

143096

**FLORESANS YAŞAM ZAMANI KULLANARAK
POLİMERİK JELLERİN ŞİŞME
MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Matem ERDOĞAN**

(509972020)

143096

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 2 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Haziran 2003**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Önder PEKCAN

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Oğuz OKAY (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Mahmut HORTAÇSU (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Türkan HALİLOĞLU (B.Ü.)

Prof.Dr. Yıldırım ERBİL (KO.Ü.)

HAZİRAN 2003

Önder Pekcan
Oğuz Okay
Mahmut Hortaçsu
Türkan Haliloğlu
Yıldırım Erbil
Prof.Dr. Önder PEKCAN
Prof.Dr. Oğuz OKAY
Prof.Dr. Mahmut HORTAÇSU
Prof.Dr. Türkan HALİLOĞLU
Prof.Dr. Yıldırım ERBİL

ÖNSÖZ

Öncelikle bu tez çalışmasının her aşamasında, özendirici ve titiz katkılarını hiçbir zaman esirgemeyen derin bilimsel bilgilerinden yararlanma olanağını her zaman sağlayan ve çalışmalarımı yönlendiren danışman hocam sayın Prof. Dr. Önder PEKCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın başlangıcından sonuna dek yardımlarını bir gün olsun esirgemeyen, bilimsel açıdan çok artıları olan, birçok deneysel problemde birlikte çalışma fırsatı bulup kendisinden çok şey kazandığım Arş. Gör. Demet KAYA'ya yapmış olduğu destekler için teşekkürlerimi bir borç bilirim. Laboratuvar içerisinde anlık konuşmalar ve deneysel veriler üzerine yapılan sohbetlerde bilgi ve yorumlarıyla daima pozitif katlarını eksik etmeyen Yard. Doç. Dr. Yaşar YILMAZ' a ve çalışma arkadaşım Arş. Gör. Şaziye UĞUR'a yardımları için teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde bulunarak sabırla raporlarımı değerlendirip yorumlarıyla katkılarını tez süresince eksik etmeyen sayın Prof.Dr. Oğuz OKAY ve Prof.Dr. Mahmut HORTAÇSU' a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu yoğun çalışma süresince hoşgörü ve desteklerinden ve tez yazımı sırasındaki özverileri için aileme sonsuz teşekkürler.

Mayıs 2003

Matem ERDOĞAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xvi
1-GİRİŞ	1
2- TEORİK VARSAYIMLAR	8
2.1- Polimerlerin Sentezlenme Yöntemleri	8
2.2- Polimer-Çözücü Etkileşmesi	11
2.3- Polimerik Jellerde Faz Geçişleri	13
2.3.1- Polimerik Jellerin Şişme Dinamiği	17
2.4-Floresans Geçişler	26
2.4.1-Aromatik Moleküllerde Floresans Yaşam Zamanı	33
2.4.2-Aromatik Moleküllerde Floresans Sönüm	37
3-DENEYSEL MALZEMELER ve SPEKTROMETRE	40
3.1-Jelleşme için Kimyasal Malzemeler	40
3.2-Zaman Ayrımlı Floresans Spektrometre	42
4- VERİLER ve TARTIŞMA	45
4.1- Şişmeye Sıcaklık Etkisi	45
4.1.1-Çözücüdeki PMMA Jelleri	52
4.1.2-Buhardaki PS Jelleri	61
4.2- Şişmeye Çapraz Bağlayıcı Etkisi	67
4.3- Şişme ve Çözücü Kalitesi	74
4.3.1- Çözücü Karışımında PMMA Jelleri	74
4.3.2- Buharda PMMA Jelleri	81
4.3.3- Karışık Jeller	89
4.3.3.1- Çözücülerde Şişme	89
4.3.3.2- Buharda Şişme	98
4.4- Şişmede Yaşlanma	104
5- SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	115

KAYNAKLAR	120
EKLER	127
ÖZGEÇMİŞ	150



KISALTMALAR

FTRF	: Zaman ayrımlı hızlı geçici floresans teknik
MMA	: Metilmetakrilat
PMMA	: Polimetilmetakrilat
S	: Stiren
PS	: Polistiren
EGDM	: Etilen glikol dimetakrilat
P	: Piren molekülleri
AIBN	: 2,2'azobisisobutironitril



TABLO LİSTESİ**SAYFA NO**

Tablo 2.1- Karakteristik yaşam zaman değerleri.....	33
Tablo 4.1- Farklı sıcaklıklarda şişirilen PMMA jellerine ait fiziksel parametreler.....	59
Tablo 4.2- Çözücü buharı altında şişen PS jellerine ait fiziksel parametreler.....	65
Tablo 4.3- Organik çözücü kloroform içerisinde gerçekleştirilen şişme deneylerinde PMMA jellerine ait fiziksel parametreler.....	72
Tablo 4.4- Organik çözücü kloroform buharı altında gerçekleştirilen şişme deneylerinde PMMA jellerine ait fiziksel parametreler.....	72
Tablo 4.5- Farklı çözücü karışımı içerisinde şişen PMMA jellerine ait deneysel veriler.....	79
Tablo 4.6- Farklı organik çözücü buharında şişen PMMA jellerine ait deneysel parametreler.....	86
Tablo 4.7- Kloroform içerisinde gerçekleşen şişme deneyleri için, S-MMA kopolimer jellerine ait fiziksel parametreler.....	95
Tablo 4.8- Toluen içerisinde gerçekleşen şişme deneyleri için, S-MMA kopolimer jellerine ait fiziksel parametreler.....	95
Tablo 4.9- S-MMA kopolimer jellerinin organik çözücü buharı altında şişme deneylerine ait veriler.....	102
Tablo 4.10- PS jellerine ait çoklu şişirme deneylerinden elde edilen fiziksel parametreler.....	114

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 1.1- Karakteristik yapısal formasyonları içeren polimerik jelin şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.1 Lineer polimer oluşumu ve çapraz bağlayıcılar yardımıyla oluşan jelin şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.2- Şişmiş ve büzülmüş jelin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.3- Jel ağının şişme işlemi. Sürekli çizgiler jel ağını, siyah noktalar çapraz bağlayıcı noktalarını göstermektedir. $\mathbf{r}$ ve $\mathbf{r}'$ ise sırasıyla şişmeden önce ve sonraki konum vektörlerini gösterirken $\mathbf{u}$ yerdeğiştirme vektörüdür.....	17
Şekil 2.4- Mürekkep moleküllerinin difüzyonu (üst şekil) ve jellerin şişme işlemi (altta) şematik olarak gösterilmiştir. Sağ taraftaki çizimler herhangi bir noktanın difüzyon ve şişme sırasında ne kadar taşındığını temsil etmektedir.....	20
Şekil 2.5- Jellerde şişme işlemi difüzyon ve kesme relaxasyonu olarak adlandırılan ardışık iki işlem sonucunda gerçekleşir. Başlangıçta jelin çapı $2a$ ve şişme sonucunda bu $(2a+\Delta)$ değerine ulaşır. Difüzyon işlemi çapı δu_r kadar değiştirir sonra kesme relaxasyonu bu değeri δu_r olacak şekilde azaltır.....	21
Şekil 2.6- Moleküler orbitallere ait enerji seviyelerinin şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.7- Uyarılmış bir aromatik molekülün taban durumuna dönüşünde izleyeceği olası yolların şematik gösterimi.....	28
Şekil 2.8- Olası elektronik geçişleri tanımlayan Jablonski diagramı. Sürekli çizgilerle ışımalı geçişler tasvir edilirken dalgalı çizgiler ile ışımasız geçişler tasvir edilmektedir.....	29
Şekil 2.9- Düzenlenmiş Jablonski diagramı.....	33
Şekil 3.1- Kimyasal malzemelerin moleküler yapısı a-) monomer metil metakrilat (MMA), b-) monomer stiren (S), c-) çapraz bağlayıcı etilen glikol dimetakrilat (EGDM), d-) başlatıcı 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), ve e-) floresans molekül piren (P).....	41
Şekil 3.2- Strobe tekniğin şematik gösterimi.....	43
Şekil 4.1- Floresans kuartz tüp içerisinde PMMA jeli ve organik çözücü kloroformun konumları.....	46
Şekil 4.2- Farklı şişme zamanlarında elde edilen floresans bozunum eğrileri.....	47
Şekil 4.3- Lamba pulsu ile birlikte floresans bozunum eğrisine ait fit(a), fit sırasında elde edilen ağırlıklı rezidü(b) ve otokorelasyon(c) değerlerinin bozunum zamanına göre değişimi.....	48
Şekil 4.4- Herbir bozunum eğrisi için fitlerden elde edilen χ^2 değerleri.....	49
Şekil 4.5- Piren yaşam zamanının şişme zamanı, t_s 'ye göre değişimi.....	49

Şekil 4.6- Yavaşça salıverme deneyi sırasında jelin konumu. Uyarılma ışığı, I_0 doğrudan çözücü içerisine düşürülmüştür.....	50
Şekil 4.7- Yavaşça salıverme deneylerinin fitlerinden elde edilen yaşam zamanının yavaşça salıverme zamanı, t_r göre değişimi.....	51
Şekil 4.8- Şişme öncesini ve sonrasını tasvir eden floresans emisyon şiddetinin dalga boyuna göre değişimi.....	52
Şekil 4.9- 40°C derece sıcaklık altında şişme PMMA jeline ait yaşam zaman değerlerinin şişme zamanına göre değişimi.....	54
Şekil 4.10- Farklı sıcaklıklarda şişen PMMA jellerine ait şişme miktarı, W 'nın şişme zamanı t_s ile değişimi.....	56
Şekil 4.11- Farklı sıcaklıklarda PMMA jellerine ait Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu.....	57
Şekil 4.12- B_1-R ve $R-\alpha_1$ grafiği (20 nolu kaynaktan alınmıştır).....	58
Şekil 4.13- Farklı sıcaklıklar için τ_c ve D_c değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	59
Şekil 4.14- Kollektif difüzyon katsayısı, D_c değerlerinin Arrhenius bağıntısına göre sıcaklık ile değişimi. Şişme aktivasyon enerjisi $10.94 \pm 1,0007$ kcal/mol olarak grafiğin eğiminden bulunmuştur.....	60
Şekil 4.15- Polistiren jellerinin şişme sürecinde floresans kuartz tüp içerisindeki konumları. O sembolü organik çözücü kloroform buharını temsil etmektedir.....	62
Şekil 4.16- PS jellerine ait şişme deneyleri sırasında elde edilen floresans bozunum eğrileri. Herbir eğri üzerindeki sayılar şişme zamanlarını temsil etmektedir.....	62
Şekil 4.17- Farklı sıcaklıklarda şişen PS jellerine ait normalize edilmiş yaşam zaman değerlerinin şişme zamanına göre değişimi.....	63
Şekil 4.18- Farklı sıcaklıklarda şişen PS jelleri için şişme miktarının şişme zamanına göre değişimi.....	64
Şekil 4.19- Li-Tanaka denkleminin logaritmik formuna göre farklı sıcaklıklarda şişen PS jellerine ait şişme miktarı değerlerin şişme zamanına göre değişimleri.....	65
Şekil 4.20- PS jelleri için şişme zaman sabiti (a) ve kollektif difüzyon katsayısı (b) değerlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi.....	66
Şekil 4.21- Arrhenius bağıntısına göre kollektif difüzyon katkısıyı değerlerinden elde edilen fit.....	67
Şekil 4.22- PMMA (% 0.015 EGDM) jelleri için çözücü (a) ve buharında (b) şişen jeli karakterize eden yaşam zaman değerlerinin şişme zamanı, t_s göre değişimi.....	69
Şekil 4.23- Kloroform içerisinde (a) ve buharı altında (b) şişen PMMA jelleri için şişme miktarı, W değerlerinin şişme zamanına göre değişimi (% 0.015 EGDM).....	70
Şekil 4.24- Kloroform içerisinde (a) ve buharı altında (b) şişen PMMA jelleri için Li-Tanaka denklemi yardımıyla elde edilen fit değerlerinin şişme zamanına göre değişimi (% 0.015 EGDM).....	71
Şekil 4.25- Şişme zaman sabiti, τ_c (a) ve kollektif difüzyon katsayısı, D_c değerlerinin çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyonuna göre değişimi. O sembolü çözücü içerisinde, ∇ ise buhar altında gerçekleşen şişme deneylerini temsil etmektedir.....	73

Şekil 4.26- Farklı çözücü karışımında PMMA jeli ve çözücü konumları.....	75
Şekil 4.27- a-)%100 b-)%90 ve c-)% 80 kloroform konsantrasyonu içerisinde şişen PMMA jellerine ait yaşam zaman değerlerinin şişme zamanına göre değişimi.....	76
Şekil 4.28- a-)%100 b-)%90 ve c-)% 80 kloroform konsantrasyonu içerisinde, şişme miktarının şişme zamanına göre değişimi.....	77
Şekil 4.29- a-)%100 b-)%90 ve c-)% 80 kloroform konsantrasyonunda, şişme miktarı değerlerinin logaritmik formunun şişme zamanına göre değişimi.....	78
Şekil 4.30- Çözücü karışımı içerisinde şişen PMMA jelleri için şişme zaman sabiti ve kollektif difüzyon katsayısının kloroform konsantrasyonuna göre değişimi.....	80
Şekil 4.31- Farklı organik çözücü buharında altında şişen PMMA jellerine ait yaşam zaman değerlerinin şişme zamanı, t_s 'ye göre değişimi.....	83
Şekil 4.32- Farklı organik çözücü buharı için şişme miktarı, W değerlerinin şişme zamanına göre değişimi.....	84
Şekil 4.33- Eşitlik 5.8 ile elde edilen datalar ve onlara ait fitlerin şişme zamanı, t_s 'ye göre değişimi.....	85
Şekil 4.34- PMMA jelleri için şişme zaman sabiti (a) ve difüzyon katsayısının (b) molar hacime göre değişimi.....	86
Şekil 4.35- Şişme zaman sabiti ve difüzyon katsayısının kullanılan çözücülerin çözünürlük parametresine göre değişimi.....	87
Şekil 4.36- PMMA jellerinin şişme zaman sabiti ve kollektif difüzyon katsayısı değerlerinin kullanılan çözücülerin vizkozite parametrelerine göre değişimi.....	88
Şekil 4.37- S-MMA kopolimer jellerinin farklı organik çözücü içerisinde şişirilmesi.....	90
Şekil 4.38- Farklı çözücüler içerisinde a)-S-MMA1 ve b)-S-MMA7 kopolimer jellerinin yaşam zaman değerlerinin şişme zamanına göre değişimi.....	91
Şekil 4.39- Kloroform (a) ve toluene (b) içerisinde şişen S-MMA1 ve S-MMA7 kopolimer jellerinin şişme miktarının şişme zamanına göre değişimi.....	92
Şekil 4.40- Eşitlik 4.8 ile verilen Li-Tanaka denklemine göre elde edilen şişme miktarı değerlerinin logaritmik formda, kloroform (a) ve toluen (b) çözücüler için S-MMA1 ve S-MMA7 kopolimer jelin şişme zamanına göre değişimi.....	93
Şekil 4.41- Farklı stiren konsantrasyonuna sahip S-MMA kopolimer jellerine ait şişme zaman sabitinin kloroform (a) ve toluen (b) çözücüler içerisinde şişmeleri sonucu elde edilen değerlerinin stiren konsantrasyonuna göre değişimi.....	94
Şekil 4.42- Farklı stiren konsantrasyonuna sahip S-MMA kopolimer jellerine ait kollektif difüzyon katsayısının kloroform (a) ve toluene (b) çözücüler içerisinde şişme sonucu elde edilen değerlerinin stiren konsantrasyonuna göre değişimi.....	96
Şekil 4.43- S-MMA kopolimer jellerinin kloroform (a) ve toluene (b) içerisinde şişme deneylerine ait kütle farklarının stiren konsantrasyonuna göre değişimi.....	97

Şekil 4.44- Çözücü buharı altında şişen farklı stiren konsantrasyonu içeren S-MMA kopolimer jellerinde piren yaşam zamanının şişme zamanına göre değişimi.....	99
Şekil 4.45- Farklı stiren konsantrasyonuna sahip S-MMA jellerine ait şişme miktarı değerlerinin şişme zamanına göre değişimi.....	100
Şekil 4.46- Çözücü buharında şişen S-MMA kopolimer jelleri için şişme miktarı, W değerlerinin şişme zamanına göre değişiminin logaritmik formu.....	101
Şekil 4.47- Çözücü buharı altında şişen S-MMA kopolimer jelleri için şişme zaman sabitinin stiren konsantrasyonuna göre değişimi.....	103
Şekil 4.48- Çözücü buharında şişen S-MMA kopolimer jellerinin kolektif difüzyon katsayısının stiren konsantrasyonuna göre değişimi.....	103
Şekil 4.49- PS jellerinin 1., 5., ve 25. şişmesine ait yaşam zaman değerleri.....	106
Şekil 4.50- PS jellerinin 1., 5., ve 25. şişmesine ait şişme miktarının şişme zamanına göre değişimi.....	107
Şekil 4.51- Li-Tanaka denkleminde göre elde edilen dataların şişme zamanına göre değişimi.....	108
Şekil 4.52- Uzun şişme relaxasyon bölgesine (2. bölge) ait şişme zaman sabitinin şişme sayısına göre değişimi.....	109
Şekil 4.53- Uzun relaxasyon bölgesi (2. bölge) için kolektif difüzyon katsayısının şişme zamanına göre değişimi.....	110
Şekil 4.54- Kısa şişme relaxasyon bölgesine (1. bölge) ait şişme zaman sabiti değerlerinin şişme sayısına göre değişimi.....	111
Şekil 4.55- Kısa şişme relaxasyon bölgesine (1. bölge) ait kolektif difüzyon katsayısı değerlerinin şişme sayısına göre değişimi.....	112
Şekil 4.56- Yaşlanma sürecinde PS jellerine ait şişme oranlarının şişme sayısına göre değişimi	113

SEMBOL LİSTESİ

C	: Yapışma enerji yoğunluğu
δ	: Çözünürlük parametresi
v	: Molar hacim
Δh_v	: Molar gizli ısı
Δh_m	: Molar entalpi
ϕ_1	: Çözücü hacim kesri
ϕ_2	: Polimer hacim kesri
χ	: Polimer-çözücü etkileşme parametresi
$U(r,t)$	: Yerdeğiştirme vektörü
ρ	: Hacim eleman yoğunluğu
σ	: Stress tensörü
K	: Osmotik külcü modülü
μ	: Kesme modülü
τ_c	: Şişme zaman sabiti
D_c	: Kollektif difüzyon katsayısı
$W(t)$	: Şişme miktarı
R_{if}	: Geçiş momenti integrali
S	: Singlet durum
T	: Triplet durum
Φ_F	: Kuantum verimi
$\tau_{0,1,2}$	: Floresans yaşam zamanı
$A_{1,2}$	: Genlik parametresi
k_q	: Sönüm hız sabiti
$L(t)$	: Lamba pulsu
$I(t)$	: Floresans şiddet

FLORESANS YAŞAM ZAMANI KULLANARAK POLİMERİK JELLERİN ŞİŞME MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Jeller bir sıvı ile şişmiş polimer ağlarıdır. Genellikle bünyelerinde çok miktarda sıvı ve az miktarda polimer bulunur. Bu bakımdan, jeller hem katımsı hemde sıvımsı özellik gösteren oldukça ilginç nesnelerdir. Sıvımsı özellik göstermesi bünyelerinde çok miktarda sıvı bulunmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan jelin deforme olması ile kendini gösteren kesme (shear) modülüne sahip olması jelin şeklinin korunmasını sağlamaktadır. Bu modül ağ yapısı içerisindeki polimerlerin çapraz bağlanmalarından kaynaklanmaktadır. Bu görünüşü jelin katımsı özelliğini temsil etmektedir. Jel içerisinde bulunan sıvı polimer ağının çökmesini (collapse) engellemektedir.

Jellerin göze çarpan en büyük özellikleri onların şişmeleridir. Kendilerini çevreleyen dış şartlara bağlı olarak bir jel, termodinamik dengeye ulaşınca kadar çözücü absorblayarak şişer veya çözücüyü iterek büzülür. Bu termodinamik denge şişme dengesi olarak adlandırılır. Şişme dengesi jel ile çözücü arasındaki etkileşme ile tanımlanır ve sıcaklık, çözücü bileşimi, pH, hidrostatik basınç gibi değişik dış şartlara duyarlı olarak bağlıdır. Dahası polimerik ağ ve çözücüye bağlı olarak jeller hacim-faz geçişi yapabilirler. Böylesi bir olayı sergileyen jellerin dışında başka bir katı yoktur.

Jellerin teknolojik uygulamalarında çok yoğun aşamalar kaydedilmiştir. Çocuk bezleri ve sağlıklı peçeteler süper su emiciler olarak kullanılmaktadır. Balık ve etlerin uzun süre taze kalmasını sağlamak için koruyucu jeller (gel sheet) geliştirilmiştir. Jeller elektroforesis ve jel permeation kromatografi yönteminde moleküllerin boyutlarına göre ayrışması sırasında moleküler ayırıcı olarak kullanılan materyellerdir. Sıcaklık ve/veya pH'a duyarlı jeller insan vücudunda ilaç salan sistemler (drug delivery system) olarak kullanılmaktadır. Burada, jel etrafındaki pH ve/veya sıcaklık değişimine karşılık olarak vucutta özel bir noktada bulunan jel kademeli olarak ilaç salmaya başlar. Sıcaklık, pH, elektrik akımı (alanı), fotonlar gibi bir çok dış uyarıcı jellerin hacimlerini kontrol edebilir. Özellikle, hacim-faz geçişlerinde bu tür uyarıcıların çok küçük bir değişimi jellerin hacimlerinde çok büyük değişimlere neden olurken bu özellikleri ile jeller sensör, anahtar ve acuator olarak çok geniş uygulama alanları bulmaktadır.

Jellerin kinetiği sadece ilginç bir teorik problem olmayıp aynı zamanda jellerin termodinamik ve mekanik özelliklerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Jellerdeki hacim relaxasyonu kolektif difüzyon olarak bilinen bir difüzyon işlemi olarak gözönüne alınmıştır. Polimer zincirlerinin jel içerisinde kimyasal bağlar ve/veya hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşme gibi özel etkileşmeler ile birbirlerine bağlı olduklarından jellere sürekli ortamlarmış gibi davranılmalıdır. Ek olarak,

çapraz bağlayıcılar arasındaki polimer zincirlerinin entropik esnekliğinden dolayı jellere yay toplulukları gibi davranılır.

Birçok deneysel teknik fiziksel ve kimyasal jellerde şişme ve büzülme kinetiğini açıklamak için kullanılmıştır. Bunlar arasında Nötron Saçılma deneyleri, Sanki-Elastik Işık Saçılma deneyleri, Makroskopik deneyler, İnterferometrik ve Kararlı-Durum Floresans Teknik gösterilebilir.

Bu çalışma, Zaman Ayrımlı Hızlı Geçici Floresans Teknik (Time Resolved Fast Transient Fluorescence Technique, FTRF) kullanılarak, farklı polimerik jellerin sergilemiş olduğu şişme kinetiğini sıcaklığın, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun ve kullanılan organik çözücü kalitesinin bir fonksiyonu olarak incelenmesini kapsamaktadır. FTRF tekniği, Strobe Master System kullanarak şişme sırasında floresans moleküllerin yaşam zamanı ölçülmektedir. Bu çalışma, organik buhar altında jelin çoklu şişirme (multiple swelling) yöntemi ile jellerin yaşlanma sürecinde içerisinde barındırmaktadır. Kullanılan polimerik jeller sırası ile polimetil-metakrilat (PMMA) jelleri, polistiren (PS) jelleri ve metil-metakrilat (MMA) ile stiren (S) monomerlerinin farklı oranlarda karışımından elde edilen S-MMA karışık kopolimer jelleridir. Tüm jeller serbest radikal zincir kopolimerizasyon metodu ile hazırlanıp etilen glikol dimetilakrilat (EGDM) çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Silindirik tüpler içerisinde hazırlanan bu jellerde floresans molekül olarak piren (P) molekülleri jelleşme sırasında jel içerisine tuzaklanmıştır.

Floresans yaşam zaman ölçümleri için Photon Technology International Strobe Master System spektrometresi kullanılmıştır. Burada inceleme altında olan örnek bir ışık pulsu ile uyarılmaktadır (0.5 atm. N₂ gazı). Her bir ışık pulsu için çok kısa bir zaman aralığında floresans emisyonu ölçülür ve bilgisayara kaydedilir. Bu zaman aralığı her bir pulstan sonra kaydırılır. Eğer uygun bir zaman aralığı seçilirse, floresans şiddetinin bozunum eğrisi zamana karşı elde edilmiş olur.

Şişme deneyleri sırasında floresans piren molekülleri 345nm dalga boyunda bir uyarılma ışığı ile uyarılıp floresans bozunum eğrisi 395nm dalga boyunda elde edilmiştir. P moleküllerinin yaşam zamanını bulmak için elde edilen bu floresans bozunum eğrileri organik çözücü içerisinde şişen bir jelde biri jel içerisinde bulunan diğeri şişme sırasında jelden dışarı sızan floresans molekülüne ait olmak üzere iki farklı yaşam zamanına sahip iki üstel fonksiyonun toplamı (double exponential) ve organik çözücü buharı altında şişen jeller içinse sadece jelin içerisindeki yaşam zamanı temsil eden tek bir üstel fonksiyona (single exponential) fit edilmiştir. Organik çözücü içerisinde ve buhar altında şişen jellerde, jel içerisindeki piren yaşam zamanında şişme zamanı, t_s 'nin artması ile sürekli bir azalma gözlenmiştir. Diğer tarafta, jelden çözücü ortamına sızan piren moleküllerinin yaşam zamanı değişmemiş sabit kalmıştır. Jelin içerisindeki yaşam zamanındaki bu azalma şişme sırasında jel içerisine difüz eden çözücü miktarının artması sonucunda piren moleküllerinin daha hızlı sönümlenmesi olarak açıklanmıştır.

Organik çözücü ve buhar altında şişen jellerde bu sonuçları açıklayabilmek için Stern-Volmer floresans sönüm yasası ve şişme zaman sabiti, τ_c ve kolektif difüzyon

katsayısı, D_c ' yi hesaplamak için jellerde şişme ve büzülme kinetiğini tasvir eden Li-Tanaka denklemi kullanılmıştır.

Şişme sürecine sıcaklık etkisi, PMMA jellerin çözücü içerisinde ve PS jelleride çözücü buharı altında şişirilerek çalışılmıştır. Her iki durumda, sıcaklığın artması şişme zaman sabitinin azalmasına neden olurken kollektif difüzyon katsayısı buna bağlı olarak artmaktadır. Şişme aktivasyon enerjileri, organik çözücü içerisinde ve buharı altında şişen jeller için sırasıyla 10.94 ve 19.12 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip PMMA jelleri hem çözücü içerisinde hemde buhar altında şişirilmiştir. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile jel daha sıkı bir yapıya sahip olacağından, organik çözücü ve buhar moleküllerinin jel içerisine difüzyonu yavaşlayacaktır. Böylece kollektif difüzyon katsayısı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile azalmış ve çözücü içerisinde şişen jeller için $2.5-1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sn}^{-1}$ ve buhar altında şişen jel için $2.15-1.00 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sn}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Osmotik basınç çözücü içerisinde şişen jelde buhar altında şişen jelden daha fazla olduğundan şişme zaman sabiti ve kollektif difüzyon katsayısı değerleri çözücü içerisinde şişen jeller için beklenildiği üzere daha düşük bulunmuştur. Bir başka söylemde jel şişme dengesine çözücü içerisinde daha erken ulaşmaktadır.

PMMA jelleri farklı kloroform yüzdesine sahip kloroform+heptan karışımı içerisinde şişirilmiştir ve çözücü kalitesinin azalması ile çözücü moleküllerinin jel içerisine difüzyonun yavaşladığı gözlenmiştir. Burada PMMA jelleri için kloroform iyi çözücü iken heptan kötü çözücü rolünü üstlenmektedir. Karışım içerisinde heptan miktarının artması, jelin şişmesini engelleyerek jelin şişme dengesine daha geç ulaşmasına neden olmaktadır.

Farklı organik çözücüler PMMA jellerinin buhar altında şişme işlemi için kullanılmıştır. Jellerin şişme işleminde, kullanılan organik çözücülerin molar hacmi (V) ve çözünürlük parametresi (δ) polimer-çözücü etkileşme parametresi üzerinde çok önemli rol üstlenmektedirler. Küçük boyutlara sahip moleküllerin jel içerisine daha hızlı difüzyon olduğu ve jellerin şişme oranının çözünürlük parametresine bağlı olduğu gözlenmiştir.

S-MMA kopolimer jellerinin iyi çözücüler içerisinde şişirilmesiyle elde edilen kollektif difüzyon katsayısının güçlü bir şekilde kullanılan çözücü ve kopolimer jellerin içerisindeki polimerik malzemenin oranlarına bağlı olduğu bulunmuştur. Kopolimer jellerde S miktarının artması ile kloroform moleküllerinin jel içerisine difüzyonu yavaşlamaktadır. Bunun anlamı stirence zengin bölgelerin kloroform moleküllerinin jel içerisine girişini engellemesi olarak düşünülmektedir. Diğer taraftan MMA miktarının kopolimer jel içerisinde artması ile kloroform içerisinde bulunan jelin toluen içerisinde bulunandan daha hızlı bir şekilde şişme eğiliminde olacağı açıktır. Fakat stirence zengin bölgelere sahip kopolimer jellerinde ise toluen moleküllerin daha hızlı bir şekilde polimer ağına difüzyon olduğu görülmüştür.

Kopolimer jellerinin kloroform buharı altında şişme süreçleride benzer bir şekilde S miktarının kopolimer jel içerisinde artması ile organik buharın beklenildiği gibi jel

içerisine difüzyonu yavaşlamakta olduğu sonucu çıkartılmıştır. Kollektif difüzyon katsayısının stiren miktarının artışı ile göstermiş olduğu davranıştan, kopolimer jel içerisine difüz olan organik buhar molekülleri ile jel segmentlerinin daha yavaş hareket ettiği sonucu elde edilmiştir.

Jellerde yaşlanma olayı PS jellerinin organik buhar altında tekrar tekrar şişirilmesi sonucunda çalışılmıştır. Herbir şişme işleminin ardından jeller 30°C derece sıcaklıkta sabit tutulan bir fırın içerisinde kurutulmuş ve tekrar şişirilmiştir. 5. şişmeden sonra PS jellerinde şişme sürecinin iki bölgeden oluştuğu açık bir şekilde görülmüş ve bu bölgeler hızlı relaksasyon (1.bölge) ve yavaş relaksasyon (2.bölge) olarak adlandırılmıştır. Burada PS jel şişmeye başlamasıyla önce organik buhar molekülleri jel içerisine hızlı bir şekilde difüz ederek 1. bölgeyi oluşturmuş ve jel daha sonra şişme dengesine ulaşmaya kadar yavaş bir şekilde şişerek 2. bölge oluşmaktadır. Şişme zaman sabiti, τ_c ve kolektif difüzyon katsayısı, D_c her bir relaksasyon bölgesi için Li-Tanaka denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Şişme zaman sabiti her iki bölge için önce artış eğiliminde olup daha sonra bu eğilim 1. bölge için azalırken 2.bölge için sabit bir değer etrafında dalgalanmaktadır. 1. bölgedeki şişme zaman sabitinin azalması bizlere şişme işleminin tekrar bir bölgeden oluşan relaksasyon işlemi olacağını işaret etmektedir. Bununla beraber kolektif difüzyon katsayısının her iki bölge için önce belli bir şişme sayısına kadar azalıp sonra sabit bir değer etrafında dalgalandığı gözlenmiştir.

INVESTIGATION OF SWELLING MECHANISMS OF POLYMERIC GELS BY USING FLUORESCENCE LIFETIME

SUMMARY

Gels are cross-linked networks of polymers swollen with a liquid. They usually consist of a small amount of polymer and a large amount of solvent. Because of this reason, gels are interesting objects which have both liquid-like and solid-like properties. A gel can retain its shape since it has a shear modulus which becomes apparent when the gel is deformed. The modulus is due to the cross-linking of the polymers in the form of a network. This aspect gives the gel its solid nature. The liquid prevents the polymer network from collapsing into a compact mass. In addition to its liquid- and solid-like aspects, a gel can change its state drastically.

The most noted characteristic of gels is that of swelling. Responding to external conditions, a gel network swells by absorbing solvent or shrinks by expelling the solvent until thermodynamic equilibrium is reached. This equilibrium is called swelling equilibrium. Equilibrium is determined by interaction between the gel and solvent and responds sensitively to various conditions such as temperature, solvent composition, pH, hydrostatic pressure etc.. Furthermore depending on the network and solvent, a volume phase transition may occur. There are no solids other than gels that show such phenomena.

Extensive progress has been made in the technological applications of gels. Disposable diapers and sanitary napkins use gels as super-water absorbents. Gel sheets have been developed to keep fish and meat fresh. Gels are indispensable as molecular sieves for molecular separations, such as gel permeation chromatography, and electrophoresis. Temperature and/or pH sensitive gels have been developed as drug delivery systems in the human body, where the gel releases a drug gradually or suddenly at a particular location in the body in response to changes in temperature and/or pH around the gel. Many kinds of external stimuli, such as temperature, pH, photons, ions, electric current (field), etc. can control the volume of the gel. Particularly, in the case of a volume phase transition, an enormous change in volume can be induced by an infinitesimal change of these stimuli and this is of great importance in applications of the gel, as an actuator, sensor, switching device and so on.

The kinetics of gels are not only an interesting theoretical problem, but also a powerful probe which can be used to determine the mechanical and thermodynamic properties of gels. The volume relaxation of gels can be described as a diffusion process known as the collective diffusion process. Since the polymer chains in a gel are connected to each other via chemical bonds and/or some kind of specific interaction, such as hydrogen bonding, or hydrophobic interaction, the gel has to be treated as a continuum. In addition, gels behave as an assembly of springs due to the entropy elasticity of polymer chains between the crosslink points.

Several experimental techniques have been employed to study the kinetics of swelling and shrinking of chemical and physical gels, among which are neutron scattering, quasi-elastic light scattering, macroscopic experiments, in situ interferometric and steady state fluorescence measurements.

In this work, the time resolved, fast transient fluorescence technique — which uses a strobe master system (SMS) to measure lifetimes — was employed for studying the swelling kinetics of different kind of polymeric gel systems as a function of temperature, cross-linker content and solvent quality in organic solvent and under organic vapor. Aging of gel due to multiple swellings under organic vapor was also studied. These polymeric gels are poly-methylmethacrylate (PMMA), poly-styrene (PS) and a mixture of methylmethacrylate (MMA) and styrene (S) monomers known as a S-MMA heterogel. All of them were prepared by free radical copolymerization and ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) was used as a crosslinker agent. Pyrene (P) was introduced as fluorescence probe during polymerization.

Fast transient fluorescence measurements were performed with a Photon Technology International (PTI) SMS. In this technique, the sample under consideration is excited with a pulsed light source (0.5 atm of N₂). The intensity of fluorescence emission is measured in a very narrow time window on each pulse and saved in a computer. The time window is moved after each pulse. When the data has been sampled over the appropriate range of time, a decay curve of the fluorescence intensity versus time can be constructed.

Pyrene molecules were excited to fluorescence at 345nm and fluorescence decay profiles were obtained at 395nm during *in-situ* swelling experiments. In order to find lifetime of P molecules in the gel and out of the gel swollen in organic solvent and under organic vapor, the fluorescence decays were fitted to double and single exponentials, respectively. The pyrene lifetimes in the gel swollen in organic solvent decrease as the swelling time, t_s , increases. However, outside of the gel, pyrene lifetimes remain constant as the swelling time, t_s , increases. We can explain this as follows: the more solvent molecules penetrate into the gel, the more the excited pyrene molecules are quenched as the swelling time, t_s increases.

In order to quantify these results, we used the Stern-Volmer type of quenching mechanism for the fluorescence decay of P in the gel sample and the Li-Tanaka equation to find the swelling time constant, τ_c and collective diffusion coefficient, D_c , during swelling experiments in organic solvent and under organic vapor.

PMMA and PS gels were studied in organic solvent and under organic vapor to see temperature effects on gel swelling. In both cases, it is observed that the swelling time constant, τ_c , decreases and the collective diffusion coefficient D_c increases as the swelling temperature is increased. The swelling activation energies were found to be 10.94 and 19.12 kcal/mol respectively for the gel swollen in organic solvent and under organic vapor at various temperatures.

PMMA gels were also studied with variable crosslinker contents in organic solvent and organic vapor. As the crosslinker content was increased, collective diffusion

coefficients D_c were slowed down and found to be around $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in both cases. It is seen that the swelling under organic vapor is much slower than in organic solvent because of the osmotic pressure which is higher for solvent than for vapor.

Various percents of chloroform in chloroform-heptane mixtures were used as a swelling agent for PMMA gels. It is known that organic solvent chloroform is a good solvent for PMMA gels since they have the same solubility parameter. Moreover heptane is a bad organic solvent for PMMA gel. We showed that solvent of poor solution quality penetrates the gel much more slowly than solvent of good solution quality. Gels swell much faster and to a larger extent in high quality solvent than in bad quality solvent.

The swelling process of the gels is associated with a thermodynamical effect i.e. polymer-solvent interaction, where both the molar volume V , and solubility parameter, δ , play important roles in the process. Various organic solvents were used for vapor-induced gel swelling. It is found that small molecules penetrate the gel much faster than large ones and the degree of swelling is dependent on the solubility parameter of the solvent.

Swelling of heterogels (S-MMA) was studied in good solvent and D_c in heterogels was found to be strongly correlated with the chosen solvent and the polymeric material in the heterogel system. Swelling properties of heterogels can be explained with the solubility parameters of PS, PMMA, chloroform and toluene. It is observed that as the styrene content is increased penetration of chloroform molecules slows down, which indicate that low solubility of chloroform in styrene rich heterogels prevents penetration of solvent molecules into the network. It is obvious that PMMA rich heterogels swell much faster and easier in chloroform than in toluene. However high solubility of toluene in PS compared to PMMA allows toluene molecules to penetrate into the network much faster in PS rich heterogels than PMMA rich heterogels.

Chloroform was also used as an organic vapor agent to induce S-MMA heterogel swelling. As the styrene content in heterogels is increased, penetration of vapor molecules slows down, as expected: a decrease in polymer-solvent interaction prevents the gel from swelling which results in higher degrees of swelling in MMA rich heterogels than in S rich gels. The behavior of D_c indicates that gel segments move much faster when polymer-solvent interaction is high. In other words as MMA content is increased gel segments move much faster in the heterogel during vapor penetration.

Aging of PS gels was studied by multiple swellings under organic vapor. After each swelling step, gels were left to dry in oven at 30°C for reswelling experiments. It is observed that after the 5th swelling step, two different regimes appeared in the swelling of PS gels. In the first regime, called the fast (short) relaxation regime, fast swelling takes place and then the gel continues to swell until it reaches an equilibrium state in the second regime, called the slow (long) relaxation regime. Swelling time constants, τ_c , and collective diffusion coefficients, D_c , were calculated for every single swelling step in both regimes by using the Li-Tanaka equation. The swelling time constant increased through a certain number of

swellings for both regimes and remained almost constant after that for the long relaxation regime but decreased for the fast relaxation regime. This decrease in the first regime indicates that the swelling process turns into a single relaxation process like at the beginning of first swelling step. Collective diffusion coefficients in both regimes decreased up to certain swelling step and remained constant after that.



1-GİRİŞ

Polimerler monomer birimlerinden oluşan uzun ve esnek yapıya sahip moleküler zincirlerdir. Tipik olarak polimerler yüzlerce veya binlerce monomer birimlerinden ibaret uzun zincirler iken bazen bu değer 10^{10} mertebesine ulaşmaktadır. Böylesi bir yapının boyutları, bünyesinde sadece bir kaç atom içeren normal bir molekül ile karşılaştırılmaya çalışılırsa polimer zincirlerinin gerçekten devasa moleküller oldukları kolayca anlaşılabilir. Bu nedenle polimerler makromoleküller olarak adlandırılır. Günlük yaşam deneyimlerimizden yola çıkarsak polimerleri değişik formlarda (sentetik malzemeler, plastikler, kumaşlar, çeşitli dokumalar..vb) her yerde görmek mümkündür. Fakat bilimsel olarak polimerlere yaklaşıldığında, yaşamın kaynağı hakkında bizlere sunacağı bilgiler onların önemleri dahada arttırmaktadır. Geçen yüzyıl içerisinde modern biyoloji canlı organizmaların iskeletini nukleik asit (DNA, RNA) ve proteinler gibi özel polimerler olan biopolimerlerin oluşturduğunu göstermiştir. Örneğin DNA molekülleri canlıya ait her türlü bilgiyi (saç, göz, deri rengi...vb) bünyesinde barındırırken proteinler çalışan birimler (working devices) olup yaşamın temel yapı bloklarıdır. Yaşam hakkındaki bilgiler moleküler düzeye ulaşmasına rağmen hala bir takım süreçler (protein katlanması) hakkında kapsamlı açıklamalardan uzakta olduğumuz kesindir. Doğa biopolimerlerin belli boyda ve yapıda nasıl sentezleneceğini (biosentez) mükemmel olarak bilmektedir. Fakat biopolimerler yerine sentetik polimerlerle çalışılacaksa iki önemli gerçek gözönünde bulundurulmalıdır. Bunlardan birincisi sentetik polimerler doğada olmadığından sentezlenmek zorundadır. İkinci olarak, sabit sayıda monomerlerden oluşan polimer sentezlemenin mümkün olmamasıdır. Sonuç olarak sentezleme sonrasında farklı zincir uzunluğunda ve molekül ağırlığında bir polimer elde edilir.

Polimerik jellerin araştırılmasına yönelik yapılan bilimsel çalışmalar 20.yüzyılın son çeyreğinden başlayarak dikkate değer ölçüde bir ivme kazanmıştır. Eski zamanlardan günümüze jeller günlük yaşantımız içerisinde yerlerini

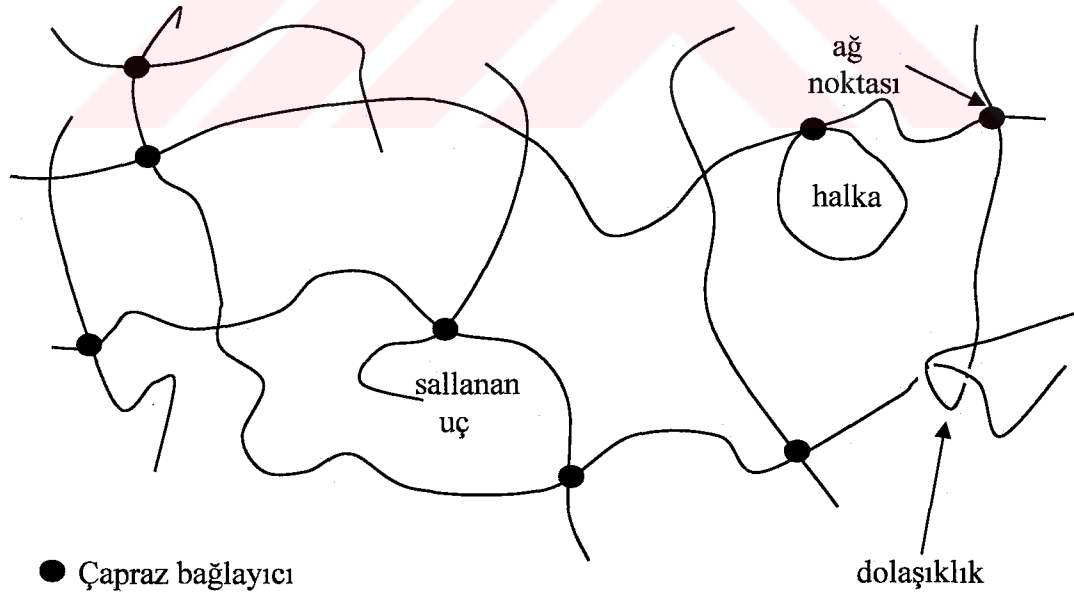
korumaktadırlar. 1940'lı yılların başlarında bir çok sayıda sentetik jel farklı kullanım alanları için geliştirilmiş ve dizayn edilmiştir[1,2]. Jeller üzerine yapılan çalışmaların popülritesi bir çok başlıkta sıralanabilir.

Jeller her yerde bulunurlar. İnsan vücudunda, kornea, gözün retina kısmını saran renksiz camsı yapı ve eklem yerlerinde bulunan dokuların tamamı jellerle kaplıdır. Böbrek ve kan damarları için temel kaide olan zarlar da aynı zamanda jeldirler. Bu zarların su ve çözünen maddelerin taşınmasında temel bir rol oynadığına inanılmaktadır. Tek defalık kullanılıp atılan çocuk bezleri ve sağlıklı peçetelerde jeller süper su emiciler olarak kullanılmaktadır. Bu endüstriler için, fizyolojik şartlar içerisinde jellerin şişme hızını ve derecesini kontrol eden fiziksel ve kimyasal ilkeleri anlamak çok önemli bir yer tutmaktadır. Balık ve etlerin taze kalmasını sağlamak için jeller koruyucu maddeler olarak kullanılmaktadır. Bu jeller taze besinlerin nemli kalmasını sağlayarak gereksiz su fazlalığını absoblayıp besinlerin depolaması ve nakliyesinde önemli roller üstlenmektedirler. Jeller çözünen maddeleri ve suyu hapsederek tarımsal amaçlar içinde kullanılırlar. Jeller elektroforesis ve jel permeation kromatografi yönteminde moleküllerin boyutlarına göre ayrışması sırasında moleküler ayırıcı olarak kullanılan metaryallerdir. Yumuşak kontak lensler, yapay lensler, yapay retina sıvısı ve plastik cerrahide kullanılan malzemeler jellerden yapılmaktadır. Jeller aynı zamanda parfüm ve ilaçlar için kontrollü salma sistemleri (control delivery sysytem) olarak kullanılır.

Polimer sözlüğünün yapmış olduğu tanıma göre jeller “ herhangi bir çözücü içerisinde çözünmeyen üç-boyutlu (3-D) ağ yapısına sahip polimerler ve bu polimerlerin şişmiş durumları” [3] olarak tanımlanmaktadır. Lineer ve dallı polimerler çözücü moleküllerini öncelikle bünyelerine absoblayarak şişer ve nihayetinde çözünmeye başlayarak çözücü içerisinde ayrı moleküller olarak dağılırlar(disperse). Oysaki çapraz bağlı polimerler, içerisinde bulundukları çözücü ile etkileşmeleri sonucunda şişmelerine rağmen, şişme dereceleri sınırlıdır.

Polimer ağının yapısı oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu karmaşık yapı içerisinde çapraz bağlayıcılar yardımıyla iki farklı zincirin bağlandıkları nokta, ağ noktası olarak adlandırılmaktadır. Polimerik ağ yapısı içerisinde, polimer zincirleri kendisi veya bir başka zincir etrafında birbirlerine sarınmaları veya birbirleriyle keşismeleri sonucunda dolaşık (entanglement) bölgelerde oluşabilmektedir. Bu dolaşık bölgeler çapraz bağlayıcı gibi davranmaktadır. İlerlemekte olan bir polimerin zincirinin, jelleşme sırasında bitmeden durması (unfinished chain) ile sallanan uçlar (dangling end) oluşabileceği gibi bir polimer zinciri kendi iç molekülü ile çapraz bağlanıp (intra-crosslinking) halkalar (loops) oluşabilmektedir. Bir polimerik jel yapısı içerisinde mevcut olan ağ noktaları, sallanan uçlar, dolaşıklıklar ve halkalardan oluşan bu yapıların şematik gösterimi Şekil 1.1'de gösterilmektedir.

Jelleşme çapraz bağlayıcılar yardımıyla gerçekleştiği gibi çapraz bağlayıcılar kovalent bağ formasyonu için gerekli olmayabilir. Çapraz bağlanma hidrojen bağında olduğu gibi ikincil zayıf kuvvetler yardımı sayesinde gerçekleşebilir.



Şekil 1.1- Karakteristik yapısal formasyonları içeren polimerik jelin şematik gösterimi.

Jellerin bu kendine özgü yapıları onların çeşitli uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamaktadır [4,5]. Jeller çözücü ile şişmiş çapraz bağlı 3-D ağ yapısına sahip

olduklarından bünyelerinde büyük miktarlarda sıvı barındırmaktadırlar. Bununla birlikte bilindiği üzere insan vücudunun üçte ikisi (2/3) sudan ibaret olup hemen hemen bütün biyolojik reaksiyonlar ve diğer aktiviteler su içerisinde gerçekleşir. Suyun kendi varlığını koruyabileceği bir kaba (container) gereksinim duyduğu kaçınılmazdır. Diğer taraftan doğa bizlere iki türlü kab sunmaktadır. Bunlar hücreler ve jellerdir. Polimer ağ yapısı ile ilgili çalışmaların izleri Gouth tarafından 1805 yıllarında kauçuklar üzerine yapılan seri deneylere kadar dayanmaktadır [4]. Bu deneyler gerilmiş bir kauçuğun ısıtıldığında küçüldüğünü (shrink) göstermiştir. 1920 yılında Staudinger polimerlerin kovalent bağlar yardımıyla birbirine bağlı moleküller olduğunu işaret etmiştir [6].

Jel ağ yapısı üzerine ilk ortalama alan teorisinin uygulanması birbirinden bağımsız olarak Flory [7] ve Huggins [8] tarafından yapılmıştır. Literatürde Flory-Huggins teorisi olarak bilinen bu teori, bir polimer çözeltisi için karışımın ayrı ayrı saptanan entropi, ΔS_m ve entalpi, ΔH_m yardımıyla karışımın Gibbs serbest enerjisi, ΔG_m bulmak için kullanılmaktadır. Karışımın entropisi, ΔS_m 'i hesaplamak için bu teoride bir örgü (lattice) modeli kullanılmaktadır. Örgünün herbir bölgesi bir çözücü molekülü veya polimer molekülünün bir kısmı (segment) tarafından doldurulmaktadır. Polimer kısımlarının sürekli olması için örgü içerisinde polimerin bir kısmı tarafından doldurulan bölgenin komşuluğunda bulunan iki bölgenin polimer kısımları ile doldurulmak zorunluluğu vardır. Flory-Huggins teorisi karışımın entalpisi, ΔH_m 'i ise herbir kontak enerjisinin kontak sayısı ile çarpımından elde edilmektedir. Buradaki kontak enerjisi, bir çözelti içerisinde oluşacak çözücü-çözücü, çözücü-polimer ve polimer-polimer etkileşim enerjisini temsil etmektedir. 1968 yılında Dušek ve Patterson Flory-Huggins teorisinin ışığı altında, serbest halde ve gerilim altında şişen polimerik jel için faz geçişinin ve faz diagramının kritik şartlarını belirleyip gerilim altında olan bir jelin faz geçişi yapabileceği sonucuna ulaşmışlardır [9]. 1973 yılında Tanaka ve arkadaşları dinamik ışık saçılma spektrometresini kullanarak polimerik ağ yapısının yoğunluk dalgalanmalarını gözlemleyebildiler [10]. Bu çalışmanın sonucunda jellerin vizkoelastik özellikleri hakkında detaylı bilgiler elde edilmiş ve aynı zamanda jelleşme sırasında jelin yapısının zaman içerisindeki evrimini izleme olasılığının

kapıları aralanmıştır. Tanaka, arkadaşları ve de Gennes [5] ışık saçılma deneyleri ile polimerik ağ yapısının sergilediği kollektif difüzyonun doğasını tanımlayacak teorik öngörülerini oluşturdular. Ağ yapısı içerisindeki zincirler (iki çapraz bağlayıcı nokta arasındaki zincir) tek başlarına hareket edemeyip birbirlerine çapraz bağlayıcılar aracılığı ile bağlı olduklarından bir bütün olarak harekete zorlanması polimerik jellerin kollektif difüzyon doğasını sergilemektedir. Jellerde kritik olay (critical phenomena) 1972 yılında Tanaka tarafından poliakrilamit jeli içerisinde yoğunluk dalgalanması (density fluctuation) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gözlemlenmiştir [11]. Bu çalışmada sıcaklığın azalması ile saçılan ışığın şiddetinin aniden artması polimer ağının konsantrasyon dalgalanması olarak yorumlanmıştır. Tanaka tarafından aseton-su karışımı içerisinde bulunan iyonize akrilamit jellerinde hacim faz geçişini gözlemlenmesi [12] ile jellerde hacim faz geçişleri ve ilgili kritik olaylara olan ilgi yoğun bir şekilde ivme kazanmıştır.

Jellerde, hacim faz geçişleri evrensel olup, farklı kimyasal bileşenlere sahip tüm jellerde gözlemlenmiştir. Jellerde bu faz geçişlerini sıcaklık [13], çözücü bileşenleri [14,15], pH [16], elektrik alan [17], ultraviyole [18] ve ışık [19] gibi faktörler tetiklemektedir. Jeller bünyelerinde büyük miktarlarda sıvı barındırmalarına rağmen, şekillerini koruyabilmektedirler. Ağ yapısı içerisinde bulunan polimerler birbirlerine çapraz bağlayıcılar ile bağlandıklarından jel kesme (shear) modülüne sahiptir. Bu kesme modülü deformasyona maruz kalan bir jelin şeklini korumasını sağlamaktadır. Jellerde şişme ve büzülme kinetiğinin saf difüzyon olmadığını Li ve Tanaka 1990 yılında göstermişlerdir [20]. Kimyasal ve fiziksel jellerde şişme ve büzülme kinetikleri çalışmak için nötron saçılma [21], Sanki-elastik (quasi-elastic) ışık saçılması [22], makroskopik deneyler [23], in situ interferometrik [24] yöntemler kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, farklı polimerik jellere ait şişme kinetiği Zaman Ayrımlı Hızlı Geçici Floresans Teknik (Time Resolved Fast Transient Fluoresans Technique) kullanarak jel içerisine tuzaklanmış floresans moleküllerinin yaşam zamanının şişme süresince gözlenip elde edilen sonuçların yorumlanması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda şişme süresinde Photon Technology International, PTI Strobe

Master System, SMS floresans spektrometresi kullanılarak elde edilen floresans yaşam zaman değerleri Stern-Volmer yasası ile ilişkilendirilip şişme süreci, Li-Tanaka modeli kullanılarak yorumlanmıştır. Şişme süresi boyunca jel içerisinde tuzaklanan floresans molekülün yaşam zamanı sürekli bir şekilde azalarak belli bir şişme dengesine ulaştığı gözlenmiş ve bu özellik incelenecek olan üç farklı jel sistemi içinde benzer davranışı sergilediği gözlenmiştir. Bu tez çalışmasında üç farklı polimerik jel kullanılarak, bu jellerin şişme süreçlerine, sıcaklık parametresinin, çapraz bağlayıcı konsantrasyonun, kullanılan organik çözücü kalitesinin (farklı çözünürlük parametresi) ve jellerde yaşlanmanın etkileri çözücü içerisinde ve/veya buharında çalışılmıştır.

Polimerik jellerin sentezlenme yöntemleri ve jellerle ilgili teorik varsayımlar bu tez çalışmasının ikinci bölümünde sunulmuştur. Bu bölüm aynı zamanda jellerde faz geçişlerini ve şişme sürecinde jellerin dinamiği ile ilgili bilgileride kapsamaktadır. Floresans tekniğinin ayrıntıları, aromatik moleküllerin floresans yaşam zamanı, kuantum verimi ve floresans sönüm ile ilgili teorik açıklamalar bu bölüm içerisinde sunulmaktadır.

Jelleşme sırasında kullanılan kimyasal malzemelerin tanıtımı ve jelleşme üçüncü bölümde yer almaktadır. Bu bölüm ayrıca jellerin şişme sürecini incelemek için kullanılan zaman ayrımlı floresans spektrometresine ait çalışma ilkesinde kapsamaktadır.

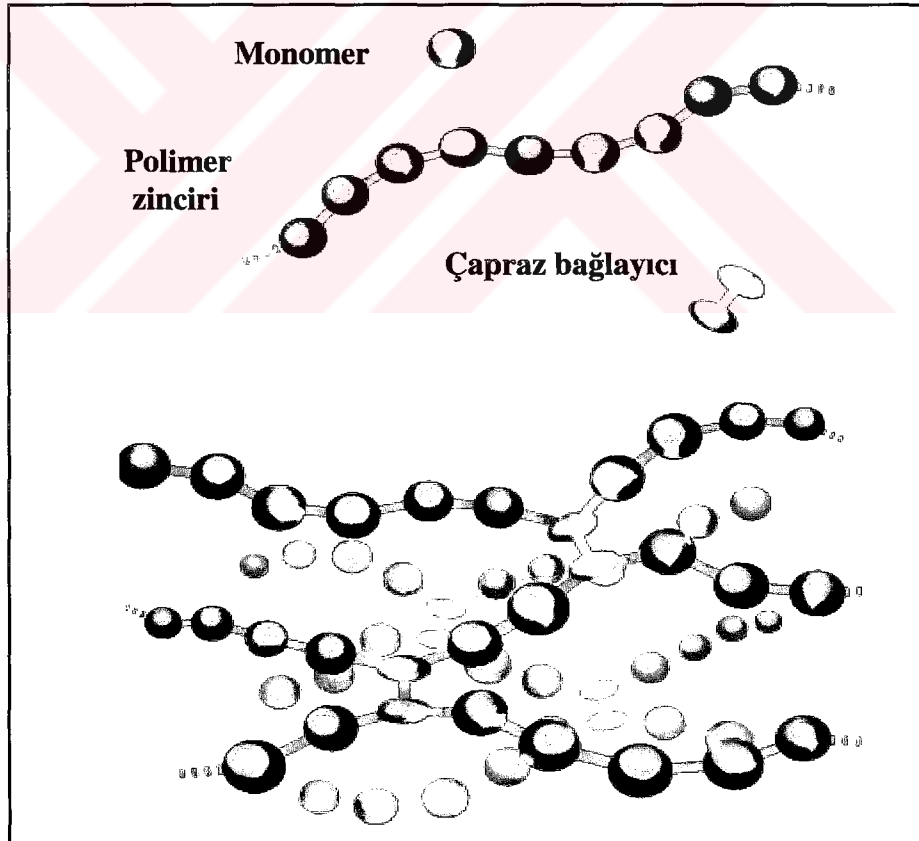
DeneySEL çalışmanın tamamını bünyesinde barındıran dördüncü bölüm içerisinde, farklı polimerik jellerin şişme süreçlerinde etkili olan parametrelere göre gerçekleştirilen deneySEL verilere ve hesaplara yer verilmektedir. Bu bölümün ilk kısmında sıcaklık faktörünün polimetilmetakrilat, PMMA (çözücü içerisinde) ve polistiren (çözücü buharı altında) jellerinin şişme sürecine etkisi verilmekte ve şişme aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun PMMA jellerinin çözücü içerisinde ve onun buharın altında şişme sürecine olan etkisi verildikten sonra şişme ve çözücü kalitesinin şişme etkileri farklı çözücü karışımı

içerisinde ve farklı çözücü buharı altında PMMA jelleri için verilmektedir. Daha sonra, karışık jellere ayrılmış olup stiren ve metilmetakrilat monomerlerinin karışımından elde edilen kopolimer jellerin farklı çözücü içerisinde ve buharında şişme süreçleri incelenmiştir. Dördüncü bölümün son kısmı jellerde yaşlanma süreci polistiren jellerinin çözücü buharı altında tekrar tekrar şişirilmesi (multiple swelling) suretiyle incelenmiştir. Tez çalışmasının son bölümü deneysel çalışmalara ait sonuçları ve değerlendirmeleri içermektedir.

