

175862

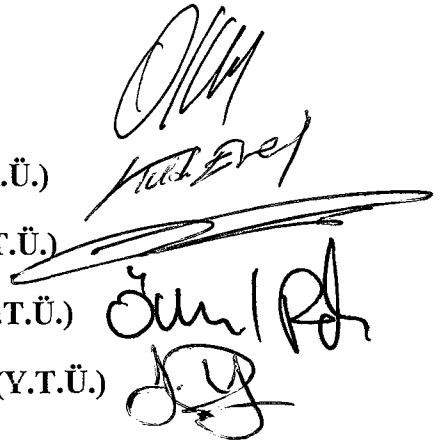
**AKRİLAMİD ESASLI ANYONİK HİDROJELLERİN
POLİMER ÇÖZELTİLERİ İÇİNDEKİ ŞİŞME
DAVRANIŞLARI**

DOKTORA TEZİ

**Y. Kimyager Demet MELEKASLAN AYDINOĞLU
(509962004)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Eylül 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Kasım 2003**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Oğuz OKAY
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Yıldırım ERBİL (K.Ü.)
Prof.Dr. Candan ERBİL (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Önder PEKCAN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ferdane YILMAZ (Y.T.Ü.)



MART 2004

ÖNSÖZ

Başta beni yetiştiren ailem ve eşim Seyit Aydınoğlu'na tez çalışmalarım boyunca bana karşı gösterdikleri sonsuz destekten dolayı çok teşekkür ederim.

Bana, kendisi ile çalışma olanağı veren ve çalışmalarım boyunca danışmanım olarak her konuda yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Oğuz OKAY'a ve tezimin çeşitli aşamalarında büyük küçük katkısı olan herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.

MART 2004

Demet MELEKASLAN AYDINOGLU

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖZET	xiv
SUMMARY	xv

1. GİRİŞ	1
2. POLİMERİK JELLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	5

2.1. Polimerik jellerin şişme özellikleri	5
2.1.1. Şişme ve şişme oranı	5
2.1.2. Şişmeye etki eden faktörler	10
2.1.3. Jellerin hacim faz geçişi ve moleküler etkileşimler	14
2.1.4. Polimerik jellerde şişme termodinamiği ve Flory-Rehner teorisi	17
2.1.4.1. Saf bir çözücü içerisinde şişme termodinamiği	39
2.1.4.2. Saf bir lineer polimer eriyiği içinde jelin şişme termodinamiği	47
2.1.4.3. Bir polimer çözeltisi içerisindeki jelin şişme termodinamiği	49
2.1.5. Polimerik jellerde hacim faz geçişinin termodinamik analizi	53
2.2. Polimerik jellerin mekanik özellikleri	60
2.2.1. Jellerin elastisite özellikleri ve elastik modül	60
2.2.2. Jellerin elastik modülüne etki eden faktörler	69

3. POLİELEKTROLİT JELLER	70
---------------------------------	-----------

3.1. Polielektrolit jellerin tanımı ve şişme özellikleri	70
3.1.1. Ağyapı özelliklerinin polielektrolit jelin şişmesine etkisi	71
3.1.1.1. Ağyapının yükü	71
3.1.1.2. Ağyapının yük yoğunluğu	73
3.1.1.3. Ağyapıdaki yüklü grupların hidrofobik karakteri	74
3.1.1.4. pKa	75
3.1.1.5. Ağyapıda ana zincirin hidrofobik karakteri	75

3.1.1.6. Ağyapıda ana zincirin hidrofilik karakteri	75
3.1.1.7. Yük yoğunluğun jelin alt kritik çözünme sıcaklığına (LCST) bağlı şişme davranışına etkisi	75
3.1.2. Jelin şişirildiği çözücünün özellikleri	77
3.1.2.1. pH	77
3.1.2.2. Çözeltinin iyonik kuvveti ve valensi	77
3.1.2.3. Çözücü kalitesi	78
3.1.2.4. Tuz çözeltisi etkisi	79
3.1.2.5. Polimer çözeltileri	80
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	81
4.1. Kullanılan kimyasal maddeler	81
4.2. Kullanılan alet ve cihazlar	83
4.3. Deneysel yöntemler	85
4.3.1. Hidrojellerin sentezi	85
4.3.1.1. İyonik ve iyonik olmayan AAm jellerinin sentezi	85
4.3.1.2. İyonik ve iyonik olmayan NIPA jellerinin sentezi	86
4.3.2. Şişme ölçümleri	89
4.3.3. Absorpsiyon ölçümleri	92
4.3.4. Mekanik ölçümler	94
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	97
5.1. AAm jelleri ile yapılan çalışmaların sonuçları	97
5.1.1. AAm jellerinin su içerisindeki şişme davranışları	97
5.1.2. AAm jellerinin PEG eriyikleri içindeki şişme davranışları	110
5.1.3. AAm jellerinin sulu PEG çözeltileri içerisindeki şişme davranışları	115
5.2. NIPA jelleri ile yapılan çalışmaların sonuçları	123

5.2.1. NIPA jellerinin su içersindeki şişme davranışları	123
5.2.2. Su içersinde şişmiş NIPA jellerinin elastik özellikleri	124
5.2.3. NIPA jellerinin PEG eriyikleri içersindeki şişme davranışları	126
5.2.4. PEG eriyikleri içersindeki NIPA jellerinin elastik özellikleri	131
5.2.5. NIPA jellerinin sulu PEG çözeltileri içersindeki şişme davranışı	
sonuçları	135
5.2.5.1. Sabit oda sıcaklığındaki denemelerin sonuçları	135
5.2.5.2. Çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen denemelerin sonuçları	151
6. SONUÇLAR	161
KAYNAKLAR	167
ÖZGEÇMİŞ	182

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. pH’a duyarlı hidrojellerin sentezinde kullanılan bazı monomerler.	71
Tablo 3.2. Bu bölümde kısaltılmış isimleri ile geçen monomer ve polimerlerin listesi.	72



ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 1.1	: Polimer ağyapının şematik görünümü ve hacim faz geçişleri.	3
Şekil 2.1	: Jellerin sentez sonrası ve şişmiş durumdaki polimer hacim fraksiyonları.	6
Şekil 2.2	: Bir çapraz bağlayıcı molekülünün bağladığı ünite sayısı (N) ve iki çapraz bağ noktası arasında yeralan bir polimer zincirinin ortalama molekül ağırlığının ($\bar{M}_c$) polimer ağyapısı üzerindeki şematik görünümü.	12
Şekil 2.3	: Polimerik jellerde moleküler etkileşimin şematik görüntüsü.	14
Şekil 2.4	: Flory-Huggins teorisinde öngörülen kafes modeli.	19
Şekil 2.5	: Bir polimer zincirinin bir kartezyen sisteminde üç boyutlu olarak görünümü.	28
Şekil 2.6	: Gauss dağılım fonksiyonunun grafik üzerindeki görünümü.	30
Şekil 2.7	: Zincir uçları arasındaki mesafe (r) ile entropinin (S) değişimi.	32
Şekil 2.8	: Bir polimer zincirinin serbest halde ve gerilerek deforme edildikten sonra kartezyen koordinatı üzerindeki görünümü.	32
Şekil 2.9	: Jellerin şişme esnasında jel içersine çözücü moleküllerinin nüfuz etmesi ile $\Delta G_{\text{şişme}}$ 'de meydana gelen değişim.	41
Şekil 2.10	: İyonik jellerin şişme prosesi ve bu proseste karşı iyonların rolü.	44
Şekil 2.11	: Lineer bir polimer eriyiği içersine konulan ve lineer polimer ile polimer ağyapıdan meydana gelen jelin şematik görünümü.	47
Şekil 2.12	: Bir polimer çözeltisi içersine konulan ve polimer ağyapı, lineer polimer ve çözücünden meydana gelen jelin şematik yapısı.	49
Şekil 2.13	: İdeal bir gazın basınç-hacim diyagramı.	53
Şekil 2.14	: Gerçek gazların basınç-hacim diyagramları.	54
Şekil 2.15	: Gerçek gazların van der Waals eşitliğine göre elde edilen basınç-hacim diyagramları.	56
Şekil 2.16	: Jellerin şişme esnasındaki osmotik basınç (π) ve polimer hacim fraksiyonu (ν_2) diyagramı ve faz geçişleri.	58
Şekil 2.17	: Jel üzerine uygulanan kuvvet ve bu kuvvet etkisi ile jelin x, y ve z koordinatlarındaki deformasyon oranları (α_x, α_y ve α_z).	63
Şekil 2.18	: Jellerin sentez sonrası ve şişmiş durumlarına karşılık gelen deformasyon oranlarının ağyapı üzerinde şematik görünümü	64
Şekil 3.1	: Bir çözücü içersinde şişme dengesine ulaşmış bir polielektrolit jelin şematik yapısı.	70
Şekil 3.2	: Ağyapının yük cinsinin jelin pH'a duyarlı şişmesine etkisi.	73
Şekil 3.3	: Jelin yük yoğunluğunun şişmeye etkisi.	74
Şekil 3.4	: Sıcaklığa duyarlı bir polielektrolit jelin yük yoğunluğunun, jelin LCST davranışına etkisi.	76

Şekil 3.5	: Karşı iyonlarının bazılarının hareketli, bazılarının iyon çifti halinde, bazılarının ise multipler oluşturmuş durumuyla bir polielektrolit jelin şematik yapısı.	79
Şekil 4.1	: Elastik modül cihazının şematik görünümü.	85
Şekil 4.2	: AAm hidrojenlerinin sentez reaksiyonları.	88
Şekil 4.3	: NIPA hidrojenlerinin sentez reaksiyonları.	89
Şekil 4.4	: Jellerin şişme denemelerinin aşamalarının şematik görünümü.	91
Şekil 4.5	: PEG çözeltileri içerisinde şişme dengesine ulaşmış jellerin PEG hacim fraksiyonlarının bulunmasında gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemleri ve refraktometrik ölçümler.	92
Şekil 4.6	: Belirli konsantrasyonlarda hazırlanmış PEG 200-su ve PEG 300-su karışımlarının refraktometrik ölçümleri sonucunda elde edilen refraktometrik indeks kalibrasyon eğrisi.	93
Şekil 4.7	: Elastik modül ölçümleri ve ölçümler esnasında jellerin durumu.	95
Şekil 5.1	: İyonik ve iyonik olmayan AAm jellerinin su içerisindeki hacimce şişme oranı (q_v) ile jelin iyonik komonomer (AMPS) mol fraksiyonu (x_i) arasındaki değişim.	98
Şekil 5.2	: İyonik ve iyonik olmayan AAm jellerinin, iyonik grup mol fraksiyonu (x_i) ile iyonik grup segmentlerinin mol fraksiyonu (f) arasındaki değişim.	100
Şekil 5.3	: İyonik ve iyonik olmayan AAm jellerinin, su içerisinde iyonik komonomer segmentlerinin mol fraksiyonlarına (f) bağlı hacimce şişme oranları (q_v).	101
Şekil 5.4	: İyonik ve iyonik olmayan AAm jellerinin su içerisinde, jelin iyonik segment mol fraksiyonuna (f) bağlı şişme oranlarının (q_v), Flory-Rehner teorisi ile karşılaştırılması.	103
Şekil 5.5	: Deneysel sonuçlardan hesaplanan f , iyonik grup segmentlerinin mol fraksiyonu ile x_i , iyonik komonomer mol fraksiyonu arasındaki değişim.	107
Şekil 5.6	: AAm jellerinin sudaki şişme denemelerinden elde edilen deneysel f değerleri ile x_i iyonik grup mol fraksiyonu arasındaki değişimin N , polimer ağı yapının iki çapraz bağ noktası arasındaki ünite sayısına olan bağılığı.	108
Şekil 5.7	: PEG eriyikleri içerisinde bulunan AAm jellerinin, PEG'in molekül ağırlığına bağlı hacimce şişme oranları (q_v).	111
Şekil 5.8	: PEG eriyikleri içerisinde bulunan AAm jellerinin, PEG zincirlerinin segment sayısı y 'ye bağlı hacimce şişme oranları (q_v).	112
Şekil 5.9	: AAm ağı yapısı ile PEG molekülleri arasındaki etkileşme parametresi χ_{23} ile PEG zincirlerinin segment sayısı y arasındaki değişim.	114
Şekil 5.10	: Hacimce %10'dan 100'e kadar değişen oranlarda PEG 300 içeren PEG-su karışımlarına konulan AAm jellerinin, dış çözeltildeki PEG hacim fraksiyonu ϕ 'ye bağlı hacimce şişme oranları.	116
Şekil 5.11	: İyonik olmayan ve %3 AMPS içeren AAm jelinin dengedeki	120

	hacim şişme oranları q_v 'nin dış çözeltideki PEG 300'ün hacim fraksiyonu ϕ 'ye göre değişimi.	
Şekil 5.12	: Farklı miktarda iyonik grup içeriklerine sahip AAm jellerinin şişme oranlarında (q_v), dış çözeltideki PEG konsantrasyonu ϕ 'nin etkisinin teorik sonuçlarla karşılaştırılması.	122
Şekil 5.13	: NIPA ve AAm ağyapılarındaki iyonik grup mol fraksiyonu x_i 'nin hacimce şişme oranına (q_v) etkisi.	124
Şekil 5.14	: NIPA jellerinin sentez sonrası ve şişmiş elastik modül (G_0 ve G) değerlerinin jelin iyonik grup içeriği x_i 'ye göre değişimi.	125
Şekil 5.15	: PEG 200 eriyiği içinde bulunan NIPA jellerinin hacimce şişme oranlarının (q_v) sıcaklık ile değişimi.	127
Şekil 5.16	: PEG eriyiklerinde şişerek dengeye ulaşmış NIPA jellerinin hacimce şişme oranlarının (q_v) PEG'in molekül ağırlığına bağlılığı.	128
Şekil 5.17	: NIPA ve PEG arasındaki etkileşme parametresinin (χ_{23}), PEG zincirlerindeki segment sayısı y 'ye olan bağlılığı.	130
Şekil 5.18	: PEG eriyikleri içersindeki NIPA jellerinin elastik modüllerinin (G) jellerin polimer hacim fraksiyonları ν_2 'ye olan bağlılığı.	132
Şekil 5.19	: PEG eriyiklerinde bulunan NIPA jellerinin elastisite ölçümlerinden elde edilen , ağyapıda iki çapraz bağ noktası arasındaki ünite sayısı N 'in PEG zincirlerinin segment sayısı y 'ye göre değişim.	134
Şekil 5.20	: NIPA jellerinin PEG eriyikleri içersinde dengedeki hacimce şişme oranı (q_v) ile y/y_{kr} arasındaki değişim.	135
Şekil 5.21	: NIPA (içi dolu semboller) ve AAm jellerinin (içi boş semboller) hacimce şişme oranlarının (q_v), dış çözeltideki PEG 300 hacim fraksiyonu (ϕ) ile değişimi. (Şişme sıcaklığı = 25 °C)	137
Şekil 5.22	: PEG 300 zincirlerinin jel fazı içinde ve dışındaki dağılımının (ν_3 / ϕ), dış çözeltideki PEG300 konsantrasyonuna (ϕ) bağlılığı.	139
Şekil 5.23	: NIPA jellerinin hacimce şişme oranlarının (q_v), dış çözeltideki PEG 400 konsantrasyonu ϕ ile değişimi.	141
Şekil 5.24	: Su ve PEG 300 arasındaki etkileşme parametresi χ_{13} 'ün, dış çözeltideki PEG konsantrasyonu ϕ 'ye göre değişimi.	144
Şekil 5.25	: İyonik olmayan NIPA jelinin teorik olarak hesaplanan ve dış çözeltideki PEG 300 konsantrasyonuna (ϕ) bağlı bulunan hacimce şişme oranları (q_v).	145
Şekil 5.26	: İyonik olmayan NIPA jellerinin içindeki PEG 300 hacim fraksiyonunun (ν_3), dış çözeltideki PEG konsantrasyonu (ϕ) ile değişimi.	146
Şekil 5.27	: PEG-su etkileşme parametresi χ_{13} 'ün değişen değerlerinin, NIPA jellerin PEG çözeltilerindeki hacimce şişme oranı (q_v) ve PEG zincirlerinin jel fazı ve çözelti fazı arasındaki dağılımına	148

	olan etkisi.	
Şekil 5.28	: NIPA jelinin içerdiği iyonik grup miktarına bağlı olarak, dış çözeltideki PEG 300 konsantrasyonu ϕ 'nin, jellerin şişme hacimce oranına (q_v) etkisi.	149
Şekil 5.29	: NIPA jelinin içerdiği iyonik grup miktarına bağlı olarak, dış çözeltideki PEG 300 konsantrasyonu ϕ 'nin, jellerin PEG hacim fraksiyonuna (ν_3) etkisi.	150
Şekil 5.30	: İyonik olmayan ve %6 AMPS içeren NIPA jellerinin, PEG 300 çözeltileri içersinde 50 °C'deki hacimce şişme oranlarının, dış çözeltideki PEG konsantrasyonunu (ϕ) ile değişimi.	151
Şekil 5.31	: İyonik olmayan ve %6 AMPS içeren NIPA jellerinin, PEG 300 çözeltileri içersinde 50 °C'deki PEG dağılım parametrelerinin (ν_3 / ϕ) dış çözeltideki PEG hacim fraksiyonu (ϕ) ile değişimi.	153
Şekil 5.32	: %1 AMPS içeren NIPA jelinin PEG 300 çözeltileri içersinde, dış çözeltideki PEG konsantrasyonuna (ϕ) bağlı hacimce şişme oranının (q_v) sıcaklık ile değişimi.	154
Şekil 5.33	: %1 AMPS içeren NIPA jelinin PEG200 çözeltileri içersinde iki farklı sıcaklıktaki hacimce şişme oranlarının (q_v), dış çözeltideki PEG konsantrasyonu (ϕ) ile değişimi.	155
Şekil 5.34	: %1 AMPS içeren NIPA jelinin PEG200 çözeltileri içersinde iki farklı sıcaklıktaki PEG dağılım parametrelerinin (ν_3 / ϕ), dış çözeltideki PEG konsantrasyonu (ϕ) ile değişimi.	156
Şekil 5.35	: İyonik olmayan NIPA jelinin PEG 300 çözeltileri içersindeki, dış çözeltideki PEG konsantrasyonuna (ϕ) bağlı hacimce şişme oranlarına (q_v) sıcaklığın etkisi.	159
Şekil 5.36	: İyonik olmayan NIPA jelinin PEG 300 çözeltileri içersindeki, dış çözeltideki PEG konsantrasyonuna (ϕ) bağlı PEG dağılım parametresinin (ν_3 / ϕ) sıcaklık ile değişimi.	160

SEMBOL LİSTESİ

q_v	: Hacimce şişme oranı
q_w	: Ağırlıkça şişme oranı
v_2	: Şişmiş jelin polimer hacim fraksiyonu
v_2^0	: Sentez sonrası jelin polimer hacim fraksiyonu
V_{kuru}	: Kuru jelin hacmi
V_0	: Sentez sonrası jelin hacmi
V	: Şişmiş jelin hacmi
$m_{mon.}$	: Monomer ağırlığı
$V_{top.}$	: Jelin sentezi sırasında kullanılan bileşenlerin toplam hacmi
$\rho_{pol.}$	: Polimer yoğunluğu
c_0	: Monomerin başlangıç molar konsantrasyonu
$n_{mon.}$	: Monomerin mol sayısı
$M.A._{mon.}$	: Monomerin molekül ağırlığı
$\overline{V}_r$	: Polimer ağyapıyı meydana getiren segmentlerin ortalama molar hacmi
m_0	: Jelin sentez sonrası ağırlığı
m_{kuru}	: Jelin kuru durumdaki ağırlığı
q_F	: Sentez sonrası ağyapının kuru duruma göre ağırlıkça şişme oranı
d	: Çözücünün yoğunluğu
D_{kuru}	: Kuru jelin çapı
D_0	: Sentez sonrası jelin çapı
D	: Şişmiş jelin çapı
X	: Çapraz bağ oranı
N	: İki çapraz bağ noktası arasındaki segment sayısı
$\overline{M}_c$	: İki çapraz bağ noktası arasında yer alan bir polimer zincirinin ortalama molekül ağırlığı
χ	: Polimer ağyapı ile çözücü arasındaki etkileşim parametresi
V_m	: Polimer ve çözücünden meydana gelen karışımın molar hacmi
$\delta_{\text{çöz.}}, \delta_{pol.}$	: Çözücünün ve polimerin çözünürlük parametreleri
F	: Elektrostatik kuvvet
q_1, q_2	: Atom veya atom gruplarının yükleri
r	: Atom veya atom grupları arasındaki uzaklık
ε	: Dielektrik sabiti
$\Delta G_{\text{şişme}}$	: Şişme esnasındaki Gibbs serbest enerji değişimi

ΔG_{kar}	: Karışma serbest enerjisi
$\Delta G_{el.}$	: Elastik deformasyon serbest enerjisi
$\Delta H_{kar.}$	: Karışma entalpi değişimi
$\Delta S_{kar.}$	: Karışma entropi değişimi
k	: Boltzman sabiti
Ω_1, Ω_2	: Çözücü ve polimer moleküllerinin saf haldeki konfigürasyon sayısı
$\Omega_{1,2}$	: Polimer ve çözücü moleküllerinin karışım halindeki konfigürasyon sayısı
S_1, S_2	: Çözücü ve polimerin entropisi
$S_{1,2}$	: Polimer ve çözücünden oluşan karışımın entropisi
N_1, N_2	: Çözücü ve polimer molekülü sayısı
N	: Flory-Huggins kafes modelindeki toplam hücre sayısı
x	: Polimer moleküllerinin segment sayısı
ν_1, ν_2	: Çözücü ve polimerin hacim fraksiyonları
W_{11}, W_{22}, W_{12}	: Çözücü-çözücü, polimer-polimer, çözücü-polimer arasındaki temaslar
$\Delta W_{1,2}$	: Polimer-polimer ve çözücü-çözücü çiftlerinden bir polimer-çözücü çiftinin oluşumundaki enerji değişimi
z	: Kafes modelindeki hücrelerin komşu hücre sayısı
χ_{12}	: Çözücü ve polimer arasındaki etkileşim parametresi
n_1, n_2	: Çözücü ve polimerin mol sayıları
n_i	: i maddesinin mol sayısı
ν_i	: i maddesinin hacim fraksiyonu
χ_{ij}	: i ve j bileşenleri arasındaki etkileşim parametresi
r	: Polimer zinciri uçları arasındaki mesafe
l	: Bir segmentin uzunluğu
$\langle r^2 \rangle_0$	: Polimer zincirinin uçları arasındaki uzaklığın kareleri ortalaması
p	: Polimer zincirinin bir ucunun sabit iken diğer ucunun bir koordinasyon sisteminde belirli bir yerde bulunma olasılığı
S_0	: Zincirin gerilmemiş durumdaki entropisi
S	: Zincirin gerildikten sonraki entropisi
$\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$	: Zincirin x, y, z koordinatlarındaki deformasyon oranları
γ	: Polimer ağyapı içersindeki toplam zincir sayısı
$\bar{\gamma}$	: Ağyapıdaki zincirlerin mol sayısı
r_0, r	: Başlangıç ve gerilmiş durumda zincir uçları arasındaki mesafe
$\Delta\mu_1$	: Aşırı kimyasal potansiyel
μ_1, μ_1^0	: Çözücünün jel fazı içinde ve dışındaki kimyasal potansiyeli
ν_e	: Zincir konsantrasyonu
ΔG_i	: İyonik serbest enerji değişimi

π_{iyon}	: İyonların osmotik basıncı
f	: Polimer ağyapıda iyonik karakterdeki segmentlerin mol kesri
$\bar{V}_1$	: Çözücünün molar hacmi
c_{iyon}^{jel}	: Şişmiş jeldeki iyonik grup konsantrasyonu
$\Delta\mu_{1,iyon}$	: Jelin iyonik karakterde olmasından dolayı meydana gelen, çözücünün aşırı kimyasal potansiyeli
v_3	: Lineer polimerin hacim fraksiyonu
y	: Lineer polimerlerin segment sayısı
n_3	: Lineer polimerin mol sayısı
$\Delta\mu_3$	: Lineer polimerin aşırı kimyasal potansiyeli
χ_{23}	: Polimer ağyapı-lineer polimer etkileşme parametresi
χ_{13}	: Çözücü-lineer polimer etkileşme parametresi
ϕ	: Lineer polimerin çözelti fazındaki hacim fraksiyonu
$\Delta\mu_3^{jel}, \Delta\mu_3^{çöz.}$	: Lineer polimerin jel ve çözelti fazlarındaki kimyasal potansiyel değişimleri
ΔA_{el}	: Elastik deformasyon Helmholtz serbest enerji değişimi
W	: Jele uygulanan deformasyon işi
f	: Deformasyon kuvveti
G_{kuru}	: Jelin kuru durumdaki elastik modülü
α_0	: Jelin sentez sonrası durumdan şişmiş duruma geçmesi esnasındaki deformasyon oranı
α	: Jelin şişmiş durumdan deforme olmuş duruma geçmesi esnasındaki deformasyon oranı
λ	: Jelin sentez sonrası durumdan deforme olmuş duruma geçişi sırasındaki deformasyon oranı
Υ	: Jelin 1 ml. sindeki zincir sayısı
G_0, G	: Jelin sentez sonrası ve şişmiş durumdaki elastik modülleri
F	: Deformasyon için jej uygulanan kuvvet
A	: Jelin kuvvet uygulanan yüzey alanı
l_0	: Jelin deformasyona uğramadan önceki uzunluğu
Δl	: Deformasyondan sonra jelin uzunluğundaki değişim

AKRİLAMİD ESASLI ANYONİK HİDROJELLERİN POLİMER ÇÖZELTİLERİ İÇİNDEKİ ŞİŞME DAVRANIŞLARI

ÖZET

Kendi kuru ağırlıklarının birkaç yüz katı kadar su absorplayabilen hidrojeller, kimyasal yapılarına, kullanılan çözücüye, pH ve elektrik alan gibi dış uyarımlara bağlı olarak faz geçişi gösterirler. Bu özellikleri onların, tıp, kimya ve tarım uygulamalarında yaygın bir biçimde kullanılmalarına ve özellikle son yıllarda yoğun araştırma konusu olmalarına neden olmuştur.

Literatürde nötral ve iyonik hidrojellerin düşük molekül ağırlıklı çözücü veya çözücü karışımı içersindeki şişme davranışlarına dair çok sayıda çalışmaya rastlanmasına karşın, polimer çözeltileri içindeki şişme davranışlarına ilişkin çok fazla çalışma bulunmamaktadır.

İyonik ve iyonik hidrojellerin, lineer polimer çözeltileri içindeki şişme davranışlarını açıklamak için gerçekleştirilen bu çalışmada, hidrojel olarak iyonik ve iyonik olmayan poli(akrilamid) (PAAm) ve poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPA) jelleri, lineer polimer olarak da farklı molekül ağırlığına sahip bir seri poli(etilenglikol) (PEG) seçildi. Sulu PEG çözeltileri içersine konulan iyonik ve iyonik olmayan PAAm jellerinin iyonik grup miktarının, dış çözeltideki PEG konsantrasyonunun ve PEG'in molekül ağırlığının şişmeye olan etkisi incelendi. Diğer taraftan PNIPA jellerinde yukarıda belirtilen etkenler ile birlikte sıcaklığın şişmeye olan etkisi de araştırıldı.

İyonik olmayan ve %1 iyonik PAAm jellerinin dış çözeltideki PEG konsantrasyonu arttıkça sürekli bir büzülmeye, %3 ve 6 iyonik jelin sırasıyla % 70 ve % 80 PEG konsantrasyonlarında kesikli bir büzülmeye uğradığı, %10 iyonik jelin ise bütün PEG konsantrasyonlarında şişmiş durumda olduğu gözlemlendi.

PNIPA jellerinde ise bunun tam tersi olarak iyonik olmayan ve %1 iyonik jelin PEG çözeltileri içersinde reentrant faz geçişine uğradığı ve bu geçişin % 60 PEG konsantrasyonunda gerçekleştiği, %3, 6 ve 10 iyonik olan jellerin ise bütün PEG konsantrasyonlarında şişmiş durumda kaldığı görülmüştür. 25 – 50 °C aralığında , sıcaklık arttırıldığında ise PNIPA jelleri, içinde bulundukları PEG çözeltilerindeki su miktarına bağlı olarak büzülmüştür. Ancak PEG miktarı arttırıldıkça jelin şişmiş durumunu koruduğu , saf PEG içinde ise sıcaklığın, PNIPA jelinin şişme davranışına etki etmediği görülmüştür. Diğer taraftan bu çalışmada incelenen polimer ağyapı-lineer polimer ve çözücünden meydana gelen tersiyer sistemler için, Flory-Rehner teorisinden yararlanarak jelin şişme davranışı teorik olarak hesaplandı, deneysel sonuçlarla karşılaştırılıp, ortaya çıkan farkların nedenleri açıklandı.

SWELLING BEHAVIOR OF ACRYLAMIDE-BASED ANIONIC HYDROGELS IN POLYMER SOLUTIONS

SUMMARY

Hydrogels with the ability to absorb many hundred times their dry weight of solvent receive considerable attention and are widely used as absorbents in medical, chemical and agricultural applications. Hydrogels show phase transition depending on their chemical structure, solvent, pH and electric field etc.

In the literature, many studies have been published on the swelling behavior of hydrogels in low molecular weight solvents and solvent mixtures. In contrast, a few number of investigations have been reported on the swelling behavior of hydrogels in polymer solutions.

In this study, of which purpose is determination of the swelling behavior of neutral and ionic hydrogels in linear polymer solutions, the neutral and ionic poly(acrylamide) (PAAm) and poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPA) gels and poly(ethyleneglycol) (PEG) with different molecular weights were preferred as hydrogels and linear polymer, respectively. The effects of ionic group content, PEG concentration of outer aqueous PEG solution and molecular weight of PEG on the swelling behavior of hydrogels in PEG solutions are investigated. In addition to these effects, for PNIPA gels, the temperature effect on the swelling behavior was also researched.

According to the results of experiments, the neutral and 1 % ionic PAAm hydrogels deswelled continuously, while 3 and 6% ionic PAAm gels collapsed abruptly at 70 % and 80 % PEG concentrations, respectively. In contrast, 10 % ionic gels remained their swelling states in all PEG concentrations. Despite of PAAm hydrogels, neutral and 1% ionic PNIPA gels showed reentrant phase transition at 60 % PEG concentrations, while 3, 6 and 10 % ionic PNIPA gels remained their swelling states in all PEG concentrations.

The effect of temperature on the swelling of PNIPA gels was also investigated together with the ionic group content and PEG concentration effects. When the temperature is increased from 25 °C to 50 °C, PNIPA gels deswelled depending on the ionic group content of gels and the water content of PEG solutions. However, gels remained their swelling states at high PEG concentrations and the temperature did not affect to swelling behavior of PNIPA hydrogels in PEG melts. On the other hand, the theoretical calculations were performed to these ternary systems (polymer network-linear polymer-solvent) and tried to predict their swelling behavior by using Flory-Rehner theory. Findings from experiments were compared with the theoretical results and the differences between theory and experiment were interpreted.

1. GİRİŞ

Jel terimi genel olarak jöleye benzer bir yapıyı belirtmek için kullanılır. Ancak jeller jöleyi de içine alan çok sayıda birbirinden farklı sistemlerin sözkonusu olduğu materyallerdir. Fizik, kimya, biyoloji, tıp ve gıda gibi birçok bilimdalının araştırma konusu olan jellerin tam olarak net ve açık bir tanımı yoktur. Bununla beraber jeller en basit şekliyle katı ve sıvı olmak üzere iki bileşenden meydana gelen, katı-sıvı arası özellik gösteren maddelerdir. Yapısının büyük bir kısmını oluşturan sıvı, jelin yumuşak olmasını sağlarken, katı kısım sıvının akıp gitmesini önler ve yapının bir şekle ve biçime sahip olmasını sağlar. Katı bileşen sıvı için adeta taşıyıcı bir kap vazifesi görür.[1]

Jellerin en iyi ve en eski tanımlamalarından birini Hermans yapmıştır.[2] Hermans'a göre bir sisteme jel adını verebilmek için şu üç özelliği göstermesi gereklidir:

- Katı bir madde sıvı bir faz içerisinde tamamen dispers olmalı veya çözünmelidir.
- Mekanik kuvvet altında katı benzeri bir davranış göstermelidir.
- Dispers olmuş bileşen ve dispers ortamı her ikisi birden sistemin bütününde sürekli bir şekilde kendi kendilerine uzama hareketi yapmalıdır.

Daha sonraları ise Flory yapısal özelliklerine dayanarak jelleri 2 gruba ayırmıştır[3]:

- 1) Fiziksel Jeller: Moleküllerin hidrojen bağları, van der Waals etkileşimleri gibi fiziksel etkileşimlerle biraraya gelerek oluşturduğu tersinir polimer ağ yapılarıdır. Örneğin jelatin jelleri bu gruba girer.
- 2) Kimyasal Jeller: Birbirine çözünmez kovalent bağlarla bağlı polimer zincirlerinin meydana getirdiği ağ yapılarıdır. Örnek olarak vinil monomerlerinden elde edilen polimerik jeller verilebilir.

Bu çalışmanın inceleme konusu içersine giren kimyasal jeller, monomer üniteleri ve çapraz bağlayıcının uygun bir çözücü içersinde çapraz bağlanma polimerizasyonu ile meydana gelir. Kimyasal jeller hiçbir çözücüde çözünmez ve kimyasal ağ yapılarını

bozmazlar. Ancak uygun bir çözücü içersine konulduklarında ağ yapı şişer ve denge hacmine ulaşır. Suda şişen jellere “hidrojeller” denilir.

Eğer polimer ağ yapıda iyonik grup içeren üniteler varsa “polielektrolit jeller” meydana gelir. Polielektrolit jeller, polimer ağ yapıdaki yüklü ünitelerin karşı iyonlarının karışma entropisi nedeniyle su içersinde yüksüz hidrojellere göre çok daha fazla şişerler.

Çapraz bağlı jellerin özellikleriyle ilgili diğer bir ilginç nokta da jeldeki bütün polimer ünitelerinin kovalent çapraz bağlarla birbirine bağlı olması bakımından tek bir polimer molekülü olarak düşünülmesidir. Bu nedenle bir jel, bir tek polimer molekülünün davranışını makroskopik ölçekte göstermektedir. Diğer bir deyişle mikroskopik ölçekteki bir çok özelliğini makroskopik ölçekte görünür hale getirmektedir.[4,5] (Şekil.1.1)

Jellerin en önemli özelliklerinden biri de sıcaklık, pH, çözücü bileşimi, iyonik bileşim, elektriksel alan ve ışık gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal uyarıcılar karşısında hacimlerini değiştirmeleridir.[4,6]

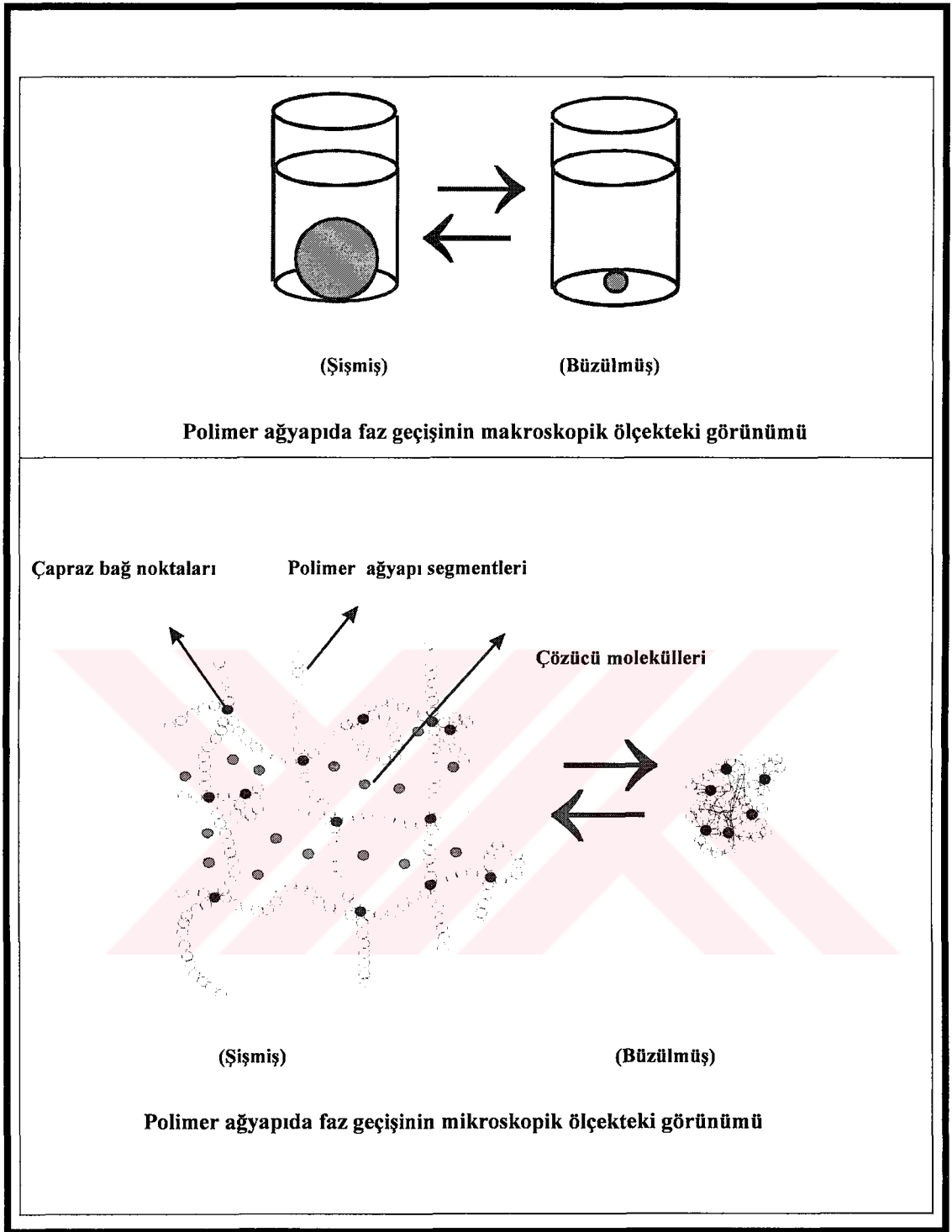
Bu hacim değişikliğinin sebebi bu uyarıcıların jeldeki polimer zincirleri arasındaki çekme ve itme kuvvetleri arasındaki denge durumunu etkilemesidir. Bunun sonucunda ağ yapı iyice büzülüp kompakt hale gelebilir yani jelin hacmi küçülür veya ağ yapıdaki zincirler iyice gerilir yani jel hacmi artar.[7]

Bazı jellerde bu dış şartların herhangi birindeki sonsuz küçük bir değişiklik jelin hacminde çok büyük değişimlere neden olur. Buna “hacim faz geçişi” denilir. Bu tip jellere de “duyarlı jeller” veya “akıllı jeller” denilir. (Şekil.1.1)

Gerek fazla miktarda çözücü absorplayabilme, gerekse hacim faz geçişi özelliği nedeniyle jeller başta tıp, ilaç, gıda, kimya ve tarım olmak üzere endüstrinin bir çok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır ve önemi her geçen gün artmaktadır.

