlaştırmaktadır.

Bu çalışma kapsamında uzun alkil zincirine sahip hidrofobik monomer C18 kullanılarak hidrofilik polimer içinde hidrofobik bloklar oluşturulmuştur. Hidrofilik polimer omurgası boyunca yer alan hidrofobik bloklar, fiziksel çapraz bağ noktaları olarak görev yapmaktadır. Bu çalışmanın amacı hidrofobik etkileşimlerden yararlanılarak sentezlenmiş üstün mekanik özelliklere sahip ve kendi kendini iyileştirebilen hidrojenlerin ağ yapılarının karakterizasyonudur.

Suda çözünebilir polimerlerin hidrofobik gruplar kullanılarak modifiye edilmesi ile elde edilen hidrofobik olarak modifiye edilmiş polimerler son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir [24-26]. Bu kapsamda; gıda, kozmetik, eczacılık, boya gibi çok geniş kullanım alanlarına sahip hidrofobik modifiye poliakrilamidlerin sentezi oldukça önemli bir konuma sahiptir. Hidrofilik poliakrilamid (PAAm) zincirine hidrofobik grupların katılmasıyla elde edilen hidrofobik modifiye poliakrilamidlerin sentez aşamasında ortaya çıkan en önemli problem hidrofobik komonomerin suda çözünmemesidir. Hidrofobik komonomerin su ortamında mekanik karıştırma ile ince partiküller halinde dağıtılması, sonuç polimerin ağ yapısına hidrofobik monomerin katılmasını sağlamamaktadır.

Hidrofobik olarak modifiye edilmiş poliakrilamidlerin sentezinde kullanılan yöntemlerden bir tanesi; poliakrilamid sentezinden sonra, ikinci bir aşamada polimerin modifiye edilmesidir [11]. Bu yöntemle örnek olarak, mevcut poliakrilamid zincirine karboksilik asit gruplarının ilave edilmesi verilebilir [27-31]. Bununla birlikte pre-polimerin kimyasal modifikasyonu yöntemi birtakım avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Ticari polimerlerin bu yöntemle modifiye edilebilmesi avantaj oluştururken, viskozite problemleri nedeniyle reaksiyonların kolayca yürütülememesi dezavantaj olmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek amacıyla başlıca iki yöntem kullanılmaktadır.

1. İki monomerin de çözünebilir olduğu bir organik solvent ya da su bazlı bir solvent karışımı (su-alkol karışımı gibi) kullanmak.

Bu yöntem ile elde edilen polimerler; zincir–transfer reaksiyonları ve yüksek molekül ağırlığındaki metaryellerin suda çözünmemesi gibi nedenlerle düşük molekül ağırlığına sahip olmaktadır. Hidrofobik komonomerin hidrofilik polimer zincirine rastgele dağılması ve bu nedenle hidrofobik etkileşimlerin oldukça zayıf olması da bu yöntemin dezavantajları arasındadır.

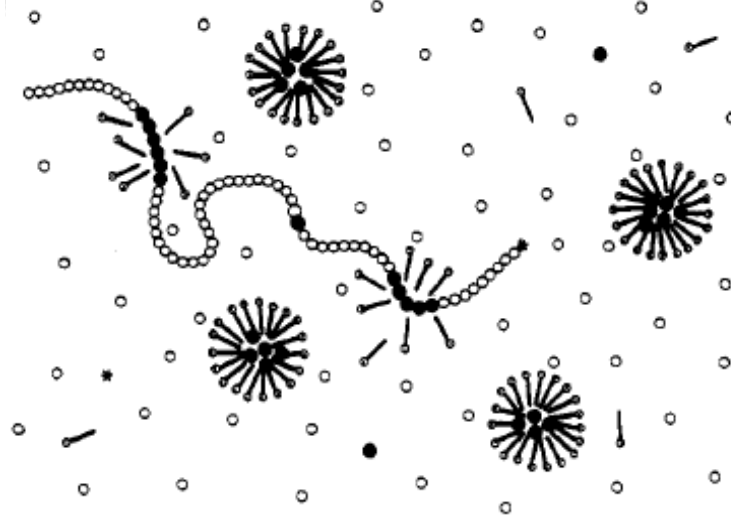
2. Hidrofobik monomerin sulu yüzey aktif madde miselleri içerisinde çözündüğü miseller kopolimerizasyonu.


2.1.2 Miseller kopolimerizasyon yöntemi

Miseller kopolimerizasyon yöntemi ile sentezlenen ve bloklar halinde hidrofobik monomer üniteleri içeren hidrofilik polimerler eşsiz reolojik özelliklere sahiptir ve oldukça geniş kullanım alanlarında yer bulmaktadır. Bu nedenle miseller kopolimerizasyon yöntemi 30 yıldan daha uzun süredir ilgi çekmektedir [32-34].

Prensipieri Candau ve grubu tarafından [10] bulunan misel kopolimerizasyon yöntemi, Turner ve grubunun hidrofobik monomer üniteleri içeren su bazlı polimerlerin sentezi için geliştirdiği tekniğe dayanmaktadır [35]. Miseller kopolimerizasyon prosesinde hidrofobik komonomer, yüzey aktif madde miselleri içerisinde çözünürken, hidrofilik monomer sulu ortamda çözünmektedir. Kopolimerizasyon, serbest radikal mekanizması yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemle sentezlenen polimerler, hidrofobik monomerin yüzey aktif madde miselleri içerisinde çözünmesi nedeniyle, hidrofilik polimer zinciri üzerinde rastgele dağılmış hidrofobik bloklar içermektedir.

Hidrofobik modifiye poliakrilamidin (HMPAAm) kolayca sentezlenebildiği bu proses Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3: Miseller kopolimerizasyon yönteminin sistematik gösterimi. ○ hidrofilik monomer; • hidrofobik monomer;  yüzey aktif maddeyi temsil etmektedir.([10]).

Miseller kopolimerizasyon yönteminde kullanılan parametreler şu şekilde sıralanabilir [10]:

- 1.Hidrofilik ve hidrofobik monomerlerin cinsi ve molce oranları: Suda çözünebilir monomer olarak başlıca akrilamid kullanılmaktadır. Hidrofobik monomer olarak kullanılan monomerler ise N- alkil akrilatlar, metakrilatlar ve akrilamidlerdir.
- 2.Toplam monomer konsantrasyonu (C_0): C_0 , genel olarak ağırlıkça % 2 ile % 6 arasında değişmektedir.
- 3.Yüzey aktif maddenin cinsi ve konsantrasyonu: Genel olarak kullanılan anyonik yüzey aktif madde, sodyum dodesil sülfat (SDS)'tır. Ayrıca, kationik heksadesiltrimetil amonyum bromür (CTAB) gibi yüzey aktif maddeler ve SDS-nonyonik yüzey aktif madde karışımları da kullanılmaktadır. Kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonu genel olarak ağırlıkça % 1-3 arasında değişmektedir.
- 4.Başlatıcı ve Sıcaklık: Potasyum persülfat (KPS) en çok kullanılan, suda çözünebilir özellikteki başlatıcıdır. Reaksiyon genellikle oda sıcaklığında yapılmaktadır.

Diğer yandan, miseller kopolimerizasyon yönteminde en önemli parametre misel başına düşen hidrofobların sayısı (N_H)'dır. N_H değerinin değiştirilmesi yoluyla polimerin özellikleri önemli derecede değiştirilebilmektedir. Eşitlik 2.1'de ifade

edildiği gibi N_H değeri, hidrofobik monomerin, yüzey aktif madde misellerine molce oranıdır [10, 11].

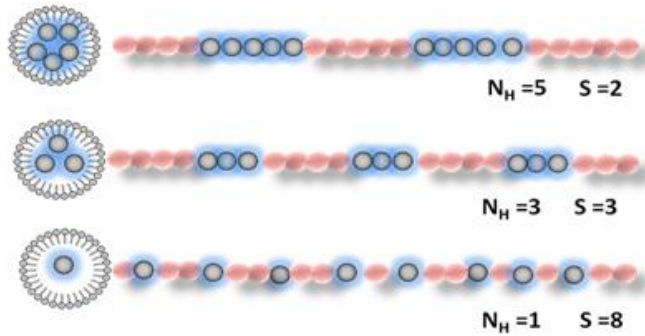
$$N_H = \frac{[Hidrofob]}{[Misel]} = \frac{[Hidrofob]}{\left(\frac{[Yüzey Aktif Madde] - CMC}{N_{agg}}\right)} \quad (2.1)$$

CMC ve N_{agg} sırasıyla yüzey aktif maddenin kritik misel konsantrasyonu ve agregasyon sayısıdır. Misel kopolimerizasyonu sırasında tüm monomerlerin reaksiyona girdiği ve hidrofobların miseller içerisine homojen olarak dağıldığı varsayılırsa, N_H değeri; hidrofilik polimer zinciri üzerinde yer alan hidrofobik bloklardaki hidrofobik ünite sayısıdır. Eşitlik 2.1’de gösterildiği gibi yüzey aktif madde konsantrasyonundaki azalış N_H değerini arttırmaktadır. N_H değerinin artmasıyla hidrofobik blok uzunluğu artmaktadır.

Polimer zinciri üzerindeki hidrofobik blokların sayısı, S , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$S = \frac{f_{HM} N}{N_H} \quad (2.2)$$

Yukarıdaki eşitlikte f_{HM} , hidrofobik monomerin kopolimer karışımındaki mol fraksiyonudur. N ise polimer zincirinin uzunluğudur. Şekil 2.4’de, hidrofobik modifiye edilmiş hidrofilik polimer zinciri üzerindeki farklı S ve N_H değerleri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.4: Hidrofobik modifiye edilmiş hidrofilik polimer zinciri üzerindeki farklı S ve N_H değerlerine sahip hidrofobik bloklar.

N_H ve S değerlerindeki farklılık, polimer zinciri üzerindeki hidrofobik monomerlerin farklı biçimlerde düzenlendiğini göstermektedir.

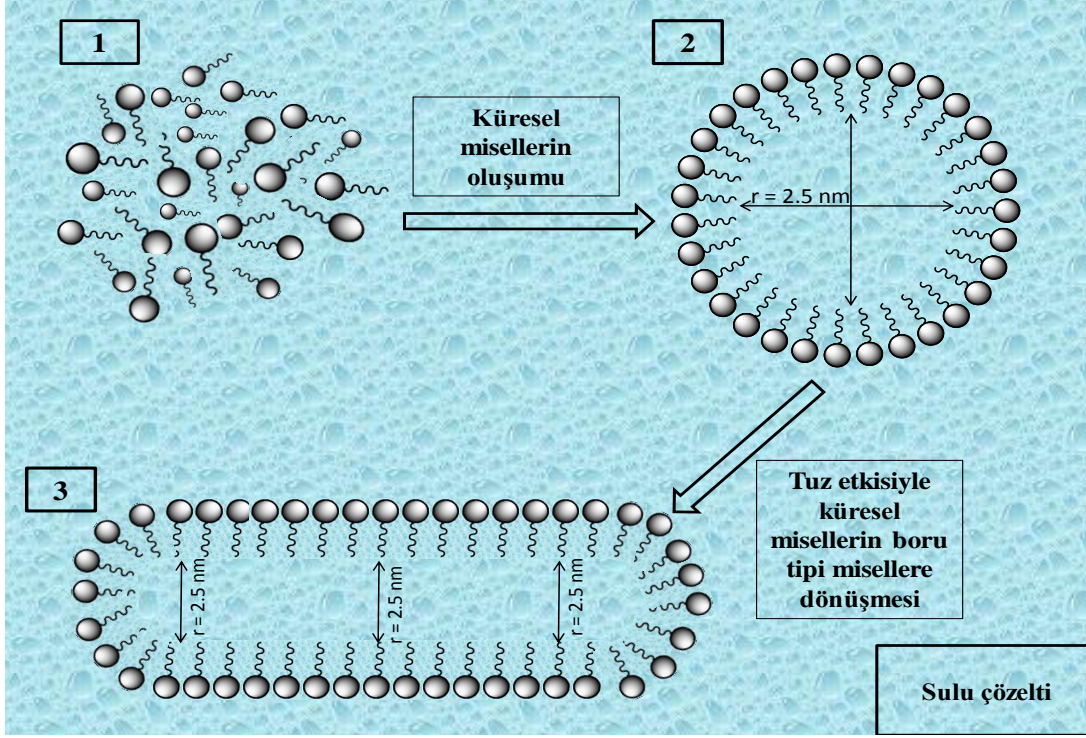
2.1.3 Miseller kopolimerizasyon tekniğinin kısıtlamaları ve çözüm yolları

Yukarıdaki bölümde bahsedildiği gibi miseller kopolimerizasyon tekniği; yüzey aktif madde miselleri içerisinde çözünen hidrofobik monomerin, sulu ortamda çözülmüş hidrofilik monomer ile kopolimerizasyonunu kapsar. Ancak küresel SDS miselleri, C18 gibi 12 karbon atomundan daha uzun alkil zincirine sahip büyük hidrofobları çözebilecek boyutta değildir. Bu nedenle; AAm ve hidrofobik komonomer C18'in miseller kopolimerizasyonu, sulu SDS çözeltisi içerisinde gerçekleştirilemez [36-38]. Miseller kopolimerizasyon tekniğinin uygulanmasındaki bu sınırlama, iyonik yüzey aktif madde misellerinin değişikliğe uğratarak büyütülmesi yoluyla aşılabılır.

Amfifilik yüzey aktif madde molekülleri, kritik bir konsantrasyonunun üstünde iken suda küresel agregatlar halinde bulunur. Bununla birlikte; sıcaklık, pH, çözücü bileşimi ve elektrolit konsantrasyonunun değişimi gibi koşullara bağlı olarak hem boyut ve şekillerini hem de kritik misel konsantrasyonu (CMC) ve agregasyon sayılarını değiştirebilirler. İnorganik ya da organik tuzların iyonik yüzey aktif madde çözeltisine eklenmesi; küresel misellerin uzun ve esnek boru tipi misellere dönüşmesine ve dolayısıyla büyümesine neden olur [39-45]. Alkali metal tuzları (LiCl, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KCl ve CsCl) gibi inorganik tuzlar, ortamın iyonik gücünü arttırarak yüzey aktif madde moleküllerinin kafa kısımları arasındaki itmeyi azaltır ve bu sayede misel boyutunun büyümesinde etkili olur [46-49]. Misel boyutunun büyümesi için gerekli olan inorganik karşıt iyon miktarı, yüzey aktif maddeye oranla molce 1'den daha büyük olmalıdır.

Karşıt iyonunda hidrofobik bir kısmı olan organik tuzlar ise, yüzey aktif madde moleküllerinin kafa kısımları arasına inorganik tuzlara göre daha iyi nüfuz ederek yüzey yükünü nötralize eder. Bu nedenle, iyonik hidrofilik gruplar arasındaki elektrostatik itme azalırken misellerin stern tabakasındaki hidrofobik etkileşimler artar. Bu sayede, yüzey aktif madde moleküllerinin agregasyon sayısı artar ve misel boyutu büyür. Organik karşıt iyonların misel yüzeyine kuvvetli bir şekilde bağlanması nedeniyle küresel misellerin boru tipi misellere dönüşerek büyümesi için gerekli organik tuz miktarı, inorganik tuz miktarından oldukça düşüktür. Misel büyümesi için kullanılan organik tuzlara örnek olarak salisilat [50,51], p-toluen

sülfonat [52], kloro benzoat [53] and naftalen karboksilatlar [54,55] verilebilir. Şekil 2.5'te, misellerinin şeklinin tuz etkisiyle değişimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Sulu çözeltide kritik misel konsantrasyonu cmc'nin altında olan yüzey aktif madde molekülleri (1), kritik misel konsantrasyonunun üstünde oluşan küresel bir SDS miseli(2), ve tuz etkisiyle oluşan boru tipi bir misel (3).

Bu çalışmada kullanılan anyonik yüzey aktif madde SDS'dir. 18 karbon atomlu uzun alkil zincirine sahip C18 monomerinin, SDS miselleri içerisinde çözünmesi amacıyla, SDS miselleri NaCl etkisiyle büyütülmüştür. Sudaki SDS miselleri küreseldir ve agregasyon sayısı 25 °C'de 60'tır. Bununla birlikte SDS misellerinin agregasyon sayısı 0,15 M NaCl konsantrasyonunda 80, 0,60 M NaCl konsantrasyonunda ise 1000'dir [56].

Küresel misellerin tuz etkisiyle büyümesi ile oluşan boru tipi misellerin, oldukça fazla miktarda hidrofob çözebildiği literatürde yer almaktadır [57-60]. Bu çalışmada SDS çözeltisine tuz eklenerek, C18 gibi büyük hidrofobların SDS miselleri içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. 24 °C'de gerçekleştirilen sentez sırasında, hidrofobik monomerin toplam monomer konsantrasyonuna oranı sabit tutulmuştur. Bununla birlikte, başlangıç monomer konsantrasyonu artırılmasıyla SDS miselleri içerisinde çözünen hidrofobik monomer miktarı artırılmıştır. Bu yöntemle elde edilen HMPAAm jellerinin suda çözünmediği ve dolayısı ile karakterize edilemediği görülmüştür. Bu çalışmanın amacı, farklı hidrofobik blok uzunluğuna sahip,

HMPAAm jellerin sentezlenmesi, sentez sonrası uygun koşullar sağlanarak çözünür hale getirilmesi ve karakterize edilmesidir. Proton nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) ve infrared absorpsiyon spektroskopisi (FT-IR) analizlerinin yanı sıra reolojik ölçümler ile ağ yapı zincirleri karakterize edilmiştir. Elde edilen HMPAAm jellerin şişme ve elastik modül özellikleri incelenmiştir.

Polimerik jellerin en önemli özellikleri şişme ve elastik modül özellikleridir. Gerek şişme, gerekse elastisite özelliği, jellerin çapraz bağlı yapıda olmasından ileri gelir ve jelin yapısına ve içinde bulunduğu ortama göre değişim gösterir.

2.2 Polimerik Jellerin Genel Özellikleri

2.2.1 Polimerik jellerin şişme özellikleri

Polimerik jellerin en önemli karakteristik özelliklerinden biri şişmedir. Şişme, sıvı moleküllerinin polimer tarafından absorplanması sürecidir. Bu sürecin ilk aşamasında polimerik jel, sıvı molekülleri ile belli bir süre için birarada bulunur ve jelin dış yüzeyi şişmeye başlar. Daha sonra yani polimer zincirleri birbirlerinden yeteri kadar uzaklaştıkları zaman, çözücü molekülleri polimer içine difüzenir ve jelin iç yüzeyi şişmeye başlar. Jelin iç yüzeyine sıvı moleküllerinin difüzyonu sırasında derişik bir polimer tabakası ile daha seyreltik bir çözelti tabakası birarada bulunur. Bir süre geçtikten sonra, bu iki tabakanın derisimleri birbirine eşit olur. Çözücünün jele girme hızı ile jelden salınım hızının birbirine eşit olduğu bu durum denge durumudur. Dış ortam şartlarına bağlı olarak bir jel, termodinamik dengeye ulaşmaya kadar çözücü absorblayarak şişer veya çözücüyü iterek büzülür. Bu termodinamik denge durumu şişme dengesi olarak adlandırılır. Şişme dengesi, jel ile çözücü arasındaki etkileşim ile tanımlanır. Sıcaklık, çözücü bileşimi, pH, hidrostatik basınç, polimerin doğası, polimer-solvent uyumluluğu, çapraz bağ yoğunluğu gibi faktörler polimer ağ yapılarının şişme davranışını etkilemektedir [61].

Polimerik jeller yapısında bulunan çapraz bağlar nedeniyle çözücü içerisinde çözünmez ama şişer. Bilindiği üzere lineer polimerlerin çözünürlük özellikleri o polimerin en önemli karakteristik özelliklerden biridir. Benzer şekilde şişme de polimer ağ yapının başka bir deyişle jelin karakteristik bir özelliğidir.

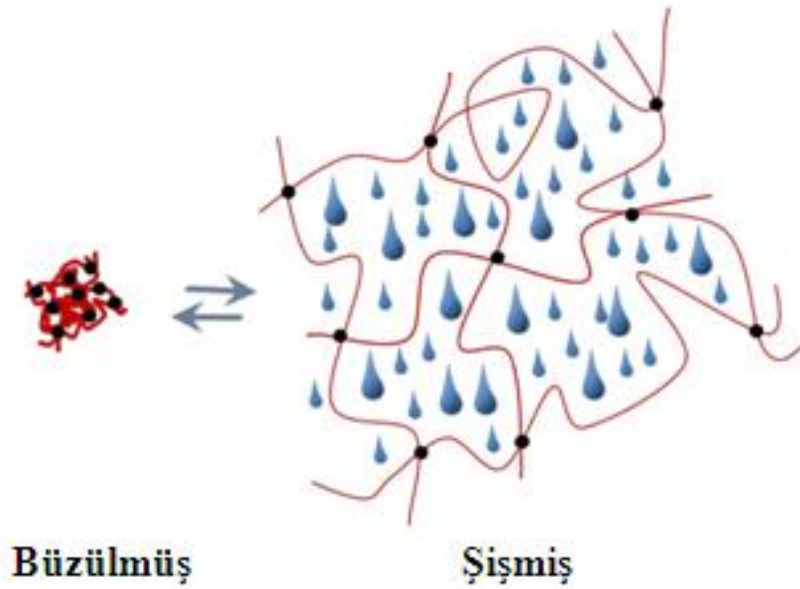
Jellerin çözücüler içinde şişme derecesi, şişme oranı ile ifade edilmektedir. İki tip şişme oranı vardır: Hacimce şişme oranı (q_v) ve ağırlıkça şişme oranı (q_w)

Hacimce şişme oranı q_v , şişmiş jel hacminin kuru jel hacmine oranı iken benzer şekilde, ağırlıkça şişme oranı q_w da şişmiş jel ağırlığının kuru jel ağırlığına oranıdır.

$$q_v = \frac{\text{Şişmiş jel hacmi}}{\text{Kuru jel hacmi}} = \frac{V}{V_{kuru}} \quad (2.3)$$

$$q_w = \frac{\text{Şişmiş jelin ağırlığı}}{\text{Kuru jelin ağırlığı}} = \frac{m}{m_{kuru}} \quad (2.4)$$

Jel ağ yapılarının şişme ve büzülme davranışının şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6: Polimerik jellerin şişme ve büzülme davranışı.