2. TEORİK VARSAYIMLAR

2.1-Polimerlerin Sentezleme Yöntemleri

Polimerizasyon işlemiyle elde edilen polimerler, kendileri için yapı taşlarını oluşturan monomerlerin kimyasal olarak reaksiyona girmeleri sonucunda oluşturdıkları lineer zincirler (lineer polimer) veya 3-boyutlu ağ (jeller) şeklindeki polimer zincirleridir. Zincirlerin temel karakteristiği kimyasal bağlanmanın güçlü ve bir doğrultuda olmasıdır. Fakat, van der Waals bağları veya nadiren hidrojen bağları ile ana zincire yan taraftan bağlanmalar olabilmektedir. Şekil 2.1’ de monomerlerin lineer polimer zincirini oluşturmaları ve çapraz bağlayıcılar yardımıyla elde edilen ağ yapısı (jel) gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Lineer polimer oluşumu ve çapraz bağlayıcılar yardımıyla oluşan jelin şematik gösterimi.

Polimerizasyon sürecinde eğer sistemde yalnızca tek tür monomer mevcut ise bu tür polimerlere homopolimer, farklı türden monomer mevcutsa elde edilen polimer kopolimer olarak adlandırılır.

Genleneksel olarak polimerlerin sentezlenme yöntemleri iki ana kategoride toparlanabilir. Bunlardan birincisi kondenzasyon polimerizasyonu olarakta bilinen ve çok fonksiyonlu (multifunctional) monomer molekülleri arasında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonlarını göz önüne alan basamaklı polimerizasyondur (step polymerization). Diğer kategori ise, monomer moleküllerinin büyüyen bir zincir üzerinde birbirlerine bağlanarak oluşturdıkları katılma (zincir) polimerizasyonudur. Kondenzasyon polimerizasyonu, iki veya daha yüksek fonksiyonlu grupları bünyesinde barındıran moleküllerin birbirlerine bağlanarak daha yüksek molekül ağırlıklı polimerleri meydana getirmeleridir. Bu yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşurken genelde reaksiyon sonucunda su molekülleri de açığa çıkmaktadır. Katılma polimerizasyonunda ise, zincir reaksiyonlarının oluşması, monomerlerin doğrudan birbirlerine katılmalarıyla gerçekleşir. Burada çok kısa bir süre (0.1-1sn) içerisinde çok sayıda monomer büyümekte olan zincire katılarak yüksek molekül ağırlıklı polimeri oluştururlar. Katılma polimerizasyonunda zincir taşıyıcısı bir iyon (anyon- anyonik polimerizasyon, veya katyon-kasyonik polimerizasyon) olabileceği gibi serbest radikal olarak adlandırılan ve bünyesinde eşleşmemiş bir elektron bulunduran aktif bir molekülde olabilir. Hemen hemen tüm vinil monomerleri serbest radikaller üzerinden polimerleşirler. Serbest radikaller üzerinden gerçekleşen bu tür polimerizasyona “serbest radikal zincir polimerizasyonu” denir. Bu tez çalışmasında kullanılan tüm polimerik jeller bu yöntemle gerçekleştirildiği için, polimerleşmenin kinetiğine girilmeksizin genel hatları ile bu tür polimerleşmeyi açıklamanın gerekli olduğu düşünülmektedir.

Vinil polimerizasyonunun bir zincir mekanizması üzerinden gerçekleştiği Staudinger tarafından 1920’li yıllarda ortaya atılmış [4] ve ilgili yoğun çalışmalar ise 1935’li yıllarda gerçekleştirilmiştir. Flory 1935’li yıllarda vinil polimerizasyonun kinetiği üzerine yaptığı çalışmalar sonucunda radikal kopolimerizasyonun başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarından oluşan tipik bir zincir reaksiyonu olduğu sonucuna varmıştır [24-26]. Birçok organik reaksiyon

serbest radikal ara molekülleri üzerinden yürürler. Bu aşamada ilk olarak serbest radikaller oluşmaktadır. Bu amaçla monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yollarla aktif hale getirilerek radikaller oluşturulur. Bu radikallerin oluşumu ısı, fotokimyasal ve iyonizasyon reaksiyonları ile gerçekleştirilebilir. Radikal oluşumunda izlenen en yaygın yol, sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Genellikle başlatıcılar, ısıtıldıklarında, radyasyona maruz kaldıklarında veya kimyasal reaksiyonlar sonucunda zayıf bağlarının kırılmasıyla (ayrışmasıyla) serbest radikaller veren bileşiklerdir. Bu tez çalışmasında kullanılan tüm polimerik jellerde, başlatıcının ısı etkisiyle bozunup serbest radikal verme özelliğinden faydalanılmıştır. Serbest radikalın bir monomer molekülüne yaklaşması sonucunda, serbet radikaldeki tek elektron farklı spin yönelimine sahip elektronu çekerek normal bir elektron çifti bağı meydana getirir. Bu esnada aynı spin yönelimine sahip diğer elektron monomerin öteki ucuna itilerek yeni bir serbest radikal oluşturulur. Oluşan bu birincil (primer) radikallerin monomerler ile reaksiyona girerek aktif merkezler verecek kadar kısa bir süre kararlı kalması gerekmektedir. Bu birincil radikallerin oluşması katılma reaksiyonunun karakteristik özelliğidir. Genellikle başlatıcıların parçalanması %100 verimle gerçekleşmesine rağmen meydana gelen her bir radikal zincir büyümesine yol açmaz. Bunun nedeni oluşan radikallerin bir kısmının sistemde var olan çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden yeterince çabuk difüz olamayıp tekrar birbirleriyle reaksiyona girmeleridir. Bu olaya polimerizasyonda kafes etkisi (cage effect) adı verilmektedir. Başlatıcı olarak genelde, inorganik veya organik peroksitler, azo bileşikleri veya redoks başlatıcılar kullanılmaktadır.

Başlama basamağında meydana gelen zincir radikali monomer moleküllerinin katılımı ile büyür. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce bazen binlerce monomer birimi zincire katılarak uzun polimer zincirlerinin oluşmasına yardımcı olmaktadır. Polimer zincirinin büyümesine ve yüksek molekül ağırlıklı polimerin oluşmasına yol açan çoğalma reaksiyonu çok büyük bir hızla ilerler.

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin birbirleri ile olan reaksiyonları sonucunda elektron çifti bir kovalent bağ oluşturarak aktifliklerini kaybetmelerinden dolayı belli bir noktada durmak zorundadır. Sonlanma radikaller

arasındaki biomoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerinin birbirlerini yok etmeleri şeklinde tanımlanabilir.

Sonlanma birleşme, orantısız ve zincir tranfer reaksiyonları ile gerçekleşebilir. Bunlardan başka, ortamda bulunan önleyici ve safsızlıkların (oksijen) oluşan radikal merkezleri ile reaksiyona girerek zincir büyümesini engelleyip sonlanmalarına neden olurlar [27]. Birleşme ile sonlanma, iki radikal zincirinin birbirine eklenmesi ile gerçekleşir. Orantısız sonlanmada ise, iki radikal zincirinin hidrojen transferi ile iki polimer molekülü oluşturulur. Başlama , büyüme ve sonlanma reaksiyonlarının gerçekleştiği serbest radikal zincir kopolimerizasyonunda zamanın ilerlemesi ile uzun polimer zincirleri oluşarak ortamın viskozitesi artar. Bu durumda artık sonlanma basamağı difüzyon denetimli bir reaksiyon niteliği taşır. Çünkü ortam viskozitesinin artması ile radikaller hareket kabiliyetlerini kaybedecekler ve difüzyonları sınırlı bir hale gelecektir. Sonlanma reaksiyonunun yavaşlaması ile polimerin büyümesi ve polimerizasyon hızı (monomer tükenme hızı) artmaktadır. Jel etkisi (Norrish-smith) olarak bilinen bu olay yaklaşık % 25 polimerleşmede gözlenmektedir [28].

2.2-Polimer-Çözücü Etkileşmesi

Küçük moleküler örneklerde olduğu gibi polimerlerde etkileşim halinde oldukları tüm organik çözücülerde çözünmezler veya şişmezler. Polimerik sistemler kendileri için termodinamik olarak uygunluk gösteren çözücülerde (iyi çözücüler) daha hızlı bir şekilde çözünürken/ şişerken, termodinamik olarak uygunluk göstermeyen çözücülerde (kötü çözücüler) çözünmeyip/şişmezler veya bu süreçler daha uzun bir zaman alır. Buradan anlaşılabileceği üzere bazı polimerlerin çözücüler ile karşılıklı olarak bir yakınlığa (mutual affinity) sahipken bazı çözücüler ile böyle bir yakınlığa sahip olmadığı görülmektedir. Pratikte hangi çözücülerin herhangi bir polimeri çözebileceği hakkında bilgi sahibi olmak çok önemlidir. Bilindiği üzere belli bir polimer uygun bir çözücü ile temas (kontak) halinde olduğu zaman şişme olayı gerçekleşmektedir. Aynı zamanda bir çok polimerin belli bir çözücüye maruz kaldığında çatlarlar(craze). Bu olayları açıklamak için ilk defa Hildebrand tarafından önerilen yarı-ampirik yaklaşımı kullanmak mümkündür[29,30]. Bu

yaklaşımın ana ilkesi polimeri çözecek olan çözücünün kimyasal yapısının polimerinkine benzer olmasıdır. Yani kimyasal bileşimleri birbirine benzer olan maddeler birbirleri içerisinde daha iyi çözünür veya daha iyi şişerler. Kimyasal bileşimleri farklı olan maddelerde çözünme ve şişme gerçekleşmez veya bu süreçler çok uzun zamanda gerçekleşir. Bunun için moleküller arası etkileşme enerjisi bir ölçü olarak alınır. Burada herbir polimer ve çözücü için karakteristik özellikler olan yapışma enerji yoğunluğu, C (cohesive energy density, CED) ve çözünürlük parametresi, δ çok önemli iki faktördür. Yapışma enerji yoğunluğu, C herhangi bir sıvı için Eşitlik 2.1 ile tanımlanır.

$$C = (\Delta h_v - RT)/v \quad (2.1)$$

burada Δh_v buharlaşmak için gerekli olan molar latent ısı ve v molar hacimdir. İnceleme altında olan bir polimer için en iyi çözücü CED parametresi polimerinkine yakın olmalıdır. Çözünürlük parametresi ise, yapışma enerji yoğunluğunun karekökü, $\delta = C^{1/2}$ olarak verilir. Bir çözelti için karışımın(mixing) molar entalpisi, Δh_m çözücü, ve çözünen maddelerin çözünürlük parametreleri δ_1 ve δ_2 olmak üzere Eşitlik 2.2 ile tasvir edilir.

$$\Delta h_m = (\delta_1 - \delta_2)^2 v \phi_1 \phi_2 \quad (2.2)$$

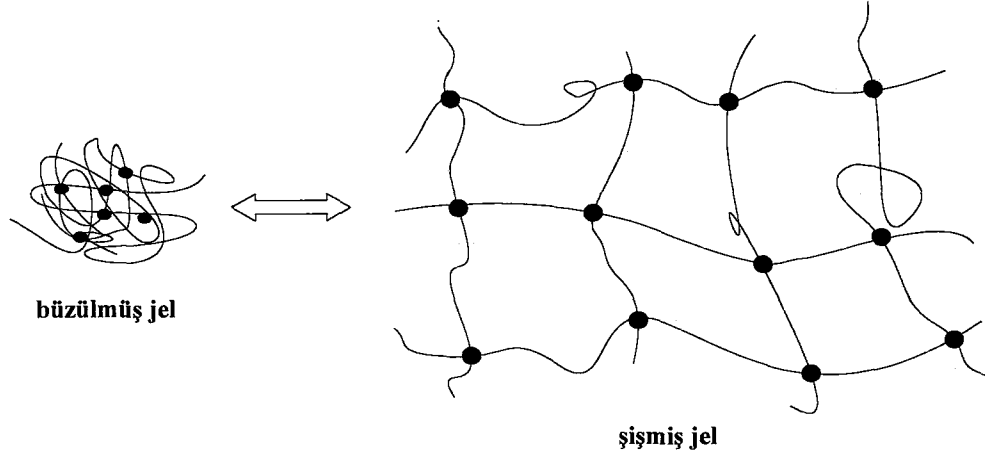
Burada ϕ_1 ve ϕ_2 sırasıyla çözücünün ve çözünenin (polimerin) hacim kesirleridir. Basit formdaki bir sıvı için molar hacim, v ve buharlaşma entalpisi, Δh_v ölçülerek, yapışma enerji yoğunluğu, C ve çözünürlük parametresi, δ değerlerini hesaplamak mümkündür. Fakat polimerler için Δh_v değerini doğrudan hesaplamak mümkün olmadığından, dolaylı yoldan polimer ağının maksimum derecede şişmesine neden olan çözücü bulunarak kullanılır. Termodinamik uygunluğun tanımını veren polimer-çözücü etkileşme parametresi veya Huggins sabiti[31] olarak bilinen boyutsuz bir χ parametresi cinsinden Eşitlik 2.3 ile verilmektedir.

$$\chi = \frac{(\delta_1 - \delta_2)v\phi_1}{RT} \quad (2.3)$$

χ parametresi polimer çözelti teorisinde önemli bir rol oynamakla birlikte polimer ve çözücü arasındaki etkileşmeyi ifade eden parametre olarak kabul edilmektedir. Polimer-çözücü etkileşme parametresi için ayrıntılı bilgiler Flory-Huggins teorisi yardımıyla Ek.A içerisinde sunulmaktadır. Yapılan çalışmalar jel tabaka kalınlığının çözücünün termodinamik kalitesine bağlı olduğunu göstermektedir[32]. Tabiki termodinamik uygunluk tek başına çözücünün polimerik yapıya hızlı bir şekilde difüzyon olacağını garantisini vermez. Burada ayrıca çözücünün kinetik etkisinde payı unutulmamalıdır. Kinetik etki Eşitlik 2.38 ile verilen Stokes-Einstein yasasıyla ilişkilidir. Difüzyon katsayısı, D viskozite ile ters orantılı olduğundan sistemde kimyasal yapıları benzer çözücüler olması durumunda ortamın viskozitesi çözünme hızını büyük ölçüde etkiler. Difüzyon katsayısı, D viskozitenin artması ile azalma eğilimindedir[33]. Benzer kimyasal yapılara sahip çözücü moleküllerinin mobilitesi büyük ölçüde molekülün boyutuna bağlıdır.

2.3-Polimerik Jellerde faz geçişleri

Jeller hem sıvımsı hemde katımsı özelliklere sahip olduklarından oldukça ilginç nesnelerdir. Sıvımsı özelliklerinin nedeni, jeli meydana getiren temel bileşenin genelde sıvı olmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin halk arasında jello olarak bilinen jelin %97 gibi büyük bir oranda su ihtiva etmesine rağmen geriye kalan %3 kısmını jelatin oluşturmaktadır. Diğer taraftan, bir jelin herhangi bir anda şekli deforme edildiğinde kesme (shear) modülüne sahip olması jelin şeklinin korunması anlamına gelmektedir. Bu modül ağ yapısı içerisindeki polimerlerin çapraz bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bir jelin bu görüntüsü jelin katımsı doğasını sergilemektedir. Jellerin katımsı ve sıvımsı özelliklerine ilaveten, bir gazın hacmini ilk hacmine göre bin defa katlamasına benzerlik göstererek şiddetli bir şekilde durum değiştirebilme özelliklerine sahip olmalarıdır. Şekil 2.2 şematik olarak jelin sahip olduğu büzülmüş ve şişmiş durumları temsil etmektedir.



Şekil 2.2-Şişmiş ve büzülmüş jelin şematik gösterimi.

Bir jel üç-boyutlu(3-D) bir ağdan meydana gelmiş çözücü kabı olarak değerlendirilebilmektedir[4,5]. Kuru durumda bulunan bir jel katı materyal olarak tanımlanabilir. Bununla beraber herhangi bir çözücü jelle kontak haline getirildiği zaman bir şişme dengesine ulaşmaya kadar jel şişer. Çözücü molekülleri bu üç-boyutlu ağ yapısı içerisinde tutulurlar. Meydana gelen bu ağ ve çözücü moleküllerinin birleşimi karakteristik özelliklere sahip yeni bir dünya oluştururlar. Bu dünya şişmiş jel içerisindeki çözücü moleküllerinin popülasyonun değişmesi ile çevresindeki dış dünyaya bağlanır veya herhangi bir değişime uğramaksızın tamamen izole olur. Jellerin diğer ilginç özelliği ise tek bir polimer molekülü olmalarıdır. Burada bir tek polimer molekülünün anlamı jel içerisindeki bir parçada, tüm monomer birimlerinin birbirlerine bağlanarak makroskopik ölçekte çok büyük bir molekül meydana getirmeleridir. Bu doğasından dolayı bir jele tek bir polimerin makroskopik skaladaki temsilcisi olarak bakılabilir.

Her zaman bir bilimdalı içerisindeki gelişmelere kronolojik düzen içerisinde bakılması ilginç ve çok aydınlatıcı olmuştur. Jellere bu açıdan yaklaşıldığında, jeller hakkında yapılan temel çalışmalar teorik varsayımlar, jellerin kolektif difüzyonu, kritik davranışları ve hacim-faz geçişleri olarak ele alınabilir.

Jellerin kendine özgü özellikleri arasında yer alan, hacim-faz geçişleri keşfedilmesinden sonra bu alanda yapılan çalışmalara olan ilgi dahada yoğunlaşmıştır. Hacim faz geçişlerinin teorik anlamda çalışılması 1968 Düşek ve

Patterson tarafından başlatılmıştır[9]. Dušek ve Patterson, bir çözücü içerisinde bulunan polimer zincirinin coil-globule geçişine benzer bir şekilde jellerinde kesikli olarak hacim değişimi gösterebileceği olasılığını önerip serbest halde şişen bir jel için hacim faz geçişinin gerçekleşmesi için uygun şartlara ulaşmanın zor olduğunu fakat bu olayın gerilim altında (tension) mümkün olması gerektiğini söylemişlerdir. Coil-globule geçişi olarak bilinen bir tek polimer zincirindeki benzer olay teorik olarak Lifshitz ve arkadaşları[34] ve de Gennes[35] tarafından çalışılmıştır. Bu anlamda jellerin faz geçişleri coil-globule geçişinin makroskobik bir göstergesi olarak öngörülmektedir.

Bir sıvı içerisinde bulunan polimerik ağ yapısının hareketinin dinamiği kolektif difüzyon olarak açıklanmaktadır. Jellerin dinamiği hakkında ilk teorik çalışmalar 1973'de Tanaka, Hocker ve Benedek tarafından yapılmıştır[10]. Burada, bir çözücü içerisinde bulunan jel sürekli bir ortam gibi kabul edilip, yerdeğiştirme vektörüne bağlı olarak bir difüzyon denklemi geliştirilmiştir. Dinamik ışık saçılması deneyinden elde edilen sonuçları analiz etmek için geliştirdikleri bu denklemi uygulamışlardır. Jellerin kolektif doğasıyla ilgili en çarpıcı çalışma Munch ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Munch ve arkadaşları deneylerinde aynı kimyasal yapıya sahip farklı molekül ağırlıklı farklı iki polimer çözeltisinden her bir molekül ağırlığına ait iki farklı difüzyon katsayısı gözlemlemişlerdir. Daha sonra bu polimerleri birbirlerine çapraz bağlayıcılar yardımıyla bağladıklarında birtek difüzyon katsayısı elde etmişlerdir [36]. Bu gözlem tüm bağlı polimerlerin kolektif difüzyon doğasının temelini oluşturmaktadır.

1973 yılında su içerisindeki akrilamit jelden saçılan ışık yardımıyla kritik olay Tanaka ve arkadaşları tarafından keşfedildi[11]. Sıcaklığın sürekli olarak düşürülmesi sonucunda saçılan ışığın şiddetinin aniden arttığı gözlenmiş ve bu artışın -17°C derecede ıraksadığı görülmüştür.. Aynı zamanda bu deneyin tersinir olduğu aynı yazarlar tarafından gösterilmiştir. Saçılan ışığın şiddetinde meydana gelen bu artışı yorumlamak için, jel ve ayrılmış sıvı ortamı (separated fluid medium) içerisinde donmuş yerel bölgelerin oluşumu saçılan ışığın şiddetini arttırmış ve kırılma indisinin düşmesine neden olduğu önerilmiştir. Fakat jelin donma sıcaklığı bu değerin altında ve deney sırasında kırılma indisi değerlerinin

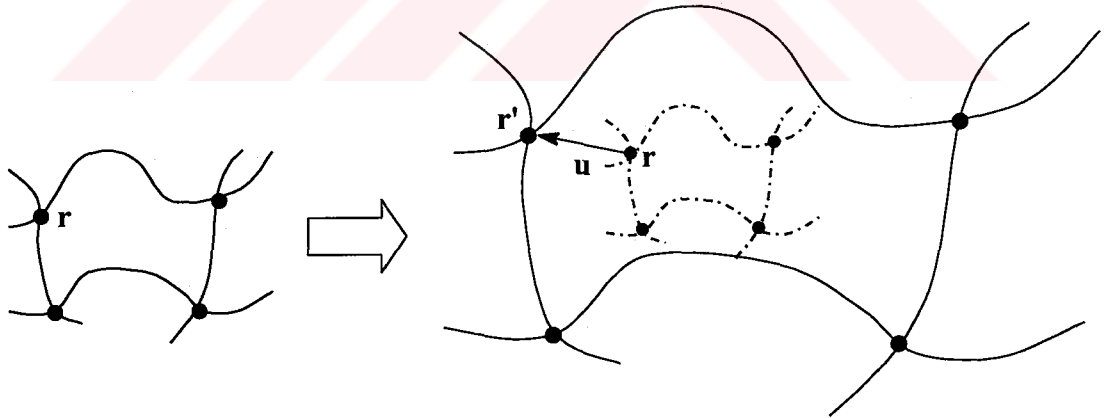
sabit olmasından jel ve sıvı ortam içerisinde donmuş bölgeler oluşmamıştır. Ayrılmış sıvı ortamda donmuş bölgelerin olup olmadığı görmek için -17°C – 80°C derece aralığında saçılan ışığın şiddeti ölçülmüş ve sabit olduğu görülmüştür. Böylece bu kritik davranışın donmuş yerel bölgelerin oluşumundan kaynaklanmadığı, polimerin çapraz bağlayıcılı olmasına rağmen polimer ağ yapısının konsantrasyon dalgalanmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [11,12,37].

Hacim faz geçişleri aseton ve su karışımı içerisindeki kısmen iyonize olmuş akrilamit jellerinde 1978 yılında Tanaka tarafından keşfedilmiştir[12]. Jellerde gözlenen bu hacim-faz geçişleri sadece çözücü kompozisyonunun[14,38,39] değiştirilmesiyle değil aynı zamanda sıcaklık[13,40,41], iyonik ve pH değişimi[16,42,43], ışık [18,19], elektrik alan [17,44,45] v.b. herhangi birinin değişimi ilede gerçekleştirilebilir. Faz geçişinin anlamı sıcaklık veya pH gibi dışsal değişkenlerin herhangi birinin çok küçük miktarda değişimi jelin haciminin büyük oranlarda değişimini tetikleyip bizlere çok geniş uygulama alanlarını işaret etmektedirler. Yakın bir tarihte şişmiş ve büzülmüş durumlar arasında termodinamik olarak kararlı olan yeni fazlar bulunmuştur [46]. Bu ilginç olay bünyesinde akrilik asit (anyonik grup, AAc) ve metakril-amid-propil-trimetil-amonyumklorid (katyonik grup, MAPTAC) bulunduran ve radikal kopolimerizasyon yöntemi ile elde edilen poliamfolit (polyampholyte) jellerde gözlenmiştir. Yapılan deneylerde pH değişimi (NaOH veya HCl eklenerek) ile bu jellerde oluşan hacim değişimi gözlemlenmiş şişmiş ve büzülmüş durumlar arasında yeni fazların olduğu bulunmuştur. Şişmiş ve büzülmüş durumlar arasında aynı pH değerine ait birbirinden farklı birçok hacim değerlerinin oluşturduğu histerisisler oluşması böylesi fazların varlığını göstermiştir. Bu çoklu fazların varlığı, karışımın entalpi ve entropisi, kauçuk esnekliği, yüklü gruplar arasındaki Coulomb etkileşimleri, hidrojen bağı v.s gibi değişik etkileşimler arasındaki rekabetin sonucu olarak ortaya çıktıkları düşünülmektedir. Bu temel etkileşimler jel içerisindeki çoklu fazlarda birden fazla olup birleşmiş (combine) olarak kendilerini gösterirler. Biyolojik dünya içerisinde hem proteinin kendine özgü ve kararlı bir yapıya sahip olduğu ve hemde böylesi çoklu fazların varlığı bilinmektedir. Bu nedenle bu yeni fazların bulunması, biyolojik yapıların anlaşılmasında, sentetik ve biopolimer veya yaşam ile madde

arasındaki eksik taşların konulmasında anahtar rolü oynayacağı düşünülmektedir[46].

2.3.1-Polimerik Jellerin Şişme Dinamiği

Jeller genelde bünyelerinde az miktarda ağ yapıyı (network) oluşturan polimerlerden ve büyük miktarlarda çözücünden ibaretlerdir. Bu nedenledir ki polimerik jellerin dinamiği tartışılacağı zaman bu polimer çözeltisinin dinamiği ile uğraşılması anlamına gelmektedir. Bununla beraber jel içerisindeki polimer zincirleri birbirlerine kimyasal bağlarla ve/veya hidrojen bağı hidroforbik etkileşmeler gibi bazı özel etkileşmeler aracılığı ile birbirlerine bağlı olduklarından jele sürekli ortam (continium) gibi davranılması gerekmektedir. Aynı zamanda, çapraz bağlayıcı noktaları arasındaki polimer zincirlerinin entropi esnekliği (elastisitesi) yüzünden jeller yaylar (spring) topluluğundan oluşan bir sistem gibi davranış sergilemektedir. Bu nedenledir ki jellerin dinamiği elastisite teorisiyle açıklanmaktadır[47]. Şekil 2.3’de gösterildiği gibi şişme sırasında jel içerisinde herhangi bir $\mathbf{r}$ noktasının $\mathbf{r}'$ noktasına taşındığını düşünelim.



Şekil 2.3- Jel ağının şişme işlemi. Sürekli çizgiler jel ağını, siyah noktalar çapraz bağlayıcı noktalarını göstermektedir. $\mathbf{r}$ ve $\mathbf{r}'$ ise sırasıyla şişmeden önce ve sonraki konum vektörlerini gösterirken $\mathbf{u}$ yerdeğiştirme vektörüdür.

Eşitlik 2.4 ile tanımlanan $\vec{u}$ deformasyon veya yerdeğiştirme vektörü olarak adlandırılır.

$$\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r} \quad (2.4)$$

Jelin mikroskopik hacim elemanının hareketi için hareket denklemi Eşitlik 2.5 ile verilmektedir.

$$F = \nabla \cdot \tilde{\sigma} - f \frac{\partial u}{\partial t} \quad (2.5)$$

Burada σ zor(stress) tensörü ($\equiv \sigma_{ij}$, alt indis ij kartezyen koordinatın herbir elemanını temsil eder) ve f sürtünme katsayısıdır. F kuvveti, ivme ve herbir mikroskopik hacim elemanının kütle çarpımı olarak tanımlanabilir. Burada ρ mikroskopik hacim elemanının yoğunluğunu temsil etmektedir.

$$F = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (2.6)$$

İzotropik metaryaller için zor ve zorlanma(strain) tensorlerinin değerleri Eşitlik 2.7 ve 2.8 ile verilmektedir.

$$\sigma_{ij} = K \nabla \cdot u \delta_{ij} + 2\mu \left(u_{ij} - \frac{1}{3} \nabla \cdot u \delta_{ij} \right) \quad (2.7)$$

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.8)$$

Bu eşitlikler içerisinde K ve μ sırasıyla külçe (bulk) ve kesme (shear) modüllerini temsil etmektedir. Eşitlik 2.7'nin sağ tarafındaki ilk iki terim sırasıyla hacim değişikliği ve kesme deformasyonundan kaynaklanan stresi göstermektedir. Eşitlik 2.5-8 kullanılarak jellerin hareket denklemini veren Eşitlik 2.9 ifadesine ulaşılmaktadır.

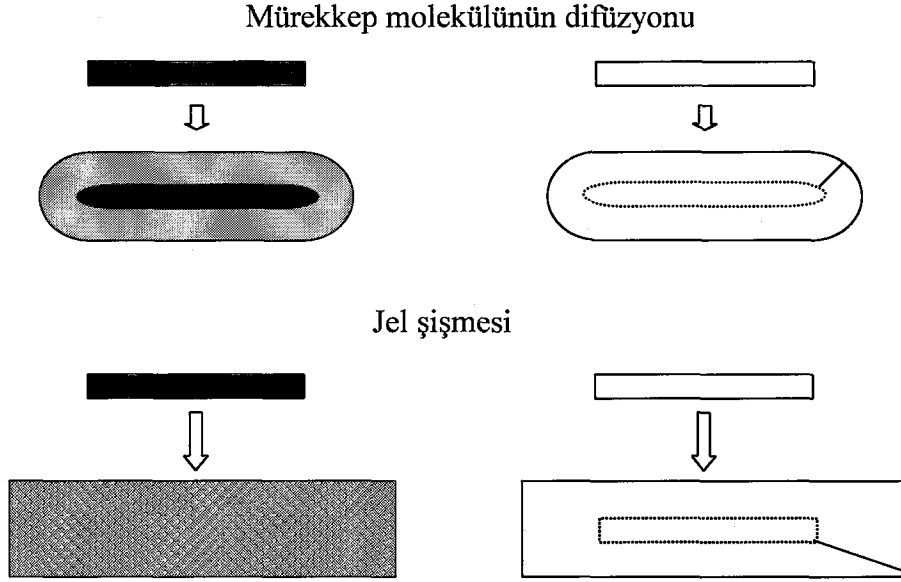
$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \mu \nabla^2 u + \left(K + \frac{1}{3} \mu \right) \nabla (\nabla \cdot u) - f \frac{\partial u}{\partial t} \quad (2.9)$$

Ağ yapısını oluşturan her bir polimer zinciri (örneğin çapraz bağlayıcılar arasındaki polimer zincirleri) tek başlarına hareket etme kabiliyetinden yoksundur. Fakat aralarındaki çapraz bağ nedeni ile hareket sırasında birbirlerini etkileyen diğer polimer zincirleri ile hareket edebilirler. Bu nedenle, bu polimer zincirlerinin difüzyonu self-difüzyon olmayıp kollektif difüzyondur. Bu kollektif difüzyon kullanılan çözücünün kendisine ait self-difüzyondan daha küçüktür. Eşitlik 2.9' un sağ tarafındaki momentum terimi, yani polimerik ağ yapının hareketi diğer terimler ile karşılaştırıldığında ihmal edilirse

$$\mu \nabla^2 u + \left(K + \frac{1}{3} \mu \right) \nabla (\nabla \cdot u) = f \frac{\partial u}{\partial t} \quad (2.10)$$

eşitiği elde edilir. Bu eşitlik, polimerik jellerin şişme ve büzülme kinetiği incelenmeye çalışıldığında temel denklem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu denklem aynı zamanda jellerin dinamiğinin de tasvir etmekte olup ayrıntılı çözümü Ek B içerisinde sunulmuştur.

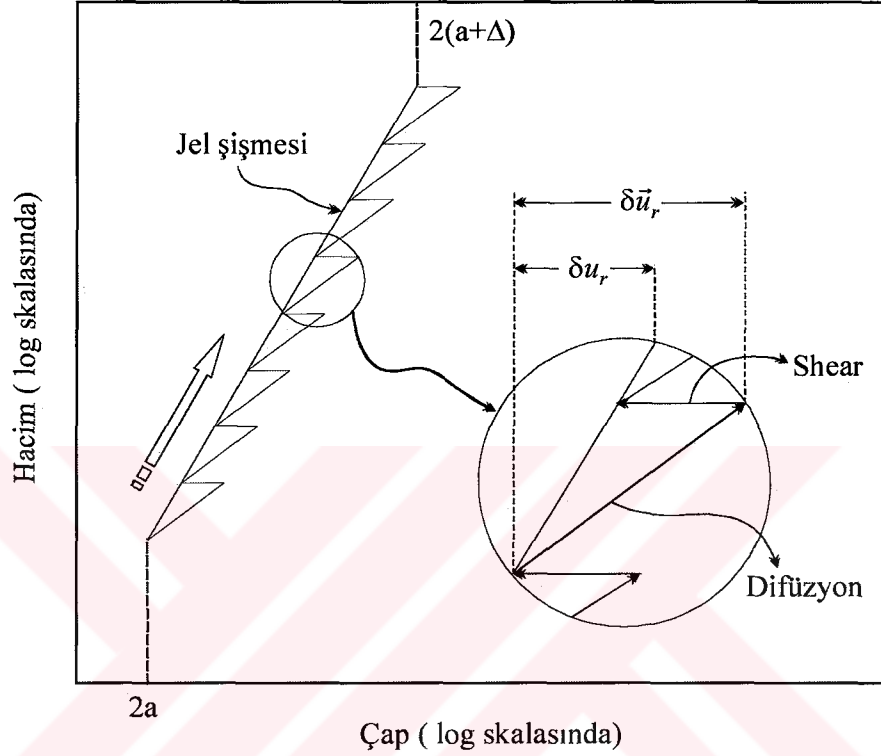
Jellerin kinetiği sadece ilginç bir teorik problem olmayıp aynı zamanda jellerin termodinamik ve mekanik özelliklerini belirlemek içinde kullanılır [20]. Durgun bir çözücü içerisinde bulunan jel ağının hareket denklemi ilk olarak Tanaka, Benedek ve Hocker (THB) [10] tarafından Eşitlik 2.10 ile verilmiştir. Daha sonra bu denklem küresel bir yapıya sahip jellerin kesme modülü, $\mu=0$ şartı altında jellerin şişme kinetiğini açıklamak için Tanaka ve Fillmore (TF) tarafından kullanıldı [48]. TF teorisi başarılı bir şekilde relaxasyon zamanının jellerin boyutuna (size) bir kuvvet yasası şeklinde bağımlılığını açıkladı [48-51]. Peters and Candau kesme modülü, $\mu \neq 0$ olduğu durumlar için TF teorisini genelleştirip büyük silindir ve disk şeklindeki jeller için çalışmalar gerçekleştirdiler [22]. Tanaka ve Yong, TF teorisinin küresel olmayan jellerin şişme kinetiğini açıklamak için yetersiz olduğunu bulup, genellikle jellerin şişme kinetiğinin yalnızca bir difüzyon işlemi olmadığını öne sürerek basit bir deney gerçekleştirdiler [20]. Bu deneyin şematik gösterimi Şekil 2.4'de sunulmuştur.



Şekil 2.4- Mürekkep moleküllerinin difüzyonu (üst şekil) ve jellerin şişme işlemi (altta) şematik olarak gösterilmiştir. Sağ taraftaki çizimler herhangi bir noktanın difüzyon ve şişme sırasında ne kadar taşındığını temsil etmektedir.

Şekil 2.4’de verilen gösterimin üst kısmı, su ile hafif olarak ıslatılmış filtre kağıdı üzerine mürekkep kalem ile çizilen bir doğruyu temsil etmektedir. Altaki kısım ise, çubuk(bar) şeklindeki bir jelin çözücü içerisinde şişmesini tasvir etmektedir. Mürekkep moleküllerinin difüzyonu, mürekkep pigmentlerinin herbirinden ayrı ayrı olarak başlamaktadır. Böylece mürekkep molekülleri ıslak kağıt üzerinde saf (pure) difüzyon işlemini gerçekleştirirler. Burada kağıt üzerine çizilen doğrunun, difüzyon ile sadece kalınlığı ve çok az boyu uzamaktadır. Fakat boydaki bu değişim kalınlık değişimi ile mukayese edilirse, ihmal edilebilir bir büyüklüğe sahiptir. Diğer taraftan jeller homothetic olarak şişmektedir. Bunun nedeni jel içerisindeki molekül zincirleri, birbirlerine çapraz bağlayıcılar ile bağlı olduklarından rastgele (random) difüzyonun olmamasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, jellerde şişme işlemi izotropik olup jelin boyuna uzama miktarı ve kalınlık değişim oranlarının aynı olduğu görülmüştür. Bu olay sonucunda jellerin şişme işleminin yalnızca bir difüzyon işlemi olmadığı ortaya çıkmaktadır. Jeller şişme sürecinde deformasyon enerjisini bir bütün olarak minimize etmeye çalışmaktadır. Bu olayın altında yatan gerçek, jel ağının kesme modülüne sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Kesme modülünün doğası, izotropik olmayan deformasyonları minimize ederek jelin

şeklını koruması olayından ibarettir. Yong ve Tanaka, uzun silindirik şekle sahip olan bir jelde şişme işlemini açıklamak için, jellerde en küçük bir şişme işleminin, ardışık iki sürecin bileşimi (two step process) olarak verilebileceğini göz önüne aldılar[20].



Şekil 2.5- Jellerde şişme işlemi difüzyon ve kesme relaksasyonu olarak adlandırılan ardışık iki işlem sonucunda gerçekleşir. Başlangıçta jelin çapı $2a$ ve şişme sonucunda bu $(2a+\Delta)$ değerine ulaşır. Difüzyon işlemi çapı $\delta\bar{u}_r$ kadar değiştirir sonra kesme relaksasyonu bu değeri δu_r olacak şekilde azaltır.

Buradaki ilk adım Eşitlik 2.10 nolu denklem ile verilen difüzyon işlemidir, jel şişerken çapı belli bir oranda ($\delta\bar{u}_r$) kadar artar ve boydaki değişim ihmal edilebilir büyüklüğe sahiptir, (çok uzun silindirik jeller için bu sıfırdır). Bu işlem sırasında kesme enerjisi sistemde oluşmaktadır. İkinci adım ise kesme relaksasyonu olarak adlandırılır. Bu süreçte jelin boyu artacak (δu_z) ve çap ise sistemin hacmini koruyacak şekilde kesme enerjisi minimize etmek için büzülecektir. Burada hacmin değişmemesi şartı altında çözücü ve network arasında göreceli bir hareket olmayacak ve böylece kesme relaksasyon işlemi sürtünmesiz olarak

gerçekleşecektir. Kesme relaksasyon sürecinin anlık gerçekleşmesi, şişme işleminin izotropik olmasını sağlamaktadır.

Bir jelin toplam enerjisi genelde külçe (bulk) enerjisi ve kesme enerjisi olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır[47]. Sistemin külçe enerjisi hacim değişimlerine bağlı olup difüzyon tarafından kontrol edilmektedir. Diğer taraftan kesme enerjisi, sistemin anlık olarak kendi şekline dönüşmesi sonucunda minimize edilmektedir. Herhangi bir şekle sahip bir jelin kesme enerji Eşitlik 2.11 ile verilmektedir[47].

$$F_{sh} = \mu \int_V \left[\left(u_{xx} - \frac{T}{3} \right)^2 + \left(u_{yy} - \frac{T}{3} \right)^2 + \left(u_{zz} + \frac{T}{3} \right)^2 \right] dV \quad (2.11)$$

Bu eşitlik içerisinde $T=(u_{xx}+u_{yy}+u_{zz})$ zorlanma tensörü, u_{ij} 'in izini oluşturmaktadır. Herhangi bir anda bu enerji minimize edilmektedir. Kesme modülü, $\mu=0$ olmadığı sürece jel içerisindeki her bir hacim elemanı için, herhangi bir küçük kesme deformasyonuna karşılık toplam enerjideki değişim sıfır olmalıdır.

$$\delta F_{sh} = 0 \quad (2.12)$$

Eğer küresel yapıya sahip jellerde şişme işlemi inceleniyorsa, Eşitlik 2.12 ile verilen koşulunun sağlanması sıradan bir işlemdir. Bunun nedeni, difüzyon işlemi sırasında jel hali hazırda küresel şeklini koruyacağından kesme enerjisi minimize durumdadır. Bu yüzden küresel jeller ile çalışılıyorsa TF teorisi ve Peters ve Candau teorisi geçerliliğini korumaktadır [22,48].

Silindirik şekle sahip jellerde ise durum biraz farklılık göstermektedir. Sonsuz uzunluktaki bir silindirik jelde, u_{zz} konumdan bağımsızdır. Bu nedenle verilen herhangi bir u_{rr} için u_{zz} , toplam kesme enerjinin u_{zz} 'ye göre türevinin alınması ile hesaplanabilir. Bu işlemin gerçekleştirilmesi ile elde edilen ifade Eşitlik 2.13 ile verilmektedir.

$$u_{zz} = \frac{1}{A} \int \left[\frac{u_{rr} + u_{\phi\phi}}{2} \right] dA \quad (2.13)$$

Bu eşitlikten anlaşılaçağı üzere u_{zz} diğere diagonal elemanların ortalamasından başka birşey değildir. $u_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}$ ve $u_{\phi\phi} = \frac{u_r}{r}$ denklemdede yerlerine yazılıp integral alındığında önemli bir eşitlik elde edilmektedir.

$$\frac{u_z(z,t)}{z} = \frac{u_r(a,t)}{a} \quad (2.14)$$

Bu eşitlikten görüldüğü gibi, uzun silindir şekline sahip bir jelde görelide değişim izotropik yani axial ve radial doğrultularda, bir silindirik jelin şişme oranı aynı büyüklüktedir. Eşitlik 2.11—14 ile ilgili ayrıntılı bilgiler Ek.B içerisinde sunulmaktadır.

Kimyasal olarak çapraz bağlanmış jellerin şişme özellikleri osmotik basıncın geri çağırıcı(restraining) kuvvete karşı gözönüne alınmasıyla anlaşılabilir[20,23,52-54]. Kimyasal bir jelin toplam serbest enerjisi, külçe ve kesme enerjisinden oluşmaktadır. Gerçekte, şişmiş bir jelin külçe enerjisi verilen bir sıcaklıktaki polimer hacim kesri ve şişme basıncına göre tanımlanan osmotik külçe modülü, K ile karakterize edilmektedir. Diğere yandan jelin şeklini korumasını sağlayan kesme enerjisi kesme modülü olan μ ile karakterize edilir.

Li ve Tanaka tarafından önerilen ve jellerde şişme ve büzülme kinetiğini açıklayan Eşitlik 2.10, sonsuz uzunluktaki bir silindir ve çok geniş disk jelleri için Ek-B içerisinde çözülüp radyal ve axial doğrultulardaki çözümler

$$\begin{aligned} u_r(r,t) &= u_r(r,\infty) \sum B_n \exp(-t/\tau_n) \\ u_z(z,t) &= u_z(z,\infty) \sum B_n \exp(-t/\tau_n) \end{aligned} \quad (2.15)$$

şeklinde verilmektedir. Radyal ve axial doğrultulardaki yerdeğiştirmelerin herbiri zaman sabiti, τ_n ile üstel olarak bozunan bir seri toplamı olarak ifade edilmektedir. Eşitlik 2.15 aynı zamanda şişme miktarı (solvent uptake) cinsinden ifade edilebilir[20,55].

$$\frac{W(t)}{W_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^{-t/\tau_n} \quad (2.16)$$

Bu eşitlikte $W(t)$ ve W_{∞} herhangi bir t anında ve denge durumunda şişme miktarlarını temsil etmektedirler. Eşitlik 2.15 ve 2.16 arasındaki bağıntının ayrıntıları Ek-B içerisinde verilmektedir. $W(t)$ aynı zamanda $t=t_1$ ve $t=0$ anındaki hacim farkı olarakta gözönüne alınabilir. Jel tamamıyla şiştikten sonra ağ içindeki herhangi bir noktanın yerdeğiştirme vektörünün herbir bileşeni denge durumunda τ_n ile üstel olarak azalır. Şişme zaman sabiti (relaksasyon zaman sabiti), τ_n zamandan bağımsızdır. B_n , kesme ve boyuna osmotik modülünün birbirine oranı olarak tanımlanan ($R=\mu/M$) R' nin bir fonksiyonu olarak Eşitlik 2.17 ile verilmektedir[20].

$$B_n = \frac{2(3-4R)}{\alpha_n^2 - (4R-1)(3-4R)} \quad (2.17)$$

Boyuna osmotik modülü, M ise kesme, μ ve osmotik külçe modülü, K' nin birleşimi olarak ifade edilmektedir ($M=K+4\mu/3$). α_n ise R nin bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$R = \frac{1}{4} \left[1 + \frac{\alpha_n J_0(\alpha_n)}{J_1(\alpha_n)} \right] \quad (2.18)$$

J_0 ve J_1 Bessel fonksiyonlarıdır. Şişme zaman sabiti, τ_n disk şeklindeki bir jelin yüzeyindeki kolektif difüzyon katsayısı, D_c ile ters orantılıdır[20,23].

$$\tau_n = \frac{3a^2}{D_c \alpha_n^2} \quad (2.19)$$

Difüzyon katsayısı, $D_c=M/f=(K+4\mu/3)/f$ ile verilir ve f burada polimer ve çözücü arasındaki viskoz etkileşmeyi tanımlayan sürtünme katsayısıdır. a ise şişme

dengesine ulaşmış jelin kalınlığının yarısı olup deneysel olarak saptanan bir büyüklüktür.

Şişme ve büzülme kinetiğini tanımlayan Li-Tanaka denklemindeki seri yakınsak bir seri olup şişme işleminin son aşamasına denk gelen büyük t zamanlarında serinin ilk terimi dominant olmaktadır. Eğer $n \gg 1$ ise, α_n artacak ve τ_n hızlı bir şekilde azalacaktır. Bu nedenle, çok büyük t değerlerinde veya τ_n 'nin ilk terimi diğer τ_n terimlerinden çok büyük ise, seri içerisinde $n \geq 2$ olan tüm terimler ihmal edilebilir. Böylece, şişme ve büzülme kinetiği birinci dereceden kinetik olarak ifade edilir[21]. Bu durumda Li-Tanaka denklemi tekrar yazılırsa elde edilen ifade Eşitlik 2.20 ile verilmektedir.

$$\frac{W(t)}{W_{\infty}} = 1 - B_1 e^{-t/\tau_c} \quad (2.20)$$

Eşitlik 2.20 bize B_1 ve şişme zaman sabiti τ_c 'nin bulunmasını sağlarken aynı zamanda jellerde şişme ve büzülme kinetiğinin birinci dereceden bir kinetik ile tasvir edileceğini göstermektedir. Bir başka söylemde, serinin bünyesindeki $n \geq 2$ yüksek mertebeli terimlerin çok büyük t limitinde (şişmenin ileriki aşaması) birinci dereceden şişme kinetiğine eklenen çok hızlı bir şekilde sönümlenen pertürbatif terimler olarak değerlendirilebilir.

2.4-Floresans Geçişler

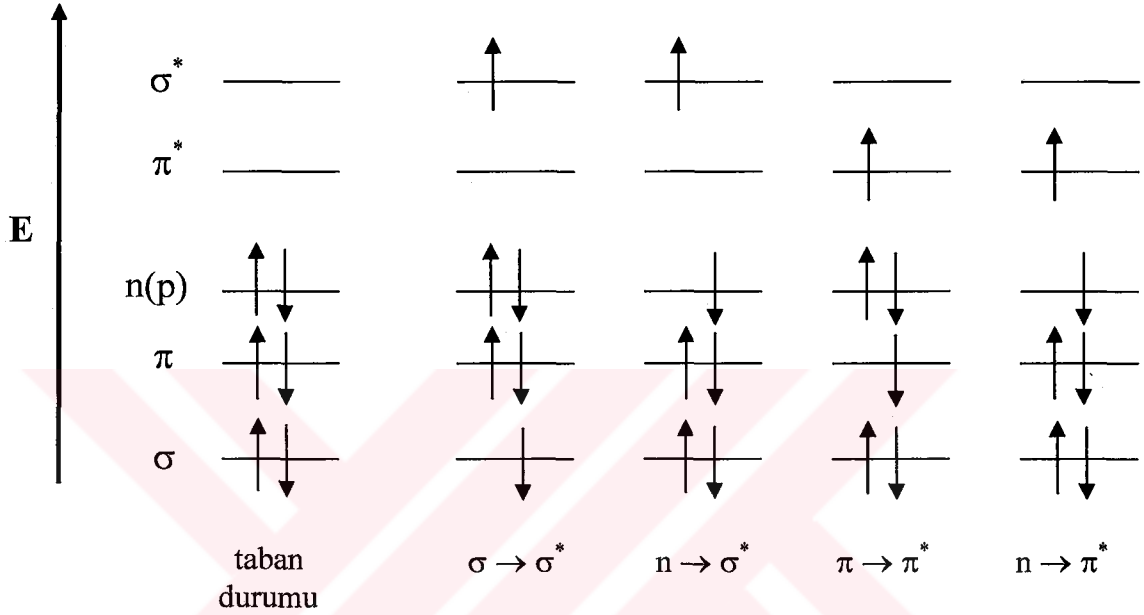
Floresans ve fosforesans spektroskopisi polimerlerin yapısını ve dinamiğini anlamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır[56-61]. Lümünesans tekniği ile polimerik jellerin şişme, büzülme ve kuruma kinetiğini anlamak için polimerik jellerin sentezlenmesi sırasında floresans özellik gösteren moleküller jel içerisine tuzaklanır veya bağlanır.

Bir elektronik geçiş, minimum enerji seviyesi olan taban durumunda bulunan bir molekülün foton absorblaması ile bir elektronun daha üst enerji seviyesinde bulunan doldurulmamış (unoccupied) moleküler orbitale geçmesinden ibarettir. Böylece bu molekülün uyarılmış durumda olduğu söylenir. Moleküler orbitallerden σ orbitali, iki s atomik orbitalinin, bir s orbitali veya bir p orbitali veya aynı eksen üzerinde bulunan iki p orbitali ile oluşturduğu orbitalden meydana gelmektedir. Bu şekilde oluşturulan bağa σ -bağı (bond) ve bu orbitalde bulunan elektronlara ise σ -elektronları adı verilmektedir. Çoklu-bağ (multiple-bond) orbitali olarak adlandırılan π orbitali, iki p orbitalinin yanal olarak (laterlly) üst üste gelmesi ile oluşturulmaktadır. Bu şekilde oluşan bağa π -bağı ve bu orbitallerde bulunan elektronlara π -elektronları adı verilmektedir. Herbir σ ve π -bağlarına ait σ^* ve π^* -anti-bağ orbitalleride bulunmaktadır. Böylece foton absorplayarak π orbitalinde bulunan bir elektronun π^* orbitaline geçiş yapması olayına $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri adı verilmektedir.

Diğer taraftan bir molekül hiç bağlanmamış (non-bonding) elektronlara sahip olabilir. Böylesi moleküler orbitaller n-orbitalleri olarak adlandırılmaktadır. Bağlanmamış bu elektronları anti-bağ orbitallerine geçiş yapabilir ve bu geçişler $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri olarak adlandırılır. Genellikle tüm bu geçişler için gerekli enerjilerin büyüklük sırası,

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

şeklinde verilmektedir. Sonuç olarak, σ -elektronlarını uyarmak için daha güçlü bir uyarma enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır. Tüm bu orbitallere ait geçişlerin şematik gösterimi genel anlamda Şekil 2.6 içerisinde sunulmaktadır. Piren ve naftalin gibi aromatik hidrokarbonlarda Şekil 2.6 ile verilen $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine rastlanmaz bu tür aromatik moleküllerde tüm geçişler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ibarettir [62,63].

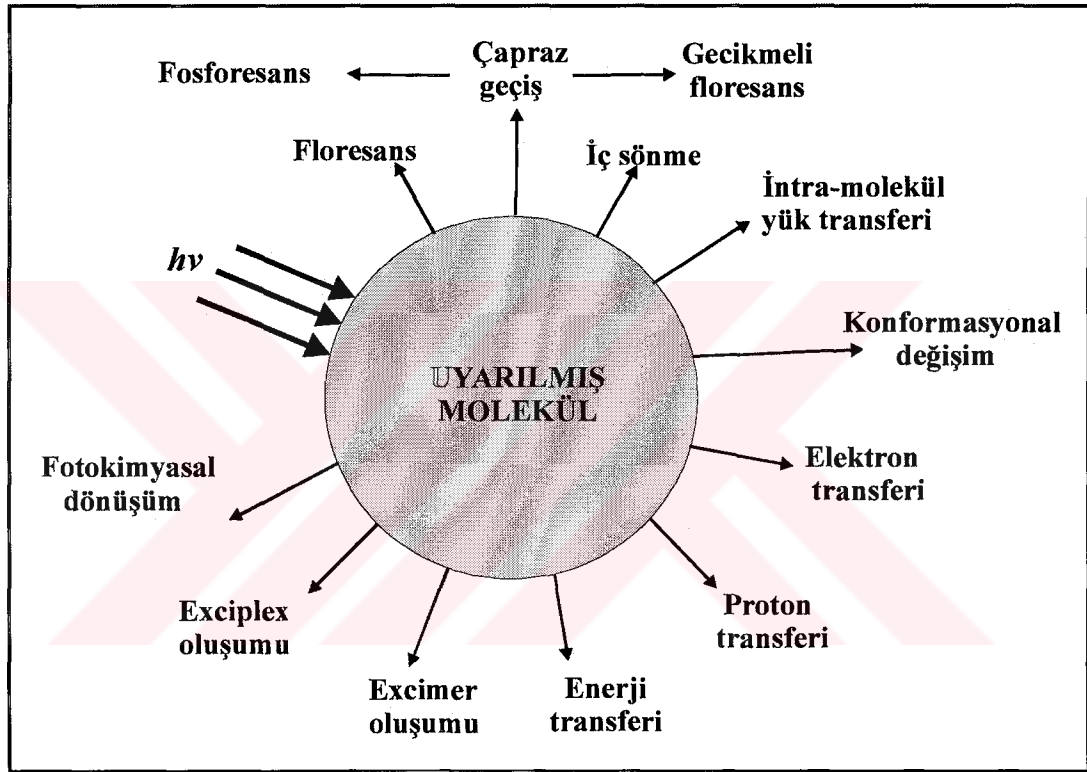


Şekil 2.6- Moleküler orbitallere ait enerji seviyelerinin şematik gösterimi.

Herhangi bir aromatik molekülün foton absorblayarak (soğurarak) uyarıldığı zaman, aromatik molekülün taban durumundan uyarılmış duruma geçiş yapacağı yukarıda söylenmişti. Bununla birlikte uyarılmış olan bu molekül, bu uyarılmış durumdan taban durumu olan minimum enerji seviyesine bir şekilde tekrar dönecektir. Uyarılmış bir aromatik molekülün taban durumu minimum enerji seviyesine, tekrar dönmesi sırasında izleyebileceği olası yollar Şekil 2.7 ile gösterilmiştir.

Tüm bu izlenebilecek olası yolların zaman skalası , molekülün uyarılmış durumda kaldığı ortalama zaman (yaşam zamanı) ile karşılaştırılabilir boyutta ise bu olası olaylar floresans emisyonu ile rekabet halinde olacaklardır. Bahsedilen bu ortalama zaman, dinamik olayları gözlemlemek için deneysel zaman aralığını (time window) temsil etmektedir. Uyarılmış moleküllerin kendi yakın çevresiyle etkileşim

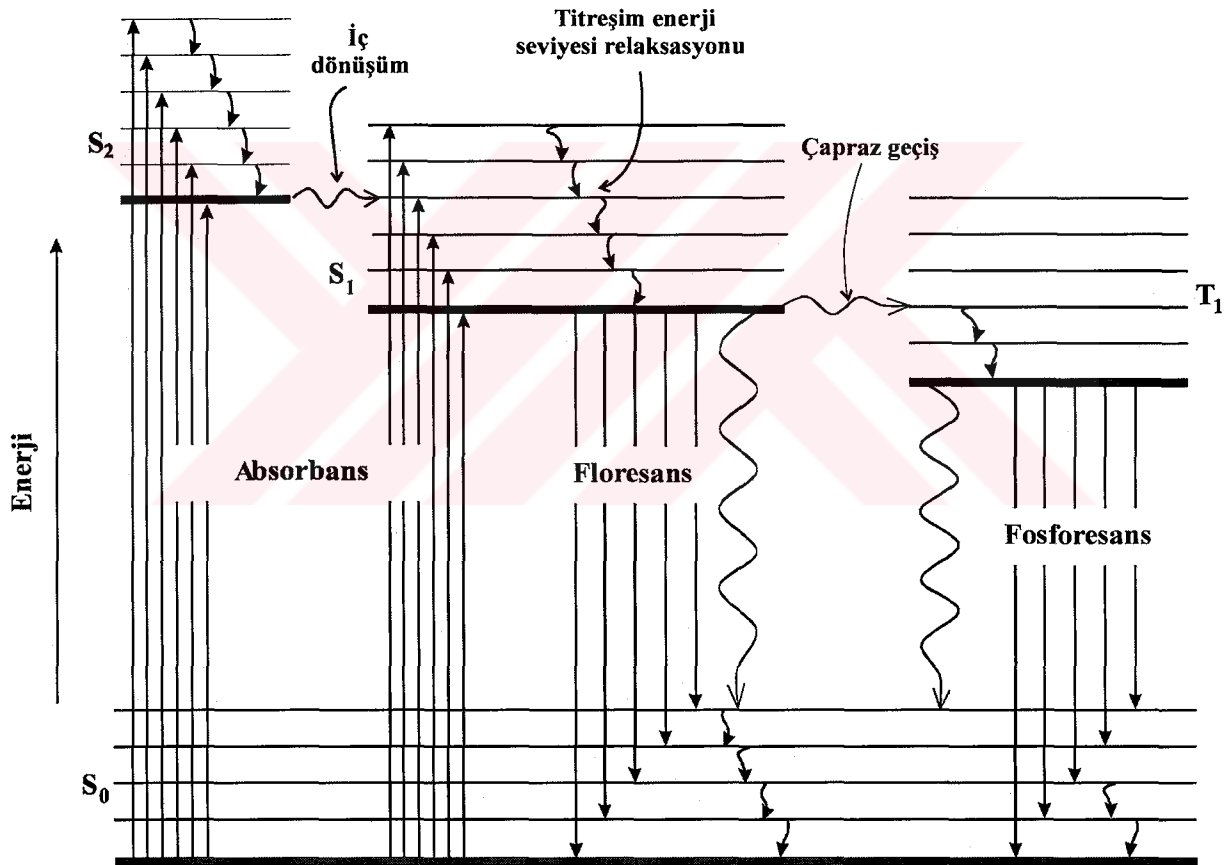
içerisinde olduğu bilinmekte ve etkileşimler Şekil 2.7’de tasvir edilmektedir. Bu etkileşimlerden sonra elde edilecek olan floresansın karakteristiği (spektrum, yaşam zamanı, kuantum verimi) bizlere böylesi bir mikro çevre hakkında bilgi sunmaktadır. Böylece floresans emisyonunun kendi çevresine olan güçlü duyarlılığından yola çıkılarak, floresans özelliği gösteren moleküller fizikokimyasal, biokimyasal ve biyolojik sistemleri incelemek için problemler olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.7-Uyarılmış bir aromatik molekülün taban durumuna dönüşünde izleyeceği olası yolların şematik gösterimi.