Jeller üzerine yapılan bilimsel çalışmalar 1920’li yıllara kadar uzanır. 1942’de Flory ve Huggins’in birbirlerinden bağımsız olarak gerçekleştirdiği çalışmalarda polimer zincirleri ile çözücü moleküllerinin karışma prosesi teorik olarak açıklanmıştır.jel ağyapıları ile yapılan ilk çalışmada jellerin fiziksel kimyası incelenmiştir.[8,9]

1968’de ise Dusek ve Patterson, Flory-Huggins teorisinden yola çıkarak bir jelin hacim faz geçişine uğrayabileceğini teorik olarak göstermiştir.[10] 1978’de ise Tanaka, aseton-su karışımlarında incelediği kısmen iyonize poli(akrilamid) jellerinin hacim faz geçişi gösterdiğini deneysel olarak ortaya koymuştur.[11]



Şekil.1.1. Polimer ağyapının şematik görünümü ve hacim faz geçişleri.

Jellerin şişme davranışlarına ilişkin yapılan çalışmaların çoğunluğu jellerin düşük molekül ağırlıklı çözücüler içindeki şişme davranışlarıyla ilgilidir. Buna karşılık polimer çözeltilerindeki şişme davranışlarına dair çalışmalar daha az sayıdadır. Polimer ağ yapı, lineer polimer ve çözücünden meydana gelen üçlü (tersiyer) sistemler üzerine yapılan ilk teorik çalışmalarda lineer makromolekülün jel içersine giremeyeceği ileri sürülmüş [12] ve lineer polimer ve polimer ağyapı arasındaki

etkileşimler ihmal edilmiştir.[13] Ancak daha sonraki deneysel çalışmaların sonuçları bunun doğru olmadığını göstermiştir.[14,15] 1992’de Khokhlov teorik olarak bir jelin bir polimer çözeltisi içersinde birinci dereceden faz geçişine uğrayabileceğini göstermiştir.[16,17] Bu durum Ishiada’nun poli(N-izopropilakrilamid) ve Kayaman’ın poli(akrilamid) jeli ile yaptığı çalışmalarda da deneysel olarak ortaya konulmuştur.[18-21]

Kayaman’ın yaptığı çalışmada poli(akrilamid) jellerinin yanısıra iyonik poli(akrilamid-ko-akrilikasit) jellerinin de şişme davranışları incelenmiştir. Jeller çeşitli molekül ağırlıklarına sahip lineer monodispers poli(etilenglikol) ve poli(akrilamid’in sulu çözeltileri içersine konulmuş, hem deneysel hem de teorik olarak birinci dereceden faz geçişi yaptığı gösterilmiştir. Sonuçlar, lineer polimer konsantrasyonun artışıyla, ağyapı zincirleri üzerindeki akrilik asit ünitelerinin iyonizasyon derecesinin azaldığını ve bunun sonucu olarak hidrojelin büzüldüğünü ortaya çıkarmıştır.

Bu çalışma kapsamında hidrojellerin lineer polimer çözeltileri içersindeki şişme davranışları ve elastik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Zayıf asidik akrilik asit üniteleri yerine kuvvetli asidik 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonik asit sodyum tuzu (AMPS) üniteleri ağyapıya sokularak lineer polimer konsantrasyonuna bağlı olarak iyonizasyon derecesinin değişmemesi sağlanmıştır. %1 ‘den 10’a kadar değişen mol oranlarında AMPS içeren poli(akrilamid) (PAAm) ve poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPA) jellerinin farklı molekül ağırlıklarına sahip polietilenglikolün (PEG) %10 ‘dan 100’e kadar değişen hacim oranlarında sulu çözeltileri içersinde şişme davranışı incelenip, şişme faz diyagramları birbirleriyle karşılaştırılmış ve ortaya çıkan deneysel sonuçlar teorik olarak açıklanmıştır.

Diğer yandan literatürde, su-dimetilsulfoksit [6,22], su-metanol, su etanol [23] ve su-PEG 200[18] karışımlarındaki PNIPA jellerinde, “reentrant faz geçişi” denilen, jelin sürekli bir şekilde belirli bir yönde değiştirilen dış değişkene karşılık önce büzülüp, kritik bir değerden sonra tekrar şişmeye başlamasına karşılık gelen bir faz geçişi gösterdiği belirtilmektedir. Ancak jelin iyonik grup içeriğinin, dış çözeltideki polimerin molekül ağırlığı ve konsantrasyonunun, değişen sıcaklık ile birlikte jelin şişme davranışına olan etkisinin birarada incelendiği bir çalışma bulunmamaktadır. İlk kez bu çalışmada nötral ve iyonik PNIPA jellerinin çeşitli molekül ağırlığında ve farklı konsantrasyonlarda sulu PEG çözeltileri içersinde, değişik sıcaklıklardaki şişme davranışlarına dair deneysel sonuçlar alınmış ve elde edilen sonuçlar Flory-Rehner teorisinden yola çıkılarak yapılan teorik hesaplamalarla açıklanmıştır.

2. POLİMERİK JELLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Polimerik jellerin en önemli özellikleri şişme ve elastisite özellikleridir. Gerek şişme, gerekse elastisite özelliği, jellerin çapraz bağlı yapıda olmasından ileri gelir ve jelin yapısına ve içinde bulunduğu ortama göre değişim gösterir. Bu durum endüstride yaygın olarak kullanılan jellerin kullanım alanını belirler.

2.1. Polimerik Jellerin Şişme Özellikleri:

2.1.1. Şişme ve Şişme Oranı:

Polimerik jeli meydana getiren ve yapısında çapraz bağlar bulunan polimer ağıyapı, bu çapraz bağlar nedeniyle çözücü içersinde çözünmez ama şişer. Bilindiği gibi lineer polimerlerin çözünürlük özellikleri o polimeri karakterize eden en önemli özelliklerden biridir. Benzer şekilde şişme de polimer ağıyapının başka bir deyişle jelin karakteristik bir özelliğidir.

Jellerin çözücüler içinde şişme özelliği, şişme oranı olarak belirtilmektedir ve iki tip şişme oranı kullanılmaktadır: Hacimce şişme oranı (q_v) ve ağırlıkça şişme oranı (q_w)

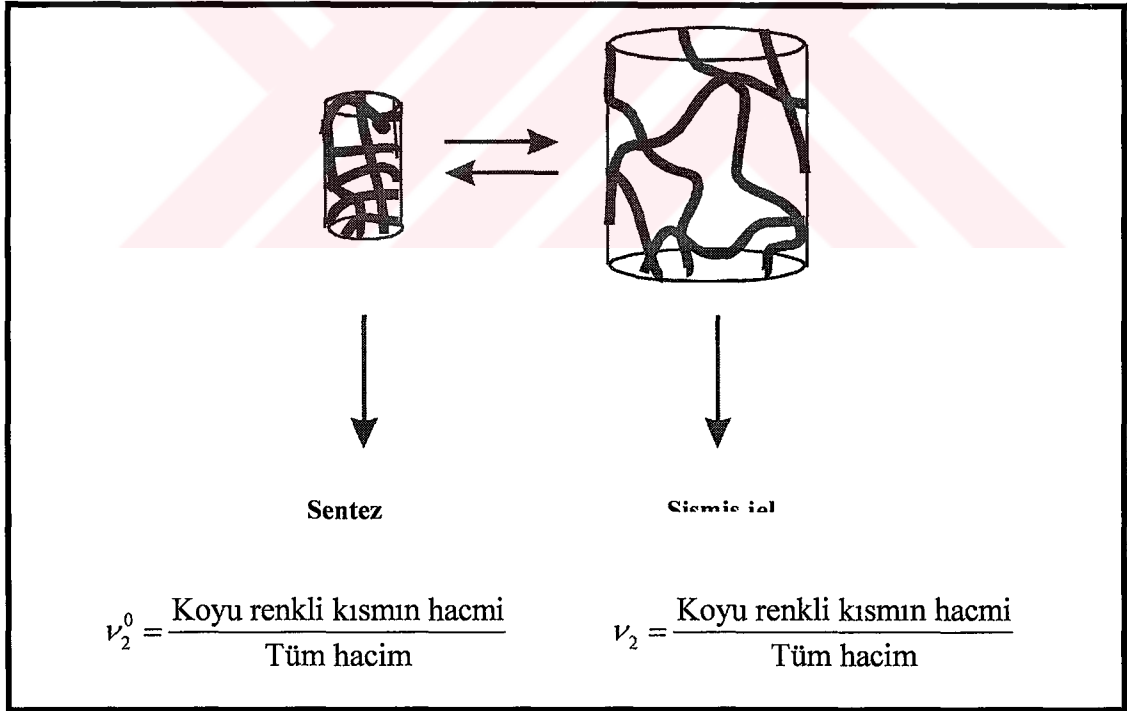
Hacimce şişme oranı q_v , şişmiş jel hacminin kuru jel hacmine oranıdır. Benzer şekilde, ağırlıkça şişme oranı q_w da, şişmiş jel ağırlığının kuru jel ağırlığına oranıdır.

$$q_v = \frac{\text{Şişmiş jel hacmi}}{\text{Kuru jel hacmi}} = \frac{V}{V_{kuru}} \quad (2.1)$$

$$q_w = \frac{\text{Şişmiş jelin ağırlığı}}{\text{Kuru jelin ağırlığı}} = \frac{m}{m_{kuru}} \quad (2.2)$$

Jelin gerek q_v , gerekse q_w şişme oranını deneysel olarak bulmak mümkündür. Ancak q_w şişme oranında, şişmiş jelin ağırlık ölçümlerinde jelin dış yüzeyinde çözücü kalabilmekte ve bu durum şişme oranı değerlerinin sapmasına neden olmaktadır. Bu nedenden dolayı, bu çalışma kapsamında jellerin q_v hacimce şişme oranı ölçülmüştür ve bu kısımda sadece q_v hacimce şişme oranından bahsedilecektir.

q_v şişme oranı, yani jelin şişmiş ve kuru hacimleri oranı V/V_{kuru} , jel içersindeki polimer hacim fraksiyonları cinsinden de yazılabilir. Şöyle ki; şişmiş jel için polimer hacim fraksiyonu, şişmiş jel içersinde polimerin kapladığı hacmin şişmiş jelin tüm hacmine oranıdır ve ν_2 ile gösterilir. Diğer taraftan sentez sonrası durumdaki jel için polimer hacim fraksiyonu, sentez sonrası jel içinde polimerin kapladığı hacmin sentez sonrası durumdaki jelin tüm hacmine oranıdır ve ν_2^0 ile gösterilir. Şekil.2.1'de ν_2^0 ve ν_2 hacim fraksiyonları şematik olarak görülmektedir.



Şekil.2.1: Jellerin sentez sonrası ve şişmiş durumdaki polimer hacim fraksiyonları

Şekilde her iki durumda da jel içersinde kalın çizgilerle gösterilen kısımlarının hacmi birbirine eşittir. Çünkü jel içersindeki polimer miktarı bellidir ve sabittir. Değişen tek şey jelin toplam hacmidir. İyi solventlerde şişmiş jel hacmi sentez sonrası jel hacminden daha büyük olduğuna göre, ν_2 daima ν_2^0 'dan daha küçüktür. ν_2 ve ν_2^0 parametreleri aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir.

$$\nu_2 = \frac{\text{Kuru jel hacmi}}{\text{Şişmiş jel hacmi}} = \frac{V_{kuru}}{V} \quad (2.3)$$

$$\nu_2^0 = \frac{\text{Kuru jel hacmi}}{\text{Sentez sonrası jel hacmi}} = \frac{V_{kuru}}{V_0} \quad (2.4)$$

2.3 no.lu eşitlikteki ν_2 ifadesinden yararlanarak 2.1 no.lu eşitlikte yer alan q_v ifadesi;

$$q_v = \frac{V}{V_{kuru}} = \frac{1}{\nu_2} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir.

q_v şişme oranının belirlenmesinde en büyük handikap, şişmiş jelin hacminin kolaylıkla ölçülebilmesine karşılık, kuru durumdaki jelin hacminin ölçümü, jel şeklindeki deformasyon nedeniyle, oldukça zor, hatta çoğu zaman imkansızdır. Bu durumda q_v 'nin belirlenmesinde jelin sentez sonrası hacminden (V_0) yararlanılabilir. Şöyle ki;

$$q_v = \frac{V}{V_{kuru}} = \frac{V}{V_0} \cdot \frac{V_0}{V_{kuru}} \quad (2.6)$$

olduğundan 2.4 ile 2.5 no.lu eşitliklerden yararlanarak 2.6 no.lu eşitlik,

$$q_v = \frac{1}{v_2} = \frac{V/V_0}{v_2^0} \quad (2.7)$$

haline getirilebilir. Diğer taraftan eşitlikteki V/V_0 şişme oranları 2.3 ve 2.4 no.lu eşitlikler yardımıyla jelin polimer hacim fraksiyonları cinsinden de hesaplanabilir.

$$\frac{v_2^0}{v_2} = \frac{V_{kuru}/V_0}{V_{kuru}/V} = \frac{V}{V_0} \quad (2.8)$$

Polimerizasyon sırasında monomer dönüşümünün %100 olduğu düşünülürse, jelin sentez sonrası polimer hacim fraksiyonu v_2^0 , sentez sırasında kullanılan monomer miktarı yardımıyla,

$$v_2^0 = \frac{V_{pol.}}{V_{top.}} = \frac{V_{mon.}}{V_{top.}} = \frac{m_{mon.} / \rho_{pol.}}{V_{top.}} \quad (2.9)$$

şeklinde hesaplanabilir. Eşitlikte $m_{mon.}$, sentez sırasında kullanılan monomer ağırlığını, $V_{top.}$ ise sentez sırasında kullanılan başlatıcı, monomer ve çapraz bağlayıcı ile bunların çözündüğü çözücünün toplam hacmini göstermektedir. $\rho_{pol.}$ se oluşan polimerin yoğunluğuna karşılık gelmektedir.

ν_2^0 sentez sonrası polimer hacim fraksiyonu, jelin sentezinde kullanılan monomerin başlangıç molar konsantrasyonu c_0 cinsinden de hesaplanabilir. Bunun için 2.9 no.lu eşitlikten yararlanarak ν_2^0 ile c_0 arasındaki bağıntı çıkarılabilir.

$$\nu_2^0 = \frac{m_{mon.} / \rho_{pol.}}{V_{top.}} = \frac{n_{mon.} \cdot M.A_{mon.} / \rho_{pol.}}{V_{top.}} = c_0 \cdot \frac{M.A_{mon.}}{\rho_{pol.}} = c_0 \cdot \bar{V}_r \quad (2.10)$$

Eşitlikte $n_{mon.}$ sentezde kullanılan monomerin mol sayısı, $M.A_{mon.}$ ise molekül ağırlığıdır. $\bar{V}_r$, ağyapıyı meydana getiren polimer ünitelerinin (segmentlerinin) ortalama molar hacimlerini göstermektedir.

Bu şekilde teorik olarak hesaplanabilen ν_2^0 parametresini deneysel olarak belirleyebilmek de mümkündür. Bunun için jelin sentez sonrası ve kuru durumdaki (jelin içersinde sadece polimer ağyapı olduğu durum) ağırlıklarının (m_0 ve m_{kuru}) oranından (m_0 / m_{kuru}) yararlanılır. Bu oran q_F ile gösterilir ve görüldüğü üzere q_F sentez sonrası ağyapının kuru duruma göre şişme oranıdır.

$$q_F = \frac{m_0}{m_{kuru}} = \frac{m_{\text{çözücü}} + m_{kuru}}{m_{kuru}} \quad (2.11)$$

Buna göre 1 g. kuru polimer ($m_{kuru} = 1$ g.), $(q_F - 1)$ g. çözücü absorplamaktadır. d çözücü yoğunluğu ise, 1 g. kuru polimerin $(q_F - 1) / d$ ml. çözücü absorpladığı ortaya çıkar. Ağyapıyı meydana getiren polimerin yoğunluğu ρ olduğuna göre, ρ gr., yani 1 ml. kuru polimerin $(q_F - 1) \rho / d$ ml. çözücü absorpladığı ortaya çıkar. Bu ifadeler 2.4 no.lu eşitlikte kullanılırsa, aşağıdaki eşitlik ortaya çıkar ve bu şekilde deneysel olarak belirlenebilen q_F parametresinden, ν_2^0 'ın deneysel değeri hesaplanabilir.

$$v_2^0 = \frac{V_{kuru}}{V_0} = \frac{V_{kuru}}{V_{kuru} + V_{\text{çözücü}}} = \frac{1}{1 + \frac{(q_F - 1)\rho}{d}} = \left[1 + \frac{(q_F - 1)\rho}{d} \right]^{-1} \quad (2.12)$$

Normal şartlar altında jel şişerken şişme üç boyutta eşit oranda olmaktadır. Bu nedenle hacimce şişme oranları yerine jelin tek boyutta şişme oranının (bu çalışmada, kullanılan silindirik jellerin çap oranları) küpü yazılabilir.

$$\frac{V}{V_{kuru}} = \left(\frac{D}{D_{kuru}} \right)^3 \quad ; \quad \frac{V}{V_0} = \left(\frac{D}{D_0} \right)^3 \quad (2.13)$$

Denklemlerde D , D_0 ve D_{kuru} sırası ile şişmiş, sentez sonrası ve kuru durumlardaki jel çaplarını göstermektedir. Buna göre çap ölçümlerinden yukarıdaki eşitlik yardımıyla jellerin hacimlerine geçilebilir. Bu hacim değerlerinden yararlanarak da q_v hacimce şişme oranı,

$$q_v = \frac{1}{v_2} = \frac{V/V_0}{v_2^0} = \frac{(D/D_0)^3}{v_2^0} \quad (2.14)$$

şeklinde hesaplanabilir.

2.1.2. Şişmeye Etki Eden Faktörler:

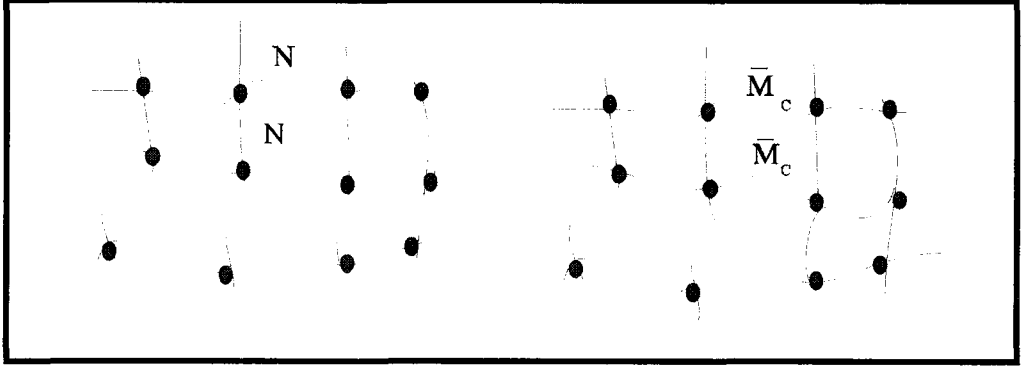
Jellerin şişme oranları, jelin yapısından ve jelin içinde bulunduğu ortamdan son derece büyük oranda etkilenmektedir.

Jelin yapısından kaynaklanan ve jelin şişme oranı q_v 'yi etkileyen başlıca faktörler, başlangıç monomer konsantrasyonu, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, polimer ile çözücü arasındaki etkileşim ve jeldeki iyonik komonomer konsantrasyonu olarak sıralanabilir.

- Başlangıç monomer konsantrasyonu (c_0): 2.10 no.lu eşitlikten görüldüğü üzere sentezde kullanılan monomerin başlangıç molar konsantrasyonu c_0 ile jelin sentez sonrası polimer hacim fraksiyonu ν_2^0 doğru orantılı olarak değişmektedir. Başka bir deyişle başlangıç monomer konsantrasyonu c_0 'ın artışı, ν_2^0 'ın artışı anlamına gelir. Diğer taraftan 2.14 no.lu eşitlikten ν_2^0 'ın, jelin hacimce şişme oranı q_v ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Sonuç olarak başlangıç monomer konsantrasyonunun artması şişme oranını azaltmaktadır. ($q_v \propto 1/c_0$)
- Çapraz bağlayıcı konsantrasyonu: Jel içerisinde, polimer ağyapının oluşumunda kullanılan çapraz bağlayıcı konsantrasyonun monomer konsantrasyonuna oranına “çapraz bağlayıcı oranı”denilir. X veya N^{-1} ile gösterilir.

$$X = \frac{[\text{Çapraz bağlayıcı}]}{[\text{Toplam monomer}]} = \frac{1}{2N} \quad (2.15)$$

Çapraz bağlayıcı oranı iki şekilde belirtilebilir: (Şekil.2.2) N , iki çapraz bağ noktası arasındaki segment sayısı ve $\overline{M_c}$, iki çapraz bağ noktası arasında yer alan bir polimer zincirinin ortalama molekül ağırlığı.



Şekil.2.2: Bir çapraz bağlayıcı molekülünün bağladığı ünite sayısı (N) ve iki çapraz bağ noktası arasında yeralan bir polimer zincirinin ortalama molekül ağırlığının ($\bar{M}_c$) polimer ağyapısı üzerindeki şematik görünümü.

Çapraz bağ yoğunluğu, ileride, jellerin mekanik ölçümlerinin anlatıldığı bölümde ayrıntılı olarak bahsedilecek olan elastik modül değerlerinden deneysel olarak bulunabilir.

Jelin çapraz bağ yoğunluğunun artması (N ve $\bar{M}_c$ 'nin azalması) ile şişme oranı azalmaktadır. Çünkü çapraz bağlayıcı miktarının artışı ile jel içerisindeki polimer miktarı artacağından, bir anlamda şişmeyi gerçekleştirecek çözücünün jel içersine gireceği boşluk miktarı azalacaktır.

- Polimer ile çözücü arasındaki etkileşim: Polimer ağyapı ile çözücü arasındaki etkileşim parametresi χ ile gösterilir. χ ile polimer ve çözücünün çözünürlük parametreleri arasında,

$$\chi = V_m \cdot \frac{(\delta_{\text{çöz.}} - \delta_{\text{pol.}})^2}{RT} \quad (2.16)$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Bağıntıdaki V_m , polimer ve çözücünden meydana gelen karışımın molar hacmini göstermektedir.

Çözücü ve polimerin çözünürlük parametreleri $\delta_{\text{çöz.}}$ ile $\delta_{\text{pol.}}$ 'in değerleri birbirine ne kadar yakınsa χ , polimer ağyapının çözücü ile etkileşme

parametresi o kadar küçük bir değerde olur. Bu da polimer ağyapı ile çözücü arasındaki etkileşimin, dolayısı ile jelin şişmesinin artması anlamına gelir.

- Jeldeki iyonik komonomer konsantrasyonu: Polimer ağyapı içersinde yüklü ünitelerin bulunması ve bu yüklü ünitelerin konsantrasyonunun artması, şişmeyi arttıran bir başka etkidir. Ağyapıda iyonik grupların varlığı ile şişmenin artmasının nedeni, bu grupların ağyapı içersinde taşıdıkları yüklerden dolayı birbirlerini itmesiyle ağyapının genişlemesi ve çözücüyü daha rahat ve daha fazla absorplayabilmesidir.

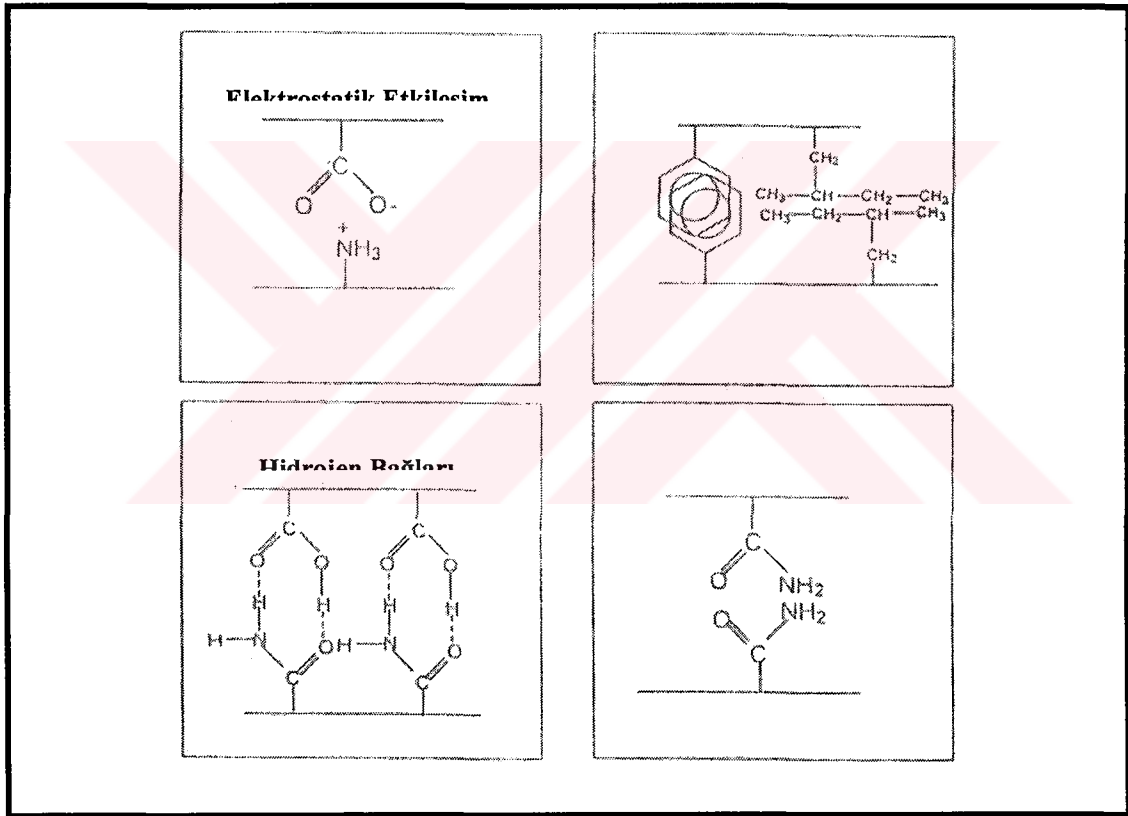
Yüklü grup içeren jellerde şişmenin artmasına neden olan bir diğer etken de jel içersindeki karşı iyonlardır. Elektronötraliteyi korumak için ağyapı üzerindeki sabit yüklere yakın bir bölgede bulunan karşı iyonlar, jelin içi ve dışı arasında bir konsantrasyon farkı meydana getirirler. Bu konsantrasyon farkı da bir osmotik basıncın oluşumuna neden olur. Jel oluşan bu osmotik basıncı düşürerek dengeye gelmek ister. Bunun için de jel içersindeki karşı iyonun bu konsantrasyon farkını bir şekilde ortadan kaldırması gerekmektedir. Karşı iyonlar jel dışına çıkamadığı için, yapabileceği tek şey jelin dışındaki suyu içeri alıp, jel içindeki karşı iyon konsantrasyonunu düşürmektir. Bu şekilde su içersinde bulunan jel dengeye ulaşırken şişmektedir ve jel içersinde ne kadar fazla iyonik grup varsa, dolayısı ile karşı iyon konsantrasyonu ne kadar fazla ise konsantrasyon farkı o kadar fazla olacağı için jel o kadar fazla şişer.

Yukarıda sıralanan ve jelin moleküler yapısından kaynaklanan faktörlerin dışında, sıcaklık, pH, çözücü bileşimi, elektriksel alan ve ışık gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal şartlar da jelin şişmesine etki eden başlıca dış faktörlerdir.[4,6] Ancak bu dış faktörlerin jelin şişmesine etki etmesi için jelin moleküler yapısında belirli gruplar veya bağlar olması gerekmektedir. Bu grup ve bağlar, fiziksel ve kimyasal uyarıcılar karşısında birbirleriyle çeşitli şekillerde etkileşir ve bu etkileşimlere bağlı olarak da jel, şişme veya büzülme eğilimi içersine girer.

Jeller moleküler yapılarına bağlı olarak etkilendikleri bu şartlara göre sıcaklığa duyarlı jeller, ışığa duyarlı jeller, elektrik alana duyarlı jeller ve pH'a duyarlı jeller gibi çeşitli sınıflara ayrılabilirler.

2.1.3. Jellerin Hacim Faz Geçişi ve Moleküler Etkileşimler:

Herhangi bir fiziksel veya kimyasal şarta maruz bırakılan jellerde bazen öyle bir durum olur ki, bu uyarıcılardan birindeki küçük bir değişim, jel hacminde çok büyük değişimlere neden olur. Yani jel yüksek oranda şişer veya büzülür. Buna “hacim faz geçişi” denilir. Yukarıda da değinildiği gibi bir jelin şişme veya büzülme davranışı göstermesinin nedeni polimer moleküllerinin birbirleri ile veya çözücü molekülleri ile arasındaki etkileşimlerdir. Bu etkileşimler, kovalent olmayan veya sekonder bağlar olarak da bilinen ve Şekil.2.3'te gösterilen van der Waals, hidrofobik ve elektrostatik etkileşimler ile hidrojen bağlarıdır.[4,24,25]



Şekil.2.3: Polimerik jellerde moleküler etkileşimin şematik görüntüsü.[4,24,25]

Jellerin hacim faz geçişi, bu etkileşimlerden kaynaklanarak, polimer molekülleri arasındaki itme ve çekme kuvvetlerinin yarışının bir sonucu olarak gerçekleşir. Polimer ağyapının genişlemesine neden olan itme kuvvetleri ile büzülmesine neden olan çekme kuvvetlerinden hangisi baskın ise jel o yönde hareket eder.

- Van der Waals etkileşimleri: Bilindiği gibi van der Waals etkileşimi, herhangi bir anda bir atomun veya molekülün çevresinde bulunan elektronik yük dağılımındaki değişiktir. Diğer bir ifade ile hareket halindeki elektronik yüklerin çok kısa sürelerle atomda veya molekülde pozitif ve negatif yük merkezleri oluşturmalarıdır. Bu yük merkezleri komşu moleküllerde de zayıf bir polarizasyona neden olur ve bu polarizasyonla meydana gelen dipoller birbirlerini çekerler. Bu kuvvete “dispersiyon kuvveti” de denilir.

Benzer şekilde polimer ağyapıdaki zincirler üzerinde bulunan asılı gruplar arasında da meydana gelebilen van der Waals kuvvetleri, polimer zincirleri arasında bir çekim kuvveti oluşturur. Böylece jel büzülme eğilimi göstermeye başlar. Örneğin, aseton-su karışımları içersindeki kısmen hidrolize akrilamid jeli bu şekilde hacim faz geçişine uğrar.[1] Suyu, polar olmayan bir çözücü olan aseton eklendikçe ağyapıdaki polimerler arasında çekim kuvvetleri meydana gelir. Bu çekim kuvveti de jelin faz geçişi göstermesine neden olur. Akrilamid jellerinde çözücü bileşimi, jelin hacim faz geçişi gösterdiği kritik bir değere yakın tutulup, sıcaklık değiştirildiğinde ve oda sıcaklığına gelindiğinde de faz geçişi gözlenir. Jel yüksek sıcaklıklarda şişer, düşük sıcaklıklarda büzülür.

- Hidrofobik etkileşimler: Hidrofobik etkileşimler en basit şekilde, su ile etkileşime giremeyen hidrofobik grupların, su ile temas eden yüzeylerini azaltmak için sudan kaçarak birbirleriyle etkileşmeleri olarak tanımlanabilir.

Hidrofobik etkileşim, entalpi ve entropi kaynaklıdır ve bundan dolayı sıcaklıktan oldukça fazla etkilenir. Sıcaklık arttıkça hidrofobik grupların çevresindeki su molekülleri daha düzensiz yapıda olurlar ve hidrofobik gruplar birbirini daha çok çeker. Buna karşılık sıcaklık azaldıkça hidrofobik etkileşim de azalır.

Görüldüğü gibi sıcaklığa bağıllığı açısından hidrofobik etkileşim, van der Waals etkileşiminin tam tersidir. Buna en iyi örnek hidrofobik yan gruplar taşıyan N-izopropil akrilamid (NIPA) jelleridir. Hirokawa NIPA jelleri ile sıcaklığı arttırarak yaptığı çalışmada yaklaşık 33.2 °C’de hacim faz geçişinin

olduğunu gözlemiştir.[26] Jel, polimer zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimden dolayı düşük sıcaklıklarda şişmiş durumda olmasına rağmen, sıcaklık arttırıldığında büzülmetedir.

- Elektrostatik etkileşim: Elektrostatik etkileşim, yüklü atom veya atom grupları arasındaki etkileşim olup, iyonik bağ, tuz köprüsü veya iyon çifti olarak da adlandırılır. Elektrostatik etkileşimin meydana getirdiği elektrostatik kuvvet, Coloumb kanunu ile aşağıda görülen şekilde ifade edilir.

$$F = q_1 \cdot q_2 / r^2 \varepsilon \quad (2.17)$$

Burada q_1 ve q_2 atom veya atom gruplarının yükleri, r aralarındaki uzaklık, ε ise ortamın dielektrik sabitidir. Elektrostatik kuvvet görüldüğü gibi ortamın dielektrik sabiti ile ters orantılıdır. Hidrofobik bir ortamda ortamın dielektrik sabitinin düşük olması nedeniyle etkileşim daha fazladır.[27] Bu etkileşim sonucunda aynı cins yüklü gruplar birbirini iterken, farklı cins yüklü gruplar birbirini çeker.

Bu durum, yüklü gruplar içeren polimer zincirleri ve bu zincirlerden oluşmuş polielektrolit jeller için de geçerlidir. Jeli meydana getiren ağyapıdaki polimer zincirlerinin pozitif veya negatif yüklü grupları arasında itme kuvvetleri meydana gelir ve ağyapı genişleyerek jelin şişmesine neden olur.

- Hidrojen bağları: Hidrojen bağı en az bir molekülünde hidrojen atomu içeren iki kuvvetli polar molekül arasında meydana gelir ve bu moleküllerden birinin kısmi negatif ucu ile diğer molekülün kısmi pozitif ucu birbirine bağlar. Buna en tipik örnek hidrojen bağları ile birbirine bağlanmış su molekülleridir. Bir başka örnek de protein molekülleri arasındaki hidrojen bağlarıdır.

Benzer şekilde bazı polimer ağyapıları içersinde, zincirdeki yan gruplar nedeniyle meydana gelen hidrojen bağları hacim faz geçişine neden olmaktadır.

Okano ve grubunun yaptığı çalışmada, akrilik asit ve akrilamid ağyapılarından meydana gelen içiçe geçmiş polimer ağyapının su içerisinde düşük sıcaklıklarda büzüldüğü yani zincirler arasında hidrojen bağı olduğu, yüksek sıcaklıklarda ise hidrojen bağının kırıldığı ve ağyapının genişleyip jelin şiştiği görülür.[28]

2.1.4. Polimerik Jellerde Şişme Termodinamiği ve Flory-Rehner Teorisi

Şişme prosesini açıklamada en yaygın olarak kullanılan teori Flory-Rehner teorisidir.[29,30] Bu teori, şişme esnasında, jeldeki Gibbs serbest enerji değişimini $\Delta G_{\text{şişme}}$ vermektedir. Teoriye göre jeldeki serbest enerji değişimi, karışma (ΔG_{kar}) ve elastik deformasyon (ΔG_{el}) serbest enerji değişimlerinin toplamına eşittir.

$$\Delta G_{\text{şişme}} = \Delta G_{\text{kar}} + \Delta G_{\text{el}} \quad (2.18)$$

Bu ifadede ΔG_{kar} , polimer zincirleri ile çözücü moleküllerinin karışmasının, ΔG_{el} ise polimer ağyapıdaki çapraz bağlardan kaynaklanan, jelin elastik deformasyon özelliğinin şişmeye olan etkisini göstermektedir.

Karışma Serbest Enerji Değişimi (ΔG_{kar}): Polimer ile çözücünün etkileşiminden kaynaklanan karışma serbest enerji değişimi ΔG_{kar} , aşağıdaki ifadede görüldüğü gibi karışma entalpi ve entropi değişimi terimlerini içermektedir.

$$\Delta G_{\text{kar}} = \Delta H_{\text{kar}} - T \cdot \Delta S_{\text{kar}} \quad (2.19)$$

a) Karışma entropi değişimi (ΔS_{kar}), polimer ve çözücü moleküllerinin birbiri ile karışması esnasında, polimer moleküllerinin konfigürasyonundaki değişim olup, Boltzman eşitliği ile gösterilir:

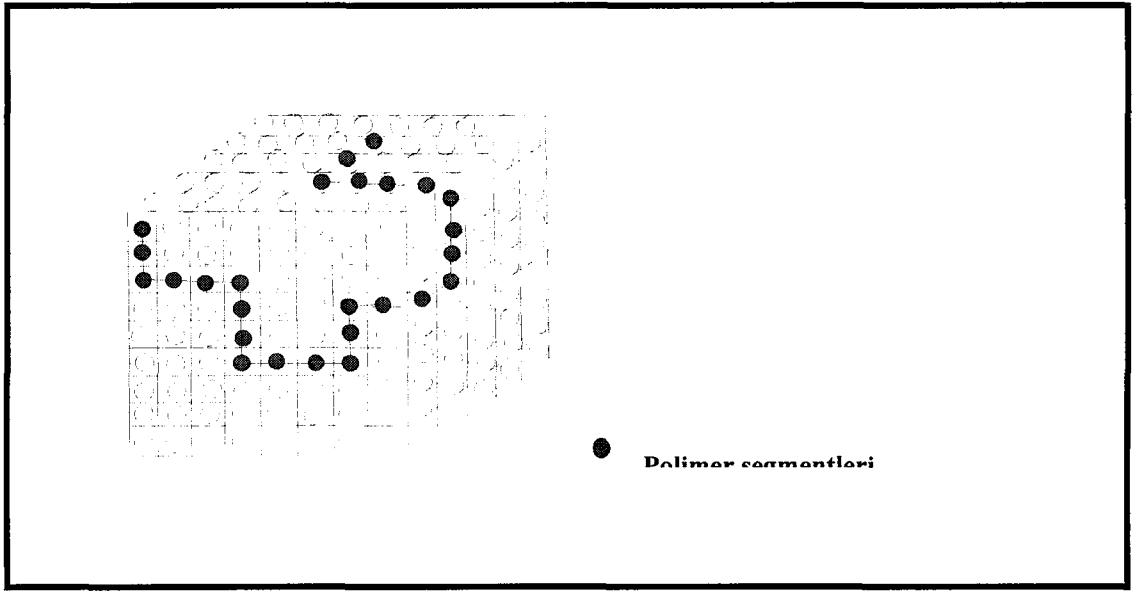
$$\Delta S_{kar} = k \cdot \ln \frac{\Omega_{1,2}}{\Omega_1 \cdot \Omega_2} = k \cdot \ln \Omega_{1,2} - k(\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2) = S_{kar} - (S_1 + S_2) \quad (2.20)$$

Eşitlikte k Boltzman sabitini, Ω_1 ve Ω_2 , sırasıyla çözücü ve polimer moleküllerinin saf halde, $\Omega_{1,2}$ ise polimer ve çözücü moleküllerinin karışım halindeki konfigürasyon sayılarını göstermektedir. Diğer taraftan S_1 , S_2 ve $S_{1,2}$ entropi terimleri de yine bu durumlara karşılık gelen yani çözücünün, polimerin ve karışımlarının entropi değerlerini göstermektedir.