2.2.1.1 Şişmeye etki eden faktörler

Jellerin şişme oranları jelin yapısına ve jelin içinde bulunduğu ortama bağlı olarak değişmektedir.

Jelin yapısından kaynaklanan etmenler aşağıda açıklanmıştır.

Jel sentezinde kullanılan başlangıç monomer konsantrasyonu (C_0): Başlangıç monomer konsantrasyonunun artması şişme oranını azaltmaktadır.

Jel sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcı konsantrasyonu: Polimer ağ yapının oluşumunda kullanılan çapraz bağlayıcı konsantrasyonun, çapraz bağlayıcı dahil tüm monomer konsantrasyonu oranına “çapraz bağlayıcı oranı”denilir. X veya N^{-1} ile gösterilir.

$$X = \frac{[\text{Çapraz Bağlayıcı}]}{[\text{Toplam Monomer}]} = \frac{1}{N} \quad (2.5)$$

Jelin çapraz bağ yoğunluğunun yani X 'in artması ile şişme oranı azalmaktadır. Çünkü çapraz bağlayıcı miktarının artışı ile jel içerisindeki iki çapraz bağ noktası arası ünite sayısı azalacağından, bir anlamda şişmeyi gerçekleştirecek çözücünün jel içerisine gireceği boşluk miktarı azalacaktır.

Polimer ile çözücü arasındaki etkileşim: Polimer ağ yapı ile çözücü arasındaki etkileşimin boyutları χ parametresi ile ifade edilir. χ parametresinin küçülmesi ile yani iyi bir çözücünün kullanılması ile jelin şişmesi artmaktadır.

Jel sentezinde kullanılan iyonik komonomer konsantrasyonu: Polimer ağ yapı içerisinde yüklü ünitelerin bulunması ve bu yüklü ünitelerin konsantrasyonunun artması şişmeyi arttırmaktadır. Çünkü ağ yapı içerisindeki yüklü gruplar birbirlerini itmekte ve ağ yapının genişlemesine neden olmaktadır. Ağ yapının genişlemesi ile jel, çözücüyü daha rahat ve daha fazla absorplayabilmektedir. Ayrıca solvent ve jel arasındaki iyonik osmotik basınç farkı da şişme oranının artmasına neden olmaktadır [62]. Sonuç olarak hem elektrostatik basıncın etkisiyle ağ yapının genişlemesi hem de karşıt iyonların etkisiyle oluşan osmotik basınç nedeniyle iyonik jeller nötral jellere kıyasla çok daha yüksek şişme oranlarına ulaşmaktadır.

Jellerin şişme oranları; sıcaklık, pH, elektriksel alan, çözücü bileşimi gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir [63, 64]. Fakat jellerin bu dış faktörlere duyarlı olup şişmeleri için moleküler yapılarında belirli grupların veya bağların olması gerekmektedir. Örneğin, poliakrilamid hidrojellerinin şişme oranı ortamın pH değerinden veya elektrolitlerin varlığından çok fazla etkilenmezken, polimerizasyon sırasında kullanılan su miktarından oldukça etkilenmektedir [65]. Polimer zincirinin hidrofilliği ve çapraz bağ yoğunluğu hidrojellerin şişme davranışlarını kontrol eden en önemli iki parameterdir. Hidrojellerin yapılarında, -OH, -NH₂, -COOH, -COOR

gibi polar ve su sever fonksiyonel gruplar bulunmaktadır [66]. Bu gruplar su ile hidrojen bağları oluşturmaktadır.

şişmiş bir hidrojelde üç tür su bulunmaktadır [67, 68];

1. Bağlı su: Polimerin polar grupları ile hidrojen bağları yapan sudur.
2. Ara yüzey suyu: Polimerin su sevmez grubu çevresinde toplanan sudur. Bağlı su gibi sıkıca bağlı değildir.
3. Serbest ya da kütle su: Polimerlerle etkileşmeyen bu su, gözenekli jellerde mevcut olup polimerin gözeneklerini doldurur ve normal su gibi davranır.

2.2.2 Polimerik jellerin mekanik zellikleri

Polimerik jellerin mekanik özelliklerini belirleyen çok çeşitli faktörler vardır. Bu faktörler; ağ yapı zincirlerinin kimyasal yapısı, sentez şartları, şişme derecesi, başlangıç monomer konsantrasyonu, sıcaklık olarak sıralanabilir. Bu faktörlerden birindeki küçük bir değişim, jellerin mekanik özelliklerinde çok büyük değişimlere neden olur.

Yukarıda bahsi geçen tüm parametreler jellerin çapraz bağ yoğunluklarına ve çapraz bağ noktaları arasındaki etkileşimlerin kuvvetine etki ederek mekanik özellikleri değiştirir. Çapraz bağ yoğunluğu ne kadar fazlaysa jel deformasyona karşı o kadar dirençlidir. Çünkü apraz bağ yoğunluğunun artışı, jeldeki polimer zinciri sayısının artması anlamına gelir ve jelin deformasyona karşı dayanıklılığını dolayısı ile elastik modülünü arttırır. Benzer şekilde polimerik jellerin sentezinde kullanılan monomer konsantrasyonunun artışı da jeldeki polimer zinciri sayısının artmasına neden olur.

Sentez sırasında kullanılan benzen halkası gibi, zincire sert bir özellik kazandıran monomerler jelin elastik modülünü arttırır. Ayrıca, jel sentezinde kullanılan iyonik gruplar iyon çifti oluşturarak ek bir çapraz bağ gibi davranır ve jelin elastik modülünün artmasına neden olur.

Sentez şartları da mekanik özelliklere etki eden önemli bir parametredir. Örneğin, kütle polimerizasyonu ile hazırlanan N,N-dimetilamino etil metakrilat (DMEMA) jellerinin mekanik özellikleri, çözelti polimerizasyonu ile hazırlanan DMEMA jellerinden daha iyidir [69]. Çünkü kütle polimerizasyonu, sentezlenen DMEMA jellerindeki fiziksel çapraz bağ sayısını arttırarak mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlamaktadır.

Çapraz bağ noktaları arasındaki etkileşimlerin kuvveti, polimerik jellerin mekanik özellikleri üzerinde oldukça belirleyici bir etkiye sahiptir. Örneğin, polimer ağ yapısını oluşturan segmentler arasındaki hidrofobik etkileşimlerin varlığı nedeniyle N-tert-bütillakrilamid—N,N-dietillakrilamid jellerinin mekanik özellikleri, N,N-dietillakrilamid jellerinden daha iyidir [70].

Sonuç olarak, çapraz bağlanma derecesi değiştirilerek hidrojellere istenilen mekanik özellikler kazandırılabilir. Sistemin çapraz bağlanma derecesi artırılarak oldukça sert bir jel elde edilebilir. Buna karşın yüksek çapraz bağlanma derecesi, kırılğan bir yapının oluşmasına neden olur. Bu nedenle, oldukça kuvvetli ve aynı zamanda elastik bir hidrojel elde etmek için optimum çapraz bağlanma derecesi belirlenmelidir. Diğer yandan uygun monomer ünitelerinin polimer ağ yapıya sokulması ile hidrojellere istenilen mekanik özellikler kazandırılabilir. Örneğin, hidrojen bağı oluşturacak ve hidrofobik etkileşimler sağlayacak grupların yapıya girmesi hidrojellerin dayanıklılığını arttırabilir [71].

Bu çalışma kapsamında, şişme ve mekanik özellikleri yukarıdaki bilgiler doğrultusunda incelenen jellerin ağ yapılarının karakterizyonunun yapılabilmesi amacıyla sentez sırasında kullanılan yüzey aktif madde moleküllerinin jel ağ yapısından uzaklaştırılması gerekmektedir. Şişme deneyi sırasında jelden suya salınan SDS konsantrasyonu, metilen mavisi yöntemi ile takip edilmiştir. Metilen mavisi yönteminin prensipleri aşağıda verilmiştir.

MB, suda çözünebilen katyonik bir boyadır. Organik çözücülerde çözünmeyen MB, oldukça yoğun bir renge sahiptir. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, anyonik yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinde, boya ve yüzey aktif madde 1:1 oranda etkileşime girerek, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünebilen bir iyon çifti oluşturur. Metilen mavisi yönteminde; metilen mavisinin, anyonik yüzey aktif maddenin bulunduğu ortama fazla miktarda ilave edilmesiyle oluşan iyon çifti, organik faza alınır. Organik fazda bulunan mavi renkteki iyon çifti kompleksinin absorbansı 650 ± 10 nm dalga boyunda ölçülür. Absorbans değeri, anyonik yüzey aktif madde konsantrasyonunun bir ölçüsüdür.

Metot, 100 mL örneğin içerisindeki AS–MB miktarının tespiti için üç defa ekstraksiyon yapılmasını gerektirir. S^{-2} , SO_3^{-2} , $S_2O_3^{-2}$, OCl^- gibi iyonların kuvvetli indirgeyici özelliği nedeniyle asit içeren su ortamında geri ekstraksiyonun yapılması da gereklidir [76]. İnorganik anyonların oluşturduğu safsızlıklar, deiyonize su kullanılarak yapılan geri ekstraksiyon ile büyük oranda giderilir.

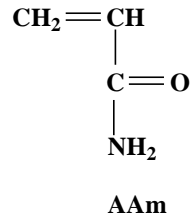
Bu çalışma kapsamında, jel ağ yapısından saf su içerisine salınan SDS miktarı metilen mavisi yöntemiyle tespit edilmiştir. Metilen mavisi metodu içme suları ve atık sularda bulunan anyonik yüzey aktif madde miktarının tespit edilmesinde de kullanılabilmesine karşın; kalsiyum, magnezyum, karbonat ve bikarbonatları yüksek konsantrasyonda içeren tuzlu sulara uygulanamamaktadır [77].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

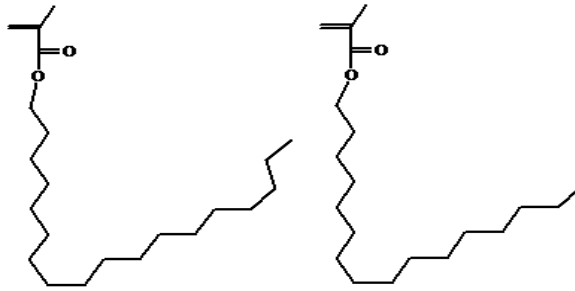
Hidrojel sentezinde kullanılan kimyasal maddeler aşağıda tarif edilmiştir.

Akrilamid (AAm): Hidrojellerin sentezinde monomer olarak kullanılan ve molekül ağırlığı 71,08 g/mol olan AAm (Merck), herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.



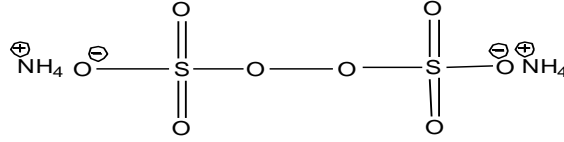
Şekil 4.1: Akrilamid'in (AAm) kimyasal yapısı.

Stearil metakrilat (C18): Hidrojellerin sentezinde hidrofobik monomer olarak teknik C18 kullanılmıştır. Molce % 65 n-oktadesil metakrilat ve % 35 n-hekzadesil metakrilat monomerlerinden oluştuğundan ortalama molekül ağırlığı 328,2 g/mol olan teknik C18 (Sigma), herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.



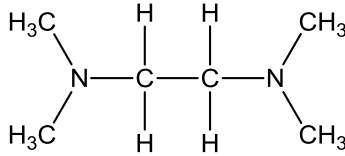
Şekil 4.2: Teknik stearil metakrilat'ın (C18) kimyasal yapısı.

Amonyum persülfat (APS): Hidrojellerin sentezinde başlatıcı olarak APS'den (Merck) hazırlanan stok çözelti kullanılmıştır. Herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılan APS başlatıcısından, 0,80 g APS'nin 10 mL suda çözülmesi ile stok çözelti hazırlanmıştır. APS'nin molekül ağırlığı 228,20 g/mol'dür.



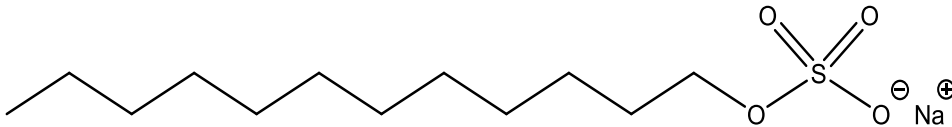
Şekil 4.3: Amonyum persülfat'ın (APS) kimyasal yapısı.

N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED): Hidrojellerin sentezinde hızlandırıcı olarak kullanılan TEMED (Fluka), herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. TEMED'in molekül ağırlığı 116,21 g/mol'dür.



Şekil 4.4: N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin'in (TEMED) kimyasal yapısı.

Sodyum dodesil sülfat (SDS): Hidrojel sentezinde anyonik yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 288,372 g/mol olan SDS (Merck), herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır.



Şekil 4.5: Sodyum dodesil sülfat'ın (SDS) kimyasal yapısı.

Sodyum klorür (NaCl): Hidrojellerin sentezinde SDS misellerini büyütme amacıyla kullanılan NaCl (Merck) herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Molekül ağırlığı 58,44 g/mol'dür.

Su: Hidrojellerin sentezinde, şişme denemelerinde ve metilen mavisi deneyinde distile su kullanılmıştır.

Çözünürlük denemeleri için kullanılan kimyasallar aşağıda verilmiştir.

- Asetonitril (ACN, Sigma)
- Dimetil Formamid (DMF, Sigma)
- Dimetil Sülfoksit (DMSO, Sigma)
- Tetrahidrofuran (THF, Sigma)
- N-Metil-2-Pirolidon (NMP, Sigma)
- n-Hekzan (Sigma)
- Metanol (Sigma)
- Toluen (Sigma)
- Diklormetan (Sigma)
- Kloroform (Sigma)
- Distile su

Hidrojellerin karakterizasyonunda kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibidir.

- Döteryumlanmış dimetil sülfoksit (DMSO-d₆, Merck)
- Döteryumlanmış su (D₂O, Merck)

Metilen mavisi deneyinde kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibidir.

- Kloroform (CHCl₃, Merck)
- Metilen mavisi, (Merck)
- Sülfürik asit (H₂SO₄, Merck)
- Disodyum fosfat dihidrat (Na₂HPO₄.2H₂O, Merck)
- Sodyum hidroksit (NaOH, Merck)
- Distile su

4.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Hassas Terazı: Hidrojel sentezinde kullanılacak reaktiflerin ve çeşitli durumlardaki jelin ağırlık ölçümlerinde 205 g ağırlık kapasitesine sahip 0,0001 grama duyarlı Precisa 205 A model elektronik terazi kullanılmıştır.

Isıtıcı Karıştırıcı: Hidrojellerin sentezi için Heidolph marka, MR Hei-Standart model, karıştırma hızı 30-1400 rpm ve çalışma sıcaklığı 20-300 °C arasına ayarlanabilen, EKT- Hei-Con harici sıcaklık sensörüne sahip ısıtıcı karıştırıcı kullanılmıştır.

Mikro Pipet: Hidrojel sentezi ve metilen mavisi deneyi için Biohit marka mikro pipetler kullanılmıştır.

Plastik Şırıngalar: Jelleşme reaksiyonları iç çapı 4 mm olan, yaklaşık 6 cm uzunluğundaki plastik şırıngalar içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Dijital Kumpas: Silindirik jel örneklerinin çaplarını ölçmede 0,02 mm'ye duyarlı 0-150 mm ölçüm aralığına sahip Mitutoyo marka Absolute Digimatic 500 model dijital kumpas kullanılmıştır.

Donmalı Kurutucu: Saflaştırılmış jellerin kurutulması ve jel fraksiyonlarının hesaplanması amacıyla Christ marka, ALPHA 2-4 LD plus marka toplam buz kapasitesi 4 kg olan, -85 °C yoğunlaştırma sıcaklığına inebilen donmalı kurutucu kullanılmıştır.

Hassas Sıcaklık Ayarlı Etüv: Hidrojellerin karakterizasyonu amacıyla yapılan çözünme denemelerinde 1 °C'ye duyarlı 0-80 °C arasında çalışan Nüve EN 400 marka etüv kullanılmıştır.

Elastik Modül Cihazı: Hidrojellerin sentez sonrası modülleri, grubumuz tarafından geliştirilen elastik modül cihazı yardımı ile ölçülmüştür.

UV/VIS Spektrometre: Metilen mavisi deneyinin aşamalarından biri olarak gerçekleştirilen absorban ölçümleri için, laboratuvarımızda bulunan T80+ (PGInstruments Ltd.) model UV-görünür spektrometresi kullanılmıştır. UV-görünür spektrometresi 190 – 900 nm dalga boyu aralığında çalışmaktadır.

Reometre: Sentez sonrası hidrojenlerin uygun çözücü ortamında çözülmesinden sonra reolojik özelliklerini incelemek amacıyla Bohlin marka, Gemini 150 model reometre kullanılmıştır.

NMR: Proton nükleer manyetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) ölçümleri için Bruker marka 250 MHz AC Aspect 3000 spektrometre kullanılmıştır.

FT-IR: İnfrared absorpsiyon spektroskopisi ölçümleri için Perkin-Elmer marka One-B FT-IR spektrometresi kullanılmıştır.

4.3 Deneysel Yöntemler

Deneysel yöntemler aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır:

- Jellerin sentezi
- Jellerin mekanik ölçümleri ile elastik modüllerinin belirlenmesi
- Jellerin şişme davranışlarının tespiti için saf su içerisinde gerçekleştirilen şişme denemeleri ve jel fraksiyonu
- Jellerin sentezlenmesinde kullanılan SDS yüzey aktif maddesinin, şişme deneyi esnasında jelden salınım miktarının tespit edilmesinin yanı sıra SDS salınım kinetiğinin incelenmesi amacıyla metilen mavisi deneyinin yapılması
- Ağ yapı zincirlerinin karakterizasyonu için sentez sonrası jelleri ve saflaştırılan jelleri çözme çalışmaları
- Yüzey aktif madde içerisinde çözülen jellerin diyaliz işlemi ile saflaştırılması
- NMR, FT-IR, osilasyon ve viskozite ölçümleri ile ağ yapı zincirlerinin karakterizasyonu

4.3.1 Hidrojellerin sentezi

4.3.1.1 Hidrofobik modifiye poliakrilamid jellerinin sentezi

HMPAAm hidrojenleri; APS (3,5 mM) - TEMED (0,25 mL/100 mL reaksiyon çözeltisi) redoks başlatıcı sistemi varlığında AAm ve C18 monomerlerinin miseller kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. SDS ve NaCl konsantrasyonu sırasıyla 0,24 M ve 0,5 M olarak sabit tutulmuştur. Başlangıç monomer konsantrasyonu % 5 ile % 30 (ağ./hac.) arasında değişirken, monomer karışımındaki hidrofobik komonomer

(C18) içeriği molce % 2 olarak sabit tutulmuştur. Aşağıda HMPAAm hidrojjlerinin sentez prosedürü yer almaktadır:

1. 0,2922 gr tuz 9,9 ml su içerisinde bir vialde çözülür.
2. Üzerine 0,7 g SDS eklenir. 35 °C’de yarım saat magnetik karıştırıcı ile karıştırılır.
3. C18 başka bir vialde tartılır. Yukarıda hazırlanan karışım bu vialde eklenir. 35 °C’ de 2 saat karıştırılır. Karıştırma hızı 500 rpm’nin altında olmalıdır. Köpük oluşumundan kaçınılmalıdır.
4. Üzerine gerekli miktarda AAm eklenerek 35 °C’de yarım saat boyunca karıştırılır.
5. Bu karışımın üzerine 25 µl TEMED, ardından APS stok çözeltisinden (3,5 mM) 100 µl eklenir.
6. Vakit kaybetmeden uygun büyüklükte şırıngalara hava boşluğu kalmayacak şekilde çekilir. 24 °C’de 24 sa boyunca bekletilir.

Sentez sırasında kullanılan monomer miktarlarının, başlangıç monomer konsantrasyonu ile değişimi Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Sentez sırasında kullanılan monomer miktarlarının başlangıç monomer konsantrasyonu ile değişimi.

C ₀ (% ağ./hac.)	C18 (g)	AAm (g)
5	0,0431	0,4569
6	0,0517	0,5483
7	0,0603	0,6397
8	0,0690	0,7310
9	0,0776	0,8224
10	0,0866	0,9138
15	0,1293	1,3707
20	0,1724	1,8276
30	0,2586	2,7414

Hidrofobik monomer C18'in, HMPAAm hidrojel yapısına girdiğini ispatlamak için mukayese amacıyla sentezlenen lineer poliakrilamid sentezinden aşağıda bahsedilmiştir.

4.3.1.2 Lineer poliakrilamid sentezi

Lineer poliakrilamid sentezi, HMPAAm hidrojellerinin sentezi ile aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Farklı olarak hidrofobik komonomer, C18, reaksiyon çözeltisine eklenmemiştir. 25 °C sıcaklığında gerçekleşen 24 saat sentez süresi sonunda, viskoz lineer poliakrilamid çözeltileri elde edilmiştir.

4.3.2 Mekanik ölçümler

Jeller, etkin çapraz bağ yoğunluklarının bir başka deyişle ardışık iki etkin çapraz bağ noktası arasındaki ünite sayısının (N) belirlenmesi için mekanik ölçümlere tabi tutulmuştur. Bunun için sentez süresinin sonunda (24 sa), HMPAAm jelleri için modül ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında grubumuz tarafından geliştirilen elastik modül ölçüm cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.1).