Bilindiği gibi bir molekülün iskeletini meydana getiren elektronlar çekirdek etrafındaki orbitallerde konuşlanmaktadır. Herbir orbital, bu elektronların çekirdek etrafındaki hareketleri nedeniyle belli bir enerji ve açısal momentuma sahiptirler. Buna ek olarak elektronların spin açısal momentumuna sahip olmaları ve bu spin açısal momentumu $\frac{1}{2}$ biriminde bir açısal momentuma bağlı olarak ölçülmesidir. Elektronun sahip olduğu açısal momentum ve spin açısal momentumu birbirlerinden bağımsız olarak göz önüne alınabilir. Pauli dışarlama ilkesi herhangi bir dejenere olmayan moleküler orbitalde sadece iki elektronun

bulunabileceğini söylemektedir. Moleküler orbitallerde, elektronlar Aufbau ilkesine göre artan enerji değerlerine bağlı olarak bu orbitallere yerleşmektedirler[62,64]. Bu ilkeye göre elektronlar tarafından önce en düşük enerji seviyesi doldurulmakta ve diğerleri daha yüksek enerji seviyelerinde konuşlanmaktadır. Pauli dışarlama ilkesi, yalnızca iki elektronun spin açısai momentumunun işaretleri birbirinden farklı ise gerçekleşmektedir. Sonuçta net spin açısai momentumu sıfır olur. Böyle bir durum Şekil 2.8' de tasvir edilen Jablonski diagramında S_0 olarak gösterilen ve taban durumuna denk gelen elektronik enerji seviyesini temsil etmektedir. Böyle elektronik konfigürasyonlardan ortaya çıkan durumlar geleneksel olarak durum katlılığı (multiplicity) ile gösterilmektedir.



Şekil 2.8- Olası elektronik geçişleri tanımlayan Jablonski diagramı. Sürekli çizgilerle ışımalı geçişler tasvir edilirken dalgalı çizgiler ile ışımasız geçişler tasvir edilmektedir.

Durum katlılığı sistemdeki toplam spin açısai momentumunu tanımlayıp $2S+1$ ile verilmektedir. Burada S toplam spin açısai momentumunu göstermektedir. Jablonski diagramında S_0 ile etiketlenen taban durumunda elektronlar eşleşmiş

durumdadır ve net spin sıfır olup katlılık 1 olarak verilir. Bu nedenle singlet durumlar Jablonski diagramında S sembolü ile etiketlenmiş olup alt indisteki sayılar taban durumu, birinci, ikinci, üçüncü...v.b. uyarılmış elektronik enerji seviyelerini temsil etmektedir. Taban durumunda bulunan bir molekülün elektronlar tarafından işgal edilmemiş daha yüksek enerji seviyelerine sahip olması, bu molekülün bir elektromanyetik radyasyon (tipik olarak görünür ve ultra viole bölge) absorblamasıyla taban durumunda bulunan elektronların işgal edilmemiş ve daha yüksek enerji seviyelerini gösteren moleküler orbitallere çıkma olasılığının mümkün olduğunu göstermektedir. Normal olarak gözlenen bu geçişler elektronik dipol geçişleri olarak adlandırılır. Bu absorblama işlemi Şekil 2.8 Jablonski diagramında gösterilmiştir. Farklı moleküler orbitalde bulunan iki elektrona sahip durum incelemeye çalışıldığı zaman, burada Pauli dışarlama ilkesinin getirmiş olduğu kısıtlama artık geçerli olmayıp, bir elektronun spin yönelimini değiştirmesi mümkündür. Sonuç olarak buradaki toplam spin açısai momentumu 1 ve katlılık 3 olup, böyle durumlar triplet durumları temsilen Jablonski diagramından T harfi ile etiketlenmiştir. Triplet durumlar, buna bağlı singlet durumlardan daha düşük enerji seviyeleri sahiptirler. Eğer emisyon işlemi sırasında geçiş yapan elektronun spin yönelimi değişmeden kalıyorsa bu olaya floresans adı verilmektedir. Yani birinci uyarılmış elektronik enerji seviyesinden taban durumuna ışımalı geçiş ($S_1 \rightarrow S_0$) floresans olarak bilinmektedir. Bununla beraber geçiş olabilmesi için uyarılmış triplet durumdan taban singlet duruma ışımalı geçişte olduğu gibi spin yöneliminin değişmesi gerekli ise bu olay fosforesans olarak adlandırılır ($T_1 \rightarrow S_0$). Jablonski diagramında kalın çizgiler, tamamıyla elektronların hareketinden ve pozisyonlarından kaynaklanan değişik elektronik durumların enerji seviyelerini temsil etmektedir. Tabiki moleküler örneklerde moleküler iskeleti oluşturan çekirdek titreşimlerinde olur ve bu kuantize olan titreşim enerji seviyeleri Jablonski diagramda ince çizgilerle temsil edilmektedir. Genellikle absorblans, floresans ve fosforesans gibi elektronik geçişler herhangi bir başlangıç titreşim seviyesinden herhangi bir son durumdaki (final) seviyelere olabilir. Floresans spektrumundaki en yüksek enerji (0-0) geçiş pozisyonu fosforesans spektrumundakinden daima daha yüksek bir enerjide olacaktır. Bununla beraber tüm elektronik uyarılmış durumlar gözlenebilir bir emisyonu neden olmazlar yani uyarılmış durumdan taban durumuna geçişler bazen ışımalı bazen ışımasız olarak gerçekleşmektedir. Jablonski

diagramında sürekli çizgiler ışımalı geçişleri ve dalgalı çizgilerde ışımasız geçişleri temsil etmektedir.

Uyarılmış titreşim enerji seviyesinde bulunan elektronlar sistemde bulunan çözücü molekülleri ile çarpışmaları ve molekül içerisinde titreşimleri sonucunda temel titreşim seviyelerine geçiş yaparlar. Bu tür geçişler titreşim relaxasyonu olarak adlandırılır. Bu tür relaxasyon, emisyonun absorpsiyona göre daha büyük dalga boylarına kayması olarak bilinen Stokes kaymasının nedeni olarak bilinmektedir [65]. Bu hızlı titreşim relaxasyonu aynı zamanda emisyon spektrumun uyarılma dalga boyundan bağımsız olduğunun bir göstergesidir. Tipik olarak aynı durum katılılığına sahip olan iki uyarılmış elektronik durum arasındaki geçişler ($S_2 \rightarrow S_1$) ışımasız olarak gerçekleşir ve yeni elektronik durumda titreşim relaxasyonu meydana gelir. İç sönüm olarak bilinen bu olay emisyonun daima S_1 durumundan taban durumuna gerçekleşmesi gerektiğini göstermektedir. Kısacası absorbansın S_1 veya S_2 ye olması önemli değildir. S_1 elektronik seviyesi ile S_0 seviyesi arasındaki enerji aralığından dolayı bu iki enerji seviyesi arasında iç sönüm olasılığı çok düşüktür. Uyarılmış molekül ile çözücü veya diğer çözünen moleküller arasındaki çarpışmalar veya enerji transferini içeren işlem dış sönüm olarak adlandırılmaktadır. Çapraz geçişler ise, uyarılmış elektronik enerji seviyesinde bulunan elektronun ışımasız olarak triplet (T_1) enerji seviyesine geçiş yapması olarak adlandırılır. Eşleşmemiş bu elektronları birbirinden yeterince uzakta tutmak için gerekli olan enerji (elektron korelasyon enerjisi) S_1 seviyesine göre T_1 seviyesinin enerjisinin azalmasıyla oluşturulur. Bu durum $T_1 \rightarrow S_0$ geçişinin izinsiz olması nedeniyle (fosforesans) μs 'dan sn mertebesine kadar sürebilir. Bu yasaklama, elektronun spin hareketinin yarattığı manyetik dipol ile elektron orbital hareketinin yarattığı manyetik dipol arasındaki etkileşme ile hafifletilmektedir. Yani spin orbit etkileşmesi bu türden yasaklı geçişlere izin vermektedir.

Genel anlamda bir elektronun bir üst elektronik enerji seviyesine çıkma olasılığı, geçiş moment integrali (transition moment integral), R_{if} 'in karesi olarak ifade edilmektedir[64]. Geçiş momenti integrali, R_{if} 'in matematiksel gösterimi Eşitlik 2.21 ile verilmektedir.

$$R_{if} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{ef} \hat{M} \Psi_{ei} d\tau_e \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{nf} \Psi_{ni} d\tau_n \quad (2.21)$$

Burada Ψ_e elektronik, Ψ_n titreşim enerji seviyesine ait dalga fonksiyonunu, M , elektronik dipol momenti operatörü, τ_e ve τ_n sırası ile elektronik ve titreşim enerji seviyeleri için integral elemanını temsil etmektedir. Eşitlik 2.21'de integral işleminin sonucu, sonlu bir değer ise bu izinli geçişleri ve sıfır ise yasak geçişleri ifade etmektedir (fakat spin-orbit etkileşmesinden dolayı sıfır olmaz). Elektronik dalga fonksiyonunun uzay ve spin kısımları birbirinden ayrıldıktan sonra geçiş momentinin (transition moment) yalnız elektronik kısmı

$$(R_{if})_e = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{esf} \hat{M} \Psi_{esi} d\tau_{es} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{sf} \Psi_{si} d\tau_s \quad (2.22)$$

ile verilmektedir. Burada Ψ_{es} ve Ψ_s sırası ile elektronik dalga fonksiyonunun uzay ve spin kısmını temsil etmektedir. $\alpha \uparrow (1/2)$ (spin yukarı) ve $\beta \downarrow (-1/2)$ (spin aşağı) olmak üzere farklı spin yönelimlerine karşılık gelen durumları temsil ettiği kabul edilirse, spin dalga fonksiyonlarının birbirine dik olmaları nedeni ile Eşitlik 2.22 içerisindeki ikinci integral yeniden yazılarak Eşitlik 2.23 ifadesi elde edilir.

$$\int \Psi_s(\alpha) \Psi_s(\beta) d\tau_s = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.23)$$

Bu farklı spin durumları arasındaki geçişlerin spin-yasak geçişler olduğunu göstermektedir. Bu durumda floresans geçişler, singlet-singlet geçişleri olup kuantum mekaniksel olarak spin-izinli geçişleridir. Buna rağmen singlet-triplet geçişleri spin orbit (yörünge) etkileşmeleri nedeni ile gözlemlenmektedir [66].

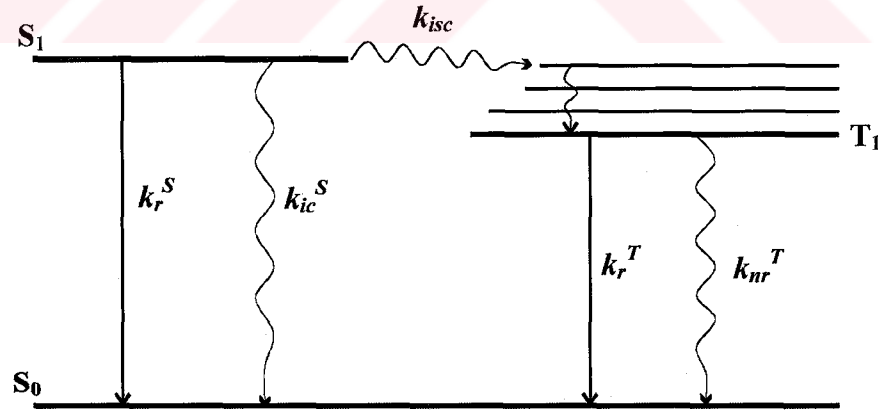
Bir aromatik molekülün uyarılması ile gerçekleşecek ışımalı ve ışımasız geçişlerin karakteristik yaşam zamanları altta verilmiştir.

Tablo 2.1-Karakteristik yaşam zaman değerleri.

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

2.4.1- Aromatik Moleküllerde Floresans Yaşam Zamanı

Floresans özelliği gösteren maddelerin, floresans yaşam zamanı ve kuantum verimleri çok sıkça ölçülen parametrelerdir. Bu parametrelerin anlamları düzenlenmiş Jablonski diagramı ile daha bir anlam kazanmaktadır[65]. Şekil 2.9’da gösterilen düzenlenmiş Jablonski diagramında, sadece S_0 taban durumuna dönerken oluşan relaksasyon süreci göz önüne alınmıştır.



Şekil 2.9-Düzenlenmiş Jablonski diagramı

Burada,

k_r^S ; $S_1 \rightarrow S_0$ taban durumuna ışımalı geçiş olasılığı (floresans)

k_{ic}^S ; $S_1 \rightarrow S_0$ taban durumuna ışımasız geçiş olasılığı

k_{isc} ; $S_1 \rightarrow T_1$ triplet duruma ışımasız geçiş olasılığı temsil etmektedir.

Üst indis S singlet durumlara ait geçişleri göstermektedir. S₁ ilk uyarılmış elektronik durumdan taban durumuna ışımasız geçişlerin olasılıkları genel bir toplam şeklinde ifade edilmesi daha uygundur.

$$k_{nr}^S = k_{ic}^S + k_{isc} \quad (2.24)$$

Benzer ifadeler triplet durumlar içinde yazılabilir. Floresans yaşam zamanı, uyarılmış bir aromatik molekülün S₀ singlet taban durumuna dönmeden önce uyarılmış elektronik durumlarda harcadığı ortalama zaman olarak tanımlanır. Bir başka söylemde floresans yaşam zamanı , uyarılmış durumdaki molekülün konsantrasyonunun original değerinin 1/e değerine düşmesi için gerekli olan süre olarakta tanımlanmaktadır [63,65].

Konsantrasyonu [F] (mol L⁻¹) olan floresans özellik gösteren bir F molekülünü göz önüne alalım. Bu molekülü çok kısa bir ışık pulsu ile uyardığımızda, fotonların F molekülleri tarafından absorblanması ile belirli sayıdaki F molekülü S₁ uyarılmış durumuna taşınacaklardır. Bir süre sonra bu moleküller ışımalı, ışımasız veya çapraz geçiş yapmak suretiyle S₀ taban durumuna geri döneceklerdir. Klasik kimya kinetiğinde olduğu gibi, uyarılmış moleküllerin zaman içerisindeki değişim oranı diferansiyel denklem şeklinde ifade edilirse

$$-\frac{d[F^*]}{dt} = (k_r^S + k_{nr}^S)[F^*] \quad (2.25)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemin integrali $[F^*]_0$ uyarılmış moleküllerin başlangıç (t=0) anındaki konsantrasyonunu göstermek üzere bize uyarılmış moleküllerin zaman içerisindeki evrimini verecektir.

$$[F^*] = [F^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (2.26)$$

Burada τ_S uyarılmış durum yaşam zamanı olarak Eşitlik 2.27 ile verilmektedir.

$$\tau_S = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad (2.27)$$

Işımasız geçiş olasılığının yokluğunda floresans molekülünün yaşam zamanı gerçek (intrinsic) yaşam zamanı ($\tau_0 = 1/k_n^S$) olarak adlandırılır.

Diğer bir karakteristik parametre olan kuantum verimi, Φ_F , ise uyarılmış bir molekülden salınan foton sayısının absorblanan foton sayısına oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \tau_S = \frac{\tau_S}{\tau_0} \quad (2.28)$$

Aromatik bir molekül nasıl uyarılırsa uyarılsın ışımalı veya ışımasız tüm geçişler birinci uyarılmış durumdan taban duruma olacağından floresans kuantum verimi uyarılma dalga boyundan bağımsızdır.

Floresans kuantum verimi ve spektrum üzerindeki çevresel etkilerin bilinmesi kullanılan floresans tekniğin en iyi şekilde kullanılması için gereklidir. Böyle etkiler sıvı sistemler için dahada bir önem kazanmaktadır. Floresans olayını etkileyen çevresel faktörler, çözücünün sistemde mevcut olan diğer çözünmeyen bileşiklerle etkileşmesi, sıcaklık, pH, viskozluk ve floresans maddenin konsantrasyonunu içermektedir. Floresans kuantum verimi kadar absorpsiyon ve emisyon spektrumunun her ikisinde bu parametrelerden etkilenmektedirler [65]. Çözücü, sıcaklık, pH veya konsantrasyon değişikliklerinden dolayı oluşan herhangi bir spektral değişim taban veya uyarılmış durumdaki veya her ikisinde birden oluşan olaylar sonucudur. Bütün bu değişimler, elektronik enerji seviyelerini değiştiren kompleks oluşumu, floresans sönüm yada taban durumunda veya uyarılmış durumda bulunan floresans bileşikleri ve çözücüler arasındaki dipol-dipol etkileşmelerin sonucunda oluşmaktadırlar. Tüm bu olaylar, floresans kuantum verimindeki değişiklikleri veya floresans ve absorpsiyon spektrumundaki kaymaların nedenini açıklamak için önemlidirler. Yüksek konsantrasyonlu floresans molekülleri içeren bir çok çözeltinin floresansları sıkça rastlanan spektral

değişimlerle birlikte oluşan kuantum verimi kayıplarıyla değişim göstermektedir. Bu değişimlerden sorumlu olarak bilinen birkaç mekanizma; salınan ışığın tekrar absorblanması, taban durumu dimer oluşumu ve uyarılmış durum dimer oluşumu (excimer), olarak verilmektedir.

Birinci mekanizmada, düşük dalga boyunda salınan ışık taban durumunda bulunan moleküller tarafından tekrar absorblanır ve böylece diğer moleküller uyarılmış olur. Tabiki bu olayın gerçekleşmesi emisyon ve absorbsiyon spektrumlarının üstüste çakışık (overlap) olmasına bağlıdır. Emisyon spektrumunun yüksek enerjili kısmı bir defa absorblanırsa emisyon verimi Φ_F^2 olacaktır. Bu işlem bir çok defa gerçekleştiğinde n absorblanma sayısını göstermek üzere emisyon kuantum verimi Φ_F^n ile gösterilir. Kuantum verimi 1' den düşük olduğundan emisyon spektrumunda gözlenen kuantum sayısı sıfıra yaklaşacaktır.

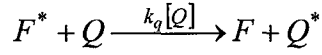
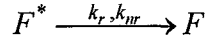
İkinci mekanizmada oluşan taban durumu dimeri ise iki floresans molekülü arasında oluşmaktadır. Taban durumunda oluşan dimer sayısına paralel olarak monomer konsantrasyonun azalacağı aşikardır. Oluşan bu dimer, floresans özelliğe sahip değilse ışığın bir kısmı oluşan bu dimer tarafından absorblanacak ve böylece floresans sönümü gerçekleşecektir. Bir çok olayda taban durumunda oluşan bu dimerler absorbans spektrumunda değişime neden olup daha uzun dalga boylarına kaymalarına neden olmaktadır.

Sonuncu mekanizma olan uyarılmış durum dimeri (excimer) ise konsantrasyona bağlı diğer bir mekanizmadır. Buradaki değişimler uyarılmış bazı moleküller tarafından monomer popülasyonunun kuantum veriminin azalması sonucunda oluşmaktadır[67].

Taban durumu dimer oluşması olayında farklı bir floresans gözlenmeksizin sadece kuantum verimi azalmaktadır. Fakat uyarılmış durum dimer (excimer) oluşumunda yeni bir floresans bandı gözlenmektedir. Bu olay bizlere taban durumunda herhangi bir değişiklik olmaksızın yüksek konsantrasyona sahip floresans molekülünde görülen spektral değişimleri açıklamaktadır.

2.4.2- Aromatik Moleküllerde Floresans Sönüm

Gerçekte herhangi bir maddenin floresansı (emisyonu) çevresel etkilerden absorpsiyona nazaran daha fazla etkilenmektedir. Örnek olarak floresans güçlü bir şekilde söndürülebilir. Sönüm olayı genelde ışımalı geçiş olasılığını azaltan çift moleküllü (bimolecular) işlemlere denir ve floresans şiddetinin azalmasına neden olmaktadır. Bu işlemler şematik olarak



Şeklinde gösterilmektedir, burada F bilindiği üzere floresans molekülünü, Q ve [Q] sırasıyla söndürücü molekülünü ve ona ait konsantrasyonu, k_q ise sönüm hız sabitini göstermektedir. İlk yaklaşım olarak deneysel bimoleküler sönüm hız sabiti k_q 'nin zamandan bağımsız olduğu varsayılmaktadır[63].

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

$$k_M = k_r + k_{ic} + k_{isc} = k_r + k_{nr} = 1 / \tau_0 \quad (2.29)$$

Herhangi bir δ -pulsu uyarılmasını takip eden F^* molekülünün konsantrasyonundaki zaman evrimini gösteren diferansiyel denklem Eşitlik 2.30 ile ifade edilmektedir.

$$\frac{d[F^*]}{dt} = -(k_M + k_q [Q])[F^*] = -(1 / \tau_0 + k_q [Q])[F^*] \quad (2.30)$$

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

$$[F^*] = [F^*]_0 \exp\left\{-(1/\tau_0 + k_q[Q])t\right\} \quad (2.31)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada, yaşam zamanı, τ

$$\tau = \frac{1}{\frac{1}{\tau_0} + k_q[Q]} = \frac{\tau_0}{1 + k_q\tau_0[Q]} \quad (2.32)$$

olarak elde edilir. Bu denklem farklı bir şekilde yazılırsa elde edilen eşitlik aşağıda verildiği gibidir.

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad (2.33)$$

Zaman ayrımlı (time resolved) deneyleri söndürücü varlığı ve yokluğunda floresans bozunum eğrilerinin gerçekte tek bir üstel (single exponential) fonksiyon olup olmadığını kontrol etmemize ve direk olarak k_q 'nin ölçülmesine izin vermektedir. Floresans kuantum verimi söndürücü moleküllerinin varlığında Eşitlik 2.31 ile verilmektedir.

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_q[Q]} = \frac{k_r}{1/\tau_0 + k_q[Q]} \quad (2.34)$$

Eğer söndürücü molekülleri ortamda yok iseler kuantum verimi beklenildiği gibi

$$\Phi = k_r\tau_0 \quad (2.35)$$

şeklinde olacaktır. Yukarıda verilen son iki eşitlik bizlere Stern-Volmer bağıntısını bulmamıza yardım etmektedir[64,68].

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q\tau_0[Q] = 1 + K_{SV}[Q] \quad (2.36)$$

Burada I_0 ve I söndürücünün yokluğunda ve varlığında kararlı durum floresans şiddetlerini temsil etmektedir. $K_{SV} = k_q \tau_0$ Stern-Volmer sabiti olarak bilinmektedir. Eğer bimoleküler işlem difüzyonla sınırlı değilse, p reaksiyonun gerçekleşme olasılığı ve k_I difüzyon hız sabiti olmak üzere sönüm hız sabiti $k_q = pk_I$ ile verilir. Bimoleküler işlem difüzyonla sınırlı ise sönüm hız sabiti $k_q = k_I$ olarak verilmektedir. Yani sönüm hız sabiti, k_q difüzyon hız sabiti, k_I ile özdeştir ve ilk defa Smoluchowski tarafından önerilen ifade Eşitlik 2.37 ile verilmektedir.

$$k_q = k_I = 4\pi NR_c D_M \quad (2.37)$$

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

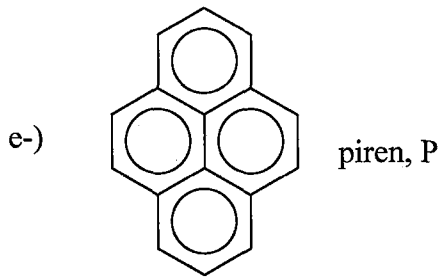
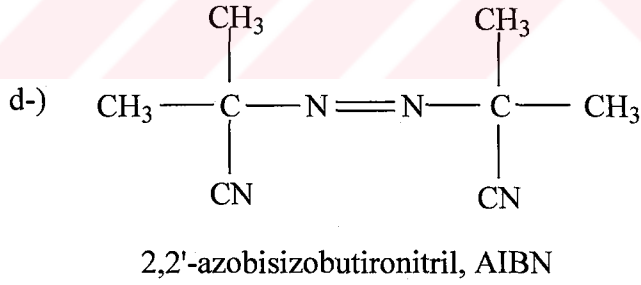
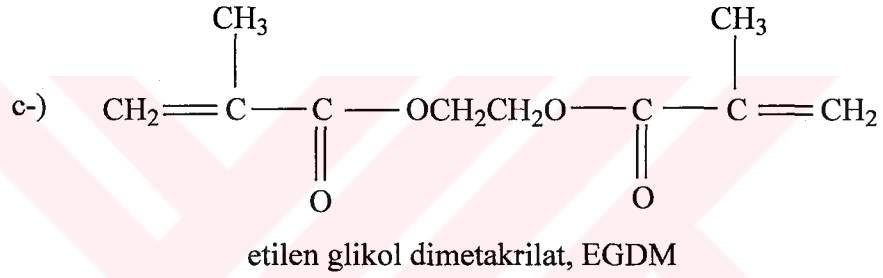
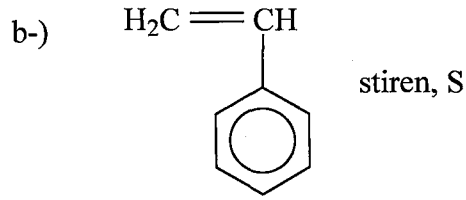
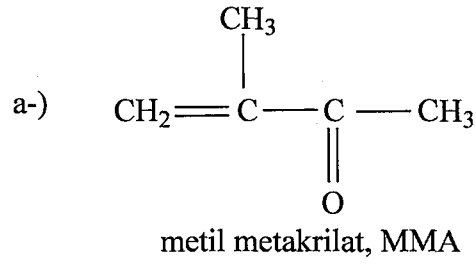
$$D_M = D_F + D_Q = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{R_F} + \frac{1}{R_Q} \right) \quad (2.38)$$

k Boltzman sabitini, η ortamın viskozitesini temsil etmektedir.

3- DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1-Jelleşme için Kimyasal Malzemeler

Bu tez çalışmasının tamamında üç farklı polimerik jel kullanılmıştır. Bu polimerik jeller, bulk şeklinde hazırlanan polimetil metakrilat, PMMA, poli stiren, PS ve son olarak stiren ve metil metakrilat monomerlerinin karışımından elde edilen S-MMA kopolimer jelleridir. Jellerin sentezlenmesi aşamasında serbest radikal zincir kopolimerizasyon, FCC yöntemi kullanılmıştır. Deneysel çalışmanın temeli floresans ölçüm tekniğine dayalı olduğundan jellerin sentezlenme aşamasında floresans molekül olarak piren, P jel içerisine tuzaklanmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak, etilen glikol dimetakrilat, EGDM ve başlatıcı olarakta 2,2'-azobisisobutironitril, AIBN tüm jellerde kullanılmıştır. PMMA jelleri hazırlanırken, metil metakrilat, MMA(Merck) monomeri, etilen glikol dimetakrilat, EGDM(Merck) çapraz bağlayıcısı içerisindeki yabancı maddelerden arındırmak amacıyla önce %10' luk sulu NaOH çözeltisinde ve sonra saf su içerisinde üç defa yıkandı. Daha sonra sodyum sülfat üzerinde kurutulup basınç altında bakır klorür üzerine damıtıldı. Başlatıcı, AIBN, metanol yardımıyla kristalleştirilmiştir. MMA ve EGDM' in radikal kopolimerizasyonu bulk içerisinde 2,2'-azobisisobutironitril AIBN (% 0.0026 g) başlatıcısı eşliğinde gerçekleştirildi. PMMA jel sentezi için hazırlanan metil metakrilat, MMA, etilen glikol dimetakrilat, EGDM ve 2,2'-azobisisobutironitril , AIBN çözeltisi içerisine, bu çözelti içerisinde çözünebilen floresans molekül piren, P katılmıştır. Bu şekilde jelleşme sırasında kullanılan piren floresans molekülleri, diğer kimyasal maddelerle reaksiyona girmediğinden jel içerisinde tuzaklanmakta olup, jel şişmesi sırasında bizlere sistemin kinetiği hakkında bilgiler sunmaktadır. Poli-stiren, PS ve stiren-metilmetakrilat monomerinden oluşan, S-MMA kopolimer jelleri de aynı şekilde sentezlenmiştir. Jelleşmeye ait diğer özellikler (sıcaklık, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu...v.s.) her bir ilgili bölümde sunulacaktır. Şekil 3.1'te kullanılan kimyasal malzemeler şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1- Kimyasal malzemelerin moleküler yapısı a-) monomer metil metakrilat (MMA), b-) monomer stiren (S), c-) çapraz bağlayıcı etilen glikol dimetakrilat (EGDM), d-) başlatıcı 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), ve e-) floresans molekül piren (P).

3.2-Zaman Ayrımlı Floresans Spektrometre

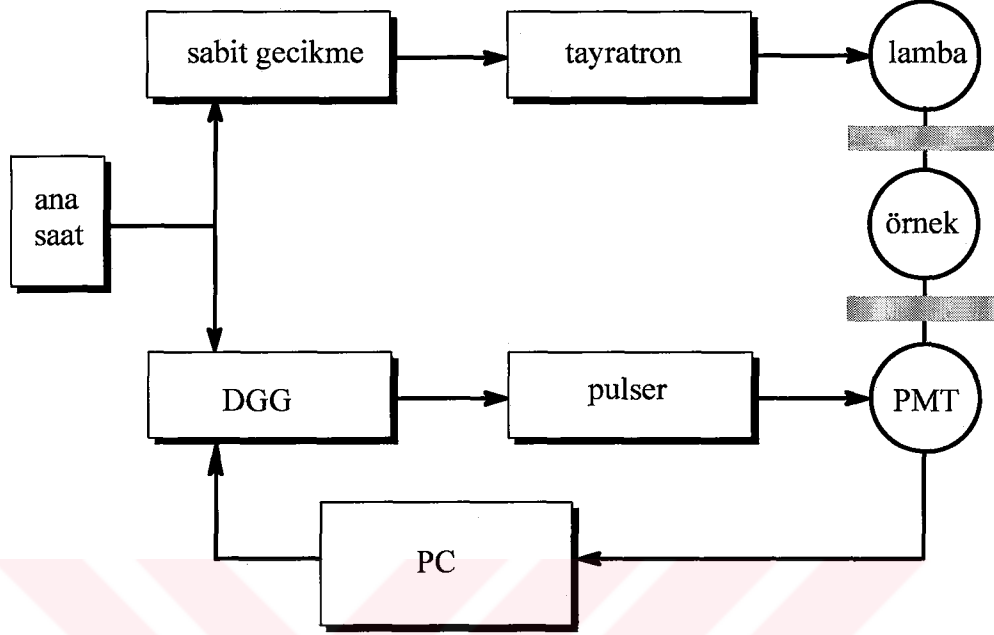
Floresans yaşam zamanını ölçmek için genel olarak kullanılan üç farklı teknik vardır. Bunlar Zaman İlişkili Tek Foton sayma (Time Correlated Single Photon Counting, TCSPC), Strobe ve Faz Modülasyonu teknikleridir. Genel olarak TCSPC ve Strobe teknikleri Puls tekniği olarakta adlandırılmaktadır [63].

Puls ve Faz-modülasyon spektrometresi, yaşam zamanı veya daha genel olarak bir floresans maddenin δ -ışık pulsuna göstermiş olduğu cevabı (response) karakterize eden parametreleri bulmak için kullanılmaktadırlar (sonsuz kısa bir ışık pulsunun cevabı, Dirac fonksiyonu, δ olarak ifade edilmektedir).

Strobe tekniğinde [65,68,69] inceleme altındaki örnek, puls şeklindeki bir ışık kaynağı ile uyarılır. Floresans emisyonun şiddeti çok kısa bir zaman aralığında herbir puls için ölçülerek bilgisayara kaydedilir. Eğer uygun bir zaman aralığı seçilirse floresans bozunum eğrisinin emisyon şiddeti zamana karşı elde edilmiş olur.

Bu çalışma süresince floresans yaşam zamanı ölçmek için kullanılan Photon Technology International, PTI Strobe Master Sysytem, SMS spektrometresinin şematik gösterimi Şekil 4.2'te verilmektedir. Burada ana saat eş zamanlı olarak , tayratron tetikleyicisi ve dijital kapı geçiktirme üreticini (Delay Date Generator, DGG) çalıştırır. Daha sonra nano-saniye flaş lamba kısa bir süre için inceleme altında olan örneği ışık pulsı ile uyarır. Böylece örnek emisyon yapmaya başlar ve emisyonun şiddeti yaklaşık olarak üstel (exponential) bir şekilde zaman içerisinde bozunur. Bu arada bilgisayar, PC DGG'ye örneğin bozunum zaman aralığı içerisinde bir zaman farkı oluşturmak için bir sinyal gönderir. Böylece birbirinin aynı fakat şimdi ana saatten geçikmeli olarak gelen puls, foto çoğaltıcı tüpün (Photo Multiplier Tube, PMT) puls üreticine, kısa bir yüksek voltaj pulsı göndermesini sağlamaktadır. Bu kısa puls PMT aktif iken fotokatod üzerine düşen fotonların PMT tarafından yakalanmasına(deduct) izin vermektedir. PMT'den çıkan akım bir elektrometre tarafından okunmaktadır. Elektrometre, incelenen örneğin emisyon

şiddeti ile orantılı bir DC output sinyali sağlamak için PMT'nin çok sayıdaki ardışık sinyallerini etkin bir şekilde toplamaktadır (integrates).



Şekil 3.2- Strobe tekniğin şematik gösterimi

Bu DC output sinyali analog-dijital dönüştürücü tarafından ölçülür ve kaydedilir. Daha sonra bilgisayar dedektörün zaman aralığındaki zaman pozisyonunu artırır (100 pico-saniye artımlarla) ve işlem tekrarlanır. Böylece tam bir floresans bozunum eğrisi için seçilen zaman aralığı 100 piko-saniye artımlar ile taranır ve incelenen örneği karakterize eden floresans bozunum eğrisi elde edilmiş olur. PMT içerisinde bir foto-katod, 10 adet dinot ve bir tane anot vardır. Şekil 3.2 içerisinde gri çubuklar uyarma ve emisyon monokromatörlerini temsil etmektedir.

Gözlem altında bulunan örneğe sonlu genişlikte bir ışık pulsu, $L(t)$ gönderildiğinde , elde edilecek floresans bozunum eğrisi, $I(t)$ bu lamba pulsu, $L(t)$ ve serbest floresans bozunum eğrisi olan, $D(t)$ 'nin konvulüsyon (convolution) toplamı olacaktır. Böylece elde edilen floresans bozunum eğrisinin matematiksel ifadesi Eşitlik 3.1'de sunulmaktadır (convolution integral).

$$I(t) = L(t) \otimes D(t) = \int_0^t L(t-t')D(t')dt' \quad (3.1)$$

Burada, $L(t)$ uyarma pulsu (lambda pulsu) eğrisi olarakta bilinmekte olup bazende cihazın cevap fonksiyonu (Instrument Response Function, IRF) olarakta tanımlanmaktadır. $I(t)$ ise deneysel olarak t anında elde edilen floresans bozunum şiddetini temsil etmektedir. Eşitlik 3.1 ile verilen bu denklemin anlamı; t anındaki bozunumun şiddeti, nano-saniye flaş lambadan emisyon sırasında floresans uyarmanın sürekli olarak tekrarlanması ve t zamanına kadar gerçekleşen floresans emisyon bozunumu ile birlikte saptandığını göstermektedir. Konvulüsyonun deneysel olarak giderilmesi oldukça güçtür. Bu nedenle cihazın cevap fonksiyonu, $L(t)$ gözlem altındaki örneğin floresans bozunum eğrisi elde edilmeden önce saçılma çözeltisi kullanılarak ölçülmektedir. Bu şekilde deneysel olarak elde edilen $L(t)$ Eşitlik 3.1 ile verilen gerçek $I(t)$ 'yi bulmak için kullanılmaktadır. Bu işlem literatürde iteratif dekonvulüsyon (deconvolution) metodu olarak bilinmektedir. Burada deneysel olarak elde edilen datalar model olarak önerilen bozunum eğrisi ile Eşitlik 3.1 ışığı altında karşılaştırılır. En iyi fit sonucundan sapmalar Eşitlik 3.2 ile verilen indirgenmiş chi-kare istatistigi, χ^2 ile karakterize edilmektedir. Fit programı ile ilgili cebirsel işlemler ve çalışma ilkesi ile ilgili kısa bir akış diagramı Ek C kısmında sunulmaktadır.

$$\chi^2 = \frac{1}{N - n - 1} \sum \frac{(I(i)_{calc} - I(i)_{exp})^2}{s(i)^2} \quad (3.2)$$

Bu eşitlik içerisinde, N kanal sayısını, n fit parametrelerinin sayısını ve s standart sapmayı temsil etmektedir. En iyi fit χ^2 minimum olduğunda elde edilir. Eger standart sapmalar doğru bir şekilde hesaplanırsa χ^2 değeri 1 yaklaşır. Tipik olarak en iyi sonuçlarda χ^2 değeri 0.9-1.2 arasında değişmektedir (bu değerler PTI spektrometresi için önerilen değerlerdir).

4-VERİLER ve TARTIŞMA

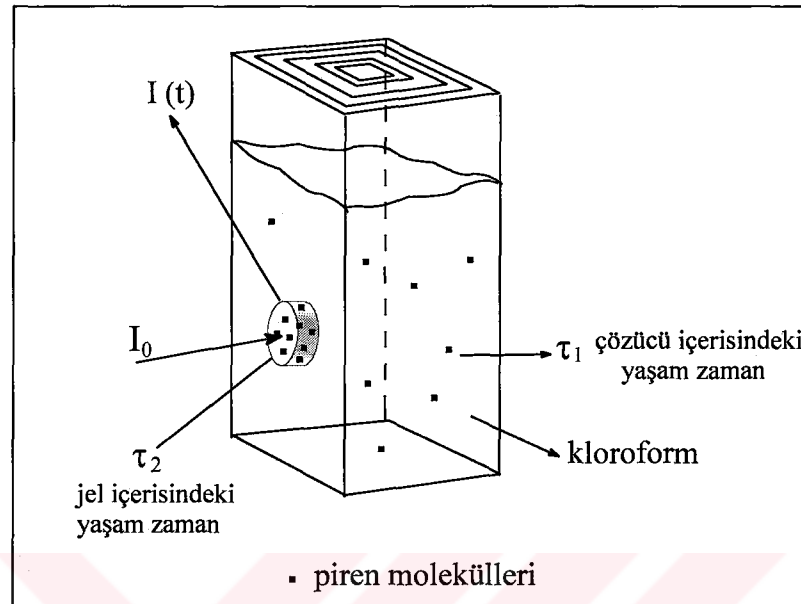
4.1- Şişmeye Sıcaklık Etkisi

Serbest Radikal Zincir Kopolimerizasyon (Free Radical Copolymerization, FCC) sentezleme yöntemi ile elde edilen polimerik jellerin organik çözücü içerisinde şişme kinetiği ve yavaşça salıverilme(slow release) deneyleri gerçekleştirilmiştir. Polimerik jelin sentezlenme aşamasında monomer olarak metilmetakrilat, MMA (Merck) çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetaktilat, EGDM (Merck) başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN ve floresans molekül olarakta piren, P molekülleri kullanılmıştır.

Çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyonu hacimce % 0.015 olarak sabit tutulmuştur. Başlatıcı, AIBN ağırlıkça % olarak 0.0026gr eklenmiştir. Jelleşme işlemi iç çapı 0.7-0.85cm arasında ve yüksekliği 4cm olan cam silindir tüpler içerisinde $70\pm 2^{\circ}\text{C}$ derece sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir[70].

Şişme ve yavaşça salıverme deneyleri Photon Technology International, PTI Strobe Master System, SMS spektromertesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde örnek (numune) 0.5 Atm. basınçtaki nitrojen (N_2) gaz kaynağından çıkan puls şeklindeki ışık demeti ile uyarılmaktadır.

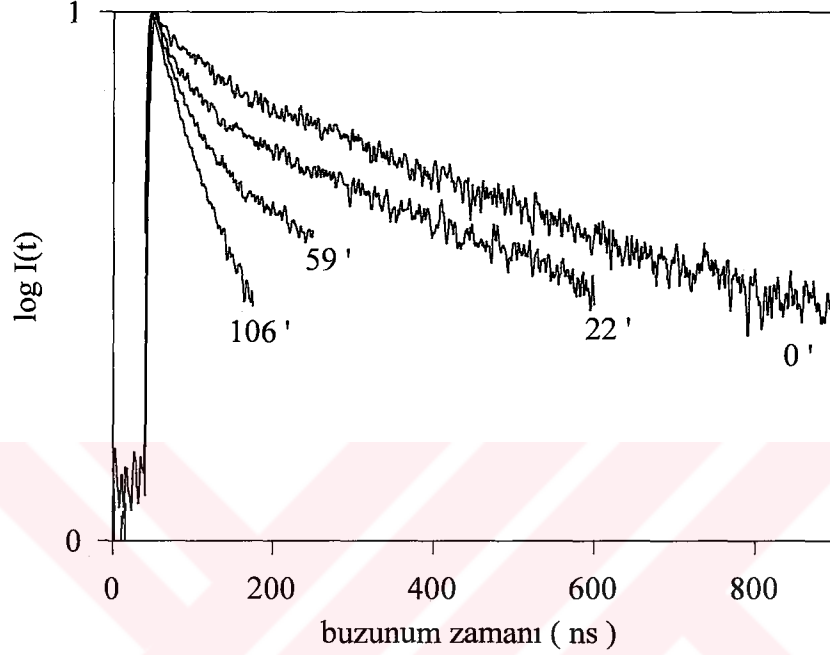
Şişme işlemini gerçekleştirmek için silindirik cam tüpler içerisinde sentezlenen PMMA jelleri kurutulduktan sonra diskler şeklinde bir krom nikel telden akım geçirilmek suretiyle eşit kalınlıklarda kesilmiştir. Disk şeklindeki bu jeller $1 \times 1 \text{ cm}^2$ floresans kuartz tüp içerisine ince nikel bir tel yardımıyla tutturulmuştur. Şişme işleminin gerçekleştirilmesi için bu kuartz tüp organik çözücü kloroform, CH (Merck) ile doldurulup, floresans bozunum eğrilerini elde etmek için PTI spektromertesi içerisinde örnek kompartmanına yerleştirilmiştir. Gerçekleştirilen şişme ve yavaşça salıverme deneyleri bu bölümde oda sıcaklığı ($\approx 25^{\circ}\text{C}$ derece) altında gözlemlenmiştir. PTI Spektrometresine yerleştirilen floresans kuartz tüp



Şekil 4.1-Floresans kuartz tüp içerisinde PMMA jeli ve organik çözücü kloroformun konumları.

Uyarılma ışığı, I_0 jel üzerine doğrudan düşürülmüş ve jelin yapmış olduğu piren molekülüne ait floresans emisyon şiddeti, $I(t)$ 90° açı ile PTİ spektrometresinden ölçülmüştür. Uyarılma ışığı, I_0 'ın dalga boyu 345 nm, emisyon ışığı $I(t)$ 'nin dalga boyu 395 nm olarak seçilmiştir. Bu dalga boyları piren moleküllerine ait uyarılma ve emisyon dalga boyları olarak bilinmektedir. Gözlem altında olan PMMA jeli, transparan olup uyarılma ışığı, I_0 jelden geçtikten sonra arka planda bulunan organik çözücü içerisinde de katı açığı tarayacak bir bölge içerisinde etkisini gösterecektir. Jel içerisine organik çözücünün difüz etmeye başlaması ile jellerin sentezlenmesi sırasında jel içerisine tuzaklanan floresans piren molekülleri, jel segmentlerinin açılması (genişlemesi) ile kendilerine hareket etmek için yeterli alanı kazanıp jeli çevreleyen organik çözücü içerisine sızma olasılığının artması beklenmektedir. Bu nedenle elde edilen piren moleküllerine ait floresans emisyon şiddeti eğrilerine, hem jel içerisindeki hemde uyarılma ışığı, I_0 'ın çözücü içerisinde katı açı kadar taradığı bölgede jelden çözücü içerisine sızan piren moleküllerinden olmak üzere iki katkı gelecektir. Sonuçta piren moleküllerine ait floresans bozunum eğrileri farklı iki yaşam zamanına sahip iki üstel (double exponential)

toplamı olduğu kaçınılmazdır. Farklı şişme zamanlarında PTI spektrometresinden elde edilen piren moleküllerine ait floresans bozunum eğrileri Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Floresans bozunum eğrileri spektrometreden 3 ortalama alınarak elde edilmiştir.



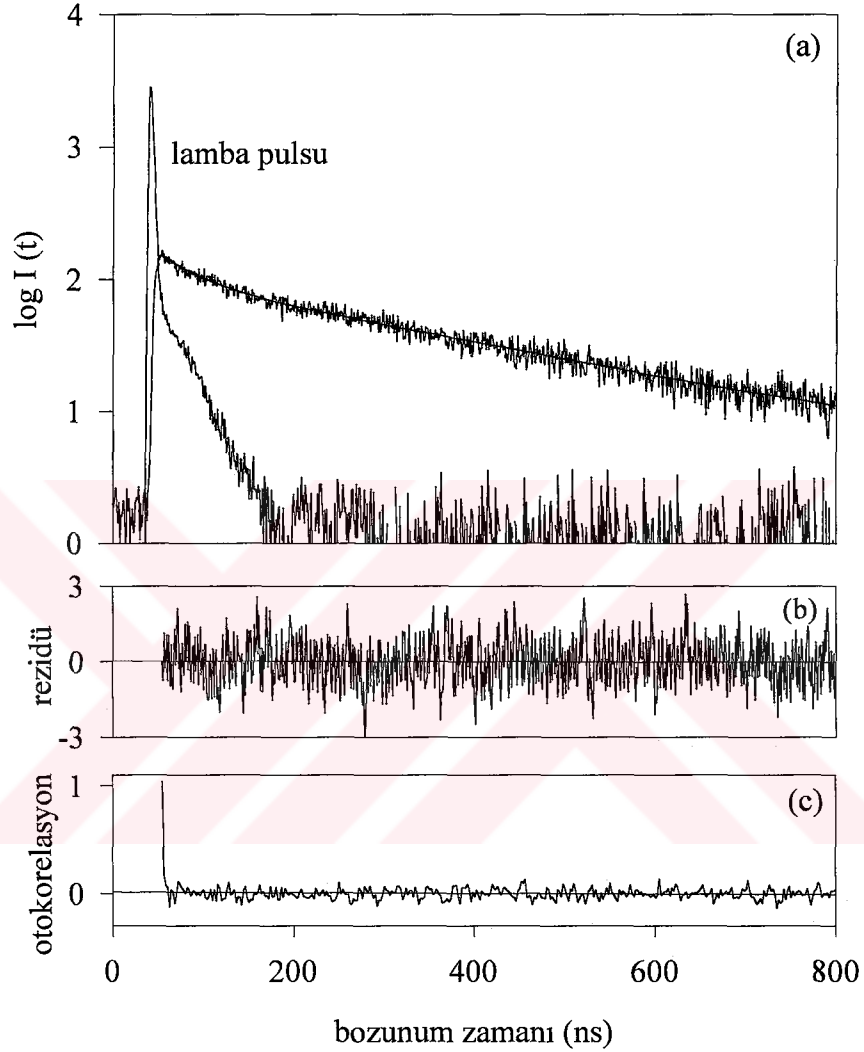
Şekil 4.2- Farklı şişme zamanlarında elde edilen floresans bozunum eğrileri.

Her bir bozunum eğrisi üzerindeki sayılar, şişme zamanlarını dakika cinsinden temsil etmektedir. Şekil 4.2’den görüldüğü üzere şişme dengesine yaklaşıldıkça (şişme zamanının artması) piren molekülleri daha hızlı floresans sönüm göstermektedir. Şişme deneyi süresince elde edilen her bir bozunum eğrisi Eşitlik 4.1 ile ifade edilen iki üstel fonksiyon toplamına fit edilmiştir.

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (4.1)$$

Burada τ_1 jelden çözücü içerisine sızan piren moleküllerinin, τ_2 jel içerisindeki piren moleküllerinin yaşam zamanlarını temsil ederken A_1 ve A_2 bunlara bağlı genlikleri ifade etmektedir. Bölüm 4.2 içerisinde anlatıldığı gibi elde edilen bu floresans bozunum eğrileri aynı zamanda spektrometrenin cevap fonksiyonu, IRF (veya lamba pulsu) bünyesinde barındırmaktadır. Bu nedenle lamba puls etkisini bu

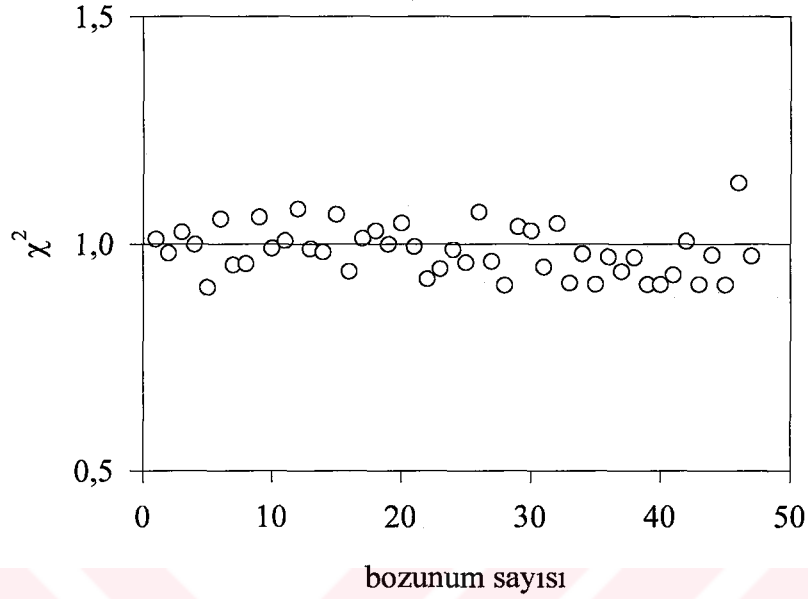
eğrilerden çıkartmak için FCC sentezleme yöntemi ile içerisinde piren molekülleri bulunmayan PMMA jeli hazırlanıp saçıcı olarak lamba pulsunu elde etmek için kullanılmıştır. Şekil 4.3 içerisinde lamba pulsı IRF, floresans bozunum eğrisi ve ona ait fit, ağırlıklı residü ve otokorelasyon değerleri ile birlikte sunulmuştur.



Şekil 4.3- Lamba pulsı ile birlikte floresans bozunum eğrisine ait fit(a), fit sırasında elde edilen ağırlıklı rezidü(b) ve otokorelasyon(c) değerlerinin bozunum zamanına göre değişimi.

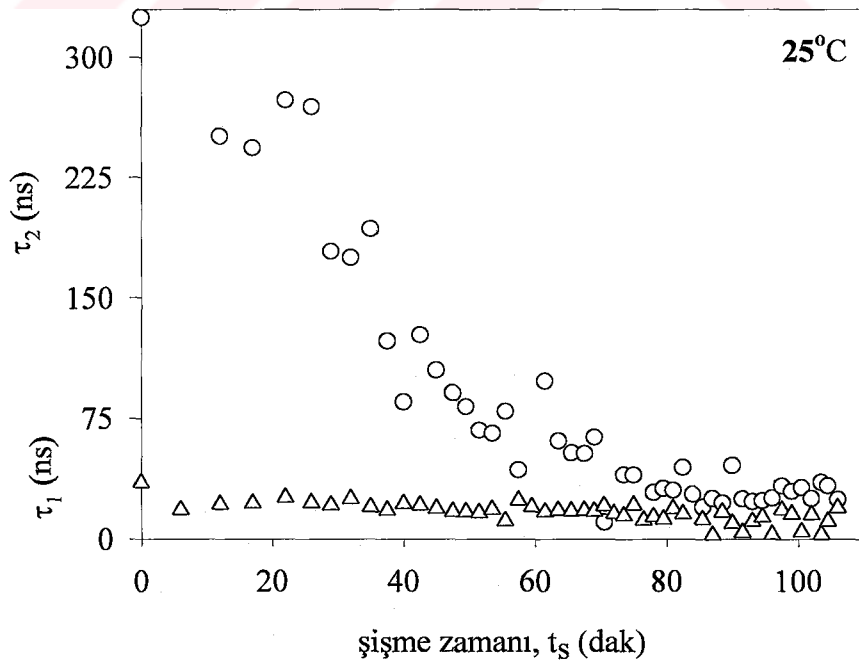
Yapılan fitlerin uygunluğunun bir göstergesi olan χ^2 parametresi farklı şişme zamanlarında elde edilen her bir floresans bozunum eğrisi için fit işlemi sırasında kaydedilmiş ve yapılan fitlerin tutarlılığının bir ölçüsü olarak Şekil 4.4'te toplam bozunum sayısına göre sunulmuştur. Her bir bozunum eğrisi için elde edilen ve

Şekil 4.4'te gösterilen χ^2 değerleri 0.90-1.13 arasında dalgalanmakta ve yapılan fitlerin ne kadar iyi sonuç verdiğini göstermektedir.



Şekil 4.4- Herbir bozunum eğrisi için fitlerden elde edilen χ^2 değerleri.

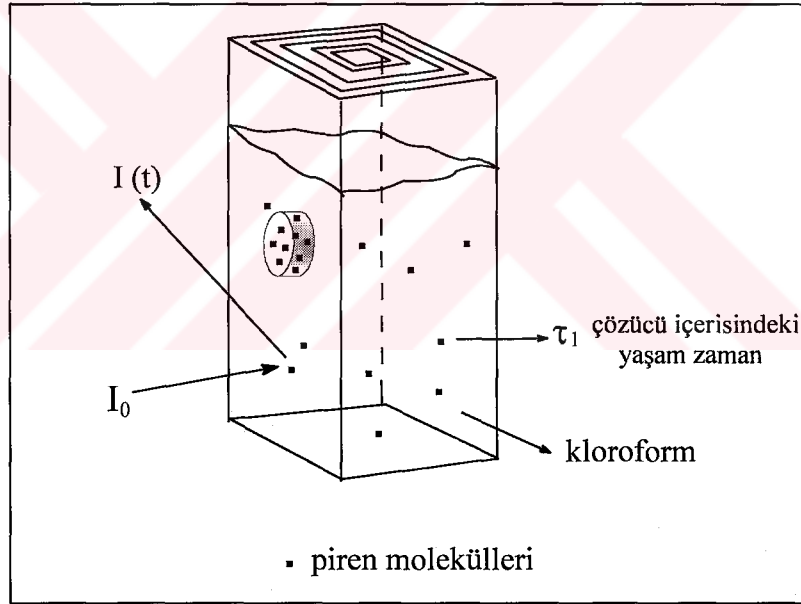
Fitler sonucunda bulunan jel içerisindeki (τ_2) ve jelden çözücü ortamına sızan piren moleküllerinin yaşam zamanı (τ_1) elde edilmiş ve şişme zamanı, t_s göre Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5- Piren yaşam zamanının şişme zamanı, t_s 'ye göre değişimi.

Jel içerisindeki piren yaşam zamanını karakterize eden, τ_2 değerlerinin Şekil 4.5 içerisinde verilen zaman evrimine bakıldığında; şişme zamanının artmasıyla jel içerisinde difüz eden çözücü miktarının artması, piren yaşam zamanının belli bir şişme dengesine kadar sürekli olarak azalmasına neden olmaktadır. Burada çözücü molekülleri yeni bir rol üstlenerek sanki bir enerji tuzağı gibi davranıp piren moleküllerinin emisyon yapmadan sönmölenmelerini sağlamaktadır. Jelden çözücü içerisine sızan piren moleküllerinin yaşam zamanı, τ_1 değerleri ise Şekil 4.5’de görüldüğü üzere zaman içerisinde değişmeyerek sabit kalmıştır.

Kararlı durum floresans çalışmaları [71,72] şişme sırasında saf şişme eğrilerini elde etmek için, jelden dışarı sızan piren moleküllerinin floresans emisyonuna katkısının çıkartılması gerektiğini deneysel olarak göstermiştir. Çözücü içerisinden gelen katkıları çıkartmak için gerekli olan deney düzeneyi Şekil 4.6’da gösterilmektedir.

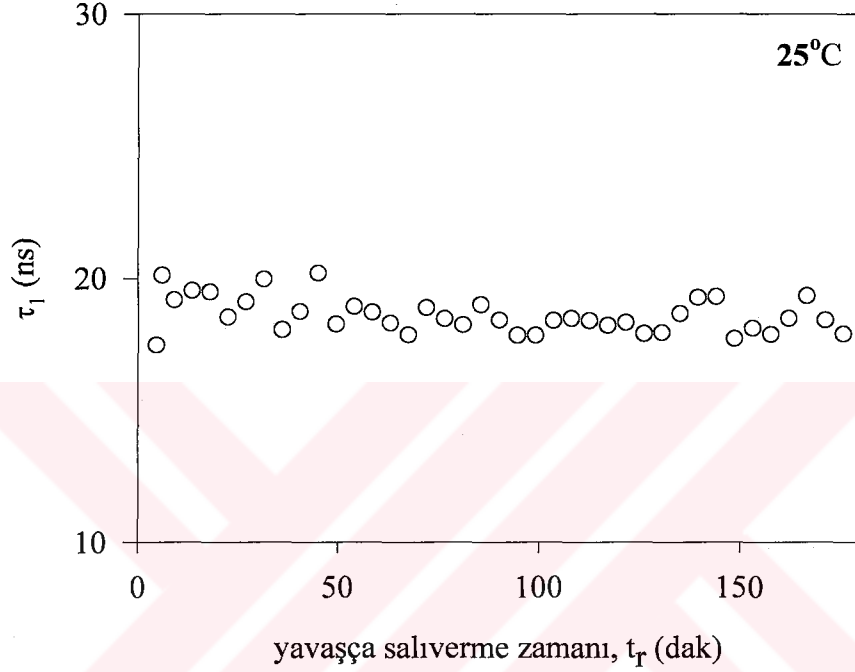


Şekil 4.6- Yavaşça salıverme deneyi sırasında jelin konumu. Uyarılma ışığı, I_0 doğrudan çözücü içerisine düşürülmüştür.