Karışma esnasında konfigürasyon sayısı arttığı için ($\Omega_{1,2} > \Omega_1 \Omega_2$) karışma entropi değişiminin (ΔS_{kar}) daima pozitif bir değeri vardır.

Karışma entropi değişimini hesaplayabilmek için öncelikle , eşitlikte görüldüğü gibi karışma sonucu ortaya çıkan konfigürasyon sayısını ($\Omega_{1,2}$) bilmek gerekir. Bu konfigürasyon sayısı, Flory [8,30] ve Huggins'in [9] birbirlerinden ayrı olarak geliştirdikleri ve Flory-Huggins teorisi olarak bilinen teori ile üç boyutlu bir kafes yapısı içersinde hesaplanabilir. Bu teoriye göre N_1 tane çözücü ve N_2 tane polimer molekülü ya da polimer zincirinin Şekil.2.4'te görüldüğü gibi bir kafes yapısı içersinde olduğu düşünülür.

Bu kafes yapısı içersinde her bir hücre ya bir çözücü molekülü ya da polimer zincirinin bir segmenti tarafından doldurulmuştur. Segment, bir polimer molekülünün, molar hacmi çözücünün molar hacmine eşit olan, hipotetik olarak bölünmüş kısımlarına verilen addır.



Şekil.2.4: Flory-Huggins teorisinde öngörülen kafes modeli. Şekilde kafesin bir polimer zinciri içeren bir kısmı görülüyor.

Çözücü molekülleri herhangi bir hücreyi doldurmak için serbesttir. Ancak bir polimer molekülünün segmentleri, Şekil.2.4'te görüldüğü gibi, kafes yapısı içerisinde, komşu hücrelere bağlı olarak sınırlı bir alanda bulunabilir.

Kafes yapısı içerisindeki toplam hücre sayısı N , polimer molekülü sayısı N_2 , polimer moleküllerini oluşturan segment sayısı x ise, çözücü moleküllerinin sayısı $N - xN_2$ olacaktır.

Flory, N_2 polimer molekülü ve $N - xN_2$ çözücü molekülünün birbirinden farklı konformasyon ya da konfigürasyon sayısını hesaplamak için, polimer moleküllerinin, kafes yapısı içersine tek tek, segmentler şeklinde yerleştirildiğini, çözücü moleküllerinin ise boş kalan hücreleri doldurduğunu düşünmüştür.

Bu teoriye göre, belli bir sayıda polimer molekülünün kafes yapısı içersine girdikten sonraki durumunu gözönüne alarak, bir sonraki polimer molekülünün yerleşmesi için kaç farklı olasılığın olduğu hesaplanabilir.

i tane polimer molekülünün kafese yerleştirildiğini varsayalım ve $(i+1)$ inci molekül için toplam konfigürasyon sayısını hesaplayalım: Birinci segment, kafes yapısındaki $N - xi$ adet boş hücreden herhangi birine yerleşebilir. İkinci segment ise polimer

molekölünün birinci segmenti tarafından doldurulan hücreye komşu ve herhangi bir polimer segmenti tarafından doldurulmamış en yakın z tane hücreden herhangi birine yerleşebilir. Buna göre bütün kafes yapısı içersindeki boş hücre fraksiyonu $(N - xi)/N$, ikinci segmentin yerleşebileceği mümkün hücre sayısı $z(N - xi)/N$ 'dir. Benzer şekilde üçüncü segmentin yerleşebileceği mümkün hücre sayısı da $(z - 1)(N - xi)/N$ 'dir. Çünkü z tane komşu hücreden biri ikinci segment tarafından daha önce doldurulmuştur. Bundan sonra yerleşecek bütün segmentler için de üçüncü segment için belirtilen ifade yazılabilir.

Sonuç olarak $i + 1$ 'inci polimer zincirinin toplam konformasyon sayısı;

$$W_{i+1} = (N - xi)z \left(\frac{N - xi}{N} \right) \left[(z - 1) \left(\frac{N - xi}{N} \right) \right]^{x-2} \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Yukarıdaki ifade düzenlendiğinde aşağıda görülen ifade elde edilir.

$$W_{i+1} = z(z - 1)^{x-2} N \left(\frac{N - xi}{N} \right)^x \quad (2.22)$$

Bundan yararlanarak i 'nci polimer molekülünün toplam konformasyon sayısı için aşağıdaki ifade yazılabilir:

$$W_i = z(z - 1)^{x-2} N \left[\frac{N - x(i - 1)}{N} \right]^x \quad (2.23)$$

Yukarıda tek bir polimer molekülü için verilen ifade, N_2 adet polimer molekülü için yazılmak istenirse, N_2 polimer molekülünün kafes yapısı içersine yerleşme yolu sayısı $\Omega_{1,2}$;

$$\Omega_{1,2} = \frac{W_1.W_2.....W_i.....W_{N_2}}{N_2!} = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} W_i \quad (2.24)$$

eşitliği ile gösterilebilir. Eşitlikte W_i yerine 2.23 no.lu eşitlikteki ifadesi yerleştirildiğinde,

$$\Omega_{1,2} = \frac{z^{N_2} (z-1)^{N_2(x-2)}}{N_2! N^{N_2(x-1)}} \prod_{i=1}^{N_2} [N - x(i-1)]^x = \frac{z^{N_2} (z-1)^{N_2(x-2)}}{N_2! N^{N_2(x-1)}} . x^{xN_2} \prod_{i=1}^{N_2} \left(\frac{N}{x} + 1 - i \right)^x \quad (2.25)$$

bağıntısı elde edilir.

$$\prod_{i=1}^{N_2} \left(\frac{N}{x} + 1 - i \right)^x = \left(\frac{N}{x} + 1 - 1 \right)^x \left(\frac{N}{x} + 1 - 2 \right)^x \left(\frac{N}{x} + 1 - 3 \right)^x \left(\frac{N}{x} + 1 - N_2 \right)^x \quad (2.26)$$

olduğundan ve ayrıca:

$$\frac{\left(\frac{N}{x} \right)!}{\left(\frac{N}{x} - N_2 \right)!} = \frac{(1)(2)(3)..... \left(\frac{N}{x} - N_2 \right) \left(\frac{N}{x} - N_2 + 1 \right) \left(\frac{N}{x} \right)}{(1)(2)(3)..... \left(\frac{N}{x} - N_2 \right)} \quad (2.27)$$

eşitliğinden yararlanarak:

$$\prod_{i=1}^{N_2} \left(\frac{N}{x} + 1 - i \right)^x = \left[\frac{\left(\frac{N}{x} \right)!}{\left(\frac{N}{x} - N_2 \right)!} \right]^x \quad (2.28)$$

ifadesi elde edilir. Bundan yararlanarak da 2.25 no.lu eşitlik aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

$$\Omega_{1,2} = \frac{z^{N_2} (z-1)^{N_2(x-2)} x^{xN_2}}{N_2 N^{N_2(x-1)}} \cdot \left[\frac{\left(\frac{N}{x} \right)!}{\left(\frac{N}{x} - N_2 \right)!} \right]^x \quad (2.29)$$

Buradan Boltzman eşitliği (2.20 no.lu eşitlik) yardımıyla S_{kar} hesaplanabilir.

$$S_{kar} = k \cdot \ln \Omega_{1,2} = k \cdot \ln \left\{ \frac{z^{N_2} (z-1)^{N_2(x-2)} x^{xN_2}}{N_2 \cdot N^{N_2(x-1)}} \left[\frac{\left(\frac{N}{x} \right)!}{\left(\frac{N}{x} - N_2 \right)!} \right]^x \right\} \quad (2.30)$$

olduğuna göre, ifadenin çözümünde aşağıda görülen Stirling yaklaşımı:

$$\ln N! = N \cdot \ln N - N \quad (2.31)$$

uygulandığında aşağıdaki S_{kar} ifadesi elde edilir:

$$\frac{S_{kar}}{k} = -N_2 \cdot \ln\left(\frac{xN_2}{N}\right) - N_1 \cdot \ln\left(\frac{N_1}{N}\right) + N_2 [\ln z + (z-2) \ln(z-1) + (1-x) + \ln x] \quad (2.32)$$

Yukarıda görülen karışma entropi ifadesi, saf çözücü için düşünüldüğünde, ortamda hiç polimer molekülü olmadığı için, yani $N_2 = 0$ ve $N_1 = N$ olacağı için saf çözücü durumunda entropi sıfıra eşit olacaktır. ($S_1 = 0$) Buna karşılık saf polimer durumunda $N_1 = 0$ ve $xN_2 = N$ olacağı için saf polimerin entropisi S_2 ;

$$S_2 = k \cdot N_2 [\ln z + (x-2) \ln(z-1) + (1-x) + \ln x] \quad (2.33)$$

ifadesine eşit olacaktır. Buna göre 2.30 no.lu eşitlikteki ΔS_{kar} ,

$$\Delta S_{kar} = S_{kar} - S_1 - S_2 = -k \left[N_1 \ln\left(\frac{N_1}{N}\right) + N_2 \ln\left(\frac{xN_2}{N}\right) \right] \quad (2.34)$$

şeklinde gösterilebilir. Buradan da $k = R / N_A$ olduğundan 2.34 no.lu eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\Delta S_{kar} = -R \left[n_1 \cdot \ln\left(\frac{N_1}{N}\right) + n_2 \cdot \ln\left(\frac{xN_2}{N}\right) \right] \quad (2.35)$$

Eşitlikte n_1 ve n_2 , sırasıyla çözücünün ve polimerin mol sayılarını göstermektedir.

Diğer taraftan yukarıdaki ifadede N_1/N ve xN_2/N terimleri yani çözücü ve segment mol fraksiyonları, çözücünün molar hacmi $\bar{V}_1$ ile çarpılıp, $\bar{V}_1$ 'e bölünürse, 2.35 no.lu eşitlik hacim fraksiyonları cinsinden ifade edilebilir:

$$\Delta S_{kar} = -R[n_1 \cdot \ln \nu_1 + n_2 \cdot \ln \nu_2] \quad (2.36)$$

Burada ν_1 ve ν_2 sırasıyla çözücünün ve polimerin hacim fraksiyonuna karşılık gelmektedir ve şu şekilde gösterilebilir:

$$\nu_1 = \frac{\text{Çözücü hacmi}}{\text{Toplam hacim}} \quad ; \quad \nu_2 = \frac{\text{Polimerin hacmi}}{\text{Toplam hacim}} \quad (2.37)$$

b) Karışma esnasındaki entalpi değişimi (ΔH_{kar}) ise polimer ve çözücü molekülleri arasındaki temas ve etkileşimden kaynaklanmaktadır. Polimer çözeltisinde temel olarak üç tip temas sözkonusudur. Bunlar; çözücü-çözücü (1-1), çözücü-polimer (1-2) ve polimer-polimer (2-2) arasındaki temaslardır. Bir polimer ve çözücü karıştırıldığında polimer-polimer ve çözücü-çözücü çiftlerinden bir polimer-çözücü çiftinin oluşumundaki enerji değişimi $\Delta W_{1,2}$ aşağıda görülmektedir.

$$\Delta W_{12} = 2W_{12} - (W_{11} + W_{22}) \quad (2.38)$$

Yine Flory ve Huggins'in tasarladıkları kafes modeline göre, her hücrenin z tane komşu hücresi vardır ve herbir polimer segmenti $z\nu_2$ polimer segmenti ve $z\nu_1$ çözücü molekülü hacimleri tarafından kuşatılmıştır. ν_1 ve ν_2 , yukarıda, karışma entropisinin açıklandığı kısımda da belirtildiği gibi çözücü ve polimer hacim fraksiyonlarını göstermektedir. Bir polimer segmentinin komşu hücrelerle etkileşimi $z\nu_2W_{22} + z\nu_1W_{12}$ toplamına eşittir. Bu etkileşim, ortamdaki tüm polimer molekülleri için yazılmak istenirse; tüm polimer moleküllerin komşu hücrelerle etkileşiminin,

$$\frac{1}{2} \cdot z \cdot \nu_2 \cdot N \cdot [(1 - \nu_1)w_{22} + \nu_1 W_{12}] \quad (2.39)$$

ifadesine eşit olduğu ortaya çıkar.

Diğer taraftan herbir çözücü molekülü de $z\nu_2$ polimer segmenti ile $z\nu_1$ çözücü molekülü tarafından kuşatılmıştır. Bu nedenle bir çözücü molekülünün komşu hücrelerle etkileşimi de $z\nu_2W_{12} + z\nu_1W_{11}$ toplamına eşittir. Bu etkileşim, ortamdaki tüm çözücü molekülleri için yazıldığında tüm çözücü moleküllerinin komşu hücrelerle etkileşiminin,

$$\frac{1}{2} \cdot z \cdot \nu_1 \cdot N \cdot [\nu_2 W_{12} + (1 - \nu_2)W_{11}] \quad (2.40)$$

ifadesine eşit olduğu ortaya çıkar. 2.39 ve 2.40 no.lu eşitliklerin toplamı, polimer ve çözücü arasındaki etkileşim olan W_{12} değerini verir. Sırasıyla, çözücü-çözücü ve polimer-polimer arasındaki etkileşimler W_{11} ve W_{22} ise aşağıdaki gibidir:

$$W_{11} = \frac{1}{2} \cdot z \cdot N \cdot \nu_2 W_{22} \quad ; \quad W_{22} = \frac{1}{2} \cdot z \cdot N \cdot \nu_1 W_{11} \quad (2.41)$$

Yukarıda görülen W_{12} , W_{11} ve W_{22} ifadeleri 2.38 no.lu eşitlikte yerlerine yazıldığı zaman karışma entalpi değişim (ΔH_{kar}) ifadesi elde edilir.

$$\Delta H_{kar} = \frac{1}{2} \cdot z \cdot N \cdot (2\nu_1\nu_2 W_{12} - \nu_1\nu_2 W_{11} - \nu_1\nu_2 W_{22}) \quad (2.42)$$

Eşitlik daha basitleştirilirse,

$$\Delta H_{kar} = \frac{1}{2} \cdot z \cdot N \cdot \nu_1 \cdot \nu_2 \cdot \Delta W_{12} \quad (2.43)$$

ifadesi ortaya çıkar. Flory, bu ifadedeki $\frac{1}{2} \cdot z \cdot \Delta W_{12}$ yerine aşağıda görüldüğü gibi χ_{12} parametresini tanımlamış ve bu ifade ile χ_{12} arasındaki ilişkiyi aşağıdaki şekilde göstermiştir.

$$\frac{1}{2} \cdot z \cdot \Delta W = \chi_{12} \cdot RT \quad (2.44)$$

χ_{12} , Flory-Huggins etkileşme parametresi olarak bilinir. Buna göre 2.43 no.lu eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta H = N \cdot \nu_1 \cdot \nu_2 \cdot \chi_{12} \cdot RT = n_1 \cdot \nu_2 \cdot \chi_{12} \cdot RT \quad (2.45)$$

2.36 no.lu eşitlikte verilen karışma entropi değişim ifadesi ile 2.45 no.lu eşitlikte verilen karışma entalpi ifadeleri 2.19 no.lu eşitlikte yerlerine yazıldığında aşağıda görülen, karışma serbest enerjisini veren Flory-Huggins (FH) eşitliği elde edilir.

$$\Delta G_{kar} = RT[n_1 \cdot \ln v_1 + n_2 \cdot \ln v_2 + n_1 \cdot \chi_{12} \cdot v_2] \quad (2.46)$$

Eğer sistem ikiden fazla bileşen içeriyorsa, diğer bir deyişle çok bileşenli bir sistemse, sistemin karışma serbest enerji değişimi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Delta G_{kar} = RT \left(\sum_i n_i \cdot \ln v_i + \sum_{i \neq j} n_i \cdot v_j \cdot \chi_{ij} \right) \quad (2.47)$$

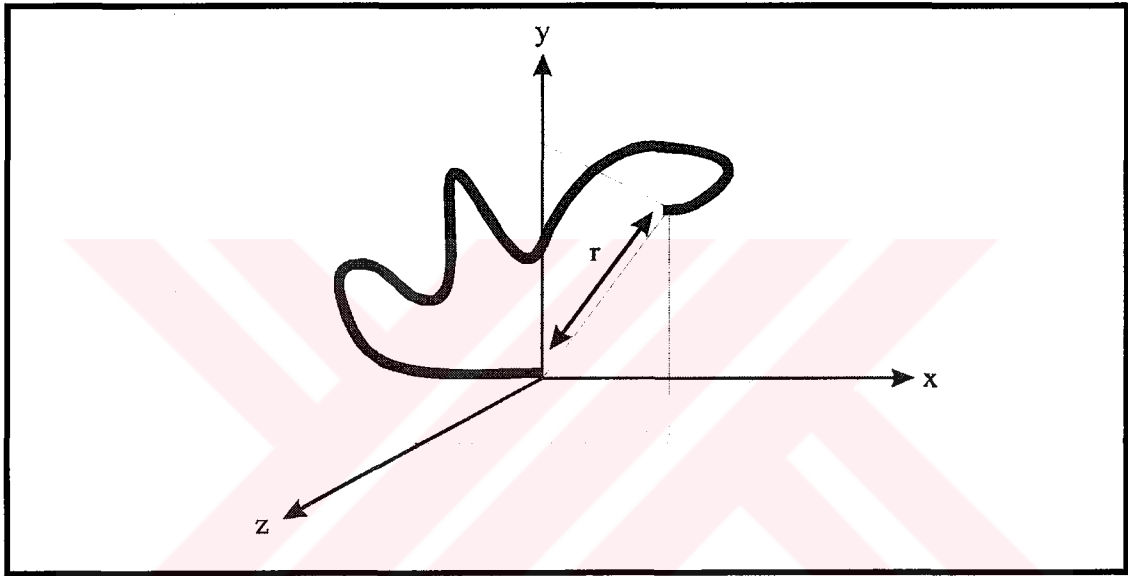
n_i , i maddesinin mol sayısını, v_i onun hacim fraksiyonunu, χ_{ij} ise i ve j bileşenleri arasındaki etkileşim parametresini göstermektedir.

Elastik Deformasyon Serbest Enerji Değişimi (ΔG_{el}): İyi çözücülerde polimerik jelin şişmesine katkıda bulunan ΔG_{kar} 'ın aksine ΔG_{el} şişmeye zıt yönde etki eder. Şöyle ki; bir çözücü içersine konulan polimer ağyapı şişerken, ağyapıyı oluşturan zincirler gerilerek bir deformasyona uğrarlar. Bu deformasyon elastik özelliktedir. Yani şartlar başlangıçtaki duruma getirildiğinde jel tekrar eski halini alır.

Bununla birlikte polimer ağyapıdaki çapraz bağlar, jelin şişmesine, bir başka deyişle elastik deformasyona uğramasına karşı bir direnç gösterirler. ΔG_{el} , polimer ağyapının bu özelliğinden kaynaklanmaktadır.

ΔG_{el} için çeşitli teoriler ortaya atılmıştır.[29,31,32] Bunlardan Affine ağyapı modeline göre ağyapıdaki bağlantı noktalarının ağyapı içerisinde gömülü durumda olduğu düşünülür.

Bu modelde, ilk olarak iki çapraz bağ noktası arasındaki tek bir polimer zinciri ele alınmaktadır. Bu çapraz bağ noktalarından birinin Şekil.2.5'te görüldüğü gibi bir kartezyen koordinat sisteminin orijin noktasında sabit olarak durduğu, diğer ucunun ise rastgele hareket ettiği düşünülmektedir.



Şekil.2.5: Bir polimer zincirinin bir kartezyen sisteminde üç boyutlu olarak görünümü.

Şekilde r , polimer zincirinin uçları arasındaki mesafe, x , y ve z ise bu vektörel büyüklüğün, x , y , z koordinatlarındaki bileşenlerini göstermektedir.

Şekil.2.5'te hareketli ucun hareketinin rastgele olmasından dolayı, bu ucun kartezyen koordinat sistemi içerisinde belirli bir yerde bulunma olasılığı her bir nokta için farklıdır. Bu olasılık, zincirin konformasyon ya da konfigürasyon sayısı ile ilgilidir. Şöyle ki; hareketli ucun bulunduğu nokta, o zincirin konfigürasyon sayısını belirlemektedir. Hareketli uç sabit uca çok uzak bir mesafede bulunuyorsa, yani zincir uçları arasındaki mesafe (r) fazla ise, diğer bir deyişle zincir gergin bir durumda ise, zincirin konfigürasyon sayısı azalmakta, tersine hareketli uç, sabit uca

çok yakın bir yerde bulunuyorsa, yani zincir uçları arasındaki mesafe (r) küçükse, zincirin konfigürasyon sayısı artmaktadır. Hareketli ucun bulunma olasılığı konfigürasyon sayısının fazla olduğu pozisyonlar için yüksek, konfigürasyon sayısının az olduğu pozisyonlar için düşüktür.

Bu olasılık, yani hareketli ucun koordinat sisteminde $dx.dy.dz$ hacim elemanı gibi belirli bir yerde bulunma olasılığı ($p(x, y, z)$), Kuhn ile Guth ve Mark'ın yaptığı çalışmalar sonucunda;

$$p(x, y, z).dx.dy.dz = \left[\frac{3}{2\pi.N.l^2} \right]^{3/2} . e^{\frac{-3(x^2+y^2+z^2)}{2.N.l^2}} . dx.dy.dz \quad (2.48)$$

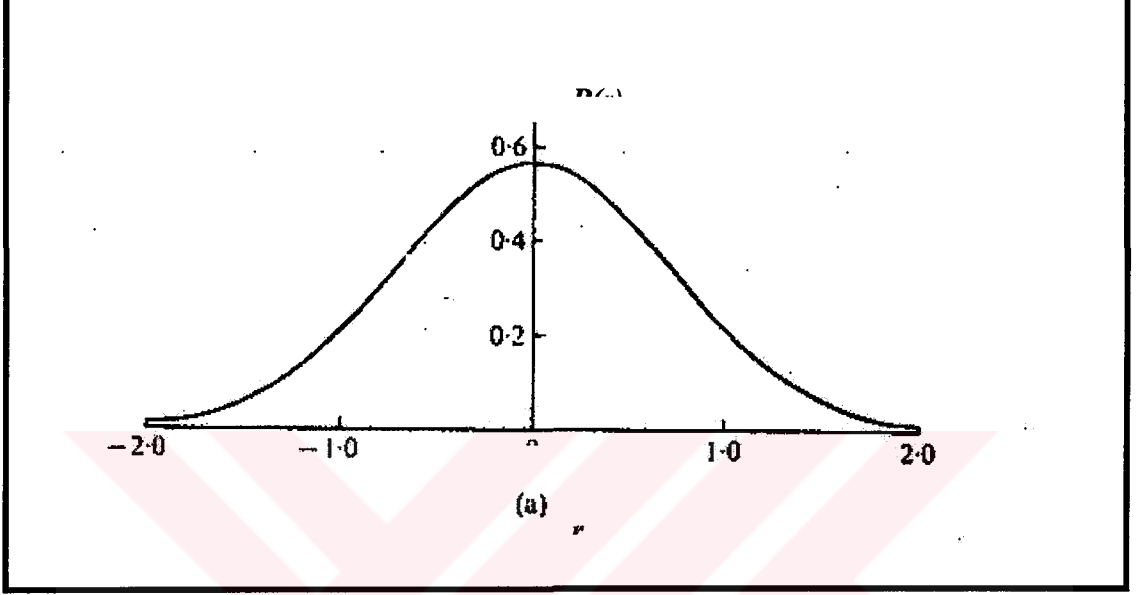
eşitliği ile ifade edilmiştir.[33-35] Yukarıdaki eşitlikte N , polimer zincirlerindeki segment sayısını, l ise bir segmentin uzunluğunu göstermektedir. Bunun yanısıra eşitlikte $N.l^2$ terimi yerine bu terime karşılık gelen, zincirin başlangıçtaki (bozulmamış durumdaki) zincir uçları arası uzaklığın kareleri ortalaması $\langle r^2 \rangle_0$ yazılabilir.

$$p(x, y, z).dx.dy.dz = \left[\frac{3}{2\pi\langle r^2 \rangle_0} \right]^{3/2} . e^{\frac{-3(x^2+y^2+z^2)}{\langle r^2 \rangle_0}} . dx.dy.dz \quad (2.49)$$

Burada dikkat edilmesi gereken nokta, bu ifadenin zincir uçları arasındaki mesafenin (r), zincirin maksimum gerilmiş durumdaki uzunluğu $N.l$ 'den çok küçük olduğu varsayılarak türetilmiş olmasıdır. ($r \ll N.l$)

Yukarıda da belirtildiği gibi zincir uçları arasındaki mesafe arttıkça zincirin hareketli ucunun bu pozisyona karşılık gelen bir noktada bulunma olasılığı azalmaktadır. Buna

karşılık bu olasılığın maksimum olduğu yer ise r 'nin sıfır olduğu noktaya karşılık gelmektedir. 2.49 no.lu eşitlikte r yerine 0 konulduğu zaman olasılık ifadesinin ∞ çıkmasıyla da bu durum açıkça görülmektedir. Bu olasılığın $p(r)$, r 'ye göre değişimi Şekil.2.6'da gösterilmiştir.



Şekil.2.6: Gauss dağılım fonksiyonunun grafik üzerindeki görünümü.

Polimer zincirinin hareketli ucunun gösterdiği bu olasılık dağılımına “Gauss Dağılımı” veya “Gauss istatistiği”, polimer zincirinin bu özelliğine de “Gauss Davranışı” denilir. Bununla beraber, zincirlerin fazla gerilmiş durumları için yani r ile Nl büyüklüklerinin birbirinden bu kadar farklı olmadığı durumlarda Gauss istatistiğinden sapmalar görülür.

Gauss davranışı gösteren bir zincirin entropisi;

$$S = k \cdot \ln p \quad (2.50)$$

şeklinde Boltzman eşitliği ile ifade edilir. Eşitlikte p yukarıda ifade edildiği gibi, polimer zincirinin bir ucunun sabit iken diğer ucunun bir koordinasyon sisteminde belirli bir yerde bulunma olasılığını göstermektedir. 2.49 no.lu eşitlikten yararlanarak 2.50 no.lu eşitlik,

$$S = k \ln[p(x, y, z)dx.dy.dz] = k \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right) - \frac{3}{2} \frac{x^2 + y^2 + z^2}{\langle r^2 \rangle_0} + \ln(dx.dy.dz) \right] \quad (2.51)$$

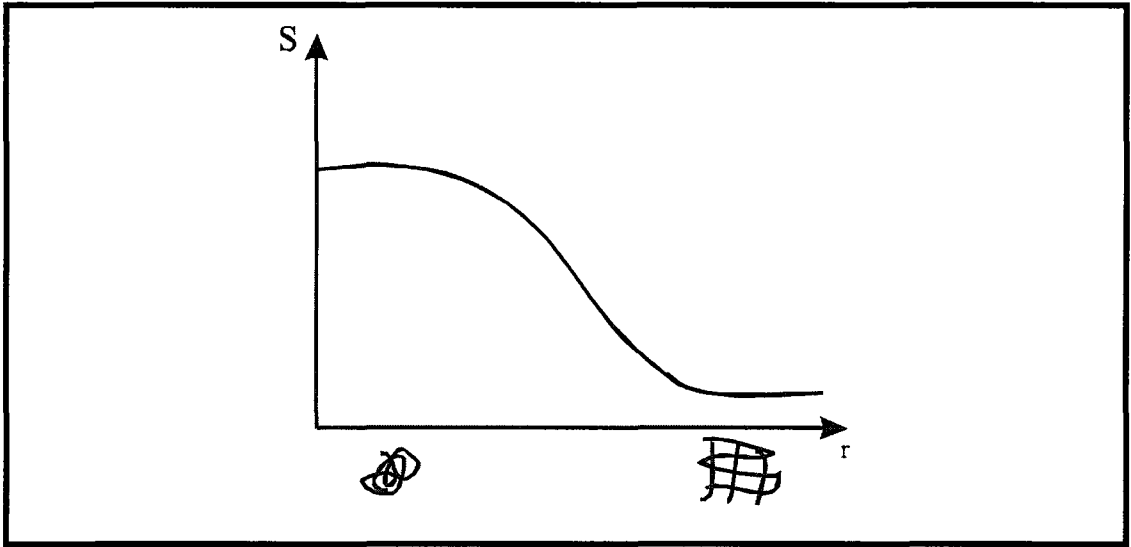
şeklinde yazılabilir. Diğer taraftan $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ olduğuna göre yukarıdaki eşitlikten,

$$S = k \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right) + \ln(dx.dy.dz) \right] - k \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{r^2}{\langle r^2 \rangle_0} \quad (2.52)$$

eşitliği elde edilebilir. Yukarıda köşeli parantez içersindeki terimler sabittir. Bu terimlere c denilirse, 2.52 no.lu ifade;

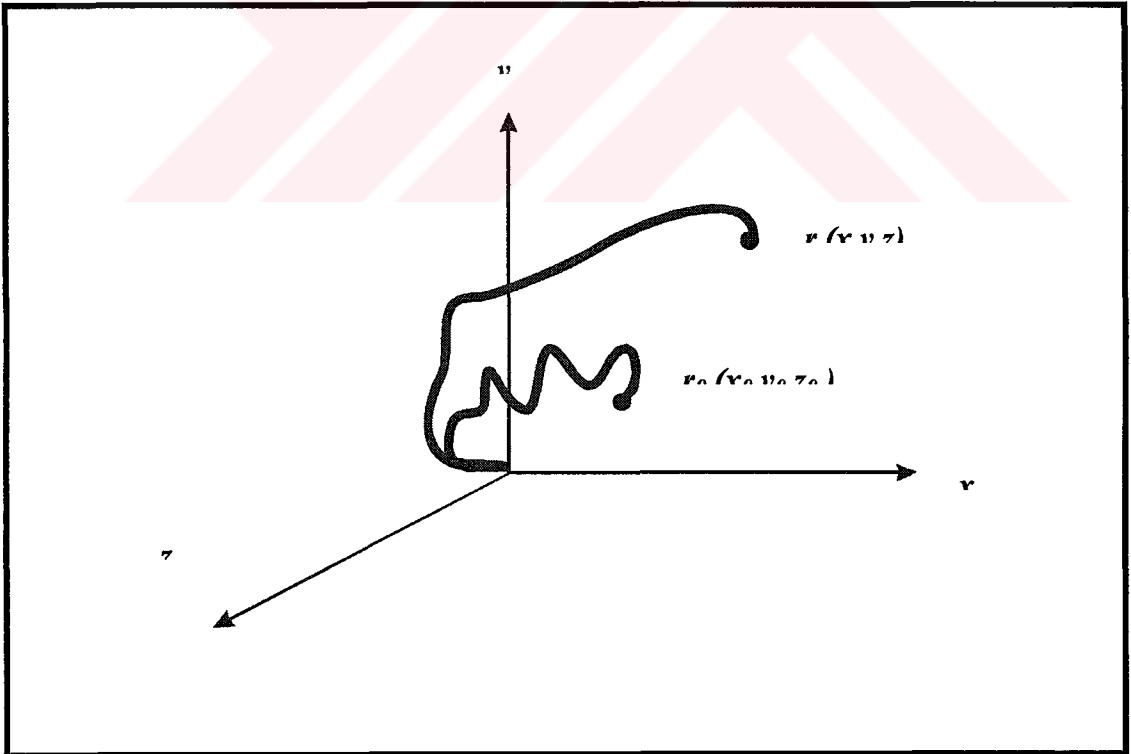
$$S = c - k \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{r^2}{\langle r^2 \rangle_0} \quad (2.53)$$

halini alır. Eşitlikte c , bir sabiti göstermekte olup, zincir uçları arasındaki mesafenin (r) artışı ile yani zincirin gerilmesi ile S entropi değeri Şekil.2.7’de görüldüğü gibi azalmaktadır.



Şekil.2.7: Zincir uçları arasındaki mesafe (r) ile entropinin (S) değişimi

Şekil.2.7’de entropinin sıfır olduğu yer, zincirlerin tamamen gerilmiş durumuna, başka bir deyişle zincir uçları arasındaki mesafenin (r) maksimum olduğu yere karşılık gelecektir.



Şekil.2.8: Bir polimer zincirinin serbest halde ve gerilerek deforme edildikten sonra kartezyen koordinatı üzerindeki görünümü.

Şekil.2.8’de görüldüğü üzere, zincirin hareketli ucu başlangıçta x_0, y_0, z_0 koordinatlarına sahipken, zincirin gerilerek deformasyona uğratıldığı durumdaki koordinatları x, y, z olarak değişmektedir. Bunun sonucu olarak ve 2.53 no.lu eşitliğe göre zincir entropisi azalmaktadır. (Şekil.2.7)

Zincirin başlangıçtaki yani x_0, y_0, z_0 koordinatlarına sahip olduğu durumdaki entropi ifadesi;

$$S_0 = c - k \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(x_0^2 + y_0^2 + z_0^2)}{\langle r^2 \rangle_0} \quad (2.54)$$

iken, gerilmiş durumdaki, yani x, y, z koordinatlarına sahip durumdaki entropi ifadesi aşağıdaki şekildedir:

$$S = c - k \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(x^2 + y^2 + z^2)}{\langle r^2 \rangle_0} \quad (2.55)$$

Diğer taraftan zincirin x_0, y_0, z_0 koordinatlarından, x, y, z koordinatlarına gelmesi esnasındaki deformasyon oranları;

$$\alpha_x = \frac{x}{x_0} \quad ; \quad \alpha_y = \frac{y}{y_0} \quad ; \quad \alpha_z = \frac{z}{z_0} \quad (2.56)$$

olduğundan 2.55 no.lu eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$S = c - \frac{3}{2} \cdot k \cdot \frac{\alpha_x^2 \cdot x_0^2 + \alpha_y^2 \cdot y_0^2 + \alpha_z^2 \cdot z_0^2}{\langle r^2 \rangle_0} \quad (2.57)$$

Buna göre, zincirin deformasyonu sonucunda meydana gelen elastik entropi değişimi ifadesi,

$$\Delta S_{el} = S - S_0 = -3 \cdot k \cdot \frac{(\alpha_x^2 - 1)x_0^2 + (\alpha_y^2 - 1)y_0^2 + (\alpha_z^2 - 1)z_0^2}{2\langle r^2 \rangle_0} \quad (2.58)$$

şeklindedir. Diğer taraftan $x_0^2 = y_0^2 = z_0^2 = r_0^2 / 3$ olduğundan, 2.58 no.lu eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\Delta S_{el} = \frac{-3k \cdot (r_0^2 / 3) (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3)}{2\langle r^2 \rangle_0} \quad (2.59)$$

Yukarıdaki eşitlik tek bir polimer zinciri için geçerlidir. Ancak jelde çok sayıda zincir vardır. O nedenle yukarıdaki ifadeyi tüm zincirler için yazmak gerekir. Örneğin, 2.59 no.lu eşitlik 1.zincir için;

$$\Delta S_{el} = \frac{-k \cdot r_{0,1}^2 (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3)}{2 \cdot \langle r^2 \rangle_0} \quad (2.60)$$

2.zincir için ise;

$$\Delta S_{el} = \frac{-k.r_{0,2}^2(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3)}{2.\langle r^2 \rangle_0} \quad (2.61)$$

yazılabilir. Buna göre tüm zincirler için ΔS_{el} yazılacak olursa;

$$\Delta S_{el} = \frac{-k(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3)\sum_{i=1}^{\gamma} r_{0,i}^2}{2.\langle r^2 \rangle_0} \quad (2.62)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlikte γ , polimer ağı yapısı içerisindeki toplam zincir sayısını göstermektedir. Diğer taraftan zincirlerin uçları arasındaki mesafenin kareleri ortalaması $\langle r^2 \rangle_0$ için;

$$\langle r^2 \rangle_0 = \frac{r_{0,1}^2 + r_{0,2}^2 + r_{0,3}^2 + \dots + r_{0,\gamma}^2}{\gamma} \quad (2.63)$$

ifadesi yazılabildiği için, bu ifadeden yararlanarak 2.62 no.lu eşitlik aşağıdaki hale getirilebilir.

$$\Delta S_{el} = \frac{-k.\gamma.\langle r^2 \rangle_0(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3)}{2.\langle r^2 \rangle_0} \quad (2.64)$$

Yukarıdaki eşitlik sadeleştirildiği zaman

$$\Delta S_{el} = -\frac{1}{2}.k.\gamma.(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3) \quad (2.65)$$

eşitliği elde edilir. $R = k.N_A$ olduğuna göre, yukarıdaki eşitlik N_A Avogadro sayısı ile çarpılır ve bölünürse;

$$\Delta S_{el} = -\frac{1}{2}.\frac{\gamma}{N_A}.k.N_A.(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3) \quad (2.66)$$

eşitliği elde edilir ve eşitlik aşağıdaki şekilde daha basit bir hale getirilebilir:

$$\Delta S_{el} = -\frac{1}{2}.R\bar{\gamma}(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3) \quad (2.67)$$

Eşitlikte $\bar{\gamma}$, ağyapıdaki zincirlerin mol sayılarına karşılık gelmektedir. Daha sonra Flory, bu ifadeye bir terim daha ilave etmiştir.[36]

$$\Delta S_{el} = -\frac{1}{2}.R.\bar{\gamma}.[\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3 - \ln(\alpha_x.\alpha_y.\alpha_z)] \quad (2.68)$$

Yukarıdaki eşitlikte görülen ΔS_{el} ifadesinden yararlanarak, bir polimer ağyapının elastik deformasyonu ile serbest enerjisinde meydana gelecek değişim ΔG_{el} hesaplanabilir.

$$\Delta G_{el} = \Delta H_{el} - T.\Delta S_{el} \quad (2.69)$$

Şişme ile meydana gelen deformasyon sabit sıcaklıkta gerçekleştirildiği için, ağyapının iç enerji değişimi (ΔE_{el}) sıfıra eşittir. Diğer taraftan deformasyon esnasında hacimde bir değişiklik olmamaktadır. ($\Delta V_{el} = 0$) Buna göre entalpi değişimi de ($\Delta H_{el} = \Delta E_{el} + p.\Delta V_{el}$) sıfıra eşit olacaktır. Bundan yararlanarak elastik deformasyon serbest enerji değişimi ΔG_{el} ;

$$\Delta G_{el} = -T.\Delta S_{el} = \frac{1}{2}.RT\bar{\gamma}[\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3 - \ln(\alpha_x.\alpha_y.\alpha_z)] \quad (2.70)$$

şeklinde yazılabilir. Diğer taraftan ağyapı zincirlerinin deformasyon oranları birbirine eşittir. Yani deformasyon izotropiktir. ($\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$) Buna göre 2.70 no.lu eşitlik;

$$\Delta G_{el} = \frac{3}{2}.RT.\bar{\gamma}(\alpha^2 - 1 - \ln \alpha) \quad (2.71)$$

şeklinde daha basit bir hal alır. Eşitlikteki α deformasyon oranı r/r_0 oranına eşittir. r_0 ve r , daha önce de belirtildiği gibi sırasıyla başlangıç ve deformasyona uğradıktan sonra, zincir uçları arasındaki, başka bir deyişle iki çapraz bağ noktası arasındaki mesafeyi göstermektedir.