Elastik modülü ölçülecek silindirik jel örneği, 7-10 mm boyunda düzgün bir şekilde kesilmiştir. Ardından, jelin çap ve uzunluğu kumpas kullanılarak ölçülmüştür. Çap ve uzunluk ölçümü en az 3 defa tekrarlanmıştır ve ölçülen değerlerin ortalaması alınmıştır. Daha sonra, jel örneği elektronik hassas terazi üzerine yerleştirilmiş ve yüzeyi teflon kaplı bir pistonun yavaş bir şekilde hareket ettirilmesi suretiyle tek eksenli olarak sıkıştırılmıştır. Bu şekilde jele düşey ekseninde uygulanmış olan kuvvet (F), teraziden okunan m değeri olarak kaydedilmiş ve sonrasında $F=m.g$ formülünden yararlanılarak hesaplanmıştır. Burada g ile gösterilen yerçekimi ivmesidir ($g=9,80 \text{ m/s}^2$). Jele uygulanan kuvvet sonucu jelde düşey eksen boyunca oluşan deformasyon Δl , dijital komparatör yardımıyla 0,001 mm hassasiyetle ölçülmüştür. Δl , jelin başlangıç uzunluğu (l_0) ile jelin deformasyona uğradıktan sonraki uzunluğu (l) arasındaki farka eşittir. Burada, jel yüzeyinin pürüzsüz olmasına dikkat edilmiştir. Jel yüzeyinin pürüzlü olması durumunda piston ilk olarak jel yüzeyinin tümsek olan kısımlarına temas edeceği için pistonun aşağıya indirilmesi ile başlangıçta terazide okunan m değerleri, dolayısı ile jele uygulanan kuvvet daha az olacaktır. Piston yüzeyinin jel yüzeyine tamamen temas etmesinden sonra beklenen değerlere ulaşılabacaktır. Bunun için her ne kadar jel örneklerinin

yüzeylerinin düz olmasına çalışılsa da başlangıçtaki birkaç değer sapma göstermesi dikkate alınarak hesaplamalarda ilk ölçüm noktaları dikkate alınmamıştır.

Her ölçümde jele piston ile bir kuvvet uygulayıp 10 saniye (relaksasyon süresi) bekledikten sonra kuvvet ve deformasyona ait değerler kaydedilmiştir. Ölçüm sırasında, jele bir kuvvet uygulandıktan sonra zincirlerin gevşeyip dengeye gelmeleri için relaksasyon süresi sonuna kadar beklenilmesi gerekmektedir. Elastik modül ölçüm işlemine, jellerin başlangıç uzunluğunun yaklaşık % 20'si (lineer deformasyon bölgesi) deforme edilene kadar devam edilmiştir. Ölçüm sonunda, kaydedilen kuvvet (F) ve deformasyon (Δl) değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitlikler yardımıyla modül değerleri hesaplanmıştır.

$$f = G(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (4.1)$$

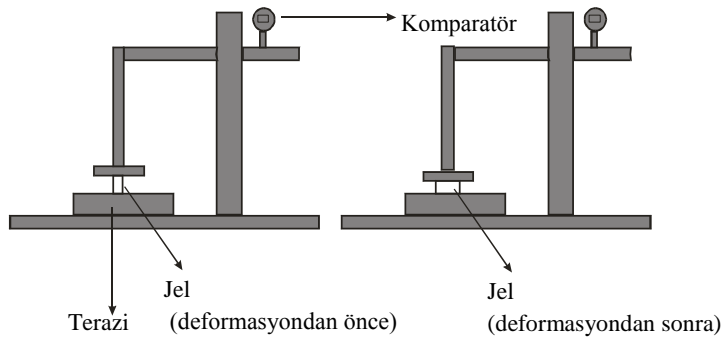
$$f = F / A \quad (4.2)$$

$$\alpha = 1 - \Delta l / l_0 \quad (4.3)$$

$$A = \pi \cdot r_0^2 \quad (4.4)$$

Denklemlerde f deformasyona uğramamış jelin başlangıçtaki birim kesit alanı başına düşen kuvvet, r_0 ile gösterilen yarıçap değeri jeli başlangıç yarıçap değerine karşılık gelmektedir.

Eşitlik 4.1'e göre jelin kesit alanı başına düşen kuvvet değerleri (f) ile buna karşılık gelen $(\alpha - \alpha^{-2})$ arasında bir grafik çizildiğinde, elde edilen lineer eğrinin eğimi jelin elastik modülünü (G) vermektedir.



Şekil.4.6: Elastik modül ölçümleri.

4.3.3 Şişme ölçümleri ve jel fraksiyonu

Hidrojel örnekleri, sentez sonrası şırıngalardan çıkarıldıktan hemen sonra oda sıcaklığında distile su içerisinde şişme testine tabi tutulmuştur. Şişme testleri ile jel kütlesi şişme süresine karşı izlenmiştir. Ardından, jellerin relatif şişme oranları (m_{rel}) şişme süresine karşı grafiğe dökülerek kinetik şişme eğrileri elde edilmiştir. m_{rel} değerleri 4.5 no'lu eşitlik yardımıyla hesaplanmış olup herhangi bir şişme süresi anında jelin sentez sonrası ağırlığına göre kaç misli arttığını göstermektedir.

$$m_{rel} = \frac{\text{Şişmiş jel ağırlığı}}{\text{Sentez sonrası jel ağırlığı}} = \frac{m}{m_0} \quad (4.5)$$

Şişme testinde; miktarı bilinen jel örneği, belirli hacimdeki distile su içerisine konulmuştur. İlk gün en az 3 kez, diğer günler günde en az 1 defa olmak üzere su tazelenmiştir ve her tazeleme öncesinde şişme testine tabi tutulan jel örneği tartılmıştır. Tartım zamanı ve tartım sonucu kaydedilmiştir. Jellerin şişme dengesine ulaştığı yaklaşık 30. günün sonuna dek bu deney sürdürülmüştür.

Şişme testi uygulamak için gerekli optimum su ve jel miktarı tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla yapılan denemeler için % 10 (ağ./hac.) başlangıç monomer konsantrasyonundaki jel seçilmiştir. Bu jelden yaklaşık 1 g alınan iki örneğe 100 mL ve 200 mL su içinde şişme testi uygulanmıştır. Bu sayede sabit miktardaki jelin şişme kinetiğindeki değişim, artan su miktarına bağlı olarak incelenmiştir.

Elde edilen kinetik eğriler kullanılarak jellerin denge durumundaki relatif şişme oranları ($m_{rel,denge}$) ve maksimum relatif şişme dereceleri ($m_{rel,pik}$) aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$m_{rel,pik} = \frac{\text{Şişmiş maksimum jel ağırlığı}}{\text{Sentez sonrası jel ağırlığı}} = \frac{m_{max}}{m_0} \quad (4.6)$$

$$m_{rel,denge} = \frac{\text{Denge durumundaki şişmiş jel ağırlığı}}{\text{Sentez sonrası jel ağırlığı}} = \frac{m_{denge}}{m_0} \quad (4.7)$$

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda % 5 ile % 30 (ağ./hac.) başlangıç monomer konsantrasyonu aralığındaki jeller yaklaşık 1'er g ağırlığında kesilerek 100 mL saf su içerisinde şişme deneyine tabi tutulmuştur.

Şişme deneyleri ile sentez sırasında kullanılan SDS, NaCl, çözünebilir polimer, reaksiyona girmemiş monomer ve başlatıcı ortamdan uzaklaştırılmıştır. Ardından şişerek dengeye gelen jeller, bulunduğu su ortamından alınarak kurutulmuştur. Kurutma işlemi donmalı kurutucu yardımıyla gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada - 80 °C'de bir gün boyunca jel yüzeyinde ve jel yapısında bulunan su dondurulmuştur. Ardından -40 °C ve 0,12 mbar'da 1 gün, sonrasında -60 °C ve 0,011 mbar'da 1 gün boyunca kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutulan jeller tartılarak jel fraksiyonları hesaplanmıştır. Sentez başlangıcında kullanılan başlangıç monomer kütlesinin, çapraz bağlı kuru polimer ağ yapısına dönüşümündeki verim olan W_g , kuru jel kütleleri üzerinden 4.8 no'lu eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$W_g = \frac{m_{kuru}}{m_o c_o / 100} \quad (4.8)$$

Burada m_o sentez sonrası jel kütlesi, m_{kuru} kuru jel kütlesi, C_o ise jel sentezindeki başlangıç monomer konsantrasyonudur.

4.3.4 Metilen mavisi yöntemi

Şişme testi uygulanan jelden zamana bağlı olarak suya salınan SDS miktarının tayin edilmesi için metilen mavisi yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca, şişme ve diyaliz sonrasında jellerin yüzey aktif maddeden tamamen arındırıldığına tespiti de metilen mavisi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, başlangıç monomer konsantrasyonu % 10 (ağ./hac.) olan jel tartılmıştır. Ardından, 100 mL distile su içinde şişme testine tabi tutulmuştur. Şişme testi boyunca ilk gün her 4 saatte bir kez, diğer günler günde bir kez olmak üzere jelin içerisinde bulunduğu distile su tazelenmiştir. Distile su değişimi yapılmadan önce jelin içinde bulunduğu sudan kalibrasyon aralığına uyacak şekilde, günlere göre değişen miktarlarda örnek alınmıştır. Alınan örnek, saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. 100 mL'ye seyreltilen örneğe metilen mavisi deneyi uygulanmıştır.

4.3.4.1 Metilen mavisi deneyinde kullanılan çözeltilerin hazırlanması:

1. Kloroform
2. Fosfat çözeltisi: 12,25 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 500 mL suda çözülmüştür. Çözelti yaklaşık 3 mL 0,5 M NaOH ile pH=10'a ayarlanmıştır. Saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır.
3. Metilen mavisi çözeltisi (nötral): 0,35 g metilen mavisi su ile 1 L'ye tamamlanmıştır.
4. Metilen mavisi çözeltisi (asidik): 0,35 g metilen mavisi, 500 mL suda çözülmüştür ve 6,5 mL H_2SO_4 eklenmiştir. Su ile 1 L'ye tamamlanmıştır.

4.3.4.2 Metilen mavisi deneyinde kullanılan kalibrasyon standartlarının hazırlanması:

0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,5; 1; 1,5; 2 (mg SDS/L) konsantrasyonlarında kalibrasyon standartları hazırlamak için önce 1000 mg/L konsantrasyonunda stok SDS çözeltisi hazırlanmıştır. Ardından 10 mg/L konsantrasyonunda çalışma standardı hazırlamak için stok çözeltilerden 10 mL alınmıştır ve saf su ile 1 L'ye tamamlanmıştır.

Yukarıda belirtilen konsantrasyonlarda kalibrasyon standartları hazırlamak için çalışma standartından alınması gereken hacim değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2: Kalibrasyon standartlarının hazırlanması.

Konsantrasyon (mg SDS/L)	Çalışma Standardı (mL)	Saf Su(mL)
0,00	0,0	100,0
0,05	0,5	99,5
0,10	1,0	99,0
0,20	2,0	98,0
0,30	3,0	97,0
0,50	5,0	95,0
1,00	10,0	90,0
1,50	15,0	85,0
2,00	20,0	80,0

4.3.4.3 Metilen mavisi yönteminin uygulanması:

1. Kalibrasyon aralığına uyacak hacimde örnek alınır. Su ile 100 mL'ye tamamlanır.
2. Birinci ayırma hunisine bu çözelti konur. Üzerine 10 mL fosfat çözeltisi, 5 mL nötral metilen mavisi çözeltisi ve 15 mL kloroform ilave edilir ve çalkalanır.
3. İkinci bir ayırma hunisine 100 mL su, 5 mL asidik metilen mavisi çözeltisi konulur.
4. Birinci ayırma hunisinde çalkalama sonucu ayrılan kloroform fazı, ikinci ayırma hunisine aktarılır ve çalkalanır.
5. İkinci ayırma hunisinde ayrılan kloroform fazı, süzgeç kâğıdından (kloroformla ıslatılmış) süzülerek 50 mL'lik balonjojeye aktarılır.
6. Birinci ayırma hunisindeki su fazına iki kez daha 15 mL kloroform ilave edilerek aynı işlemler tekrarlanır. Her seferinde aynı süzgeç kâğıdı kullanılarak süzme yapılır.
7. 50 mL'lik balonjojede toplanan örnekler üzerine kloroform ilave edilerek çizgiye kadar tamamlanır.
8. Balonjojeden örnek alınarak kuvarz küvete konulur (10 mm kalınlıkta) ve fotometrede 651 nm'de ölçüm yapılır.

4.3.5 Sentez sonrası sds içeren jellerin ve sds'siz jellerin çözünürlük çalışmaları

Polimer ağ yapı zincirlerinin karakterizasyonu amacıyla, sentez sonrası jellerin ve saf suda ekstrakte edilerek SDS'si uzaklaştırılan ve ardından kurutulan jellerin uygun çözücü veya çözücü karışımlarında çözünmesi için yapılan denemeler aşağıda başlıklar halinde sıralanmıştır.

4.3.5.1 Anyonik yüzey aktif madde ile gerçekleştirilen çözünürlük denemeleri

Sentez sırasında hidrofobik monomerin çözünmesi amacıyla kullanılan SDS, elde edilen jellerin çözünürlük denemelerinde de kullanılmıştır. Yüzey aktif madde kullanılarak gerçekleşen çözünürlük denemelerinde aşağıdaki işlem sırası takip edilmiştir.

1. Yaklaşık 1 g, % 10 (ağ./hac.) başlangıç monomer konsantrasyonunda elde edilen jel tartılmıştır.
2. 1, 5, 6, 7, 9 g SDS, 100 mL saf suda çözülerek farklı konsantrasyonlarda (1, 5, 6, 7, 9 g SDS / 100 mL su) SDS çözeltileri hazırlanmıştır.
3. Tartılan jeller, hazırlanmış olan SDS çözeltilerinin içine konulmuştur.
4. Belli zaman aralıklarında SDS çözeltileri tazelenmiştir.
5. SDS çözeltilerinin değişimi yapılmadan önce, jellerin tartımı alınmıştır.
6. SDS çözeltisinin değişimi ve jelin kütesinin ölçülmesi işlemine, jelin tamamen çözünmesi gerçekleşene kadar devam edilmiştir.

4.3.5.2 Elektrolit kullanılarak gerçekleştirilen çözünürlük denemeleri

Jellerin NaCl varlığındaki çözünme davranışları incelenmiştir. Çözünürlük denemelerinde % 5 (ağ./hac.) başlangıç monomer konsantrasyonundaki jel kullanılmıştır. Deney; oda sıcaklığı, 50 °C ve 80 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneme 1 g, % 5 (ağ./hac.) başlangıç monomer konsantrasyonundaki jel, 0,5 M NaCl çözeltisi ile 10 mL'ye ve 50 mL'ye tamamlanarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.5.3 Farklı solventler ile gerçekleştirilen çözünürlük denemeleri

Çözünürlük denemeleri için kullanılacak olan % 10 (ağ./hac.) başlangıç monomer konsantrasyonunda elde edilen jel, en az 30 gün boyunca şişme testine tabi tutulmuştur. Ardından metilen mavisi yöntemi ile SDS'nin jelden tamamen uzaklaştığı tespit edilmiştir. Bu aşamadan sonra, donmalı kurutucu yardımıyla - 80 °C'de bir gün boyunca dondurulmuştur. Ardından -40 °C, 0,12 mbar'da 1 gün, sonrasında -60 °C, 0,011 mbar'da 1 gün boyunca bekletilerek kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen saflaştırılmış ağ yapı zincirleri; asetonitril (ACN), dimetil formamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), tetrahidrofuran (THF), *N*-Metil-2-pirolidon (NMP), n-hekzan, metanol, toluen, diklormetan, kloroform, su çözücülerini ve bu çözücülerin belirli hacimdeki karışımları kullanılarak çözünürlük testine tabi tutulmuştur. Çözünürlük denemeleri oda sıcaklığı, 50 °C ve 80 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

4.3.6 Yüzey aktif madde içerisinde çözölen jellerin diyaliz ile saflaştırılması

Yukarıda belirtildiği üzere HMPAAm jellerinin çözönmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen veriler doğrultusunda, farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarında hazırlanan sentez sonrası jellerden 10'ar g alınarak 50 mL, % 7 (ağ./hac.) yüzey aktif madde (SDS) çözeltisi içerisinde çözölmüştür. Hazırlanan polimer çözeltilerinin saflaştırılması amacıyla 1 L suya karşı diyaliz işlemleri uygulanmıştır. İlk 6 gün boyunca günde 3 kez, sonraki 1 hafta boyunca günde iki kez, sonrasında günde 1 kez olmak üzere 3 ay boyunca su değişimi yapılmıştır. SDS, reaksiyona girmemiş monomer, çözönebilir polimer gibi maddeler diyaliz işlemleri ile uzaklaştırılmıştır. Jel yapısında bulunan ve jeli çözömek için kullanılan tüm SDS'nin uzaklaştığı metilen mavisi yöntemi ile kontrol edildikten sonra diyaliz işlemleri sonlandırılmıştır.

Yukarıda anlatılan diyaliz işlemleri, 10 L su ile gerçekleştirildiğinde, diyaliz süresi 1 ay kadar sürmektedir.

Diyaliz işlemleri sonunda, membranın içinde bulunan tüm dispersiyon, beherlere aktararak kurutma işlemleri uygulanmıştır. Kurutma işlemlerinde iki yöntem kullanılmıştır:

1. Donarak kurutma: -80 °C'de bir gün boyunca tüm dispersiyonun donmasının ardından sırasıyla -40 °C'de, 0,12 mbar basınçta 2 gün ve -60 °C'de 0,011 mbar basınçta 2 gün bekletmek suretiyle 5 günde tamamlanmıştır.
2. Etüvde kurutma: Diyaliz sonucunda elde edilen dispersiyon, bir beher içerisine konulmuştur. Magnetik balık aracılığıyla karıştırma uygulanan çözeltiye 250 mL aseton damla damla eklenmiştir. Asetonun eklenmesiyle birlikte jel partikülleri çökmeye başlamıştır. Damlatma işlemlerinin sonlamasından 1 saat sonra partiküllerin üzerindeki aseton dekante edilmiştir. 50 °C sıcaklıkta 2 gün boyunca vakum uygulanarak kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

4.3.7 Ağ yapı zincirlerinin karakterizasyonu

4.3.7.1 Reolojik ölçümler

Reolojik ölçümler için Bohlin marka, Gemini 150 model rotasyonel reometre sistemi kullanılmıştır. Reometre cihazında bir örneği ölçmek için, tanımlanan ölçüm geometrisine örnek yerleştirilmektedir. Tüm ölçümler, reometre cihazının 4° konik

açı ve 40 mm çapa sahip plakası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında reometre plakaları arasındaki çözeltiden buharlaşma yolu ile gerçekleşebilecek su kaybını önlemek amacıyla sistem, koruyucu bir kapak yardımıyla kapatılmış ve kapalı bölme içerisine su dolu bir kapçık asılmıştır. 25 °C’de gerçekleşen reolojik ölçümler sırasında her test için taze polimer çözeltisi kullanılmıştır.

Kullanılan çözeltiler; % 0,5 (ağ./hac.) polimer konsantrasyonunda (C_p), 0,5 M NaCl içerisinde 50 °C sıcaklıkta hazırlanmıştır. C_p =% 0,5 (ağ./hac.) polimer çözeltisi hazırlamak amacıyla farklı başlangıç monomer konsantrasyonundaki jellerden belirli miktarlarda tartılmıştır. Üzerine 10 mL’ye tamamlanacak şekilde 0,5 M tuz çözeltisi eklenmiştir. 3 gün boyunca 50 °C’de karıştırma uygulanmadan bekletilmiştir. 3 gün sonunda sentez sonrası jellerin ağ yapısında bulunan SDS aracılığıyla çözeltilere karışan SDS konsantrasyonunu eşitlemek amacıyla, gerekli miktarda SDS balonjojelere eklenmiştir. Bu aşamadan sonra magnetik karıştırıcı yardımıyla 4 gün boyunca 50 °C’de karıştırma uygulanmıştır.

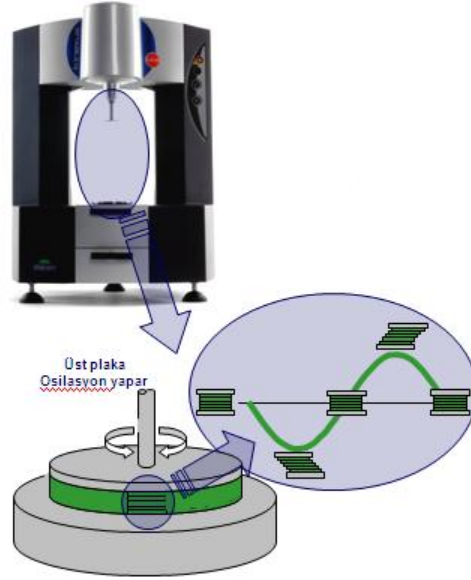
% 0,5 (ağ./hac.) konsantrasyonunda polimer çözeltisi hazırlamak amacıyla farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarına sahip sentez sonrası jellerden alınan miktarlar ve çözeltilere eklenen SDS miktarları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3: % 0,5 (ağ./hac.) polimer konsantrasyonunda çözeltiler hazırlamak amacıyla farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarına sahip sentez sonrası jellerden ve PAAm’den alınan miktarlar ve çözeltilere eklenen SDS miktarları.

C_0 (% ağ./hac.)	Sentez sonrası jellerden alınan miktarlar (g)	Eklenen SDS miktarları (g)
5	1,000	-
10	0,5000	0,0350
15	0,3330	0,0467
5 (PAAm)	0,0500	0,0700

Salınımsal deformasyon testleri

Salınımsal deformasyon testlerinde malzemeye reometre tarafından sinusoidal bir deformasyon uygulanmakta ve bunun için gerekli stres incelenmektedir (Şekil 4.7).