Bu aşamada daha önce disk şeklinde kesilip hazırlanan PMMA jeli kuarz tüpün üst bölgesine çözücü içerisinde kalacak şekilde yerleştirilir. Uyarılma ışığı, I_0 bu defa doğrudan organik çözücü üzerine düşürülmüştür. Bu şekilde elde edilen floresans bozunum eğrisine olan katkı yalnızca jelden çözücü içerisine yavaşça salıverilen piren molekülleri tarafından gelmektedir. Bu nedenle yavaşça salıverme deneyi süresince elde edilen floresans bozunum eğrileri Eşitlik 4.2 ile verilen tek üstel

fonksiyona (single exponential) fit edilmiş ve çözücü içerisinde sızan piren moleküllerinin yaşam zamanının yavaşça salıverme zamanı içerisindeki evrimi Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} \quad (4.2)$$



Şekil 4.7- Yavaşça salıverme deneylerinin fitlerinden elde edilen yaşam zamanının yavaşça salıverme zamanı, t_r göre değişimi.

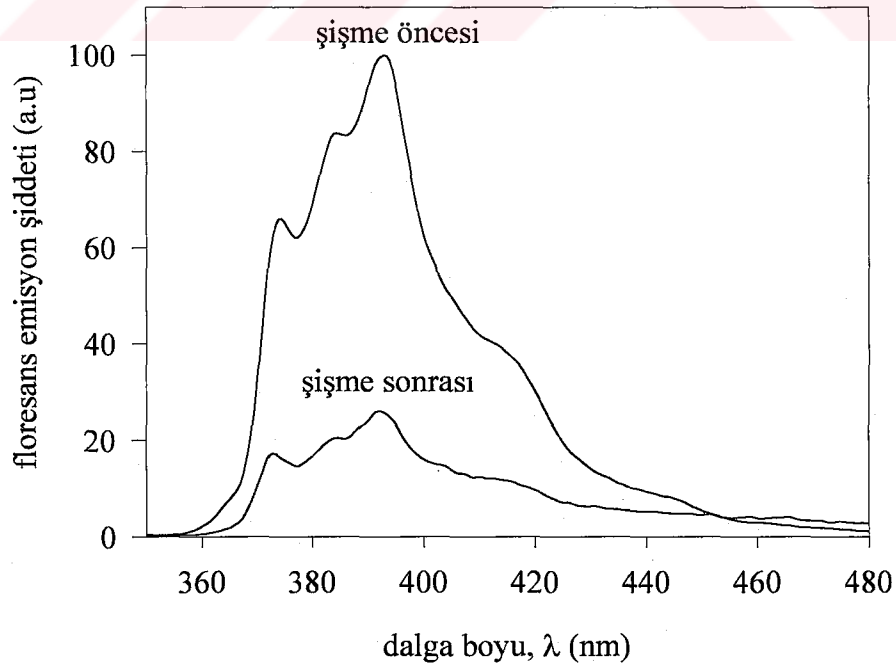
Grafikten görüldüğü gibi, çözücü içerisindeki piren yaşam zamanı, τ_1 yavaşça salıverme zamanının artmasıyla değişmeyip sabit kalmıştır. Bu olay şu şekilde açıklanabilir; jelden çözücü içerisine sızan piren moleküllerin çözücü molekülleri ile rastgele çarpışmaları sonucunda hızlı bir şekilde enerjilerini kaybederek sönmüş ve sabit bir yaşam zamanı değeri etrafında dalgalanmıştır. Bu davranış şişme deneyi sırasında elde edilen ve jelin dışarısındaki yaşam zamanı karakterize eden τ_1 değerinin şişme zamanına göre sergilediği davranışın aynısıdır.

Sonuç olarak, şişme ve yavaşça salıverilme deneyi bizlere, kararlı durum floresans ölçümleriyle yapılan şişme deneylerinde gerekli olan düzeltmelere zaman ayrımlı floresans yaşam zamanı ölçümlerinde gerek duyulmadığını ve sadece şişme

deneyleri ile sistemi karakterize eden fiziksel parametrelerin hesaplanabileceğini göstermektedir[73].

4.1.1- Çözücüdeki PMMA Jelleri

PMMA jelleri için şişme ve yavaşça salıverme deneyleri ışığı altında aynı jel serisinden diskler şeklinde kesilen jeller bir önceki deneyin devamı olarak kloroform içerisinde şişme sürecine sıcaklık faktörünün etkisini gözlemlemek için hazırlanmıştır. Sıcaklık kontrolü olarak Lauda marka su banyosu spektrometreye harici olarak bağlanmıştır. Sıcaklık oda sıcaklığı 25°C dereceden başlayarak 50°C dereceye kadar 5°C derecelik artımlar ile Şekil 4.1 ile verilen şematik gösterime sadık kalınarak gerçekleştirilmiştir. Deney sırasında uyarılma ışığı, I_0 'ın dalga boyu 345nm olarak alınmış ve piren moleküllerinin floresans emisyonu 395nm dalga boyunda gözlenmiştir. Piren molekülüne ait maximum emisyon şiddetinde deney boyunca herhangi bir kayma gözlemlenmemiş ve PMMA jelleri şişme deneyleri süresince saydamlığını (transparent) korumuştur. Şekil 4.8'de Perkin Elmer LS 50 spektrometresinden elde edilen şişmeden önce (kuru jel) ve sonra (şişmiş jel) elde edilen piren moleküllerine ait tipik floresans emisyon spekturumu verilmiştir.



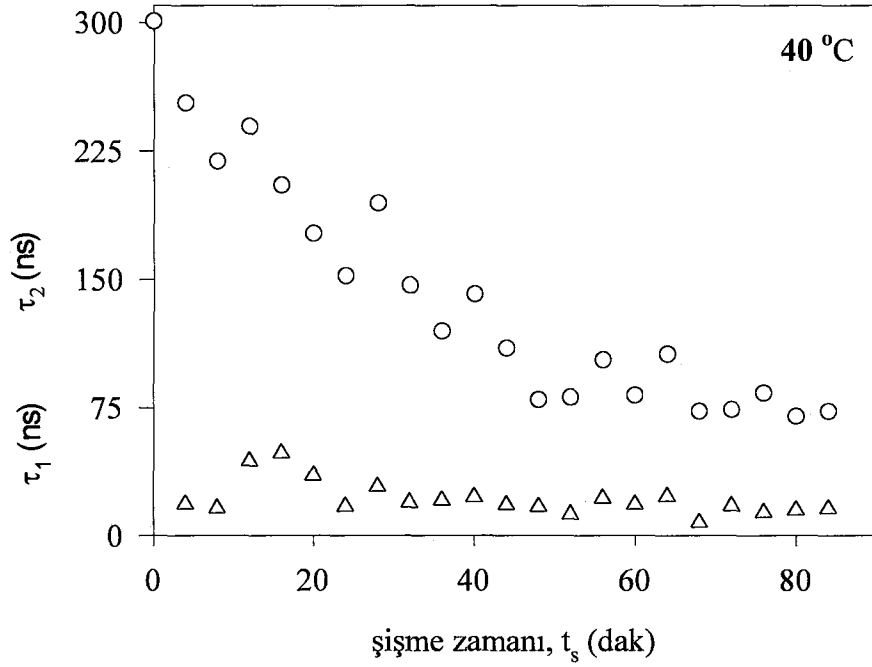
Şekil 4.8- Şişme öncesini ve sonrasını tasvir eden floresans emisyon şiddetinin dalga boyuna göre değişimi.

Şekil 4.8’de gösterilen spektrum bizlere deney boyunca piren molekülünün maximum emisyon dalga boyunun değişmediğini göstermektedir.

Farklı sıcaklık aralığında gerçekleştirilen şişme deneylerinde şişme zaman sabiti, olarak adlandırılan, τ_c ve jel segmentlerinin hareketlerini karakterize eden kolektif difüzyon katsayısı, D_c Li-Tanaka denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Şişme deneylerinde, beklenildiği üzere, jel içerisinde bulunan piren moleküllerine ait yaşam zamanının sürekli bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni çözücü içerisine gömülen PMMA jelleri içerisine difüz olan çözücü moleküllerinin artması ile piren molekülü ve çözücü molekülleri arasında gerçekleşen rastgele çarpışmalar sonucunda piren molekülleri emisyon yapmaksızın enerjilerini kaybedip floresans sönümüm gerçekleşmesi olarak açıklanabilir. Diğer taraftan jel içerisine difüz olan çözücü miktarının artması jelden çözücü içerisine sızan piren moleküllerinin artmasına sebep olmaktadır. Çözücü içerisinde bulunan piren moleküllerine ait yaşam zamanının artması beklenebilir. Fakat bir önceki bölümde yapılan yavaşça salıverme deneyi bize çözücü içerisindeki piren yaşam zamanının sabit kaldığını ve saf şişme eğrisini elde etmek için böylesi bir düzeltme faktörüne ihtiyacımız olmadığını göstermiştir.

PTI spektrometresinden elde edilen piren moleküllerine ait floresans bozunum eğrilerin Eşitlik 4.1 ile verilen ifadeye göre fitleri gerçekleştirilmiş ve 25°C derece sıcaklık altında şişen PMMA jeli için elde edilen yaşam zamanı değerleri Şekil 4.5’de şişme zamanı, t_s göre verilmişti. Şekil 4.9 ise 40°C derece sıcaklık altında gerçekleştirilen şişme işlemine ait fitler sonucunda bulunan yaşam zaman değerlerini göstermektedir.



Şekil 4.9- 40°C derece sıcaklık altında şişme PMMA jeline ait yaşam zaman değerlerinin şişme zamanına göre değişimi.

Bu grafikte jel içerisindeki piren yaşam zamanını, τ_2 ve çözücü içerisinde sızan piren moleküllerine ait yaşam zamanını ise τ_1 temsil etmektedir. Şekil 4.5 ve 4.9 ile verilen grafiklerde, jel içerisindeki piren moleküllerinin yaşam zamanı, τ_2 sürekli bir azalma sergileyerek bir şişme dengesine ulaşmaktadır. Jel içerisindeki piren yaşam zamanının bu davranışı Bölüm 2.4.2’de verilen Stern-Volmer floresans sönmü mekanizması kullanılarak yorumlanabilir. Stern volmer yasasına göre jel içerisindeki piren yaşam zamanı, τ_2 Eşitlik 4.3 ile tekrar ifade edilir.

$$\tau_2^{-1} = \tau_{02}^{-1} + k_q [Q] \quad (4.3)$$

Burada τ_{02} jel kuru iken, yani henüz çözücü molekülleri jel içerisine difüz etmeden jel içerisinde tuzaklanmış piren moleküllerinin yaşam zamanı, k_q sönmü hız sabitini ve $[Q]$ ise jel içerisindeki söndürücü (quencher) moleküllerinin konsantrasyonunu temsil etmektedir. $[Q]$ aynı zamanda şişme miktarı (solvent uptake) olarak isimlendirilmektedir. Söndürücü molekülleri deney sırasında kullanılan kloroform, CH moleküllerinden başka birşey değildir. Bu nedenle $[Q] \rightarrow [W]$ alınıp Eşitlik

4.3 ile verilen Stern-Volmer yasası düşük sönüm, $1 \gg \tau_{02}k_q[W]$ yaklaşımı kullanılarak seriye açıldığı takdirde elde edilen ifade Eşitlik 4.4 ile verilmektedir.

$$\frac{\tau_2}{\tau_{02}} = (1 + \tau_{02}k_q[W])^{-1} = 1 - \tau_{02}k_q[W] + \frac{1}{2}[\tau_{02}k_q[W]]^2 - \dots \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4 ile verilen serinin sadece ilk terimi tutulup diğer terimler çok küçük olduğundan ihmal edilirse elde edilen ifade

$$\tau_2 \approx \tau_{02}(1 - \tau_{02}k_q[W]) \quad (4.5)$$

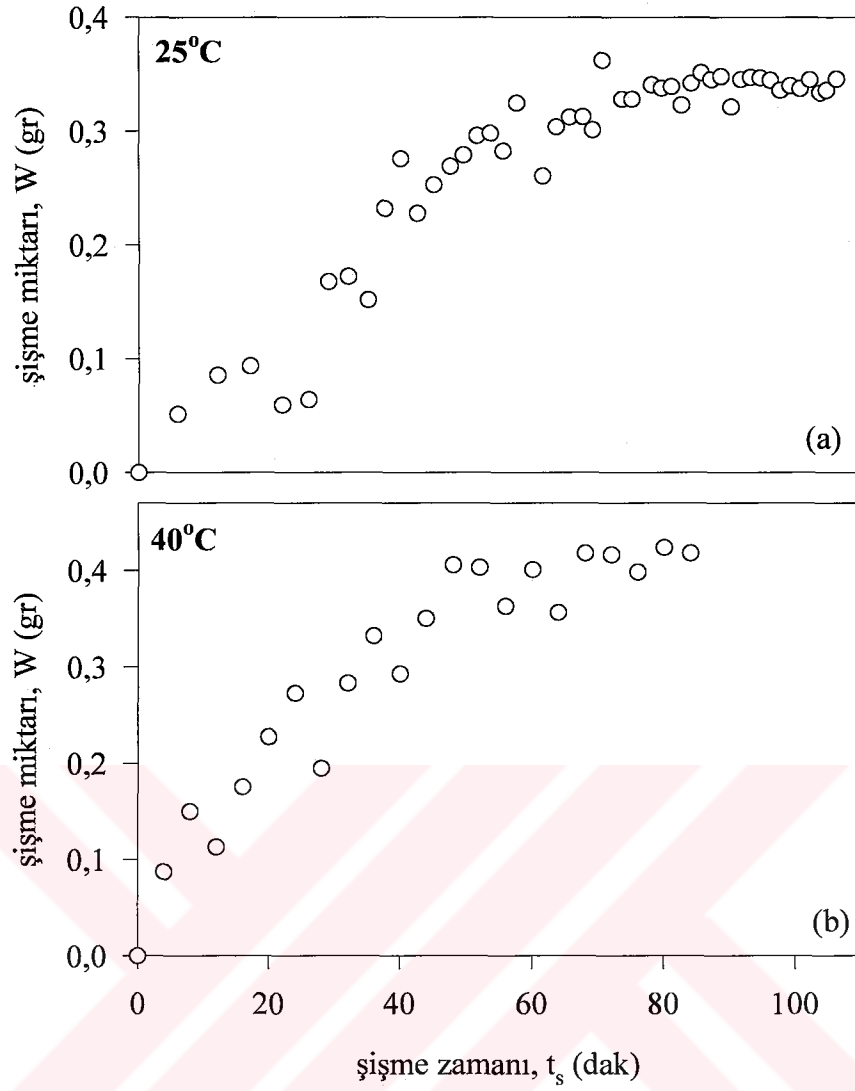
ile verilmektedir. Burada söndürücü moleküllerinin konsantrasyonu, $[W]$ jelin ilk kalınlığı olan a_0 ile şişme dengesinde jelin kalınlığı olan a_∞ aralığındaki hacim integrali olarak Eşitlik 4.6 ile verilmektedir.

$$[W] = \int_{a_0}^{a_\infty} W dv \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.6 integrasyonu alınıp Eşitlik 4.5 içerisine konulursa şişme miktarı, W ile piren moleküllerine ait yaşam zamanı arasındaki bağıntıyı veren Eşitlik 4.7 elde edilmiş olur.

$$W = (1 - \frac{\tau_2}{\tau_{02}}) \frac{v}{k_q \tau_{02}} \quad (4.7)$$

Burada v jelin şişen kısmının hacmini temsil etmekte olup deneysel olarak hesaplanmaktadır. Eşitlik 4.7 kullanılarak Şekil 4.5 ve 4.9 ile verilen 25°C ve 40°C derece sıcaklık altında şişen PMMA jellerine ait yaşam zaman değerlerinden elde edilen şişme miktarı, W 'nın şişme zamanı, t_s içerisindeki evrimi Şekil 4.10a ve b'de gösterilmiştir.

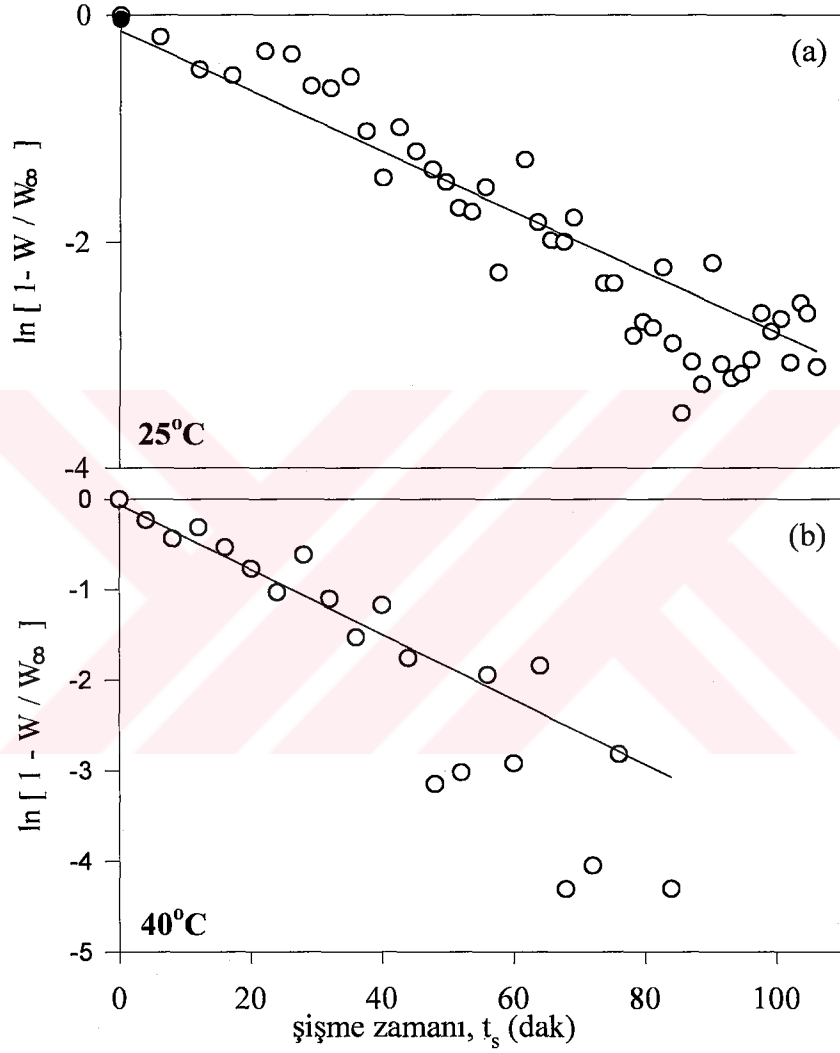


Şekil 4.10-Farklı sıcaklıklarda şişen PMMA jellerine ait şişme miktarı, W 'nın şişme zamanı t_s ile değişimi.

Şekil 4.10 ile sunulan grafikten görüldüğü gibi şişme zamanının artması ile jel içerisine difüz olan organik çözücü (söndürücü) miktarı sürekli bir artış gösterip bir şişme dengesinde doyuma ulaşmıştır. Şişme olayında sistemi karakterize eden şişme zaman sabiti, τ_c ve kolektif difüzyon katsayısı, D_c 'yi hesaplamak için jellerde şişme ve büzülme kinetiğini tasvir eden ve Eşitlik 2.20 ile verilen Li-Tanaka denklemi kullanılmaktadır. Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu Eşitlik 4.8 ile ifade edilmektedir.

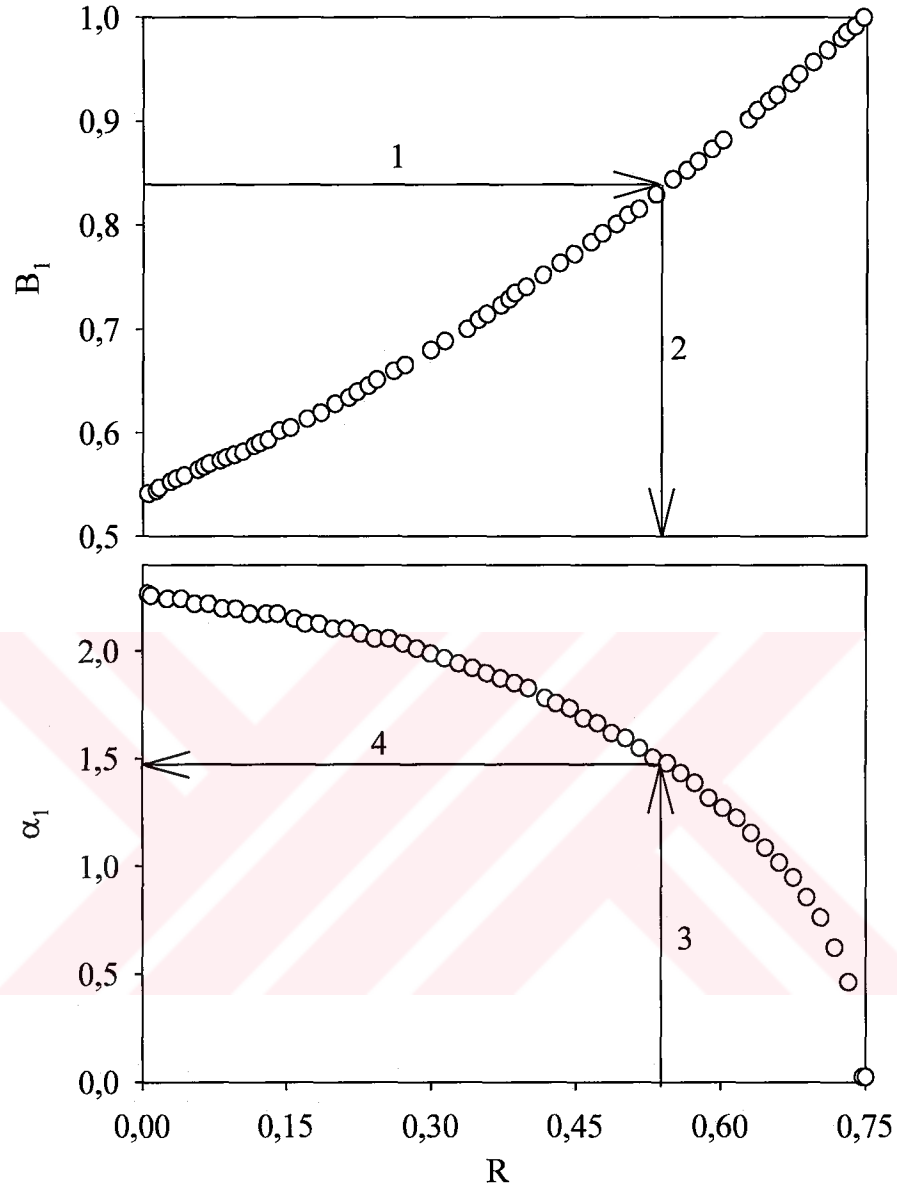
$$\ln \left[\frac{W_\infty - W}{W_\infty} \right] = \ln B_1 - \frac{t}{\tau_c} \quad (4.8)$$

Burada W_{∞} jel şişme dengesine ulaştığı andaki şişme miktarını temsil etmektedir. Eşitlik 4.8 kullanılarak Şekil 4.10 ile verilen deneysel datalar yardımıyla lineer regrasyon yapılmış ve 25°C ve 40°C derece sıcaklık altında şişen jeller için Şekil 4.11a ve b'de sunulmuştur.



Şekil 4.11- Farklı sıcaklıklarda PMMA jellerine ait Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu.

Burada elde edilen fitlerin y-eksenini kestigi nokta bize B_1 ve doğrunun eğimi ise τ_c değerini bulmamızı sağlamaktadır. Disk şeklindeki jeller için B_1 -R ve R - α_1 bağımlılığı Şekil 4.12 ile verilmektedir[20].



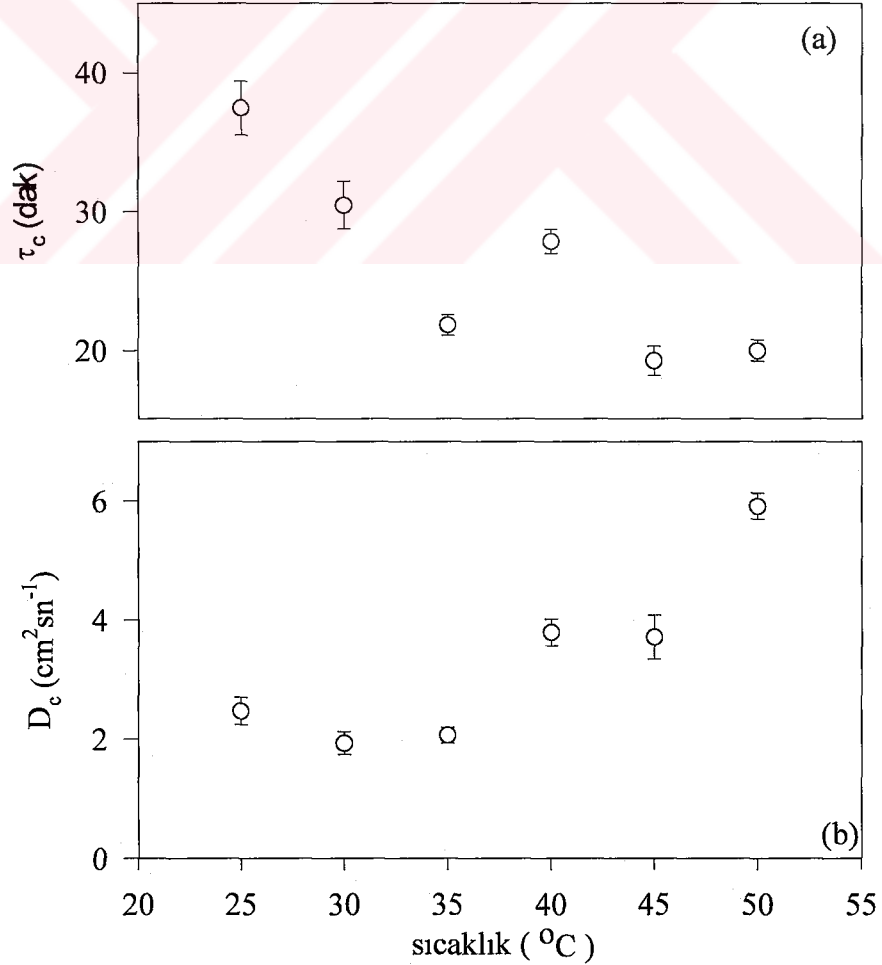
Şekil 4.12- B_1 - R ve R - α_1 grafiği (20 nolu kaynaktan alınmıştır).

Grafik üzerinde gösterilen sayılar Şekil 4.11a ve b’de yapılan fitler sonucunda elde edilen B_1 değerleri ile, α_1 değerlerinin bulunmasında izlenecek yolu göstermektedir. Kollektif difüzyon katsayısı, D_c ’yi hesaplamak için Eşitlik 2.19 içerisinde $n=1$ durumu kullanılmıştır. PMMA jelleri için hesaplanan D_c değerleri diğer deneysel parametrelerle birlikte Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1- Farklı sıcaklıklarda şişirilen PMMA jellerine ait fiziksel parametreler.

Sıcaklık (°C)	Δm (gr)	Δd (cm)	τ_c (dak)	B_1	α_1	$D_c \times 10^{-5}$ (cm ² sn ⁻¹)
50	0.30	0.10	20	0.95	0.91	5.91
45	0.30	0.09	19	0.92	1.11	3.71
40	0.31	0.10	28	0.94	0.96	3.79
35	0.27	0.10	22	0.86	1.43	2.06
30	0.19	0.08	30	0.90	1.20	1.93
25	0.21	0.09	37	0.87	1.36	2.47

Her bir sıcaklık için Li-Tanaka eşitliğinin logaritmik formundan elde edilen şişme zaman sabiti, τ_c ve buna bağlı olarak hesaplanan kollektif difüzyon katsayısı, D_c değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak Şekil 4.13a ve b' de gösterilmiştir.

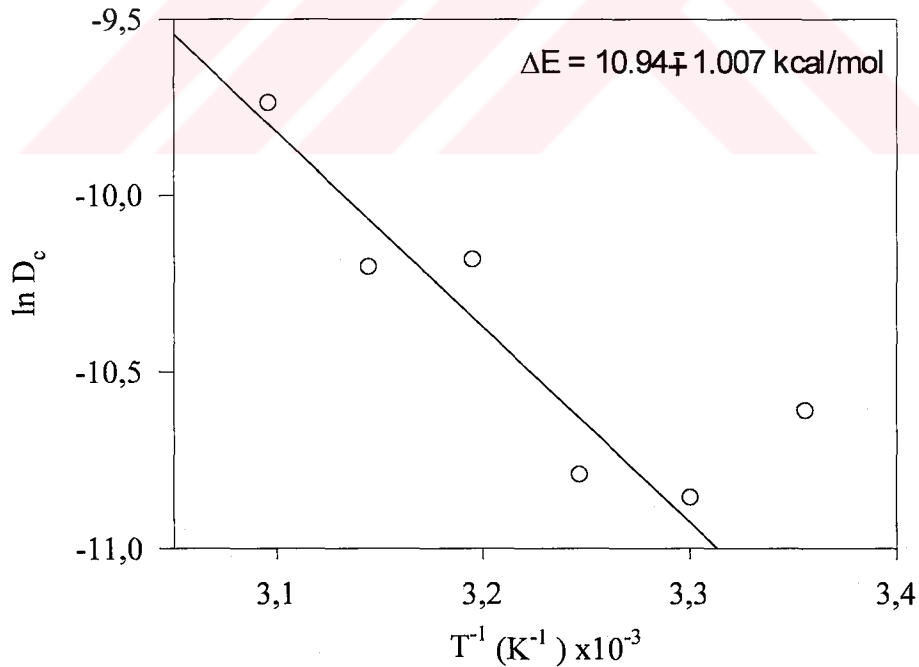


Şekil 4.13- Farklı sıcaklıklar için τ_c ve D_c değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 4.13 bizlere organik çözücü içerisinde bulunan jelin şişmesinin, sıcaklığın artması ile şişme zaman sabiti, τ_c 'nin azaldığını ve kollektif difüzyon katsayısı, D_c değerlerinin ise sıcaklık arttırıldığı zaman arttığını göstermektedir. Bir başka söylemde, yüksek sıcaklıkta çözücü molekülleri daha enerjik olduklarından ve sıcaklığın etkisiyle daha esnek bir yapıya kavuşan jel içerisine çözücü molekülleri düşük sıcaklıkta bulunan bir jelden daha hızlı difüz ederek jelin şişme dengesine daha kısa sürede ulaşmasını sağlamaktadır. Böylece düşük sıcaklıkta şişen jellerin şişme dengesine daha geç ulaştığı görülmektedir. Kollektif difüzyon katsayısı, D_c değerlerinin sıcaklık ile değişimi Eşitlik 4.9 ile ifade edilen Arrhenius bağıntısıyla tasvir edilebilir.

$$D_c = D_{c0} \exp(-\Delta E / kT) \quad (4.9)$$

Burada ΔE şişme aktivasyon enerjisini (difüzyon aktivasyon enerjisi), k Boltzman sabitini ve T ise sıcaklığı temsil etmektedir. Eşitlik 4.9'in logaritmik formu Şekil 4.13b' de verilen datalar yardımıyla elde edilmiş ve Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



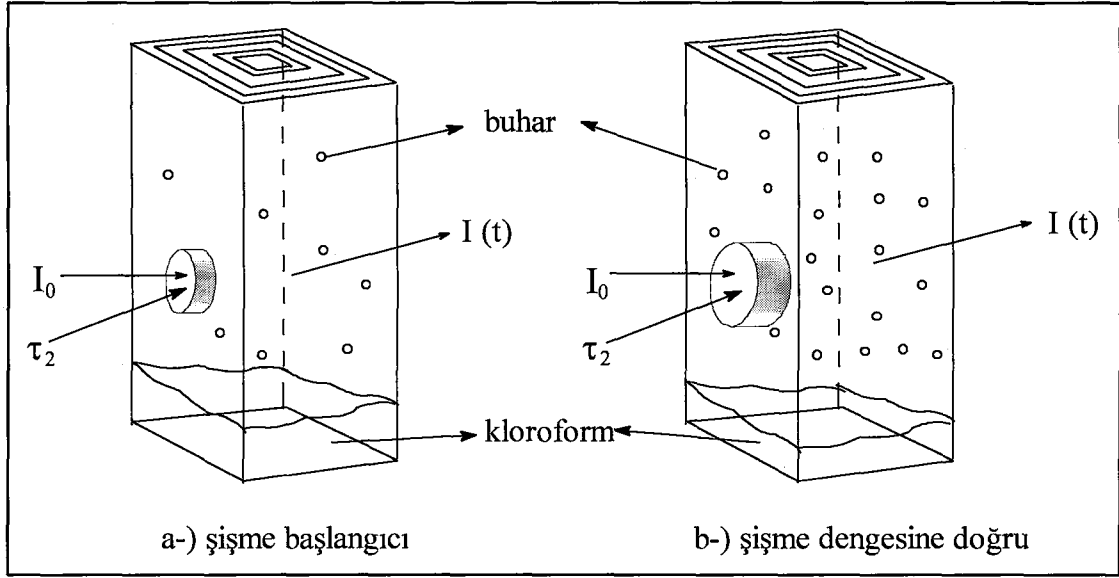
Şekil 4.14- Kollektif Difüzyon katsayısı, D_c değerlerinin Arrhenius bağıntısına göre sıcaklık ile değişimi. Şişme aktivasyon enerjisi $10.94 \pm 1,0007$ kcal/mol olarak grafiğin eğiminden bulunmuştur.

Şişme aktivasyon enerjisi, ΔE Şekil 4.14'ün lineer regrasyonundan 10.94 kcal/mol olarak bulunmuştur. Şişme aktivasyon enerjisi, jellerin şişmesi için gerekli olan toplam enerjiyi (kesme ve külçe enerjisine) tasvir etmektedir[74].

4.1.2-Buharındaki PS Jelleri

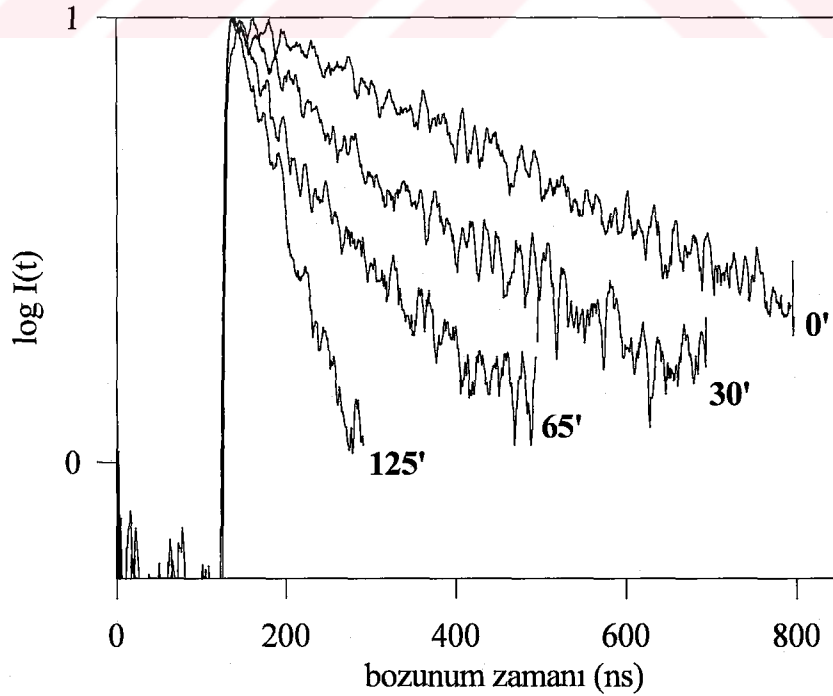
Serbest radikal zincir kopolimerizasyon metodu ile sentezlenen polistiren, PS jelleri organik çözücü buharı altında şişirilmiştir. Jelleşme, stiren (Merck) monomerlerinin EGDM çapraz bağlayıcısı yardımıyla 70 ± 2 °C derecede gerçekleştirilmiştir[75,76]. Çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyonu hacimce % 0.015 olarak alınmış ve floresans prob olarak piren, P molekülleri jelleşme sırasında PS jelleri içerisinde tuzaklanmıştır. Organik çözücü buharı kloroform, CH (Merck) kullanılmıştır.

Poli-stiren jelleri kurutulduktan sonra farklı sıcaklıklarda organik çözücü buharı altında şişirmek üzere diskler şeklinde kesilmiştir. Bilindiği üzere eğer bir jel herhangi bir çözücü içerisinde şişme yeteneğine sahip ise aynı çözücünün buharında da şişme işleminin gerçekleşeceği kaçınılmazdır[44]. PS jellerinde de şişme sırasında piren moleküllerine ait yaşam zamanının giderek azalması Stern-Volmer sönüm yasası kullanılıp Li-Tanaka denklemi yardımıyla şişme zaman sabiti, τ_c ve kollektif difüzyon katsayısı, D_c hesaplanmış ve sıcaklığın artması ile bu değerler şişme zaman sabiti için azalırken difüzyon katsayısı için arttığı gözlenmiştir[77]. Deneyler sırasında sıcaklık kontrolü, PTI spektrometresine dışarıdan bağlanan MS-Lauda marka su banyosu yardımıyla sağlanmıştır. Şişme deneyleri 5°C derece sıcaklık artışlarla 25-50°C derece sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Disk şekline sahip PS jelleri 1x1 cm² boyutlu kuartz deney tüpüne yerleştirilip, floresans bozunum eğrilerini elde etmek için PTI spektrometresine konulmuştur. Organik çözücü buharı altında şişme deneyi gerçekleştirilmeden hemen önce kuartz tüp içerisine 10 dakika süreyle azot gazı gönderilmiş ve daha sonra kuartz tüp hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Kuartz tüp ile birlikte PS jeli ve organik çözücünün konumu Şekil 4.15'te şişme deneyleri için verilmiştir.



Şekil 4.15- Polistiren jellerinin şişme sürecinde floresans kuartz tüp içerisindeki konumları. O sembolü organik çözücü kloroform buharını temsil etmektedir.

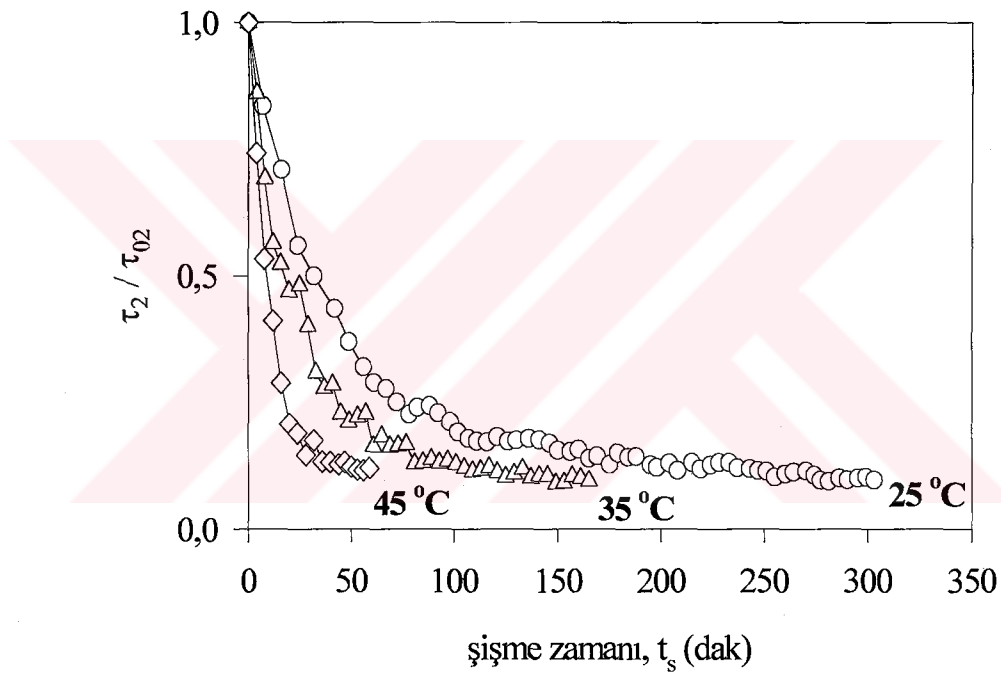
Burada PS jeli içerisine organik buhar miktarının artması ile jelin hacminin gittikçe artmakta ve bir denge durumunda sabit kalmaktadır. Bu denge durumunun belirlenmesi piren moleküllerine ait yaşam zamanındaki değişim gözlenerek elde edilmektedir. Şekil 4.16 şişme işlemi sırasında PS jellerinden farklı şişme zamanlarında alınan floresans bozunum eğrilerini göstermektedir.



Şekil 4.16- PS jellerine ait şişme deneyleri sırasında elde edilen floresans bozunum eğrileri. Herbir eğri üzerindeki sayılar şişme zamanlarını temsil etmektedir.

Şekil 4.16'dan görüldüğü üzere, floresans bozunum eğrilerinin şişme zamanının artması ile PS jeli içerisine difüz eden çözücü buharı miktarının artması sonucunda daha hızlı bir şekilde sönümlendiğini göstermektedir.

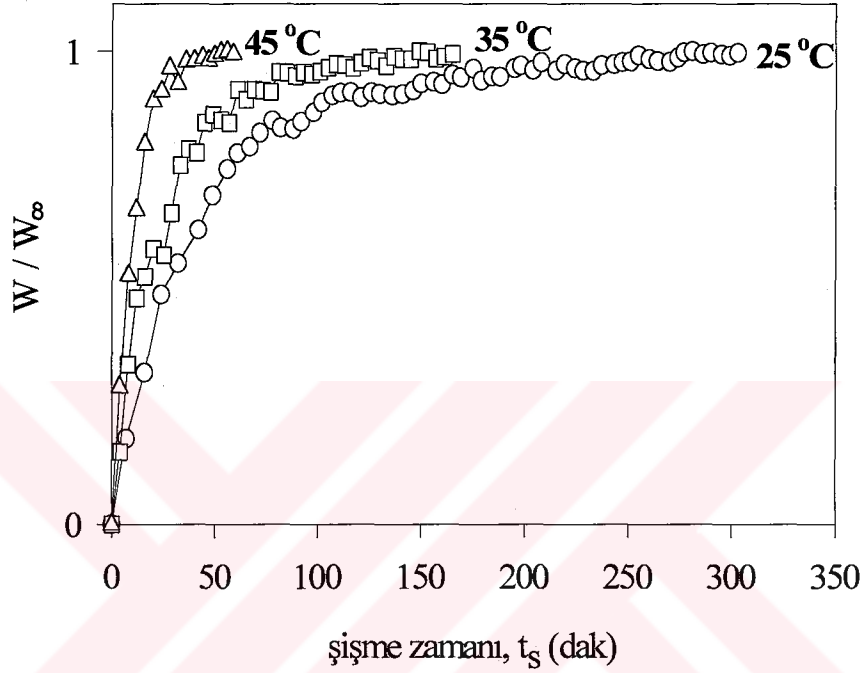
PS jellerinin farklı sıcaklıklarda organik çözücü buharı altında şişmeleri sırasında elde edilen floresans bozunum eğrileri Eşitlik 4.2 ile verilen tek üstel fonksiyona fit edilip piren moleküllerine ait yaşam zamanı şişme işlemi için elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda şişirilen PS jellerinin floresans bozunum eğrilerinden elde edilen piren moleküllerine ait normalize edilmiş yaşam zamanı değerleri şişme zamanına göre Şekil 4.17 ile verilmiştir.



Şekil 4.17- Farklı sıcaklıklarda şişen PS jellerine ait normalize edilmiş yaşam zaman değerlerinin şişme zamanına göre değişimi.

Grafikten PS jellerinin organik buhar altında gerçekleştirilen şişme işlemi şişme sıcaklığının artırılması ile daha kısa zamanlarda gerçekleştiği görülmektedir. Bu süreç sıcaklığın artması ile organik çözücü moleküllerinin daha hızlı buharlaşıp jel içerisine daha hızlı difüz olmaları ile açıklanabilir. Bir başka söylemde sıcaklığın artması ile jelin kendisinde daha esnek bir yapıya sahip olacak ve çözücü buharının jel içerisine difüzyonu daha kolay olacaktır[74]. Ayrıca sıcaklığın artması ile buharlaşan çözücü moleküllerinin popülasyonundaki artış sebebi ile jelin hissettiği

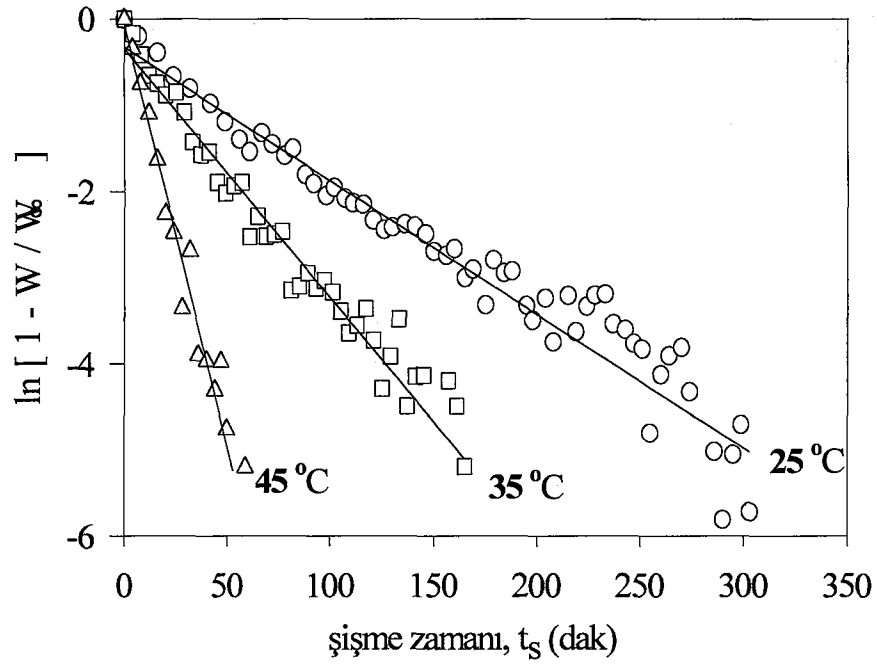
osmotic basınçta artacak ve jelin daha erken şişme dengesine ulaşmasını sağlayacaktır. Eşitlik 4.7 kullanılarak Şekil 4.17 ile verilen yaşam zamanı değerleri jel içerisine difüz eden organik çözücü miktarına dönüştürülmüş ve normalize edildikten sonra şişme zamanına karşı, farklı sıcaklıklar için Şekil 4.18’de sunulmuştur.



Şekil 4.18-Farklı sıcaklıklarda şişen PS jelleri için şişme miktarının şişme zamanına göre değişimi.

Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu kullanılarak (Eşitlik 4.8) şişme zaman sabiti, τ_c ve kolektif difüzyon katsayısı, D_c 'yi hesaplamakta kullanılan B_1 parametresi Şekil 4.19 içerisinde sunulan fitler yardımıyla bulunmuşlardır.

Floresans sönüm, jel içerisine difüz olan çözücü buhar miktarı ile ilişkili olduğundan Şekil 4.17’de gözlenen piren moleküllerine ait yaşam zaman değerlerindeki sürekli azalma, Şekil 4.18 ile daha bir anlam kazanmaktadır. Şişme zamanının artması ile Şekil 4.18’de görüldüğü üzere jel içerisine difüz olan madde miktarı artmaktadır. Şekil 4.19’da sunulan grafik bizlere şişme sıcaklığının artması ile PS jellerinin şişme dengesine daha erken ulaştığını açıkça göstermektedir.



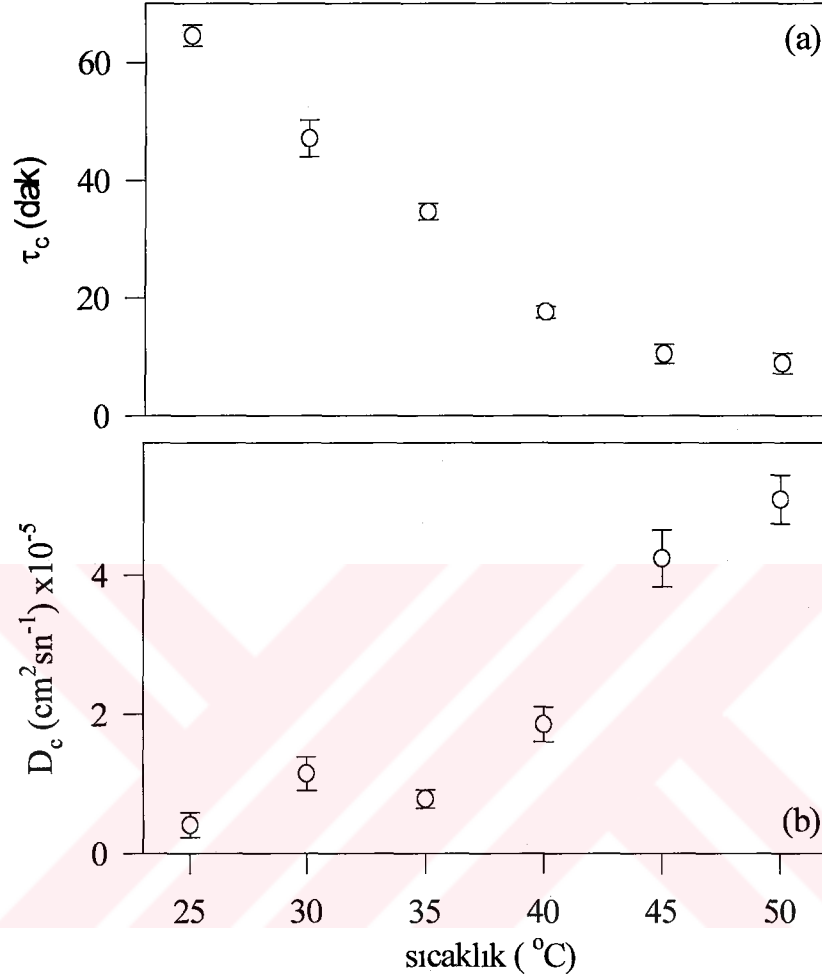
Şekil 4.19- Li-Tanaka denkleminin logaritmik formuna göre farklı sıcaklıklarda şişen PS jellerine ait şişme miktarı değerlerin şişme zamanına göre değişimleri.

Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu ile yapılan fitler yardımı (Şekil 4.19) ile elde edilen PS jellerinin şişme sürecini karakterize eden parametreler şişme zaman sabiti, τ_c ve B_1 (Şekil 4.12'den α_1 bulunduktan sonra) değerleri kullanılarak PS jellerinin farklı sıcaklıklarda şişme sürecinde kolektif difüzyon katsayısı, D_c hesaplanmış ve diğer deneysel büyüklükler ile Tablo 4.2'de sunulmuştur.

Tablo 4.2- Çözücü buharı altında şişen PS jellerine ait fiziksel parametreler.

sıcaklık (C)	Δm (gr)	Δd (cm)	τ_c (dak)	α	$D_c(\text{cm}^2\text{s})$ $\times 10^{-5}$
50	0,105	0,06	8,88	1,37	5,08
45	0,099	0,05	10,23	1,10	6,83
40	0,102	0,06	18,59	1,98	1,16
35	0,144	0,07	34,66	1,91	0,78
30	0,112	0,06	47,10	1,30	1,15
25	0,183	0,07	64,52	1,87	0,40

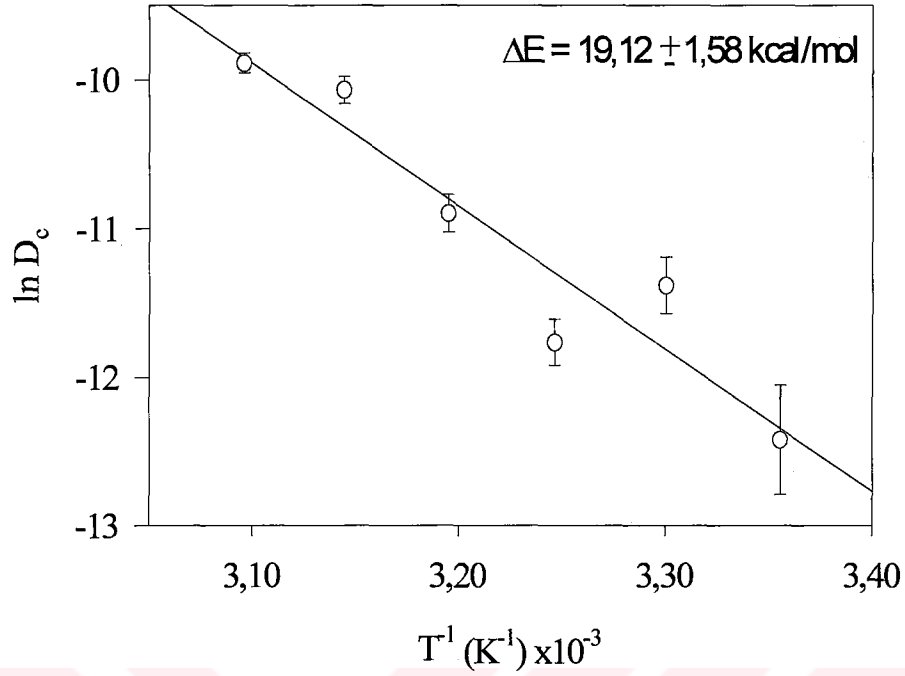
Şişme zaman sabiti, τ_c ve kolektif difüzyon katsayısı, D_c 'nin şişme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Şekil 4.20 içerisinde sunulmaktadır.



Şekil 4.20- PS jelleri için şişme zaman sabiti (a) ve kolektif difüzyon katsayısı (b) değerlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi.

Şekil 5.20'de gösterildiği gibi sıcaklığın artması ile şişme zaman sabiti azalmakta, yani jel şişme dengesine daha erken ulaşmaktadır. Buna bağlı olarak kolektif difüzyon katsayısı sıcaklığın artması ile artmaktadır.

Kollektif difüzyon katsayısı, D_c 'nin sıcaklığa bağlı olarak artış göstermesi, D_c -T bağımlılığının Arrhenius tipi bir bağıntıyla açıklanabileceğini işaret etmektedir. Eşitlik 4.9 ile verilen Arrhenius bağıntısı kullanılarak organik çözücü buharı altında PS jellerin şişme aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve Şekil 4.21 içerisinde gösterilmiştir.



Şekil 4.21- Arrhenius bağıntısına göre kollektif difüzyon katkısı değeri elde edilen fit .

Lineer regresyon metodu ile farklı sıcaklıklarda organik çözücü buharı altında şişen PS jelleri için şişme aktivasyon enerjisi 19.12 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu aktivasyon enerjisinin PS jellerinin şişmeleri için gerekli olan kesme ve külçe enerjileri toplamına eşit olduğu düşünülmektedir.

4.2-Şişmeye Çapraz Bağlayıcı Etkisi

Farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonu içeren PMMA jelleri serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile sentezlenip kurutulduktan sonra şişme işlemi için diskler şeklinde kesilip hazırlanmıştır. Çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyonu hacimce %0.015 ile 0.03 arasında olmak üzere beş farklı jel silindirik tüpler içerisinde sentezlenmiştir[70]. Jelleşme 70 ± 2 °C derece sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir. Organik çözücü ve buharı olarak kloroform, CH(Merck) satın alındığı gibi kullanılmıştır.

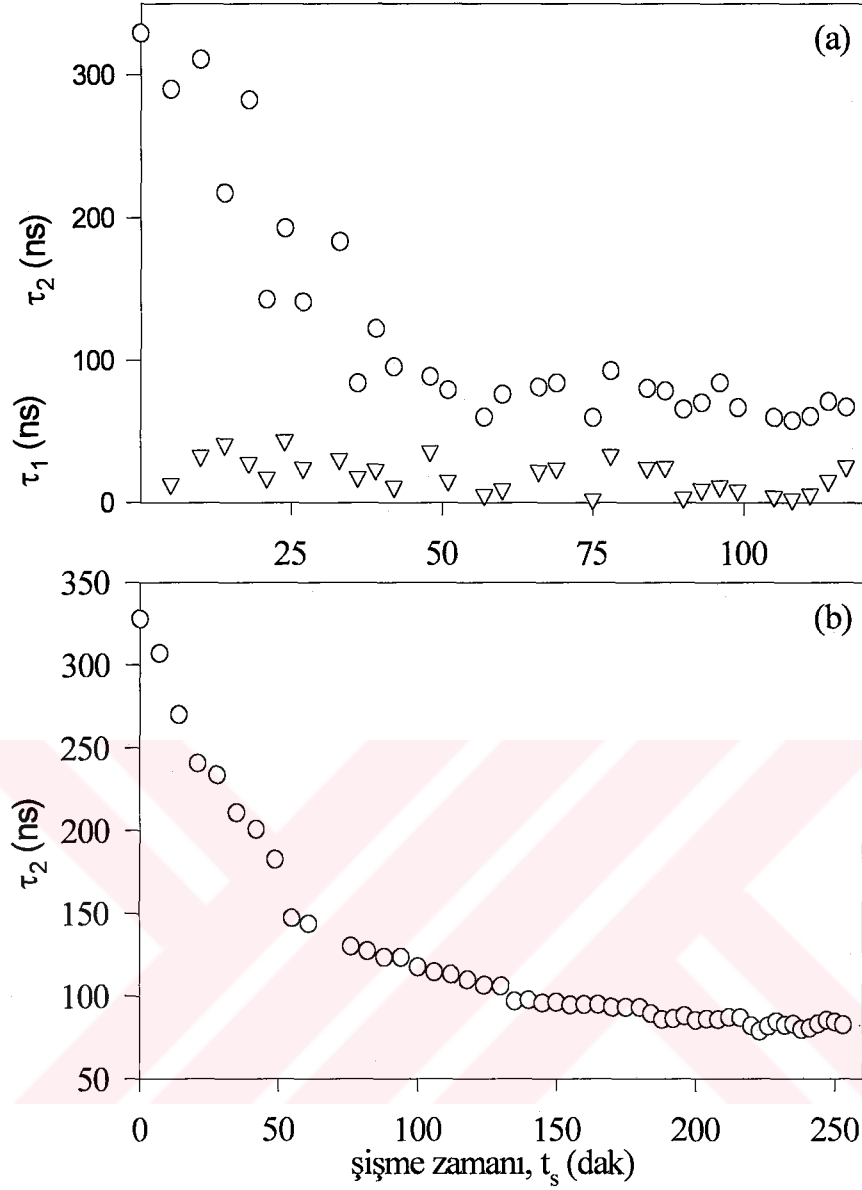
Organik çözücü içerisinde gerçekleştirilen şişme deneyleri daha önce sıcaklık deneylerinde belirtildiği gibi Şekil 4.1’de verilen düzenek temel alınarak oda

sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Burada organik çözücü jel içerisine difüz etmeye başlamasıyla birlikte jel içerisindeki floresans molekülleri jelden çözücü içerisine difüz edeceğinden elde edilen floresans bozunum eğrilerin fitleri iki farklı yaşam zamanına sahip iki üstel fonksiyon toplamı ile verilen Eşitlik 4.1 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda çözücü moleküllerinin jel içerisine difüz etmesiyle piren moleküllerinin floresans bozunum eğrileri hızlı bir şekilde sönümlendiği gözlemlenmiştir.