Jel şişerken, jeli meydana getiren zincirlerin bu şekilde deformasyona uğramasından yararlanarak r/r_0 yerine D/D_0 , şişmiş jelin çapının, sentez sonrası çapına oranı

yazılabilir. Aynı deformasyon oranı, çap oranlarından yararlanarak jellerin sentez sonrası ve şişmiş durumdaki hacimleri (V_0 ve V) cinsinden de yazılabilir.

$$\alpha = \frac{r}{r_0} = \frac{D}{D_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \quad (2.72)$$

Diğer taraftan α deformasyon oranı 2.8 no.lu eşitlik yardımı ile sentez sonrası ve şişmiş durumda jeldeki polimer hacim fraksiyonları (ν_2^0 ve ν_2) cinsinden yazılabilir:

$$\alpha = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} = \left(\frac{V_{pol.}/V_0}{V_{pol.}/V} \right)^{1/3} = \left(\frac{\nu_2^0}{\nu_2} \right)^{1/3} \quad (2.73)$$

Buna göre 2.71 no.lu ΔG_{el} ifadesinde α yerine α 'nın yukarıdaki eşitlikteki karşılığı yazıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\Delta G_{el} = \frac{3}{2} \cdot RT\bar{\nu} \cdot \left[\left(\frac{\nu_2^0}{\nu_2} \right)^{2/3} - 1 - \ln \left(\frac{\nu_2^0}{\nu_2} \right)^{1/3} \right] \quad (2.74)$$

Bir jelin şişme esnasındaki serbest enerjideki değişimi, karışma serbest enerji ile elastik deformasyon serbest enerji değişimlerinin toplamı olduğuna göre; $\Delta G_{\text{şişme}}$ 2.47 ve 2.74 no.lu eşitliklerden yararlanarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

$$\Delta G_{\text{şişme}} = RT \left[\sum_i n_i \ln \nu_i + \sum_{i(j)} n_i \cdot \nu_j \cdot \chi_{ij} + \frac{3}{2} \cdot \bar{\nu} \cdot \left\{ \left(\frac{\nu_2^0}{\nu_2} \right)^{2/3} - 1 - \ln \left(\frac{\nu_2^0}{\nu_2} \right)^{1/3} \right\} \right] \quad (2.75)$$

Bu genel ifadeden yararlanarak jelin saf bir çözücü veya bir polimer eriyiği veyahut bir polimer çözeltisi içerisinde şişmesi esnasında serbest enerji değişimleri türetilir.

2.1.4.1. Saf Bir Çözücü İçerisinde Şişme Termodinamiği

Jel, saf bir çözücü içersine konulmuşsa, ortamda yalnızca polimer ağyapı ve çözücü molekülleri vardır. Böyle bir sistem için 2.75 no.lu eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta G_{\text{şişme}} = RT \left[n_1 \ln \nu_1 + n_2 \ln \nu_2 + \chi_{12} n_1 \nu_2 + \frac{3}{2} \cdot \bar{\nu} \cdot \left\{ \left(\frac{\nu_2^0}{\nu_2} \right)^{2/3} - 1 - \ln \left(\frac{\nu_2^0}{\nu_2} \right)^{1/3} \right\} \right] \quad (2.76)$$

Sistemdeki polimer ağyapının ve çözücünün hacim fraksiyonları ν_1 ve ν_2 ,

$$\nu_1 = \frac{V_{\phi}}{V_{P.A.} + V_{\phi}} \quad (2.77)$$

$$\nu_2 = \frac{V_{P.A.}}{V_{P.A.} + V_{\phi}} \quad (2.78)$$

eşitlikleri ile gösterilebilir. Eşitliklerde V_c ve $V_{p.A.}$ sırası ile çözücü ve polimer ağyapının jel içerisinde kapladığı hacimlerine karşılık gelmektedir. Polimer ağyapıdaki herbir segmentin molar hacmi, çözücünün molar hacmine eşit olduğuna göre yukarıdaki hacim fraksiyonları, aşağıdaki şekilde çözücü ve polimer ağ yapı segmentlerinin mol sayıları cinsinden de yazılabilir:

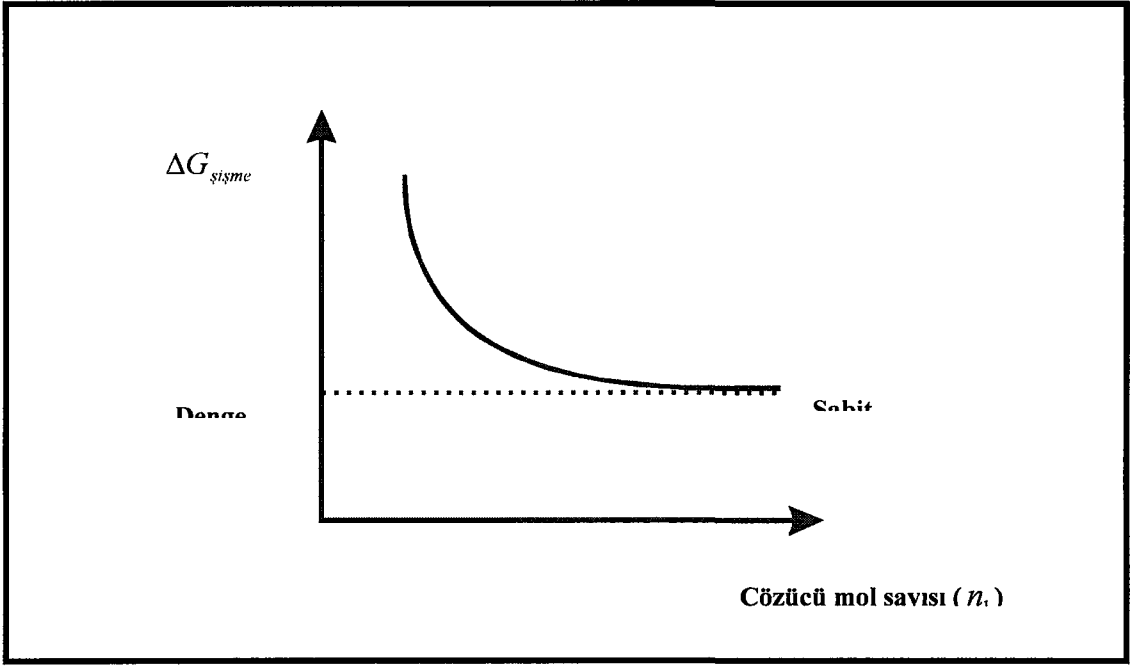
$$v_1 = \frac{\bar{V}_1 \cdot n_1}{\bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_1 \cdot x n_2} = \frac{n_1}{n_1 + x n_2} \quad (2.79)$$

$$v_2 = \frac{\bar{V}_1 \cdot x n_2}{\bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_1 \cdot x n_2} = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2} \quad (2.80)$$

Eşitliklerde x , polimer ağyapıyı oluşturan zincirlerin segment sayısını göstermektedir.

2.76 no.lu $\Delta G_{\text{şişme}}$ ifadesindeki ilk üç terim jelin karışma serbest enerji değişiminden ileri gelmektedir. Karışma iyi çözücülerde kendiliğinden meydana gelen bir proses olduğu için, karışma serbest enerji değişimi negatif bir değere sahiptir. Bu durumda ilk üç terimin toplamı sıfırdan küçüktür ve şişmeyi arttıran yöndedir. Buna karşılık elastik deformasyondan kaynaklanan sağdaki terimler pozitif bir değere sahip olup, şişmeyi engelleyen yöndedir. Jelin şişmesi için $\Delta G_{\text{şişme}}$ 'nin mutlaka azalması gereklidir. (Şekil.2.9) $\Delta G_{\text{şişme}}$ 'nin sabit kaldığı yerde sistem dengeye gelmiş, başka bir deyişle şişerek dengeye ulaşmış demektir. Bu noktada yani $\Delta G_{\text{şişme}}$ 'nin sabit kaldığı noktada $\Delta G_{\text{şişme}}$ 'nin n_1 çözücü mol sayısına göre türevi sıfıra eşittir.

$$\frac{\partial \Delta G_{\text{şişme}}}{\partial n_1} = 0 \quad (2.81)$$



Şekil.2.9: Jellerin şişme esnasında jel içersine çözücü moleküllerinin nüfuz etmesi ile $\Delta G_{\text{şişme}}$ 'de meydana gelen değişim.

Jelin içinde bulunduğu çözücünün aşırı kimyasal potansiyeline ($\Delta\mu_1$) eşit olan yukarıdaki ifade şu şekilde de gösterilebilir:

$$\frac{\partial \Delta G_{\text{şişme}}}{\partial n_1} = \Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = 0 \quad (2.82)$$

Eşitlikte μ_1 , çözücünün jel fazı içinde, μ_1^0 ise jel dışındaki kimyasal potansiyelini göstermektedir.

Buna göre, 2.80 no.lu eşitliğin n_1 çözücü mol sayısına göre türevi alındığında aşağıda görülen eşitlik elde edilir.

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \nu_2) + \nu_2 \left(1 - \frac{1}{x} \right) + \chi_{12} \cdot \nu_2^2 + \frac{\bar{\gamma}}{x n_2} \left(\nu_2^{0.2/3} \nu_2^{1/3} - \nu_2 / 2 \right) \right] \quad (2.83)$$

Eşitlikte x , ağıyapıyı oluşturan zincirlerin polimerizasyon derecesini, başka bir ifadeyle bir zincirdeki segment sayısını göstermektedir. x segment sayısı çok yüksek olduğu için eşitlikteki $1/x$ terimi sıfıra çok yakın bir değerde olup, ihmal edilebilir. O halde yukarıdaki eşitlik;

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \nu_2) + \nu_2 + \chi_{12} \cdot \nu_2^2 + \frac{\bar{\gamma}}{x n_2} \left(\nu_2^{0.2/3} \nu_2^{1/3} - \nu_2 / 2 \right) \right] \quad (2.84)$$

haline gelir. Eşitlikte $\bar{\gamma}/x n_2$ terimi, $\bar{V}_1$ ' e bölünecek olursa, $\bar{\gamma}/x n_2 \bar{V}_1$ terimi elde edilir. Bu terimde payda $x n_2 \bar{V}_1$, jeldeki polimerin tüm hacmini göstermektedir. Buna göre $\bar{\gamma}/x n_2 \bar{V}_1$ terimi birim polimer hacmindeki zincir sayısına karşılık gelmektedir. Buna zincir konsantrasyonu (ν_e) da denilmektedir.

Bu terim ağıyapının başka büyüklükleri ile de tanımlanabilir. Şöyle ki; iki çapraz bağ noktası arasında bulunan segmentlerin toplam ağırlığı, başka bir deyişle bir zincirin molekül ağırlığı $\bar{M}_c$ gram ise, 1 gram polimerde $1/\bar{M}_c$ mol zincir bulunmaktadır. Diğer taraftan polimerin yoğunluğuna ρ denilirse, 1 gram polimerde $1/\bar{M}_c$ mol zincir olduğuna göre, ρ gram yani 1 ml. polimerde $\rho/\bar{M}_c$ mol zincir bulunmaktadır. O halde zincir konsantrasyonu ν_e ile $\bar{M}_c$ arasında aşağıdaki bağıntı yazılabilir:

$$\nu_e = \frac{\bar{\gamma}}{x n_2 \bar{V}_1} = \frac{\rho}{\bar{M}_c} \quad (2.85)$$

Zincir konsantrasyonu ν_e , bir başka ifade ile $\rho/\bar{M}_c$ terimi, bir zincirdeki segment sayısı N cinsinden de ifade edilebilir. Bir zincirde N polimer ünitesi veya segmenti

olduğuna göre, bir zincirin hacmi $N.\bar{V}_1$ 'dir. Buna göre $N.\bar{V}_1$ hacminde bir zincir varsa, 1 ml. de $1/N.\bar{V}_1$ zincir vardır. O halde 2.85 no.lu eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\nu_e = \frac{\bar{\gamma}}{xn_2\bar{V}_1} = \frac{\rho}{M_c} = \frac{1}{N.\bar{V}_1} \quad (2.86)$$

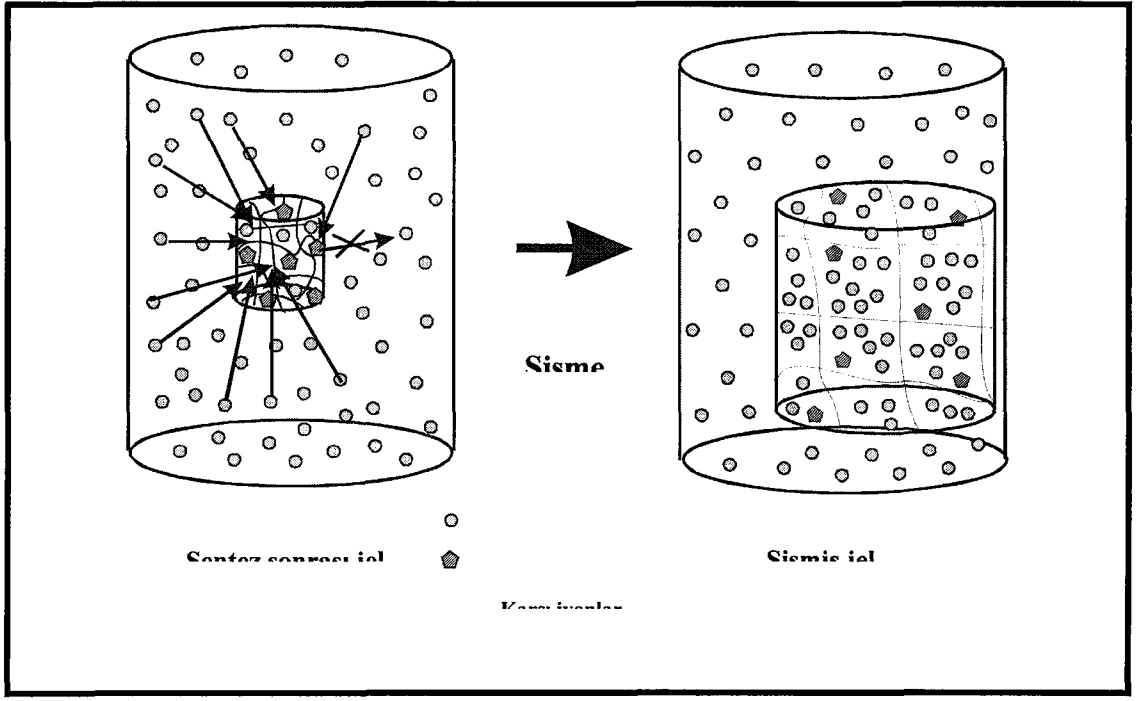
Yukarıdaki eşitlikten yararlanarak 2.84 no.lu eşitlik,

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \nu_2) + \nu_2 + \chi_{12} \cdot \nu_2^2 + \frac{1}{N} \left(\nu_2^{0.2/3} \nu_2^{1/3} - \nu_2 / 2 \right) \right] \quad (2.87)$$

şeklinde de yazılabilir. Bu ifade, jel şişme dengesine ulaştığında sıfıra eşittir. Bundan yararlanarak ve gerekli parametreler kullanılarak jelin teorik ν_2 değerleri, teorik ν_2 değerlerinden yararlanarak da 2.5 no.lu eşitlik yardımıyla teorik hacimce şişme oranları (q_v) hesaplanabilir.

İyonik olmayan jeller için söz konusu olan bu ifadeler, iyonik jeller için de geçerlidir. Ancak iyonik jellerde, ağyapıdaki iyonların şişmeye olan katkısının da gözönüne alınması gerekir.

İyonik Serbest Enerji Değişimi (ΔG_i): Ağyapı üzerindeki iyonik grupların şişme üzerine büyük etkisi vardır. Şöyle ki; bu grupların jel içi ve dışındaki konsantrasyon farkı ne kadar büyükse, osmotik basınç artar ve jel o kadar fazla şişer. Bu durum şematik olarak Şekil.2.10'da görülmektedir.



Şekil.2.10: İyonik jellerin şişme prosesi ve bu proseste karşı iyonların rolü.

Örneğin jel, anyonik bir jel ise ağıyapıda sabit durumda, negatif uçlar ve bu uçlara yakın mesafede pozitif yüklü hareketli karşı iyonlar bulunur. Bu hareketli karşı iyonlar hareketli olmalarına rağmen jel fazı dışına çıkamazlar. Hareketleri jel içerisinde sınırlıdır. Elektronötrallite gereği negatif yüklü uçlara yakın mesafede bulunmak zorundadırlar. Bu nedenle jel içerisinde pozitif yüklü iyonlar bulunmasına karşılık çözelti fazında bu iyonlar yoktur. Kimyasal potansiyelleri açısından düşünülecek olursa , jel fazı içerisinde pozitif yüklü hareketli karşı iyonların kimyasal potansiyeli yüksektir ve elektronötralliteyi korumaları gerektiğinden çözelti fazına geçip kimyasal potansiyellerini düşüremezler. Bunu ancak, çözelti fazından jel fazına çözücü absorplayarak telafi ederler. Bu şekilde bir anlamda bu pozitif yüklü iyonların konsantrasyon farkı azalır ve sistem dengeye gelir.

Görüldüğü üzere iyonik jellerin şişmesinde iyonik grup konsantrasyonunun büyük rolü vardır. Bu konsantrasyon ile iyonların osmotik basıncı π_{iyon} arasında;

$$\pi_{iyon} = (c_{iyon}^{jel} - c_{iyon}^{çöz.})RT \quad (2.88)$$

şeklinde bir ilişki vardır. Yukarıda belirtildiği gibi, jel fazı dışında yani çözelti fazında hareketli karşı iyonlar bulunamayacağı için, $c_{iyon}^{çöz.}$ terimi sifıra eşittir. O halde 2.88 no.lu eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\pi_{iyon} = c_{iyon}^{jel} . R.T \quad (2.89)$$

Burada c_{iyon}^{jel} , 1 ml. şişmiş jeldeki iyonik grup konsantrasyonunu göstermektedir. Polimer ağyapıda iyonik karakterdeki segmentlerin mol kesrine f denildiğine göre, bir polimer ağyapı segmenti başına f iyonik segment düşmektedir. Diğer yandan bir segmentin molar hacmi $\bar{V}_1$ ml. olduğuna göre, $\bar{V}_1$ ml. kuru polimerde f iyonik segment var ise, 1 ml. kuru polimerde $f/\bar{V}_1$ iyonik segment bulunmaktadır. Öte yandan 1 ml. şişmiş jel içersinde ν_2 ml. kuru polimer olduğuna göre, 1 ml. şişmiş jel içersindeki iyonik grup konsantrasyonu c_{iyon}^{jel} aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$c_{iyon}^{jel} = \frac{f}{\bar{V}_1} . \nu_2 \quad (2.90)$$

Buna göre jel içersindeki iyonların osmotik basınçlarını gösteren 2.89 no.lu eşitlik te şu şekilde yazılabilir:

$$\pi_{iyon} = \frac{f}{\bar{V}_1} . \nu_2 . R.T \quad (2.91)$$

Diğer taraftan osmotik basınç ile kimyasal potansiyel arasında,

$$\pi_{iyon} = -\frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_1} \quad (2.92)$$

bağıntısı olduğuna göre, $\Delta\mu_{1,iyon}$ çözücünün aşırı kimyasal potansiyeli aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\Delta\mu_{1,iyon} = -f.\nu_2.R.T \quad (2.93)$$

Bu ifade, jelin iyonik karakterde olması durumunda ağyapıdaki iyonik grupların şişmeye olan katkısını göstermektedir.

Yukarıdaki ifade 2.87 no.lu eşitliğe eklendiği zaman aşağıda görülen ve polimer ağyapı ve çözücünden meydana gelen sistem için türetilen eşitlik elde edilir ki, bu eşitliğe “Flory-Rehner eşitliği” denilir.

Saf bir çözücü içersinde şişmiş bir jel için türetilen bu eşitlik jellerin şişme termodinamiğini açıklamada yaygın olarak kullanılan bir eşitliktir. Eşitlik jelin şişme dengesine gelmesi durumunda sıfıra eşittir.

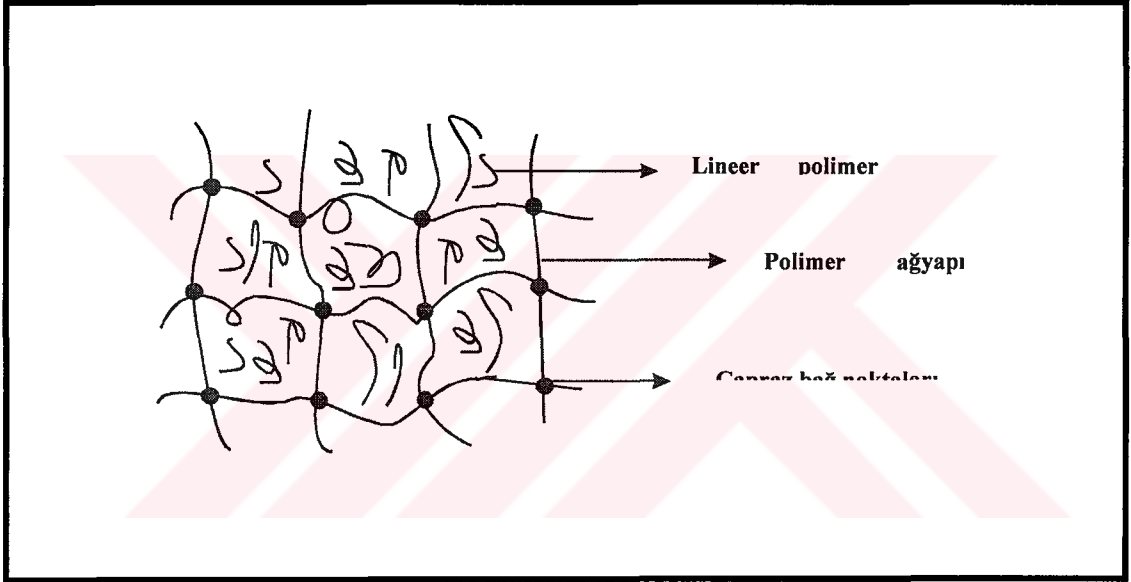
Bundan yararlanarak saf bir çözücü içersinde şişmiş jelin teorik polimer hacim fraksiyonu (ν_2), oradan da 2.5 no.lu eşitlik yardımı ile teorik şişme oranları (q_v) hesaplanabilir.

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1-\nu_2) + \nu_2 + \chi_{12}\nu_2^2 + \frac{1}{N} \left(\nu_2^{0/3} \nu_2^{1/3} - \nu_2/2 \right) \right] - f.\nu_2 \quad (2.94)$$

2.1.4.2. Saf Bir Lineer Polimer Eriyiği İçinde Jelin Şişme Termodinamiği:

Jel saf bir çözücüye değil de lineer bir polimer eriği içersine konulduğu zaman ortamda polimer ağyapı ve lineer polimerden meydana gelen iki bileşen olacaktır. (Şekil.2.11) Böyle bir sistem için 2.75 no.lu eşitlik aşağıdaki gibi yazılır:

$$\Delta G_{\text{şişme}} = RT \left[n_2 \ln v_2 + n_3 \ln v_3 + x n_2 v_3 \chi_{23} + \frac{3}{2} \bar{v} \left\{ \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} - 1 - \ln \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{1/3} \right\} \right] \quad (2.95)$$



Şekil.2.11: Lineer bir polimer eriği içersine konulan ve lineer polimer ile polimer ağyapıdan meydana gelen jelin şematik görünümü.

Yukarıdaki eşitlikte görülen polimer ağyapı ve lineer polimerin hacim fraksiyonları, v_2 ve v_3 ,

$$v_2 = \frac{V_{P.A.}}{V_{P.A.} + V_{L.P.}} \quad (2.96)$$

$$\nu_3 = \frac{V_{L.P.}}{V_{P.A.} + V_{L.P.}} \quad (2.97)$$

şeklindedir. Eşitliklerde $V_{P.A.}$, jel içersinde polimer ağyapının, $V_{L.P.}$ ise lineer polimerin kapladığı hacimleri göstermektedir. Polimer ağyapıdaki herbir segmentin molar hacmi ($\bar{V}_1$), lineer polimer segmentlerinin molar hacmine eşit olduğu kabul edildiğine göre yukarıdaki hacim fraksiyonları aşağıdaki şekilde polimer ağyapı ve lineer polimer segmentlerinin mol sayıları cinsinden de yazılabilir:

$$\nu_2 = \frac{\bar{V}_1 \cdot xn_2}{\bar{V}_1 \cdot xn_2 + \bar{V}_1 \cdot yn_3} = \frac{xn_2}{xn_2 + yn_3} \quad (2.98)$$

$$\nu_3 = \frac{\bar{V}_1 \cdot yn_3}{\bar{V}_1 \cdot xn_2 + \bar{V}_1 \cdot yn_3} = \frac{yn_3}{xn_2 + yn_3} \quad (2.99)$$

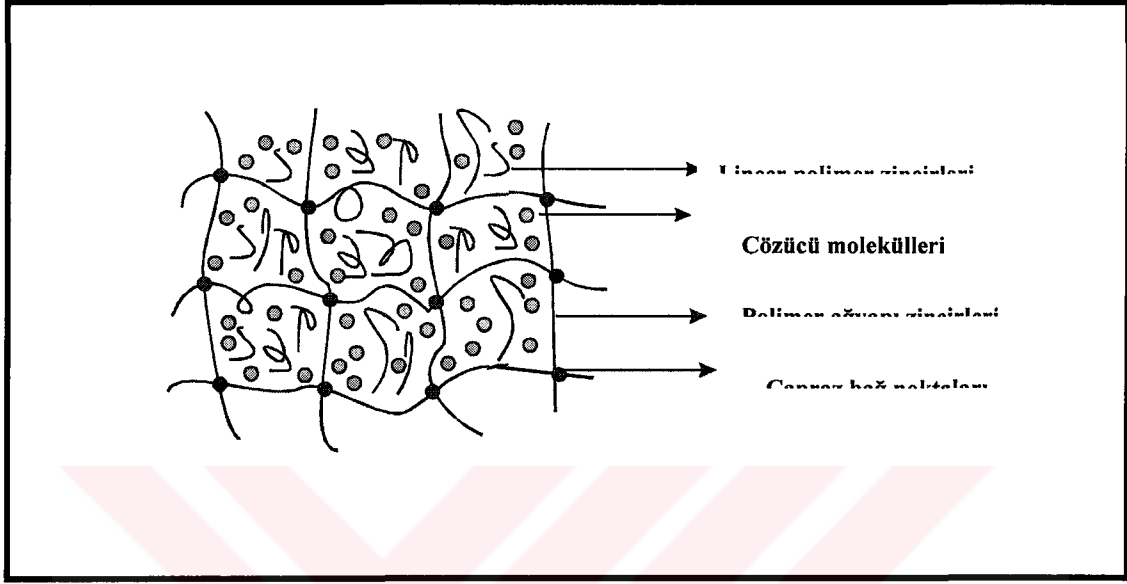
Eşitliklerde görülen y , lineer polimer zincirlerinin segment sayısıdır.

2.95 no.lu $\Delta G_{şışme}$ ifadesinin n_3 , lineer polimerin mol sayısına göre türevi alınarak, lineer polimerin kimyasal potansiyel ifadesi elde edilir ve 2.93 no.lu eşitlikteki iyonik kimyasal potansiyel ifadesi ilave edildikten sonra, aşağıda görülen lineer bir polimer eriyiği içersine konulmuş iyonik bir jelin Flory-Rehner eşitliği elde edilmiş olur.

$$\frac{\Delta\mu_3}{yRT} = \frac{1}{y} \ln(1 - \nu_2) + \frac{\nu_2}{y} + \chi_{23} \nu_2^2 + \frac{1}{N} \left[\nu_2^{0.2/3} \nu_2^{1/3} - \nu_2 / 2 \right] - f \nu_2 \quad (2.100)$$

2.1.4.3. Bir Polimer Çözeltisi İçerisindeki Jelin Şişme Termodinamiği

Jel, bir polimer çözeltisi içersine konulduğu zaman, ortamda polimer ağyapı, lineer polimer ve çözücünden meydana gelen üç bileşen vardır. (Şekil.2.12)



Şekil.2.12: Bir polimer çözeltisi içersine konulan ve polimer ağyapı, lineer polimer ve çözücünden meydana gelen jelin şematik yapısı.

Böyle bir sistem için 2.75 no.lu $\Delta G_{\text{şişme}}$ ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta G_{\text{şişme}} = RT \left[n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + n_3 \ln v_3 + \chi_{12} n_1 v_2 + \chi_{23} n_1 v_3 + \chi_{23} n_2 v_3 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \bar{v} \left\{ \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{2/3} - 1 - \ln \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{1/3} \right\} \right] \quad (2.101)$$

Polimer ağyapının, lineer polimerin ve çözücünün hacim fraksiyonları aşağıdaki gibidir:

$$\nu_1 = \frac{V_{\phi}}{V_{\phi} + V_{L.P.} + V_{P.A.}} \quad (2.102)$$

$$\nu_2 = \frac{V_{P.A.}}{V_{\phi} + V_{L.P.} + V_{P.A.}} \quad (2.103)$$

$$\nu_3 = \frac{V_{L.P.}}{V_{\phi} + V_{L.P.} + V_{P.A.}} \quad (2.104)$$

Eşitliklerde V_{ϕ} , $V_{P.A.}$ ve $V_{L.P.}$ sırası ile polimer ağyapı ve lineer polimerin kapladığı hacimleri göstermektedir. Polimer ağyapıdaki ve lineer polimerdeki herbir segmentin molar hacmi, çözücünün molar hacmine ($\bar{V}_1$) eşit olduğu kabul edildiğine göre yukarıdaki hacim fraksiyonları aşağıdaki şekilde çözücü, polimer ağ yapı ve lineer polimer segmentlerinin mol sayıları cinsinden de yazılabilir:

$$\nu_1 = \frac{\bar{V}_1 \cdot n_1}{\bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_1 \cdot x n_2 + \bar{V}_1 \cdot y n_3} = \frac{n_1}{n_1 + x n_2 + y n_3} \quad (2.105)$$

$$\nu_2 = \frac{\bar{V}_1 \cdot x n_2}{\bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_1 \cdot x n_2 + \bar{V}_1 \cdot y n_3} = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2 + y n_3} \quad (2.106)$$

$$\nu_3 = \frac{\bar{V}_1 \cdot y n_3}{\bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_1 \cdot x n_2 + \bar{V}_1 \cdot y n_3} = \frac{y n_3}{n_1 + x n_2 + y n_3} \quad (2.107)$$

Böyle bir sistemde gerek çözücü molekülleri gerekse lineer polimer molekülleri jel içine ve dışına doğru hareket eder. Bu hareket, çözücünün ve lineer polimerin her iki fazdaki yani jel içindeki ve dışındaki kimyasal potansiyelleri eşit oluncaya kadar devam eder ve sonunda denge durumuna ulaşılır. Denge durumunda madde akışı sona ermiştir. Bu nedenle her iki fazda da hem lineer polimerin hem de çözücünün kimyasal potansiyel değişimleri sıfıra eşit olur. Buna göre çözücünün jel içindeki kimyasal potansiyel değişimi, iyonik kimyasal potansiyel ifadesi ile birlikte;

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_1^{jel}}{RT} = \ln v_1 + (1 - v_1) + \frac{v_3}{y} + (\chi_{12}v_2 + \chi_{13}v_3)(1 - v_1) - \chi_{23}v_2v_3 \\ + \frac{1}{N} \left(v_2^{0.2/3} v_2^{1/3} - v_2 / 2 \right) - f v_2 \end{aligned} \quad (2.108)$$

şeklindedir. Jel fazı dışında, yani çözelti fazında sadece çözücü ve lineer polimer molekülleri vardır. Çözelti fazındaki lineer polimerin hacim fraksiyonu ϕ ile gösterilirse, bu fazdaki çözücü hacim fraksiyonu v_1 , $1 - \phi$ 'ye eşittir. Çünkü çözelti fazında v_2 sıfıra eşittir. Buna göre 2.108 no.lu eşitlikten yararlanarak çözücünün çözelti fazındaki kimyasal potansiyel değişim ifadesi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{\Delta\mu_1^{çöz.}}{yRT} = \ln(1 - \phi) + \phi(1 - 1/y) + \chi_{13}\phi^2 \quad (2.109)$$

Benzer şekilde, lineer polimerin jel ve çözelti fazındaki kimyasal potansiyel değişimleri de aşağıda verilmiştir:

$$\frac{\Delta\mu_3^{jel}}{yRT} = \frac{1}{y} \ln v_3 + \frac{1}{y} (1 - v_3) - v_1 + (\chi_{13}v_1 + \chi_{23}v_2)(1 - v_3) - \chi_{12}v_1v_2$$

$$+\frac{1}{N}\left(\nu_2^{0^{2/3}}\nu_2^{1/3}-\nu_2/2\right)-f\nu_2 \quad (2.110)$$

$$\frac{\Delta\mu_3^{\phi z}}{yRT}=\frac{1}{y}\ln\phi-(1-\phi)+\frac{1}{y}(1-\phi)+\chi_{13}(1-\phi)^2 \quad (2.111)$$

Sistem dengeye ulaştığı zaman gerek çözücünün gerekse lineer polimerin jel ve çözelti fazlarındaki kimyasal potansiyel değişimleri birbirine eşit olur.

$$\Delta\mu_1^{jel}-\Delta\mu_1^{\phi z}=0 \quad ; \quad \Delta\mu_3^{jel}-\Delta\mu_3^{\phi z}=0 \quad (2.112)$$

Buna göre 2.108 ile 2.109 no.lu eşitlikler ve 2.110 ve 2.111 no.lu eşitlikler birbirine eşitlenirse aşağıdaki iki eşitlik elde edilir.

$$\ln\left(\frac{1-\nu_2-\nu_3}{1-\phi}\right)+(\nu_2+\nu_3-\phi)-(\nu_3-\phi)/y+\chi_{12}\nu_2^2+\chi_{13}(\nu_3^2-\phi^2) \\ (\chi_{12}+\chi_{13}-\chi_{23})\nu_2\nu_3+\frac{1}{N}\left(\nu_2^{0^{2/3}}\nu_2^{1/3}-\nu_2/2\right)-f\nu_2=0 \quad (2.113)$$

$$-\ln\left(\frac{1-\nu_2-\nu_3}{1-\phi}\right)+(1/y)\ln(\nu_3/\phi)+2\chi_{13}(\nu_3-\phi)+(\chi_{23}-\chi_{12}-\chi_{13})\nu_2=0 \quad (2.114)$$

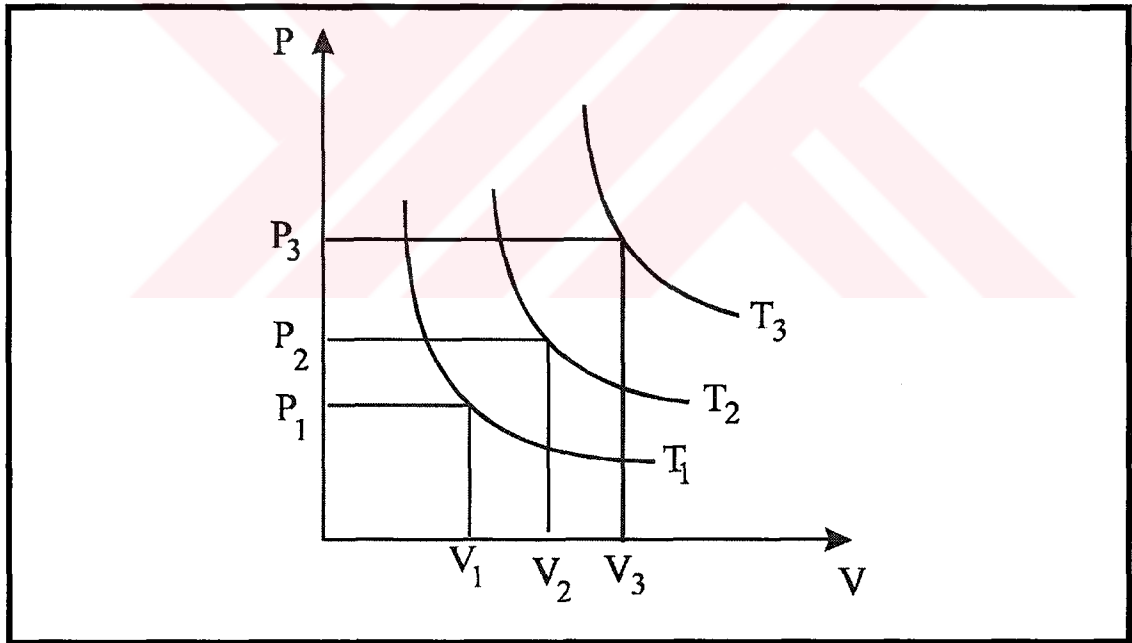
Bu eşitliklerin paralel çözümü ile jellerin polimer çözeltileri içersindeki şişme oranları ($q_v=1/\nu_2$) ve jelin absorpladığı, jelin içinde bulunan lineer polimer hacim fraksiyonu (ν_3) teorik olarak hesaplanabilir. Ancak bunun için öncelikle χ

parametreleri, f ve N değerlerinin bilinmesi gerekir ki bu parametreler deneysel değerlerin analizi sonucunda elde edilir.