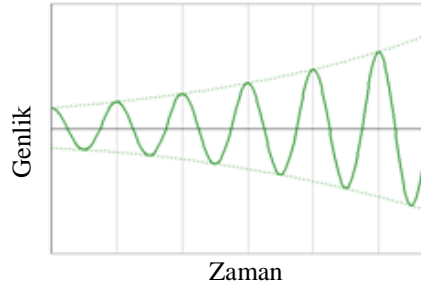
Şekil 4.7: Ölçüm sırasında gerçekleşen osilasyon hareketi. Sağ üst köşede yer alan reometre cihazına ait iki paralel plakadan oluşan geometri sol altta gösterilmektedir, örnek ise yeşil olarak iki plakanın arasında görülmektedir.

Bu deformasyon testleri malzemenin yapısını anlamak için tasarlanmıştır. Ölçüm sırasında malzemeye herhangi bir zarar vermez. Malzeme akış göstermez fakat malzemeye reometre tarafından çok küçük gerilim veya stres uygulanır.

Salınımsal deformasyon testlerinde net akış yoktur. Örnek bir noktada salınım hareketi yapmaktadır. Reometrede salınımsal deformasyon iki anahtar kontrol parametresi ile tanımlanmaktadır: Uygulanan salınımın genliği ve uygulanan salınımın frekansı.

Genlik tarama testi

Genlik tarama, sabit bir frekansta ve değişken deformasyon genliklerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8). Genlik tarama testinde malzemeye artan genlikte sinusoidal bir deformasyon uygulanarak, gerekli sinusoidal stres lineer bölgede kaydedilmektedir. Bu aralığa lineer viskoelastik bölge (LVER) denilmekte olup malzemenin önemli bir özelliğidir.

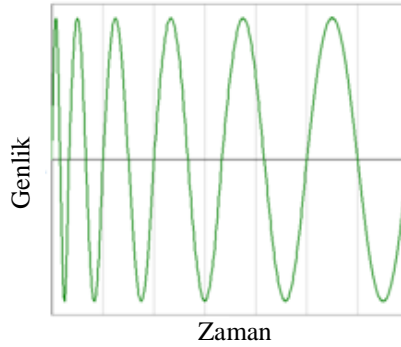


Şekil 4.8: Genlik tarama testinde uygulanan gerilimin zamana bağlı olarak değişimi.

Genlik tarama testi 0,001 ile 100 arasında değişen artan deformasyon oranlarında, 1 Hertz sabit frekans değerinde yapılmıştır. Lineer deformasyon bölgesinde yer alan 0,01 (% 1) deformasyon değeri, frekans tarama testi için seçilmiştir.

Frekans tarama testi

Frekans tarama, LVER aralığında yer alan sabit bir deformasyon genliğinde ve değişken frekanslarda gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9). Farklı frekanslar uygulayarak, malzemenin zaman skalasındaki değişik tepkileri değerlendirilmiştir.

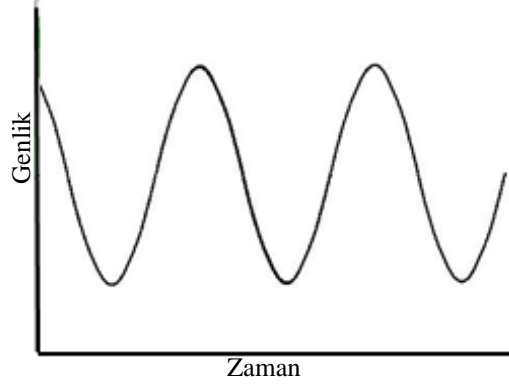


Şekil 4.9: Sabit bir genlik (stres veya deformasyon) değerinde, farklı frekans değerlerinin uygulanmasıyla malzemenin zamana bağlı değişik tepkilerinin ölçüldüğü frekans tarama testi.

Frekans tarama testi 0,01 ile 100 Hz frekans aralığında, 0,01 (% 1) gerilim değerinde gerçekleştirilmiştir.

Tek frekans testi

Kullanışlı bir diğer salınımsal deformasyon testi, tek frekans testidir. Bu testte, frekans ve genlik sabit tutularak zamana bağlı olarak örneğin davranışı görüntülenmiştir (Şekil 4.10).



Şekil.4.10: Frekans ve genlik değerlerinin sabit tutulduğu, malzemenin özelliklerindeki değişimin zamana (veya sıcaklığa) bağlı olarak izlendiği tek frekans ölçümü.

Tek frekans testi 0,01 (% 1) gerilim değerinde, 1 Hertz frekansta 10 dakika boyunca uygulanmıştır.

Viskozite ölçümleri

Aynı hidrofob içeriğine sahip (molce % 2) fakat farklı hidrofobik blok uzunluğu içeren HMPAAM jelleri ve lineer PAAM çözeltileri için viskozitenin kayma hızına bağlılığı 0,001 ile 3000 s⁻¹ kayma hızı aralığında logaritmik skalada incelenmiştir. Test süresince kayma hızı tablosu kullanılarak sürekli artan bir oranda kayma hızı uygulanmıştır.

$$\text{Viskozite} = \frac{\text{Kayma Gerilmesi}}{\text{Kayma Hızı}} \quad (4.2)$$

4.3.7.2 Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (NMR)

NMR ölçümleri için diyaliz yöntemi ile saflaştırılan HMPAAM jelleri ve lineer PAAM çözeltileri kullanılmıştır. Saflaştırma işlemi için öncelikle aynı koşullarda sentezlenen HMPAAM jelleri ve lineer PAAM çözeltilerinden 10'ar g alınarak 50 mL, % 7 (ağ./hac.) konsantrasyonundaki yüzey aktif madde (SDS) çözeltisi içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan çözeltiler 1 L su kullanılarak 3 ay boyunca diyaliz işlemine tabi tutulmuştur. Metilen mavisi yöntemi kullanılarak tüm SDS'nin uzaklaştığı kontrol edildikten sonra diyaliz işlemi sonlandırılmıştır.

Diyaliz sonrasında membran içerisindeki tüm dispersiyonun bir beher içerisine aktarılmasından sonra uygulanan donarak kurutma işleminin koşulları şu şekildedir:

- I. -80 °C’de bir gün boyunca tüm dispersiyonun dondurulması
- II. -40 °C’de, 0,12 mbar basınçta 2 gün boyunca asıl kurutma işlemi
- III. -60 °C’de 0,011 mbar basınçta 2 gün bekletmek suretiyle son kurutma işlemi

Kurutma işlemi sonrasında elde edilen ağ yapı zincirlerinin ve lineer PAAm’in SDS barındırmadığını ve tamamen saf olduğunu bir kez daha kontrol etmek amacıyla lineer PAAm D₂O içinde çözülerek ¹H-NMR spektrumu alınmıştır. Bu sayede akrilamid monomeri, SDS ve başlatıcı sisteminin diyaliz yöntemiyle tamamen uzaklaştırıldığı görülmüştür.

Yukarıda bahsi geçen işlemlerin sonrasında elde edilen ağ yapı zincirleri ve lineer PAAm’den 0,01 g tartılmıştır. ve 1 mL DMSO-d₆ içinde 80 °C’de 1 gün boyunca bekletilerek çözülmüştür. 10 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmış olan çözeltiler NMR tüplerine aktarılmadan önce NMR tüpleri ve kullanılan cam damlalıklar 80 °C’ye ısıtılmıştır. Bu sayede daha düşük sıcaklıklarda viskozite artışından dolayı karşılaşılabilecek herhangi bir problemin önüne geçilmiştir.

4.3.7.3 İnfrared absorpsiyon spektroskopisi (FT-IR)

Diyaliz ile saflaştırılan ve donarak kurutulan HMPAAm jellerinin ve lineer PAAm’in FT-IR analizi, Perkin-Elmer marka One-B FT-IR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.

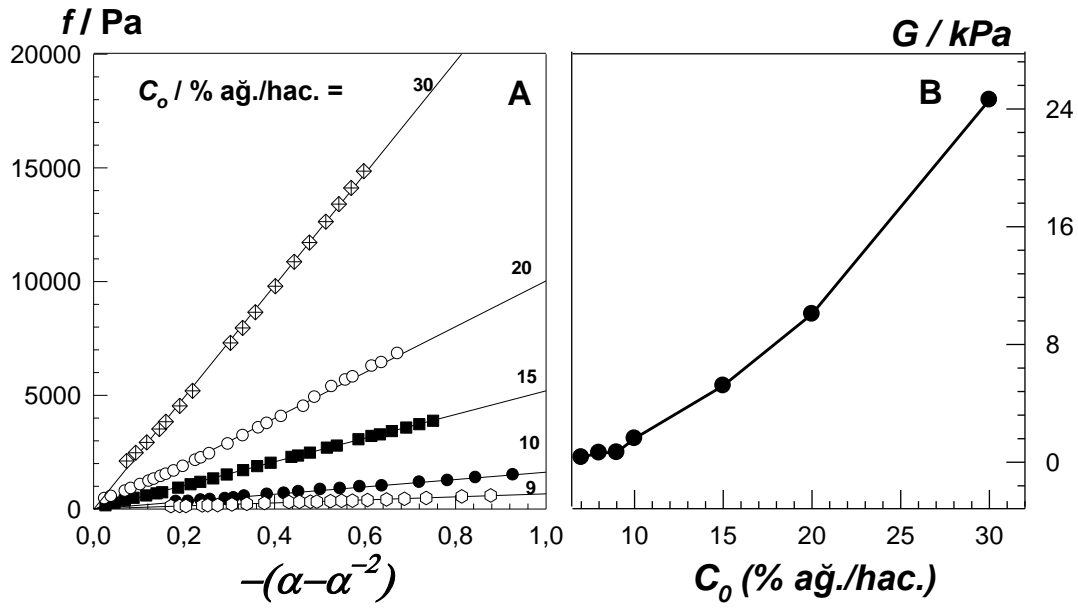
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Akrilamid (AAm) ve stearyl metakrilat'ın (C18) NaCl-sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisindeki miseller kopolimerizasyonu ile sentezlenen hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) jelleri, yüksek derecede tokluk ve kendi kendilerini iyileştirebilme özelliklerine sahiptir. Ancak ağ yapı zincirlerinin mikro yapısı ve sentez şartlarına bağlı değişimi bilinmemektedir.

Bu çalışma kapsamında HMPAAm jellerinde hidrofobların polimer ağ yapısına katılmasındaki davranışları hakkında bilgi sahibi olunması amacıyla çözünürlük testleri uygulanmıştır. Kuvvetli hidrofobik etkileşimlerden dolayı suda çözünmeyen hidrojellerin, SDS çözeltisinde ve 80 °C'de DMSO içerisinde çözünebilmeleri ağ yapı zincirlerinin mikroyapısal karakterizasyonuna olanak sağlamıştır. Ağ yapı zincirleri üzerindeki bloklu yapının gösterilmesi amacıyla jel sentezinde kullanılan tüm parametreler sabit tutulurken, başlangıç monomer konsantrasyonu (C_0) değiştirilmiştir. Bu sayede misel başına düşen hidrofobik monomer miktarı dolayısıyla sentez sonrasında jel içerisindeki hidrofobik blok uzunluğu arttırılmıştır. Hidrofobik blok uzunluğunun, jellerin mekanik ve reolojik özelliklerinin yanı sıra şişme davranışlarına olan etkisi incelenirken, ağ yapı zincirlerinin spektroskopik karakterizasyonu $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR kullanılarak yapılmıştır.

5.1 Hidrojellerin Mekanik Özellikleri

HMPAAm jellerinin sentez sonrası elastik modülleri tek eksenli sıkıştırma ölçüleriyle belirlenmiştir. Jel örneği üzerine etki eden basınç ve bunun sonucunda elde edilen deformasyon, jelin lineer deformasyon aralığında (<% 20 deformasyon) kaydedilmiştir. Ölçümler sonucunda jelle etki eden f ile $\alpha-1/\alpha^2$ arasında 4.1 no'lu eşitlik yardımıyla lineer grafikler elde edilmiştir. Şekil 5.1A'da farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarında (C_0) sentezlenen HMPAAm jellerinin sentez sonrası kuvvet-deformasyon grafikleri verilmektedir. Elde edilen lineer grafiklerin eğimlerinden jellerin sentez sonrası elastik modülleri hesaplanmıştır. Sentezlenen jellerin elastik modülleri 300 ile 24000 Pa arasında değişmektedir.

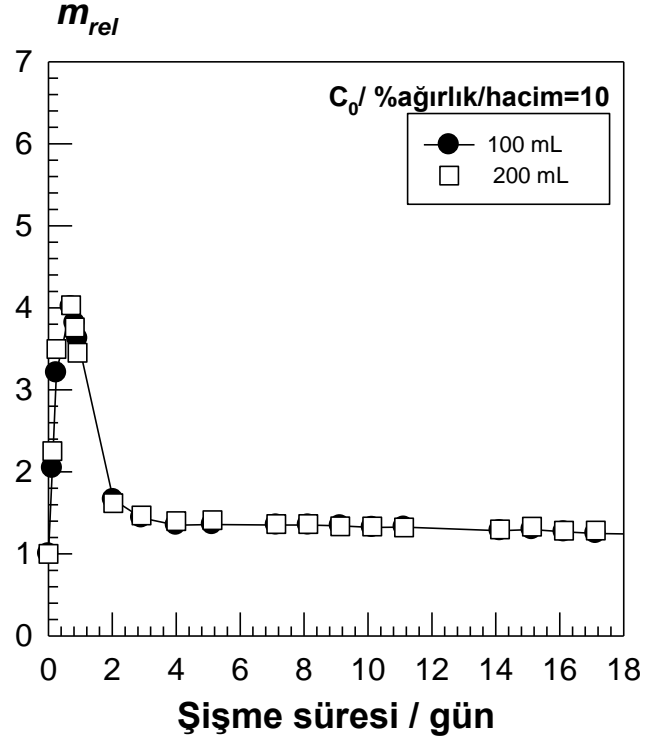


Şekil 5.1: Sentez sonrası jellerin kuvvet- deformasyon grafiği (A) ve sentez sonrası jellerin elastik modüllerinin C_0 ile değişimi (B).

Şekil 5.1B’de jellerin elastik modüllerinin (G), C_0 ’a bağlı olarak değişimi verilmiştir. C_0 arttıkça jellerin elastik modüllerinin arttığı görülmektedir. Jellerin elastik modüllerindeki artma, hidrojel içerisindeki hidrofobik blok uzunluğunun artmasından kaynaklanmaktadır. Jellerin elastik modülleri, ağ yapıdaki çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır. Mekanik ölçümler, C_0 artışına paralel olarak hidrofobik blok uzunluğunun arttığını dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğunun arttığını göstermektedir.

5.2 Fiziksel Çapraz Bağlı Jellerin Şişme Davranışları ve Jel Fraksiyonu

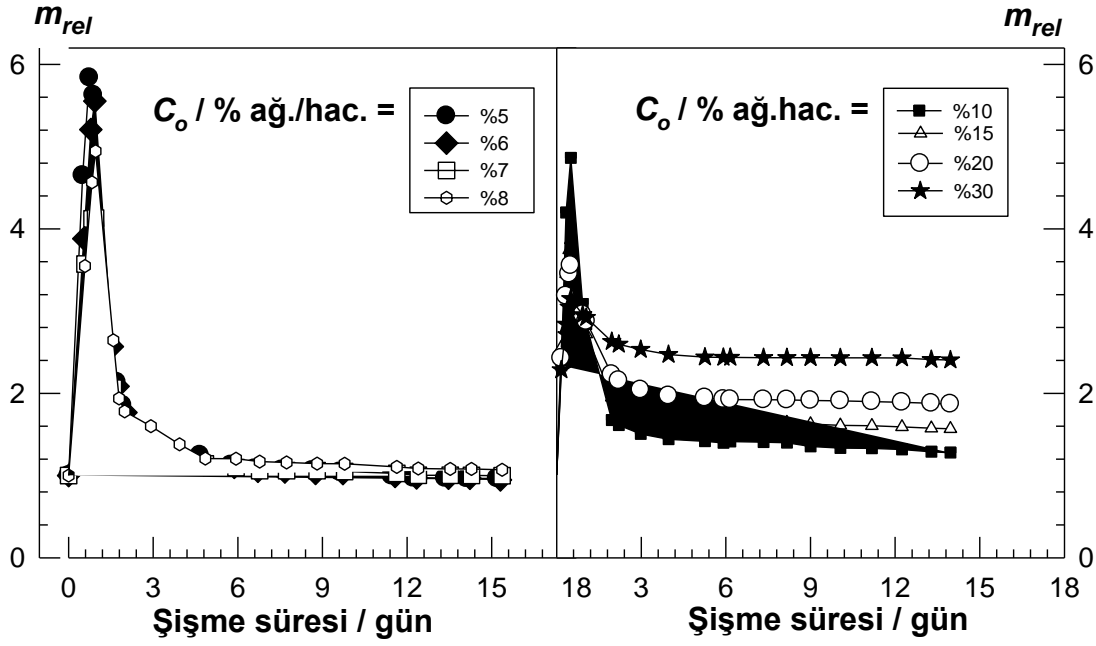
Farklı başlangıç monomer konsantrasyonunda (C_0) sentezlenen jel örneklerinin kütleleri, m , oda sıcaklığında saf su içerisinde zamana bağlı olarak izlenmiştir. İlk olarak; kullanılan su hacminin, jellerin şişme kinetiğine etkisi incelenmiştir. Şekil 5.2’de, $C_0 = 10$ (% a.g./hac.) jelin, kullanılan su hacmine bağlı olarak relatif şişme oranının (m_{rel}) şişme süresine bağlı olarak değişimi verilmiştir. m_{rel} değerleri 4.5 no’lu denklem yardımıyla hesaplanmış olup herhangi bir şişme süresi anında jelin sentez sonrası ağırlığına göre kaç misli arttığını göstermektedir. Burada; içi dolu semboller ile 100 mL ve içi boş semboller ile 200 mL su hacmi gösterilmektedir.



Şekil 5.2: Kullanılan su hacminin fiziksel çapraz bağlı jellerin şişme davranışına etkisi. $C_0 = 10\%$ (ağ./hac.), $m_0 = 1$ g, $T = 25$ °C.

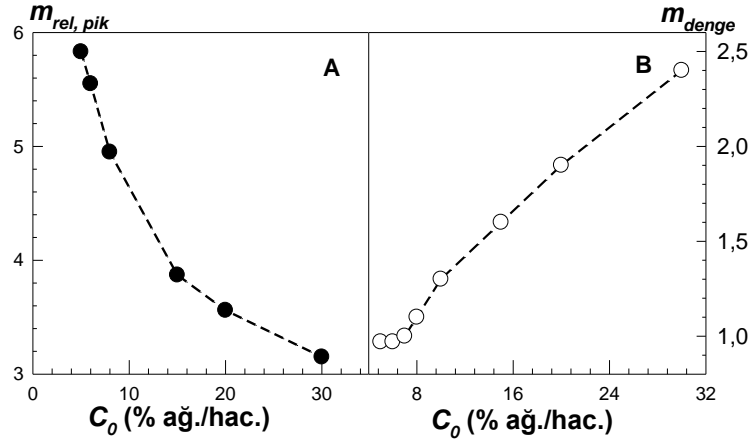
Şekil 5.2, deney sonuçlarının tekrarlanabilir nitelikte olduğunu yanı sıra sentez sonrası jel yapısında bulunan reaksiyona girmemiş monomer, başlatıcı, SDS gibi maddelerin uzaklaştırılmasında 1 g jel için 100 mL suyun yeterli olduğunu göstermektedir.

Bu sonuç doğrultusunda, $C_0 = 5-30\%$ (ağ./hac.) arasında değişen yaklaşık 1 g ağırlığındaki jellerin 100 mL su içerisinde oluşturulan şişme kinetiği eğrileri Şekil 5.3'te görülmektedir.



Şekil 5.3: HMPAAm jellerinin relatif şişme oranlarının (m_{rel}) zamana bağlı değişimi. Tüm ölçümler 100 mL suda oda sıcaklığında alınmıştır.

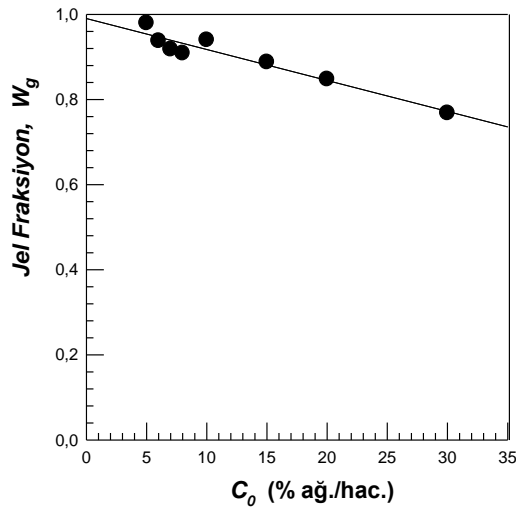
Elde edilen kinetik eğrilere göre HMPAAm jelleri ilginç bir şişme kinetiği göstermektedir. Jeller; önce polielektrolit jel gibi davranarak yüksek şişme kapasitesi gösterirken, ardından nötral jeller gibi daha düşük relatif şişme oranlarında (m_{rel}) dengeye gelmektedirler. Bu davranışın nedeni şu şekilde açıklanabilir: Sentez sırasında kullanılan anyonik yüzey aktif madde SDS'yi barındıran jel ağ yapısının ihtiva ettiği su ile dış ortamda bulunan su arasındaki osmotik basınç farkı nedeniyle jel ağ yapısı genişlemeye ve jel hacmi artmaya başlamıştır. Ancak, jel yapısındaki SDS'nin, dış ortamda bulunan suya doğru difüzyonu nedeniyle osmotik basınç farkı zamanla azalmaktadır. Bu nedenle jeller, maksimum bir şişme noktasına yaklaştıktan sonra osmotik basıncın azalmasıyla birlikte daha düşük m_{rel} değerlerinde dengeye ulaşmaktadır. C_0 'a bağlı olarak jellerin maksimum şişme dereceleri ($m_{rel,pik}$) Şekil 5.4A'da ve denge durumundaki relatif şişme oranları ($m_{rel,denge}$) Şekil 5.4B'de gösterilmektedir. $m_{rel,pik}$ ve $m_{rel,denge}$ değerleri sırasıyla 4.6 ve 4.7 no'lu eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 5.4: Sentez sırasında kullanılan başlangıç monomer konsantrasyonuna (C_0) bağlı olarak maksimum (A) ve dengedeki ağırlıkça şişme oranları (B).