Organik çözücü buharı altında gerçekleştirilen şişme deneylerinde $1 \times 1 \text{ cm}^2$ kuartz tüpün tabanına organik çözücü kloroform konulmuş, jel ise çözücü ile temas kuramayacak şekilde kuartz tüp içerisine Şekil 4.15’de gösterildiği gibi yerleştirilmiştir. Organik çözücü buharı altında şişme deneyi gerçekleştirilmeden hemen önce kuartz tüp içerisine 10 dakika süreyle azot gazı gönderilmiş ve daha sonra kuartz tüp hava almayacak şekilde kapatılarak şişme deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15’de gösterildiği gibi kuartz tüpün tabanında bulunan organik çözücü kloroform buharlaşarak jel içerisine difüz edeceklerdir.

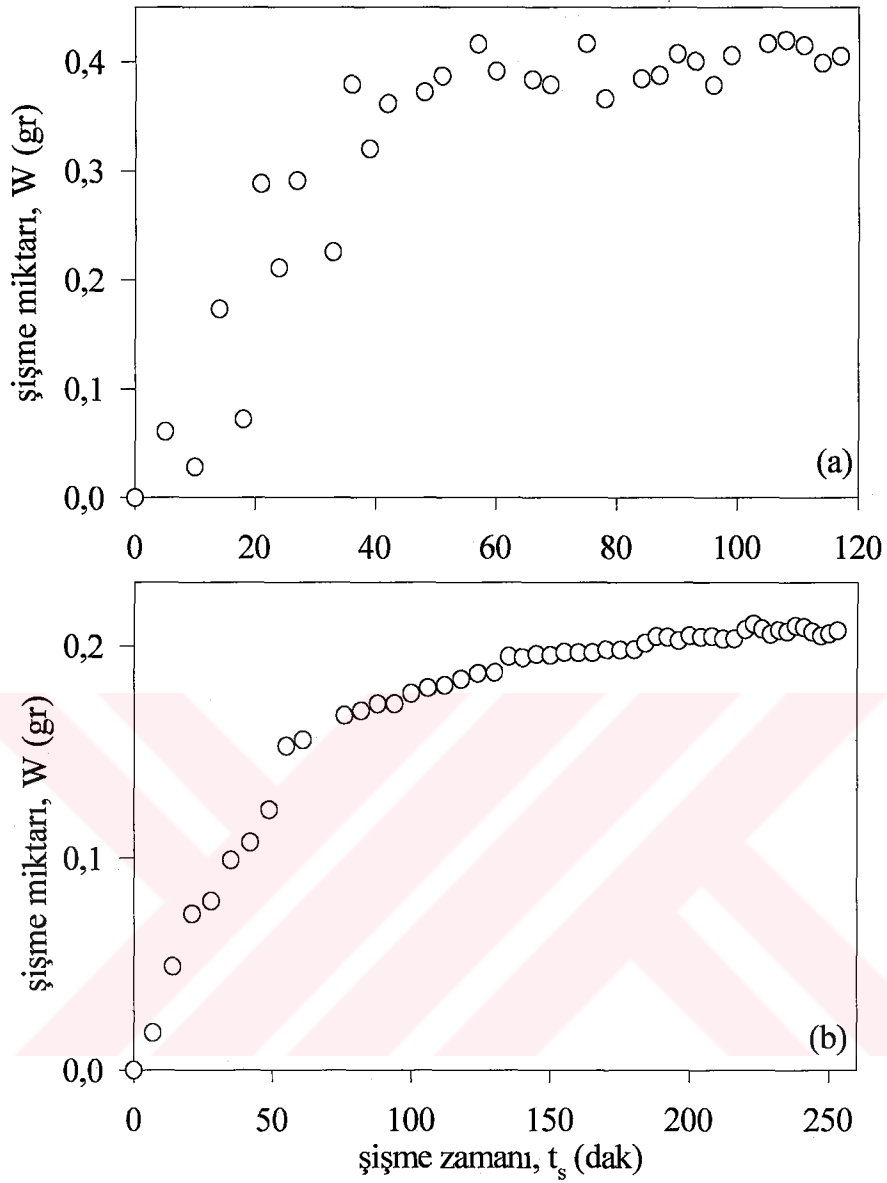
Uyarılma ışığı, I_0 doğrudan jel üzerine sıkılmış ve elde edilen floresans bozunum eğrileri Eşitlik 4.2 ile verilen tek üstel fonksiyona fit edilmiştir. Böylece, Eşitlik 4.1 (organik çözücü içerisinde) ve Eşitlik 4.2 (organik çözücü buharı) kullanılarak elde edilen floresans bozunum eğrilerinin fitleri gerçekleştirilmiş ve piren moleküllerine ait floresans yaşam zamanları elde edilmiştir. Bu yaşam zaman değerleri Şekil 4.22a ve b’de çözücü içerisinde ve çözücü buharı altında şişen hacimce % 0.015 EGDM içeren PMMA jelleri için sırasıyla verilmiştir.

Bu grafiklerden anlaşıldığı gibi çözücü içerisinde yapılan deneylerde, PMMA jelleri şişme dengesine daha erken ulaşırken organik çözücü buharında gerçekleşen şişme deneylerinde PMMA jellerin şişme dengesine ulaşması daha uzun sürmüştür. Çözücü içerisinde jelden sızan piren moleküllerinin yaşam zamanları, τ_1 Şekil 4.22a içerisinde gösterilmiş ve beklenildiği üzere sabit bir değer civarında dalgalandığı görülmüştür. Diğer taraftan jelin içerisinden sorumlu τ_2 yaşam zaman değerleri şişme zamanı içerisinde azalmaktadır.



Şekil 4.22- PMMA (% 0.015 EGDM) jelleri için çözücü (a) ve buharında (b) şişen jeli karakterize eden yaşam zaman değerlerinin şişme zamanı, t_s göre değişimi.

Eşitlik 4.7 kullanılarak Şekil 4.22a ve b’de verilen yaşam zaman değerleri her iki deney sırasında jel içerisine difüz olan madde miktarı (şişme miktarı), W ’ya dönüştürülüp şişme zamanı, t_s ’ye göre hacimce %0.015 EGDM içeren PMMA jelleri için Şekil 4.23a ve b içerisinde gösterilmiştir.

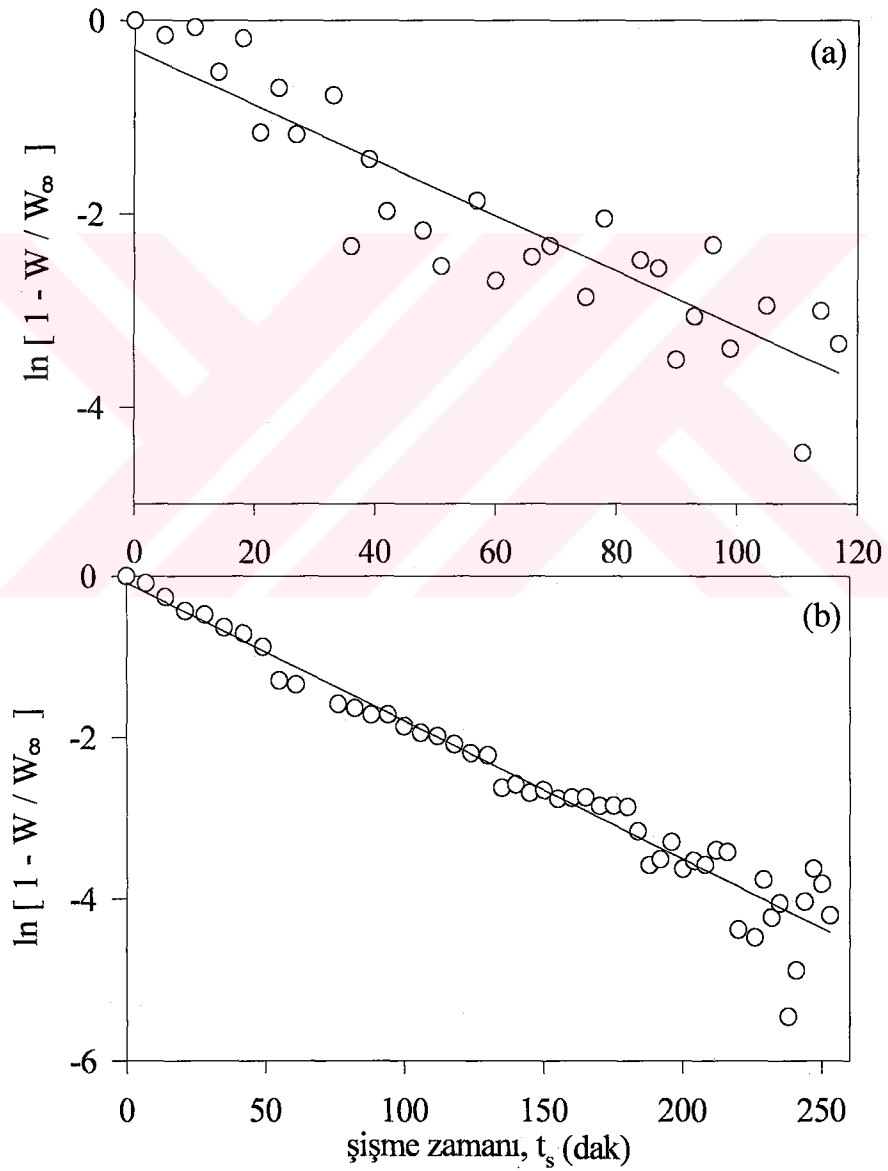


Şekil 4.23- Kloroform içerisinde (a) ve buharı altında (b) şişen PMMA jelleri için şişme miktarı, W değerlerinin şişme zamanına göre değişimi (% 0.015 EGDM).

Şekil 4.23a ve b tipik şişme miktarı eğrilerini temsil etmektedir. Şişme zamanının ilerlemesi ile jel içerisine difüz olan organik çözücü ve buhar miktarı artmaktadır. Bu grafiklerden görüldüğü gibi çözücü içerisinde gerçekleşen şişme deneyinde jel içerisine organik çözücü daha hızlı difüz ederek jeli daha kısa sürede şişme dengesine ulaştırırken bu süreç çözücü buharı altında gerçekleşen şişme deneyi için daha uzun sürmektedir. Bunun nedeni her iki şişme deneyinde jellerin üzerinde oluşan osmotik basıncın farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Organik çözücü içerisinde bulunan jel çözücü buharı içerisinde bulunan bir jelin hissedeceği

osmotik basınçtan daha güçlü bir osmotik basınç hissederek şişme dengesine daha erken ulaşacaktır. Diğer taraftan Şekil 5.22 ve 23'e bakıldığında çözücü buharı altında şişme işleminin daha yavaş ve kontrollü olarak gerçekleştiği eğrilerin yapısından görülmektedir.

Şekil 4.23 ile verilen dataların fitleri, Li-Tanaka eşitliğinin logaritmik formu kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 4.24a ve b'de çözücü içerisinde ve buharında şişirilen jeller için sunulmuştur.



Şekil 4.24- Kloroform içerisinde (a) ve buharı altında (b) şişen PMMA jelleri için Li-Tanaka denklemi yardımıyla elde edilen fit değerlerinin şişme zamanına göre değişimi (% 0.015 EGDM).

Lineer regrasyon metodu ile elde edilen B_1 ve şişme zaman sabiti, τ_c değerleri sırasıyla organik çözücü içerisinde ve buharında gerçekleştirilen şişme deneyleri için diğer fiziksel parametrelerle birlikte Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’de sırası ile sunulmuştur. Elde edilen bu değerlere bakıldığında çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyonunun artması jelin daha uzun bir zamanda şişme dengesine ulaştığını göstermektedir.

Tablo 4.3- Organik çözücü kloroform içerisinde gerçekleştirilen şişme deneylerinde PMMA jellerine ait fiziksel parametreler.

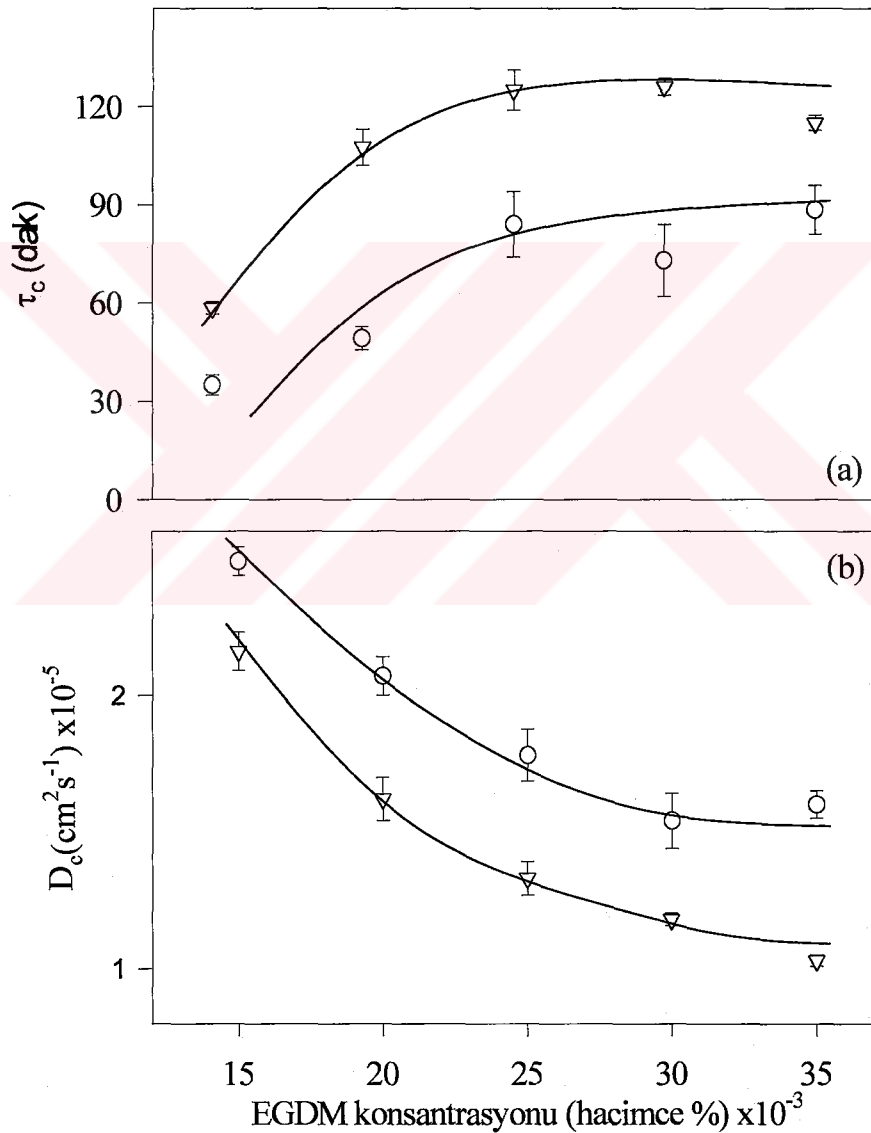
EGDM (hac.%)	Δm (gr)	Δd (cm)	τ_c (dak)	B_1	α_1	$D_c(\times 10^{-5}$ $\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
0.015	0.27	0.13	33	0.80	1.6	2.49
0.020	0.40	0.12	71	0.93	0.9	3.18
0.025	0.23	0.12	84	0.91	1.1	1.78
0.030	0.28	0.11	79	0.92	1.1	1.42
0.035	0.16	0.10	89	0.92	1.1	1.60

Tablo 4.4- Organik çözücü kloroform buharı altında gerçekleştirilen şişme deneylerinde PMMA jellerine ait fiziksel parametreler.

EGDM (hac.%)	Δm (gr)	Δd (cm)	τ_c (sn)	B_1	α_1	$D_c(\times 10^{-5}$ $\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
0.015	0.20	0.10	58	0.92	1.10	2.16
0.020	0.20	0.09	107	1.10	0.99	1.62
0.025	0.24	0.10	125	0.83	1.04	1.33
0.030	0.15	0.08	126	0.99	1.03	1.18
0.035	0.19	0.11	115	0.93	1.30	1.03

Şişme zaman sabiti, τ_c ve kollektif difüzyon katsayısı, D_c değerleri EGDM konsantrasyonuna bağlı olarak çizildiğinde yapılan bu yorumlar daha bir anlam

kazanmaktadır. Şekil 4.25a ve b’de verilen bu grafiklere baktığımızda gerçektende şişmenin gerçekleşmesi organik çözücü içerisinde daha hızlı olmakta ve EGDM konsantrasyonunun artması ile jel şişme dengesine daha geç ulaşmaktadır. Çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyonunun artması jelin daha sıkı bir yapıya sahip olaması anlamına gelmektedir. Burada yapılan deneylere baktığımızda EGDM konsantrasyonunu az ise jel daha gevşek bir yapıya sahip olduğunda daha erken şişme dengesine ulaşmaktadır. Fakat EGDM konsantrasyonunun artması ile jel daha sıkı bir yapıya sahip olacağından jel şişme dengesine daha geç ulaşacaktır. Bu



Şekil 4.25- Şişme zaman sabiti, τ_c (a) ve kollektif difüzyon katsayısı, D_c değerlerinin çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyonuna göre değişimi. O sembolü çözücü içerisinde, ∇ ise buhar altında gerçekleşen şişme deneylerini temsil etmektedir.

söylemler şişme zama sabiti, τ_c ' nin EGDM konsantrasyonuna göre davranışına bakıldığında görülmektedir. EGDM konsantrasyonunun artması her iki deneyde de şişme zaman sabitinin artmasına neden olmaktadır. Buna bağlı olarak kollektif difüzyon katsayısı, D_c EGDM konsantrasyonunu artması ile her iki deneyde azalmaktadır. Burada D_c değerlerine bakıldığında düşük EGDM konsantrasyonuna sahip jellere organik çözücü molekülleri ve organik çözücü buharının daha hızlı difüz olduğu görülmektedir[78-80].

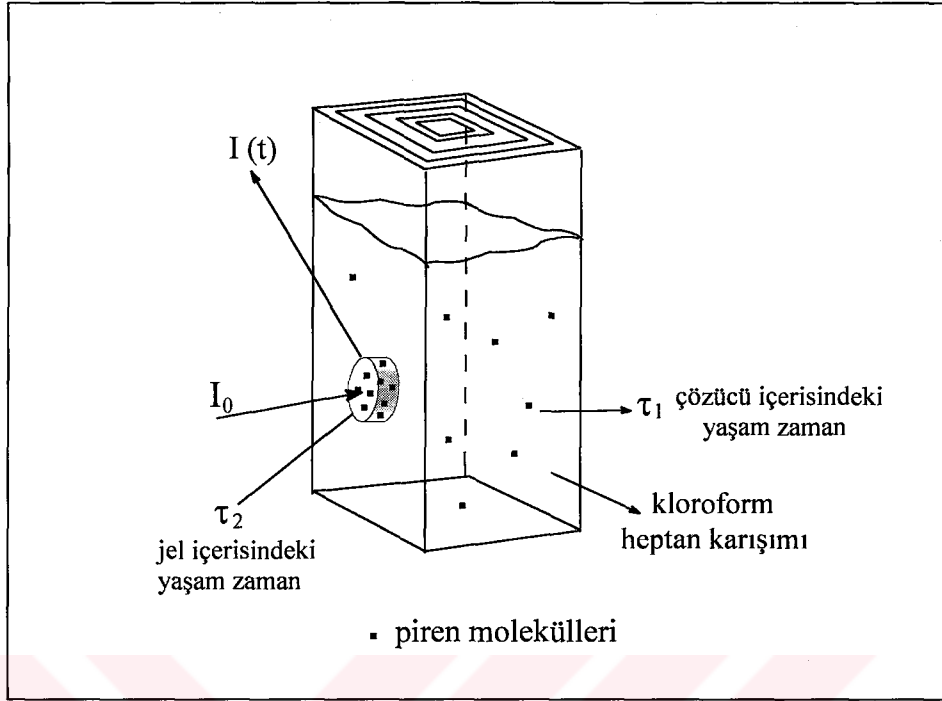
Sonuç olarak Jellerin iskeletini meydana getiren çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyonu jellerin şişmesinde önemli bir rol üstlenmekte olup düşük EGDM konsantrasyonuna sahip jellere çözücü molekülleri veya buharı daha hızlı difüz ederek jelin şişme dengesine daha erken ulaşmasını sağlamaktadır. Diğer taraftan organik çözücü içerisinde gerçekleştirilen şişme deneyleri daha kısa zaman aralığında gerçekleşmesine rağmen organik çözücü buharında gerçekleşen şişme deneyleri jelin hissettiği osmotik basıncın daha düşük olması sebebiyle kontrollü bir şekilde daha uzun bir zaman aralığında gerçekleşmektedir.

4.3- Şişme ve Çözücü Kalitesi

4.3.1- Çözücü Karışımında PMMA Jelleri

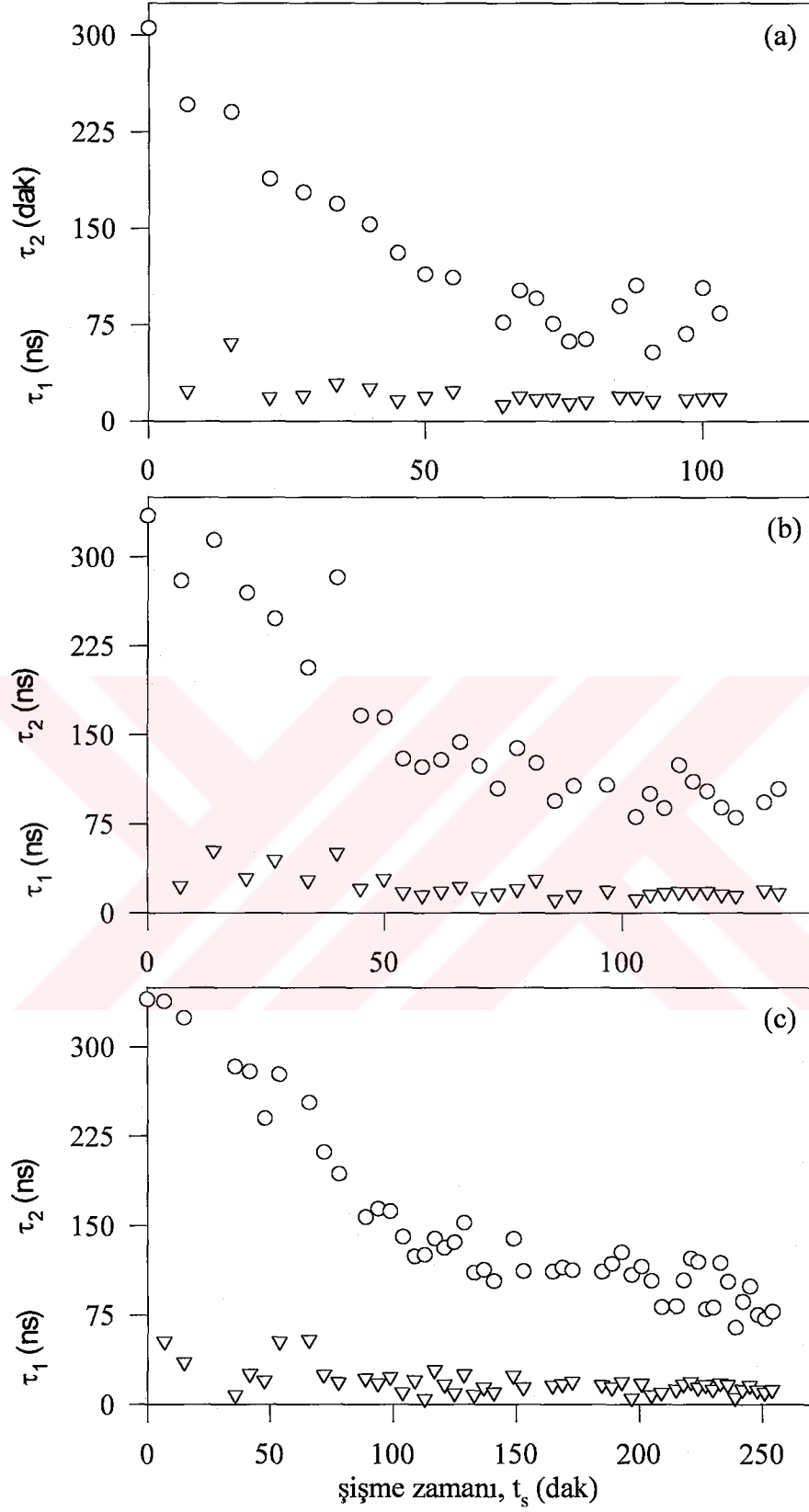
Polimerik jeller kendileri için termodinamik olarak iyi çözücüler (good solvent) içerisinde şişerlerken termodinamik olarak kötü çözücüler (bad solvent) içerisinde büzöldükleri (colapsed) bilinmektedir.

PMMA jelleri için iyi çözücü olan kloroform ve kötü çözücü olan heptan karıştırılarak bu jellerin şişme süreçleri incelenmiştir. Jelleşme 65 ± 2 °C derece sıcaklık altında hacimce % 0.035 çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyonuna sahip PMMA jelleri için serbest radikal zincir kopolimerizasyon sentezleme metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir[70]. Jelleşme sonrası kurutulan bu jeller çözücü karışımı içerisinde şişirilmek üzere diskler şeklinde kesilmiştir. Şekil 4.26 floresans kuartz tüpü içerisinde jelin ve çözücü karışımının konumlarını göstermektedir.



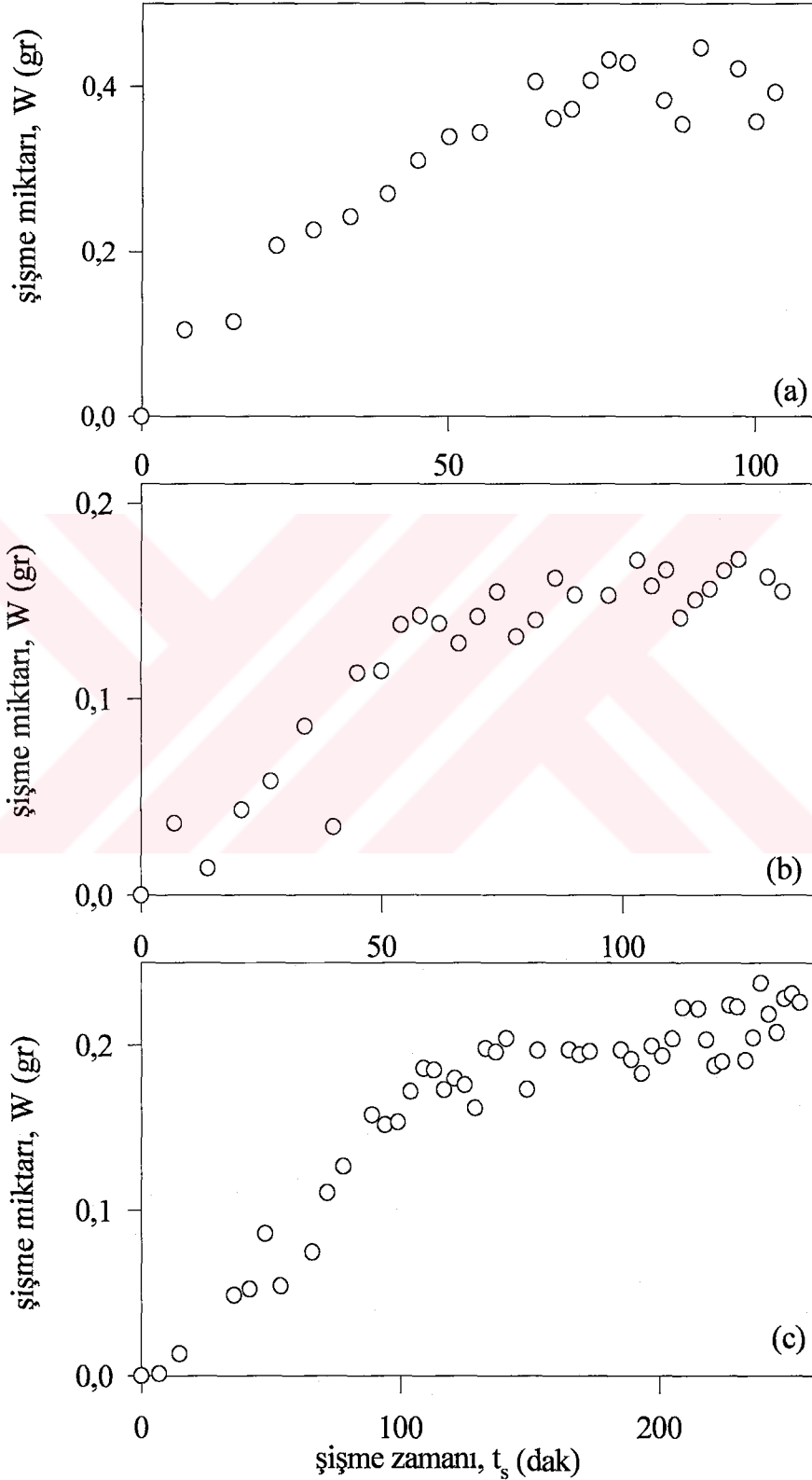
Şekil 4.26- Farklı çözütü karışımında PMMA jeli ve çözütü konumları.

Uyarılma ışığı, I_0 ’ dalga boyu 345nm olarak alınmış ve doğrudan PMMA jeli üzerine sıkılmıştır. Jelleşme sırasında jel içerisine tuzaklanan floresans prob olan piren moleküllerine ait floresans bozunum eğrileri PTI spektrometresinden 90° derecelik açı ile 395nm dalgaboyunda gözlemlenmiştir. Elde edilen floresans bozunum eğrilerinden jelin içerisini karakterize eden piren moleküllerine ait yaşam zamanı, τ_2 ve jelden çözütü ortamına sızan piren moleküllerine ait çözütü içerisindeki yaşam zaman, τ_1 değerlerini elde etmek için fit fonksiyonu olarak Eşitlik 4.1 ile verilen iki üstel fonksiyon toplamı kullanılmıştır. Farklı kloroform konsantrasyonuna sahip çözütü karışımında şişen jeller için elde edilen yaşam zamanlarının şişme zamanına göre değişimi Şekil 4.27 ile verilmiştir.



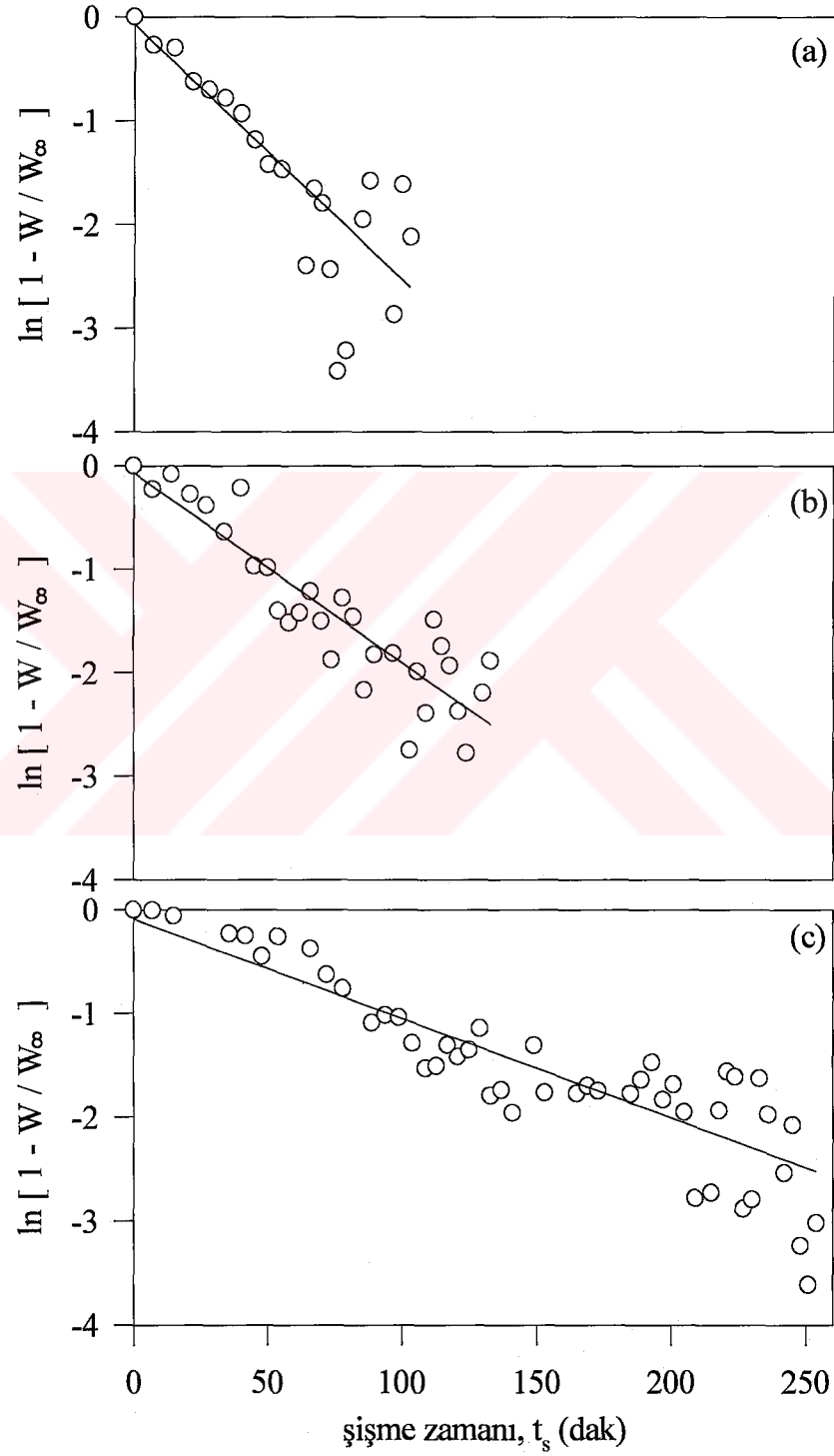
Şekil 4.27- a-)%100 b-)%90 ve c-)% 80 kloroform konsantrasyonu içerisinde şişen PMMA jellerine ait yaşam zaman değerlerinin şişme zamanına göre değişimi.

Yaşam zaman değerleri kullanılarak, şişme zamanının artması ile jel içerisine difüz eden çözücü miktarı (şişme miktarı), W Eşitlik 4.7 kullanılarak hesaplanmış ve tipik şişme miktarı eğrileri olarak Şekil 4.38'de gösterilmiştir.



Şekil 4.28- a-)%100 b-)%90 ve c-)% 80 kloroform konsantrasyonu içerisinde, şişme miktarının şişme zamanına göre değişimi.

Eşitlik 4.8 ile verilen Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu kullanılarak şişme zaman sabiti, τ_c ve kolektif difüzyon katsayısını hesaplamakta kullanılan B_1 katsayısı elde edilmiştir. Şekil 4.28 ile verilen datalar, Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu kullanılarak Şekil 4.29'de verilmiştir.



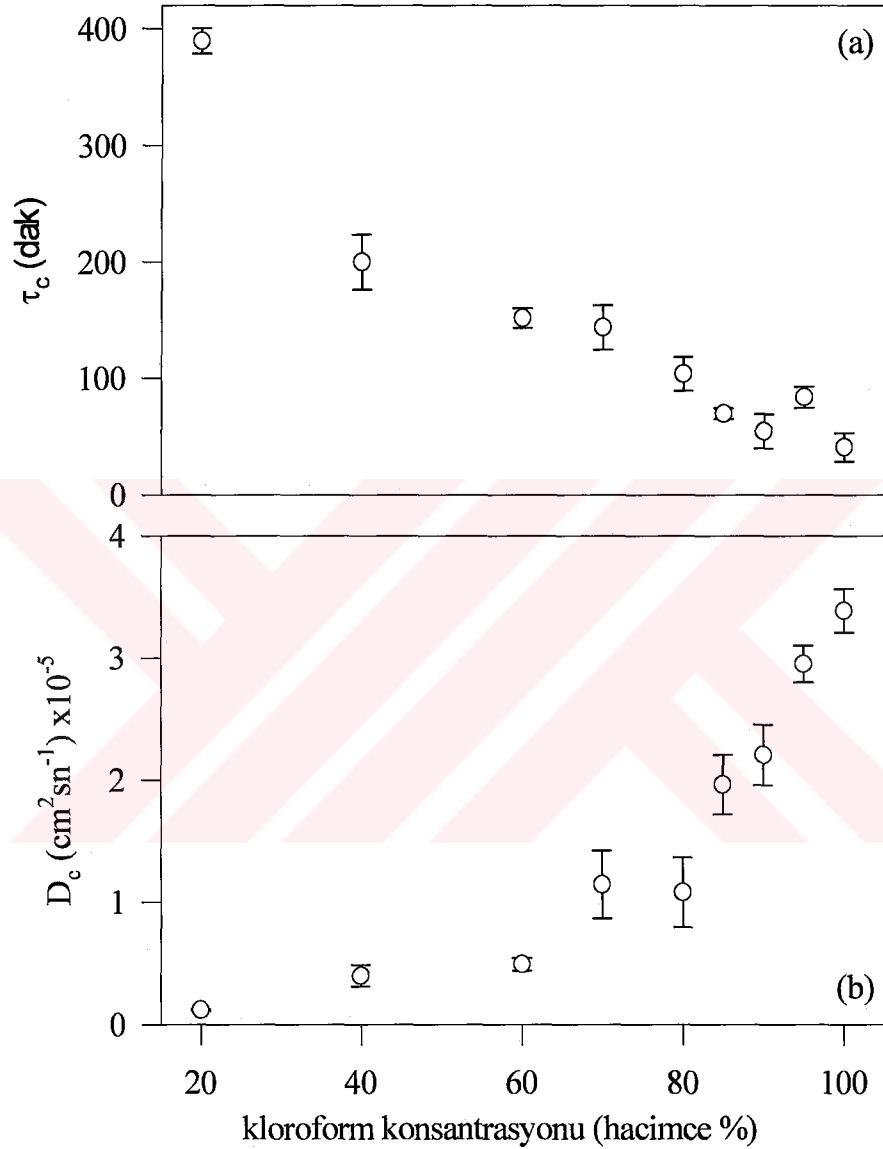
Şekil 4.29- a-)%100 b-)%90 ve c-)% 80 kloroform konsantrasyonunda, şişme miktarı değerlerinin logaritmik formunun şişme zamanına göre değişimi.

Şekil 4.27 ile verilen grafiklerden görüldüğü üzere çözücü moleküllerinin jel içerisine difüz etmeye başlamasıyla birlikte jel içerisindeki piren moleküllerinin yaşam zamanı floresans sönüm kinetiğinin bir sonucu olarak azalmaktadır. Bir başka söylemde jel içerisine difüz eden çözücü molekülleri ile piren moleküllerinin rastgele çarpışmaları sonucunda enerjilerini kaybederek floresans sönümünün gerçekleşmesidir. Buna karşın jelden, çözücü içerisine sızan piren moleküllerinin yaşam zamanı beklenildiği gibi şişme zamanı içerisinde sabit kalmaktadır. PMMA jelleri içerisine difüz olan organik çözücü miktarının şişme zamanı ilerledikçe artmakta ve bir şişme dengesine ulaştığı Şekil 4.28’ de görülmektedir. Lincer regresyon yöntemi ile yapılan fitlerdeki eğimlerin heptan konsantrasyonunun artması ile giderek azaldığı Şekil 4.31 içerisinde açıkça görülmektedir. Kloroform PMMA jelleri için iyi çözücü olduğundan karışım içerisinde kloroform konsantrasyonunun azalması karışımı başlangıçta iyi çözücü durumundan alıp kötü çözücüye dönüştürmektedir. Buna bağlı olarak jel şişme dengesine daha geç ulaştığından şişme zamanı sabiti, τ_c değerleri artmaktadır. PMMA jellerine ait fiziksel parametreler Tablo 4.5’te verilmektedir.

Tablo 4.5- Farklı çözücü karışımı içerisinde şişen PMMA jellerine ait deneysel veriler.

% kloroform	Δm (gr)	τ_c (dak)	B_1	α_1	$D_c \times 10^{-5}$ ($cm^2 s^{-1}$)
100	0,40	41	0.94	0.87	3.38
95	0,36	84	0.97	0.64	2.95
90	0,16	55	0.94	0.87	2.20
85	0,14	70	0.93	0.95	1.96
80	0,21	104	0.91	1.00	1.08
70	0,16	144	0.93	0.95	1.14
60	0,17	152	0.85	1.27	0.49
40	0,13	200	0.89	1.15	0.39
20	0,02	390	0.90	1.14	0.12

Şekil 4.30'da şişme zaman sabiti, τ_c ve kollektif difüzyon katsayısı, D_c değerleri kloroform konsantrasyonuna göre çizilmiştir. Şişme zaman sabiti heptan konsantrasyonunun artması ile artmış buna bağlı olarak difüzyon katsayısının azaldığı görülmüştür



Şekil 4.30- Çözücü karışımı içerisinde şişen PMMA jelleri için şişme zaman sabiti ve kollektif difüzyon katsayısının kloroform konsantrasyonuna göre değişimi.

Karışım içerisindeki heptan oranının artması jelin şişme sürecini yavaşlatmaktadır. Çünkü jel bir taraftan çözücü içerisinde bulunan kloroform molekülleri sayesinde şişmeye çalışırken diğer taraftan heptan molekülleri jeli büzölmeye zorlamaktadır. Şişme zaman sabiti, τ_c 'nin heptan konsantrasyonuna bağımlılığına bakıldığında bu söylem açıkça görülmektedir. Çözücü moleküllerinin jel içerisine difüzyonu, jel

içerisindeki ağ yapıda çapraz bağlayıcı noktalarının uzamasına neden olan bir kuvvet oluşturmaktadır. Şişme zamanının artması ile (daha çok çözücü molekülü jel içerisinde olacağından) bu kuvvet artmakta iken geri çağırıcı kuvvet azalmaktadır. Gerilmeye (stretched) maruz kalmış bir ağ yapısı içerisinde kollektif difüzyon katsayısı, D_c bu geri çağırma kuvvetinin bir ölçüsüdür. Kloroform konsantrasyonunun fazla olduğu karışım içerisinde şişen bir jel daha erken şişme zaman sabitine, τ_c 'ye sahip iken daha güçlü bir geri çağırma kuvveti uygulamaktadır[81]. Bununla beraber, çözücü molekülünün jel içerisine daha yavaş difüz olması kloroform konsantrasyonunun az olduğu karışım içerisinde şişen PMMA jellerinde daha küçük bir D_c değerine sahiptir.

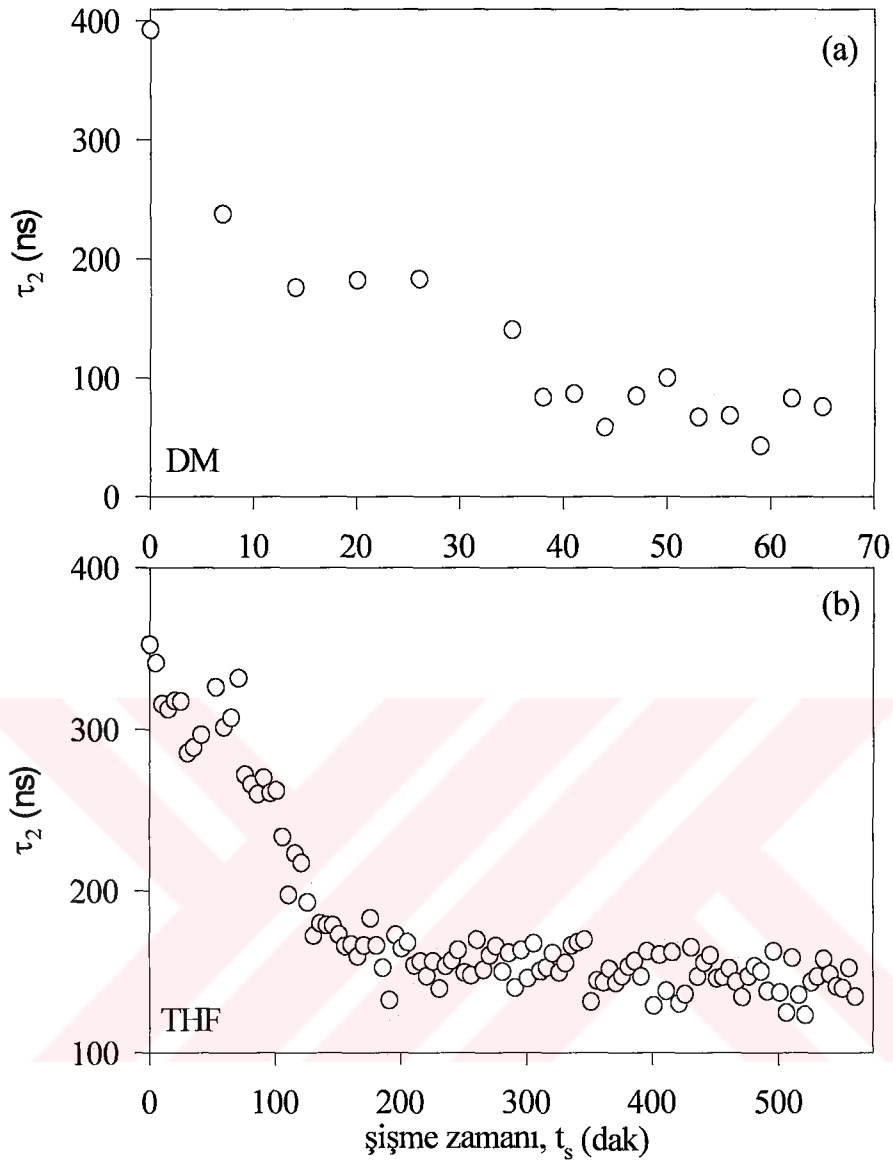
4.3.2- Buharda PMMA Jelleri

Bu kısımda jellerin şişme sürecinde etkili olan çözünürlük parametresi, δ ve çözücülerin molar hacimlerinin, V etkisini görmek için aynı çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyonuna sahip polimetilmetakrilat, PMMA jelleri farklı organik çözücü buharında şişirilmiştir. Jelleşme her zamanki gibi serbest radikal zincir kopolimerizasyon sentezlenme yöntemi ile silindirik tüpler içerisinde hacimce % 0.025 EGDM içeren jeller için $70 \pm 2^\circ\text{C}$ derece sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir[82]. Silindirik cam tüpler içerisinde hazırlanan PMMA jelleri kurutulduktan sonra diskler şeklinde kesilip her bir çözücü için şişme işlemleri gerçekleştirilmiştir[83]. Beş farklı organik çözücü, aseton, AC, kloroform, CH, diklorometan DM, etil-asetad, EA ve tetrahidrofur, THF satın alındıkları gibi kullanılmıştır(tüm çözücüler Merck).

Düşük moleküllü maddeler gibi polimerler tüm çözücüler içerisinde çözünmez veya şişmezler. Herhangi bir polimer bir çözücü içerisine yerleştirildiği zaman, çözünme veya şişme maksimum derecede gerçekleşiyor ise kullanılan çözücü, gözlem altındaki polimer için iyi çözücü (good solvent) olarak adlandırılır. Eğer bir polimer etkileşim halinde olduğu bir çözücü ile herhangi bir değişim göstermiyor ise bu tür çözücüler kötü çözücüler (bad, poor solvent) olarak adlandırılır. Örnek vermek gerekirse, doğal kauçuk benzen içerisinde hemen çözünürken su ile herhangi bir etkileşime girmeden şeklini korumaktadır. Aynı şekilde jelatin su ile

çok iyi çözünürken etil alkolle etkileşmez. Açıkça görüldüğü gibi, polimerler ve düşük molekülü çözücüler karşılıklı yakınlığa (affinity) sahip iken bazı çözücüler ile böylesi bir yakınlığı (affinity) yoktur. Maddelerin birbirleri ile çözünürlükleri kimyasal yapılarına güçlü bir şekilde bağlıdır. Kısacası benzer kimyasal yapı ve termodinamik özelliklere sahip olan maddeler birbirlerini çözerlerken kimyasal yapı ve termodinamik yakınlığı olmayan maddeler birbirleri içerisinde çözünmezler. Organik çözücü ile polimer veya jel arasındaki etkileşmeyi ifade eden polimer-çözücü etkileşme parametresi, χ Eşitlik 2.3 ile Bölüm 2.2’de verilmiştir. Bu ifadeden anlaşılacağı üzere polimer veya jel ile kullanılan çözücünün çözünürlük parametresi birbirlerine ne kadar yakın ise polimer o kadar iyi çözünür veya şişer.

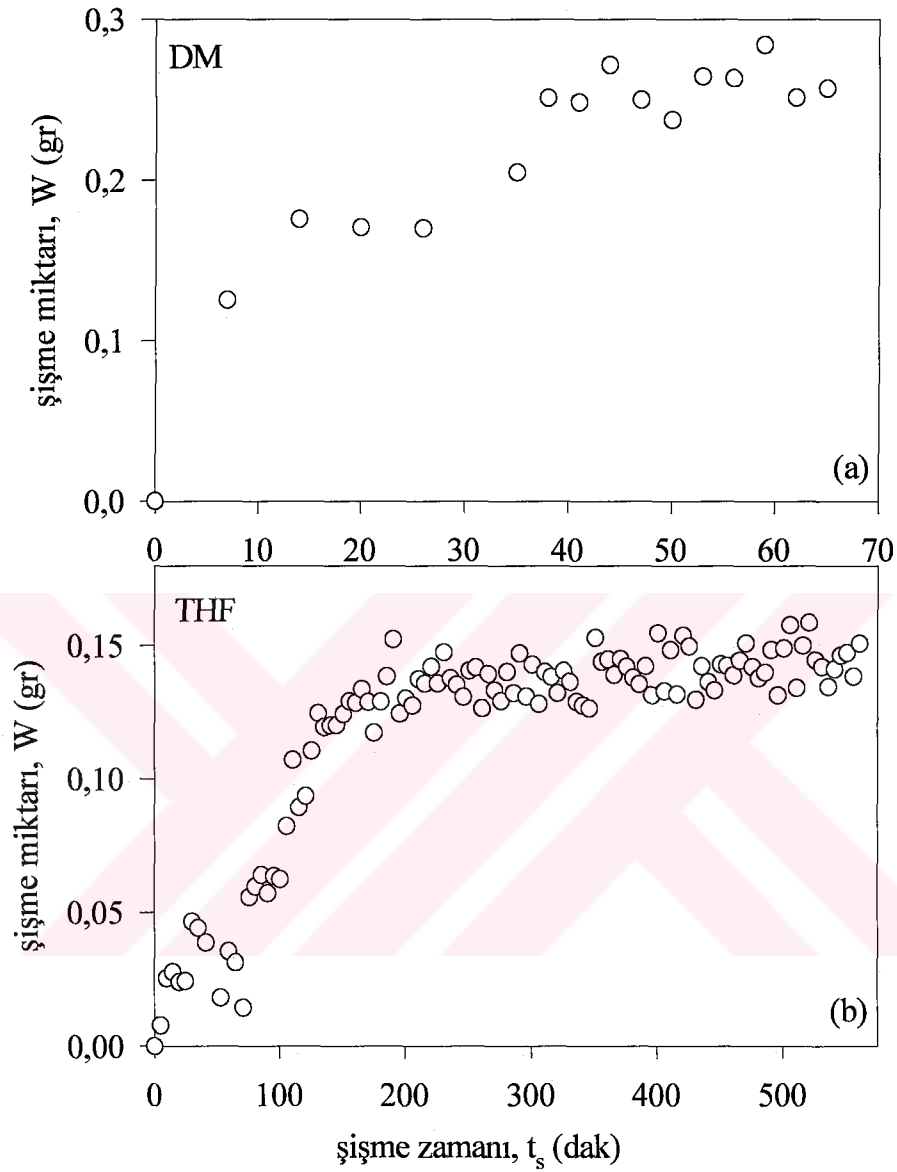
Piren moleküllerine ait floresans bozunum eğrilerini elde etmek için $1 \times 1 \text{ cm}^2$ boyutlu kuartz tüp içerisine jel yerleştirilir ve kullanılacak organik çözücü kuartz tüpün tabanına jelle temas etmeyecek şekilde doldurulur. Şekil 4.2’de şematik olarak jel ve organik çözücünün konumu gösterilmiştir. Uyarılma ışığı, I_0 (345nm) doğrudan jel üzerine sıkılmış ve piren moleküllerine ait floresans bozunum eğrileri 90° ile 395nm dalga boyunda PTI spektrometresinden deney süresince gözlenerek elde edilmiştir. Floresans bozunum eğrileri Eşitlik 4.2 ile verilen tek üstel fonksiyona fit edilerek piren moleküllerine ait yaşam zamanı değerleri bulunmuştur. Yapılan fitler sonucunda elde edilen yaşam zamanı değişimi diklorometan (DM) ve tetrahidrofuran (THF) organik çözücü buharında şişen PMMA jelleri için Şekil 4.31a ve b’de sırası ile verilmiştir.



Şekil 4.31- Farklı organik çözücü buharında altında şişen PMMA jellerine ait yaşam zaman değerlerinin şişme zamanı, t_s ' ye göre değişimi.

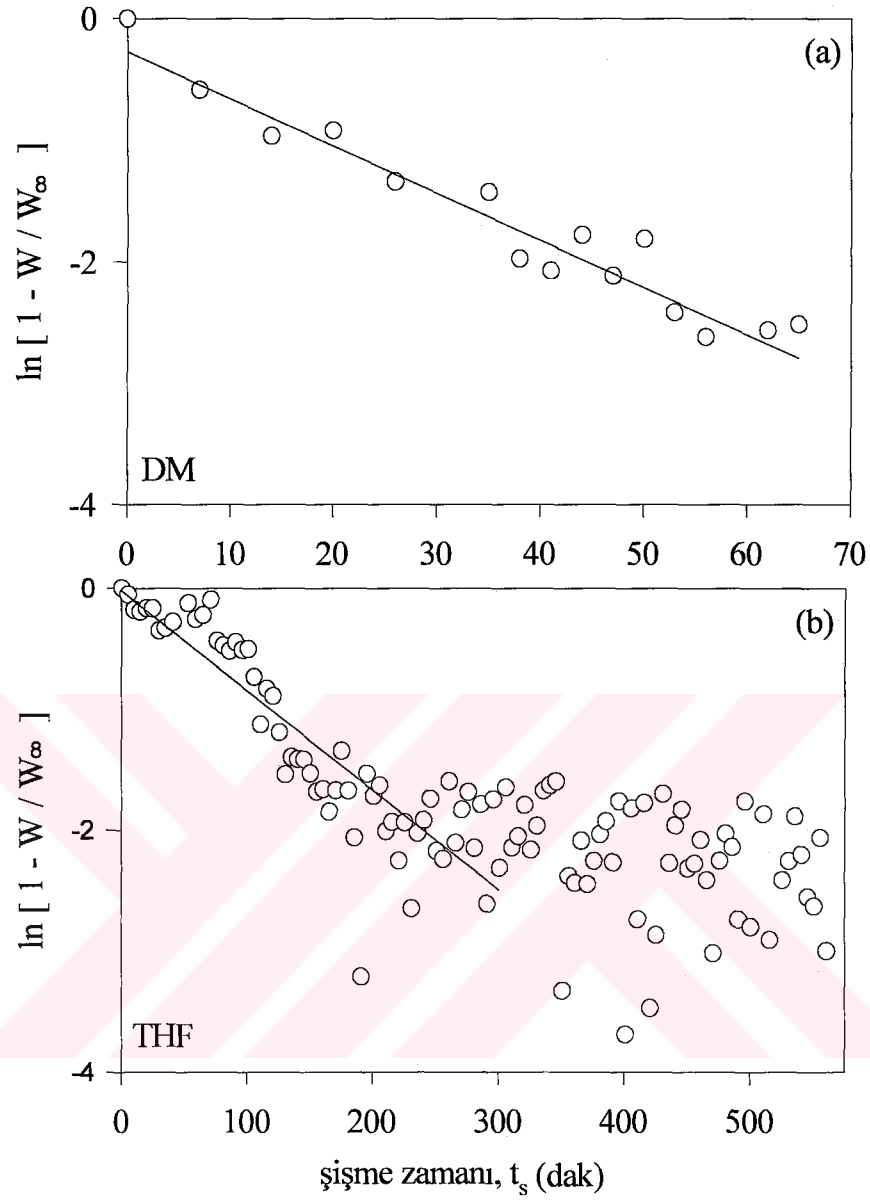
Her iki grafikten görüldüğü gibi çözücü buharının jel içerisine difüzyonu ile piren moleküllerinin yaşam zamanı, floresans sönüm nedeni ile şişme zamanı ilerledikçe sürekli olarak azalmış ve bir şişme dengesine ulaşmıştır. Eşitlik 4.7 yardımı ile piren moleküllerine ait yaşam zamanları şişme sırasında jel içerisine difüz eden organik çözücü buhar miktarına dönüştürüldüğünde elde edilen grafik şişme zamanının artması ile jel içerisine difüz eden buhar miktarının arttığını göstermektedir.