2.1.5. Polimerik Jellerde Hacim Faz Geçişinin Termodinamik Analizi:

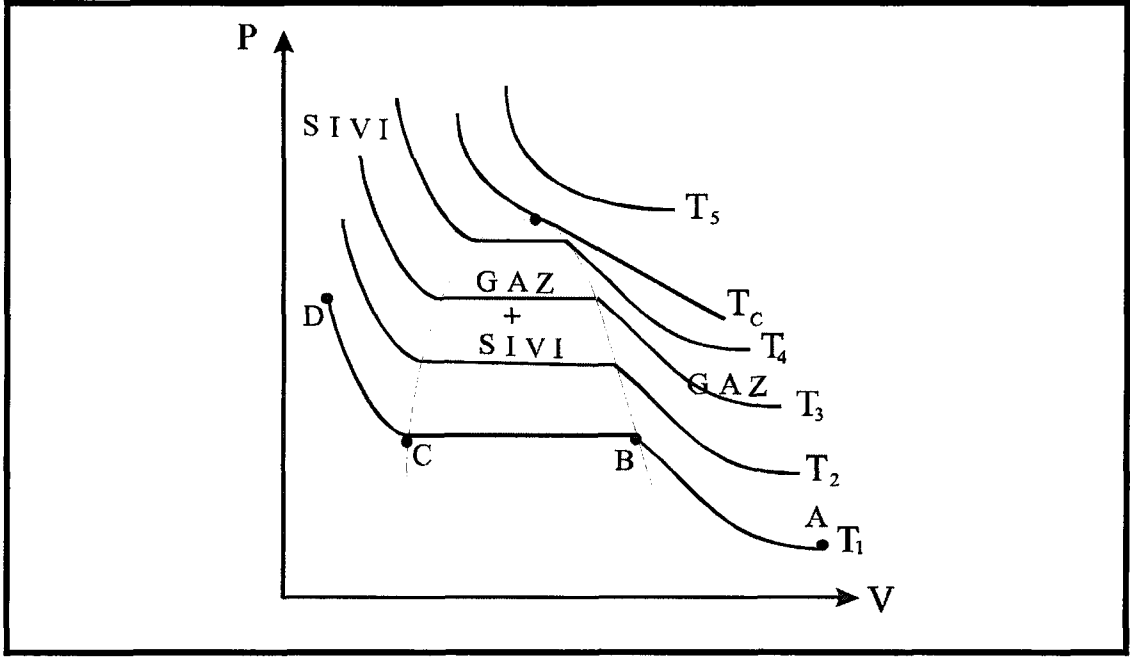
Jeller, seyreltik polimer çözeltileri olarak düşünülebilirler. Bu bakımdan jellerin davranışı, bir başka seyreltik sistem olan gazlarınkine çok benzer. Örneğin, jellerdeki hacim faz geçişleri ile gazlardaki gaz-sıvı faz geçişleri arasında büyük benzerlikler bulunmaktadır. Bu nedenle jellerdeki faz geçişlerini anlamak için öncelikle gazların faz geçişlerini gösteren basınç-hacim diyagramlarını incelemekte fayda vardır.

Bilindiği gibi, ideal bir gazın sabit sıcaklıkta basıncı artırılıp, hacmi kaydedildiğinde Şekil.2.13'te görülen basınç-hacim diyagramı elde edilmektedir.



Şekil.2.13: İdeal bir gazın basınç-hacim diyagramı

Yukarıdaki gaz eğer gerçek bir gaz olsaydı, aynı işlem sonunda Şekil.2.14'teki diyagram elde edilir.



Şekil.2.14: Gerçek gazların basınç-hacim diyagramları.

Yukarıdaki grafiklerden anlaşıldığı üzere ideal gazlarda sistem daima tek fazlıdır. Gerçek gazlarda ise diyagramın belirli bir bölgesinde iki faz bir arada bulunmaktadır. Bu bölgenin dışında ise sistem tek fazlıdır.

Şekil.2.14'te T_1 izotermi boyunca yol alınırsa, sistem A noktasından B noktasına kadar gaz fazında bulunmaktadır ve ortamda yalnızca bir faz vardır. B noktasından itibaren sıvılaşma başlar. B ile C noktası arasındaki plato bölgesinde sistem iki fazlıdır. Ortamda hem sıvı hem de gaz fazı biraradadır. C noktasından itibaren D noktasına doğru gidildikçe sistem yeniden tek fazlı hale geçer ve bu kısımda sıvı haldedir. T_1 sıcaklığında sistem B veya C noktasında ise aniden hacim değişikliğine uğrar. Sistem eğer B noktasında bulunuyorsa bir anda gaz halinden sıvı hale, C noktasında ise yine bir anda sıvı halden gaz haline geçmektedir. Buna “hacim faz geçişi” denilir.

Şekil.2.14'teki izotermelere dikkat edilecek olursa, sıcaklık arttırıldıkça izotermier P-V grafiğinin daha yukarı bölgelerine çıkmakta ve faz geçişlerinin olduğu plato bölgesi kısalmakta ve kritik bir sıcaklıkta tek bir noktaya karşılık gelmektedir. Bu izotermi elde edildiği sıcaklığa kritik sıcaklık (T_c), kritik sıcaklığa karşılık gelen basınç ve hacim değerlerine de, kritik basınç (P_c) ve kritik hacim (V_c) denilir.

Grafikteki bu nokta da “kritik nokta” olarak adlandırılır. Kritik noktanın maksimum olduğu, izotermilerin plato bölgelerinin uç noktalarının (B ve C noktaları gibi) oluşturduğu yarım dairenin içinde sistem iki fazlı iken, dışında tek fazlıdır.

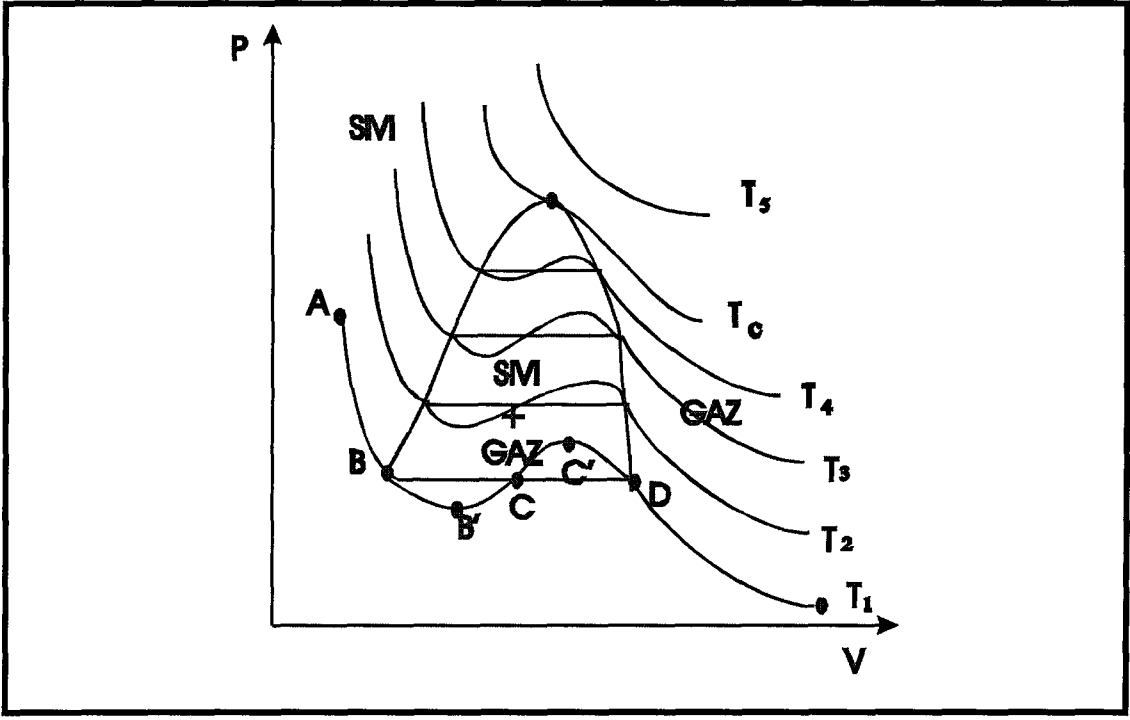
Bilindiği gibi, ideal gazlarda gaz molekülleri hacimsiz bir nokta olarak düşünülmekte, moleküllerin birbirleriyle hiçbir şekilde etkileşmediği varsayılmaktadır. Ama gerçekte durum böyle değildir. Gaz moleküllerinin de bir hacmi ve moleküller arasında etkileşimler vardır. Bu nedenle ideal gazlar için sözkonusu olan $p.V = n.R.T$ eşitliği, gerçek gazlarda van der Waals eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (2.115)$$

Eşitlikte p ölçülen basınç, n gaz moleküllerinin mol sayısı, V gazın hacmi, R ise gaz sabitidir. a ve b van der Waals sabitleri olarak bilinirler. Eşitlikteki an^2/V^2 terimi moleküller arası etkileşimden kaynaklanan iç basıncı, nb terimi ise gaz moleküllerinin kapladığı hacim olan dışlanmış hacim etkisini göstermektedir.

Van der Waals eşitliği dikkatle incelenecek olursa, hacmi arttıran (an^2/V^2) ve azaltan (nb) iki etki vardır. Bu etkilerden biri baskınken bir anda diğer etki baskın gelir. Faz geçişinin nedeni de esas olarak budur.

Şekil.2.14’te deneysel basınç-hacim diyagramları görülen gerçek gazların aynı sıcaklık değerlerine karşı van der Waals eşitliğinden hesaplanmış basınç-hacim değerleri, bir başka deyişle gerçek gazların teorik basınç-hacim diyagramı Şekil.2.15’te görülmektedir.



Şekil.2.15: Gerçek gazların van der Waals eşitliğine göre elde edilen basınç-hacim diyagramları.

Şekilde görüldüğü gibi kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda ($T < T_c$), van der Waals halkaları denilen eğriler ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan grafikte T_1 izotermi incelenirse, B' ile C' arasındaki kısımda basıncın, hacim ile arttığı görülür. Ancak bu, gerçekte mümkün değildir. Yani deneysel olarak bu halkalar görülmez. Bu bölgede sistem kararsızdır. Bunun sonucunda sistem B noktasındaysa hemen D noktasına veya D noktasındaysa B noktasına gelmek ister ve bu esnada ani bir hacim değişikliği meydana gelir.

Jellerdeki hacim faz geçişleri de buna çok benzemektedir. Gazlardaki faz geçişlerini gösteren basınç-hacim ($p-V$) diyagramının yerini jellerde osmotik basınç-polimer hacim fraksiyonu ($\pi - \nu_2$) diyagramı almıştır. Şekil.2.16'da jellerdeki bu $\pi - \nu_2$ diyagramı görülmektedir.

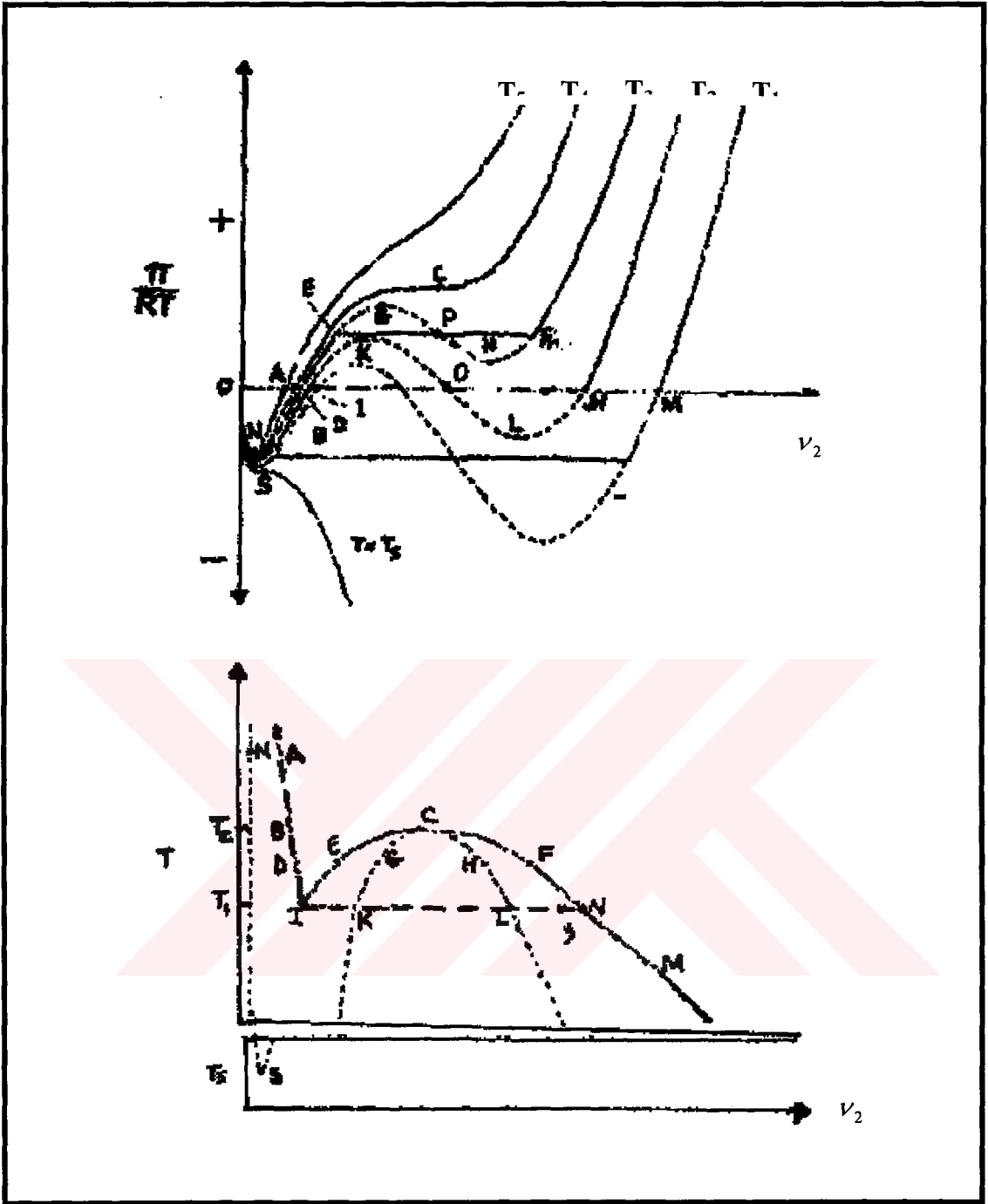
Bir çözücü içersine daldırılmış bir jel, dengeye ulaştığında osmotik basınç sıfır olur. ($\pi = \Delta\mu_1 = 0$) Eğer osmotik basınç pozitif bir değerde ise ($\pi > 0$) ya da $\Delta\mu_1 < 0$) jel şişer, negatif bir değerde ise ($\pi < 0$) jel büzülür ve dengeye gelmek için, başka bir ifadeyle osmotik basıncı sıfır yapmak için içersindeki çözücüyü dışarı atar.

Bu şekilde grafikte izotermilerin $\pi < 0$ bölgesinde olduğu gibi π bir yandan artarak sıfıra ulaşırken jelin hacmi küçülür ve grafikte A,B,D veya I noktalarına karşılık gelen ν_2 değerini alır.

Şekil.2.16'da sıcaklıklar, $T_1 < T_2 < T_3 < T_4(T_c) < T_5$ şeklinde artmaktadır. Sıcaklık T_5 'ten itibaren düşürülmeye başlandığında belirli bir yerde kritik bir sıcaklığa $T_4(T_c)$ gelinir ve bu sıcaklığın altında çizilen izotermde (T_3) van der Waals halkaları görülmeye başlanır. Ancak bu halkalar üzerinde jel kararlı değildir.

Bu halkaların uç noktaları arasında halkaların üzerinde ve aşağısında eşit alan bırakacak şekilde çizilen bir yatay çizgi üzerinde hareket etmek ister. T_3 izoterminde E ve F noktaları, T_2 izoterminde ise I ve N noktaları van der Waals halkalarının uç noktalarını göstermektedir. Buna karşılık G ve H noktaları T_3 izoterminin, K ve L noktaları ise T_2 izoterminin van der Waals halkalarının maksimum ve minimum noktalarını göstermektedir.





Şekil.2.16: Jellerin şişme esnasındaki osmotik basınç (π) ve polimer hacim fraksiyonu (ν_2) diyagramı ve faz geçişleri.

Her bir izoterm için bu noktalar sıcaklık-hacim fraksiyonu ($T-\nu_2$) diyagramında gösterilecek olursa, Şekil.2.16.b'deki grafik elde edilir. Görüldüğü üzere $\pi-\nu_2$ diyagramında T_c izotermineki dönüm noktası C, $T-\nu_2$ diyagramında maksimum noktayı göstermektedir.

$\pi - \nu_2$ diyagramındaki van der Waals halkalarının maksimum ve minimum noktalarının, $T - \nu_2$ diyagramında oluşturduğu noktalı çizgi ile gösterilen eğriye “spinodal eğri” denilir. Bu eğrinin içindeki kısımda jel kararsızdır. Düz çizgiyle gösterilen eğriyse fazların birarada bulunabileceği bölgeyi gösterir. Örneğin bu eğri üzerinde T_3 sıcaklığında, D, E ve F fazları biraradadır. Ama sistemin dengede olması için osmotik basıncın sıfıra eşit olması gereklidir. Bunun için jel, T_3 sıcaklığında D noktasına karşılık gelen ν_2 değerinde olmayı ister.

T_2 izotermi incelenecek olursa, $\pi - \nu_2$ diyagramında $\pi = 0$ ’da I, O ve N noktalarına karşılık gelen üç ayrı ν_2 değeri vardır. Yani jel, üç ayrı ν_2 değerinde bulunabilmektedir.

$$\pi = -\frac{\Delta\mu}{\bar{V}} \quad (2.116)$$

olduğuna göre, 2.94 no.lu kimyasal potansiyel ifadesi π osmotik basınç için yazılırsa;

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}} \left[\ln(1 - \nu_2) + \nu_2 + \chi_{12}\nu_2^2 + \frac{1}{N} \left(\nu_2^{0.2/3} \nu_2^{1/3} - \nu_2/2 \right) - f\nu_2 \right] \quad (2.117)$$

eşitliği elde edilir. T_3 izotermi için yukarıdaki eşitliği sıfır yapan üç ayrı ν_2 değeri vardır. Ancak bunlardan, grafikteki P noktasına karşılık gelen ν_2 değeri, jel bu ν_2 değerinde kararsız olduğu için dikkate alınmaz. Diğer iki ν_2 değeri N ve I noktalarına karşılık gelen ν_2 değerini verir.

$T - \nu_2$ grafiğinde aynı sıcaklık değerinde (T_2) iki faz dengededir. Bu fazların ν_2 hacim fraksiyonları da I ve N noktalarına karşılık gelen ν_2 değerleridir ve görüldüğü

gibi birbirinden çok farklıdır. Teorik olarak birarada olan bu fazlardan gerçekte yalnızca biri görülür. Bu nedenle jel bir anda şişmiş veya bir anda büzülmüş halde gözlenir, yani hacim faz geçiş meydana gelir.

Öte yandan van der Waals halkalarının maksimum ve minimum olduğu noktalarda (G, H, K ve L noktalarında) π 'nin ν_2 'ye göre türevi ($\partial\pi/\partial\nu_2$) sıfıra eşit olur. Dönüm noktalarında (O, P noktalarında) ise, $(\partial\pi/\partial\nu_2) = (\partial^2\pi/\partial\nu_2^2) = 0$ ifadesi geçerlidir. 2.117 no.lu yukarıdaki osmotik basınç ifadesinden yararlanarak bu ifadeleri sağlayan şartlar belirlenebilir.

Sonuç olarak denilebilir ki, $\pi = 0$ şartını sağlayan tek kök (ν_2) varsa herhangi bir faz geçişi yoktur. Jel bu ν_2 değerinde şişme dengesine ulaşır ve 2.5 no.lu eşitlikten teorik olarak hacimce şişme oranı (q_v) hesaplanabilir. Eğer $\pi = 0$ yapan yerde üç ayrı kök (ν_2) varsa burada hacim faz geçişi söz konusudur. Bu kök değerlerinden biri kararlı olmayan duruma, diğer iki kök, yani ν_2 değeri jelin hacim faz geçişi yaptığı ν_2 değerlerine karşılık gelecektir.

2.2. Polimerik Jellerin Mekanik Özellikleri

2.2.1. Jellerin Elastisite Özellikleri ve Elastik Modül

Jellerin polimer yapılarını oluşturan zincirler bölgesel olarak hareket ederler. Mikro-Brown hareketi olarak isimlendirilen bu hareket, segmentlerin kimyasal yapısına, konsantrasyona ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olup, jellere elastik bir özellik kazandırır.

Jeller, herhangi bir deformasyon kuvveti ile karşılaşınca polimer ağıyapıdan kaynaklanan bir elastik direnç ile karşılık verirler.

Bilindiği gibi, jelin kuvveti, yani herhangi bir deformasyona karşı dayanıklılığı, çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır. Çapraz bağ yoğunluğu ne kadar fazlaysa, jel deformasyona karşı o kadar dayanıklıdır.

Jel, bir deformasyona uğratıldığı zaman, bu deformasyondan dolayı serbest enerjisinde bir değişim meydana gelir. Jellerin şişme özelliklerinin anlatıldığı kısımda belirtildiği gibi jelin bir çözücü içerisinde şişmesi sonucunda da zincirlerin

bir deformasyona uğraması sözkonusudur. O halde jele bir kuvvet uygulayarak yani jelin bir ucu sabit bir yerdeyken diğer ucundan çekerek veya baskı uygulayıp sıkıştırarak bir deformasyon yaratıldığında, bu deformasyon nedeni ile meydana gelen serbest enerji değişimi, jelin şişmesi ile meydana gelen elastik deformasyon serbest enerji değişimi (ΔG_{el}) ile aynıdır. ($\Delta G_{el} = \Delta H_{el} - T.\Delta S_{el}$)

Deformasyon işlemi esnasında sıcaklık sabit olduğu için iç enerji değişimi (ΔE_{el}) sıfıra eşittir. Bununla birlikte deformasyon sırasında polimerin hacminde de herhangi bir değişim sözkonusu olmadığı için ΔV_{el} terimi de sıfıra eşittir. ($\Delta V_{el}=0$) Buna göre entalpi değişimi ($\Delta H_{el} = \Delta E_{el} + p.\Delta V_{el}$) de sıfıra eşit olacaktır. Dolayısı ile elastic deformasyon işlemi ile serbest enerjide meydana gelen değişim 2.65 no.lu eşitliğin yardımıyla aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\Delta G_{el} = -T.\Delta S_{el} = \frac{1}{2}.\gamma.k.T(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3) \quad (2.118)$$

ΔG_{el} , elastik deformasyon serbest enerji değişiminin değeri ΔA_{el} Helmholtz serbest enerji değişimine ($\Delta A_{el} = \Delta U - T.\Delta S_{el}$) yakındır.

$$\Delta A_{el} \cong \Delta G_{el} = \frac{1}{2}.\gamma.k.T(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - 3) \quad (2.119)$$

Öte yandan, Helmholtz serbest enerji değişimi ΔA_{el} , gerçekleştirilen deformasyon işine karşılık gelmektedir. Bilindiği üzere iş, genel tanımına göre aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\dot{İş} = \text{Kuvvet} \times \text{Yol} \quad ; \quad \partial W = -p.\partial V + f.\partial \alpha \quad (2.120)$$

Burada f , bir zincire etki eden kuvvettir. $\partial\alpha$ ise bu kuvvet sonucunda katedilen mesafedeki, diğer bir deyişle deformasyon oranındaki değişimdir. Deformasyon esnasında polimerin hacminde bir değişiklik olmadığı için ($\partial V = 0$) yukarıdaki eşitlik şu hale gelir:

$$\partial W = f.\partial\alpha \quad (2.121)$$

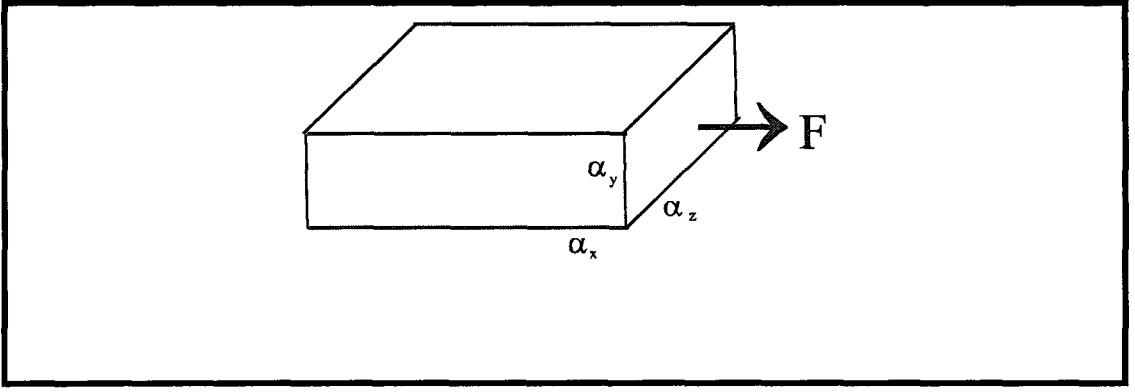
Deformasyonda jel hacminin sabit olduğu varsayıldığından ,

$$\alpha_x.\alpha_y.\alpha_z = 1 \quad (2.122)$$

eşitliği geçerlidir. Diğer taraftan jel üzerine Şekil.2.17’de görüldüğü gibi tek yönde deformasyon uygulanırsa, aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$\alpha_x^2 = \alpha^2 \quad ; \quad \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = \frac{1}{\alpha} \quad (2.123)$$





Şekil.2.17: Jel üzerine uygulanan kuvvet ve bu kuvvet etkisi ile jelin x, y ve z koordinatlarındaki deformasyon oranları (α_x, α_y ve α_z).

2.123 no.lu ifadeden yararlanarak, 2.119 no.lu eşitlik,

$$W = \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot k \cdot T \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \quad (2.124)$$

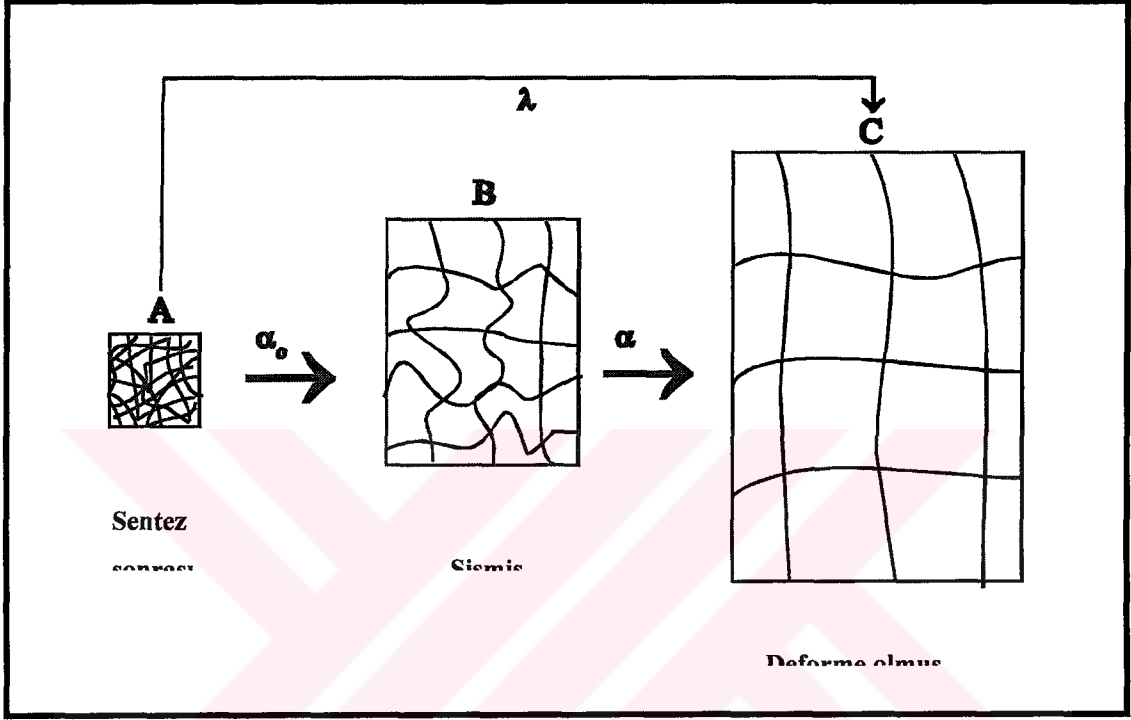
haline getirilebilir. Eşitlikte W , tek boyutta gerçekleştirilen deformasyon işine karşılık gelmektedir. Bu deformasyon işi için jele uygulanan kuvvet f , 2.121 no.lu eşitliğe göre aşağıda görülen eşitlikle yazılabilir:

$$f = \frac{\partial W}{\partial \alpha} = \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot k \cdot T \left(2\alpha - \frac{2}{\alpha^2} \right) = \gamma \cdot k \cdot T \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (2.125)$$

Eşitlikte $\gamma \cdot k \cdot T$ terimleri jelin kuru durumdaki elastik modülüne (G_{kuru}) karşılık gelir.

$$G_{kuru} = \gamma \cdot k \cdot T \quad (2.126)$$

Jelin sentez sonrası ve şişmiş durumdaki elastik modülleri (G_0 ve G) ise bir polimerik jelin sentez sonrası, şişmiş ve deforme olmuş durumları arasındaki geçişler esnasında jeldeki deformasyonların gösterildiği Şekil.2.18 yardımıyla şu şekilde hesaplanabilir:



Şekil.2.18: Jellerin sentez sonrası ve şişmiş durumlarına karşılık gelen deformasyon oranlarının ağyapı üzerinde şematik görünümü.

Şekilde sentez sonrası durumdan şişmiş duruma geçmesi esnasında jeldeki deformasyon oranı α_0 ile, şişmiş durumdan deforme olmuş duruma geçmesi esnasındaki deformasyon oranı da α ile gösterilmektedir. Buna göre sentez sonrası durumdan deforme olmuş duruma yani A'dan C'ye geçişi sırasındaki deformasyon oranı λ , ağyapıdaki zincirlerin bu durumlara karşılık gelen uzunlukları (l) yardımıyla aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir:

$$\lambda = \frac{l_{deform.}}{l_{sentezsonr.}} = \frac{l_{deform.}}{l_{şişmiş}} \cdot \frac{l_{şişmiş}}{l_{sentezsonr.}} = \alpha \cdot \left(\frac{v_2^0}{v_2} \right)^{1/3} = \alpha \cdot \alpha_0 \quad (2.127)$$

Şekle göre jelin A konumundan C konumuna geçerken jeldeki entropi değişimi,

$$\Delta S_{AC} = -\frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot k (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (2.128)$$

şeklinde yazılabilir. Buna karşılık A konumundan B konumuna geçerken meydana gelen entropi değişimi;

$$\Delta S_{AB} = -\frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot k (3\alpha_0^2 - 3) \quad (2.129)$$

şeklinde gösterilebilir. 2.128 ve 2.129 no.lu eşitliklerden yararlanarak, jelin B konumundan C konumuna geçerken, yani şişmiş jelin deformasyonu esnasında jeldeki entropi değişimi ΔS_{BC} için, aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$\begin{aligned} \Delta S_{BC} &= \Delta S_{AC} - \Delta S_{AB} = -\frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot k (\alpha_x^2 \cdot \alpha_0^2 + \alpha_y^2 \cdot \alpha_0^2 + \alpha_z^2 \cdot \alpha_0^2 - 3 - 3\alpha_0^2 + 3) \\ &= -\frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot k (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2) \alpha_0^2 \end{aligned} \quad (2.130)$$

α_0 , jelin şişme esnasındaki deformasyon oranı olduğuna göre; 2.73 no.lu eşitlik yardımıyla,

$$\alpha_0^2 = \left(\frac{\nu_2^0}{\nu_2} \right)^{2/3} \quad (2.131)$$

yazılabilir. Buna göre 2.130 no.lu eşitlik aşağıdaki halini alır:

$$\Delta S_{BC} = -\frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot k \cdot (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2) \left(\frac{\nu_2^0}{\nu_2} \right)^{2/3} \quad (2.132)$$

Elastik deformasyon ile yapılan iş W veya jelin birim hacmi başına düşen depolanmış elastik serbest enerji (ΔA),

$$W = \Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S_{el} = \Delta U - T \cdot \Delta S_{BC} = -\frac{1}{2} \cdot \Upsilon \cdot k \cdot (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2) \left(\frac{\nu_2^0}{\nu_2} \right)^{2/3} \quad (2.133)$$

şeklinde gösterilebilir. Eşitlikte Υ , jelin 1 ml.sindeki zincir sayısına karşılık gelmektedir. Eşitlikte Υ yerine ν_e , 1 ml. kuru polimerdeki zincir sayısı; ($\Upsilon = \nu_e \cdot \nu_2^0$) yazılırsa;

$$W = -\frac{1}{2} \cdot \nu_e \frac{(\nu_2^0)^{5/3}}{(\nu_2)^{2/3}} \cdot (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2) \quad (2.134)$$

eşitliği elde edilir. Jelin birim hacmi, yani 1 ml. jel başına düşen yukarıdaki iş ifadesi ν_2 hacmi için yazılmak istenirse, eşitliği ν_2^0 'a bölüp, ν_2 ile çarpmak gerekir. Buna göre ν_2 hacmindeki jel için yapılan iş,

$$W = -\frac{1}{2} \cdot \nu_e \cdot k \cdot (\nu_2^0)^{2/3} \cdot \nu_2^{1/3} \cdot (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2) \quad (2.135)$$

şeklinde ortaya çıkar. Bundan yararlanarak deformasyon sırasında jel üzerine uygulanan kuvvet için;

$$f = \frac{\partial W}{\partial \alpha} = \nu_e \cdot k \cdot T \cdot (\nu_2^0)^{2/3} \cdot \nu_2^{1/3} \cdot \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (2.136)$$

eşitliği yazılabilir. Eşitlikte $\nu_e \cdot k \cdot T \cdot (\nu_2^0)^{2/3} \cdot \nu_2^{1/3}$ terimlerinin tümü, jelin şişmiş durumdaki elastik modülüne (G) karşılık gelmektedir.

$$G = \nu_e \cdot k \cdot T \cdot (\nu_2^0)^{2/3} \cdot \nu_2^{1/3} \quad (2.137)$$

Eğer jel, sentez sonrası durumda ise, $\nu_2 = \nu_2^0$ olduğu için sentez sonrası jelin elastik modülü (G_0);

$$G_0 = \nu_e \cdot k \cdot T \cdot \nu_2^0 \quad (2.138)$$

haline gelmektedir. Bu eşitlikleri aşağıdaki gibi molar birimlerle de göstermek mümkündür.

$$G = \nu_e \cdot R \cdot T \cdot (\nu_2^0)^{2/3} \cdot \nu_2^{1/3} \quad (2.139)$$

$$G_0 = \nu_e \cdot R.T.\nu_2^0 \quad (2.140)$$

Yukarıdaki eşitliklerde ν_e , 1 ml. kuru polimerdeki zincirin mol sayısını göstermektedir.

Öte yandan, jellerin elastik modül değerleri 2.86 no.lu ifade yardımıyla N (iki çapraz bağ noktası arasındaki segment sayısı) ve $\overline{M}_c$ (iki çapraz bağ noktası arasındaki zincirin ortalama molekül ağırlığı) cinsinden yazılarak, jele ait bu karakteristik parametrelerin bulunmasında da yardımcı olur.

$$G = \frac{\rho}{\overline{M}_c} \cdot R.T.(\nu_2^0)^{2/3} \cdot \nu_2^{1/3} = \frac{1}{N \cdot \overline{V}_1} \cdot R.T.(\nu_2^0)^{2/3} \cdot \nu_2^{1/3} = \nu_e \cdot R.T.(\nu_2^0)^{2/3} \cdot \nu_2^{1/3} \quad (2.141)$$

Şişmiş jel için yukarıda ifade edilen elastik modül, sentez sonrası için yazılmak istenirse, yukarıda da belirtildiği gibi sentez sonrası $\nu_2 = \nu_2^0$ olduğu için 2.141 no.lu eşitlik aşağıdaki halini alır:

$$G_0 = \frac{\rho}{\overline{M}_c} \cdot R.T.\nu_2^0 = \frac{1}{N \cdot \overline{V}_1} \cdot R.T.\nu_2^0 = \nu_e \cdot R.T.\nu_2^0 \quad (2.142)$$

Bir jelin elastik modülü, 2.136 ve 2.137 no.lu eşitliklerden görüldüğü üzere aşağıdaki ifadeye eşittir:

$$G = \frac{f}{\alpha - \frac{1}{\alpha^2}} \quad (2.143)$$

Eşitlikten anlaşılacağı üzere, jelle f deformasyon kuvveti uygulanarak ve deformasyon etkisiyle jelde meydana gelen deformasyon oranı belirlenerek jelin elastik modül G değeri belirlenebilir. Eşitlikte f , jelin birim alanı başına düşen kuvvettir. ($f = F / A$) Parantez içersindeki ifadede F jelle uygulanan direkt kuvveti, A ise jelin kuvvet uygulanan yüzey alanını göstermektedir.

2.143 no.lu eşitlikteki α deformasyon oranı $\alpha = 1 - \Delta l / l_0$ ifadesiyle gösterilebilir. Burada l_0 jelin deformasyona uğramadan önceki uzunluğu, Δl ise deformasyondan sonra jelin uzunluğundaki değişimi göstermektedir.