Şekil 5.4A'da gösterildiği gibi şişme grafiğindeki maksimum noktası ($m_{rel,pik}$) C_0 'ın artması ile azalmaktadır. Çünkü C_0 'daki artış ile hidrofobik blok uzunluğu da artmakta, dolayısıyla hidrofobik etkileşimler güçlenerek jelin elastik kısmını oluşturan fiziksel çapraz bağlar şişmeye zıt yönde bir direnç oluşturmaktadır. Şekil 5.4B'de ise dengedeki şişme oranlarının artan C_0 ile birlikte arttığı gösterilmiştir.

Jellerin şişmeleri sırasında; yapılarındaki SDS, reaksiyona girmemiş monomer ve başlatıcı da uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde saflaştırılan jellerin yapısındaki suyun uzaklaştırılmasının (kurutma koşulları 4. bölümde anlatılmıştır.) ardından jel fraksiyonları, W_g , 4.8 no'lu eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Jel fraksiyonunun, C_0 'a göre değişimi Şekil 5.5'te verilmiştir.



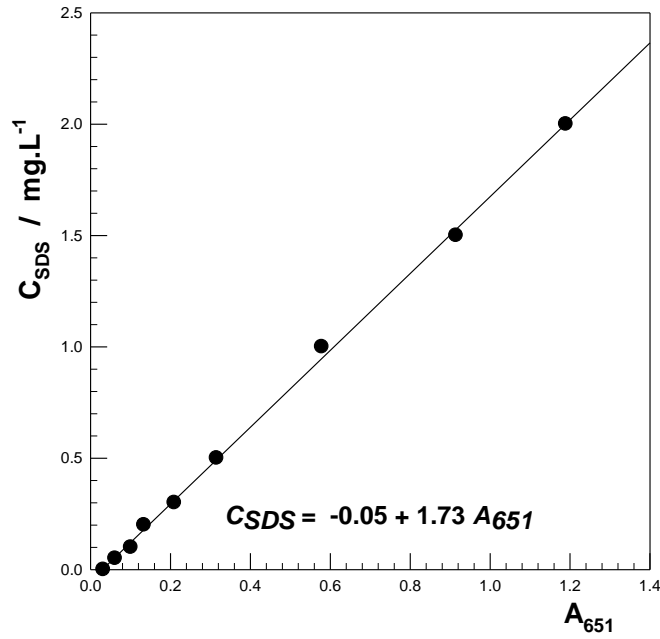
Şekil 5.5: Başlangıç monomer konsantrasyonuna (C_0) bağlı olarak jel fraksiyonunun değişimi.

Şekil 5.5, $C_0 = \% 5-30$ (ağ./hac.) arasında değişen jellerin jel fraksiyonunun $0,9$, standart sapmanın ise $0,07$ olduğunu göstermektedir. Jel fraksiyonu, C_0 'ın artması ile azalmaktadır. Bunun nedeni C_0 artışı ile birlikte hidrofobik monomerin miseller içerisindeki çözünme oranının azalmasından dolayı polimerik jel yapısına girme oranının da azalmasıdır. Ayrıca, jel fraksiyonunun yüksek olması, şişme deneyi sırasında hidrofobik etkileşimlerin zarar görmediğini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, HMPAAm jelleri kuvvetli hidrofobik etkileşimlere sahiptir ve suda çözünmemektedir.

5.3 Metilen Mavisi Deneyi

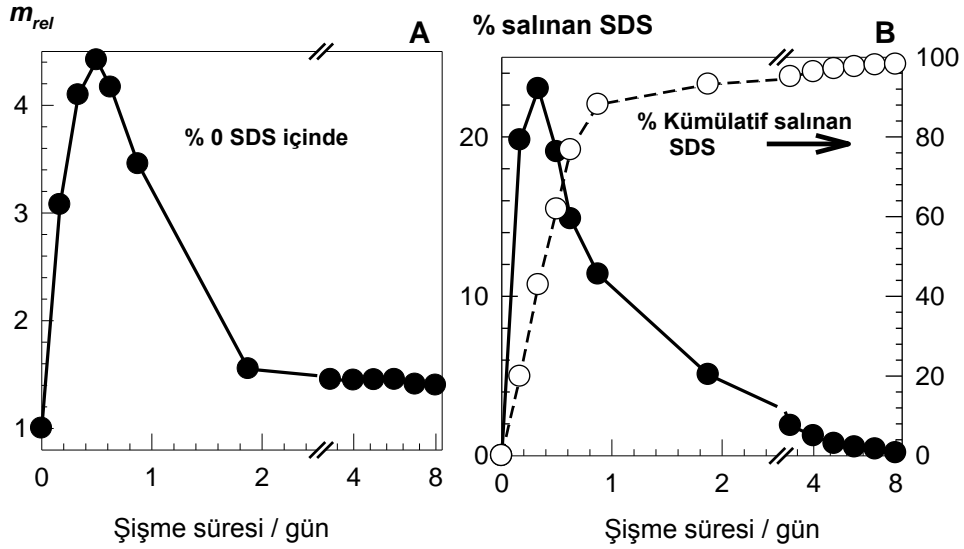
Yukarıdaki bölümde anlatıldığı gibi distile su içerisinde gerçekleştirilen şişme deneyi sırasında, sentez esnasında kullanılan anyonik yüzey aktif madde (SDS) jel yapısından suya salınmaktadır. Zamana bağlı olarak suya salınan SDS miktarının belirlenmesi ve sentez sırasında kullanılan SDS'nin jel ağ yapısından tamamen uzaklaştırıldığının tespit edilmesi amacıyla metilen mavisi deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, ilk olarak $0,1$ ile $2,0$ mg/L konsantrasyon aralığında SDS kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Ardından, hazırlanan kalibrasyon çözeltilerine metilen mavisi deneyi uygulanmıştır ve 651 nm dalga boyunda kloroforma karşı absorbans değerleri ölçülmüştür. Şekil 5.6'da, kalibrasyon çözeltilerinin absorbans değerlerinin buna denk gelen SDS konsantrasyonuna karşı çizilmesi ile elde edilen kalibrasyon grafiği verilmiştir.

Metilen mavisi metodu $0,1$ ile $2,0$ mg/L konsantrasyon aralığında, oda sıcaklığında lineerdir ve kalibrasyon çözeltilerindeki SDS konsantrasyonunun artması ile birlikte absorbans değerlerinin arttığı görülmektedir. 651 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değerleri; standart çözeltilerdeki anyonik yüzey aktif madde SDS ile katyonik metilen mavisi arasında molce $1:1$ oranda oluşan iyon çifti konsantrasyonunun artması ile birlikte artmaktadır.



Şekil 5.6: Metilen mavisi kalibrasyon grafiği.

Lineer bir kalibrasyon grafiğinin elde edilmesinden sonra % 10 (ağ./hac.) başlangıç monomer konsantrasyonundaki (C_0) sentez sonrası jelin 100 mL distile su içerisindeki şişme deneyi sırasında, jelin içinde bulunduğu sudan kalibrasyon aralığına uyacak şekilde günlere göre değişen miktarlarda örnek alınmıştır. Alınan örnek, saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. 100 mL'ye seyreltilen örneğe metilen mavisi deneyi uygulanmıştır. Alınan örneklerdeki SDS kütle konsantrasyonu, metilen mavisi deneyi sonucunda ölçülen absorbans değerlerinin kalibrasyon grafiği aracılığıyla elde edilen eşitliğe konulması ile hesaplanmıştır. Örnek içerisindeki SDS kütle konsantrasyonunun, kalibrasyon aralığının içerisinde olmasına dikkat edilecek şekilde deney gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.7A'da metilen mavisi deneyi uygulanan jelin zamana bağlı olarak saf su içerisindeki şişme davranışı gösterilirken, şekil 5.7B'de şişme sırasında suya salınan % SDS ve % kümülatif salınan SDS gösterilmektedir.



Şekil 5.7: HMPAAm jellerinin şişme davranışının ve SDS salınımının zamana bağlı olarak karşılaştırılması.

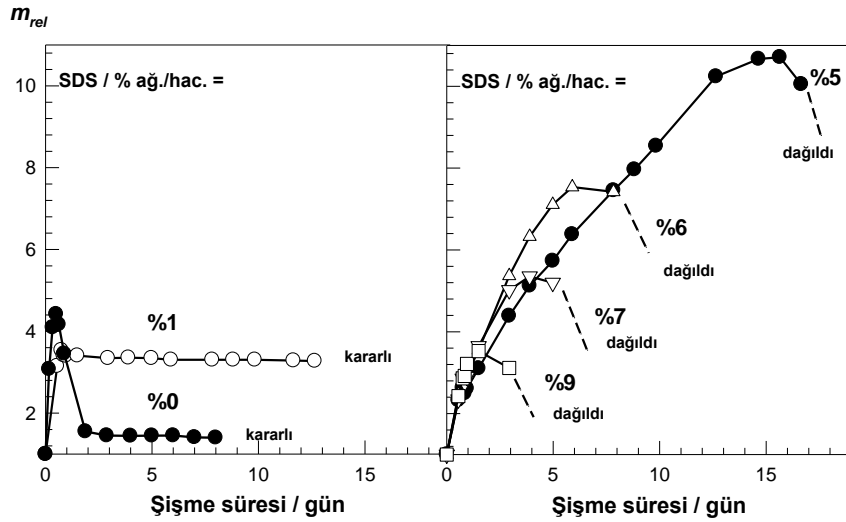
Şekil 5.7’de, relatif şişme oranının maksimum olduğu anda suya salınan SDS kütle konsantrasyonunun da maksimum olduğu görülmektedir. Çünkü ağ yapısındaki anyonik yüzey aktif maddenin etkisi ile jel, önce iyonik bir jel gibi davranarak yüksek relatif şişme oranlarına ulaşmaktadır. Ancak, yüzey aktif madde ekstrakte edildikçe jel, nötral jele dönüşerek düşük şişme oranına sahip olmaktadır (Şekil 5.7A). Relatif şişme oranının azalması ile birlikte salınan anyonik yüzey aktif madde oranı da azalmaktadır (Şekil 5.7B). Sentez sırasında kullanılan anyonik yüzey aktif maddenin yaklaşık olarak tamamı 10 gün sonunda jel yapısından uzaklaşmaktadır. 10 gün sonunda salınan SDS konsantrasyonu, metilen mavisi deneyinin dedeksiyon limitinin (0,20 mg/L) altında yer almaktadır.

5.4 HMPAAm Jellerinin Çözünürlüğü

Saf su içerisinde gerçekleştirilen şişme deneyleri ile sentez sırasında kullanılan SDS’nin polimer ağ yapısından uzaklaştığı metilen mavisi yöntemiyle bölüm 5.3’te gösterilmişti. Saflaştırma ve donarak kurutma işlemleri sonunda elde edilen ağ yapı zincirlerinin spektroskopik karakterizasyonunun yapılabilmesi için, ağ yapı zincirlerinin çeşitli çözücüler veya çözücü sistemleri içerisinde çözülmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, hidrofobik blok uzunluğunun reolojik özelliklere etkisinin incelenebilmesi amacıyla, sentez sonrası jeller çözünürlük testlerine tabi tutulmuşlardır.

5.4.1 Anyonik yüzey aktif madde (sds) içerisindeki çözünürlük denemeleri

% 10 (ağ./hac.) başlangıç monomer konsantrasyondaki sentez sonrası jeller, farklı konsantrasyonlara sahip yüzey aktif madde çözeltisine konularak şişme davranışları incelenmiştir. Şekil 5.8’de jellerin relatif şişme oranlarının (m_{rel}) zamana bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. HMPAAm jellerinin ilginç özelliklerinden biri, bu jellerin yüksek sıcaklıklarda dahi çözünmemesine rağmen SDS çözeltisi içinde çözünebilmeleridir.



Şekil 5.8: HMPAAm jellerinin farklı konsantrasyonlardaki yüzey aktif madde çözeltisindeki şişme davranışı. $C_0 = \% 10$ (ağ./hac.).

Şekil 5.8, fiziksel çapraz bağlı jellerin su ve % 1 (ağ./hac.) SDS içerisinde kararlı olduğunu ancak % 5 (ağ./hac.) ve daha yüksek konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerinde çözünebildiğini göstermektedir. Bu durum fiziksel çapraz bağların fazla miktardaki SDS ile ayrıştırılabildiğini göstermektedir. Fazla miktardaki yüzey aktif maddenin hidrofobik blokları dağıtabilmesi hidrojeldeki çapraz bağların fiziksel olduğunu ispatlamaktadır.

5.4.2 Elektrolit kullanılarak gerçekleştirilen çözünürlük denemeleri

% 5 (ağ./hac.) başlangıç monomer konsantrasyonundaki sentez sonrası 1 gram jel, 0,5 M NaCl çözeltisi ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Oda sıcaklığı, 50 °C ve 80 °C'de gerçekleştirilen denemeler sonucunda jellerin 50 °C ve 80 °C sıcaklığında çözünürken, oda sıcaklığında çözünmediği görülmüştür.

Aynı deneme % 5 (ağ./hac.) başlangıç monomer konsantrasyonundaki sentez sonrası 1 gram jelin 0,5 M NaCl çözeltisi ile 50 mL'ye tamamlanmasıyla gerçekleştirildiğinde jellerin 50 °C ve 80 °C'de dahi çözünmediği gözlenmiştir.

Bu durum sentez sonrası HMPAAm jellerinin çözünbilmesi için sıcaklık, SDS ve elektrolit parametrelerinin oldukça önemli olduğunu ortaya koymaktadır. 10 mL hacimde, 0,5 M NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen çözünürlük denemesinde sentez sonrası jelin ağ yapısında bulunan 0,07 gram SDS'den dolayı çözelti içerisinde % 0,7 (ağ./hac.) konsantrasyonunda SDS bulunmaktayken, ikinci denemede 50 mL hacimde SDS konsantrasyonu % 0,14 (ağ./hac.) olmaktadır. İkinci denemede, 50 mL hacimdeki çözünürlük denemesinin başarısız olması bu konsantrasyon farkından kaynaklanmaktadır.

5.4.3 Çeşitli solventler ile gerçekleştirilen çözünürlük denemeleri

HMPAAm jellerinden izole edilen ağ yapı zincirlerinin, çeşitli solvent ve solvent karışımları içerisindeki çözünme davranışı Çizelge 5.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1: HMPAAm jellerinden izole edilen ağ yapı zincirlerinin çeşitli solvent ve solvent karışımları içerisindeki çözünme davranışı (X; çözünürlük denemesinin başarısız, √; çözünürlük denemesinin başarılı olduğunu göstermektedir.).

Çözücü	Sıcaklık	Çözünürlük
N-Metil-2-Prolidon	Oda sıcaklığı	X
	50 °C	X
	80 °C	X
Toluen	Oda sıcaklığı	X
	50 °C	X
	80 °C	X
Dimetil Sülfoksit	Oda sıcaklığı	X
	50 °C	√
	80 °C	√
Tetrahidrofur	Oda sıcaklığı	X
	50 °C	X
Asetonitril	Oda sıcaklığı	X
	50 °C	X
Hekzan	Oda sıcaklığı	X
	50 °C	X
Metanol	Oda sıcaklığı	X
	50 °C	X
Metanol/Su (7/3)	Oda sıcaklığı	X
	50 °C	X
Metanol/Su (8/2)	Oda sıcaklığı	X
	50 °C	X
Kloroform	Oda sıcaklığı	X
Diklorometan	Oda sıcaklığı	X
Dimetil Formamid	Oda sıcaklığı	X
	50 °C	X
	80 °C	X

Çözünürlük denemeleri sırasındaki sıcaklıklar uygulamalarında, çözücülerin kaynama noktaları dikkate alınmıştır. Çizelge 5.1’de gösterilen sonuçlara göre, HMPAAm jellerinden izole edilen ağ yapı zincirleri; çözünürlük denemelerinde kullanılan çözücüler arasından sadece dimetil sülfoksit içerisinde ve minimum 50 °C sıcaklıkta çözünebilmektedir. Ancak, 80 °C’de gerçekleşen çözünme, 50 °C’deki çözünme davranışından oldukça hızlıdır.

5.5 Ağ Yapı Zincirlerinin Karakterizasyonu

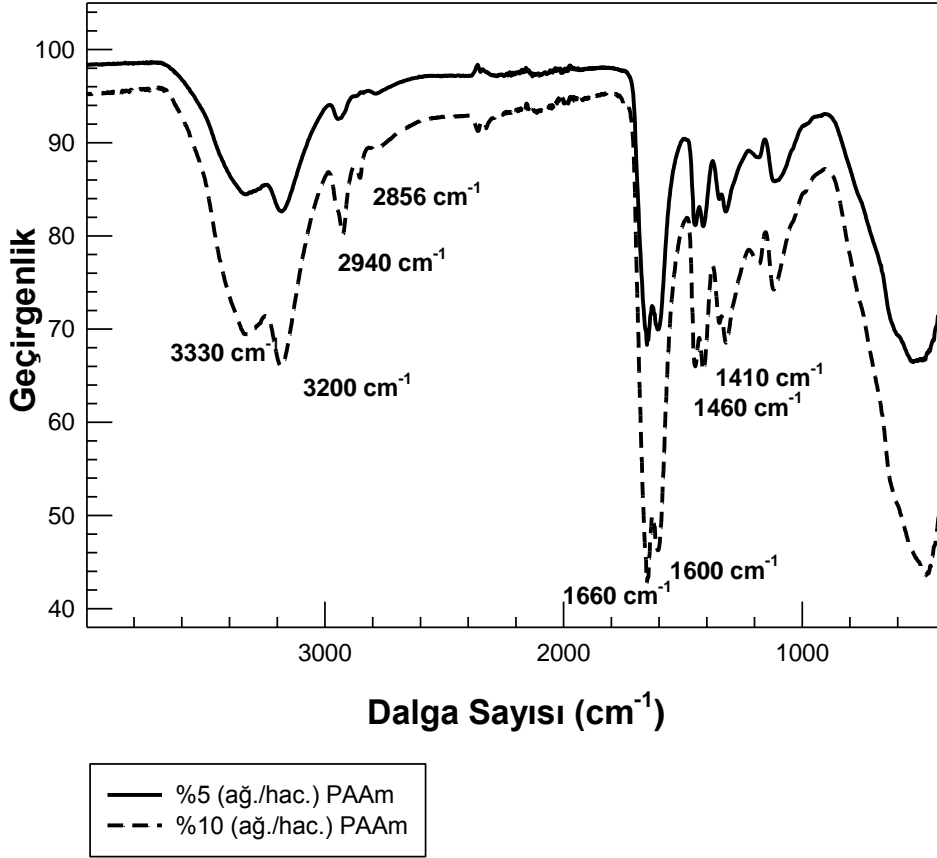
Yukarıdaki bölümlerde hidrofobik etkileşimlerle oluşan fiziksel jellerin karakteristik şişme davranışları gösterdiği açıklanmıştır. Hidrofofların polimer ağ yapısına katılmalarındaki davranışları hakkında ayrıntılı bilgiler elde edebilmek için ise öncelikle HMPAAm jellerinin çeşitli çözücüler ya da çözeltiler içerisinde daldırılmasıyla çözünürlük testleri yürütülmüştür. Kuvvetli hidrofobik etkileşimler nedeniyle HMPAAm jelleri suda çözünmezken, SDS çözeltisinde ya da 80 °C sıcaklıkta DMSO içerisinde çözünebilmektedir.

Bu kısımda SDS çözeltisi ve DMSO içerisinde çözünebilir ağ yapı zincirleri üzerindeki bloklu yapının mevcudiyetinin ispat edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi için karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Bu amaçla % 10 (ağ./hac.) başlangıç monomer konsantrasyonundaki (C_0) HMPAAm jeli seçilmiştir. Ağ yapı zincirleri üzerindeki bloklu yapının gösterilmesi amacıyla C_0 =% 5 (ağ./hac.) HMPAAm jeli hazırlanmıştır. Hidrofofların polimer ağ yapısına katıldığıının gösterilmesi amacıyla aynı sentez şartlarında (hidrofob monomerin reaksiyon çözeltisine eklenme aşaması hariç) PAAm hazırlanarak karşılaştırma yapılmıştır.