Şekil 4.32a ve b’de DM ve THF organik çözücü buharında şişen PMMA jelleri için şişme miktarı, W şişme zamanı, t_s ’nin bir fonksiyonu olarak sunulmuştur.



Şekil 4.32- Farklı organik çözücü buharı için şişme miktarı, W değerlerinin şişme zamanına göre değişimi.

Eşitlik 4.8 ile verilen Li-Tanaka denklemin logaritmik formu ile Şekil 4.32’de sunulan dataların lineer regrasyonu Şekil 4.33a ve b’de gösterilmektedir.



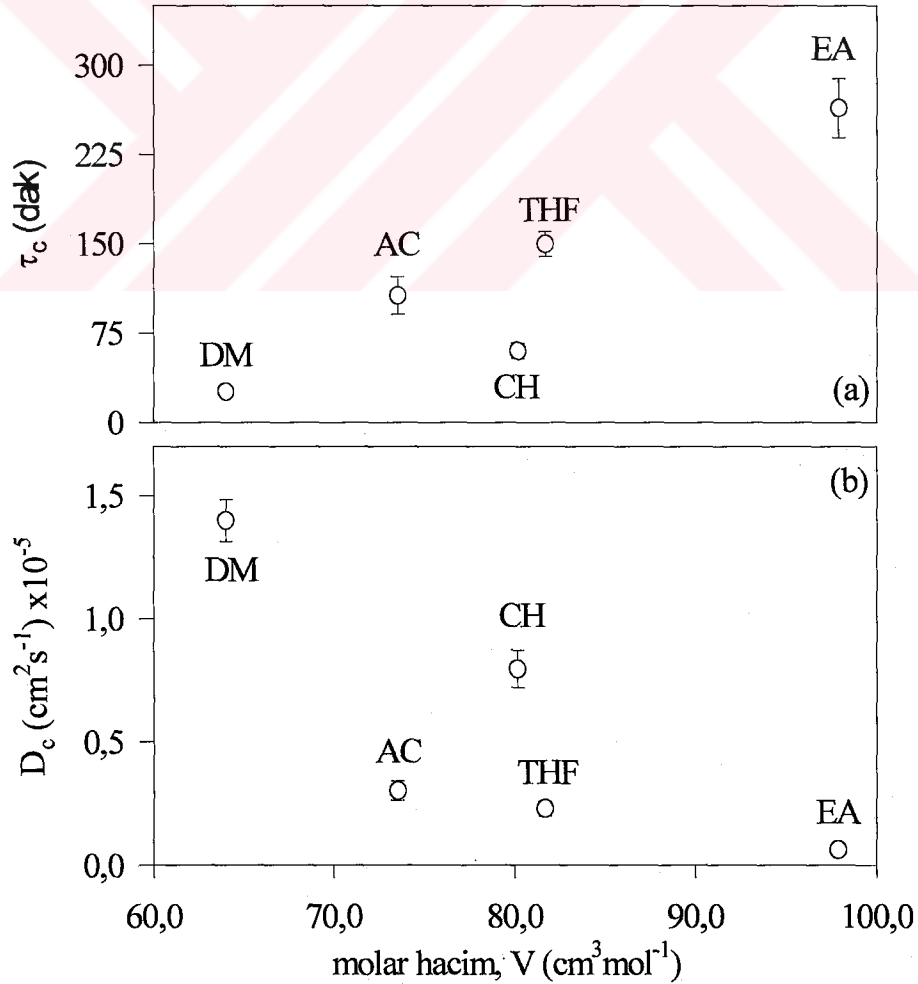
Şekil 4.33- Eşitlik 4.8 ile elde edilen datalar ve onlara ait fitlerin şişme zamanı, t_s 'ye göre değişimi.

Şekil 4.33b'de verilen THF'e ait grafikte şişme dengesinin son bölgesi lineer regrasyona katılmamıştır. Lineer regrasyon yöntemi ile elde edilen şişme zaman sabiti, τ_c ve B_1 değerleri belirlendikten sonra Eşitlik 2.19'a göre hesaplanan kolektif difüzyon katsayısı, D_c ile gözlem altındaki PMMA jellerine ait diğer fiziksel büyüklükler Tablo 4.6' de sunulmuştur.

Tablo 4.6- Farklı organik çözücü buharında şişen PMMA jellerine ait deneysel parametreler.

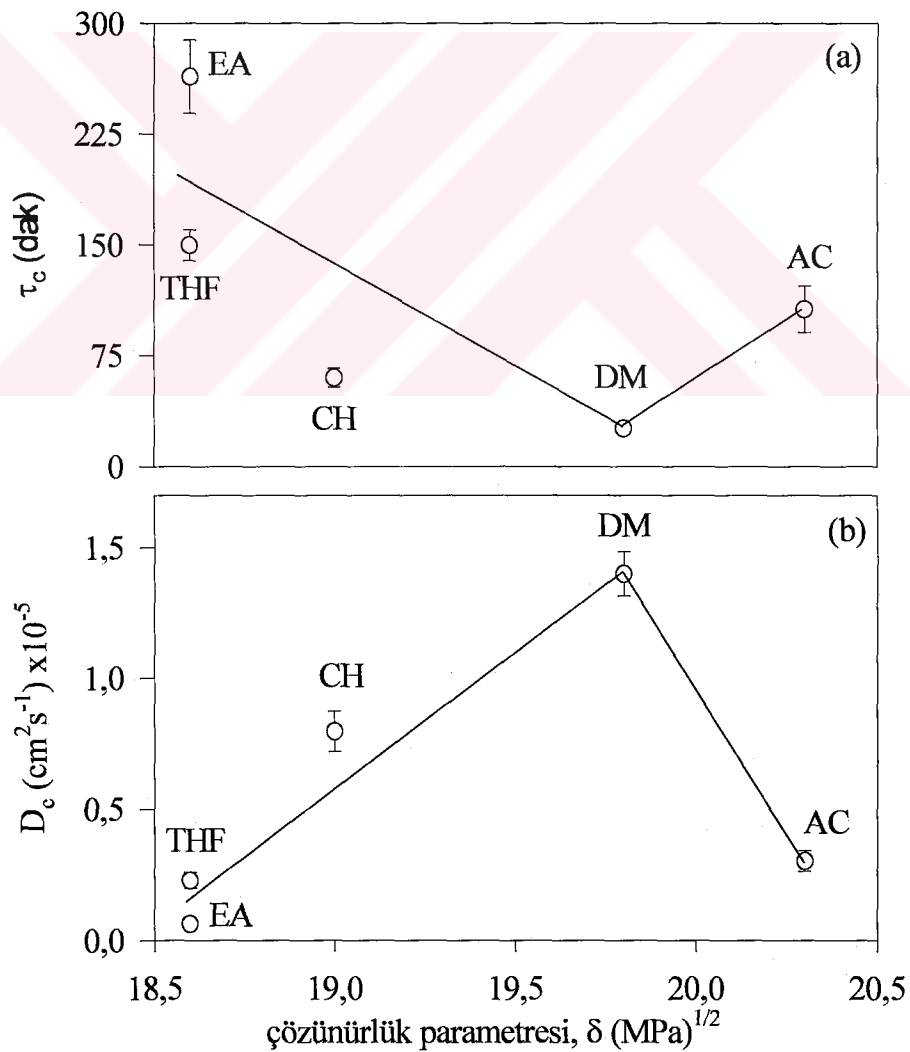
	Δm (gr)	Δd (cm)	δ (MPa) ^{1/2}	η (cp)	V (cm ³ mol ⁻¹)	τ_c (dak)	α_1	D_c (cm ² s ⁻¹) x10 ⁻⁵
AC	0,045	0,045	20,3	0,31	73,53	106	1,7	0,30
CH	0,171	0,095	19,0	0,54	80,17	60	1,6	0,80
DM	0,158	0,085	19,8	0,41	64,00	26	1,8	1,40
EA	0,012	0,035	18,6	0,42	97,89	264	2,3	0,06
TH F	0,033	0,030	18,6	0,44	81,70	150	1,5	0,23

Şişme zaman sabiti, τ_c ve kollektif difüzyon katsayısı, D_c değerleri kullanılan organik çözücü buharının molar hacmine, V ' nin fonksiyonu olarak Şekil 4.36 ile sunulmuştur.



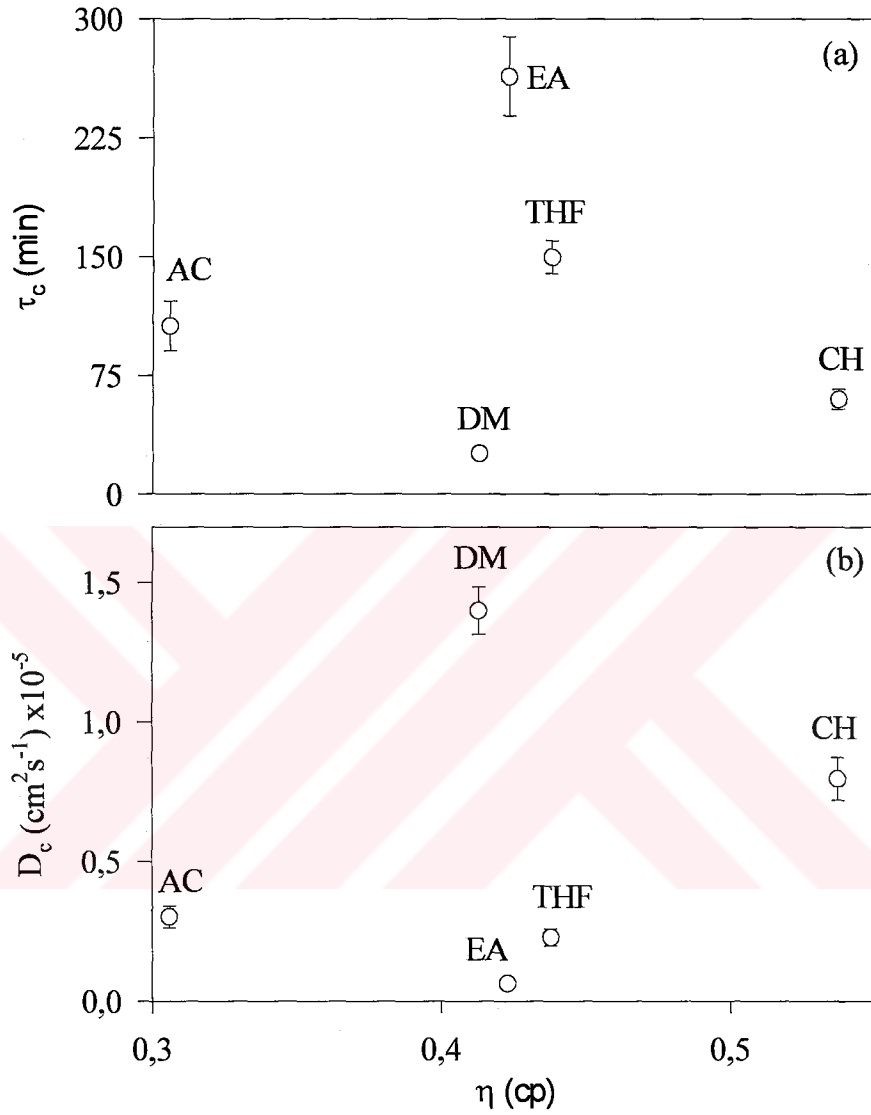
Şekil 4.34-PMMA jelleri için şişme zaman sabiti (a) ve difüzyon katsayısının (b) molar hacime göre değişimi.

Şişme zaman sabiti, τ_c ile kullanılan organik çözücü buharının molar hacmi, V 'ye karşı çizilen Şekil 4.34a'ya bakıldığında, beklenildiği üzere küçük moleküler buyuta sahip organik çözücülerin buharı altında, jel şişme dengesine daha kısa sürede ulaştığı görülmektedir. Kullanılan çözücüler arasında AC'nin molar hacmi CH' tan küçük olmasına rağmen, jel CH çözücü buharı altında daha erken şişme dengesine ulaşmaktadır. Bunun nedeni CH'in çözünürlük parametresine bağlı olarak açıklanabilir. Kollektif difüzyon katsayısı, D_c 'ye karşı molar hacim, V Şekil 4.34b'de verilmektedir. Bu grafikten de açıkça görüldüğü gibi küçük moleküler boyutlu organik çözücüler jel içerisine daha hızlı difüz ederken büyük boyutlu moleküller jel içerisine difüzyonları daha yavaştır. Şekil 4.35a ve b'de şişme zaman sabiti ve kollektif difüzyon katsayısı değerleri, organik çözücülerin jel şişmesinde etkili olan çözünürlük parametresi, δ' ya göre çizilmiştir.



Şekil 4.35- Şişme zaman sabiti ve difüzyon katsayısının kullanılan çözücülerin çözünürlük parametresine göre değişimi.

Kullanılan çözücülerin vizkozite, η parametresine göre deneysel olarak elde edilen şişme zaman sabiti, τ_c ve kolektif difüzyon katsayısı, D_c Şekil 4.36'de verilmektedir.



Şekil 4.36- PMMA jellerinin şişme zaman sabiti ve kolektif difüzyon katsayısı değerlerinin kullanılan çözücülerin vizkozite parametrelerine göre değişimi.

PMMA jellerinin çözünürlük parametresi $19.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ olup kloroform, CH ile aynı çözünürlük parametresine sahiptir[84]. Bilindiği üzere polimerik jeller kendi çözünürlük parametresine yakın çözünürlük parametresine sahip çözücüler içerisinde veya onların buharında maximum şişme derecesine ulaşmaktadırlar. Her ne kadar DM çözücü buharının jel içerisine difüzyonu hızlı ve jel daha düşük şişme zaman sabitine sahip olsada Tablo 4.6 ile verilen deneysel parametrelerden, jelin

absorbladığı çözücü buhar miktarına bakıldığında, beklenildiği gibi şişme değeri CH çözücü buharı için maximum olduğu görülmektedir.

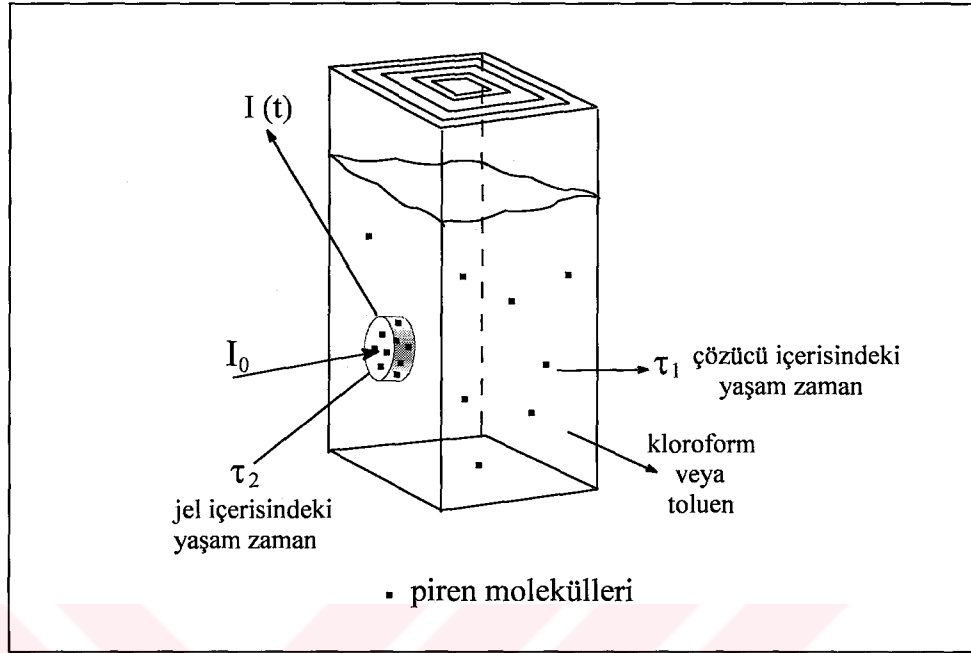
Şekil 4.36a ve b’de verilen şişme zaman sabiti ve kolektif difüzyon katsayısının vizkozite parametresine bağlı davranışını yorumlamak oldukça güç gözükmemektedir. Organik çözücü buharı altında jellerin şişme sürecinde termodinamik etkiler (polimer-çözücü etkileşmesi) çözücünün viskozitesine bağlı kinetik etkilerden daha etkin olarak karşımıza çıkmaktadır. Polimer-çözücü etkileşim parametresi çözücü molar hacmine ve çözünürlük parametresine bağlı olduğundan bu iki parametre jellerin şişme sürecinde önemli bir rol oynamaktadır.

5.3.3- Karışık Jeller

5.3.3.1- Çözücülerde Şişme

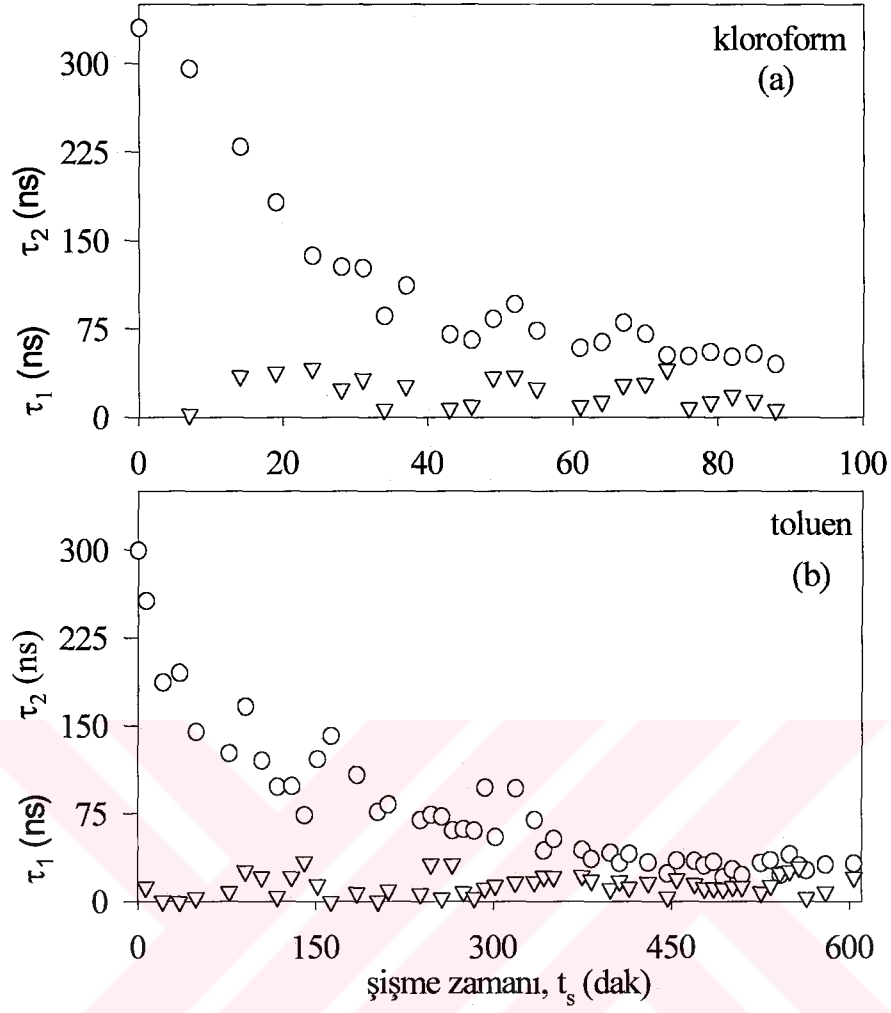
Serbest radikal zincir kopolimerizasyonu ile sabit çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip, metil-metakrilat, MMA ve stiren, S monomerlerinin oluşturduğu S-MMA kopolimer jelleri (heterogels) sentezlendikten sonra, bu jeller iki farklı organik çözücü içerisinde şişme kinetiği incelenmeye çalışılmıştır. Monomer olarak metil-metakrilat ve stiren, başlatıcı olarak 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), etilen glikol dimetakrilat (EGDM) çapraz bağlayıcı, ve floresans probe olarakta piren molekülleri kullanılmıştır. Jelleşme $70 \pm 2^\circ\text{C}$ derece sıcaklık altında hacimce % 0.015 çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyona sahip kopolimer jeller için gerçekleştirilmiştir[75,76]. Hazırlanan jellerde stiren monomerinin hacimce yüzdesi değiştirilerek farklı konsantrasyonlarda stiren ihtiva eden S-MMA kopolimer jelleri elde edilmiştir. Çapları 0.8mm olan silindir cam tüpler içerisinde hazırlanan bu jeller kurutulduktan sonra diskler şeklinde kesilip iki farklı organik çözücü içerisinde şişme işlemi gerçekleştirilmiştir[85]. Organik çözücü olarak polimetilmetakrilat, PMMA jelleri için iyi çözücü olarak bilinen kloroform, CH (Merck) ve polistiren, PS jelleri için iyi çözücü olan toluen, TOL (Merck) satın alındıkları gibi kullanılmıştır.

Disk şeklinde kesilip hazırlanan S-MMA kopolimer jelleri Şekil 4.37’de gösterildiği gibi kuartz tüp içerisine konulup PTI spektrometresine yerleştirilmiştir.



Şekil 4.37-S-MMA kopolimer jellerinin farklı organik çözücü içerisinde şişirilmesi.

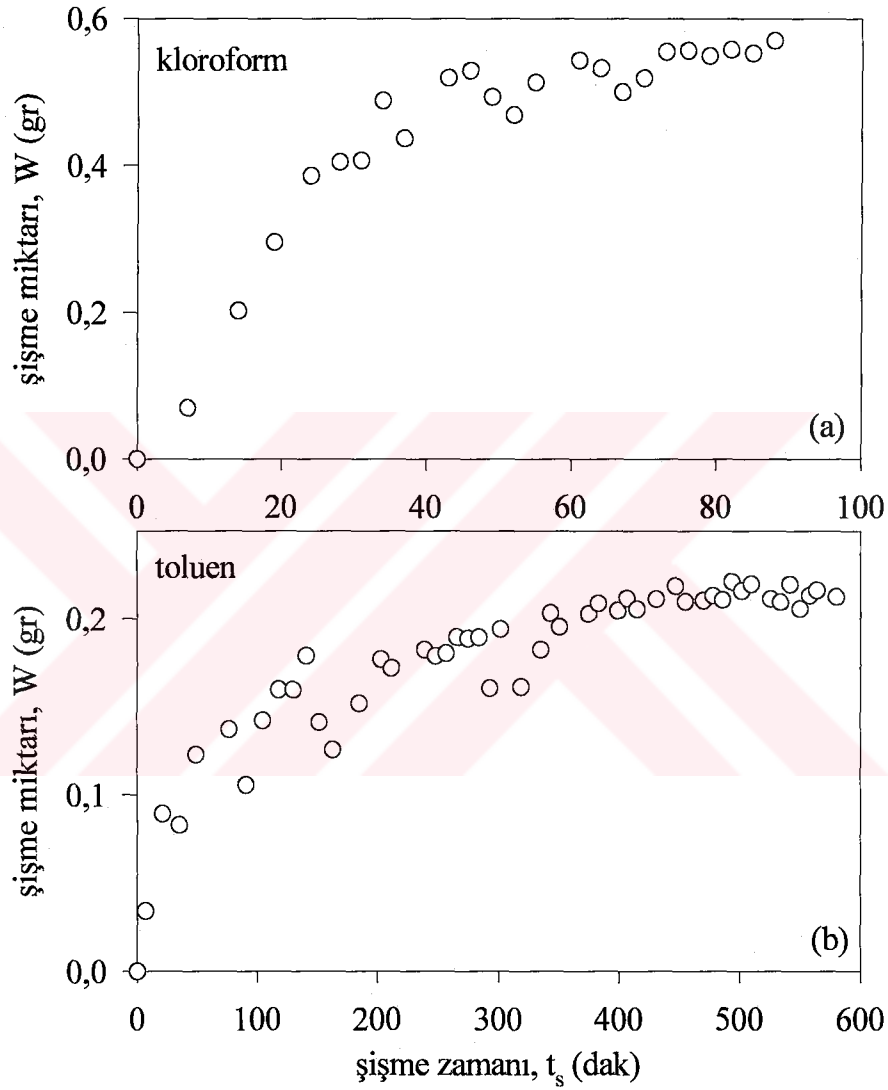
I_0 uyarılma ışığının dalga boyu 345nm olarak alınmış ve doğrudan S-MMA kopolimer jeli üzerine gönderilmiştir. Floresans bozunum eğrileri 90° derecelik bir açıdan 395nm dalga boyunda gözlenmiştir. Şişme işleminin başlamasıyla, organik çözücünün S-MMA kopolimer jeli içerisine difüz olması jel içerisinde tuzaklanmış olarak bulunan piren moleküllerinin hareketlilik kazanarak jelden çözücü ortamına sızmasına neden olduğu bilinmektedir. Bu yüzden uyarılma ışığı her ne kadar doğrudan jel üzerine sıkılırsa, jelden geçen ışık çözücü ortamında ışık alanının taradığı (süpürdüğü) hacim içerisindeki piren moleküllerinide uyarmaktadır. Bu yüzden elde edilen floresans bozunum eğrileri iki farklı yaşam zamanına sahip Eşitlik 4.1 ile verilen iki üstel fonksiyon toplamına fit edilmiştir. Fitler sonucunda elde edilen S-MMA kopolimer jelleri içerisinde bulunan piren moleküllerine ait yaşam zamanı, τ_2 ve jelden çözücü içerisine sızan piren moleküllerinin yaşam zamanı, τ_1 hem kloroform (S-MMA1) hemde toluen (S-MMA7) içerisinde şişen kopolimer jeller için Şekil 4.38 ile verilmektedir.



Şekil 4.38- Farklı çözücüler içerisinde a)-S-MMA1 ve b)-S-MMA7 kopolimer jellerinin yaşam zaman değerlerinin şişme zamanına göre değişimi.

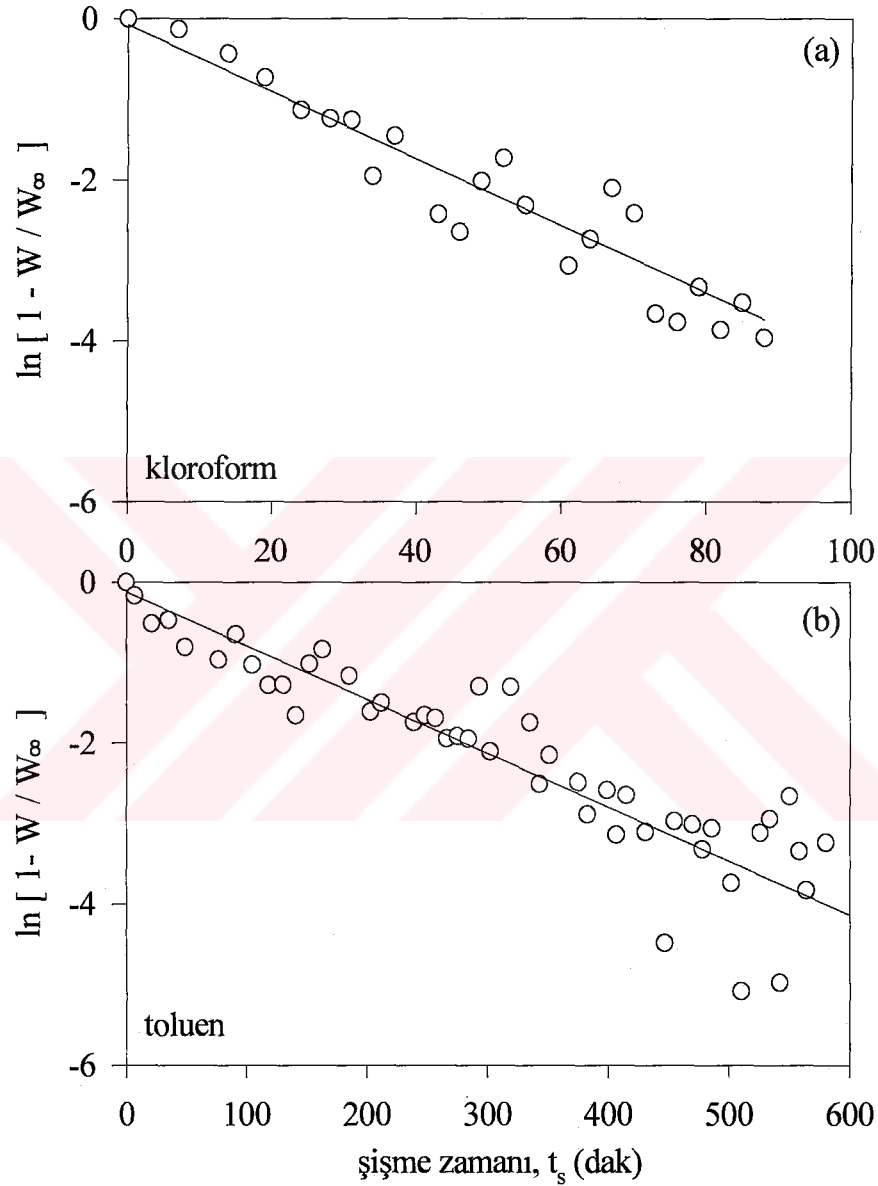
Şekil 4.38’de verilen grafik bize, şişme zamanı ilerledikçe S-MMA kopolimer jeli içerisine difüz eden organik çözücü miktarı arttığından piren moleküllerinin floresans sönümü artmakta olup yaşam zamanları sürekli bir şekilde azalmakta ve sonra şişme denge durumuna ulaştığını işaret etmektedir. Kopolimer jelden dışarı sıyan piren moleküllerinin çözücü içerisindeki yaşam zamanı ise beklenildiği gibi sabit kalmaktadır (τ_1 değeri).

Deneyssel olarak ölçölüp elde edilen floresans bozunum eğrilerinin fitleri sonucu elde edilen ve Şekil 4.38 ile sunulan piren moleküllerine ait yaşam zaman değeri Eşitlik 4.7'ye göre şişme miktarı, W cinsinden hesaplanıp şişme zamanı, t_s 'ye bağılı olarak S-MMA1 (a) ve S-MMA7 (b) kopolimer jel için Şekil 4.39 içerisinde sunulmaktadır.



Şekil 4.39- Kloroform (a) ve toluene (b) içerisinde şişen S-MMA1 ve S-MMA7 kopolimer jellerinin şişme miktarının şişme zamanına göre değişimi.

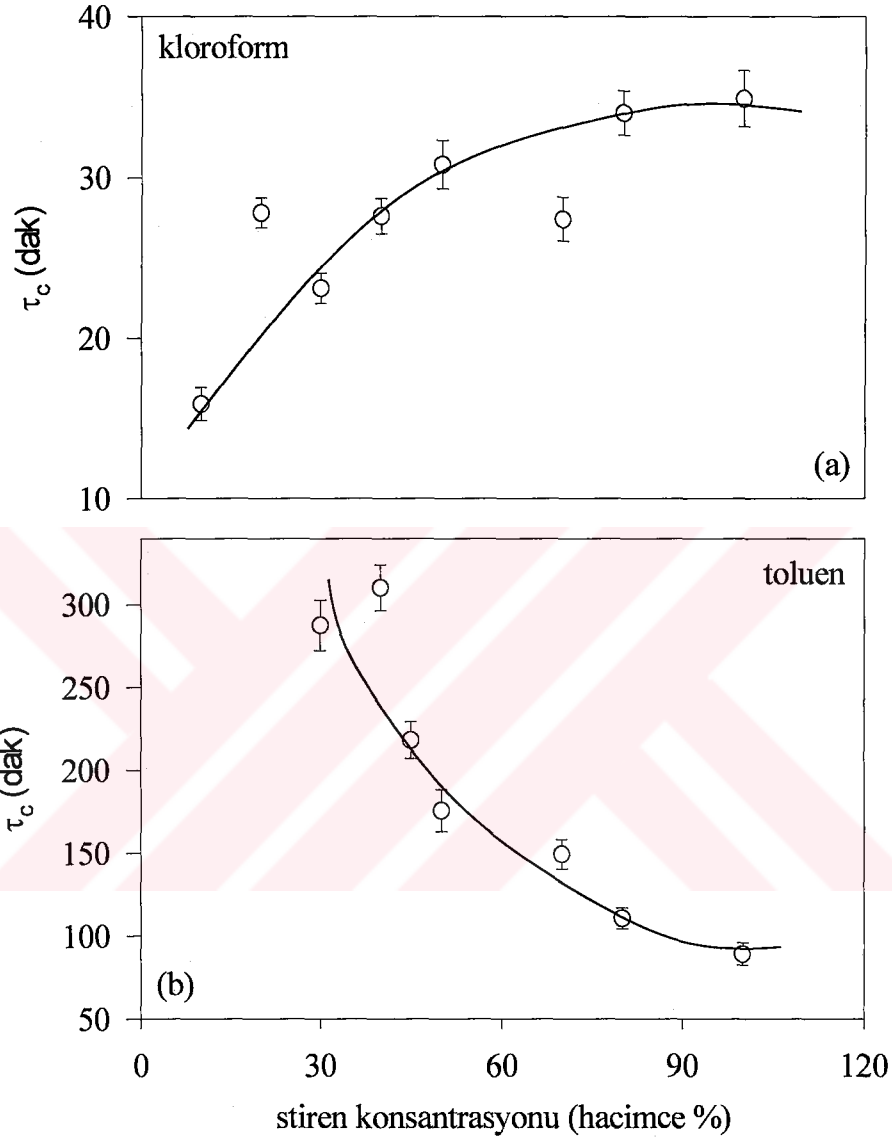
Şekil 4.39’da görüldüğü gibi şişme zamanı, t_s arttıkça kopolimer jeller içerisine difüz olan organik çözücü miktarı artmakta ve bir eşik değerinden sonra şişme dengesine ulaşmaktadır. Eşitlik 4.8 ile verilen Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu kullanılarak elde edilen grafik Şekil 4.40 ile verilmektedir.



Şekil 4.40-Eşitlik 4.8 ile verilen Li-Tanaka denklemine göre elde edilen şişme miktarı değerlerinin logaritmik formda, kloroform (a) ve toluen (b) çözücüleri için S-MMA1 ve S-MMA7 kopolimer jelin şişme zamanına göre değişimi.

Lineer regrasyon yöntemi ile Şekil 4.40’da sunulan fitler yardımıyla B_1 ve τ_c değerleri belirlendikten sonra, B_1 -R ve R- α bağımlılığundan α_1 değerleri elde edilip

kollektif difüzyon katsayısı, D_c değerleri hesaplanmıştır (Eşitlik 2.19 $n=1$ için). Şişme zaman sabiti, τ_c ' nin stiren konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 5.41 ile verilmektedir.



Şekil 4.41- Farklı stiren konsantrasyonuna sahip S-MMA kopolimer jellerine ait şişme zaman sabitinin kloroform (a) ve tolüen (b) çözücülerinde şişmeleri sonucu elde edilen değerlerinin stiren konsantrasyonuna göre değişimi.

Farklı stiren konsantrasyonları içeren S-MMA kopolimer jellerine ait bütün fiziksel parametreler kloroform ve tolüen içerisinde gerçekleştirilen şişme deneyleri için sırası ile Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’de sunulmaktadır.

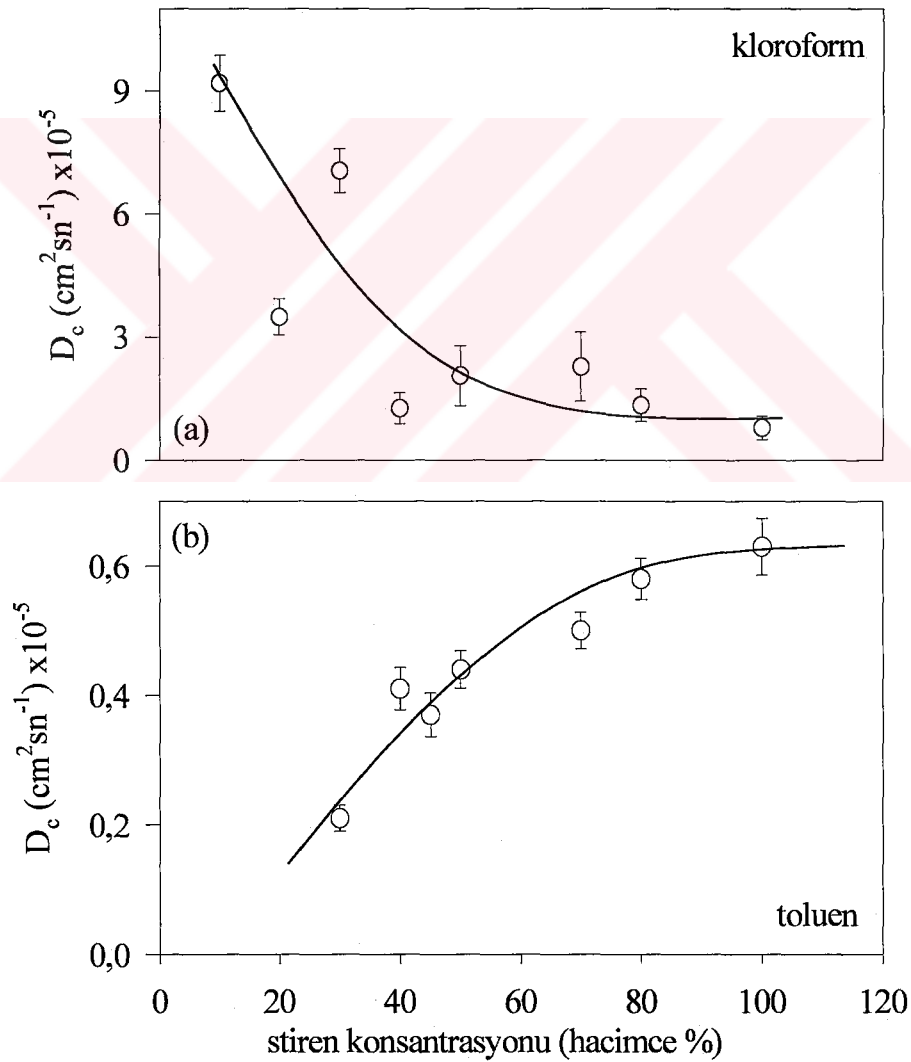
Tablo 4.7- Kloroform içerisinde gerçekleşen şişme deneyleri için, S-MMA kopolimer jellerine ait fiziksel parametreler.

Stiren Kon. (vol.%)		m_i (g)	m_f (g)	τ_c (dak)	B_1	$D_c \times 10^{-5}$ (cm^2s^{-1})
100	PS	0.083	0.366	35	0.62	0.79
80	SMMA8	0,083	0,356	34	0,78	1,34
70	SMMA7	0.083	0.359	27	0.85	2.28
50	SMMA5	0.082	0.463	31	0.85	2.06
40	SMMA4	0.088	0.397	28	0.71	1.27
30	SMMA3	0.113	0.499	23	0.94	7.05
20	SMMA2	0.089	0.407	28	0.90	3.49
10	SMMA1	0.126	0.496	16	0.93	9.19

Tablo 4.8- Toluen içerisinde gerçekleşen şişme deneyleri için, S-MMA kopolimer jellerine ait fiziksel parametreler.

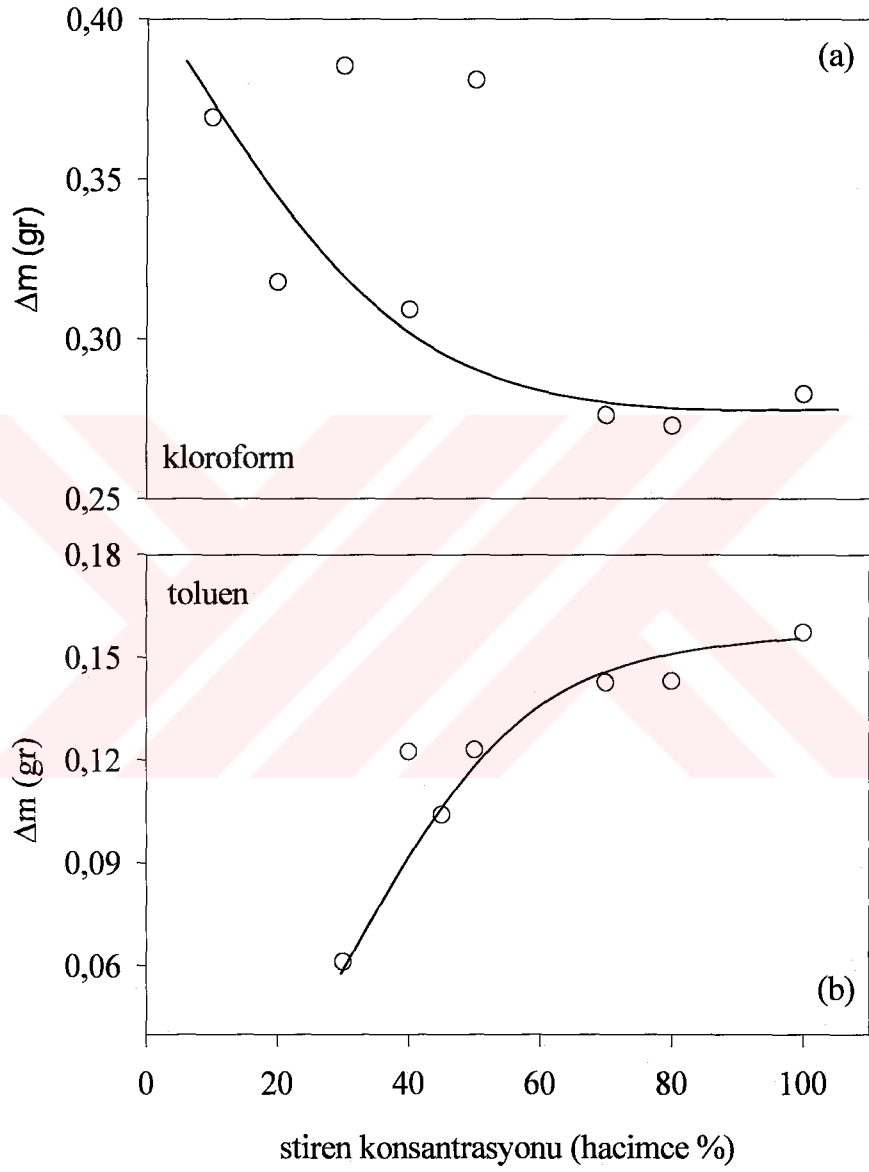
Stiren Kon. (vol.%)		m_i (g)	m_f (g)	τ_c (dak)	B_1	$D_c \times 10^{-5}$ (cm^2s^{-1})
100	PS	0.064	0.221	89	0.83	0.63
80	SMMA8	0.065	0.208	111	0.88	0.58
70	SMMA7	0.070	0.213	149	0.88	0.50
50	SMMA5	0.067	0.190	176	0.89	0.44
45	SMMA4.5	0.071	0.175	218	0.91	0.37
40	SMMA4	0.071	0.193	310	0.94	0.41
30	SMMA3	0.072	0.134	287	0.88	0.21

Şekil 4.41'den açıkça görüldüğü üzere şişme zaman sabiti, τ_c her bir çözücü için farklı bir değişim göstermektedir. Kloroform polimetilmetakrilat jelleri için iyi çözücü olduğundan kopolimer sisteminde stirence zengin bölgelerin artması şişme olayını yavaşlatmakta ve böylece şişme zaman sabiti artmaktadır. Toluende ise tam tersi bir olay olmaktadır. Toluene polistiren jeli için iyi çözücü olduğundan stiren konsantrasyonunun artması ile şişme olayı hızlanmış ve şişme zaman sabiti azalmıştır. Kollektif difüzyon katsayısı, D_c 'nin stiren konsantrasyonuna bağlı değişimi ise Şekil 4.42 içerisinde sunulmuş ve beklenildiği üzere, stiren konsantrasyonu artmasıyla kloroform için azalmakta ve toluene için artış yönünde bir ivme kazanmaktadır.



Şekil 4.42- Farklı stiren konsantrasyonuna sahip S-MMA kopolimer jellerine ait kolektif difüzyon katsayısının kloroform (a) ve toluene (b) çözücüleri içerisinde şişme sonucu elde edilen değerlerinin stiren konsantrasyonuna göre değişimi.

Kloroform ve toluen içerisinde gerçekleştirilen şişme deneylerinde S-MMA kopolimer jellerine ait makroskopik büyüklük, kütle farklarının stiren konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 4.43 ile verilmektedir.



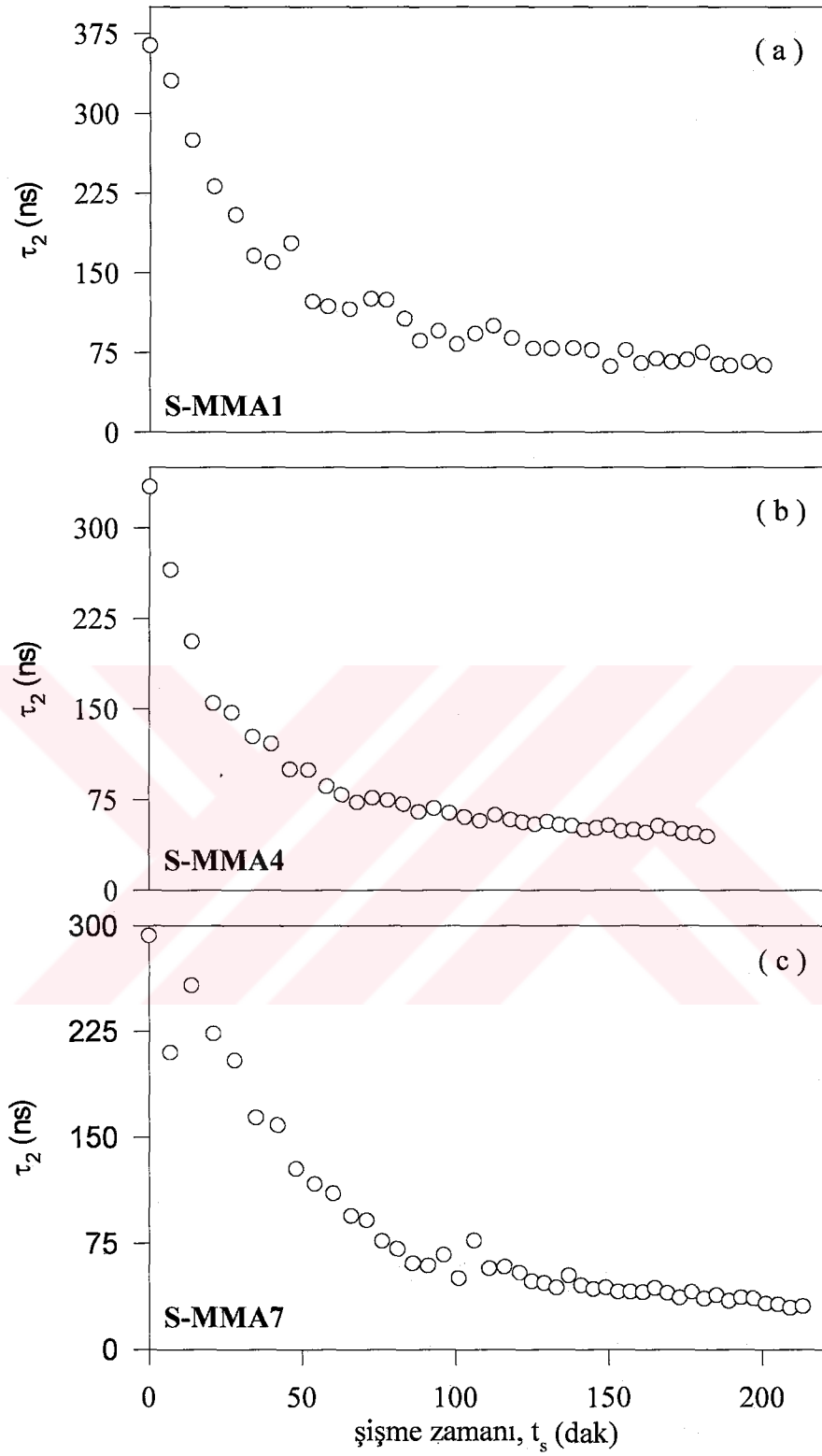
Şekil 4.43- S-MMA kopolimer jellerinin kloroform (a) ve toluene (b) içerisinde şişme deneylerine ait kütle farklarının stiren konsantrasyonuna göre değişimi.

Burada her iki çözücü için S-MMA kopolimer jelleri farklı davranış sergilemektedir. Kloroform içerisinde gerçekleştirilen şişme deneylerinde kütle farkları azalırken toluende gerçekleştirilen şişme deneylerinde artmaktadır.

Sonuç olarak S-MMA kopolimer jellerinin, kloroform ve toluen çözücüsü içerisinde gerçekleştirilen şişme deneylerinde beklenildiği üzere her bir çözücü için şişme zaman sabiti ve buna bağlı olarak kollektif difüzyon katsayısı farklı iki davranış göstermiştir[85]. Şekil 4.42 içerisinde, kollektif difüzyon katsayısı D_c 'nin davranışı bizlere stiren konsantrasyonunun azalması ile kloroform içerisinde şişen jelde, jel segmentlerin daha hızlı hareket ettiğini söylemektedir. Diğer bir taraftan ise stiren konsantrasyonunun artması ile toluen içerisinde şişen jelde jel segmentleri daha hızlı hareket etmektedir. Bunun nedeni kullanılan çözücülerin ve kopolimerin çözünürlük parametresiyle ilişkilidir. Kloroform polimetilmetakrilat (PMMA) jeli ile aynı çözünürlük parametresine ($\delta=19 \text{ (Mpa)}^{1/2}$) sahip iken toluenin çözünürlük parametresi ($\delta=18.2 \text{ (Mpa)}^{1/2}$) poli-stiren (PS) jeline daha yakındır ($\delta=18.5 \text{ (Mpa)}^{1/2}$).

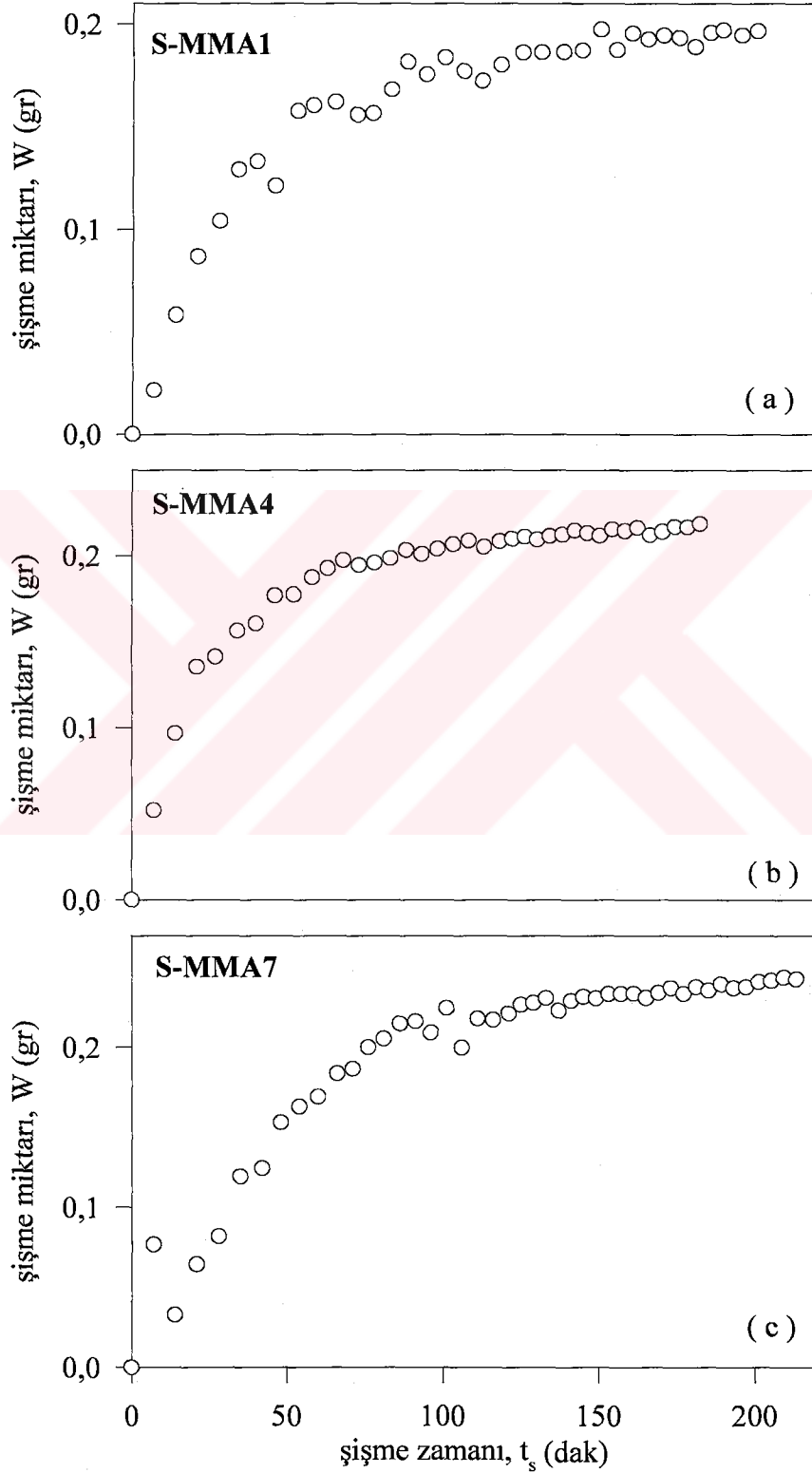
4.3.3.2 Buharda Şişme

Organik çözücü buharı altında gerçekleştirilen şişme işlemi için Şekil 4.15'te kuartz tüp içerisinde S-MMA kopolimer jeli ve organik çözücünün konumu gösterilmektedir. S-MMA kopolimer jellerine ait özellikler bir önceki kısımda verilmiştir. Şişme işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilip organik çözücü buharı olarak kloroform, CH (Merck) kullanılmıştır. Şişme işlemi başlamadan hemen önce kuartz tüp içerisine 10 dakikalık süre ile azot gazı gönderilmiş ve kuartz tüp hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Şekil 4.15 aynı zamanda şişme sırasında, organik çözücü jel içerisine difüz edeceğinden jellerin hacminin artacağını tasvir etmektedir. Şişme deneylerinde I_0 uyarılma ışığının dalga boyu 345nm olarak alınmış ve emisyon dalga boyu olarak 395nm seçilmiştir. Organik çözücü buharı altında şişme işlemini incelemek için floresans bozunum eğrileri ölçülmüş ve elde edilen bu floresans bozunum eğrileri tek üstel fonksiyona olarak Eşitlik 4.2'ye fit edilmiştir. Elde edilen piren moleküllerinin jel içerisindeki yaşam zaman değerleri üç farklı kopolimer jel için şişme zamanı, t_s göre Şekil 4.44'de sunulmuştur. S-MMA1, S-MMA4 ve S-MMA7 sırasıyla %10, 40 ve 70 stiren içeren kopolimer jellerini temsil etmektedir.



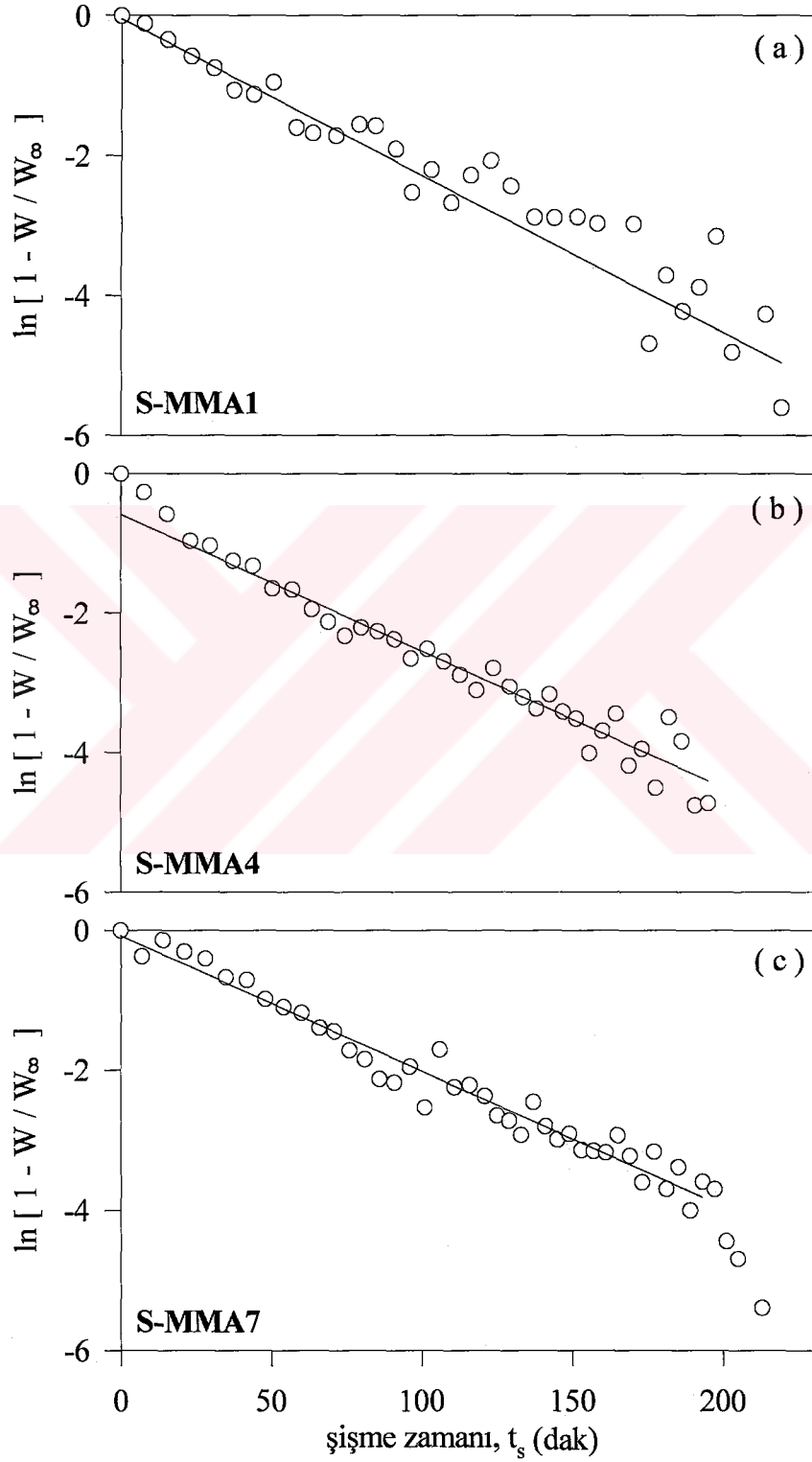
Şekil 4.44- Çözücü buharı altında şişen farklı stiren konsantrasyonu içeren S-MMA kopolimer jellerinde piren yaşam zamanının şişme zamanına göre değişimi.