2.2.2. Jellerin Elastik Modülüne Etki Eden Faktörler

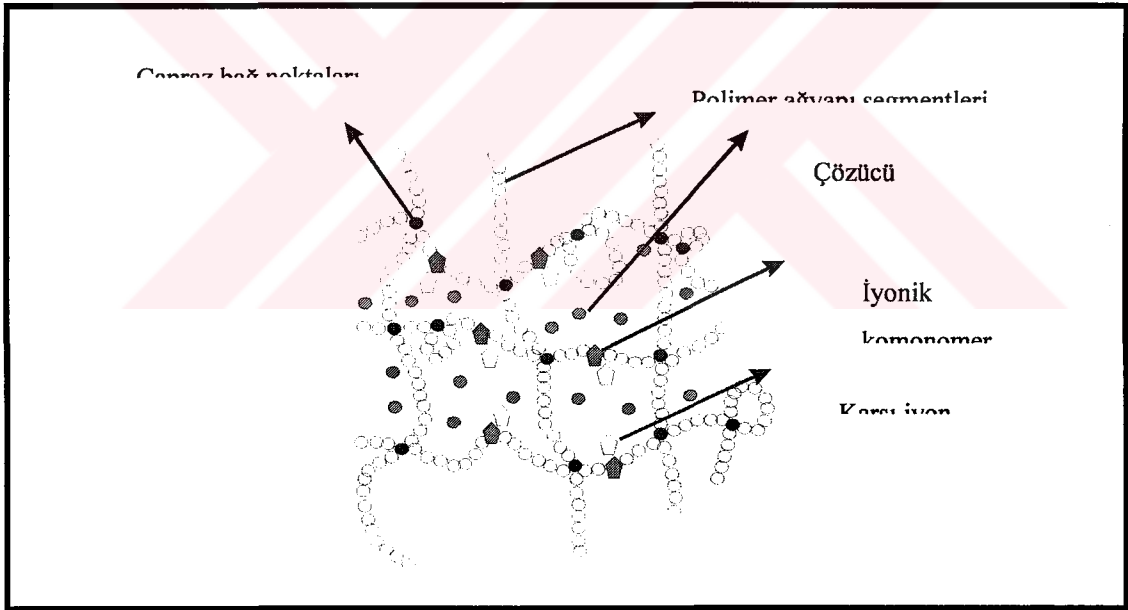
Yukarıdaki eşitliklerle açıklanmaya çalışılan elastik modüle etki eden en önemli faktörler şunlardır:

- Çapraz bağ yoğunluğu: Çapraz bağ yoğunluğunun artışı, jeldeki polimer zinciri sayısının artması anlamına gelir ve jelin deformasyona karşı dayanıklılığını dolayısı ile elastik modülünü artırır.
- Monomer konsantrasyonu: Jelin sentezinde kullanılan monomer konsantrasyonunun artışı da jeldeki polimer zinciri sayısının artmasına neden olur ve bu nedenle elastik modülü arttıran diğer bir etkidir.
- İyonik grup konsantrasyonu: Belli bir değere kadar iyonik grubun artması iyon çifti oluşumunu artırır. Oluşan iyon çiftleri ek bir çapraz bağ gibi davranarak jelin elastik modülünün artmasına neden olur. Belli bir değerden sonra iyonik grubun artmasıyla bu gruplar arasındaki etkileşim de artar. Artan elektrostatik etkileşme zincirlerin birbirini itmesine ve gerilmesine neden olur ki bu etken elastik modülü azaltır.
- Monomerin kimyasal yapısı: Benzen halkası gibi, zincire rijit bir özellik kazandıran grupların varlığı jelin elastik modülünü artırır.

3. POLİELEKTROLİT JELLER

3.1. Polielektrolit Jellerin Tanımı ve Şişme Özellikleri

Polielektrolit jeller, yapılarındaki polimer zincirlerine asılı olarak bulunan karboksilik asit ve primer aminler gibi zayıf asidik ve bazik grupları veya sulfonik asit ve kuaterner amonyum tuzları gibi kuvvetli asit ve bazları içeren jellerdir. [37] Zayıf asidik veya bazik gruplar içeren jeller “pH’a duyarlı jeller” olarak da bilinirler. Şekil 3.1’de bir çözücü içersinde şişmiş bir polielektrolit jelin şematik yapısı görülmektedir.



Şekil.3.1: Bir çözücü içersinde şişme dengesine ulaşmış bir polielektrolit jelin şematik yapısı.

Polielektrolit jeller en az bir çeşit iyonik veya iyonlaşabilen monomerden meydana gelir. Yapılarında hiç iyonik grup bulunmayan jellerin hidrolizi ile de polielektrolit jeller elde edilebilir. Örneğin poli(akrilonitril) veya poli(hidroksialkil metakrilat) hidrojjellerinin hidrolizi ile asidik hidrojjeller elde edilir. Monomer ve çapraz

bağlayıcının cinsini ve miktarını değiştirerek istenilen özelliklerde polielektrolit jeller sentezlenebilir. Tablo 3.1’de bazı polielektrolit jellerin hazırlanışında kullanılan monomerler görülmektedir. Tablo 3.2’de ise bu bölümde kısaltılmış isimleri ile geçen monomer ve polimerlerin uzun isimleri alfabetik sıra ile verilmiştir.

Tablo.3.1: PH’a duyarlı hidrojellerin sentezinde kullanılan bazı monomerler

Polielektrolit tipi	Monomer	pH 'a duyarlı grup
Asidik	Akrilik asit	-COOH
	Metakrilik asit	-COOH
	Sodyum stiren sülfonat	-SO ₃ ⁻ Na ⁺
	Sülfoksi etil metakrilat	-SO ₃ H ⁺
Bazik	Amino etil metakrilat	-NH ₂
	N,N-dimetil amino etil metakrilat	-N(CH ₃) ₂
	N,N-dietyl amino etil metakrilat	-N(CH ₂ CH ₃) ₂

Polimer zincirine asılı grubun asit veya baz olmasına göre anyonik ve katyonik jel olarak da adlandırılan polielektrolit jellerin en önemli özelliği yüksek şişme derecelerine sahip olmalarıdır. Polielektrolit jellerde şişme, jel içindeki asidik ve bazik grupların dissosiasyonuna, dolayısı ile ortamın pH’ ına bağlıdır. Polielektrolit jellerde şişmeye etki eden ve aşağıda açıklanan pek çok etken vardır.

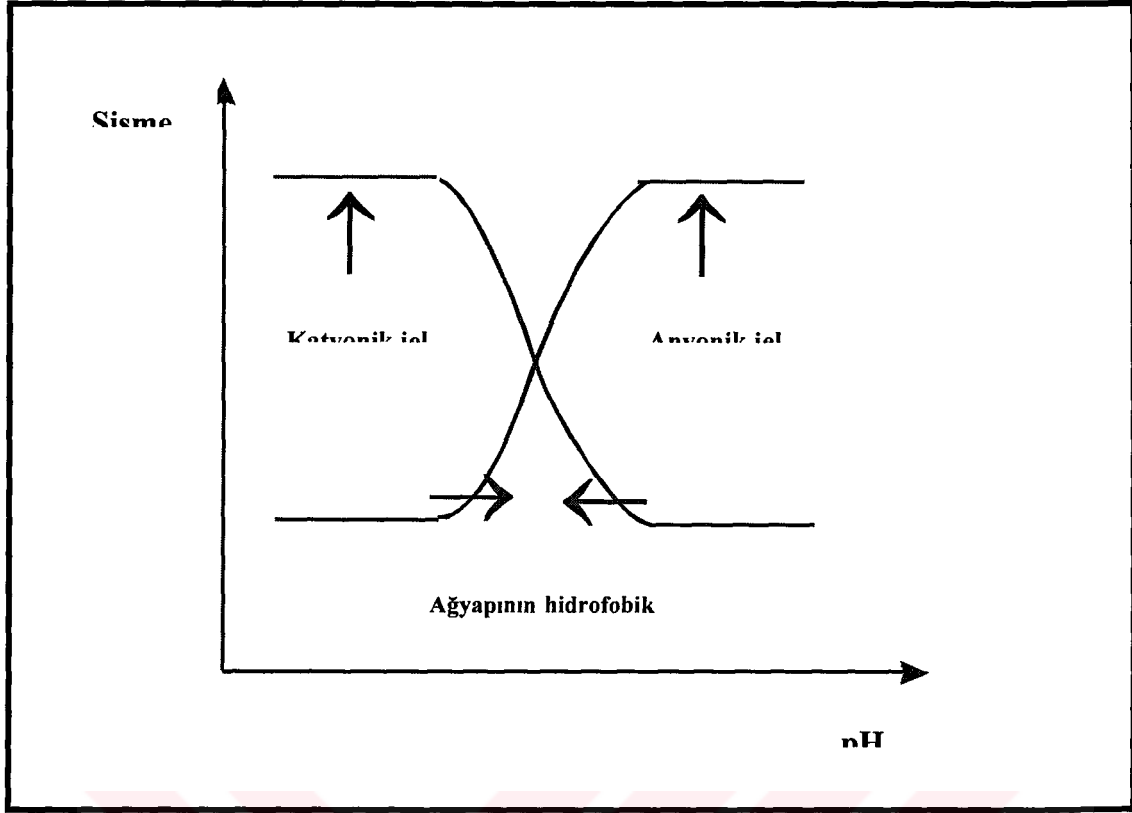
3.1.1. Ağyapı özelliklerinin polielektrolit jelin şişmesine etkisi

3.1.1.1. Ağyapının yükü: İyonik monomerin yükü, jelin pH’a duyarlılığını etkilemesi bakımından şişmeyi ilgilendirmektedir. Asidik (anyonik) bir hidrojel, yüksek pH’larda iyonize olurken, düşük pH değerlerinde iyonize olmaz. Bu nedenle yüksek pH’larda şişme derecesi artar. [38] Buna karşılık bazik (katyonik) hidrojin

Tablo.3.2: Bu bölümde kısaltılmış isimleri ile geçen monomer ve polimerlerin listesi.

AA:	Akrilik asit
AAm:	Akrilamid
AMPS:	2-akrilamido-2-metil propil sülfonik asit sodium tuzu.
BuMA:	Butilmetakrilat
DEAAm:	N,N'-dietilakrilamid
DMAAm:	N,N'-dimetilakrilamid
DMAEMA:	N,N'-dimetiletilamino etilmetakrilat
HEMA:	2-hidroksietil metakrilat
IA:	Itakonik asit
MAPTACl:	Metilakrilamido propil trimetil amonyum klorür
MMA:	Metilmetakrilat
NaA:	Sodyum akrilat
NaSS:	Sodyum stiren sülfonat
NIPA:	N-izopropil akrilamid
PAAm:	poli(akrilamid)
PEO:	poli(etilenoksit)
PVA:	poli(vinilalkol)
PVP:	poli(vinilpirolidon)
VP:	4-vinilpiridin

duyarlılığı bunun tam tersidir. [39] Ağyapının yükünün jelin pH'a duyarlı şişmesine etkisi Şekil 3.2'de görülmektedir.

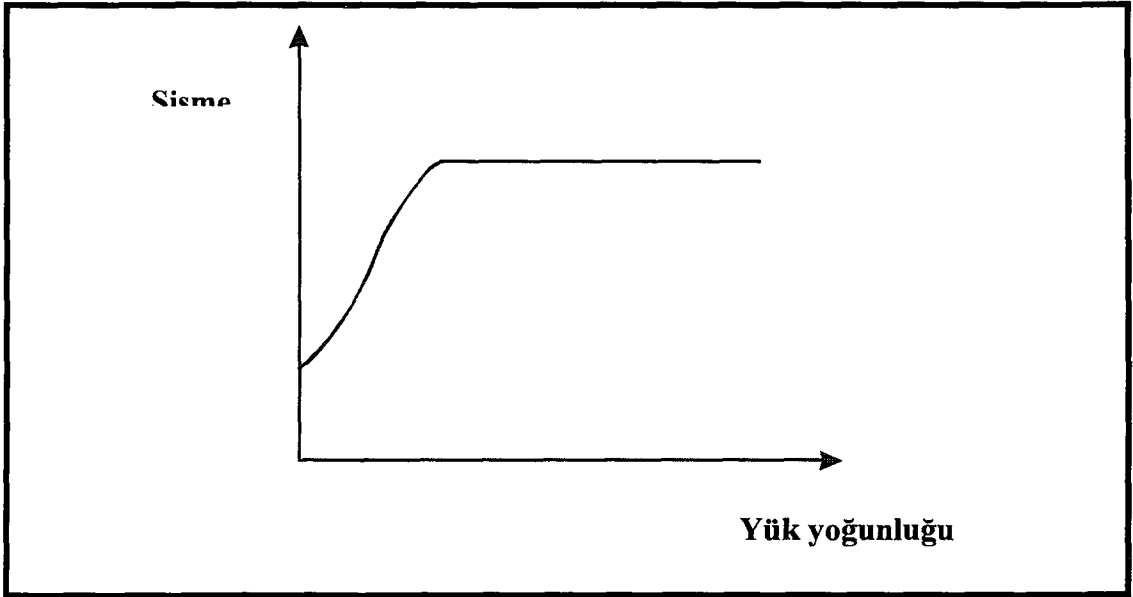


Şekil.3.2: Ağyapının yük cinsinin jel pH'a duyarlı şişmesine etkisi.

3.1.1.2. Ağyapının yük yoğunluğu: Ağyapıdaki yük yoğunluğu, başka bir deyişle iyonlaşabilen monomer konsantrasyonu polielektrolit jellerin şişmesini arttıran en önemli faktörlerden biridir. (Şekil.3.3) Jel içindeki yüksek iyon konsantrasyonu osmotik etki nedeniyle suyun jel içine akışını yani şişmeyi artırır.

Diğer taraftan, polimer zincirleri boyunca yüklerin birbirlerini itmeleri nedeniyle de ağyapı genişler yani jel şişer.

Yük yoğunluğundaki artış, şişmenin yanında şişme faz geçişinin büyüklüğünü de artırır. Örneğin, iyonik olmayan PAAm hidrojellerinde artan hidroliz ile jelin yüklü hale geçtiği ve şişme derecelerinin arttığı görülmüştür. [40-42] İyonik ve iyonik olmayan monomerlerin kopolimerizasyonu ile gerçekleştirilen yüklü jeller için de benzer sonuçlar bulunmuştur



Şekil.3.3: Jelin yük yoğunluğunun şişmeye etkisi.

İyonik PAAm jellerinde NaA [43-45], AMPS [46] ve süksinik asit [47] içeriğinin artmasıyla şişmenin arttığı saptanmıştır. Aynı durum PNIPA jellerinde yine NaA [48] ve AMPS [49] içeriğinin artışıyla ortaya çıkmıştır.

İyonik içeriğin başka bir deyişle ağyapıdaki yük yoğunluğu artışının şişmeye olan etkisi, özellikle düşük yük yoğunluklarında daha belirgin olmaktadır. Daha yüksek yük yoğunluklarında ise Şekil 3.3'te görülen plato durumu ortaya çıkmakta, yani şişme iyonik içeriğin artışından fazla etkilenmemektedir. [42,43,45,50] Ancak, bununla birlikte Durmaz ve grubunun yaptığı bir çalışmada AAm-AMPS kopolimer jellerinin daha da yüksek yük yoğunluklarında şişme derecesinin artmaya devam ettiği görülmüştür.[45-50] Diğer taraftan özellikle jellerin süperabsorban özelliklerinin incelendiği birçok çalışmada maksimum bir şişme derecesi ile karşılaşılmaktadır. [51-55] AAm-NaA jelleri ile gerçekleştirilen bir çalışmada NaA yüzdesi %33 olduğunda jelin maksimum düzeyde şiştiği görülmüştür. [51]

3.1.1.3. Ağyapıdaki yüklü grupların hidrofobik karakteri: Ilavsky, yüklü hidrofobik komonomer içeriğinin artışı ile PAAm jellerinin şişme derecelerinin arttığını görmüştür. [56-58] Hidrofobik alkil zincirlerindeki uzunluğun artışıyla, yük yoğunluğunun şişmeye olan etkisinin azaldığı ortaya çıkmıştır. Karbon sayısı 12-16

olan alkil zincirlerinde ise yüklü grupların şişmeyi hemen hiç değişikliği olmadığı görülmüştür. [56,57]

3.1.1.4. pKa: pH'a duyarlı grubun pKa değeri, jelin hangi pH'ta faz geçişi yapacağını belirleyen en önemli faktördür. Örneğin DMAAm-AMPS(1:1) ve DMAAm-NaA(1:1) kopolimer jellerinin pH'a duyarlılıkları karşılaştırıldığında, DMAAm-NaA jelinin pH=3 civarında şişmesine karşılık, DMAAm-AMPS jelleri çalışılan bütün pH aralıklarında şişmiş durumunu devam ettirmiştir. [59]

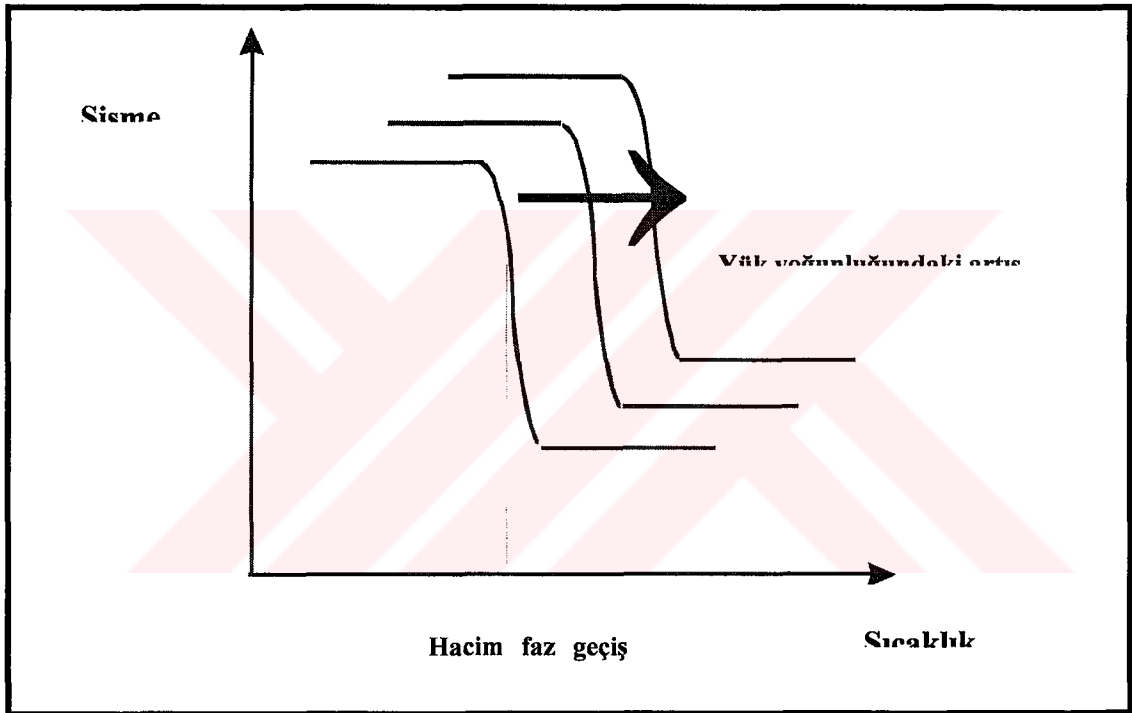
3.1.1.5. Ağyapıda ana zincirin hidrofobik karakteri: Philippova ve grubunun yaptığı bir çalışmada, jellerin artan hidrofobik karakteri ile hacim faz geçişinin gerçekleştiği pH değerinin arttığı görülmüştür. [60] Benzer bir çalışmada, katyonik HEMA jellerinde hidrofobik HEMA monomerinin artışıyla hacim faz geçişinin olduğu pH değerinin arttığı saptanmıştır.[61,62] Aynı durum, stiren-VP kopolimer jellerinin, stiren içeriğinin artışıyla da ortaya çıkmıştır.[63,64] Bununla birlikte hidrofobikliğin artışı ile hacim faz geçişinin olduğu pH değerinin anyonik jel için artarken, katyonik jeller için azaldığı görülmüştür.[60,63-67] (Şekil 3.2)

3.1.1.6. Ağyapıda ana zincirin hidrofilik karakteri: Metakrilik asit, BuMA ve HEMA kopolimerleri ile gerçekleştirilen bir çalışmada, polimer zincirinin hidrofilik karakterinin artışının ağyapının pH'a olan duyarlılığını azalttığı ortaya çıkarılmıştır. [68] Siegel, N-alkil metakrilatlar ile yaptığı bir çalışmada da aynı sonuçla karşılaşılmaktadır. [39]

3.1.1.7. Yük yoğunluğunun jelin düşük kritik çözünme sıcaklığına (LCST) bağlı şişme davranışına etkisi: Sıcaklığa duyarlı jellere özgü olan LCST, düşük kritik çözünme sıcaklığı anlamına, LCST davranışı ise, jelin düşük sıcaklıklarda şişip, sıcaklık arttırıldıkça kritik bir sıcaklıkta aniden büzülmesine karşılık gelir. Buna en iyi örnek LCST değeri 34 °C civarında olan NIPA jelleri verilebilir. Sıcaklığa duyarlı

jeller, bir şekilde yüklü hale getirilirse hem şişme dereceleri hem de hacim faz geçişi yaptığı sıcaklık artar. (Şekil.3.4)

Bu etki ilk kez DEAAm jellerinde, ağyapıya anyonik NaMA gruplarının eklenmesiyle ortaya çıkmıştır. [69] Daha sonra aynı etki NaA [70-81], NaMA [82], IA [83], NaSS [84] ve AMPS [49,85-87] gibi anyonik gruplar ve farklı katyonik gruplar [49,79,88-92] içeren NIPA jellerinde de görülmüştür. Ancak jelin içinde bulunduğu çözeltinin iyonik kuvvetinin artmasıyla bu etkinin önemi azalmıştır. [81,89]



Şekil.3.4: Sıcaklığa duyarlı bir polielektrolit jelin yük yoğunluğunun, jelin LCST davranışına etkisi.

Diğer taraftan Huglin, iyonik olmayan ve NaA, NaMA ve AMPS iyonik gruplarını içeren NIPA jellerinin sıcaklığa olan duyarlılıklarını incelemiştir. Ağyapıda %1 oranında yüklü grubun bulunmasıyla faz geçiş sıcaklığındaki artışın $AMPS > NaA > NaMA$ şeklinde olduğunu görmüştür. [93]

NIPA-NaA ile gerçekleştirilen bir çalışmada hacim faz geçiş sıcaklığının pH ile de değiştiği ortaya çıkarılmıştır. Düşük pH değerlerinde jeldeki NaA gruplarının

dissosiasyonu, yani jelin yüklü hale geçmesi düşük olduğundan hacim faz geçiş sıcaklığı hemen hemen aynı kalmakta, buna karşılık yüksek pH değerlerinde bu grupların dissosiasyon derecesi ve dolayısı ile jeldeki yük oranı artmakta olduğu için yüksek pH değerlerinde jelin LCST değeri artar. [79,94-99]

3.1.2. Jelin şişirildiği çözücünün özellikleri

3.1.2.1. pH: Polielektrolit jellerin pH'a duyarlılığı jelin katyonik veya anyonik olmasıyla yakından ilgilidir. Şekil 3.2'de görüldüğü üzere, düşük pH değerlerinde şişmiş durumda bulunan katyonik jeller, pH'ın artışı ile büzülmeye başlar. Çünkü düşük pH'larda katyonik jel daha fazla iyonize olur, dolayısı ile jelin şişmesine neden olan yüklü grup sayısı düşük pH'larda daha fazladır. pH'ın artışı ile iyonizasyon, buna paralel olarak yüklü grup sayısı azalır. Bu nedenle jel büzülmeye başlar. Aynı nedenler bu defa zıt yönde olmak kaydıyla anyonik jel için de geçerlidir.

Jellerin pH'a duyarlılıklarının incelendiği ilk çalışma 1947'de Bauman tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada anyonik iyon değiştirici reçinenin yüksek asit konsantrasyonlarında büzüldüğü görülmüştür. [100] Bundan üç yıl sonra Kuhn ve Katchalsky, pH'a duyarlı NaMA jelleri üzerine bir çalışma yayınlamıştır. [101] pH'ın şişmeye olan etkisi, hidrolize uğramış AAm [102-104], NaA [60,105,106], NaMA [107-111] ve zayıf dekstran [103] jelleri üzerinde incelenmiştir. Aynı zamanda NIPA-NaA [73,94,95,112], NIPA-NaMA [82,108,113] ve HEMA-NaMA [67,114] jelleri gibi birçok kopolimerik jelin de şişme davranışı araştırılmıştır.

Siegel ve Firestone, pH'a duyarlı ilk katyonik jel MMA-DMAEMA kopolimer jelini sentezlemişlerdir. [39,115] Katyonik DMAEMA içeriğinin artışı ile jelin hacim faz geçişi gösterdiği pH değerinin arttığı görülmüştür.

3.1.2.2. Çözeltinin iyonik kuvveti ve valensi: Jelin içinde bulunduğu çözeltinin iyonik kuvveti arttıkça şişme azalır. Çünkü jelin dışındaki iyon konsantrasyonu

arttıkça jelin içinde ve dışındaki iyon konsantrasyonları birbirine yaklaşır ve jel içindeki osmotik basınç azalır.[37,116-118]

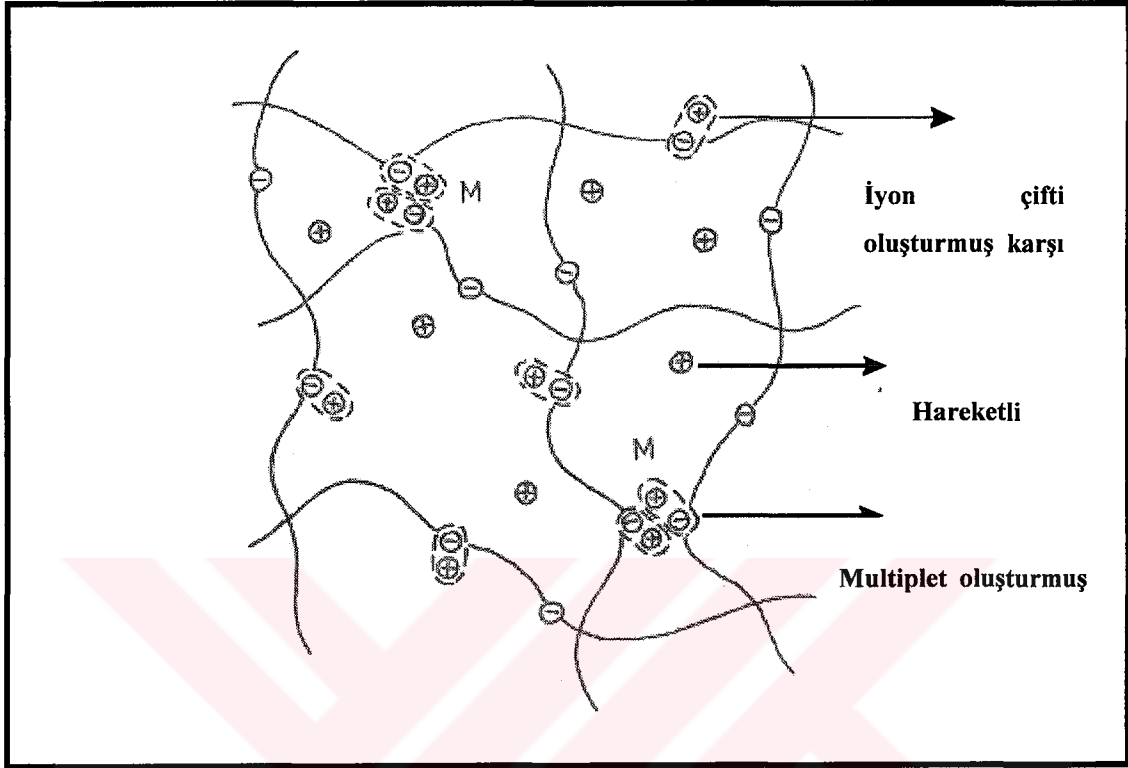
Multivalent iyon içeren çözeltiler jelin şişme derecesini azaltır. Çünkü bir multivalent iyon, jel içindeki birkaç yükü nötralize edebilir. Monovalent bir iyonun bulunduğu bir çözeltiye konulan jel çıkarılıp divalent bir iyonun çözeltisine konulduğunda jelin hacmi yarıya düşer. [119-121] Ricka ve Tanaka'nın yaptığı çalışmada yüklü bir jelin şişmesini yalnızca dış çözeltideki iyonların konsantrasyonu ve valensinin etkilediği, iyonların büyüklüğünün ve kimyasal özelliklerinin etki etmediği ileri sürülmüştür. Alkali metal (monovalent) veya toprak alkali metalin (divalent) düşük konsantrasyonlarındaki tuz çözeltileri içersinde, AAm-Akrilat kopolimer jelleri ile gerçekleştirilen bir çalışmada da bu duruma rastlanılmıştır. [121]

3.1.2.3. Çözücü kalitesi: Birçok polielektrolit jel çözücü karışımlarında ortamın polaritesinin azalması ile büzülme davranışı gösterirler. Örneğin, su-aseton karışımlarına konulmuş çapraz bağlı jelatin %50 aseton, agaroz %75 aseton ve DNA % 60 aseton oranlarındaki su-aseton karışımlarında kesikli büzülmeye uğramışlardır. [122]

NaA jelleri ile gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise farklı çözücü karışımları kullanarak polaritenin azalması ile polielektrolit jellerde şişme derecesindeki değişim incelenmiştir. Su ile karıştırılan ve karışımın polaritesini azaltan çözücüler jelin daha fazla büzülmesine neden olmuşlardır. Çünkü, polar olmayan ortamlarda, jeldeki iyonlar iyon çifti oluştururlar. [123,124] Su gibi polar ortamlarda ise iyon çifti oluşumu ihmal edilebilecek kadar azdır. Polielektrolit jel içersinde iyon çiftlerinin oluşumu, jelin büzülme davranışında çok önemli olan iki etkiyi ortaya çıkarır. Birincisi iyon çifti oluşumu, jel içindeki hareketli karşı iyon sayısını azaltır. Bu nedenle osmotik basınç düşer ve jel büzülür. İkinci etki ise, oluşan iyon çiftlerinin dipol-dipol etkileşimleri nedeniyle ek bir fiziksel çapraz bağ gibi hareket eden multiplerlerin oluşturmasıdır. [125,126] (Şekil.3.5)

Polielektrolit jellerde iyon çifti oluşumunun en büyük nedeni ortamın dielektrik sabitinin düşük olmasıdır. Bilindiği üzere su gibi polar çözücülerin dielektrik sabiti yüksek iken, polar olmayan çözücülerde düşüktür ve bu nedenle polielektrolit jeller,

polar çözücülerde şişmiş iken, polar olmayan çözücülerde iyon çifti oluşumu sonucunda büzülme eğilimi içersine girerler.



Şekil.3.5: Karşı iyonlarının bazılarının hareketli, bazılarının iyon çifti halinde, bazılarının ise multipler (M harfi ile gösterilmiş bölgeler) oluşturmuş durumuyla bir polielektrolit jelin şematik yapısı.

3.1.2.4. Tuz çözeltisi etkisi: Bir polielektrolit jel bir tuz çözeltisine daldırıldığında zaman büzülür. Bu konuda pek çok deneysel ve teorik çalışma yapılmış, kısmen hidrolize olmuş AAm [104,127] ve NaA [45,121] , AMPS [46,50,128] ve MAPTACI [129] grupları taşıyan AAm jellerinin tuz çözeltilerinde büzüldükleri görülmüştür. Aynı zamanda NaA [48,95] AMPS [130] ve MAPTACI [89,131] grupları taşıyan NIPA jellerinde de tuz etkisi ortaya çıkmıştır. Bunun dışında NaA esaslı farklı süperabsorbanlarla da aynı etki görülmüştür. [132-138] Diğer taraftan özellikle Donnan teorisinden yararlanarak gerçekleştirilen bir çok çalışmada da teorik ve deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır. [45,89,121,128,129,131] Candau ve grubunun yaptığı bir çalışmada ise NaA jellerinin tuz etkisiyle birlikte denge şişme özellikleri incelenmiştir. [139,140]

3.1.2.5. Polimer çözeltileri: 1980'lerin başında Osada ve grubu, PEO çözeltilerinin geniş bir konsantrasyon aralığına konulan NaMA jellerinin büzülmüş olduğunu, buna karşılık PVP veya PVA çözeltileri içersine konulan jellerde ise herhangi bir değişiklik olmadığını görmüştür. [141] Daha sonraları PEO çözeltilerine daldırılmış NaMA jelleriyle kapsamlı bir çalışma gerçekleştiren Philippova, PEO konsantrasyonunun artışıyla jelin büzüldüğünü, ancak belirli bir değerden sonra PEO konsantrasyonunun artışının tekrar şişmeye neden olduğunu (reentrant faz geçişi) göstermiştir. [142-144] NaA jelleri için benzer davranış pH=3.5'ta görülmüştür. [145] 1986'da Kabanov, polielektrolit jelin, zıt yükle yüklü bir lineer polimer çözeltisi içinde çöktüğünü göstermiştir. [146]

Daha sonraları Kayaman ve grubunun yaptığı bir çalışmada, AAm-AA kopolimer jellerinin sulu lineer PAAm çözeltileri içersinde, çözeltideki PAAm'in molekül ağırlığı ve konsantrasyonun artışı ile büzüldükleri görülmüştür. [21] Kayaman'ın bir başka çalışmasında da yine AAm-AA kopolimer jellerinin, bu kez lineer PEG çözeltileri içersinde, çözeltinin PEG konsantrasyonu ve PEG'in molekül ağırlığının artışı ile şişme davranışlarındaki değişim incelenmiştir. Benzer şekilde jellerin bu etkenlerle hacimlerinin azaldığı yani büzüldükleri gözlenmiştir. İyonik olmayan AAm jelinde bu büzülmenin sürekli olmasına karşılık, %6'dan %22'ye kadar AA içeren AAm jellerinde belirli bir PEG konsantrasyonunda kesikli faz geçişleri görülmüştür.

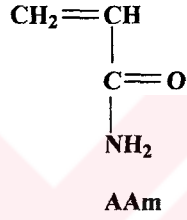
Yine aynı grubun yaptığı, bu çalışmanın devamı niteliğindeki bir çalışmada, etilenglikolün oligomerlerinin sulu çözeltileri ile çalışılmıştır. Bu çalışmada da çözeltideki oligomerin konsantrasyonun artışı ile AAm-AA jellerinde meydana gelen büzülmenin, çözeltideki oligomerin molekül ağırlığının artışı nispetinde kesikli olmaya başladığı görülmüştür.

Gündoğan'ın NIPA-AMPS kopolimer jellerinin sulu PEG çözeltileri içindeki şişme davranışlarının termodinamik analizini yaptığı çalışmada, teorik olarak jellerin iyonik içerikleri % 1-2 mertebesinde iken PEG konsantrasyonun artışı ile "reentrant faz geçişi" yaptıkları, %3 ' ten itibaren jellerin tüm PEG konsantrasyonlarında hacimlerinde fazla bir değişim göstermedikleri görülmüştür. [147]

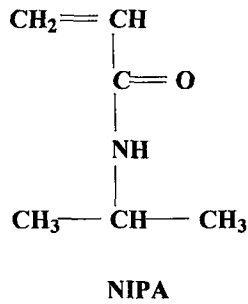
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Akrilamid (AAm):** Monomer olarak kullanılan AAm (Merck) 30 °C'nin altında hacimce 70/30 oranında aseton/ etanol karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı. Suda çözünebilen AAm'ın molekül ağırlığı 71.08 g/mol'dür.

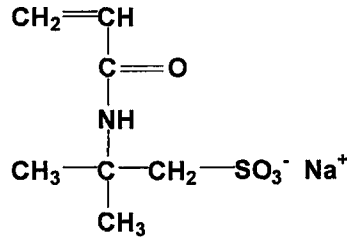


- **N-İsopropilakrilamid (NIPA):** Monomer olarak kullanılan ve molekül ağırlığı 113.16 g/mol olan NIPA (Aldrich), herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.



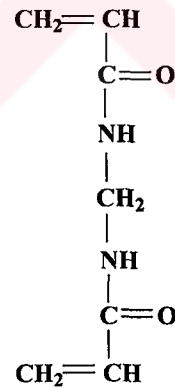
- **2-akrilamido-2-metilpropansulfonikasit (AMPS-H⁺):** İyonik komonomer olarak kullanılan AMPS-H⁺(Merck) kaynayan metanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Molekül ağırlığı 207 g/mol olan AMPS-H⁺'in jel sentezinde kullanılmak üzere sodyum tuzu şeklinde stok çözeltisi hazırlandı. Bunun için

20 g. AMPS-H⁺ nin 40 ml. distile su içinde çözünmesi sağlandı. Soğutma altında bu çözeltiye 10 ml. %30 NaOH çözeltisi eklendi. Çözelti pH'i 7.00 olana kadar 1M NaOH ile titre edildi ve distile su ile hacmi 100 ml.ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 2-akrilamido-2-metilpropansulfonik asit sodium tuzu (AMPS) stok çözeltisinin 1 ml.si 0.966 mmol AMPS içermektedir.



AMPS-Na

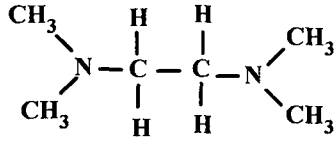
- N,N'-metilenbisakrilamid (BAAm): Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan BAAm (Merck) hidrojel sentezinde ortamda çok az miktarda bulunacağı için herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadı. Molekül ağırlığı 154.17 g/mol 'dür.



BAAm

- Potasyum persülfat (K₂S₂O₈): Akrilamid jellerinin sentezinde başlatıcı olarak potasyum persülfat (K₂S₂O₈ ; Merck) kullanıldı. Çok az miktarda K₂S₂O₈ polimerizasyonu başlatmak için yeterli olduğu için herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadı. Molekül ağırlığı 270.33 g/mol'dür.

- Amonyum persülfat $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$: N-isopropilakrilamid jellerinin sentezi oda sıcaklığının altında gerçekleştirileceği için $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ yerine başlatıcı olarak amonyum persülfat $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$; Merck) kullanıldı. Herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadı. Molekül ağırlığı 228.20 g/mol'dür.
- N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin (TEMED): N-isopropilakrilamid jellerinin sentezinde amonyumpersülfat ile beraber başlatıcı redoks çifti olarak kullanıldı. TEMED burada hızlandırıcı olarak etki etmektedir. TEMED (Carlo Erba) de herhangi bir saflaştırma işlemine maruz bırakılmadan kullanıldı. Molekül ağırlığı 116.21 g/mol'dür.



TEMED

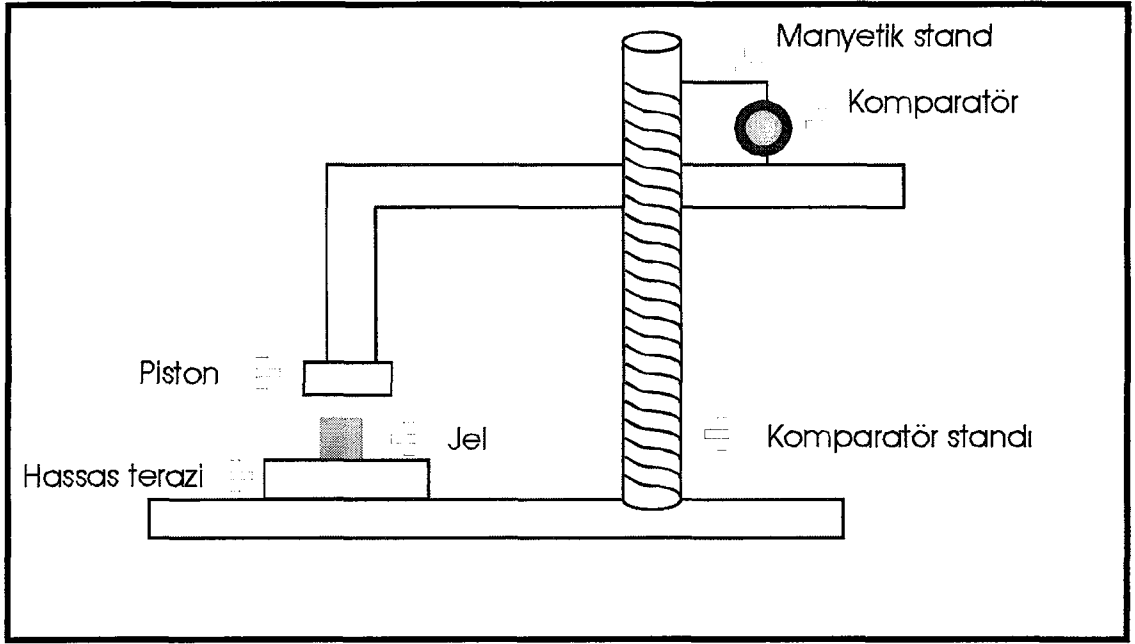
- Polietilenglikol (PEG): Jellerin şişme denemelerinde, gerek su ile karıştırılıp polimer çözeltisi halinde gerekse saf polimer eriyiği şeklinde kullanıldı. Denemelerde kullanılan ve molekül ağırlıkları 200, 300, 400, 600 ve 1000 g/mol olan PEG (Fluka) ler herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadılar.
- Sodyum hidroksit (NaOH): İyonik jellerin sentezinde, iyonik komonomer 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asitin asit formundan sodium tuzu formuna geçmesi için kullanıldı.
- Su: Hidrojellerin sentezinde, şişme denemelerinde ve ekstraksiyon işleminde distile ve deiyonize su kullanıldı.