FT-IR, ¹H-NMR ve reolojik ölçümler ile elde edilen karakterizasyon sonuçları aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

5.5.1 FT-IR spektroskopisi sonuçları

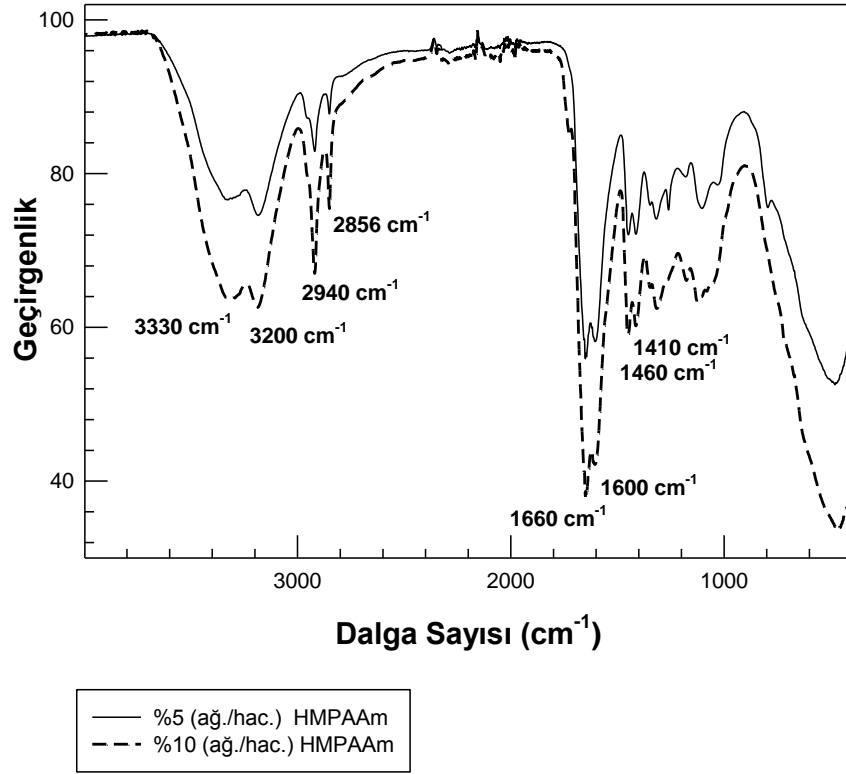
Deneysel çalışmalar kısmında ayrıntılarıyla anlatıldığı gibi, homopolimer poliakrilamid APS-TEMED başlatıcı sistemi varlığında ve su ortamında sentezlenmiştir. Şekil 5.9, 24 saat sentez süresi sonunda dondurularak kurutulan ve başlangıç monomer konsantrasyonu % 5 ve % 10 (ağ./hac.) olan PAAm’in FT-IR spektrumunu göstermektedir.



Şekil 5.9: Linear PAAm'in 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki FT-IR spektrumu. $C_0 =$ %5 ve %10 (ağ./hac.).

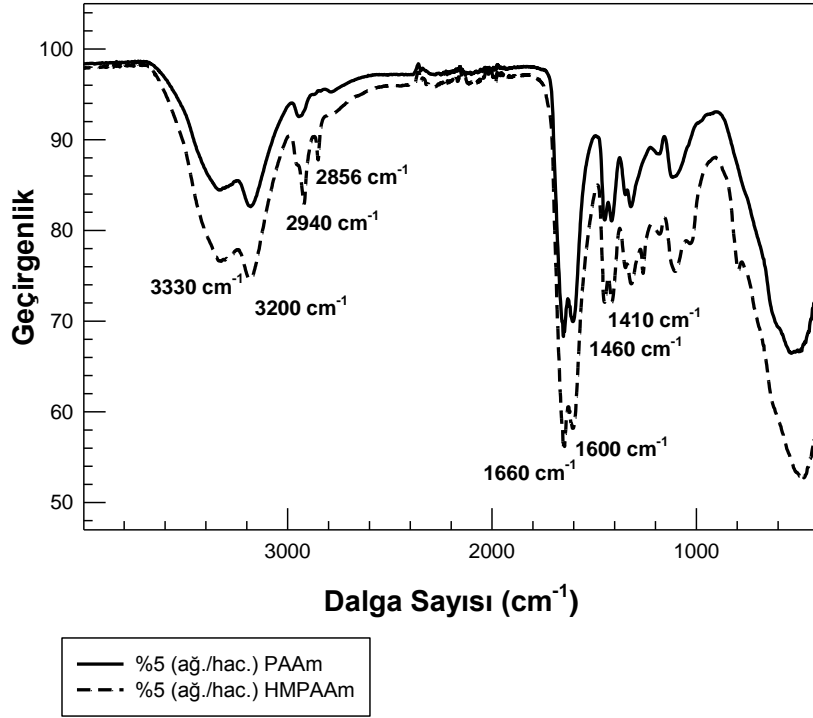
Şekil 5.9'da verilen lineer poliakrilamid FT-IR spektrumuna göre N-H gerilme piki 3330 cm^{-1} ve 3200 cm^{-1} 'de görülürken, C-H gerilme piki 2940 cm^{-1} ve 2856 cm^{-1} 'de yer almaktadır. PAAm zinciri üzerindeki karbonil gerilme piki 1660 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} 'de, $^1\text{C}=\text{N}$ rezonans piki 1460 cm^{-1} 'de, CH_2 açılmal deformasyon piki ise 1410 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. Şekil 5.9, 2856 cm^{-1} 'de yer alan C-H gerilme pikinin, başlangıç monomer konsantrasyonunun artmasıyla daha belirgin hale geldiğini göstermektedir.

HMPAAm jellerinden izole edilen ağ yapı zincirlerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.10'da görülmektedir.

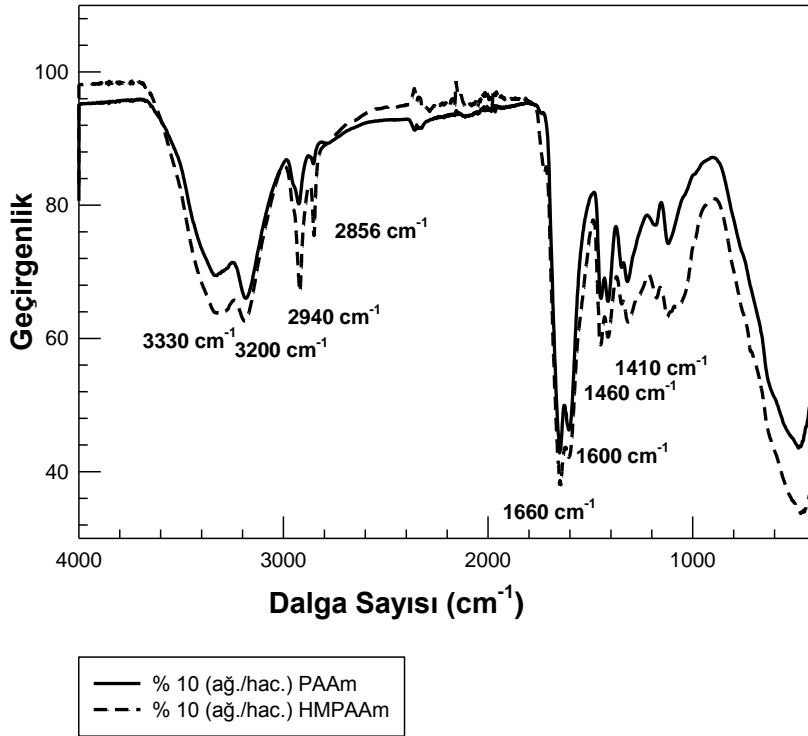


Şekil 5.10: HMPAAm jellerinden izole edilen ağ yapı zincirlerinin 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki FT-IR spektrumu. $C_0 = \%5$ ve $\%10$ (ağ./hac.).

Ağ yapı zincirleri, PAAm ile aynı titreşim piklerini içermekle birlikte artan başlangıç monomer konsantrasyonu ile 3330 cm^{-1} ve 3200 cm^{-1} N-H gerilme pikine ve 2940 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} C-H gerilme pikine ait absorpsiyon artmaktadır. Hidrofobik monomer C18'in hidrojel yapısına katıldığına anlaşılabilmesi amacıyla ağ yapı zincirlerinin ve PAAm'in aynı başlangıç monomer konsantrasyonundaki karşılaştırmalı FT-IR spektrumu şekil 5.11 ve şekil 5.12'de gösterilmektedir.

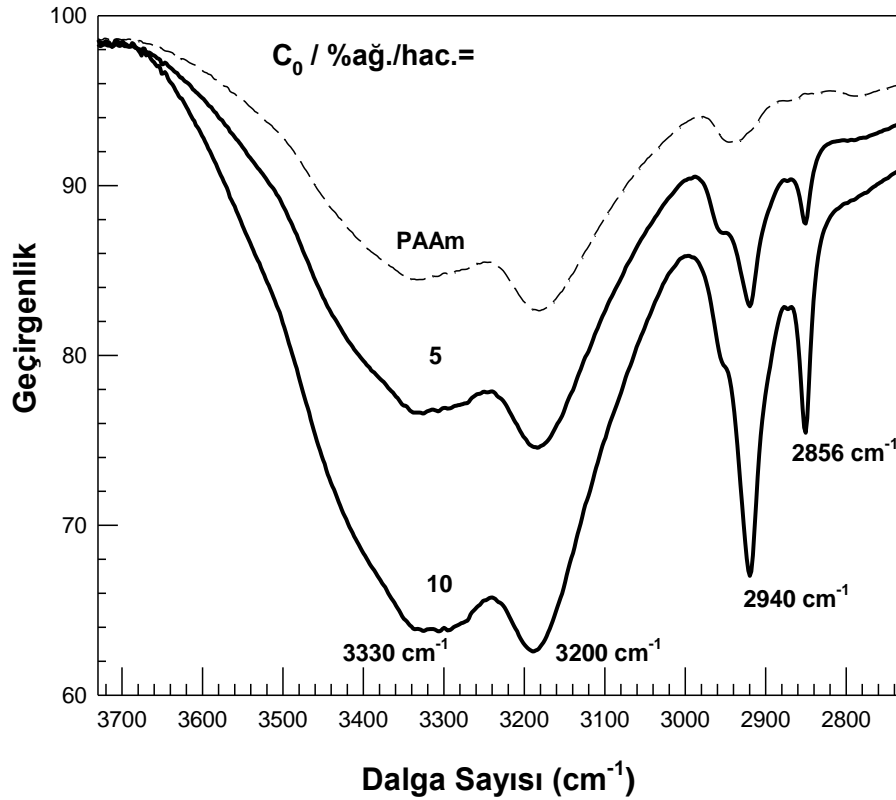


Şekil 5.11: Ağ yapı zincirlerinin ve linear PAAm'in 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki FT-IR spektrumu. C₀= %5 (ağ./hac.).



Şekil 5.12: Ağ yapı zincirlerinin ve linear PAAm'in 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki FT-IR spektrumu. C₀= %10 (ağ./hac.).

Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de gösterildiği gibi 2856 ve 2940 cm^{-1} metilen gerilme titreşimlerinden kaynaklanan absorpsiyon; HMPAAm jellerinden izole edilen ağ yapı zincirlerinde, aynı başlangıç monomer konsantrasyonunda sentezlenen PAAm’e göre daha kuvvetlidir. Bu durum, hidrofobik monomer C18’in hidrojel yapısına dahil olduğunu göstermektedir. Şekil 5.12’de HMPAAm jellerinden izole edilen ağ yapı zincirlerinin ve PAAm’in 2856 ve 2940 cm^{-1} metilen gerilme titreşiminden kaynaklanan absorpsiyon artışının karşılaştırmalı FT-IR spektrumu gösterilmektedir.



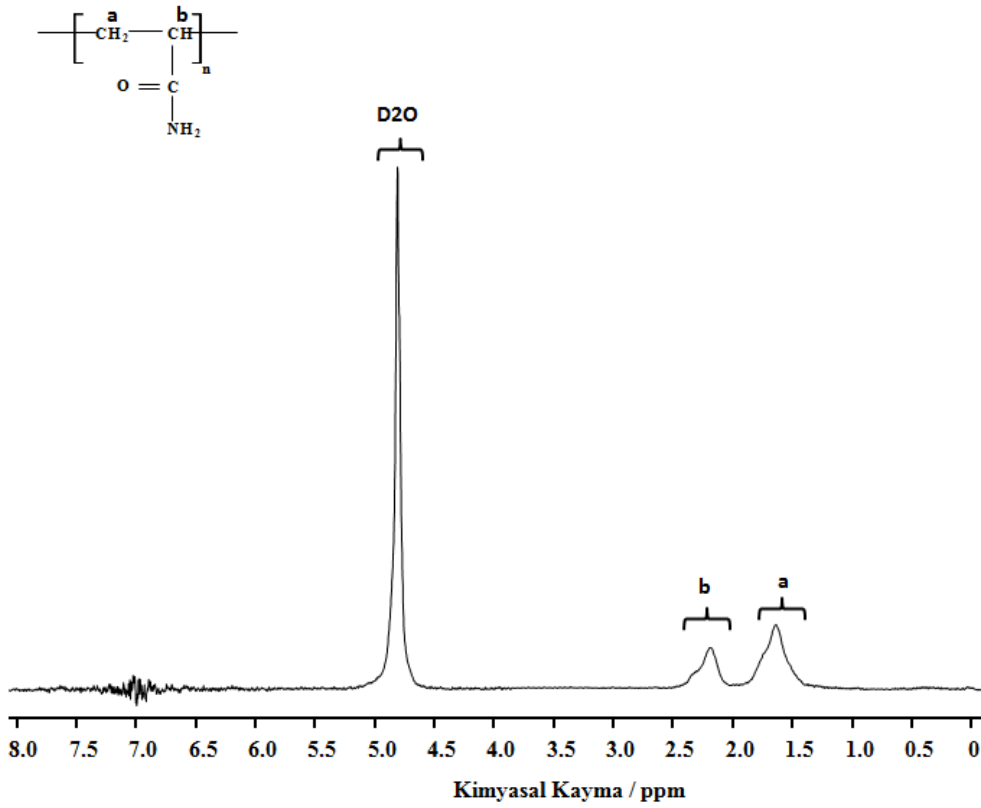
Şekil 5.13: Ağ yapı zincirlerinin (5 & 10) ve PAAm’in 2800 - 3700 cm^{-1} aralığındaki FT-IR spektrumu.

Şekil 5.13’te 2800 - 3700 cm^{-1} ’de görülen metilen gerilme titreşiminin ağ yapıdaki hidrofobik monomer C18’in katkısından dolayı HMPAAm jellerine ait ağ yapı zincirlerinde, lineer PAAm’e göre daha kuvvetli olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu noktalarda yer alan titreşimin hidrofobik monomer C18’in hidrojel yapısındaki blok uzunluğuna paralel olarak arttığı gözlenmektedir.

5.5.2 ¹H NMR spektroskopisi sonuçları

HMPAAm jellerindeki hidrofobik blokların varlığı FT-IR sonuçları ile ortaya konulmuştu. C18 hidrofobik monomerinin, polimer ağ yapısına girdiği ¹H-NMR sonuçları ile de ispat edilerek FT-IR sonuçlarının desteklenmesi amaçlanmıştır.

Hidrojellerden izole edilen ağ yapı zincirlerinin ¹H NMR spektroskopisi kullanılarak analiz edilmesi amacıyla öncelikle HMPAAm jelleri ve PAAm diyaliz yöntemi ile saflaştırılmıştır ve ardından donarak kurutulmuştur. Elde edilen ağ yapı zincirlerinin ve PAAm'in SDS barındırmadığını bir kez daha kontrol etmek amacıyla (diyalizin son aşamasında metilen mavisi yöntemi ile kontrol edilmişti) PAAm, D₂O içinde çözülmüş ve ¹H NMR spektrumu alınmıştır. Şekil 5.14'te lineer PAAm'in ¹H-NMR spektrumu görülmektedir.

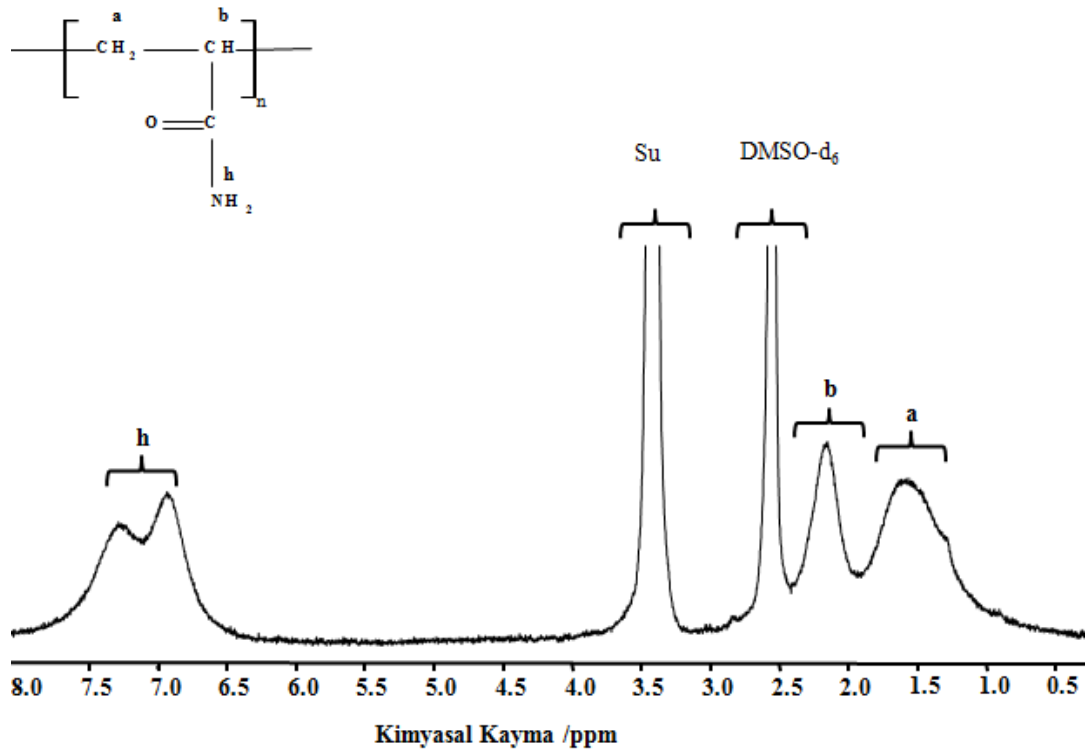


Şekil 5.14: Lineer PAAm'in 0 – 14 ppm aralığındaki ¹H-NMR spektrumu. Cp=3 mg/1mL D₂O, T=25 °C, a=.64 ppm, b= 2.19 ppm.

Poliakrilamid suda kolaylıkla çözüldüğünden DMSO-d₆ ile işlem yapmadan önce deneme amaçlı olarak diyaliz yöntemi ile saflaştırılan ve donarak kurutulan 0,003 g PAAm, 1 mL D₂O içinde çözülmüş ve Şekil 5.14'te gösterilen spektrum elde edilmiştir.

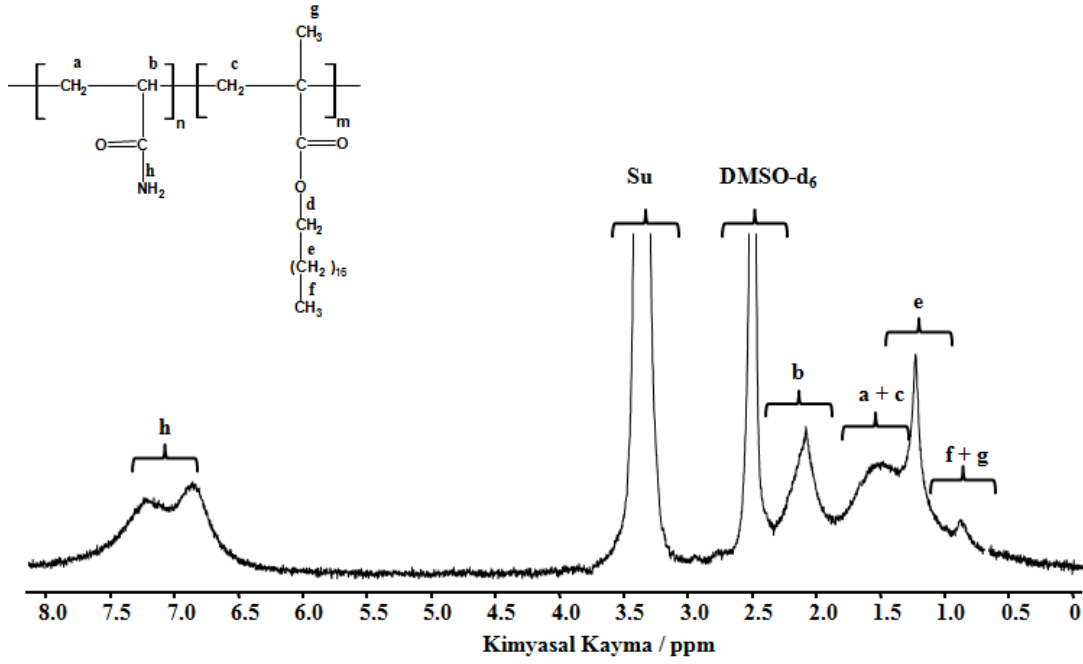
$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda poliakrilamid'e ait piklerin dışında hiçbir pike rastlanmamıştır. Yani akrilamid monomeri, SDS ve başlatıcı sisteminin (APS-TEMED) diyaliz yöntemiyle tamamen uzaklaştırıldığı görülmektedir.

Yukarıda bahsi geçen deneme ile ağ yapı zincirlerinin ve PAAm'in diyaliz işlemi ile oldukça başarılı bir şekilde saflaştırıldığı görülmüştür. Bunun sonucunda, ağ yapı zincirlerinden ve PAAm'den 0,01 gr. alınarak 1 mL DMSO- d_6 içinde 80 °C'de 1 gün boyunca bekletilerek çözülmüştür. Ardından NMR tüplerine konularak Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'da verilen spektrumlar elde edilmiştir.



Şekil 5.15: Linear PAAm'in 0 – 14 ppm aralığındaki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu. Cp=10 mg/1mL DMSO- d_6 , T=25 °C, a=1.64 ppm, b= 2.19 ppm, h=7.25 ve 6.86 ppm.