Kopolimer jeller içerisinde difüz olan organik çözücü buhar miktarı, W değerleri Eşitlik 4.7 kullanılarak elde edilmiş ve Şekil 4.4’de verilmiştir. Tüm kopolimer jeller için şişme zamanı ile jel içerisinde difüz olan madde miktarı artmaktadır.



Şekil 4.45- Farklı stiren konsantrasyonuna sahip S-MMA jellerine ait şişme miktarı değerlerinin şişme zamanına göre değişimi.

Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu yardımıyla Şekil 4.45’de sunulan W değerlerin lineer regrasyon yöntemi ile fitleri yapılmış ve Şekil 4.46’da sunulmuştur.



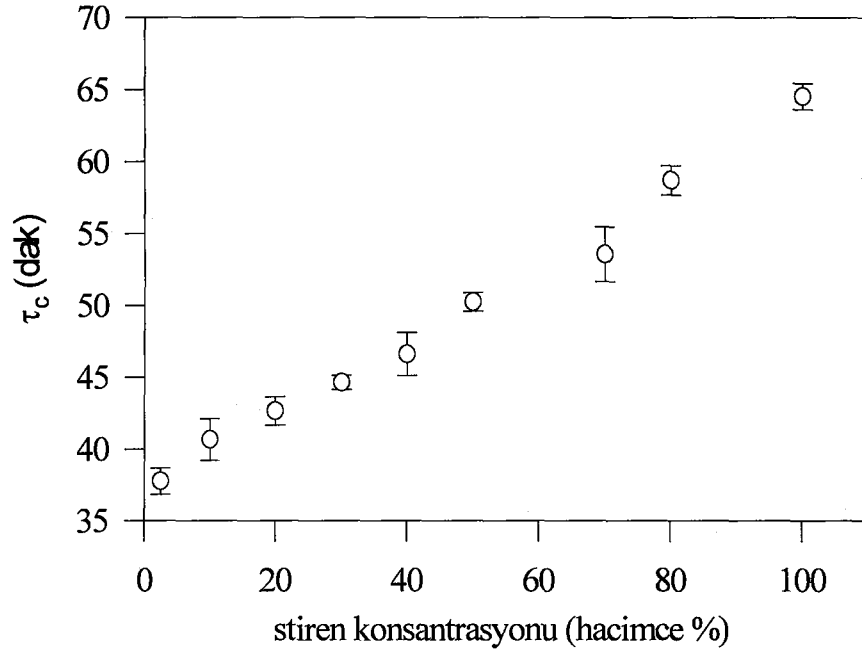
Şekil 4.46- Çözücü buharında şişen S-MMA kopolimer jelleri için şişme miktarı, W değerlerinin şişme zamanına göre değişiminin logaritmik formu.

Elde edilen fitlerden B_1 ve şişme zaman sabiti, τ_c değerleri belirlendikten sonra, B_1 - R ve R - α bağımlılığından α_1 değerleri elde edildip Eşitlik 2.19 ile verilen denklem yardımıyla kollektif difüzyon katsayısı, D_c değerleri hesaplanmış ve diğer fiziksel büyüklüklerle birlikte Tablo 4.9 içerisinde sunulmuştur.

Tablo 4.9- S-MMA kopolimer jellerinin organik çözücü buharı altında şişme deneylerine ait veriler.

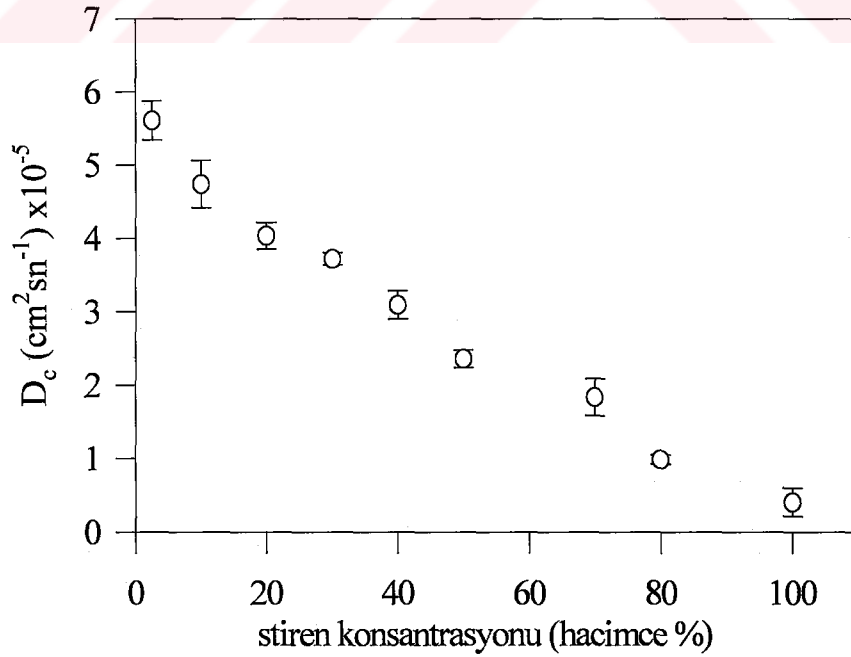
symbols	Stiren Kon. (hacim %)	Δm (gr)	Δd (cm)	τ_c (dak)	B_1	$D_c \times 10^{-5}$ ($cm^2 s^{-1}$)
	100	0,18	0,070	64,52	0,72	0,40
S-MMA8	80	0,19	0,085	58,68	0,87	0,98
S-MMA7	70	0,17	0,085	53,55	0,93	1,83
S-MMA5	50	0,15	0,065	50,25	0,94	2,36
S-MMA4	40	0,14	0,065	46,60	0,94	3,10
S-MMA3	30	0,16	0,070	44,64	0,93	3,72
S-MMA2	20	0,15	0,089	42,66	0,90	4,03
S-MMA1	10	0,12	0,080	40,66	0,96	4,74
SMMA2,5	2,5	0,10	0,085	37,74	0,97	5,60

Şişme zaman sabiti, τ_c ' nin stiren konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 4.47 içerisinde gösterilmiştir. Stiren konsantrasyonunun artması ile şişme zaman sabiti artmaktadır. Bu olay, jel içerisinde MMA konsantrasyonunun artması ile ilişkilendirilmektedir. Organik çözücü buharı olarak kullanılan kloroform, polimetilmetakrilat jelleri için iyi çözücü olarak bilinmektedir. Bu nedenle, stiren konsantrasyonunun artması monomer metilmetakrilat konsantrasyonunun azalmasına denk gelmekte olup MMA'ce zengin bölgelerin artması ile jel daha kısa sürede şişme dengesine ulaşmaktadır. Bir başka söylemde sistemde bulunan stiren konsantrasyonunun artışıyla iyi çözücü olan kloroform kötü (bad) çözücüye dönüşüp şişme olayını yavaşlatmakta ve şişme zaman sabiti artmaktadır.



Şekil 4.47- Çözücü buharı altında şişen S-MMA kopolimer jelleri için şişme zaman sabitinin stiren konsantrasyonuna göre değişimi.

Buna bağlı olarak Eşitlik 2.19 ile verilen bağıntı kullanılarak hesaplanan kolektif difüzyon katsayısı D_c 'nin stiren konsantrasyonuna bağlı değişimi ise beklenildiği üzere, Şekil 4.48'te görülen grafikteki gibi stiren konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır.



Şekil 4.48- Çözücü buharında şişen S-MMA kopolimer jellerinin kolektif difüzyon katsayısının stiren konsantrasyonuna göre değişimi.

Grafiktende görüldüğü üzere kopolimer jeller içerisinde MMA oranının artması organik çözücü buharının jel içerisine daha hızlı bir şekilde difüz ettiğini göstermektedir. Kullanılan organik çözücü buharı kloroform MMA'ce zengin olan bölgelere daha hızlı difüz etmekte fakat S-MMA kopolimer jelleri içerisinde stiren miktarının artması ile kötü çözücü gibi davranmaya başlamaktadır[86] (şişme olayı gerçekleşiyor fakat difüzyon katsayısında gözle görünür bir düşüş görülmektedir).

4.4- Şişmede Yaşlanma

Serbest radikal zincir kopolimerizasyon yöntemi ile sentezlenen polistiren, PS jellerinin yaşlanması olayı bu jellerin şişirilip kurutulması ve tekrar şişirilmesi ile organik çözücü buharı altında gerçekleştirilmiş ve bu çoklu şişirme(multiple swelling) sürecinde PS jellerinin davranışları incelenmiştir. Jelleşme, stiren (Merck) monomerlerinin EGDM çapraz bağlayıcısı yardımıyla 70 ± 2 °C derecede gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlayıcı, EGDM konsantrasyonu hacimce % 0.015 olarak alınmış ve floresans prob olarak piren, P molekülleri jelleşme sırasında PS jelleri içerisinde tuzaklanmıştır. Organik çözücü buharı olarak kloroform, CH (Merck) kullanılmıştır.

PS jellerinin sentezlenmesinden sonra bu jeller kurutulmuş ve diskler şeklinde krom nikel bir telden akım geçirmek suretiyle kesilerek şişme deneyleri için hazırlanmıştır. Şekil 4.2'de floresans kuartz tüp içerisine yerleştirilen PS jeli ve kullanılan organik çözücü, CH'ın konumu gösterilmektedir.

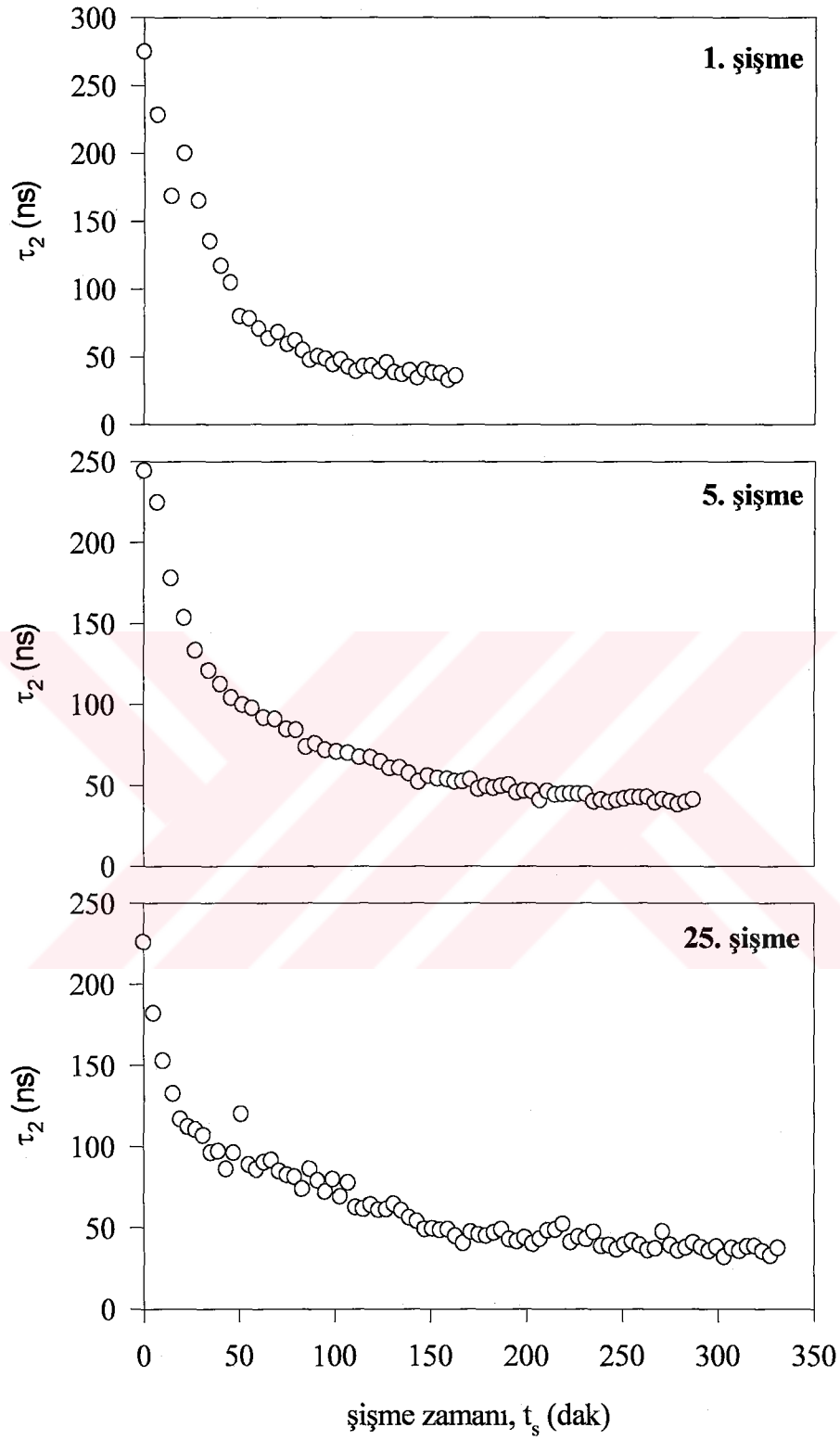
Şişme işlemi başlamadan hemen önce floresans kuartz tüp içerisine 10 dakika azot gazı gönderildikten sonra, tüp içerisine hava girmeyecek şekilde sıkıca kapatılıp deney başlatılmıştır. PTI spektrometresine yerleştirilen kuartz tüp içerisindeki PS jeli üzerine 345nm dalga buylu uyarılma ışığı nano-saniye flaş lamba yardımıyla düşürülmüş ve floresans emisyon şiddeti şişme deneyi süresince 395nm dalga

boyunda takip edilmiştir. Deney boyunca organik çözücü buharının jel içerisine difüz etmesiyle elde edilen floresans bozunum eğrilerinin şişme zamanının ilerlemesi ile giderek daha hızlı bozunmakta olduğu gözlemlenmiştir.

Uyarılma ışığı doğrudan PS jeli üzerine düşürüldüğü için piren moleküllerine ait elde edilen floresans bozunum eğrileri Esitlik 4.2 ile verilen tek üstel fonksiyon ifadesine fit edilmek suretiyle organik çözücü buharı altında şişme deneyi sırasında piren moleküllerine ait yaşam zaman değerlerinin şişme zamanı içerisindeki evrimi bulunmuştur. Piren moleküllerinin yaşam zamanındaki değişim beklenildiği üzere şişme zamanının artması ile sürekli bir şekilde azalma göstererek belli bir şişme dengesinde sabit kalmaktadır. Yaşam zamandaki bu sürekli değişim şişme sırasında jel içerisine difüz eden organik çözücü buharının artması nedeni ile floresans sönümünün artması ile açıklanmaktadır.

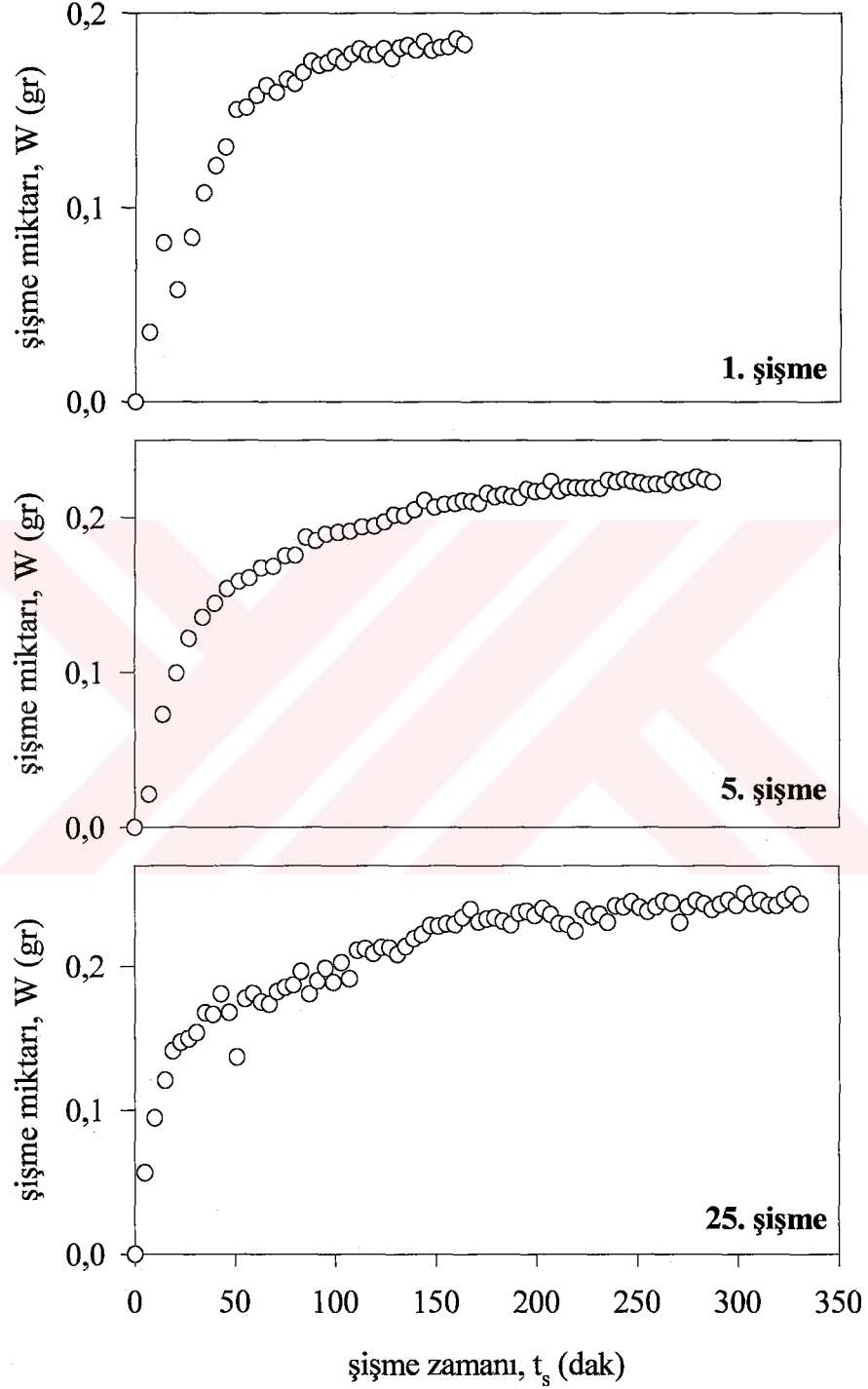
1.şişme deneyinin gerçekleşmesi ile PS jeli 30°C derece sıcaklıkta sabit tutulan Nüve FN400 fırını içerisinde kurumaya bırakılmıştır. Ortalama dört gün süreyle kurutulan bu PS jelleri fırından çıkartılıp bir sonraki şişme deneyi için floresans kuartz tüp içerisine yerleştirilmiştir. 1. şişmenin gerçekleşmesinde izlenen yol takip edilerek organik çözücü buharı altında PS jellerinin şişme deneyleri 25 kez tekrar edilmiştir.

Piren moleküllerine ait yaşam zamanının şişme zamanı içerisindeki evrimi benzer davranışlar göstererek organik çözücü buharının jel içerisine difüzyonu ile sürekli azalış sergilediği gözlemlenmiştir. Şekil 4.49 içerisinde PS jellerinin çoklu şişrilmesi sürecinde elde edilen piren yaşam zamanındaki değişim 1., 5., ve 25. şişme için şişme zamanı, t_s göre verilmektedir.



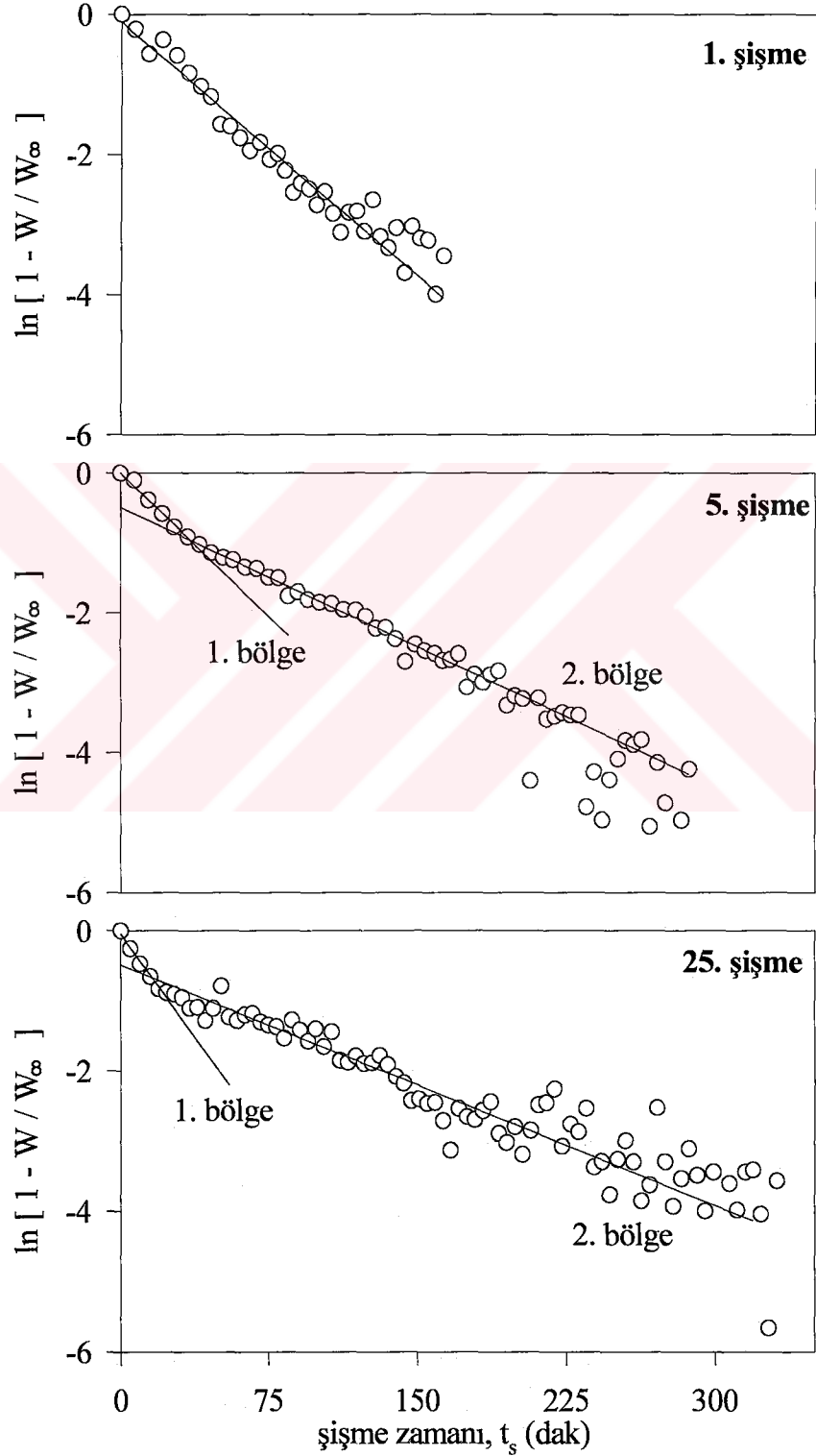
Şekil 4.49- PS jellerinin 1., 5., ve 25. şişmesine ait yaşam zaman değerleri.

Şekil 4.49’da verilen yaşam zaman değerleri Eşitlik 4.7 kullanılarak şişme zamanına göre, jel içerisine difüz eden madde miktarına dönüştürüldükten sonra Şekil 4.50’de sunulmuştur.



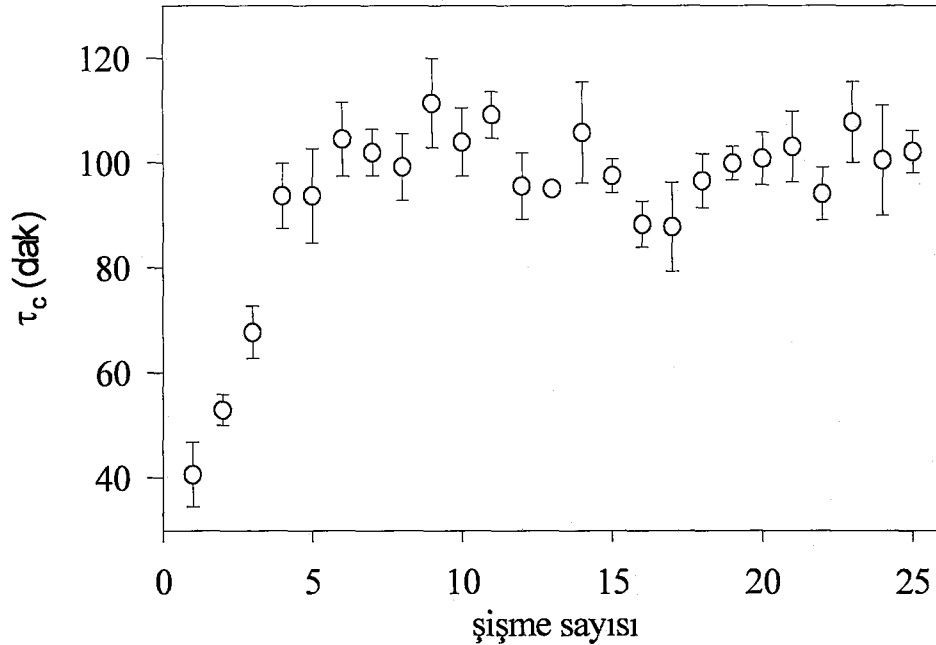
Şekil 4.50- PS jellerinin 1., 5., ve 25. şişmesine ait şişme miktarının şişme zamanına göre değişimi.

PS jelleri şişme zamanı ilerledikçe jel içerisine difüz eden organik çözücü buhar miktarının artış eğiliminde olması Şekil 4.50’de görülmektedir. Eşitlik 4.8 ile verilen Li-Tanaka denkleminin logaritmik formunun kullanılması sonucunda elde edilen grafikler Şekil 4.51’de verilmektedir.



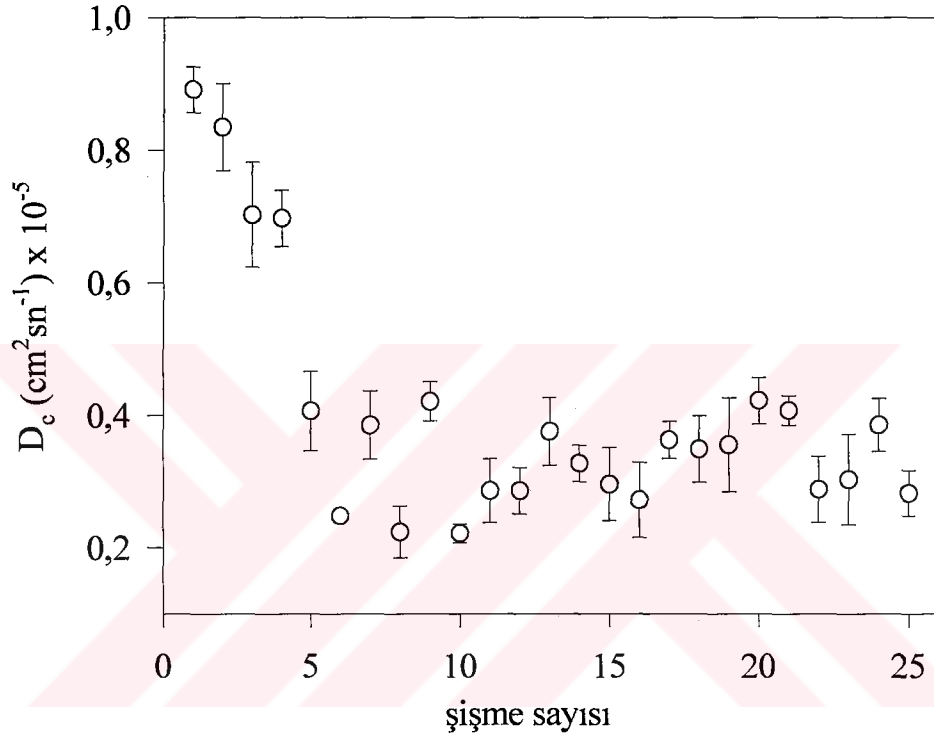
Şekil 4.51- Li-Tanaka denklemine göre elde edilen dataların şişme zamanına göre değişimi.

Şekil 4.50 ile verilen grafiklerden görüldüğü üzere her bir şişme aşamasında şişme dengesine jellerin daha geç ulaşması azalan eğimler yardımıyla anlaşılmaktadır. Burada ilginç olan gelişme ise PS jellerinin 5. şişme ile elde edilen eğim değerlerinde iki farklı bölgenin oluşmasıdır. Bu bölgelerden birincisi kısa ikincisi uzun olmak üzere şişme aşamasında iki ayrı relaksasyon bölgesini temsil etmektedir. Yani jeller 5.şişme ile önce hızlı bir organik çözücü buharı absorblayarak piren yaşam zamanında hızlı bir düşüşe neden olduktan sonra (1. bölge) jel içerisine organik çözücü buharı difüzyonunun devam etmesi uzun şişme bölgesini oluşturmaktadırlar (2. bölge). Bilindiği üzere jelleşme sırasında jel içerisinde oluşan halkalar (loops) ve zincirlerin birbirlerine dolaşıklıkları (entanglements) PS jellerinin böylesi bir davranış sergilemelerine yol açabileceği düşünülmektedir. Burada jel içerisinde mevcut olan halka ve dolaşıklıklar her bir şişme sonrası bir miktar açılarak bir sonraki şişme için PS jelleri içerisinde organik çözücü buharının konuşlanabileceği daha çok alan yaratılması ile açıklanabilir. Burada daha çok alan ile kastedilen çözücü buharının daha kolaylıkla gireceği alandan veya bölgelerden bahsedilmektedir. Uzun bölge şişme relaksasyonu (2.bölge) ile elde edilen fitler yardımıyla şişme zaman sabitleri, τ_c her bir şişme için B_1 değerleri ile elde edilmiştir. τ_c değerleri şişme sayısına göre çizilerek Şekil 4.52 içerisinde sunulmaktadır.



Şekil 4.52- Uzun şişme relaksasyon bölgesine (2. bölge) ait şişme zaman sabitinin şişme sayısına göre değişimi.

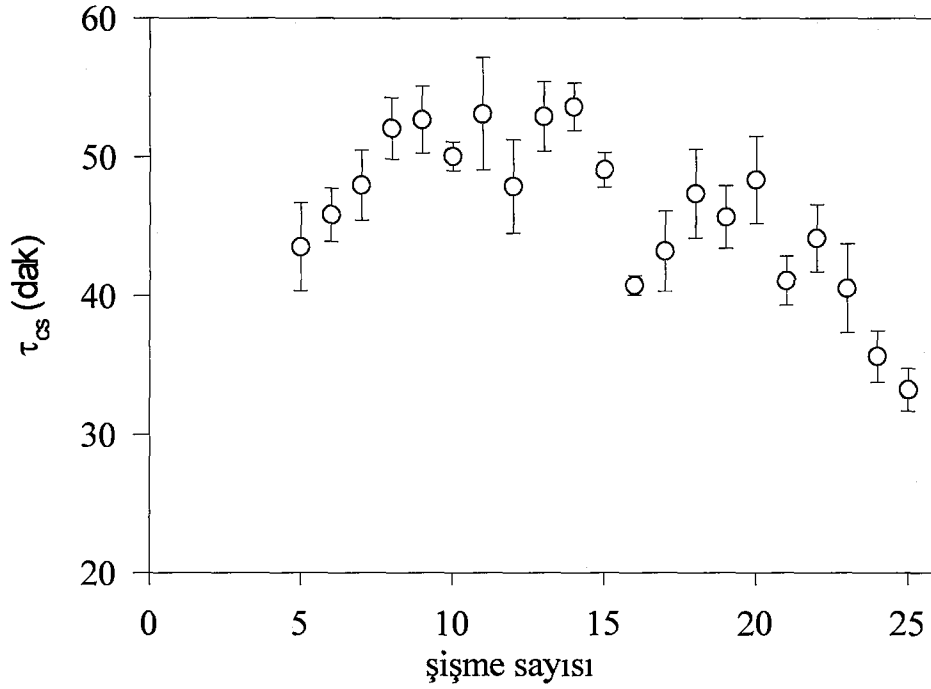
Uzun şişme relaksasyon bölgesine ait şişme zaman sabiti, τ_c değerlerinin şişme sayısına göre değişim grafiğinden şişme sayısının artması ile τ_c değerlerinin arttığı ve daha sonra yaklaşık olarak 8-9. şişmeden sonra sabit bir değer etrafında dalgalandığı görülmektedir. Eşitlik 2.19 yardımıyla şişme zaman sabitine bağlı olan kollektif difüzyon katsayıları, D_c uzun relaksasyon bölgesi için hesaplanmış ve Şekil 4.53’de sunulmuştur.



Şekil 4.53- Uzun relaksasyon bölgesi (2. bölge) için kollektif difüzyon katsayısının şişme zamanına göre değişimi.

Kollektif difüzyon katsayısı, D_c değerleri şişme sayısının artması ile giderek azalmakta ve Şekil 4.52 grafiğide τ_c değerlerinin davranışına paralellik göstererek yaklaşık 8-9. şişmeden sonra sabit bir değer etrafında dalgalanmaktadır.

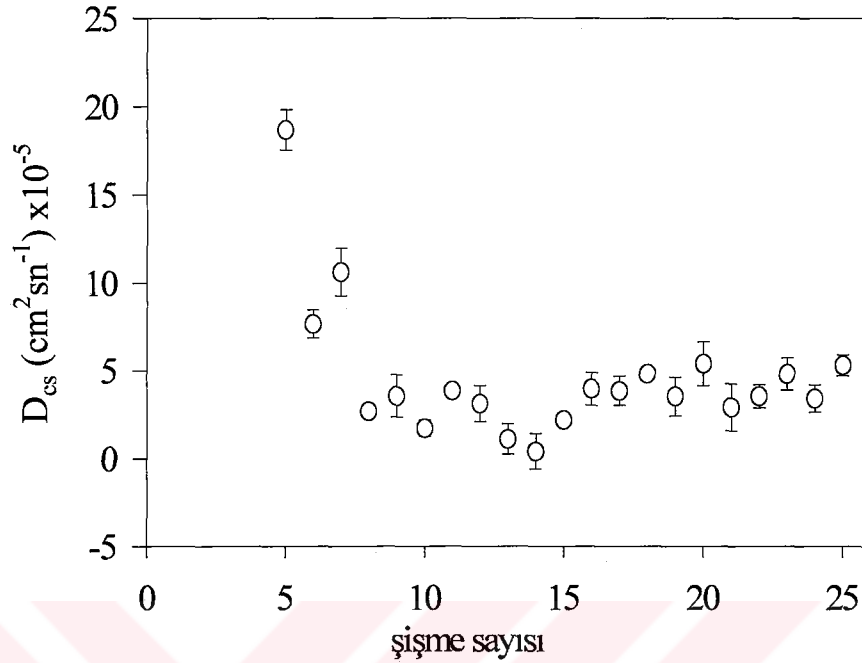
Şekil 4.51 ile verilen fitlerde 5. şişme ile başlayan hızlı relaksasyon bölgesi için yapılan fitler sonucunda bu bölgeye ait şişme zaman sabitleri, τ_{cs} ve B_1 değerleri fitler sonucunda elde edilmiştir. Kısa relaksasyon bölgesine ait şişme zaman sabiti, τ_{cs} değerleri şişme sayısına göre Şekil 4.54’de gösterilmiştir.



Şekil 4.54- Kısa şişme relaksasyon bölgesine (1. bölge) ait şişme zaman sabiti değerlerinin şişme sayısına göre değişimi.

τ_{cs} değerleri şişme sayısı ile önce artmakta daha sonra yaklaşık 11. şişme ile azalmaya başlamaktadır. Bu davranışın sebebi, daha önce bahsedilen jel içerisindeki halka ve dolaşık bölgelerin açılmaya başlamasıyla organik çözücü buharının konuşlanabileceği bölgelerin artmakta olmasıdır. Yani 5. şişmede hissedilen bu bölgeler 11. şişmeye kadar artmakta böylece daha çok miktarda çözücü buharı jel içerisine difüz ederek bu bölgeye ait olan şişme zaman sabiti, τ_{cs} değerleri arttırmaktadır. τ_{cs} değerlerinin 11. şişmeden sonra düşmeye başlaması ise jel içerisinde açılan dolaşık zincirlerin tekrar dolaşmaya başlaması olarak açıklanabilir. Ama bu dolaşıklık PS jelinin ilk defa sentezlenmesinde oluşan dolaşıklık kadar karmaşık bir yapıya sahip olduğu söylenemez. Eğer böyle olsa idi 11. şişme sonrası yapılan deneylerde elde edilen şişme zaman sabiti, τ_c değerlerinde bir artış olması gerekirdi. Oysaki Şekil 4.52 ile verilen grafikte böyle bir artışın gözlenmediği aşikardır. Bir başka söylemde, 11. şişme ile başlayan zincirlerin yeniden dolaşıklığını şişme sırasında açmak için gerekli olan enerji aynı kalmakta olup ekstra bir enerjiye ihtiyacın olmaması şişme zaman sabiti, τ_c değerlerin değişmemesinden çıkarılabilir. τ_{cs} değerleri kullanılarak Eşitlik 2.19 yardımıyla

hesaplanan kısa relaksasyon bölgesine ait kolektif difüzyon katsayısı, D_{cs} değerleri Şekil 4.55 ile verilmektedir.

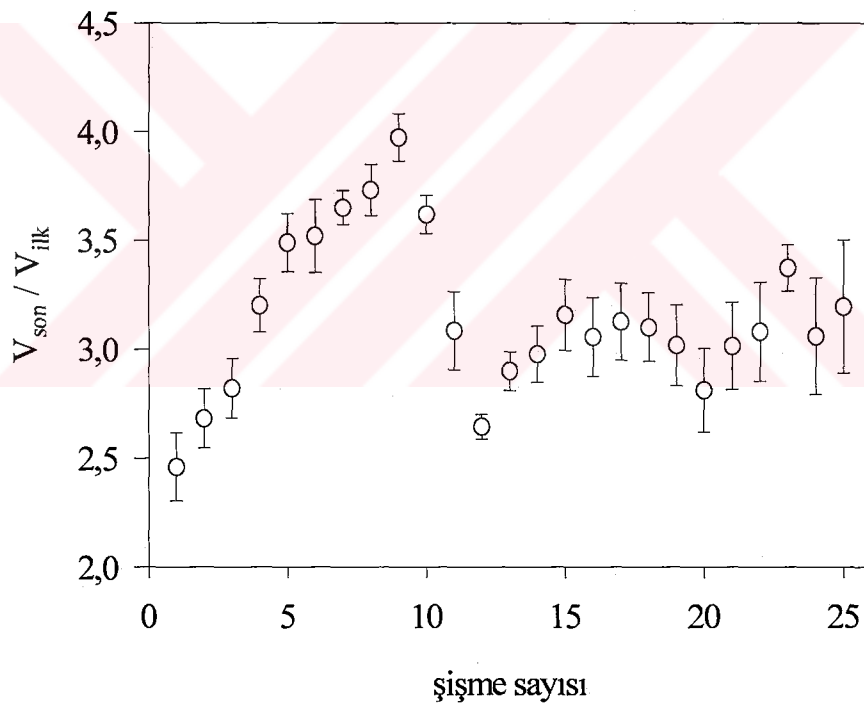


Şekil 4.55- Kısa şişme relaksasyon bölgesine (1. bölge) ait kolektif difüzyon katsayısı değerlerinin şişme sayısına göre değişimi.

D_{cs} değerleri Şekil 4.55 ile verilen uzun relaksasyon bölgesine ait kolektif difüzyon katsayısı, D_c 'nin davranışı ile benzerdir. D_{cs} değerleri şişme sayısının artmasıyla azalıp sabit bir değer civarında dalgalanmaktadır. Bu davranış PS jeli içerisindeki dolaşıklığın açılması ile açıklanmaktadır. Organik çözücü buharı jel içerisinde dolaşıklığın açılması ile oluşan bölgeler küçük ise D_{cs} değerleri daha büyük değerlere sahip olurken bu bölgelerin genişlemesi ile daha küçük değerlere düşerek sabit bir değer civarında dalgalanmaktadır.

PS jellerinin her bir şişme sonrasında şişme oranları, V_{son}/V_{ilk} hesaplanarak şişme sayısına göre Şekil 4.56'da sunulmaktadır. Bu grafitten görüleceği üzere şişme oranı belirli bir şişme sayısına göre artış eğiliminde olup sonra düşmeye başlamaktadır. Şişme oranındaki bu düşük bir sınıra kadar devam etmekte ve sonra yine küçük bir artış gösterip sabit bir değerde kalmaktadır. Şişme oranı, V_{son} / V_{ilk} maksimum değeri 9. şişmeye denk gelirken bu değer Şekil 4.52 ile verilen şişme zaman sabiti, τ_c 'nin maksimum değeri ile çakışmaktadır. Şişme oranının

maksimum değeri aynı zamanda τ_{cs} değerlerinin maksimum değeri ilede çakışmaktadır. Yaklaşık olarak τ_{cs} değerleri 10. şişmeden sonra azalmaya başlarken şişme oranı, V_{son} / V_{ilk} değerleride bu şişme sayısından sonra düşmeye başlamakta ve sonra tekrar artarak sabit bir değer civarında dalgalanmaktadır. Şişme oranı, V_{son} / V_{ilk} değerlerinin şişme sayısına bağlı bu davranışına ne τ_c değerleri nede τ_{cs} değerlerinin davranışı eşlik etmektedir (τ_{cs} değerleri bir belli bir şişme sayısına kadar uymaktadır). Burada PS jelleri içerisindeki dolaşık zincirler açıldıktan sonra tekrar dolaşmaya başlaması şişme oranı, V_{son} / V_{ilk} değerlerinin 12. şişmeye kadar düşmesine neden olup bu şişmede zincirlerin PS jeli içerisinde dolaşma işlemi artık durmuş olabilir. 12. şişme ile başlayan şişme oranı, V_{son} / V_{ilk} artışı ve sabit bir değer etrafında dalgalanması diğer ölçülen τ_c ve τ_{cs} deneysel parametrelere yansımamıştır.



Şekil 4.56-Yaşlanma sürecinde PS jellerine ait şişme oranlarının şişme sayısına göre değişimi.

Deneysel olarak ölçülen ve hesaplanan tüm fiziksel büyüklüklerin değerleri kısa (1.bölge) ve uzun (2. bölge) relaksasyon bölgeleri için sırasıyla Tablo 4.10 içerisinde sunulmaktadır.

Tablo 4.10- PS jellerine ait çoklu şişirme deneylerinden elde edilen fiziksel parametreler.

Şişme sayısı	m_i (gr)	m_f (gr)	d_i (cm)	d_f (cm)	τ_c (dak)	$D_c \times 10^{-5}$ (cm ² s ⁻¹)	τ_{cs} (dak)	$D_{cs} \times 10^{-5}$ (cm ² s ⁻¹)
1	0,076	0,261	0,222	0,260	40,66	0,89		
2	0,090	0,338	0,222	0,270	52,93	0,83		
3	0,093	0,356	0,222	0,275	67,72	0,70		
4	0,091	0,431	0,222	0,275	93,71	0,70		
5	0,092	0,376	0,220	0,270	93,72	0,41	43,53	18,68
6	0,089	0,360	0,220	0,270	104,52	0,25	45,84	7,66
7	0,091	0,443	0,221	0,320	102,00	0,38	47,96	10,62
8	0,087	0,411	0,217	0,320	99,23	0,22	52,06	2,70
9	0,089	0,387	0,217	0,280	111,39	0,42	52,69	3,56
10	0,088	0,453	0,217	0,315	104,00	0,22	50,05	1,73
11	0,088	0,383	0,217	0,285	109,15	0,29	53,12	3,86
12	0,087	0,321	0,215	0,275	95,60	0,28	47,89	3,13
13	0,088	0,356	0,217	0,285	95,10	0,37	52,93	1,12
14	0,086	0,374	0,217	0,285	105,79	0,33	53,63	0,42
15	0,088	0,374	0,215	0,280	97,53	0,29	49,07	2,20
16	0,088	0,384	0,215	0,270	88,32	0,27	40,76	3,97
17	0,087	0,382	0,215	0,275	87,79	0,36	43,23	3,86
18	0,087	0,356	0,215	0,280	96,56	0,35	47,37	4,82
19	0,087	0,350	0,215	0,270	99,92	0,35	45,67	3,55
20	0,087	0,358	0,215	0,275	100,80	0,42	48,36	5,40
21	0,088	0,371	0,215	0,280	103,10	0,41	41,11	2,92
22	0,088	0,379	0,215	0,275	94,11	0,29	44,16	3,55
23	0,087	0,439	0,215	0,315	107,80	0,30	40,54	4,81
24	0,087	0,363	0,215	0,270	100,50	0,38	35,65	3,43
25	0,087	0,370	0,215	0,275	102,15	0,28	33,24	5,31

m_i ; PS jelinin kuru iken kütlesi

m_f ; PS jelinin şişmiş durumdaki kütlesi

d_i ; PS jelinin kuru iken kalınlığı

d_f ; PS jelinin şişme dengesindeki kalınlığı

τ_c ve D_c ; kısa relaksasyon bölgesine (2. bölge) şişme zaman sabiti ve kolektif difüzyon katsayısı

τ_{cs} ve D_{cs} hızlı relaksasyon (1. bölge) bölgesi için şişme zaman sabiti ve kolektif difüzyon katsayısı

5. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada, zaman ayrımlı floresans yaşam zaman ölçüm tekniği kullanılarak jelleşme sırasında jel içerisine tuzaklanan ajan floresans molekülleri pirenler yardımıyla incelenmekte olan polimerik jellerin fiziksel büyüklüklerine ait bilgiler şişme sırasında elde edilmiştir.

Kararlı durum floresans deneylerinde polimerik jellerin şişme sürecinde, saf şişme eğrilerini elde etmek için, şişme deneylerine ek olarak yavaşça salıverme deneyleride gerçekleştirmek deneysel olarak gösterilmiştir[71,72]. Oysaki bu çalışmada, yapılan şişme ve yavaşça salıverme deneylerinin sonucunda, zaman ayrımlı floresans yaşam zaman ölçüm tekniğinde böylesi bir düzeltmeye gerek duyulmadığı görülmüştür. Yavaşça salıverme deneyinde çözücü içerisine sızan floresans moleküllerinin yaşam zamanı ölçülmüş ve çözücü içerisinde değişmediği görülmüştür. Şişme deneylerinde ise, jelin içerisinde tuzaklanmış olan floresans moleküllerin yaşam zamanları şişme zamanına göre sürekli bir azalma sergilerken, şişme sırasında jelden dışarı sızan floresans moleküllerinin çözücü içerisindeki yaşam zamanı floresans sönüm nedeni ile sabit kaldığı görülmektedir. Zaman ayrımlı floresans yaşam zaman tekniği jelin içerisinde ve dışarısındaki floresans moleküle ait yaşam zamanlarını şişme sırasında aynı anda ölçmemize olanak sağladığından kararlı durum floresans ölçümlerinde gerekli olan düzeltme faktörüne bu teknikte ihtiyaç olmadığı sonucuna varılmıştır.

Sabit çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip polimetilmetakrilat ve polistiren jelleri farklı sıcaklıklarda, sırası ile organik çözücü içerisinde ve organik çözücü buharında şişme işlemleri gerçekleştirilip, elde edilen sonuçlardan, kolektif difüzyon katsayısının şişme sıcaklığının artması ile arttığı ve şişme zaman sabitinin azaldığı görülmüştür. Literatürde şişme işlemine sıcaklık etkisi üzerine yapılan çalışmalar, sıcaklığın artması ile jellerde şişme oranının artışı şeklinde kendini göstermektedir [87-89]. Şişme sıcaklığının artması, jel segmentlerinin

hareketliliğini (kinetik enerji artışı) ve aynı zamanda çözücü moleküllerinin (veya çözücü buharının) jel içerisine difüzyonu arttırmaktadır. Böylece elde edilen sonuçlar, bizlere gerçektende şişme sıcaklığının artışı ile yüksek sıcaklıklarda şişen bir jelin şişme dengesine daha erken ulaştığını göstermiştir. Kollektif difüzyon katsayısının sıcaklık ile değişimden şişme aktivasyon enerjisi her iki polimerik jel için hesaplanmış ve çözücü içerisinde şişen jelin çözücü buharı altında şişen jele göre daha düşük bir şişme aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmüştür. Organik çözücü içerisinde şişen polimetilmetakrilat jelleri ve çözücü buharında şişen polistiren jelleri için elde edilen bu aktivasyon enerjilerinin, bir jelin şişmesi için gerekli olan kesme ve külçe enerjileri toplamı olarak yorumlanmıştır. Sonuç olarak polimetilmetakrilat ve polistiren jellerinin farklı sıcaklıklarda şişirilmesi ile elde edilen sonuçların davranışları literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Şişme sürecine çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun etkisi, polimetilmetakrilat jellerinin hem kloroform içerisinde ve hemde kloroform buharı altında şişirilmesi sonucunda gerçekleştirilmiş ve her iki deneyde şişme zaman sabiti çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile artarken kollektif difüzyon katsayısının azaldığı gözlenmiştir. Bu davranış, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile jel daha sıkı bir yapıya sahip olacağından kullanılan çözücü ve onun buharı jel içerisine daha yavaş bir şekilde difüz ederek jelin daha uzun sürede şişme dengesine ulaşması ile açıklanmıştır. Bir başka söylemde düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip jeller şişme dengesine daha kısa sürede ulaşmaktadırlar. Bu sonuç, şişme zaman sabiti çapraz bağlayıcı konsantrasyonun artışı ile azaldığını [71,90] ve kollektif difüzyon katsayısının arttığını belirten çalışmalar ile tamamen farklılık göstermektedir[90]. Bu çalışmalarda kollektif difüzyon katsayısı ve şişme zaman sabitinin bu davranışı, yüksek çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip jeller içerisinde çözücü moleküllerinin konuşlanabileceği daha çok alan olduğundan jel şişme dengesine daha geç bir sürede ulaşarak şişme zaman sabiti çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile artmalıdır şeklinde yorumlanmıştır. Diğer taraftan çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile jellerde şişme oranının azalmakta olduğu bilinmektedir [87-89]. Çapraz bağlayıcının artması jel içerisindeki makromoleküler zincirlerin hareketliliklerini azaltarak çözücü moleküllerinin jel içerisine difüzyonuna izin vermemektedir. Böylece jel şişme oranı çapraz bağlayıcı

konsantrasyonunun artması ile düşmektedir. Başka bir söylemde, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması ile jel içerisindeki iki çapraz bağlayıcı nokta arasındaki uzaklık azalması, çözücü moleküllerinin jel içerisine difüzyonunu yavaşlatıp ağ yapısının hareketliliğinin düşmesine neden olmaktadır ki bu deneysel olarak burada elde edilen kollektif difüzyon katsayısının ve şişme zaman sabitinin davranışını temsil etmektedir. Sonuç olarak, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artması, şişme zaman sabitinin artmasına ve kollektif difüzyon katsayısının küçülmesine neden olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan, organik çözücü içerisinde şişirilen jele çözücü molekülleri tarafından uygulanan osmotik basınç, organik çözücü buharı altında gerçekleştirilen şişme sırasında organik çözücü buharı tarafından jele uygulanan osmotik basınçtan daha büyük olduğundan çözücü içerisinde bulunan bir jelin şişme dengesine daha erken ulaştığı gözlenmiştir. Böylece organik çözücü buharı altında gerçekleştirilen şişme deneylerinde jel şişme dengesine daha geç ulaştığı için şişme süreci daha kontrollü olarak gerçekleşmektedir.

Farklı organik çözücü buharı altında polimetilmetakrilat jelleri şişirilerek, jellerin şişme sürecine, kullanılan çözücülerin çözünürlük parametresi ve moleküler boyutlarının etkileri incelenmiş ve küçük boyutlu moleküllerin jel içerisine daha hızlı difüz ederek jelin şişme dengesine daha erken ulaştığı gözlenmiştir. Polimetilmetakrilat jelleri kendisi için iyi çözücü olan kloroform ve kötü çözücü olarak bilinen heptan karışımı içerisinde şişirilmiş ve heptan konsantrasyonunun artması ile jelin şişme dengesine daha geç ulaştığı görülmüştür. Çözücü karışımı içerisinde bulunan jel, kloroform konsantrasyonu fazla ise şişme dengesine daha erken ulaşırken kloroform konsantrasyonunun azalması ile, jel bir taraftan şişerken diğer taraftan ortamdaki heptan konsantrasyonunun fazlalığı jeli büzülmeye zorlayacağından jel şişme dengesine daha geç ulaşmaktadır. Polistiren ve metilmetakrilat monomerlerinden elde edilen karışık S-MMA kopolimer jelleri toluen, kloroform içerisinde ve kloroform buharı altında şişirilmiş ve bu çözücülerin çözünürlük parametresinin etkileri gözlemlenmiştir. Kopolimer jeller içerisinde stiren konsantrasyonunun artması ile kullanılan herbir çözücüye ait farklı iki davranış gözlenmiştir. Toluene içerisinde şişirilen kopolimer jellerde şişme zaman sabiti stiren konsantrasyonuna göre azalırken bu durum kloroform içerisinde ve kloroform buharı altında şişirilen S-MMA kopolimer jelleri için tam tersi bir

davranış sergilemektedir. Diğer taraftan kollektif difüzyon katsayısı, toluen içerisinde şişirilen S-MMA kopolimer jelleri için stiren konsantrasyonunun artması ile artarken, kloroform ve kloroform buharı altında şişen kopolimer jeller için tam tersi bir davranışa sahip olduğu görülmüştür. S-MMA kopolimer jellerindeki bu davranışın nedeni kullanılan çözücülerin çözünürlük parametresi ile ilgilidir. Burada kloroformun çözünürlük parametresi ($\delta=19 \text{ (Mpa)}^{1/2}$) polimetilmetakrilat jelleri ile aynı iken toluenin çözünürlük parametresi ($\delta=18.2 \text{ (Mpa)}^{1/2}$) poli-stiren jeline daha yakındır ($\delta=18.5 \text{ (Mpa)}^{1/2}$). Bu nedenle kloroform içerisinde şişirilen S-MMA kopolimer jellerinde, metilmetakrilatca zengin bölgelerin artması (stiren konsantrasyonunun azalması) jeli daha kısa sürede şişme dengesine götürürken bu durum toluen için tam tersi bir sonuç sergilemektedir. Bir başka söylemde, stirence zengin bölgelere sahip kopolimer jeller içerisinde toluen molekülleri daha hızlı difüz ederken, kloroform molekülleri (veya buharı) stiren konsantrasyonunun azalması ile kopolimer jeller içerisinde daha yavaş difüz etmekte olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, kullanılan çözücülerin çözünürlük parametresi jelin çözünürlük parametresine yakın ise jellerde şişme oranının arttığı bu çalışmada gözlemlenmiş ve polimerik jellerin kendi çözünürlük parametresine yakın olan çözücüler içerisinde daha yüksek şişme oranlarına sahip oldukları ve kullanılan çözücü kalitesinin jellerin yapısını oluşturan kimyasal bileşimlerin şişme üzerine olan etkilerini vurgulayan çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür [83,91-94].

Çoklu şişirme yöntemi ile polistiren jellerinin kloroform buharı altında yaşlanması aşamasında, şişme zaman sabiti değerleri şişme sayısına göre artmış ve daha sonra sabit kalmıştır. 5. şişme sonrasında şişme relaksasyonunun iki farklı bölgede gerçekleştiği görülmüştür. Bu ilginç davranış jellerin şişmesi sırasında jel içerisinde mevcut olan dolaşık bölgelerin herbir şişme sırasında bir miktar açılarak çözücü buharının jel içerisine daha hızlı difüz edebileceği bölgeler yaratması ile açıklanmaktadır. Bu bölgeler kendisini 5. şişme ile göstermeye başlamıştır. 5. şişmenin ardından gerçekleştirilen şişme deneylerinde çözücü buharı önce bu bölgelere difüz edip floresans yaşam zamanını düşürmüş (hızlı relaksasyon birinci bölge) ve daha sonra yaşam zamanındaki değişim yavaş bir şekilde azalarak jel şişme dengesine ulaşmıştır (yavaş relaksasyon ikinci bölge). Kısa bölge şişme relaksasyonu için şişme zaman sabiti önce artmış ve daha sonra düşmeye

başlamıştır. Bu düşüş başlangıçta olduğu gibi jelin şişme relaksasyonunun bir tek bölgeye doğru kaymasını işaret etmektedir. Polistiren jellerinin çoklu şişirme sırasında şişme oranları şişme sayısına göre önce artmakta (dolaşıklığın açılmasıyla oluşan bölge) sonra ani bir düşüş yapıp çok az artımla sabit bir değer etrafında dalgalandığı görülmüştür. Şişme oranındaki bu ani düşüş, dolaşıklığı açılan bu bölgelerin tekrar jel içerisinde dolaşmaya başlaması olarak yorumlanmaktadır. Fakat bu, şişme zaman sabitinde bir artış olmasını gerektirmektedir. Oysaki böyle bir artış şişme zaman sabitinde gözlenmemiştir. Bu süreç tekrar dolaşan bölgeleri şişme sırasında yeniden açmak için gerekli olan şişme enerjisinin değişmediği ve bu dolaşık bölgelerin jelin ilk sentezlendiği zaman sahip olduğu dolaşıklık kadar kompleks bir yapıya sahip olmadığı sonucu çıkarılabilir. Polistiren jellerinin yaşlanması sürecinde kollektif difüzyon katsayısı, kısa ve uzun relaksasyon bölgeleri için şişme sayısına göre yavaşlamış ve sabit bir değer etrafında dalgalanmakta olduğu görülmüştür. Literatürden, yaşlanma sürecinin difüzyon işlemini yavaşlatacağı ve şişme zaman sabitinin arttığı yapılan çalışmalardan bilinmektedir[95-97]. Böylece, şişme zaman sabiti ve kollektif difüzyon katsayısı değerlerinin sergilemiş olduğu davranış polimerik jellerde yaşlanma ile ilgili çalışmalarla paralellik göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1]- De Rossi, D. Kajiware, K. Osada, Y., Yamauchi, A., 1991. Polymer Gels Plenum Press, NY.
- [2]- Yamauchi, A., 1990. Organik Polymer Gels, Gakkai Publisher, Tokyo.
- [3]- Asakura, S., 1988. New Edition of polymer Dictionary , Soceity for High Polymers, Ed.
- [4]- Flory, P.J., 1957. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Itaca, NY.
- [5]- De Jennes, P.G., 1979. Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Itaca, NY.
- [6]- Yong, L., Tanaka, T., 1992. Phase Transitions of Gels, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **22**, 243.
- [7]- Flory, P.J., 1941. Thermodynamics of Polymer Solution, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660.
- [8]-Huggins, M.L., 1942. Some Properties of Solutions of Long Chain Compounds, *J. Chem. Phys.*, **46**, 151-158.
- [9]- Dušek, K., Patterson, D., 1968. Transition in Swollen Polymer Networks Induced by Intramolecular Condensation, *J.Poly.Sci.Polym.Phys. Ed.*, **A2, 6**, 1209.
- [10]- Tanaka, T., Hocker, L.O., Benedek, G.B., 1973. Spectrum of Light Scattered from Viscoelastic Gel, *J.Chem.Phys.*, **59**, 5151.
- [11]- Tanaka, T., Ishiwata, S., Ishimoto, C., 1972. Critical Behavior of Density Fluctuation in Gels, *Phys. Rev.Lett.*, **38**, 771.
- [12]- Tanaka, T., 1978. Collapse of Gels and Criticial Endpoint, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820.
- [13]- Hirotsu, S., Hirokawa, Y., Tanaka, T., 1987. Volume-Phase Transitions of Ionized N-isopropylacrylamide Gels, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1392.
- [14]- Tanaka, T., Fillmore, D., Sun, S.T., Nishio, I., Swislow, G., et al. 1980. Phase Transition in Ionic Gels, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1636.