4.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

- **Vakum Etüvü:** Hidrojel sentezinde kullanılacak monomerlerin saflaştırılmasında, elde edilen saf monomer kristallerinin kurutulmasında ve sentezlenen jellerden sentez sırasında kullanılan çözücüyü uzaklaştırmada

dijital sıcaklık kontrol sistemi ve manometresi bulunan, bir vakum pompasına bağlı EV018NÜVE marka vakum etüvü kullanıldı.

- **Hassas Terazı:** Hidrojel sentezinde kullanılacak reaktiflerin ve çeşitli durumlardaki jelin ağırlık ölçümlerinde 205 g. ağırlık kapasitesine sahip 0.0001 grama duyarlı Precisa 205 A model elektronik terazi kullanıldı.
- **Cam tüpler:** Jelleşme reaksiyonları iç çapı 4.5-5 mm., boyu 5 mm. olan cam tüpler içersinde gerçekleştirildi.
- **Dijital Kumpas:** Silindirik jel örneklerinin çaplarını ölçmede 0.02 mm.ye duyarlı 0-150 mm. ölçüm aralığına sahip Mitutoyo marka Absolute Digimatic 500 model dijital kumpas kullanıldı.
- **Termostatlı Su Banyosu:** Hidrojellerin sentezinde tüpler 0.5 °C'ye duyarlı – 10 °C ile +80 °C arasında çalışan NÜVE BS 302 marka termostatlı su banyosuna konularak jelleşme reaksiyonları sabit sıcaklıkta gerçekleştirildi.
- **Hassas Sıcaklık Ayarlı Etüv:** Hidrojellerin farklı sıcaklıklardaki şişme denemelerinde 1 °C'ye duyarlı 0-80 °C arasında çalışan Nüve EN 400 marka etüv kullanıldı.
- **Refraktometre:** Hidrojellerin lineer polimer çözeltilerindeki şişme denemeleri sonucunda jel içindeki lineer polimer konsantrasyonunun belirlenmesinde Abbe refraktometre kullanıldı.
- **Elastik Modül Cihazı:** Hidrojellerin gerek sentez sonrası gerekse şişmiş durumdaki modülleri grubumuz tarafından geliştirilen ve aşağıda şematik olarak gösterilen elastik modül cihazı yardımı ile ölçülmüştür.



Şekil.4.1: Elastik modül cihazının şematik görünümü

4.3. Deneysel Yöntemler

Deneysel yöntemler dört ayrı aşamadan oluşmaktadır:

- Jellerin sentezi
- Jellerin şişme oranlarının (q_v) tespiti için saf su, PEG eriyikleri ve PEG-su karışımları içerisinde gerçekleştirilen şişme denemeleri
- PEG-su karışımları içerisindeki şişme oranları belirlenmiş jellerin absorpsiyon ölçümü ile jel içerisindeki PEG hacim fraksiyonları (ν_3) ve jel içi ve dışı arasındaki PEG dağılımlarının (ν_3 / ϕ) tespiti.
- Jellerin mekanik ölçümleri ile elastik modüllerinin (G) belirlenmesi

4.3.1. Hidrojellerin Sentezi

4.3.1.1. İyonik ve iyonik olmayan AAm Jellerinin Sentezi

İyonik olmayan AAm jelleri, monomer AAm ile çok az miktardaki çapraz bağlayıcı BAAM'in sulu çözeltide 40 °C'de serbest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu ile sentezlendi. Başlatıcı olarak KPS kullanıldı. İyonik PAAM

jellerinde ise bunlara ek olarak iyonik komonomer AMPS kullanılarak bir seri hidrojel sentezlendi. Jellerin tümünün monomer konsantrasyonu, çapraz bağlayıcı oranı (BAAm'ın toplam monomere göre mol oranı) ve başlatıcı konsantrasyonu sırasıyla 0.700 M, 1/82 ve 0.474 mM olarak sabit tutuldu. Buna karşın monomer karışımındaki iyonik komonomer (AMPS) içeriği %0 ile 10 arasında değiştirildi.

Bu oranlara bağlı olarak belirlenmiş miktarlarda AAm, BAAm, AMPS ve KPS stok çözeltileri su içinde çözülerek 10 ml. hacme tamamlandı.

Bu çözeltiden 20 dk. süresince N₂ gazı geçirildi ve iç çapları 4.5-5 mm. arasında değişen cam tüplere konuldu. Bu cam tüpler 40 °C'ye ayarlanmış su banyosuna yerleştirilerek 1 gün boyunca polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlandı. Jellerin sentez reaksiyonları Şekil.4.2'de görülmektedir.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra hidrojeller yaklaşık 10 mm. uzunluğunda parçalar elde edecek şekilde kesildi ve 1 gün boyunca içinde fazla miktarda distile su bulunan bir behere aktarılacak reaksiyona girmemiş maddelerin jelden uzaklaşması sağlandı.

Sentez sırasında kullanılan iyonik komonomer miktarı, monomer karışımındaki iyonik komonomer mol sayısının toplam monomer mol sayısına oranı x_i cinsinden ifade edildi.

Yukarıda belirtilen reaksiyon şartları altında yapılan önceki çalışmalar jel fraksiyonunun ve fraksiyonel monomer dönüşümünün AAm/AMPS çapraz bağlanma kopolimerizasyonu için 0.98'den daha büyük olduğunu göstermiştir.[50]

Bundan dolayı, AAm/AMPS ağyapısı için x_i , aynı zamanda ağyapıdaki iyonik ünitelerin gerçek mol fraksiyonuna karşılık gelir.

4.3.1.2. İyonik ve iyonik olmayan NIPA Jellerinin Sentezi

İyonik olmayan NIPA jelleri, monomer NIPA ve çapraz bağlayıcı BAAm'ın sulu çözeltide 5 °C'de sebest radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu ile sentezlendi. Başlatıcı olarak APS-TEMED redoks çifti kullanıldı.

İyonik PNIPA jellerinin sentezinde bunlara ek olarak iyonik komonomer AMPS de kullanıldı.

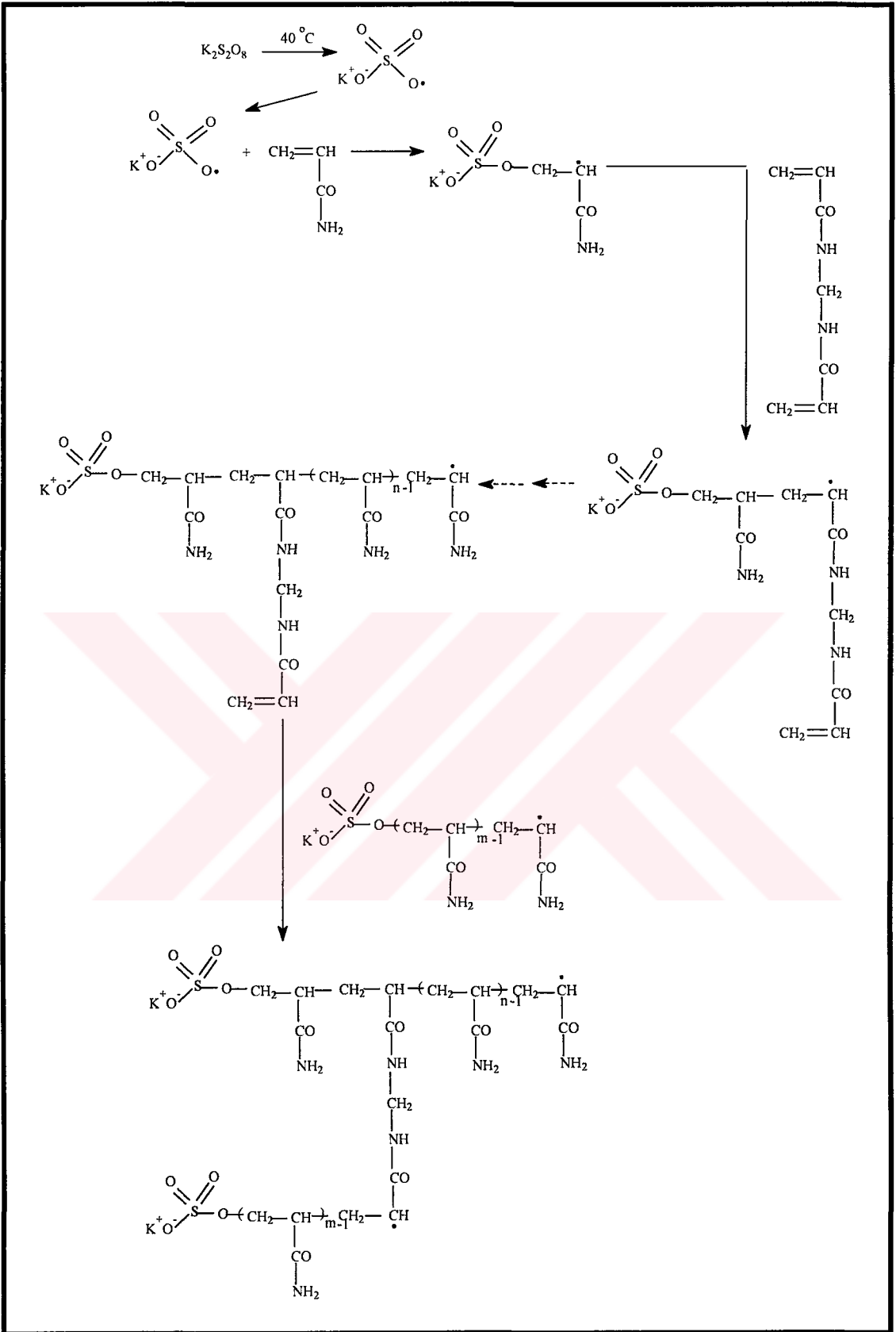
Jellerin tümünün monomer konsantrasyonu, çapraz bağlayıcı oranı (BAAm'in toplam monomere göre mol oranı) ve başlatıcı konsantrasyonu sırasıyla 0.700 M, 1/82 ve 3.51 mM olarak sabit tutuldu. Buna karşın monomer karışımındaki iyonik komonomer (AMPS) içeriği %0 ile 10 arasında değiştirildi.

Yukarıdaki oranlara uygun olarak belirlenmiş miktarlarda APS ile NIPA, BAAm ve AMPS stok çözeltileri distile su içersinde çözülerek 10 ml.hacme tamamlandı.

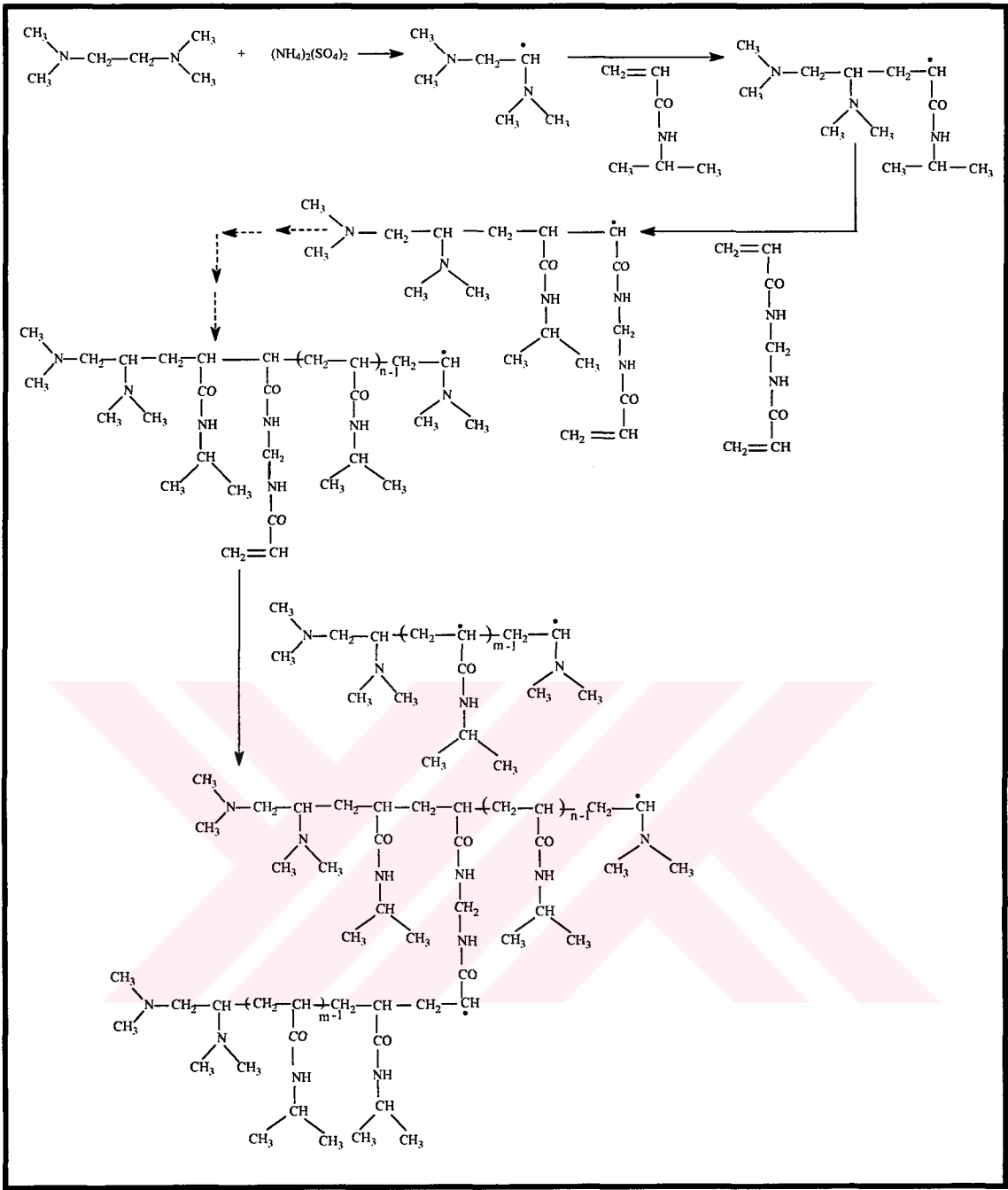
Bu çözeltilerden 20 dk. süresince N₂ gazı geçirildi. Daha sonra 0.025 ml.TEMED eklendi ve iç çapları 4.5-5 mm. arasında değişen cam tüplere konuldu. Bu cam tüpler 5 °C'ye ayarlanmış termostatlı su banyosuna yerleştirilerek 1 gün boyunca sabit sıcaklıkta polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlandı. Jellerin sentez reaksiyonları Şekil.4.3'te görülmektedir.

Jel fraksiyonu ve monomer dönüşümü ölçümleri reaksiyonun bir gün sonra tamamlandığını göstermiştir. [47]

Reaksiyon sona erdikten sonra hidrojeller yaklaşık 10 mm. uzunluğunda parçalar elde edecek şekilde kesildi ve 1 gün boyunca içinde fazla miktarda distile su bulunan bir behere aktarılarak reaksiyona girmemiş maddelerin jelden uzaklaşması sağlandı.



Şekil.4.2: AAm hidrojenlerinin sentez reaksiyonları



Şekil.4.3: NIPA hidrojenlerinin sentez reaksiyonları

4.3.2.Şişme Ölçümleri

Şişme denemeleri saf su ve saf PEG eriyiği dahil olmak üzere %10'dan 100'e kadar değişen hacim oranlarında, farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG'in sulu çözeltilerinde gerçekleştirildi. PAAm jelleri için şişme denemeleri 25 ± 0.1 °C 'de

yapılırken, sıcaklığa duyarlı PNIPA jelleri için ölçüm sıcaklığı 25-60 °C arasında değiştirilerek farklı sıcaklıklarda jelin deneysel olarak şişme oranı bulundu.

Bunun için hidrojel örneklerinin hemen sentez sonrası cam tüplerden çıkardıktan sonra, dijital kumpas yardımı ile çapları (D_0) ölçüldü. Arkasından, bir taraftan su, diğer taraftan da molekül ağırlıkları 200'den 1000'e kadar değişen PEG'lerin sulu çözeltileri ve eriyikleriyle dolu beherlerin içersine konuldu. PEG çözeltisinin konsantrasyonunun pratik olarak değişmemesi için çözeltinin hacmi jelin hacmine oranla çok fazla tutuldu. Jeller, şişme dengesine ulaşabilmeleri için en az bir hafta boyunca çözelti içinde bekletildiler. Bu esnada çözelti iki kere tazelandı.

Jellerin şişme dengesine gelip gelmediklerini kontrol etmek amacı ile şişme denemeleri devam ederken birkaç kez çap ölçümleri alındı. Çap ölçümlerinin fazla değişmediği duruma gelindiğinde, yani şişme dengesine ulaşıldığında ölçülen çap (D) jelin şişmiş çapı olarak kaydedildi. Tüm bu işlemler Şekil.4.4'te şematik olarak görülmektedir.

Bu çalışmada belirtilen her şişme değeri en az 3 ölçümün ortalamasıdır. Ölçülen şişme oranlarının standart sapması %10'dan daha küçük bir değerdedir.

PAAm jelleri için sadece 25 ± 0.1 °C'de gerçekleştirilen şişme denemeleri PNIPA jelleri için 25-60 °C arasında 8 ayrı sıcaklık için tekrarlanarak sıcaklığın jelin şişme oranına olan etkisi incelenmiştir.

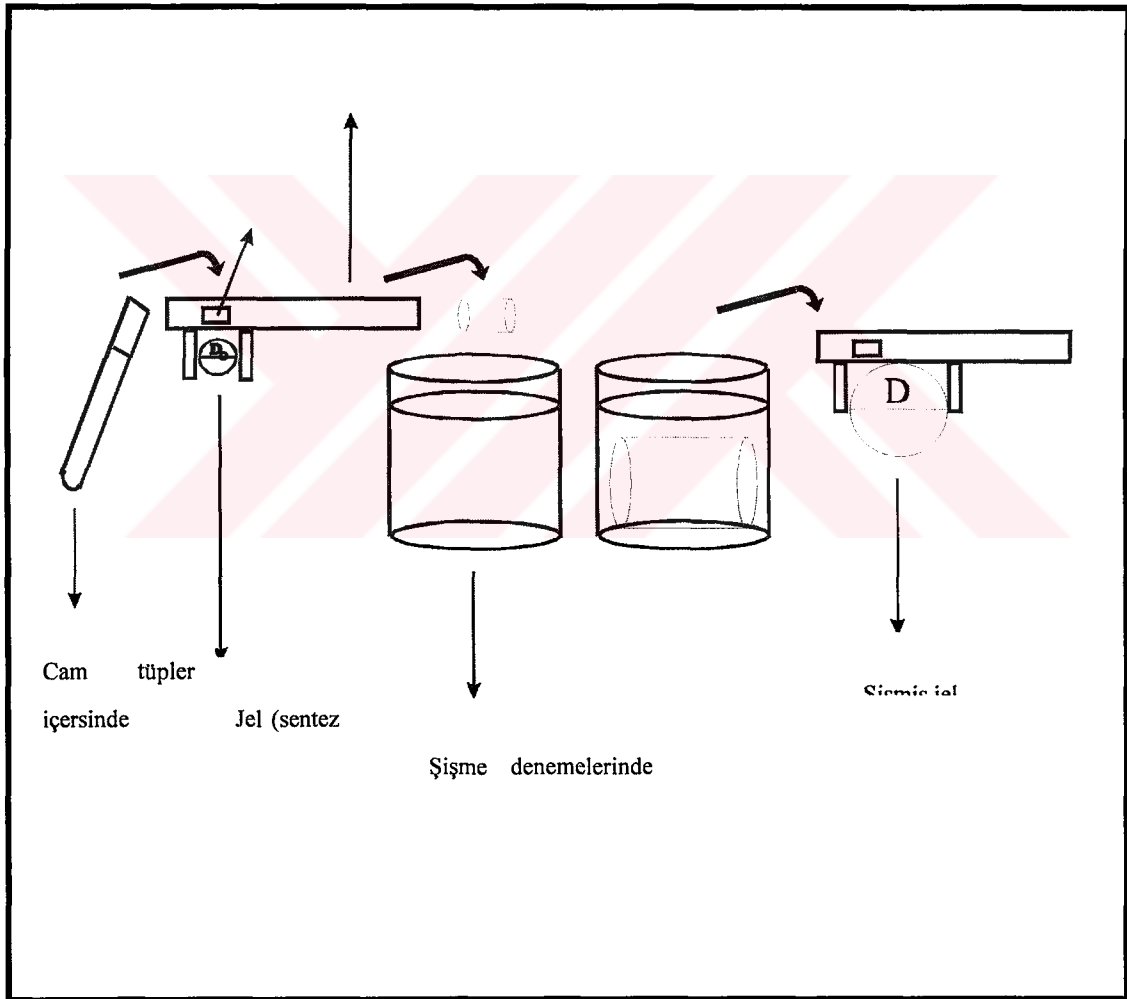
Jellerin dengedeki hacimce şişme oranları (q_v), jellerin sentez sonrası ve şişmiş durumda ölçülen çap değerleri (D_0 ve D) yardımı ile 2.13 no.lu eşitlikten hesaplanmıştır. Eşitlikteki ν_2^0 sentez sonrası jelin polimer hacim fraksiyonu ise 2.9 no.lu eşitlikten başlangıç monomer molar konsantrasyonu ($c_0 = 0.7M$) ve ağyapı ünitelerinin ortalama molar hacimlerinden ($\bar{V}_r$) elde edilmiştir.

AAm, NIPA ve AMPS'nin molekül ağırlıkları sırasıyla 71, 113 ve 229 g/mol olduğundan hidrojellere ait $\bar{V}_r$ değerleri aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\bar{V}_r = [229 x_i + 71(1 - x_i)] / \rho \quad (\text{AAm/AMPS jelleri için}) \quad (4.1)$$

$$\bar{V}_r = [229 x_i + 113(1 - x_i)] / \rho \quad (\text{NIPA/AMPS jelleri için}) \quad (4.2)$$

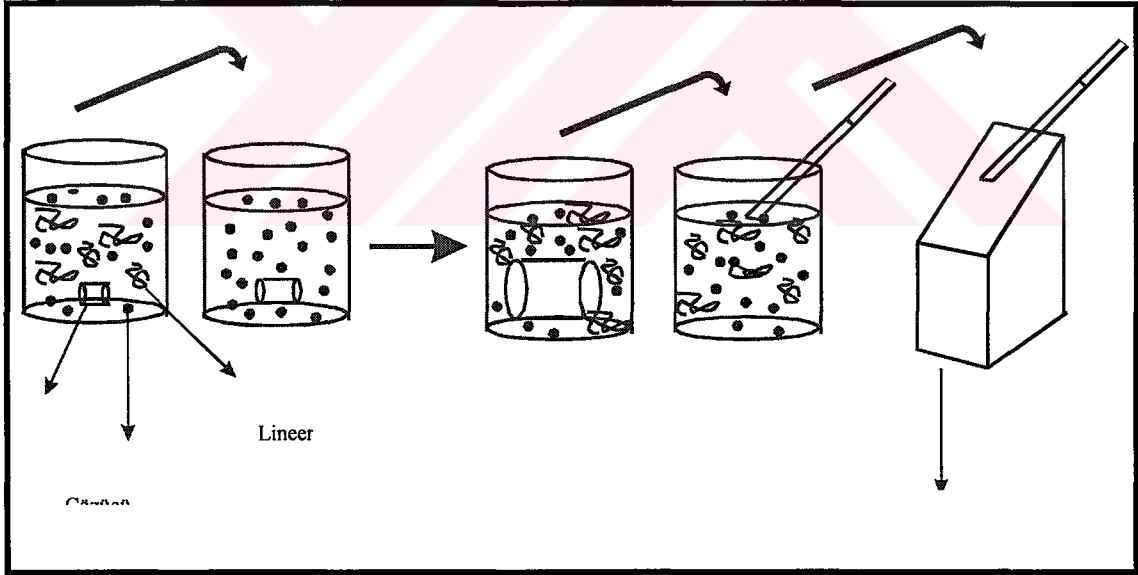
ρ polimer yoğunluğu tüm jeller için PAAm'in yoğunluk değeri olan 1.35 g/mol alınmıştır. [142]



Şekil.4.4: Jellerin şişme denemelerinin aşamalarının şematik görünümü

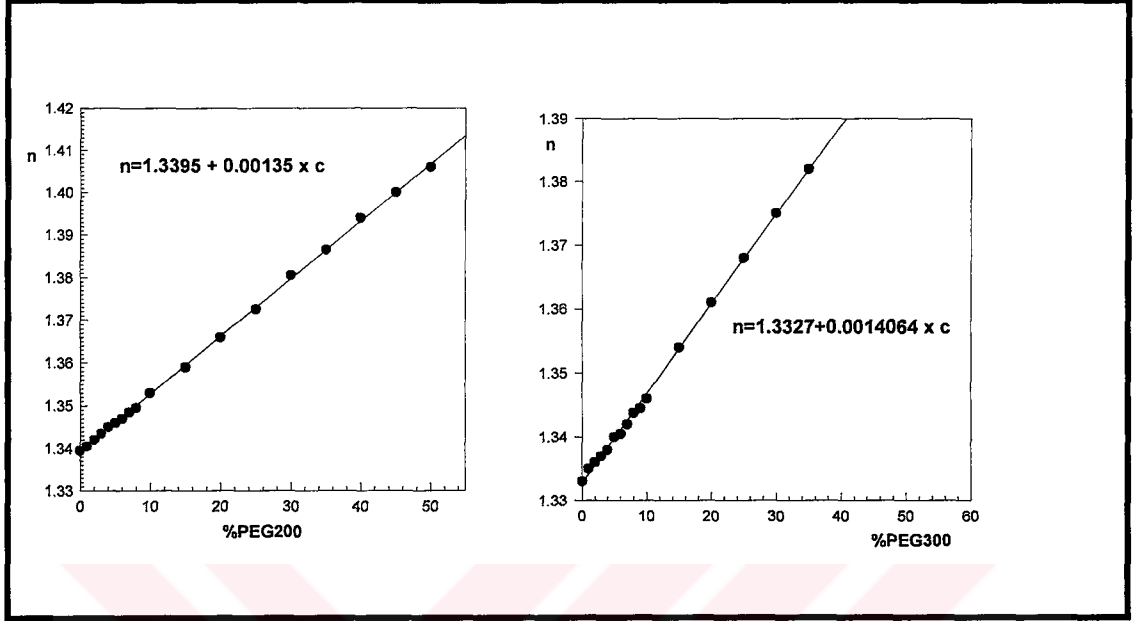
4.3.3. Absorpsiyon Ölçümleri

Yalnızca PEG 200 ve PEG 300 çözeltileri içerisinde bulunan PNIPA jelleri için gerçekleştirilen absorpsiyon ölçümlerinde jel örneklerinin içerdiği PEG konsantrasyonu refraktometrik yöntemle belirlendi. Bunun için önce jeller denge konumuna kadar polimer çözeltileri içerisinde bekletildi. Ardından hızlı bir şekilde saf su ile yıkanarak jelin yüzeyinde kalmış PEG çözeltisi uzaklaştırıldı. Daha sonra jeller ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilen distile su içinde bekletilerek jel içindeki lineer polimer zincirlerinin dışarı çıkması sağlandı. Şişme denemelerindeki sıcaklıklar esas alınarak, ekstraksiyon işlemleri de farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Ekstraksiyon işlemlerinde genellikle hacimleri 0.1-0.4 ml. olan jeller için toplam 8 ml., 0.4-1 ml. olan jeller içinse toplam 20 ml. su kullanıldı. Her bir ekstraksiyon işlemi bir haftada gerçekleştirildi ve çözelti ve suyun refraktif indeksleri birbirine eşit oluncaya kadar en az iki kere olmak üzere ekstraksiyon işlemi tekrarlandı. Yapılan işlemler Şekil 4.5 'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil.4.5: PEG çözeltileri içerisinde şişme dengesine ulaşmış jellerin PEG hacim fraksiyonlarının bulunmasında gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemleri ve refraktometrik ölçümler

Ekstrakte edilen PEG'in miktarı (m_{PEG}) önceden belirli konsantrasyonlarda hazırlanmış bir seri sulu PEG çözeltisinin refraktif indeks değerlerinden elde edilen ve Şekil.4.6'da gösterilen kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak hesaplandı.



Şekil.4.6: Belirli konsantrasyonlarda hazırlanmış PEG 200-su ve PEG 300-su karışımlarının refraktometrik ölçümleri sonucunda elde edilen refraktometrik indeks kalibrasyon eğrisi

Aşağıdaki eşitlikten yararlanarak da jel içersindeki PEG hacmi (V_{PEG}) hesaplandı.

$$V_{PEG} = \frac{m_{PEG}}{\rho_{PEG}} \quad (4.3)$$

Eşitlikte ρ_{PEG} , PEG 200 ve PEG 300 için 1.13 g/ml.'dir. V_{PEG} değerinden yararlanarak da 2.102 no.lu eşitlikten v_3 jel içersindeki PEG hacim fraksiyonu hesaplandı. 2.102 no.lu eşitlikte $V_{L.P.}$ lineer polimer hacim fraksiyonu, buradaki V_{PEG} 'e karşılık gelmektedir. Diğer yandan ϕ , dış çözeltideki PEG'in hacim fraksiyonu olduğuna göre PEG'in jel içi ve dışı arasındaki dağılımı (v_3 / ϕ),

$$\frac{\nu_3}{\phi} = \frac{\text{Jel içindeki PEG hacim fraksiyonu}}{\text{Çözelti içindeki PEG hacim fraksiyonu}} \quad (4.4)$$

şeklinde hesaplandı. $\nu_3 / \phi = 0$ ise jel bütün PEG moleküllerini dışarıda, çözelti fazında bırakmış demektir. $\nu_3 / \phi = 1$ ise PEG molekülleri maksimum düzeyde jel içersine girebilmiş demektir. Çünkü hiçbir zaman bu dağılım parametresi 1'den büyük bir değer alamaz. Daima çözelti fazındaki PEG miktarı daha fazladır. Bu çalışma kapsamında da hesaplanan değerler bunu göstermiştir.

4.3.4. Mekanik Ölçümler

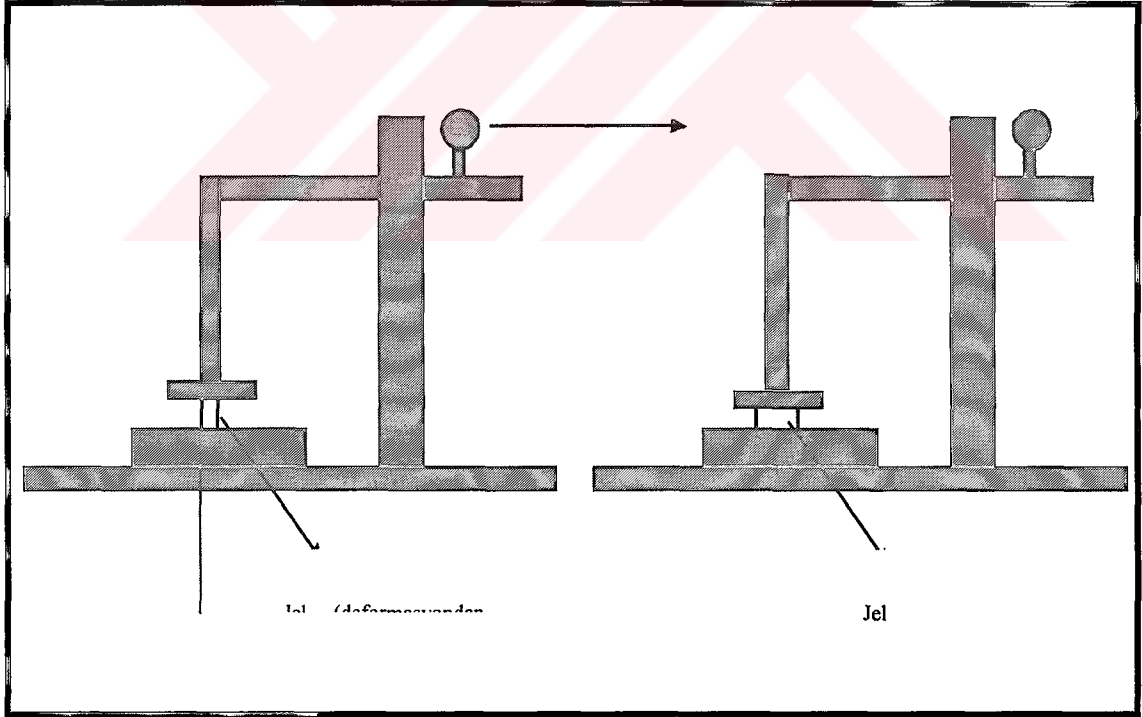
Jeller, etkin çapraz bağ yoğunluklarının bir başka deyişle ardışık iki etkin çapraz bağ noktası arasındaki ünite sayısının (N) belirlenmesi için mekanik ölçümlere tabi tutuldular. Bunun için sentez sonrası ve şişmiş (suda ve PEG eriyikleri içersinde) PNIPA jelleri için modül ölçümleri gerçekleştirildi. PEG eriyiklerindeki PNIPA jellerinin mekanik ölçümlerinde ortamda yalnızca polimer ağıyapı ve lineer polimer olmak üzere iki bileşen olması istendiğinden dolayı, sentez sonrası modülleri ölçülen jeller, tamamen kurutulduktan sonra farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG eriyikleri içersine konuldular ve dengeye gelmeleri için yaklaşık iki ay bekletilip daha sonra elastik modül ölçümlerine geçildi.

Ölçümler için grubumuz tarafından geliştirilen elastik modül ölçüm cihazı kullanıldı.(Şekil.4.1) Bu cihazda elastik modülü ölçülecek jel elektronik hassas terazi üzerine yerleştirildi ve jel örneği PTFE kaplı olan bir piston yardımıyla tek eksenli olarak sıkıştırıldı ve düşey olarak jel boyunca yavaş bir şekilde hareket ettirildi. Bu şekilde jele düşey ekseninde uygulanmış olan kuvvet teraziden okunan m değerinden $F=m.g$ olarak hesaplandı. Burada g ile gösterilen yerçekimi ivmesidir. ($g = 9.803002 \text{ m/s}^2$) Jele uygulanan kuvvet sonucu jelde düşey eksen boyunca oluşan deformasyon Δl , dijital komparatör yardımıyla 0.001 mm. hassasiyetle ölçüldü. Δl jelin başlangıç uzunluğu (l_0) ile jelin deformasyona uğradıktan sonraki uzunluğu (l) arasındaki farka eşittir. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli nokta jel yüzeyinin düz olmasıdır. Jel yüzeyinin pürüzlü olması durumunda piston ilk olarak jel yüzeyinin tümsek olan kısımlarına temas edeceği için pistonun aşağıya indirilmesi ile

başlangıçta terazide okunan m değerleri, dolayısı ile jele uygulanan kuvvet daha az olacaktır. Pistonun yüzeyinin jel yüzeyine tamamen temas etmesinden sonra beklenen değerlere ulaşacaktır. Bunun için her ne kadar jel örneklerinin yüzeylerinin düz olmasına çalışılsa da başlangıçtaki birkaç değer sapma göstermesi dikkate alınarak hesaplamalarda ayrıntıları 5. bölümde açıklanan ek düzeltmelere gidildi.

Herbir ölçümde jele piston ile bir kuvvet uygulayıp 20 saniye beklenildikten sonra kuvvet ve deformasyona ait değerler kaydedildi. Çünkü jele bir kuvvet uygulandıktan sonra zincirlerin gevşeyip dengeye gelmeleri için belli bir süreye ihtiyaç vardır. Bunun için her ölçümün burada olduğu gibi eşit zaman aralıklarıyla yapılması gerekmektedir.

Bu noktalar gözönüne alınarak ölçümler, jelin başlangıç uzunluğunun yaklaşık %20'si deforme edilene kadar devam edildi. (Şekil.4.6)



Şekil.4.7: Elastik modül ölçümleri ve ölçümler esnasında jellerin durumu

Deformasyona uğramamış jelin başlangıçtaki birim kesit alanı başına düşen kuvvet (basınç) f , $f = F / A$ eşitliğinden yararlanılarak hesaplandı. Burada F jele uygulanan kuvveti ($F = m.g$), A ise jel örneğinin başlangıç kesit alanını göstermektedir. Jel örnekleri silindirik olduğu için yüzey alanı $A = \pi.r_0^2$ formülünden hesaplandı. Burada r_0 ile gösterilen yarıçap değeri jeli başlangıç yarıçap değerine karşılık gelmektedir. Jel örneğinin deformasyondan sonraki uzunluğunun (l), başlangıç uzunluğuna (l_0) oranı olan deformasyon oranı α ise, $\alpha = l / l_0 = 1 - \Delta l / l_0$ eşitliğinden yararlanılarak hesaplandı.

2.142 no.lu eşitlikteki elastik modül ifadesinden yararlanarak jelin kesit alanı başına düşen kuvvet (f) için;

$$f = G(\alpha - \alpha^{-2}) \quad (4.5)$$

eşitliği yazılabilir. Buna göre jelin kesit alanı başına düşen kuvvet değerleri ile buna karşılık gelen ($\alpha - \alpha^{-2}$) arasında bir grafik çizildiğinde lineer bir bağıntı elde edilir. Bu çalışmada da bu bağıntıdan yararlanarak mekanik ölçümleri gerçekleştirilen jellerin elastik modül (G) değerleri hesaplandı.

Ölçümlerin tersinir olup olmadığını görmek için kuvvetin artışı ve azalışı olmak üzere her iki yönde yapılan kuvvet ve deformasyon ölçümleri sonucunda fazla bir değişikliğin olmadığı, dolayısıyla deformasyonun tersinir olduğu sonucuna varıldı.

Diğer taraftan ölçümler en az üç kez tekrarlandı ve standart sapmanın %3'ten az olduğu ortaya çıkarıldı.