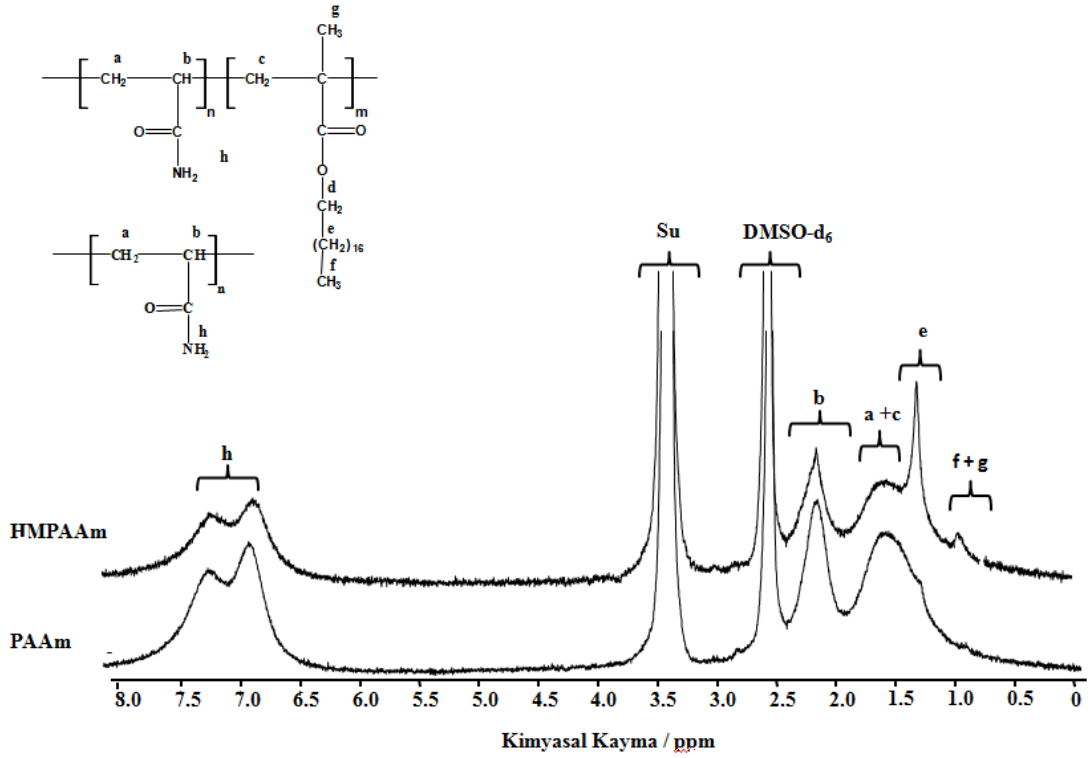
Şekil 5.15'te gösterildiği üzere lineer poliaakrilamidin DMSO- d_6 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 7,25 ve 6,86 ppm'de yer alan pikler (h) NH_2 grubuna ait proton pikleridir. Bununla birlikte, polimer ana zincirindeki $-\text{CH}$ (b) grubuna ait pik 2,10 ppm'de bulunurken CH_2 grubuna ait (a) pik ise 1,53 ppm'de görülmektedir.



Şekil 5.16: Ağ yapı zincirlerinin 0 – 14 ppm aralığındaki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu. $C_0 = \%10$ (ağ./hac.), $C_p = 10 \text{ mg/mL DMSO-d}_6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, f ve $g = 0.85$, $e = 1.24$, a ve $c = 1.64$ ppm, $b = 2.19$ ppm, $h = 7.25$ ve 6.86 ppm.

Hidrofobik blokta bulunan α metil ve terminal metil grubuna ait proton pikleri ($f + g$) 0,85'te, $(\text{CH}_2)_{16}$ uzun alkil zincirindeki metilen grubundaki protonların (e) 1,24 ppm'de yer aldığı görülmektedir. 1,49 ppm'de yer alan pik ($a + c$), polimer ana zincirinde bulunan hidrofilik ve hidrofobik bloklardaki $-\text{CH}_2-$ grubunun protonlarına aittir. Ana zincirdeki hidrofilik bloktan ileri gelen 2,10 (b) piki metin grubuna ait protonlardan, 7,25 ve 6,86 (h) amid grubunun protonlarından ileri gelmektedir.

Şekil 5.17'de ağ yapı zincirlerinin ve lineer PAAm'in karşılaştırmalı $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmektedir.



Şekil 5.17: Ağ yapı zincirlerinin (HMPAAm'e ait) ve PAAm'in DMSO-d₆ içerisindeki ¹H NMR spektrumu. Cp=10 mg/mL, T=25 °C.

HMPAAm jellerinin kimyasal yapısını ve içeriğini belirlemek amacıyla yapılan ¹H NMR sonuçları Şekil 5.17'de verilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla aynı koşullarda sentezlenen ve saflaştırılan PAAm'in de aynı koşullarda gerçekleştirilen ¹H NMR analizi verilmiştir. Hidrofobik blokların kopolimer omurgasına katılmasından dolayı HMPAAm jellerinden izole edilen ağ yapı zincirlerinin ¹H NMR spektrumu, PAAm'e ait spektrumdan farklı olarak iki adet pik içermektedir. Bu karakteristik piklerden 0,9 ppm'de yer alan pik C18 ünitesinde yer alan uç CH₃ ve tersiyer karbon atoma bağlı CH₃ grubuna ait protona aittir. 1,2 ppm'de yer alan bir diğer karakteristik pik C18 ünitesinde -(CH₂)₁₅ alkin zincirine ait protonlara aittir.

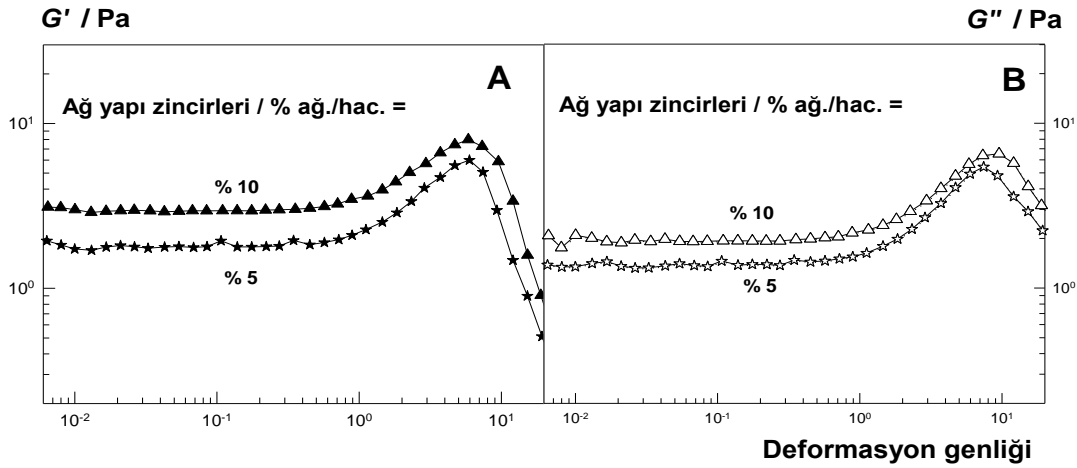
5.5.3. Hidrofobik modifiye poliakrilamid jellerinden elde edilen polimer çözeltilerinin reolojik özellikleri

Misel kopolimerizasyon tekniği kullanılarak hazırlanan HMPAAm jellerinde, hidrofobların polimer ağ yapısına katıldığı ¹H NMR ve FT-IR analizleri ile gösterilmiştir. Bu kısımda ise başlangıç monomer konsantrasyonunun değişimi ile

polimer ağ yapısındaki hidrofobik blok uzunluğunun değişimi incelenmiştir. SDS misellerinin 0,5 M NaCl çözeltisi içerisindeki agregasyon sayısı (N_{agg}) 200 olduğu için % 5 ve % 10 (ağ./hac.) başlangıç monomer konsantrasyonundaki HMPAAm jellerinin ağ yapı üzerindeki hidrofobik blok uzunluğu (N_H) sırasıyla 12 ve 23'tür. Hidrofobik blok uzunluğunun artmasından dolayı etkileşimlerin kuvvetlendiğini açıklamak amacıyla HMPAAm jelleri bölüm 5.4'te ayrıntılarıyla anlatıldığı gibi uygun çözücü ortamında çözülmüştür. Elde edilen polimer çözeltilerinin viskometrik ve reolojik davranışı incelenerek aşağıda ayrıntılarıyla açıklanmıştır.

Tüm ölçümler, reometre cihazının 4° konik açı ve 40 mm çapa sahip plakası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Viskozite testleri ile malzemenin akış özellikleri incelenirken salınımsal deformasyon testleri ile malzemenin deformasyona karşı tepkileri incelenmiştir.

İlk olarak, genlik tarama testi ile malzemeye artan büyüklükte deformasyon uygulanarak, uygulanan deformasyona karşı verilen lineer tepki aralığı (LVER) tayini yapılmıştır. Şekil 5.18, 0,5 M NaCl-% 0,7 (ağ./hac.) SDS içerisinde 50°C 'de hazırlanan polimer çözeltilerinin 0,001 ile 100 deformasyon değerlerindeki elastik ve viskoz modüllerini göstermektedir.

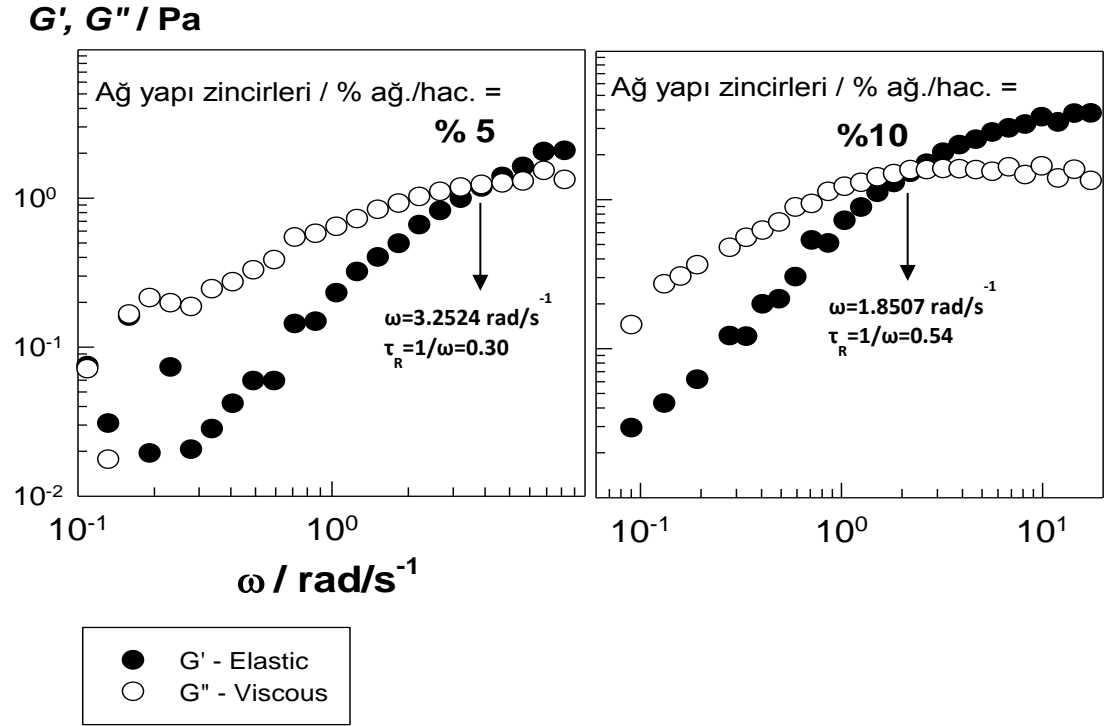


Şekil 5.18: HMPAAm jellerine ait polimer çözeltilerinin deformasyona bağlı olarak elastik modüllerinin, G' , (sol) ve viskoz modüllerinin, G'' , (sağ) değişimi. C_0 =% 5 ve %10 (ağ./hac.), C_p =% 0,5 (ağ./hac.), NaCl=0,5 M ve SDS = % 0,7 (ağ./hac.), $T=25^\circ\text{C}$.

Şekil 5.18'de gösterildiği gibi artan başlangıç monomer konsantrasyonu ile birlikte hem elastik (A) hem de viskoz (B) modül değerleri artmaktadır. Hazırlanan polimer çözeltilerinin elastik modüllerinin viskoz modüllerinden daha yüksek olduğu

görülmektedir. Ayrıca, % 100 deformasyon değerlerinden daha büyük değerlerde jel yapısının bozulduğu görülmektedir. Lineer bölgede, malzemenin yapısı bozulmadan test yapılmaktadır. Lineer bölge dışında ise malzemenin yapısı bozulmaya başlamaktadır.

Lineer viskoelastik bölgenin belirlenmesinin ardından frekans tarama testi yapılmıştır. Frekans tarama testi aracılığıyla farklı zaman skalalarında polimer çözeltilerinin kendine has özellikleri incelenmiştir. Frekans tarama testinde, hazırlanan polimer çözeltilerinin elastik ve viskoz modülleri (G' ve G'') frekansa bağlı olarak ölçülmektedir. Şekil 5.19'da frekansa karşı elastik modülüsü (G') siyah renkte, viskoz modülüs (G'') beyaz renkte görülmektedir.



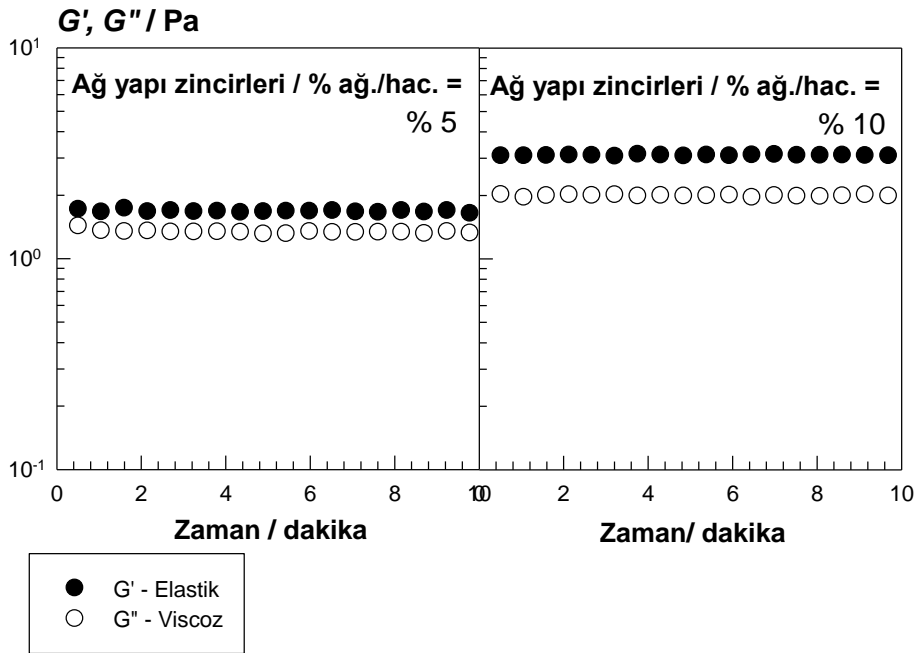
Şekil 5.19: HMPAAm jellerine ait polimer çözeltilerinin elastik modüllerinin (siyah sembol) ve viskoz modüllerinin (beyaz sembol) frekansa (ω) bağlı olarak değişimi. $C_0 = \%5$ ve $\%10$ (ağ./hac.), $C_p = \%0,5$ (ağ./hac.), $\text{NaCl} = 0,5 \text{ M}$ ve $\text{SDS} = \%0,7$ (ağ./hac.), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Şekil 5.19'da, çözeltilerin belirli bir frekansa kadar viskoz modüllerin elastik modüllerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, düşük frekanslarda sistemin sıvı gibi davrandığını ortaya koymaktadır. Öte yandan, belirli bir frekansta viskoz ve elastik modüllerin birbirlerine eşit olduğu görülmektedir. Ancak, sentez sırasında kullanılan başlangıç monomer konsantrasyonunun artmasıyla birlikte keşişme noktası ($G' = G''$) düşük frekanslara doğru kaymaktadır. Polimer

çözeltilerinin G' ve G'' değerlerinin birbirine eşit olduğu frekans kullanılarak belirlenen karakteristik relaksasyon zamanları sırasıyla 0,31, 0,53'tür. Bu durum $C_0 = \% 10$ (ağ./hac.) sentezlenen HMPAAm jelinin ağ yapı zincirleri arasındaki etkileşimlerin, $C_0 = \% 15$ (ağ./hac.) sentezlenen HMPAAm jeline göre daha kuvvetli olduğunu göstermektedir.

Frekans tarama testinin ardından 1 rad/s frekans değerinde 0,01 deformasyon uygulanarak tek frekans testi uygulanmıştır. Bu ölçüm metodu ile polimer çözeltilerinin elastik ve viskoz modülleri zamana bağlı ölçülmüştür.

Şekil 5.20, elastik ve viskoz modüllerin zamana bağlı olarak değişimini göstermektedir. Siyah semboller elastik modülü, beyaz semboller ise viskoz modülü temsil etmektedir.

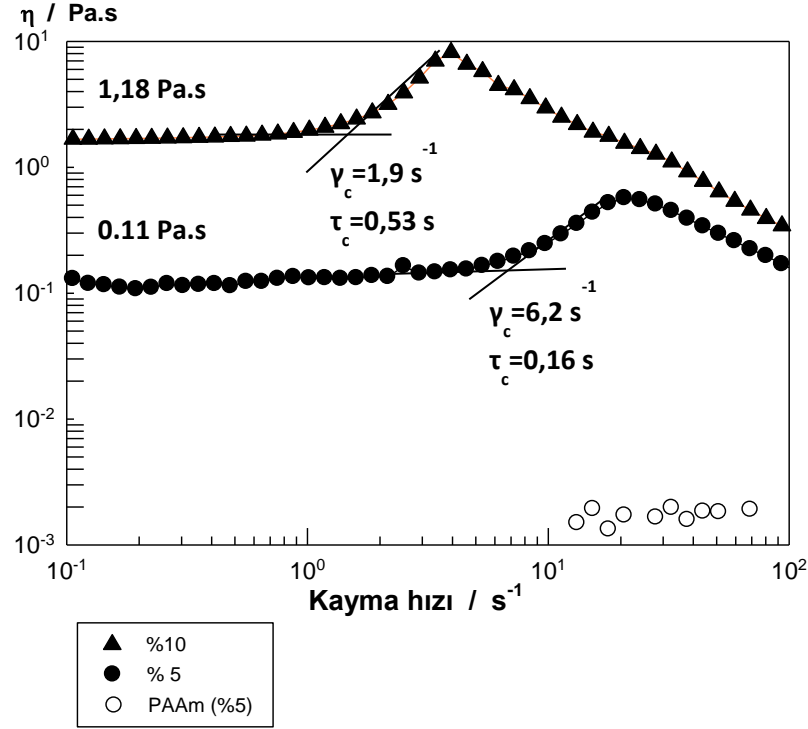


Şekil 5.20: HMPAAm jellerine ait polimer çözeltilerinin elastik modül G' (siyah sembol) ve viskoz modüllerinin G'' (beyaz sembol) zamana bağlı olarak değişimi. $C_0 = \% 5$ ve $\% 10$ (ağ./hac.), $C_p = \% 0,5$ (ağ./hac.), $NaCl = 0,5$ M ve $SDS = \% 0,7$ (ağ./hac.), $T = 25$ °C.

Şekil 5.20 her iki modülün de zamana bağlı olarak stabil olduğunu ve başlangıç monomer konsantrasyonunun artmasıyla, polimer çözeltilerinin her iki modülünün de arttığını göstermektedir. Burada elastik modül jelin enerji depolamasıyla ilgili olan elastik davranışını, viskoz modül ise jelin enerji kaybı ile ilgili olan viskoz davranışını temsil etmektedir. Buna göre, 1 rad/s frekans ve 0,01 deformasyon değerinde, hem $\% 10$ (ağ./hac.) hem de $\% 5$ 'e (ağ./hac.) başlangıç monomer

konsantrasyonunda sentezlenen HMPAAm jellerinin % 0,5 polimer konsantrasyonundaki çözeltileri katı gibi davranmaktadır.

Salınımsal deformasyon testlerinin ardından polimer çözeltilerinin viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.21, 0,5 (ağ./hac.) polimer konsantrasyonunda hazırlanan çözeltilerin viskozitelerinin kayma hızına göre değişimini göstermektedir.



Şekil 5.21: HMPAAm jellerine ve PAAm'e ait çözeltilerin görünür viskozitesinin kayma hızına bağlı olarak değişimi. Cp=%0,5 (ağ./hac.), NaCl=0,5 M ve SDS = % 0,7 (ağ./hac.), T=25 °C.

Şekil 5.21'de görüldüğü gibi lineer poliakrilamid çözeltilerinin viskozitesi, hidrofobik modifiye edilmiş polimerlerin çözeltilerinin viskozitesinden oldukça düşüktür. Bu durum, hidrofobik komonomer C18'in polimer ağ yapısına girdiğini açıkça ortaya koymaktadır. Bunun yanı sıra polimer çözeltileri, düşük kayma hızlarında Newton-tipi davranış, ardından kayma incelmesinin başlangıcından önceki bölgede ise kayma kalınlaşması göstermektedir. Kayma hızına paralel olarak viskozitenin artışı molekül içi hidrofobik etkileşimlerin zayıflayıp moleküller arası etkileşimlerin kuvvetlenmesinden kaynaklanmaktadır.

Kayma kalınlaşmasının başladığı kritik kayma hızı γ_c karakteristik bir zaman süresinin ölçülmesine olanak vermektedir ($\tau_c=1/\gamma_c$).