- [15]- Ilavsky, M., 1982. Phase Transition in Swollen gels. 2. Effect of Charge Concentration on the Collapse and Mechanical Behavior of Polyacrylamide Network, *Macromolecules*, **15**, 782.
- [16]- Tanaka, T., 1981. Gels, *Sci. Am.*, **244**, 124 .
- [17]- Tanaka, T., Nishio, I., Sun, S.T., Ueno-Nishi, S., 1982. Collapse of gels in an Electric Field, *Science*, **218**, 467.
- [18]- Mamada, A., Tanaka, T., Kungwachakum, D., Irie, M., 1990. Photoinduced Phase Transition of Gels, *Macromolecules*, **23**, 1517.
- [19]- Suzuki, A., Tanaka, T., 1990. Phase Transition in polymer Gels Induced by Visible-Light, *Nature*, **346**, 345.
- [20]- Yong, L., Tanaka, T., 1990. Kinetics of Swelling and Shrinking of Gels, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1365.
- [21]- Bastide, J., Duoplessix, S., Picot, C., Candau, S.J., 1984. Small Angle Neutron Scattering and Light Spectroscopy Investigation of Polystyrene Gels under osmotic Deswelling, *Macromolecules*, **17**, 83.
- [22]- Peters, A., Candau, S.J., 1988. Kinetics of Swelling of Spherical and Cylindrical gels, *Macromolecules*, **21**, 2278.
- [23]- Zirinyi, M., Rosta, J., Horkay, F., 1993. Studies on the Swelling and Shrinking Kinetics of Chemically Crosslinked Disc-Shaped Poly(Vinylacetate) Gels, *Macromolecules*, **26**, 3097.
- [24]- Chi, W., Chni-Ying, Y., 1994. Studies of the Swelling and Drying Kinetics of Thin Gelation Gel Films by in situ Interferometry, *Macromolecules*, **27**, 4516.
- [25]- Robert, J. Young, 1981. Introduction to Polymers, Chapman & Hall, NY.
- [26]- Seymour, R.B., Carraher, C.E., 1981. Polymer Chemistry, Marcel Deker, Inc., NY & Basel.
- [27]- Zhu, S., Hamielec, A., 1992. Influence of Cross-link Density Distribution on Network Formation in Free Radical Copolymerization of Vinyl-divinyl Monomers, *Macromolecules*, **25**, 5457-5464.
- [28]- Odian, G., 1991. Principles of Polymerization, 3rd Edition, A Wiley-Interscience Publication, NY.
- [29]- Tanaka, T., Istimoto, C., 1977. Critical Behavior of a Binary Mixture of Protein and salt Water, *Phys. Rev. Lett*, **39**, 474.
- [30]-Young Robert J, 1983, Introduction to Polymers, Chapman&Hall Ltd. NY.

- [31]- Tager, A., 1978. Physical Chemistry of polymers, Mir Publisher, Moskow.
- [32]-Wang, F., 1993. PhD Thesis, In-Situ Laser Interferometry and Florescence Quenching Measurements of Poly(methyl methacrylate) Thin Film Dissolution, University of Toronto.
- [33]- Pekcan, Ö., Demir, Y., 1993. Spin-Probe Studies of Nonsolvent Penetration into Polymer Particle Formed from Poly(vinyl acetate) and Poly(2-ethylhexyl methacrylate), *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 1877.
- [34]-Lifshitz, I.M., Grosberg, A., Khokhlov, A.R., 1978. Some Problems of Statistical Physics Of Polymer-Chain with Volume Interaction, *Rev Modern Phys.*, **50**, 683-713.
- [35]- De Gennes, P.G., 1972. Exponents for the Excluded Volume Problem as Derived by the Wilson Method, *Phys. Lett.*, **A38**, 339.
- [36]- Munch, J.P., Candau, S.J., Duplessix, R., Picot, C., Herz, J., Benoit, R., 1976. Spectrum of Light scattered from Viscoelastic Gels, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1097-1109.
- [37]- Hochber, A., Tanaka, T., Nicoli, D., 1979. Spinodal Line and Critical Point of Acrylamide Gels, *Phys. Rev. Lett.*, **43** 217.
- [38]- Amiya, T., Tanaka, T., 1987. Phase Transition in Crosslinked Gels of Natural Polymers, *Macromolecules*, **20**, 1162.
- [39]- Ohata, A., Katayama, T., 1985. Phase Transition of a Cationic Gels, *Macromolecules*, **18**, 2781.
- [40]- Hirokawa Y., Tanaka, T., 1984. Volume Phase Transition in a Nonionic Gel, *J. Chem Phys.*, **81**, 6379.
- [41]- Otake., K., Inomata., H., Konno., M., Saito, S., 1990. Thermal Analysis of the Volume Phase Transition with N-isopropylacrylamide Gels, *Macromolecules*, **23**, 283.
- [42]- Ricka, J., Tanaka, T., 1984. Swelling of Ionic Gels; Quantitative Performance of the Donnan Theory, *Macromolecules*, **17**, 2916.
- [43]- Siegel, R.A., Firestone, B.A., 1988. pH-dependent Equilibrium Swelling Properties of hydrophobic Polyelectrolyte Copolymer Gels, *Macromolecules*, **21**, 3254.
- [44]- Osada, Y., 1987. Conversion of Chemical into Mechanical Energy by Synthetic-Polymers (Chemomechanical System), *Adv. Polym. Sci.*, **82**, 1.
- [45]-Kurauchi, T., Shiga, T., Hirose, Y., Okada, A., 1991. Polymer Gels, pp. 237-246, Plenum Press NY.

- [46]- Annaka, M., Tanaka, T., 1992. Multiple Phases of Polymer Gels, *Nature*, **355**, 430.
- [47]- Landau, K.L.D., Lifshitz, E. M., 1986. Theory of Elasticity, Pergaman Press.
- [48]- Tanaka, T., Fillmore, D., 1979. Kinetics of Swelling of Gels, *J.Chem. Phys*, **70**(3), 1214.
- [49]- Tanaka, T., Sato, E., Hirokawa, Y., Hiratsu, S., Peetermans, 1985. Critical Kinetics of Volume Phase Transition of Gels, *J. Phys. Rev. Lett.* **55**(22), 2455.
- [50]- Sato, E., Tanaka, T., 1988. Kinetics of Discontinuous Volume-Phase Transition of Gels, *J. Chem. Phys.* **89**(3), 1695.
- [51]- Peters, A., Candau, S. J. 1986. Kinetics of Swelling of Polyacrylamide Gels, *Macromolecules*, **19**(7), 1952.
- [52]- Candau, S. J., Bastide, J., Delsanti, M., 1982. Structural, Elastic and Dynamics Properties of Swollen Polymer Networks, *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 27.
- [53]- Geissler, Hecht M. A., 1980. The Poisson Ratio in Polymer Gels, *Macromolecules*, **13**, 1276.
- [54]- Zirinyi, M., Horkay, F., 1982. Studies on Mechanical and Swelling Behavior of Polymer Networks on The Basis of The Scaling Concept. 3. The Osmotic Compressibility of Gels, *J.Polym. Sci. Polym. Phys.* **20**, 815.
- [55]-Zhou, S., Wu, C., 1996. In-situ, Interferometry Studies of the Drying and Swelling Kinetics of an Ultrathin Poly(N-isopropylacrylamide) Gel Film Below and Above its Volume Phase Transition Temperature, *Macromolecules*, **29**, 4998.
- [56]- Cheung, S. T., Winnik, M. A., Redpath A.E.C., 1982. Cyclization Dynamics of Polymers. 5. The effect of the Solvent end-to-end Cyclization of Poly(ethylene oxide) Probed by Intramolecular Pyrene Excimer Formation, *Macromolecules Chem*, 1815.
- [57]- Redpath, A. E. C., Winnik, M. A., 1982. Cyclization Dynamics of Polymers. 8. The Temperature Dependence of Excimer Formation between Pyrenes at the end of a Polymer in a Good Solvent, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5604-5607.
- [58]-Winnik, M. A., Pekcan, Ö., 1983. How Dense-Packed are Collapsed Polymer Chains in Dilute Solution, *Macromolecules*, **16**, 1021.
- [59]- Limm, W., Stanton, D., Dimnik, G. P. Winnik, M. A. 1988. Solvent Penetration and Photoresist Dissolution. A Fluorescence Quenching and Interferometry Study, *J. Appl. Polym. Sci.* **35**, 2099.

- [60]- Wang, Y., Zhao, C. L., Winnik, M. A., 1991. Molecular Diffusion and Latex Film Formation. An Analysis of Direct Nonradiative Energy Transfer Experiments, *J. Chem. Phys.* **95**, 2143-2153.
- [61]- Pekcan, Ö., 1992. Matrix Effect on Fluorescence Lifetimes on Blendlike Polymer Particles, *Eur. Polym. J.*, **28**, 1303-1307.
- [62]- Turro, N.J., 1967. Molecular Photochemistry, W.A. Benjamin Inc., New York.
- [63]- Bernard, V., 2002. Molecular Fluorescence, Wiley-VCH Weinheim.
- [64]- Straughan, B.P., Walker, S., 1976. Spectroscopy, Chapman&Hall Ltd, London.
- [65]- Lakowicz, J.R., 1983. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, NY.
- [66]- McGlynn, S.P., Azumi, T., Kinoshita, M., 1969. Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice Hall.
- [67]- Birks, J.B., 1970. Photophysics of aromatic Molecules, Wiley-Interscience, London.
- [68]- Ware, W.R., James, D.R., Siemarczuk, A., 1992. Stroboscopic Optical boxcar technique for the determination of Fluorescence lifetimes, *Rev. Sci. Instr.*, **63**, 1710.
- [69]- Ware W.R., 1971. Creation and Detection of the Excited State, Edited by A. Lamola. Marcel Dekker, New York Vol 1, Part A.
- [70]- Kaya, D., Pekcan, Ö., 2002. Fast Transient Fluorescence Technique for Determination of Gelation Activation Energies in Free-Radical Cross-Linking Copolymerization, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6961-6965.
- [71]- Yilmaz, Y., Pekcan, Ö., 1998. In Situ Fluorescence Experiments to Study Swelling and Slow Release Kinetics of Disc-Shaped Poly(Methyl Methacrylate) Gels Made at Various Crosslinker Densities, *Polymer*, **39**(22), 5351.
- [72]- Yilmaz, Y., Ph D. Thesis, 1999. Fluorescence Technique for Studying Polymeric Gels, I.T.U..
- [73]- Erdoğan, M., Pekcan, Ö., 2000. Modeling of Swelling by the Fast Transient Fluorescence Technique in a Polymeric Gel, *J. Polym. Sci. Part B*, **38**, 379.
- [74]- Erdoğan, M., Pekcan, Ö., 2001. Temperature Effect on Gel Swelling: a Fast Transient Fluorescence Study, *Polymer*, **42**, 4973-4979.

- [75]- Kaya, D, Pekcan, Ö, Yilmaz, Y., 2003. Fast Transient Fluorescence Technique to Study Critical Exponents at the Sol-gel Phase Transition *Phase Transition*, **76(6)**, 543-556.
- [76]- Yilmaz, Y., Kaya, D., Pekcan, Ö., Observation of the Percolation Exponents at the Glass Transition of Bulk Heteropolymer Gels (Submitted).
- [77]- Erdoğan, M., Pekcan Ö., Fast Transient Fluorescence Method for Monitoring Swelling and Drying Activation Energies of a Polystyrene gel (Submitted).
- [78]- Erdoğan, M., Yönel, B., Pekcan, Ö., 2002. Fast Transient Fluorescence Technique for Studying Swelling of Gels Made at Various Crosslinker Contents and Expose to Organic Vapor, *Polym. Int.* **51**, 757.
- [79]- Erdoğan, M., Pekcan, Ö. , 2003. In-Situ Fast Transient Fluorescence Technique (FTRF) to Study Swelling of Gels Made of Various Crosslinker Contents, *J. Appl. Poly. Sci.* **87**, 464-472.
- [80]- Erdoğan, M., Pekcan, Ö., Comparision of Gel Swelling Under Organic Vapor and in Organic Solvent, (submitted).
- [81]- Yönel, B., Erdoğan, M., Pekcan, Ö., 2003. Fast Transient Fluorescence Technique for Swelling of Gels in Solvent Mixture, *J. Macromol. Sci. Pure*, **40(5)**, 387-399.
- [82]- Pekcan, Ö. Kaya, D., Erdoğan, M., 2001. Fluorescence Quenching Method for Measuring Monomer Consumption Rates During Free-Radical Crosslinking Copolymerization, *J. Appl. Poly. Sci.*, **80**, 1907-1913.
- [83]- Pekcan, Ö, Erdoğan, M., 2002. Gel Swelling Induced by Organic Vapors; Fast Transient Fluorescence Study, *J. Phys. Chem., B*, **106**, 5351-5357.
- [84]- Brandup J., Immerput E.H., 1989. Polymer Handbook 3rd Edn., John-Wiley&Sons, NY.
- [85]- Erdoğan, M., Pekcan, Ö., 2003, Swelling of Heterogels in Good Solvents; a Fast Transient Fluorescence Study, *Polymer*, **44**, 2129-2136.
- [86]- Pekcan, Ö., Erdoğan, M., Drying of Heterogels swollen in Organic Vapor (Cpmposite Interfaces, in press).
- [87]- Bajpai, A.K., Giri, A., 2002. Swelling Dynamics of a Macromolecular Hydrophilic Network and Evaluation of its Potential for Controlled Release of Agrochemicals, *React. Funct. Polym.*, **53**, 125-141.
- [88]- Bajpai, A.K., Shrivastava, M., 2001. Swelling Kinetics of a Hydrogel of Poly(ethlene glycol) and Poly(acrylamide-co-styrene), *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1419-1428.

- [89]- Chee, K.K., 1997. Kinetic Study of Swelling of Rubbery Poly(ethylmethacrylate) Network in 2-Hexanone, *Polym.Gels. Netw.*, **5**, 95-104.
- [90]- Pekcan, Ö., Kara, S., 2001. Photon Transmission Technique for Monitoring Swelling of Acrylamide Gels Formed with Various Crosslinker Contents, *Polymer*, **45(25)**, 10045-10053.
- [91]- Ying, G., Xiaobin, D., Wenchuan, Z., Yuxing, P., 2002. Synthesis and Swelling Behavior of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide)-*l*-Polytetrahydrofuran Networks, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 900-908.
- [92]- Tamura, T., Kawabata, N., Satoh, M., 2000. Swelling Behavior of Poly(α -hydroxy acrylic acid) Gel in Water/Organic Solvent Mixtures, *Polym. Bull.*, **44**, 209-214.
- [93]- Şen, M., Güven, O., 1998, Determination of Solubility Parameter of Poly (N-Vinyl 2-Pyrrolidon/Ethylene Glycol Dimethacrylate) Gels by Swelling Measurements, *36*, 213-219.
- [94]- Pekcan, Ö., Erdoğan, M., 2000. Effect of Molar Size and Solubility Parameter of Solvent Molecules on Swelling of a gel: A Fluorescence Study, *Polym. Int.*, **49**, 1641-1647.
- [95]- Pekcan, Ö., Çatal-Giz, H., Çalışkan, M., 1998, In Situ Photon Transmission Technique for Studying Ageing in Acrylamide Gels due to Multiple Swelling, *Polymer*, **39**, 4453-4456.
- [96]- Sun, L., Donald, A.M., 1997, The Effect of Ageing of Amylopectin Gels on the Diffusion of BSA, *Int. J. Biol. Macromol.*, **20**, 205-207.
- [97]- Pekarski, P., Hampe, J., Böhm, I., Brion, H.G., Kirchheim, R., 2000, Effect of Aging and Conditioning on Diffusion and Sorption of Small Molecules in Polymer Glasses, *Macromolecules*, **33**, 2192-2199.

EK-A : POLİMER-ÇÖZÜCÜ ETKİLEŞME PARAMETRESİ

Flory-Huggins teorisine göre bir polimer çözeltisinin (solution) Gibbs serbest enerjisini, ΔG_m hesaplamak için karışımın entalpisi, ΔH_m ve entropisi, ΔS_m ayrı ayrı bulunur. Çözelti içerisinde bulunan polimer moleküllerinin (zincirlerin) boyutları çözücü moleküllerinin boyutlarından daha uzun olduğu kaçınılmazdır. ΔS_m hesaplamak için önerilen örgü (lattice) içerisinde her bölge ya çözücü molekülleri tarafından veya polimer zincirin bir kısmı (polymer segment) tarafından doldurulmaktadır. Bununla birlikte örgü içerisinde polimer zinciri tarafından doldurulan bölgenin yakın komşuluğunda polimer zincirindeki süreklilik nedeni ile polimer zinciri tarafından doldurulduğu kabul edilir.

Örgü içerisinde N_1 tane çözücü molekülünün N_2 tane olan polimer molekülleri ile x kadar segment oluştursun. Toplam örgü noktası (site) $(N_1 + xN_2)$ olacaktır. Flory tarafından verilen ΔS_m ifadesi Eşitlik A.1 ile verilmektedir.

$$\Delta S_m = -k \{ N_1 \ln [N_1 / (N_1 + xN_2)] + N_2 \ln [xN_2 / (N_1 + xN_2)] \} \quad (A.1)$$

Bu ifade Avagadro sayısı, N_A ile çarpılıp bölünür ve çözücü (ϕ_1) ve polimerin (ϕ_2) hacim kesirleri Eşitlik A.2 ile verilmektedir.

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + xN_2} \quad \text{ve} \quad \phi_2 = \frac{xN_2}{N_1 + xN_2} \quad (A.2)$$

Buna göre Eşitlik A.1 yeni formu ile Eşitlik A.3 şeklinde ifade edilmektedir.

$$\Delta S_m = -R \{ n_1 \ln [\phi_1] + n_2 \ln [\phi_2] \} \quad (A.3)$$

Burada R evrensel gaz sabitini n_1 ve n_2 çözücü ve polimerin mol sayılarını temsil etmektedir.

Flory-Huggins teorisi karışımın entalpisini hesaplamak için basit bir yol sunmaktadır. Burada polimer-çözücü etkileşim enerjisi birbirine karışmamış saf durumlardaki polimer-polimer ve çözücü-çözücü etkileşme enerjisinden farklı olduğu için karışımın entalpisi, $\Delta H_m \neq 0$ olduğu farzedilir. Çözelti içerisinde genelde üç türlü kontak olup bunlara ait üç etkileşme enerjisi vardır. Bunlar

<u>Kontak türü</u>	<u>Etkileşme enerjisi</u>
Çözücü-çözücü	w_{11}
Polimer-polimer	w_{22}
Polimer-çözücü	w_{12}

Karışım içerisinde her iki polimer-çözücü kontağı için bir çözücü-çözücü ve bir polimer-polimer kontağı kurulmuştur. Buna göre karışım ile saf karışmamış durumlar arasındaki enerji farkı, Δw Eşitlik A.4 ile verilmektedir.

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \quad (\text{A.4})$$

Karışım içerisindeki kontak noktalarının sayısı, p örgü koordinasyon sayısı z olmak üzere Eşitlik A.5 ile verilir.

$$p = xN_2z\phi_1 \quad (\text{A.5})$$

Karışımın entalpisi herbir enerjinin örgü içerisindeki kontak sayısı ile çarpımından ibarettir.

$$\Delta H_m = xN_2z\phi_1\Delta w \quad (\text{A.6})$$

Eşitlik A.2 kullanılarak segment sayısı x için üretilen ifade Eşitlik A.7 ile verilir.

$$x = \frac{N_1\phi_2}{N_2\phi_1} \quad (\text{A.7})$$

Bu eşitlik A.6 eşitliği içerisinde yazılırsa, karışımın entalpisi

$$\Delta H_m = N_1z\phi_2\Delta w \quad (\text{A.8})$$

ile ifade edilir. Fakat bu ifade yeni bir parametrenin tanımlanması ile farklı bir şekilde yazılabilir. Polimer-çözücü etkileşme parametresini, χ_1 Eşitlik A.9 ile tanımlanabilir.

$$\chi_1 = \frac{z\Delta w}{kT} \quad (\text{A.9})$$

Bu parametre boyutsuz bir parametre olup k Boltzman sabitini ve T sıcaklığı temsil etmektedir. Bu ifade Eşitlik A.8 içerisinde tekrar yazılır ve çözücü moleküllerinin mol sayısı $n_1 = N_1/N_A$ ve $R = kN_A$ bağıntıları kullanılarak

$$\Delta H_m = n_1\phi_2\chi_1RT \quad (\text{A.10})$$

elde edilir. Böylece karışımın Gibbs serbest enerjisini hesaplamak Eşitlik A.11 ile gerçekleştirilir.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_1 n_1 \phi_2) \quad (\text{A.11})$$

Diğer taraftan karışımın molar entalpisi kullanılan polimer ve çözücünün çözünürlük parametreleri cinsinden Eşitlik A.12 ile ifade edilmektedir.

$$\Delta H_m = (\delta_1 - \delta_2)^2 v \phi_1 \phi_2 \quad (\text{A.12})$$

Burada δ_1 ve δ_2 sırası ile çözücü ve polimerin çözünürlük parametrelerini ve v çözeltilinin molar hacmini temsil etmektedir. Eşitlik A.12 ile 10 ifadeleri karşılaştırıldığında polimer-çözücü etkileşme parametresi bir mol çözücü için Eşitlik A.13 ile ifade edilebileceği görülmektedir.

$$\chi_1 = \frac{(\delta_1 - \delta_2) v \phi_1}{RT} \quad (\text{A.13})$$



EK-B: JELLERDE ŞİŞME VE BÜZÜLME İŞLEMİ; LI-TANAKA MODELİ

Bir çözücü içerisinde bulunan bir jele ait hareket denkelemi

$$f \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} \quad (\text{B.1})$$

olarak ifade edilmektedir. Burada $\vec{u}$ jel ağı için denge durumundan (şişme dengesi) ölçülen yerdeğiştirme vektörü, f çözücü ile jel ağı arasındaki sürtünme katsayısı ve $\vec{\sigma}$ zor (stress) tensörü olarak ifade edilmektedir. Herhangi bir şekilde zorlanan (strain) bir ortam için serbest enerji ifadesi,

$$F(\vec{r}) = \frac{1}{2} K (\vec{\nabla} \cdot \vec{u})^2 + \frac{1}{2} \mu (u_{ik} - \frac{1}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \delta_{ik})^2 \quad (\text{B.2})$$

şeklinde verilmektedir. Burada K ve μ sırasıyla külçe (bulk) ve kesme (shear) modüllerini temsil etmektedir. u_{ik} , zorlanma tensörü

$$u_{ik} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) \quad (\text{B.3})$$

olarak verilmektedir. Zor tensörü σ_{ik} ,

$$\sigma_{ik} = \frac{\partial F}{\partial u_{ik}} = K \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \delta_{ik} + 2\mu (u_{ik} - \frac{1}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \delta_{ik}) \quad (\text{B.4})$$

şeklinde yerdeğiştirme vektörü ve zorlanma tensörüne bağlıdır. Eşitlik B.4 Eşitlik B.1 içerisine yerleştirilirse,

$$f \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = (K + \frac{1}{3} \mu) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + \mu \vec{\nabla}^2 \vec{u} \quad (\text{B.5})$$

elde edilmektedir. Eşitlik B.5 $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \vec{\nabla}^2 \vec{u}$ özdeşliği kullanılarak tekrar yazıldığında elde edilen eşitlik

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \frac{(K + \frac{4}{3} \mu)}{f} \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \frac{\mu}{f} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) \quad (\text{B.6})$$

şeklinde yazılabilir. Burada $D_0 = (K + 4\mu/3)/f$ olacak şekilde kolektif difüzyon ifadesini tanımlarsak Eşitlik B.6,

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = D_0 \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \frac{\mu}{f} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) \quad (\text{B.7})$$

eşitliğine dönüşmektedir. Sonsuz uzunlukta bir silindir için radyal doğrultudaki şişme oranı silindirik koordinatlarda ϕ açısından bağımsız olacağından $\vec{u}$,

$$\vec{u} = u_r(r, t)\hat{r} + u_z(z, t)\hat{z} \quad (\text{B.8})$$

şeklinde ifade edilmektedir. Böylece Eşitlik B.7 içerisindeki ikinci terim sıfır olur ve saf difüzyon denklemi elde edilmiş olur.

$$\frac{1}{D_0} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) \quad (\text{B.9})$$

yazılır. Burada son iki eşitlik (B.8 ve 9) geniş disk jeller içinde geçerliliğini korumaktadır. Del operatörü, ∇ ve $\nabla \cdot \vec{u}$ ifadesinin silindirik kordinatlardaki gösterimi,

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} &= \frac{\partial}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{\phi} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z} \quad \text{ve} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{aligned}$$

şeklinde verilmektedir. Fakat burada sonsuz uzunluktaki silindir jel için yerdeğiştirme vektörünün ϕ açısından bağımsız olduğu varsayıldığından

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) + \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{B.10})$$

olarak yeniden yazılır.

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) &= \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{r} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z} \right) \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right] \\ \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) &= \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) \right] \hat{r} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \hat{z} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Böylece Eşitlik B.9 silindirik kordinatlarda

$$\frac{1}{D_0} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) \right] \hat{r} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \hat{z} \quad (\text{B.12})$$

olarak yazılabilir. Diğer taraftan Eşitlik B.8 zamana göre türetilirse,

$$\frac{1}{D_0} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \frac{1}{D_0} \frac{\partial u_r}{\partial t} \hat{r} + \frac{1}{D_0} \frac{\partial u_z}{\partial t} \hat{z} \quad (\text{B.13})$$

elde edilmektedir. Son iki eşitlikten karşılıklı bileşenler eşitlenirse

$$\frac{1}{D_0} \frac{\partial u_r}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) \right] \quad (\text{B.14})$$

eşitliği elde edilmektedir. Eşitlik B.14

$$\frac{1}{D_0} \frac{\partial u_r}{\partial t} - \frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r^2} = 0 \quad (\text{B.15})$$

şekilinde tekrar düzenlenebilir. Elde edilen bu differansiyel denklem değişkenlere ayırma metoduyla çözülebilir.

$$u_r(r, t) = R(r)T(t) \quad (\text{B.16})$$

olarak zaman ve radyal kısımlardan oluşan iki fonksiyon çarpımı şeklinde tanımlanabilir. Böylece B.15

$$\frac{1}{D_0} \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} - \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{1}{Rr} \frac{dR}{dr} + \frac{1}{r^2} = 0 \quad (\text{B.17})$$

dönüşmektedir. Eşitlik B.17 içerisinde soldaki ilk terim sadece zamana bağlı olduğundan

$$\frac{1}{D_0} \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -q^2 \quad (\text{B.18})$$

olarak yazılabilir. q ise bir sabit olup değişkenlere ayırma sabiti olarakta adlandırılır. Böylece radyal kısım

$$-q^2 - \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{1}{Rr} \frac{dR}{dr} + \frac{1}{r^2} = 0 \quad (\text{B.19})$$

olarak yazılmaktadır. Zamana bağlı kısmın çözümü (Eşitlik B.18)

$$T(t) \propto \exp(-D_0 q^2 t) \quad (\text{B.20})$$

olarak verilir. Radyal kısma bağlı differansiyel denklem $r^2 R$ ile çarpılıp tekrar düzenlenirse

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + r \frac{dR}{dr} + \left[q^2 r^2 - 1 \right] R = 0 \quad (\text{B.21})$$

ifadesi elde edilmektedir.

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \left[q^2 - \frac{1}{r^2} \right] R = 0 \quad (\text{B.22})$$

denkleminin çözümü Frobenius metodu ile bulunabilir. Eşitlik B.22 için Frobenius serisi

$$R(r, s) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+s} \quad (\text{B.23})$$

olarak önerilebilir.

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dr} &= \sum_{n=0}^{\infty} (n+s) a_n r^{n+s-1} \\ \frac{d^2 R}{dr^2} &= \sum_{n=0}^{\infty} (n+s)(n+s-1) a_n r^{n+s-2} \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

Eşitlik B.23 ve 24 Eşitlik B.22 içerisinde yazılırsa

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+s)(n+s-1) a_n r^{n+s-2} + \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} (n+s) a_n r^{n+s-1} + \left[q^2 - \frac{1}{r^2} \right] \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+s} = 0$$

elde edilir. Bu eşitlik r^{-2} ile bölünür ise

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} (n+s)(n+s-1) a_n r^{n+s} + \sum_{n=0}^{\infty} (n+s) a_n r^{n+s} \\ + q^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_{n-2} r^{n+s-2} - \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+s} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

eşitliği ve q^2 terimi için $n-2 \rightarrow n$ dönüşümü ile

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} (n+s)(n+s-1) a_n r^{n+s} + \sum_{n=0}^{\infty} (n+s) a_n r^{n+s} \\ + q^2 \sum_{n=2}^{\infty} a_{n-2} r^{n+s} - \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+s} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

eşitliği yazılmaktadır. Eşitlik B.26 içerisinde tüm toplam ifadesi $n=2$ den başlatılırsa yani seri içerisinde 0. ve 1. terimler ayrılır ise

$$a_0 r^s [s^2 - 1] + a_1 r^{s+1} [s(s+2)] + \sum_{n=2}^{\infty} [(n+s)(n+s-1) + (n+s) - 1] a_n + q^2 a_{n-2} r^{n+s} = 0 \quad (B.27)$$

eşitliği elde edilir. Böylece,

$$s^2 - 1 = 0 \quad (B.28)$$

eşitliğinden birbirinden bağımsız, $s = \pm 1$ için çözüm elde edilir. Diğer taraftan

$$s(s+2)a_1 = 0 \quad (B.29)$$

sağlanması için s sıfırdan farklı olduğu için $a_1 = 0$ olmak zorundadır. Bu nedenle $a_0 \neq 0$, $s = 1$ ve $a_1 = 0$ için tekrarlanma (recurrence) bağıntısı

$$\begin{aligned} [(n+1)(n+1-1) + (n+1) - 1] a_n + q^2 a_{n-2} &= 0 \\ [(n+1)n + n] a_n + q^2 a_{n-2} &= 0 \\ n(n+2) a_n &= -q^2 a_{n-2} \\ a_n &= -\frac{q^2}{n(n+2)} a_{n-2} \quad (n \geq 2) \end{aligned} \quad (B.30)$$

elde edilmektedir. Bu ifadeden n değerleri için genel bir ifade türetilecektir. Böylece, $n = 2$ için,

$$a_2 = -\frac{q^2}{2.4} a_0 = -\frac{q^2}{2^2.1!.2} a_0$$

$n = 4$ için,

$$a_4 = -\frac{q^2}{4.6} a_2 = a_4 = \frac{q^4}{2.4.4.6} a_0 = \frac{q^4}{2^4.2!.2.3} a_0$$

$n = 6$ için,

$$a_6 = -\frac{q^2}{6.8} a_4 = -\frac{q^6}{2.4.4.6.6.8} a_0 = -\frac{q^6}{2^6.3!.2.3.4} a_0$$

$$\begin{aligned} &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ a_{2n} &= (-1)^n \frac{q^{2n} a_0}{2^{2n} n! 2.3.4.5...(n+1)} \end{aligned} \quad (B.31)$$

genel ifadesi elde edilmektedir. Burada, $2.3.4.5...(n+1) = \frac{(n+1)!}{1}$ olduğundan Eşitlik B.31 tekrar düzenlenirse,

$$a_{2n} = (-1)^n \frac{q^{2n} a_o}{2^{2n} n! (n+1)!} \quad (\text{B.32})$$

eşitliğine ulaşılır. $a_1 = 0$ olarak bulunduğu için

$$a_1 = 0 = a_3 = \dots = a_{2n+1} = 0 \quad (\text{B.33})$$

olarak bulunur. Böylece, $s = 1$ olmak üzere $R(r, s)$ serisi tekrar düzenlenirse,

$$\begin{aligned} R(r, 1) = R(r) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} r^{2n+1} \\ R(r) &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n a_o \frac{1}{q 2^{2n} n! (n+1)!} (qr)^{2n+1} \end{aligned} \quad (\text{B.34})$$

elde edilir. Bu çözüm keyfi bir a_o değeri için bir çözüm oluşturmaktadır. Oysaki $a_o = \frac{q}{2}$ seçilirse birinci dereceden Bessel fonksiyonu $J_1(qr)$ çözümleri elde edilir.

$$J_1(qr) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{n! (n+1)!} \left(\frac{qr}{2} \right)^{2n+1} \quad (\text{B.35})$$

Eşitlik B.35 sonsuz seriler, tüm r değerleri için yakınsak olacaktır. Böylece $R(r) = J_1(qr)$ şeklinde ifade edilmektedir. Radyal kısımdan elde edilen bu çözüm ile zamana bağlı kısımdan elde edilen çözüm birleştirilirse,

$$\begin{aligned} u_r(r, t) &= R(r)T(t) \\ u_r(r, t) &\propto \exp(-D_0 q^2 t) J_1(qr) \\ u_r(r, t) &= \Delta \sum A_n \exp(-D_e q_n^2 t) J_1(q_n r) \end{aligned} \quad (\text{B.36})$$

şekilinde bir genel çözüm ifadesine ulaşılmaktadır. Burada Δ denge durumunda yarıçaptaki toplam değişimi ve D_e r ve t nin fonksiyonu olan etkin difüzyon katsayısını temsil etmektedir. Uzun silindirik jelde, boyuna ve radyal doğrultulardaki şişme oranı aynı olup

$$\frac{u_r(r, t)}{r} = \frac{u_z(a, t)}{a} \quad (\text{B.37})$$

şeklinde ifade edilmektedir. Böylece z doğrultusundaki genel çözüm

$$u_z(r, t) = \Delta \frac{z}{a} \sum A_n \exp(-D_e(a, t) q_n^2 t) J_1(q_n a) \quad (\text{B.38})$$

olarak elde edilir. $\alpha_n = q_n a$ özdeğerleri $\sigma_{rr}(a, t) = 0$ şartının sağlanması ile elde edilir.

$$\sigma_{rr}(a, t) = (K + 4\mu/3) \left[\frac{\partial u_r}{\partial r} + (1 - 2 \frac{\mu}{(K + 4\mu/3)}) (\frac{u_r}{a} - u_{zz}) \right] \quad (B.39)$$

Burada $M = K + \frac{4\mu}{3}$ boyuna modül ve $R = \frac{\mu}{M}$ kesme modülü ve boyuna modülün oranı olarak tanımlanırsa,

$$M \left[\frac{\partial u_r}{\partial r} + (1 - 2R) (\frac{u_r}{a} - u_{zz}) \right] = 0 \quad (B.40)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik B.36 ve 38 kullanılarak

$$\begin{aligned} \alpha_n J_0(\alpha_n) - J_1(\alpha_n) &= 2(2R - 1)J_1(\alpha_n) \\ R &= \frac{1}{4} \left[1 + \frac{\alpha_n J_0(\alpha_n)}{J_1(\alpha_n)} \right] \end{aligned} \quad (B.41)$$

eşitliği elde edilmektedir. A_n katsayısı ise

$$\begin{aligned} A_n &= \frac{2(3 - 4R)}{\alpha_n^2 - (4R - 1)(3 - 4R)} \frac{1}{J_1(\alpha_n)} \\ B_n &= \frac{2(3 - 4R)}{\alpha_n^2 - (4R - 1)(3 - 4R)} \\ A_n &= B_n \frac{1}{J_1(\alpha_n)} \end{aligned} \quad (B.42)$$

şeklinde verilmektedir. Böylece elde edilen radyal ve boyuna doğrultulardaki genel çözümler tekrar yazılırsa

$$\begin{aligned} u_r(r, t) &= \Delta \sum B_n \exp(-t/\tau_n) \\ u_z(r, t) &= \Delta \frac{z}{a} \sum B_n \exp(-t/\tau_n) \end{aligned} \quad (B.43)$$

olarak verilmektedir. Burada şişme zaman sabiti

$$\tau_n = \frac{a^2}{D_e \alpha_n^2}$$

olarak elde edilmektedir.

Geniş Disk Şeklindeki Bir Jelin Şişme Kinetiği

Geniş bir disk şekline sahip ($z = \pm a$) jel ağı içindeki herhangi bir noktanın hareket denklemi,

$$\frac{1}{D_0} \frac{\partial u_z}{\partial t} = \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \quad (\text{B.44})$$

şeklinde ifade edilmektedir. Daha önce yapıldığı gibi değişkenlere ayırma metodu ile Eşitlik B.44 çözülebilir.

$$u(z) = Z(z)T(t)$$

u_z zamana ve konuma bağlı iki fonksiyon çarpımı olarak ifade edilirse Eşitlik B.44 yardımıyla,

$$\frac{1}{D_0} \left[\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} \right] = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} \quad (\text{B.45})$$

eşitliği elde edilir. Bu differansiyel denkleminin zamana bağlı kısmının çözümü, q reel bir sabit olmak koşulu ile,

$$T(t) \approx \exp(-D_0 q^2 t) \quad (\text{B.46})$$

ifade edilebilir. Böylece B.45 eşitliği içerisinde konuma bağlı kısım,

$$\frac{d^2 Z}{dz^2} + q^2 Z = 0 \quad (\text{B.47})$$

olarak yazılabilir. A ve B keyfî sabitleri temsil etmek üzere Eşitlik B.47'nin çözümü,

$$Z(z) = A \cos zq + B \sin zq \quad (\text{B.48})$$

şeklindedir. $u_z = u_z(z, t)$ tek fonksiyon özelliğine sahip olduğundan,

$$u_z = \Delta \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin q_n z \exp[-D_e(z, t) q_n^2 t] \quad (\text{B.49})$$

genel çözümü elde edilir. Eşitlik B.37 kullanılarak

$$u_r = \Delta \frac{r}{a} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin q_n a \exp[-D_e(a, t) q_n^2 t] \quad (\text{B.50})$$

çözümüne ulaşılır. Şişme sırasında önce difüzyon işlemi daha sonra kesme relaxasyon işlemi gerçekleşmektedir. Kesme relaxasyonu sırasında her bir hacim elemanı kendi hacmini korumalıdır yani hacimde herhangi bir değişim olmaksızın bu işlem gerçekleşmektedir. O halde hacim sabit kalacaksa, kesme relaxasyonu öncesi ve sonrası hacimler,

$$(r + u_r + \delta u_r)^2 (z + u_z + \delta u_z) = (r + u_r)^2 (z + u_z + \delta \bar{u}_z) \quad (\text{B.51})$$

şeklinde yazılmaktadır. Bu eşitlik daha yalın bir şekilde

$$\begin{aligned} \frac{\delta u_z}{\delta t} + \frac{2(z + u_z)}{r + u_r} \frac{\delta u_r}{\delta t} &= \frac{\delta \bar{u}_z}{\delta t} \\ \frac{\delta u_z}{\delta t} \left[1 + \frac{2(z + u_z)}{r + u_r} \frac{\delta u_r}{\delta t} \left(\frac{\delta u_z}{\delta t} \right)^{-1} \right] &= \frac{\delta \bar{u}_z}{\delta t} \\ \frac{\delta u_z}{\delta t} &= \frac{1}{1 + \lambda^{-1}} \frac{\delta \bar{u}_z}{\delta t} \end{aligned} \quad (\text{B.52})$$

olarak yazılabilir. Burada

$$\lambda \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{1}{z + u_z} \frac{\partial u_z}{\partial t} \right) / \left(\frac{1}{r + u_r} \frac{\partial u_r}{\partial t} \right) \approx \frac{r}{2z} \left(\frac{\partial u_z}{\partial t} \right) / \left(\frac{\partial u_r}{\partial t} \right) \quad (\text{B.53})$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Geniş bir disk şekline sahip jel için sınır şartı,

$$\frac{\partial u_z(a)}{\partial z} + 2(1 - 2R) \frac{u_z(a)}{a} = 0 \quad (\text{B.54})$$

şeklindedir. Eşitlik B.49 kullanılarak kesme modülünün boyuna modüle oranı olan R ve A_n sabitleri

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{2} + \frac{\alpha_n}{4} \cot \alpha_n \\ A_n &= \frac{4}{\alpha_n} \frac{\sin \alpha_n - \alpha_n \cos \alpha_n}{2\alpha_n - \sin(2\alpha_n)} = B_n \frac{1}{\sin \alpha_n} \end{aligned} \quad (\text{B.55})$$

olarak bulunmaktadır. Böylece genel çözümler tekrar yazılırsa

$$\begin{aligned} u_z(z, t) &= \Delta \sum_n B_n e^{-t/\tau_n} \\ u_r(r, t) &= \Delta \frac{z}{a} \sum_n B_n e^{-t/\tau_n} \end{aligned} \quad (\text{B.56})$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada şişme zaman sabiti, $\tau_n = a^2 / D_e \alpha_n^2$ şeklinde olup etkin difüzyon katsayısı D_e , geniş bir disk için küresel şekle sahip bir jelin üçte biri yani, $D_e = \frac{1}{3} D_0$ şeklindedir.

Silindir ve Disk Jellerde Radyal ve Boyuna Doğrultularda Şişme Oranları

Rastgele bir şekle sahip polimerik jelin kesme enerjisi Eşitlik B.57 ile ifade edilmektedir.

$$F_{sh} = \mu \int_V \left[\left(u_{xx} - \frac{T}{3} \right)^2 + \left(u_{yy} - \frac{T}{3} \right)^2 + \left(u_{zz} + \frac{T}{3} \right)^2 \right] dV \quad (B.57)$$

Bu eşitlik içerisinde $T=(u_{xx}+u_{yy}+u_{zz})$ zorlanma (strain) tensörü, u_{ij} 'in izini oluşturmaktadır. Herhangi bir anda bu enerji minimize edilmektedir. Kesme modülü, $\mu=0$ olmadığı sürece jel içerisindeki her bir hacim elemanı için, herhangi bir küçük kesme deformasyonuna karşılık toplam enerjideki değişim sıfır olmalıdır.

$$\delta F_{sh} = 0 \quad (B.58)$$

Sonsuz uzunluktaki bir jel için z doğrultusundaki şişme oranı β olsun. Başlangıçtaki (şişmeden önce) jel içerisinde herhangi bir z noktasının şişme sırasında z' noktasına taşındığını düşünelim. Yeni noktanın şişme oranı, β ile arasındaki ilişki

$$z' = \beta z \quad (B.59)$$

ile verilmektedir. u_z için yerdeğiştirme vektörü yeni ve eski konum arasındaki farktan başka birşey değildir

$$u_z = z' - z = \beta z - z = z(\beta - 1) = z u_{zz} \quad (B.60)$$

Burada $u_{zz}=\beta-1$ olarak alınmaktadır. Böylece sonsuz uzunluktaki bir silindirik jelde, u_{zz} konumdan bağımsızdır. Bu nedenle verilen herhangi bir u_{rr} için u_{zz} , toplam kesme enerjisi Eşitlik B.57 ifadesinin u_{zz} 'ye göre türevinin alınması ile Eşitlik B.61 elde edilmektedir

$$\frac{\partial F_{sh}}{\partial u_{zz}} = 0 = \mu \int_V \left\{ -2(2u_{xx} - u_{yy} - u_{zz}) - 2(2u_{yy} - u_{xx} - u_{zz}) + 4(2u_{zz} - u_{yy} - u_{xx}) \right\} dV \quad (B.61)$$

Eşitlik B.61 içerisindeki terimler daha yalın bir şekilde yazılıp u_{zz} 'yi aynen koruyarak u_{xx} ve u_{yy} sırası ile u_{rr} ve $u_{\phi\phi}$ alınıp silindirin kesit alanı boyunca integral alınması sonucunda

$$\int_A \left[u_{zz} - \frac{u_{rr} + u_{\phi\phi}}{2} \right] dA = 0 \quad (B.62)$$

elde edilir. B.62 içerisindeki integral iki kısıma ayrılabilir.

$$\int_A u_{zz} dA - \int_A \left[\frac{u_{rr} + u_{\phi\phi}}{2} \right] dA = 0 \quad (\text{B.63})$$

u_{zz} nin r 'den bağımsız olması nedeni ile Eşitlik B.63 içerisindeki ilk integral dA kesit alanı A gibi bir sabit alınarak hesaplanabilir. Çünkü. Eğer bu işlem gerçekleştirilirse

$$u_{zz} = \frac{1}{A} \int \left[\frac{u_{rr} + u_{\phi\phi}}{2} \right] dA \quad (\text{B.64})$$

elde edilmektedir. Bu Eşitlikten anlaşılacağı üzere u_{zz} diğer diagonal elemanların ortalamasından başka birşey değildir. $u_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}$ ve $u_{\phi\phi} = \frac{u_r}{r}$ Eşitlik B.64 içerisinde yazılırsa

$$u_{zz} = \frac{1}{2A} \int \left[\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right] dA \quad (\text{B.65})$$

elde edilmektedir. Silindir için kesit alan ifadesini $dA = 2\pi r dr$ olarak verilmektedir. Burada z silindirin yüksekliğini göstermektedir.

$$u_{zz} = \frac{1}{2A} \int \left[\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right] 2\pi r dr = \frac{\pi z}{A} \int \left[\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right] dr \quad (\text{B.66})$$

Eşitlik B.66 içerisindeki parantez içi farklı bir şekilde yazılabilir.

$$\frac{\partial}{\partial r} (u_r r) = \frac{\partial u_r}{\partial r} + u_r$$

Yukarıdaki eşitliğin kullanılması ile integral işlemi oldukça kolaylaşmaktadır. İntegral işlemi gerçekleştirildiğinde

$$u_{zz} = \frac{\pi z}{A} \int \left(\frac{\partial}{\partial r} (u_r r) \right) dr = \frac{\pi z a u_r}{A} \quad (\text{B.67})$$

Eşitlik B.67'in sol tarafı için Eşitlik B.60 kullanılır ve sağ tarafta a ile çarpılıp bölünür ise

$$\frac{u_z(z,t)}{z} = \frac{\pi a^2 u_r(a,t)}{aA} \quad (\text{B.68})$$

elde edilmektedir. $A = \pi za^2$ olduğundan Eşitlik B.68 yeni formuyla Eşitlik B.69 ile verilmektedir.

$$\frac{u_z(z,t)}{z} = \frac{u_r(a,t)}{a} \quad (B.69)$$

Benzer bir şekilde disk şeklindeki bir jel için verilen $u_z(z,t)$ ile $u_r = u_{rr} \cdot r$ kullanılarak

$$\frac{u_r(r,t)}{r} = \frac{u_z(a,t)}{a} \quad (B.70)$$

eşitliği elde edilir. Disk şekline sahip jellerde, a jelin denge durumundaki kalınlığının yarısını temsil etmektedir.

Son iki eşitlik bizlere sonsuz uzunluktaki bir silindirik jeldeki ve disk şeklindeki bir jelde boyuna şişme oranının radyal doğrultuda şişme oranı ile aynı olduğunu söylemektedir.

Li-Tanaka Eşitliğinin Şişme Miktarına Bağımlılığı

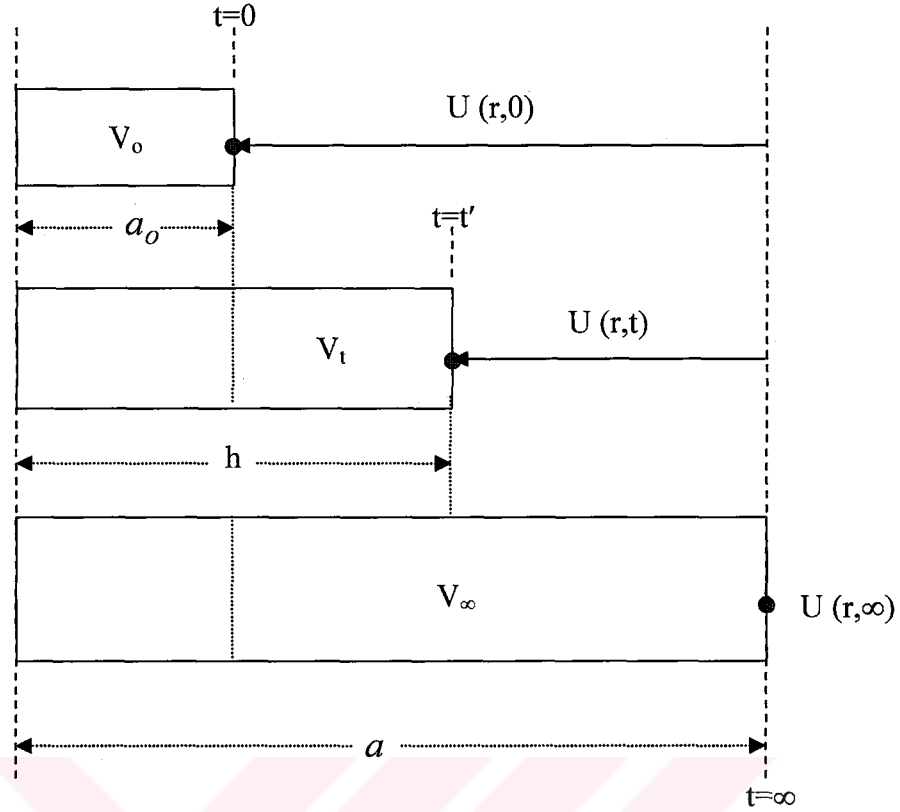
$t=0$ anında ilk kalınlığı a_0 ve hacmi V_0 olan geniş disk şeklindeki bir jelin çözücü içerisine yerleştirildiğini düşünelim. Şişme sırasında jelin herhangi bir $t=t'$ anında kalınlığı h ve şişen kısmının hacmi V_t olarak verilsin. Jel şişme dengesine ulaştığında (şişmenin son aşaması, $t=\infty$) kalınlık a ve jelin şişen kısmının hacmi ise V_∞ olarak kabul edelim. $t=\infty$ anında jel üzerindeki herhangi bir noktanın konumunu yerdeğiştirme vektörü $U(r, \infty)$ ile ifade edilebilir. Bu noktanın konumunu $t=t'$ anında $U(r,t)$ ve $t=0$ anında ise $U(r,0)$ olarak yerdeğiştirme vektörüne göre tanımlayalım. Şekil B.1 içerisinde bu jelin şişme aşaması verilen karakteristik parametreler ile ayrıntılı olarak verilmektedir.

$U(r,t)$ noktasının yerdeğişimi $a - h$ ile $U(r,\infty)$ noktasının yerdeğiştirmesi $a - a_0$ verilmektedir. Li-Tanaka denklemi içerisindeki $U(r,t)/U(r, \infty)$ oranı Eşitlik B.71 ile verilmektedir.

$$\frac{U(r,t)}{U(r,\infty)} = \frac{a - h}{a - a_0} \quad (B.71)$$

Bu eşitliğin payına $\pm a_0$ eklenirse

$$\frac{U(r,t)}{U(r,\infty)} = \frac{(a - a_0) - (h - a_0)}{a - a_0} \quad (B.72)$$



Şekil B.1- Sonsuz geniş bir disk jelin şişmesi; $U(r,\infty)$ şişme dengesindeki, $U(r,t)$ herhangi bir andaki ve $U(r,0)$ başlangıç anındaki jele ait yerdeğiştirme vektörünü temsil etmektedir.

ifadesi elde edilmektedir. Şişme sırasında disk jelin boyuna uzama miktarının yanında radyal genişlemenin küçük olduğu kabul edilir ise disk jelin yarı çapı, R yaklaşık sabit alınabilir. Böylece Eşitlik B.72 πR^2 ile çarpılıp bölünürse

$$\frac{U(r,t)}{U(r,\infty)} = \frac{\pi R^2(a - a_0) - \pi R^2(h - a_0)}{\pi R^2(a - a_0)} \quad (\text{B.73})$$

bağıntısı elde edilmektedir. Diğer taraftan şişme sırasında jelin hacimleri

$$V_t = \pi R^2(h - a_0)$$

$$V_\infty = \pi R^2(a - a_0)$$

olarak verilmektedir. Eşitlik B.73 disk jelin şişen kısımlarının hacimleri cinsinden ifade edilirse

$$\frac{U(r,t)}{U(r,\infty)} = \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty} \quad (\text{B.74})$$

ifadesine ulaşılır. Jelin şişmesi sırasında hacim farklılığı neden olan olay, jel içerisine difüz olan çözücü miktarı olduğundan buradaki hacimler yerine jelin şişme

miktarının yazılabileceği aşıkardır. Bu nedenle Eşitlik B.74 içerisindeki disk şeklinde bir jelin yerdeğiştirme vektörü jelin şişme miktarına göre tekrar düzenlenirse

$$\frac{U(r,t)}{U(r,\infty)} = \frac{W_\infty - W_t}{W_\infty} \quad (\text{B.75})$$

eşitliği elde edilmektedir. Eşitlik B.75 Li-Tanaka denklemi içerisinde konulursa

$$\frac{U(r,t)}{U(r,\infty)} = \frac{W_\infty - W_t}{W_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-t/\tau_n) \quad (\text{B.76})$$

eşitliği şişme ve büzülme kinetiğini tasvir etmek için elde edilmiş olur.



EK-C : ZAMAN AYRIMLI FLORESANS TEKNİĞİNDE BOZUNUM EĞRİLERİNİN FİT İLKELERİ ve AKIŞ DİAGRAMI

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

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

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

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

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

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

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

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

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

olarak tekrar yazılabilir. Burada

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

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

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

Bu eşitlik içerisinde üstel ifade tekrar düzenlenirse

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

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

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

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

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

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

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

ve

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

ifadeleri bulunur.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$R_i = I_i(t) - I_i^k(t) \quad (C.15)$$

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

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

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

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

$$C_{r_j} = \frac{\frac{1}{m} \sum_{i=n_1}^{n_1+m-1} r_i r_{i+j}}{\frac{1}{n_3} \sum_{i=n_1}^{n_2} [r_i]^2} \quad (C.17)$$

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

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

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

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

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

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

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

eşitliği elde edilmektedir. Eşitlik C.18 kullanılırsa

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_i \frac{I_i - \left[I_i^1 + \frac{\partial I_i^1}{\partial A} dA + \frac{\partial I_i^1}{\partial \tau} d\tau \right]}{s_i^2} \left[-\frac{\partial I_i^1}{\partial A} \right] \\ \sum_i \frac{(I_i - I_i^1)}{s_i^2} \left[\frac{\partial I_i^1}{\partial A} \right] &= \sum_i \frac{\partial I_i^1}{\partial A} \frac{\partial I_i^1}{\partial A} dA + \sum_i \frac{\partial I_i^1}{\partial \tau} \frac{\partial I_i^1}{\partial A} d\tau \end{aligned} \quad (C.21)$$

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

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

elde edilmektedir. Eşitlik C 21 ve 22 içerisinde bulunan ifadeleri

$$\begin{aligned} M(1) &= \frac{\partial I_i^1}{\partial A} & M(2) &= \frac{\partial I_i^1}{\partial \tau} \\ T(1) &= dA & T(2) &= d\tau \end{aligned}$$

olarak tanımlayıp tekrar düzenlenirse

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{M(1)M(1)}{s_i^2} T(1) + \sum_i \frac{M(1)M(2)}{s_i^2} T(2) &= \sum_i \frac{M(1)}{s_i^2} (I_i - I_i^1) \\ \sum_i \frac{M(1)M(2)}{s_i^2} T(1) + \sum_i \frac{M(2)M(2)}{s_i^2} T(2) &= \sum_i \frac{M(2)}{s_i^2} (I_i - I_i^1) \end{aligned} \quad (C.23)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade matris elemanları şeklinde yazılırsa

$$\begin{vmatrix} \sum_i \frac{M(1)M(1)}{s_i^2} & \sum_i \frac{M(1)M(2)}{s_i^2} \\ \sum_i \frac{M(1)M(2)}{s_i^2} & \sum_i \frac{M(2)M(2)}{s_i^2} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} T(1) \\ T(2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sum_i \frac{M(1)}{s_i^2} (I_i - I_i^1) \\ \sum_i \frac{M(2)}{s_i^2} (I_i - I_i^1) \end{vmatrix} \quad (C.24)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} AA^{-1}B &= CA^{-1} \\ B &= CA^{-1} \end{aligned} \quad (C.26)$$

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

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

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

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

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

4-Fit fonksiyonu hesaplanması yapılır.

5-Elde edilen fit fonksiyonu ile lamba pulsunun konvlsyonu gerçekleştirilir.

6- χ^2 değerı hesaplanır.

7-Ağırlıklı rezidü hesaplanır.

8-Marquardt protokolüne göre herbir artım için parametreler hesaplanır.

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

10- χ^2 değerleri bir öncekine göre karşılaştırılır delta değerinden düşükse fit işlemi durmaktadır.

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

12-Elde edilen fit parametreleri yazdırılır.

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Sivas'ta doğan yazar, 1986 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fizik Bölümüne kayıt yaptırdı. Yazar, 1990 yılında Fizik Bölümünden mezuniyetinden sonra aynı bölümde araştırma görevlisi olarak 1994 yılına kadar çalıştıktan sonra YÖK burslusu olarak yurtdışına gönderilmek üzere Balıkesir Üniversitesi Fizik Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Yazar 1994 yılında Illinois Institute of Technology, Chicago, USA Fizik Bölümünde başladığı master programını 1996 yılında tamamlayarak yurda döndü. 1997 yılında doktora eğitimi için İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Bölümüne görevlendirilen yazar halen araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