Buna göre % 10 ve % 5 başlangıç monomer konsantrasyonunda sentezlenen HMPAAm jellerine ait polimer çözeltilerinin τ_c değerleri sırasıyla 0,53, 0,16 ve sıfır kayma viskoziteleri ise 1,18 ve 0,11'dir. Bu nedenle, aynı hidrofob içeriğindeki jellerin (molce % 2) başlangıç monomer konsantrasyonunun artmasıyla τ_c değerlerinin azaldığı, sıfır kayma viskozitesinin ise arttığı gözlenmektedir. Bu durum başlangıç monomer konsantrasyonunun artışıyla hidrofobik blok uzunluğunun artmasından dolayı hidrofobik etkileşimlerin kuvvetlendiğini ve etkileşimlerin yaşam süresinin arttığını göstermektedir. Kayma kalınlaşmasının ardından gözlenen kayma incelmesinin nedeni ise hidrofobik etkileşimlerin yüksek deformasyon hızının etkisi ile dağıtılmasıdır

6. SONUÇLAR

Hidrofilik polimer zinciri boyunca rastgele asılı hidrofobik bloklar oluşturularak hidrofobik modifiye poliakrilamid (HMPAAm) jellerinin sentezlendiği bu çalışmada, ağ yapı zincirlerinin mikro yapısı ve sentez şartlarına bağlı değişimi ile ilgili elde edilen sonuçlar şunlardır:

- HMPAAm jellerin mekanik özellikleri incelendiğinde, başlangıç monomer konsantrasyonunun artmasıyla ağ yapısındaki hidrofobik blok uzunluğunun ve dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğunun artmasından dolayı jellerin elastik modül değerlerinin arttığı görülmüştür.
- HMPAAm jellerinin sudaki şişme davranışlarının incelendiği denemeler, jel ağ yapısı içerisindeki SDS karşıt iyonlarının osmotik basıncı sebebiyle jellerin olağandışı şişme kinetikleri gösterdiğini ortaya koymuştur. Şişme eğrilerindeki maksimum nokta, jel ağ yapısından salınan maksimum SDS miktarına karşılık gelmektedir. Metilen mavisi deneyi, jel ağ yapısından salınan SDS miktarının 10 gün sonunda $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$ 'nin altına indiğini göstermiştir. HMPAAm jelleri, yapılarındaki SDS nedeniyle ilk olarak iyonik jel gibi davranarak yüksek şişme kapasitesi göstermektedir. Yapılarındaki SDS'nin uzaklaşması ile nötral jeller gibi davranarak daha düşük şişme oranlarında dengeye gelmektedirler. Saf su içerisinde gerçekleştirilen şişme deneyi ile denge durumuna gelen jeller, yapılarındaki tüm SDS'yi, reaksiyona girmemiş monomeri ve başlatıcı sistemini suya salarak saf hale geçmektedirler.
- Farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarında sentezlenen jellerin şişme kinetikleri kıyaslandığında, şişme eğrilerindeki maksimum noktasının ($m_{rel,pik}$) başlangıç monomer konsantrasyonunun azalmasına zıt olarak arttığı görülmüştür. Bunun nedeni başlangıç monomer konsantrasyonundaki dolayısıyla hidrofobik blok uzunluğundaki artışın hidrofobik etkileşimleri güçlendirmesi ve jelin elastik kısmını oluşturan bu fiziksel çapraz bağların şişmeye zıt yönde bir direnç oluşturmalarıdır. Hidrofobik blok uzunluğu

arttıkça hidrofobik etkileşimler artmaktadır. Dolayısıyla maksimum şişme derecesi azalmaktadır.

- Şişme deneyi uygulanan jellerin kurutulmasından sonra hesaplanan jel fraksiyonu $0,90 \pm 0,07$ olarak tespit edilmiştir. Jel fraksiyonunun yüksek olması, şişme deneyi sırasında hidrofobik etkileşimlerin zarar görmediğini ortaya koymaktadır. HMPAAM jelleri kuvvetli hidrofobik etkileşimlere sahiptir ve suda çözünmemektedir.
- HMPAAM jellerinin saflaştırılmasından sonra ağ yapı zincirlerinin spektroskopik ve reolojik karakterizasyonunun yapılabilmesi amacıyla gerçekleştirilen çözünürlük çalışmaları, hidrojellerin sadece yüzey aktif madde ($>3\%$ ağ./hac.) çözeltisinde değil, aynı zamanda $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de DMSO içerisinde çözünebildiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, sentez sonrası hidrojeller $0,7\%$ (ağ./hac.) SDS- $0,5\text{ M}$ NaCl çözeltisi içerisinde çözünebilmektedir.
- Hidrojellerin uygun koşullar altında DMSO- d_6 'da çözüldürülmeleri sonrası gerçekleştirilen $^1\text{H-NMR}$ analizinde, HMPAAM jellerinin spektrumunda PAAM'e ait spektrumdan farklı olarak iki adet pik ($0,9\text{ ppm}$ ve $1,2\text{ ppm}$) görülmektedir. Bu durum hidrofobik blokların kopolimer omurgasına katıldığını göstermektedir.
- FT-IR analizleriyle, HMPAAM jellerinde $2800 - 3700\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen metilen gerilme titreşiminin, lineer PAAM'e göre daha kuvvetli olduğu görülmüştür. Bu durum, C18'in hidrojel yapısına katıldığını ispatlamaktadır. Ayrıca bu noktalarda yer alan titreşim, hidrofobik monomer C18'in hidrojel yapısındaki blok uzunluğuna paralel olarak artmaktadır.
- $0,5\text{ M}$ NaCl çözeltisi içerisinde çözülen sentez sonrası jellerin viskozitelerinin, sentez sırasında kullanılan başlangıç monomer konsantrasyonuna paralel olarak artması, ağ yapı zincirleri arasındaki etkileşimlerin giderek kuvvetlendiğini göstermiştir. C_0 'ın artması ile etkileşimlerin kuvvetlenmesi hidrofobik monomer C18'in hidrojel yapısındaki blok uzunluğunun arttığını kanıtlamıştır. Aynı jel çözeltilerinin karakteristik relaksasyon zamanlarının C_0 artışıyla beraber artışı hidrojel yapısındaki blok uzunluğunun arttığını desteklemiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Rogovina L. , Vasil'ev V. and Braudo E.** (2008). Definition of the concept of polymer gel. *Polym. Sci. Ser. C+*, 50, 85-92.
- [2] **Shapiro Y.E.** (2011) Structure and dynamics of hydrogels and organogels: An NMR spectroscopy approach. *Prog. Polym. Sci.*, 36, 1184– 1253.
- [3] (a) **Abdallah DJ, Weiss RG.** (2000). Organogels and low molecular mass organic gelators. *Adv Mater*; 1, 1237–1247.
- [4] (b) **Abdallah DJ, Weiss RG.** (2000). n-alkanes gel n-alkanes and many other organic liquids. *Langmuir*; 16, 352–355.
- [5] **Terech P, Weiss RG.** Low molecular mass gelators of organic liquids and properties of their gels. *Chem Rev*, 97, 3133–59.
- [6] **Van Esch JH, Feringa BL.** (2000). New functional materials based on self assembling organogels: from serendipity towards design. *Angew Chem Int* , 3, 2263–6.
- [7] **Lake, G.J. and Thomas, A.G.** (1967). Strength of Highly Elastic Materials, *P. Roy. Soc. Lond. A Mat.*, 300, 108-119.
- [8] **Schulz, D.N., Bock, J., Valint Jr PL.** (1994). Macromolecular complexes in chemistry and biology, *Springer*, p.1.
- [9] **Feng, Y., Bilon, L., Grassl B., Khoukh, A. and François, J.** (2001). Hydrophobically Associating Polyacrylamides and Their Partially Hydrolyzed Derivatives Prepared by Post-Modifications. 1. Synthesis and Characterization, *Polymer*, 43, 2055-2064.
- [10] **Candau, F., Biggs, S., Hill, A. and Selb, J.** (1994). Synthesis, structure and properties of hydrophobically associating polymers, *Prog. Org. Coat.*, 24, 11-19.
- [11] **Candau, F., Selb, J.** (1999). Hydrophobically-Modified Polyacrylamides Prepared By Micellar Polymerization, *Adv. Colloid Interfac.*, 79, 149-172.
- [12] **Kujawa, P., Audibert-Hayet, A., Selb, J., Candau, F.** (2004). Rheological Properties of Multisticker Associative Polyelectrolytes in Semidilute Aqueous Solutions, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 42, 1640–1655.
- [13] **Volpert, E., Selb J. and Candau F.** (1998). Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide, *Polymer*, 39, 1025-1033.
- [14] **Abdurrahmanoglu, S.; Can, V.; Okay, O.** (2009). Design of high-toughness polyacrylamide hydrogels by hydrophobic modification, *Polymer*, 50, 5449-5455.

- [15] **Abdurrahmanoglu, S.; Cilingir, M.; Okay, O.** (2011). Dodecyl methacrylate as a crosslinker in the preparation of tough polyacrylamide hydrogels, *Polymer*, *52*, 694-699.
- [16] **Tuncaboylu D. C., Sari M., Oppermann W., and Okay O.** (2011). Tough and Self-Healing Hydrogels Formed via Hydrophobic Interactions, *Macromolecules*, *44*, 4997–5005.
- [17] **Almdal, K., Dyre, J., Hvidt, S., Kramer, O.** (1993). Towards a phenomenological definition of the term 'gel', *Polym. Gels and Networks*, *1*, 5-17.
- [18] **Kavanagh, G.M., Ross-Murphy, S.B.** (1998). Rheological characterisation of polymer gels, *Prog. Polym. Sci.*, *23*, 533-562.
- [19] **Yamauchi, A., Gels: Introduction. In: Osada, Y. and Kajiwara, K.** (2001) *Gels Handbook,1*, 4-11.
- [20] **De Gennes, P.G.** (1979) Scaling concepts in polymer physics, *Cornell University Press*, Ithaca and London, Chapter 5.
- [21] **Kavanagh, G.M., Ross-Murphy, S.B.** (1998). Rheological characterisation of polymer gels, *Prog. Polym. Sci.*, *23*, 533-562.
- [22] **Fujita, T., Watanabe, H. and Tanaka S.** (2007). Effects of salt addition on strength and dynamics of hydrophobic interactions, *Chem. Phys. Lett.*, *434*, 42–48.
- [23] **Queiroz, J.A., Tomaz, C.T. and Cabral, J.M.S.** (2001). Hydrophobic interaction chromatography of proteins, *J. Biotechn.*, *87*, 143–159.
- [24] **Brown, H.R.** (2007). A model of the fracture of double network gels, *Macromolecules*, *40*, 3815-3818.
- [25] **Shalaby, S.W., McCormick, C.L. and Butler, G.B.** (1991). Water-Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Applications. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC.
- [26] **Schulz, D.N. and Glass, J.E.,** (1991). Polymers as Rheology Modifiers. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC.
- [27] **Bock, J., Pace, S.J., Schulz, D.N.,** (1987) b. Enhanced Oil Recovery with Hydrophobically Associating Polymers containing Nvinyl Pyrrolidone Functionality. U.S. Pat., 4, 709-759.
- [28] **Bock, J., Siano, D.B., Valint, P.L. Jr., Pace, S.J.,** (1987) c. Structure and properties of hydrophobically associating polymers. *Polym. Mater. Sci. Eng.* *57*, 487–491.
- [29] **Bock, J., Siano, D.B., Valint, P.L., Jr., Pace, S.J.** (1989). Structure and properties of hydrophobically associating polymers. In: Glass, J.E. _Ed., Polymers in Aqueous Media: Performance through Association. *Advances in Chemistry Series No. 223*, American Chemical Society, Washington, DC, 411–424.
- [30] **Siano, D.B., Bock, J.** (1987). High Molecular Weight Terpolymers of Acrylamide, Acrylic Acid Salts and Alkylacrylamide. U.S. Pat. 4,694,058.

- [31] **Jacques, D.F., Bock, J.** (1988). Hydrophobically associating Polymers for Oily Water clean-up. U.S. Pat. 4,734, 205.
- [32] **Castelletto, V., Hamley, I. W., Xue, W., Sommer, C., Pedersen, J. S.Olmsted,** (2004). P. D., Rheological and Structural Characterization of Hydrophobically Modified Polyacrylamide Solutions in the Semidilute Regime, *Macromolecules*, *37*, 1492–1501.
- [33] **Wang, Y., Dai, Y.-H., Zhang, L., Luo, L., Chu, Y.-P., Zhao, S., Li, M.-Zh., Wang, E.-J., Yu, J.-Y.** (2004): Hydrophobically Modified Associating Polyacrylamide Solutions: Relaxation Processes and Dilational Properties at the Oil–Water Interface, *Macromolecules*, *37*, 2930–2937.
- [34] **Shashkina, Y. A., Zaruslov, Y. D., Smirnov, V. A., Philippova, O. E.** (2003): Hydrophobic Aggregation in Aqueous Solutions of Hydrophobically Modified Polyacrylamide in the Vicinity of Overlap Concentration, *Polymer*, *44*, 2289–2293.
- [35] **Turner S.R, Siano D.B and Bock J.,A** (1985). Microemulsion Process for Producing Acrylamide-Alkyl Acrylamide Copolymers. U. S. Patent, 4, 521-580.
- [36] **Leyrer, R. J. and Machtle, W.** (2000). Emulsion polymerization of hydrophobic monomers like stearyl acrylate with cyclodextrin as a phase transfer agent, *Macromol. Chem. Phys.*, *201*, 1235-1243.
- [37] **Lau, W.** (2002). Emulsion polymerization of hydrophobic monomers, *Macromol. Symp.*, *182*, 283-289.
- [38] **Chern, C.S. and Chen, T.J.** (1998). Effect of Ostwald ripening on styrene miniemulsion stabilized by reactive cosurfactants, *Colloid Surface A*, *138*, 65-74.
- [39] **Mazer, N. A., Benedek, G. B., Carey, M. C J.** (1976). An Investigation of the Micellar Phase of Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Sodium Chloride Using Quasielastic Light Scattering Spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, *80*, 1075-1985.
- [40] **Hoffmann, H., Rehage, H., Platz, G., Schorr, W., Thurn, H.; Ulbricht, W.** (1982). Investigations on a detergent system with rodlike micelles, *Colloid Polym. Sci.*, *260*, 1042-1056.
- [41] **Porte, G.; Appell, J.** (1981). Growth and size distributions of cetylpyridinium bromide micelles in high ionic strength aqueous solution *J. Phys. Chem.*, *85*, 2511-2519.
- [42] **Kern, F.; Lemarechal, P.; Candau, S. J.; Cates, M. E.** (1992). Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide in the presence of potassium bromide, *Langmuir*, *8*, 437-440.
- [43] **Khatory, A.; Lequeux, F.; Kern, F.; Candau, S. J.** (1993). Linear and nonlinear viscoelasticity of semidilute solutions of wormlike micelles at high salt content, *Langmuir*, *9*, 1456-1464.

- [44] **Aswal, V. K.; Goyal, P. S.; Thiyagarajan, P.** (1998). Small-Angle Neutron-Scattering and Viscosity Studies of CTAB/NaSal Viscoelastic Micellar Solutions, *J. Phys. Chem. B*, *102*, 2469-2473.
- [45] **Aswal, V. K.; Goyal, P. S.** (2000). Counterions in the growth of ionic micelles in aqueous electrolyte solutions: A small-angle neutron scattering study, *Phys. Rev. E*, *61*, 2947-2953.
- [46] **M. Kumbhakar, T. Goel, T. Mukherjee, H. Pal,** (2004). Role of micellar size and hydration on solvation dynamics: a temperature dependent study in triton-X-100 and brij-35 micelles, *J. Phys. Chem. B*, *108*, 19246–19254.
- [47] **A.K. Satpati, M. Kumbhakar, S. Nath, H. Pal,** (2008). Photoinduced electron transfer between quinones and amines in micellar media: tuning the Marcus inversion region, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, *200*, 270–276.
- [48] **M. Kumbhakar, S. Nath, H. Pal, A.V. Sapre, T. Mukherjee,** (2003). Photoinduced intermolecular electron transfer from aromatic amines to coumarin dyes in sodiumdodecyl sulphate micellar solutions, *J. Chem. Phys.* *119*, 388–399.
- [49] **V.K. Aswal, P.S. Goyal, P. Thiyagarajan,** (1998). Small-angle neutron-scattering and viscosity studies of CTAB/NaSal viscoelastic micellar solutions, *J. Phys. Chem. B*, *102*, 2469–2473.
- [50] **H. Rehage, H. Hoffmann,** (1988). Rheological properties of viscoelastic surfactant systems, *J. Phys. Chem.*, *92*, 4712–4719.
- [51] **A. Ait Ali, R. Makhloufi,** (1997). Linear and nonlinear rheology of an aqueous concentrated system of cetyltrimethylammonium chloride and sodium salicylate, *Phys. Rev. E*, *56*, 4474–4478.
- [52] **J.F.A. Soltero, J.E. Puig,** (1996). Rheology of the cetyltrimethylammonium tosilate–water system. 2. Linear viscoelastic regime, *Langmuir*, *12*, 2654–2662.
- [53] **M. Carver, T.L. Smith, J.C. Gee, A. Delichere, E. Caponetti, L.J. Magid,** (1996). Tuning of micellar structure and dynamics in aqueous salt-free solutions of cetyltrimethylammonium mono- and dichlorobenzoates, *Langmuir*, *12*, 691–698.
- [54] **P.A. Hassan, S.J. Candau, F. Kern, C. Manohar,** (1998). Rheology of wormlikemicelles with varying hydrophobicity of the counterion, *Langmuir*, *14*, 6025–6029.
- [55] **B.K. Mishra, S.D. Samant, P. Pradhan, S.B. Mishra, C. Manohar,** (1993). A new strongly flow birefringent surfactant system, *Langmuir*, *9*, 894–898.
- [56] **Mazer, N. A., Benedek, G. B., Carey, M. C.,** (1976). An Investigation Of The Micellar Phase Of Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Sodium Chloride Solutions Using Quasielastic Light Scattering Spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, *80*, 1075-1085.

- [57] **Molchanov, V.S., Philippova, O.E., Khokhlov, A.R. Kovalev, Y.A. and Kuklin, A.I.** (2007). Self-Assembled Networks Highly Responsive to Hydrocarbons, *Langmuir*, 23, 105-111.
- [58] **Kumar, S., Bansal, D. and Din, K.** (1999). Micellar Growth in the Presence of Salts and Aromatic Hydrocarbons: Influence of the Nature of the Salt, *Langmuir*, 15, 4960-4965.
- [59] **Kunieda, H., Ozawa, K. and Huang, K.L.** (1998). Effect of oil on the surfactant molecular curvatures in liquid crystals, *J. Phys. Chem. B*, 102, 831-838.
- [60] **Siriwatwechakul, W., LaFleur, T., Prud'homme, R.K. and Sullivan, P.** (2004). Effects of Organic Solvents on the Scission Energy of Rodlike Micelles, *Langmuir*, 20, 8970-8974.
- [61] **Frank S., Lauterbur P. C.** (1993). Voltage-sensitive magnetic gels as magnetic resonance monitoring agents. *Nature*, 363, 334–336.
- [62] **Vervoort, M. S.** (2006). *Behaviour of Hydrogels Swollen in Polymer Solutions Under Mechanical Stress* (doktora tezi). Adres: http://bib.rilk.com/1864/02/Th%C3%A8se_VERVOORT.pdf.
- [63] **Flory, P.J.,** (1942). Thermodynamics of high polymer solutions, *J. Chem. Phys.*, 10, 51-62.
- [64] **Dusek, K., Patterson, D.,** (1968), Transition in swollen polymer networks induced by intramolecular condensation, *J. Polym. Sci., A-2*, 6, 1206-1209.
- [65] **Naghash H. J., Okay O.** (1996). Formation and structure of polyacrylamide gels, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 971–979.
- [66] **Peppas, N.A., Mikos, G.A.,** (1986). Preparation methods and structure of hydrogels, *Hydrogels Med. and Pharm.*, 1, 1-25.
- [67] **Ratner, B.D.,** (1986). Hydrogels in medicine and pharmacy, ed. Peppas, N.A., Hydrogels surfaces, *CRC Press, 1*: 85-93.
- [68] **Cardinal, J.R., Kim, S.W., Song, S.Z., Lee, E.S., Kim, S.H.,** (1981). Controlled Release Systems, Chandrasekaran, S.K., “Controlled Release Drug Delivery Systems from Hydrogels”, *AIChE. Sym. Ser. AIChE Publ.*, 77, 52-61.
- [69] **Chen, S-J., Du, F-S., Wu, Z-Q., Huang, L., Li, Z-C., Li, F-M.,** (1997). Chen Shuangji, Du Fusheng, 1997. Stimuli-responsive behavior of N,N-dimethylaminoethyl methacrylate polymers and their hydrogels. *Polym. Preprints*, 38, 534–535.
- [70] **Ulbrich, K. and Kopecek, J.,** (1979). Crosslinked Copolymers of N,N-Diethylacrylamide with Improved Mechanical Properties, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 66, 209-219.
- [71] **Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H.,** (2000). Hydrogels in pharmaceutical formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 50, 27-46.
- [72] **P.A. Lara-Martín, A. Gómez-Parra and E. González-Mazo, J.** (2006). Simultaneous extraction and determination of anionic surfactants in waters and sediments, *Chromatogr. A*, 1114, 205-210.

- [73] **T.A. Aboul-Kassim and B.R.T. Simoneit**, (1993). Detergents: A review of the nature, chemistry, and behavior in the aquatic environment. Part I. Chemical composition and analytical techniques, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 23, 325-376.
- [74] **Y. Yokoyama, M. Kondo and H. Sato, J.** (1993), Determination of alkylbenzenesulphonates in environmental water by anion-exchange chromatography, *Chromatogr. A*, 643, 169-172.
- [75] **E. Jurado ***, **M. Ferná'ndez-Serrano, J. Nu'n'ez-Olea, G. Luzo' n and M. Lechuga**, (2006). Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening test, *Chemosphere*, 65, 278–285.
- [76] **American Public Health Association (APHA, Ed.)** (2005), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th, Washington, DC, 5–47.
- [77] **Ibrahim M.** (2007). Anionic Surfactants as MBAS (Methylene Blue Active Substances), Laboratory Section of the Division of Water Quality, N.C. Department of Environment and Natural Resources, Page 2 of 20.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı: Melahat ŞAHİN

Doğum Yeri ve Tarihi: Sinop – 10.02.1988

Adres: İSTANBUL

E-Mail: sahinmel@itu.edu.tr

Mezun Olduğu Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi - Kimya

Yayın Listesi:

- Tuncaboylu D.C., **Sahin M.**, Argun A, Oppermann W., Okay O., Dynamics and large strain behavior of self-healing hydrogels with and without surfactants. *Macromolecules*, 45 (4), 1991-2000 (2012)
- Tuncaboylu D.C., Argun A., **Sahin M.**, Sari M, Okay O., Structure optimization of self-healing hydrogels via hydrophobic interaction. *Polymer*, 53, 5513-5522 (2012)