Şişmiş jellerin mekanik ölçümlerinde de jeller direkt terazi üzerine konularak elastik modül ölçümleri gerçekleştirildi. Şişmiş jellerin şişirildikleri çözücünden alınarak ölçümlerinin yapılmasında bir sakınca görülmedi. Çünkü bir ölçüm için gereken süre 5 dakikayı geçmediği ve bu süre esnasında jelin, içerdiği çözücüyü deney sonuçlarını etkileyecek derecede dışarı atmadığı gözlemlendi. Bu durum, çözücü içinde yapılan ölçüm sonuçlarıyla da desteklendi.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

AAM ve NIPA jelleriyle gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında her iki jelin gerek iyonik olmayan, gerekse çeşitli oranlarda iyonik komonomer (AMPS) içeren hallerinin suda, PEG eriyiklerinde ve sulu PEG çözeltileri içerisindeki şişme davranışları incelenmiştir. NIPA jellerinde bunun yanısıra, jellerin suda ve PEG eriyikleri içerisindeki elastik özellikleri de araştırılmıştır.

Denemelerin akabinde elde edilen tüm deneysel sonuçlar Flory-Rehner teorisi ile açıklanmıştır.

5.1. AAM Jelleri ile Yapılan Çalışmaların Sonuçları

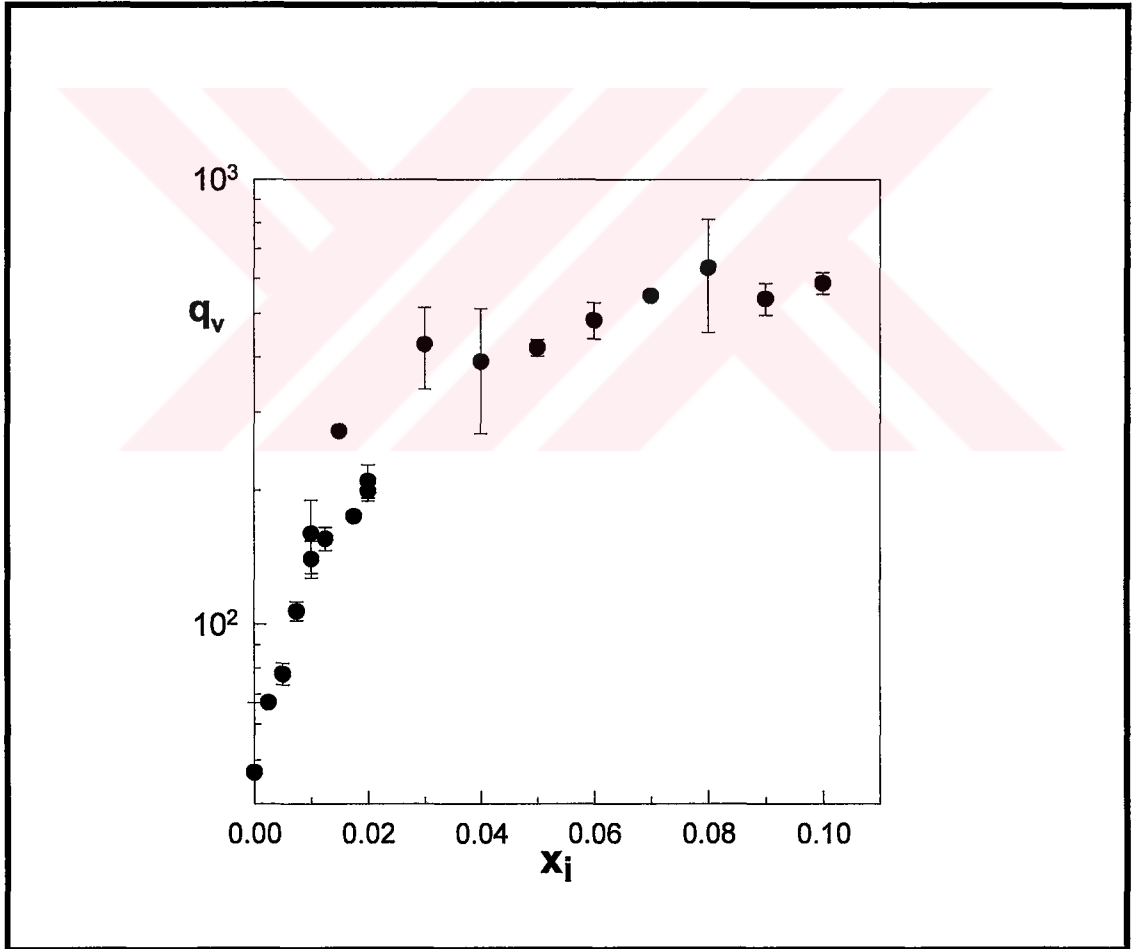
5.1.1. AAM Jellerinin Su İçerisindeki Şişme Davranışları

Bu kısımda AAM jellerinin su içerisindeki şişme davranışları ve jelin iyonik içeriğinin bu davranışa olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla iyonik olmayan ve %1, 3, 6 ve 10 mol oranlarında iyonik komonomer (AMPS) içeren AAM jelleri kullanılmıştır. Jellerin su içerisindeki şişme denemelerinden V/V_0 şişme oranları elde edilmiş, 2.7 no.lu eşitlik yardımıyla q_v hacimce şişme oranları hesaplanmıştır. Hesaplamalarda, ν_2^0 jelin sentez sonrası polimer hacim fraksiyonu olarak, 2.10 no.lu eşitlikten elde edilen teorik değeri kullanılmış, bunun için c_0 , başlangıç monomer konsantrasyonu ($c_0 = 0.7 \text{ M}$) ve $\bar{V}_r$, polimer segmentlerinin molar hacminden yararlanılmıştır. Öte yandan $\bar{V}_r$ değerleri de 4.1 no.lu eşitlikten hesaplanmış ve eşitlikteki $\rho_{pol.}$ olarak PAAm'in yoğunluğu olan 1.35 g/cm^3 değeri alınmıştır.

Şekil.5.1'de iyonik ve iyonik olmayan AAM jellerinin su içerisindeki hacimce şişme oranı q_v 'nin, ağyapıdaki AMPS mol fraksiyonu x_i 'ye bağlı değişimi görülmektedir.

Beklenildiği üzere hidrojenlerin iyonik grup (AMPS) içeriği arttıkça, ($x_i = 0.03$ 'e kadar) hacimce şişme oranı q_v hızla artmaktadır. Bunun nedeni zincirlerdeki AMPS ünitelerinin sayısındaki artış ile, bir başka deyişle jel fazının içi ve dışı arasındaki karşı iyon konsantrasyon farkının artışı ile, karşı iyonların meydana getirdiği osmotik basıncın artmasıdır.

Osmotik basınçtaki bu artış jelin şişmesine neden olur. Diğer taraftan şekilde görüldüğü gibi, x_i 'nin 0.03 ile 0.10 arasındaki değerlerinde hidrojenlerin su içersindeki şişme değerleri iyonik grup içeriklerinden hemen hemen bağımsızdır ve $q_v = 520 \pm 70$ gibi bir limit değerde sabit kalmaktadır.



Şekil.5.1: İyonik ve iyonik olmayan AAm jellerinin su içersindeki hacimce şişme oranı (q_v) ile jelin iyonik komonomer (AMPS) mol fraksiyonu (x_i) arasındaki değişim.

Şekil.5.1’de görülen deneysel sonuçların Flory-Rehner teorisi ile karşılaştırılabilmesi için polimer ağıyapı üniteleri ve çözücü molekülleri arasındaki boyut farklılıklarını gözönüne almak gerekmektedir. Molekül ağırlıkları sırasıyla 229, 71 ve 18 g/mol olan AMPS, AAm ve suyun molar hacimleri birbirinden çok farklıdır. Örneğin herbir AMPS ünitesi sudan 9 kat daha fazla hacim işgal etmektedir. Bu çalışmada suyun molar hacmi, bir segmentin molar hacmi olarak varsayılmaktadır.

Buna göre herbir AMPS ünitesi 9 segmentten oluşmakta, buna karşılık jel içersinde sadece tek bir hareketli karşı iyon (Na^+) yaratmaktadır.

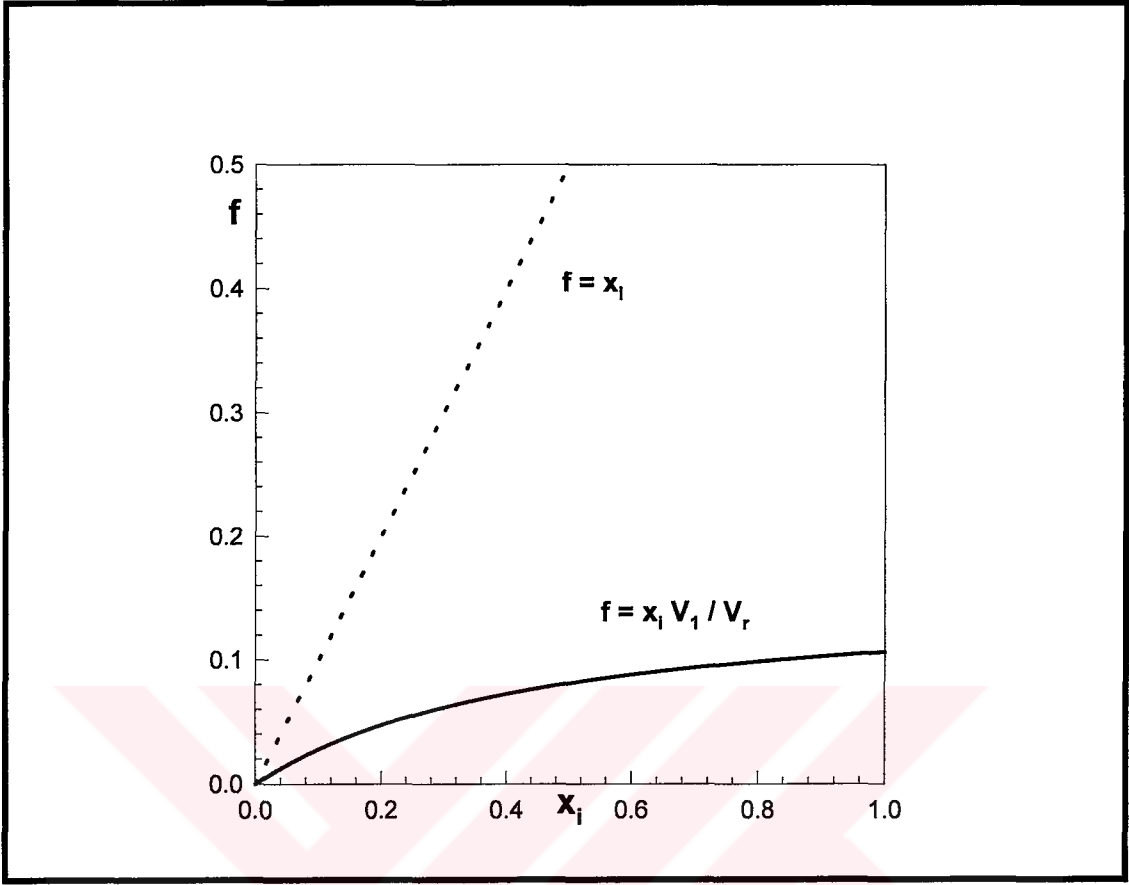
Bu durum dikkate alınarak, Flory-Rehner bağıntısındaki (2.94 no.lu eşitlik) f iyonik segmentlerin mol kesri ile x_i iyonik komonomer mol fraksiyonu arasında;

$$f = x_i \cdot \bar{V}_1 / \bar{V}_r \quad (5.1)$$

bağıntısı yazılabilir. Bağıntıda $\bar{V}_1$ çözücü moleküllerinin, $\bar{V}_r$ ise ağıyapıdaki zincirlerin ortalama molar hacmini göstermektedir.

Bu bağıntıdan yararlanarak, farklı x_i değerlerine sahip AAm jellerinin f değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda $\bar{V}_1$, 18 ml / mol olarak alınmış, $\bar{V}_r$ ise 4.1 no.lu eşitlik yardımı ile bulunmuştur.

Eşitlikte $\rho_{pol.}$ polimer yoğunluğu olarak PAAm’in yoğunluğu olan 1.35 g/cm³ değeri kullanılmıştır. Elde edilen f değerlerinin x_i ’ye bağlı değişimi Şekil.5.2’deki grafikte gösterilmiştir.



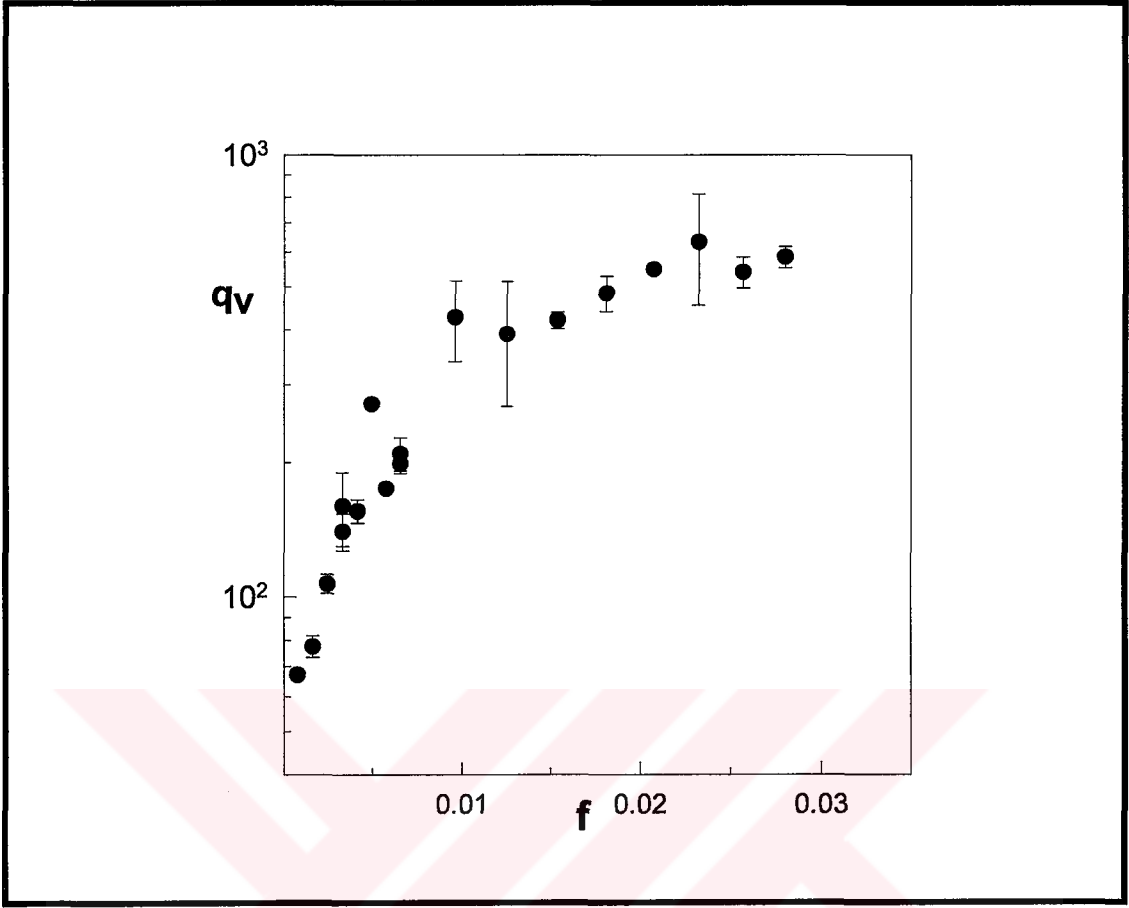
Şekil.5.2: İyonik ve iyonik olmayan AAm jellerinin, iyonik grup mol fraksiyonu (x_i) ile iyonik grup segmentlerinin mol fraksiyonu (f) arasındaki değişim.

Şekilde görüldüğü gibi monomer ünitelerinin ve çözücünün molar hacimlerinin farklı olmasından dolayı f değerleri x_i 'den sapmakta ve her zaman x_i 'den küçük değerler almaktadır.

Yüksek AMPS konsantrasyonlarında ise f hemen hemen hiç değişmemektedir.

5.1 no.lu eşitlikten hesaplanan f değerleri kullanıldığında, Şekil.5.1'deki $q_v - x_i$ grafiğinin yerini, Şekil.5.3'te görülen $q_v - f$ grafiği almaktadır.

Jellerin bu şişme davranışları Flory-Rehner teorisi ile açıklanırken jellerin fazla oranda şiştiği dikkate alınmalıdır. Bu durumda Flory-Rehner eşitliği (2.94 no.lu eşitlik) daha basit bir hale gelir.



Şekil.5.3: İyonik ve iyonik olmayan AAm jellerinin, su içersinde iyonik komonomer segmentlerinin mol fraksiyonlarına (f) bağlı hacimce şişme oranları (q_v)

Şöyle ki; yüksek oranlarda şişen jellerde jellerin hacimce şişme oranları $q_v \gg 1$ olduğuna göre, şişmiş jel içersindeki polimer hacim fraksiyonu $\nu_2 \ll 1$ 'dir. $\nu_2 \ll 1$ olması nedeniyle Flory-Rehner eşitliğinin ilk üç terimi diğerlerinin yanında ihmal edilebilir.

Diğer yandan $\nu_2 \ll 1$ için $\nu_2^{1/3} \cdot \nu_2^{0^{2/3}} \gg \nu_2 / 2$ olduğundan Flory-Rehner denklemi; $N^{-1} \cdot \nu_2^{1/3} \cdot \nu_2^{0^{2/3}} \propto f \cdot \nu_2$ haline indirgenir ve 2.5 no.lu eşitlik yardımıyla ν_2 , q_v cinsinden yazılarak,

$$q_v \propto (fN)^{3/2} (\nu_2^0)^{-1} \quad (5.2)$$

bağıntısı elde edilir. Başlangıç monomer konsantrasyonu c_0 , denemeler boyunca sabit tutulduğu için 2.10 no.lu eşitlikten ν_2^0 'ın sabit olduğu, diğer taraftan çapraz bağlayıcı oranının (X) sabit olmasından dolayı 2.15 no.lu eşitliğe göre, N teriminin (iki çapraz bağ arasındaki polimer ünitesi sayısı) sabit olduğu için, yukarıdaki q_v ile f arasındaki bağıntı;

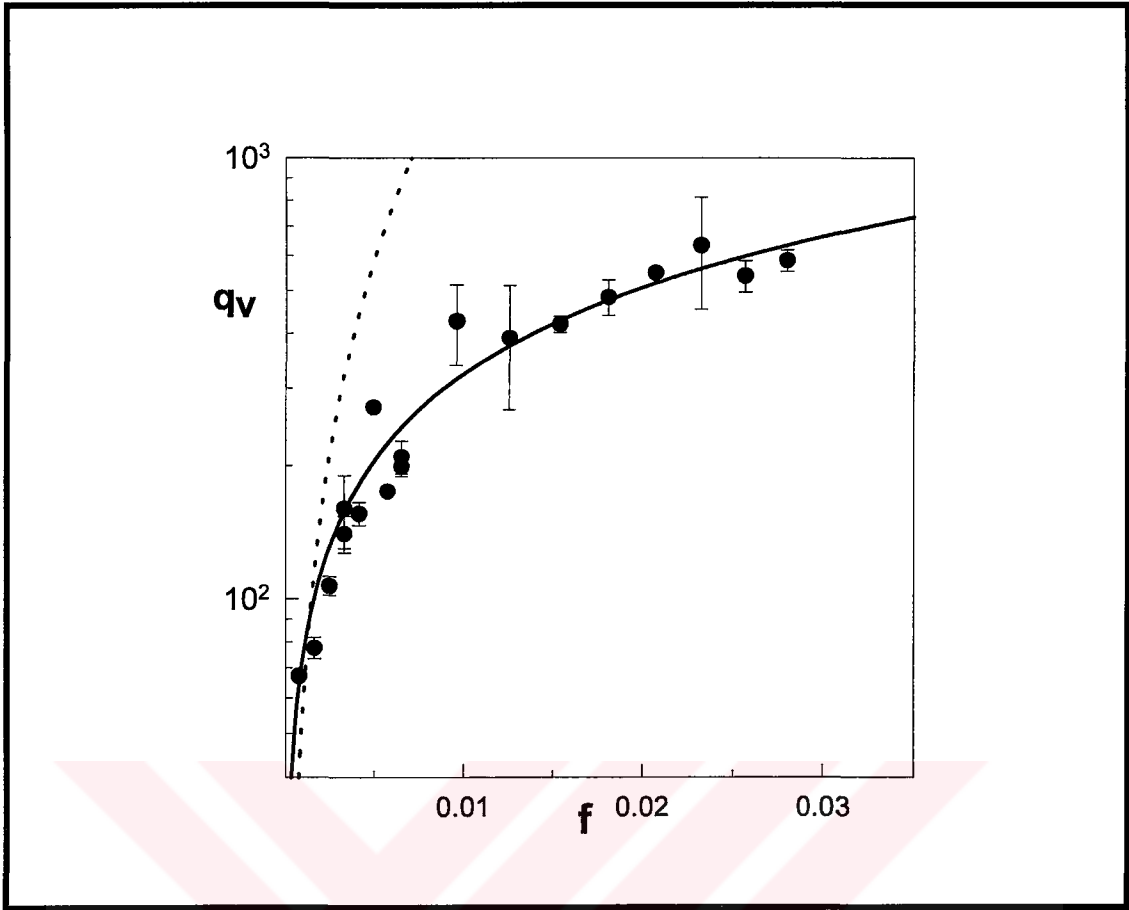
$$q_v \propto f^{3/2} \quad (5.3)$$

şeklinde yazılabilir.

Şekil.5.4'teki grafikte f ile q_v arasındaki bu teorik bağıntı ile deneysel sonuçlar arasındaki uyum karşılaştırılmaktadır. Şekilde görülen noktalı çizgiler 5.3 no.lu bağıntıyı göstermektedir. Kalın çizgi ise sembollerle gösterilen deneysel noktalara en küçük kareler metodu ile hesaplanan uyum eğrisidir. Bu eğriye göre q_v ile f arasında aşağıda verilen bağıntı bulunmuştur:

$$q_v \propto f^{0.66} \quad (5.4)$$

Görüldüğü gibi deneysel değerlerden yararlanarak elde edilen f 'in üs değeri 0.66, Flory-Rehner teorisi ile hesaplanan değer olan 1.5'tan çok daha küçüktür. Literatürde zayıf ve kuvvetli polielektrolit hidrojellerinin sudaki şişmelerinden 0.6 ile 0.63 arasında değişen parametre değerleri verilmektedir. [50,149,150]



Şekil.5.4: İyonik ve iyonik olmayan AAm jellerinin su içersinde, jelin iyonik segment mol fraksiyonuna (f) bağlı şişme oranlarının (q_v), Flory-Rehner teorisi ile karşılaştırılması.

Deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki bu farklılık iki şekilde açıklanabilir:

- Ağyapıdaki zincirlerin Gauss davranışından sapması,
- Osmotik olarak pasif karşı iyonların varlığı

Ağyapıdaki zincirlerin Gauss davranışından sapması:

$q_v \propto f^{3/2}$ bağıntısı polimer ağyapının Gaussian zincirlerinden oluştuğu düşünüldüğünde geçerlidir. 2. bölümde de açıklandığı üzere, Gauss zincirlerinde zincir uçları arasındaki uzaklık r (Bu uzaklık, ağyapıda iki çapraz bağ noktası arasındaki mesafeye karşılık gelir.) zincirin uzunluğu Nl' den çok çok küçük olmalıdır. ($r \ll Nl'$). Yani zincir çok gerilmemiş durumda bulunmalıdır. Ancak fazla

şişen jellerde, yani zincirin oldukça fazla gerildiği durumda $r \ll Nl$ ifadesinden sapma, başka bir deyişle Gauss davranışından sapma meydana gelmektedir.

Bunun yanısıra AAm ve BAAm monomerlerinden jel oluşumu esnasında , halka oluşumu ve çoklu çapraz bağlanma reaksiyonlarına sıkça rastlanır.[] Bu reaksiyonlar, oluşan ağyapı içersinde çapraz bağların homojen olarak dağılmamasına neden olur ve ağyapıdaki zincirlerin Gauss istatistiğinden sapma göstermesine katkıda bulunurlar.

Gaussian zincirlerinden oluşan ağyapı için 2.71 no.lu eşitlikte görüldüğü üzere ΔG_{el} , lineer şişme oranı α 'nın karesi ile artar. Ancak, ağyapı zincirlerinin Gauss istatistiğinden sapması durumunda yani jelin fazla şiştiği durumda ΔG_{el} , α 'nın daha büyük kuvvetleriyle artacaktır. Örneğin ΔG_{el} 'in α 'nın 5. kuvveti ile arttığı düşünüldüğünde;

$$\Delta G_{el} \propto \frac{3}{2} . R.T . \alpha^5 \quad (5.5)$$

yazılabilir. Bu durumda Flory-Rehner denklemi;

$$N^{-1} \nu_2^{2/3} \nu_2^{0.5/3} \propto f . \nu_2 \quad (5.6)$$

halini alır ve 2.5 no.lu eşitlik yardımıyla yukarıdaki eşitlikteki ν_2 , q_v cinsinden yazılarak aşağıdaki bağıntı elde edilir:

$$q_v \propto (f . N)^{3/5} (\nu_2^0)^{-1} \quad (5.7)$$

ν_2^0 ve N sabit olduğu için, yukarıdaki ifade $q_v \propto f^{3/5}$ ya da $q_v \propto f^{0.60}$ olarak yazılabilir. Eğer ΔG_{el} 'in, α 'nın 4. kuvveti ile arttığı düşünülürse;

$$\Delta G_{el} \propto \frac{3}{2}.R.T.\alpha^4 \quad (5.8)$$

yazılabilir ve Flory-Rehner eşitliğine göre fazla şişen jeller için yukarıda belirtilen gerekli kısaltmalar yapıldıktan sonra,

$$N^{-1}(\nu_2)^{-1}(\nu_2^0)^{4/3} \propto f.\nu_2 \quad (5.9)$$

bağıntısı elde edilir. 2.5 no.lu eşitlik yardımıyla ν_2 , q_v cinsinden yazıldığında yukarıdaki bağıntı aşağıdaki halini alır:

$$q_v \propto (f.N)^{3/4}(\nu_2^0)^{-1} \quad (5.10)$$

Yukarıda belirtildiği gibi ν_2^0 ve N terimleri sabit olduğu için q_v ile f arasında $q_v \propto f^{3/4}$ ya da $q_v \propto f^{0.75}$ şeklinde bir bağıntı elde edilir.

Bu bilgiler sonucunda elastik serbest enerji ΔG_{el} 'in lineer şişme oranı α 'nın 4. ve 5. kuvveti arasında bir değerle orantılı olması durumunda, sudaki hidrojjellerin gözlenen şişme davranışı açıklanabilmektedir.

Osmotik olarak pasif karşı iyonların varlığı:

Deneysel ve teorik sonuçların farklılığının bir diğer nedeni de şişmeye katkıda bulunmayan, şişmiş jel içinde etkin olmayan karşı iyonların varlığıdır. Polimer ağıyapıdaki AMPS ünitelerinin alkil grupları arasındaki hidrofobik etkileşimler

agregat oluşumuna, agregat oluşumu ise karşı iyonların bir kısmının jelin şişmesinde etkin olmamasına neden olur. Dolayısı ile jel, beklenilenden daha az şişer. Çünkü teorik olarak iyonik içeriğinden beklenen yük yoğunluğunun tümü şişmeye etki etmez. Şişmeye etki eden yük yoğunluğu Flory-Rehner eşitliğinden (2.94 no.lu eşitlik) yararlanarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$f = \frac{\ln(1 - \nu_2) + \nu_2 + \chi_{12}\nu_2^2 + N^{-1}(\nu_2^{1/3}\nu_2^{02/3} - \nu_2/2)}{\nu_2} \quad (5.11)$$

Bunun için ν_2 , χ_{12} , N ve ν_2^0 parametrelerinin bilinmesi gereklidir. Bunlardan ν_2 şişmiş jelin polimer hacim fraksiyonu, jelin şişme denemelerinden 2.14 no.lu eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. χ_{12} etkileşme parametresi ise poli(akrilamid)-su sistemi için literatürdeki 0.48 değeri kullanılmıştır. [129,131] Hesaplamalarda χ_{12} 'nin değeri sabit tutulmuştur. ν_2^0 jelin sentez sonrası polimer hacim fraksiyonu, sentez sırasında kullanılan monomer konsantrasyonu c_0 yardımıyla, 2.10 no.lu eşitlikten hesaplanmıştır.

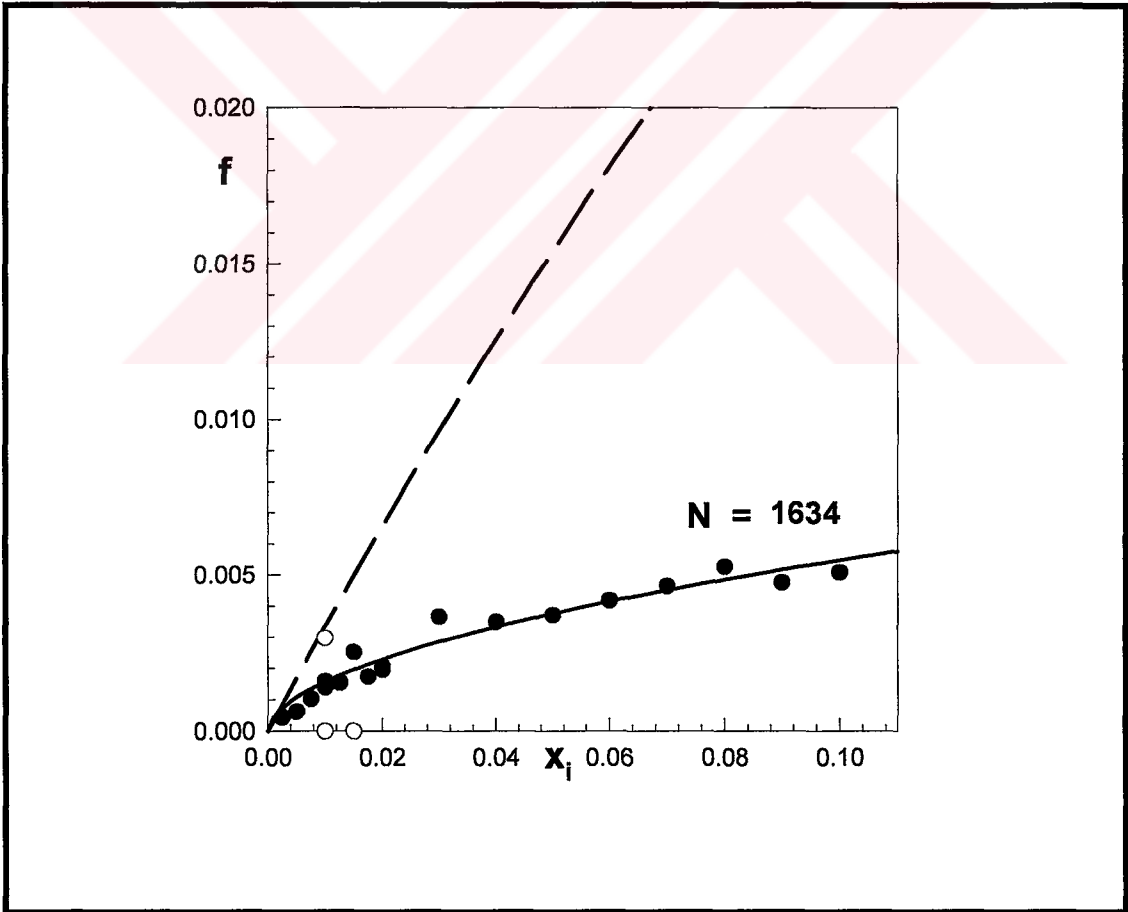
5.11 no.lu eşitlikte bilinmesi gereken son parametre olarak kalan N iki çapraz bağ arasındaki segment sayısı (çapraz bağ yoğunluğunun tersi) teorik olarak 2.15 no.lu eşitlik yardımıyla hesaplanabilmekle birlikte, özellikle AAm ağyapıda, çapraz bağlayıcının büyük bir kısmı etkin çapraz bağlar oluşturmadığı için gerçek N değeri, teorik N değerinden oldukça farklıdır ve bu nedenle deneysel olarak bulunması gereklidir.

O halde, 5.11 no.lu eşitlikte f değerlerinin yanısıra N değerleri de bilinmemektedir ve her ikisi de deneysel değerlerin yardımıyla bulunabilir.

Bunun için öncelikle f terimini ortadan kaldırarak, yani iyonik olmayan jelin ($f = 0$) hacimce şişme oranından ($q_v = 47 \pm 10$) yararlanarak 2.5 no.lu eşitlik yardımıyla ν_2 değerleri, ν_2 değerlerinden yararlanarak da 5.11 no.lu eşitlikten N değeri $N = 1634 \pm 800$ olarak bulunmuştur.

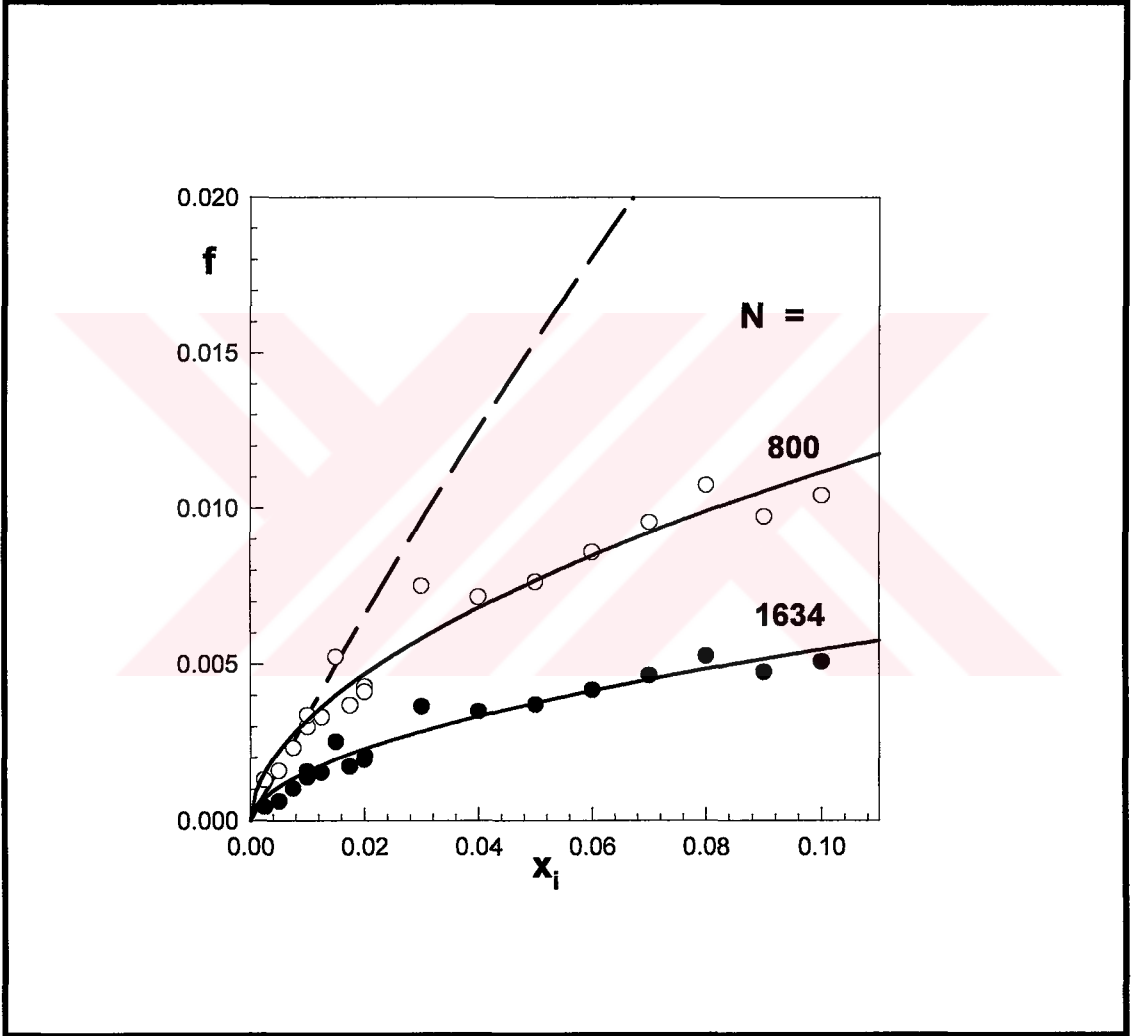
İyonik grup içeriği yani f değeri ne olursa olsun tüm jellerin çapraz bağ yoğunluğu sabit olduğu için, hesaplanan bu N değerinin tüm jeller için aynı olduğu düşünülmüştür. Bundan yararlanarak bu N değerini ve jelin şişme oranından hesaplanan ν_2 değerini kullanarak, jelin şişme esnasındaki etkin yük yoğunlukları, başka bir deyişle deneysel f değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda %1, 3, 6 ve 10 mol AMPS içeren PAAm jelleri için f etkin yük yoğunlukları sırası ile 3.3476×10^{-3} , 9.6240×10^{-3} , 0.0181 ve 0.0280 çıkmıştır. Hesaplanan bu deneysel f değerlerinin x_i 'ye göre değişimi Şekil.5.5'te görülmektedir.

Şekilde semboller 5.11 no.lu eşitlikten hesaplanan deneysel f değerlerini, kesikli çizgi ise karşı iyonların tümünün şişme prosesinde etkin olduğu durumu göstermektedir.



Şekil.5.5: Deneysel sonuçlardan hesaplanan f , iyonik grup segmentlerinin mol fraksiyonu ile x_i , iyonik komonomer mol fraksiyonu arasındaki değişim.

Grafikten anlaşıldığı üzere deneysel şişme değerlerinden elde edilen ağyapının şişmede etkin yük yoğunluğu f , kesikli çizgi ile gösterilen ve 5.1 no.lu eşitlikten hesaplanan teorik f yük yoğunluğu değerlerinden oldukça küçüktür. x_i değeri arttıkça bu sapma daha da artmaktadır. Sonuçlar jel sentezinde kullanılan AMPS monomerinin büyük oranlarda osmotik olarak etkin olmayan segmentler oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil.5.6: AAm jellerinin sudaki şişme denemelerinden elde edilen deneysel f değerleri ile x_i iyonik grup mol fraksiyonu arasındaki değişimin N , polimer ağyapının iki çapraz bağ noktası arasındaki ünite sayısına olan bağılığı.

Diğer taraftan hesaplamalar yeniden analiz edildiğinde deneysel f değerlerinin, hesaplamalarda kullanılan $N(1634 \pm 800)$ değerindeki standart sapmaya karşı

oldukça duyarlı olduğu görülmüştür. Örneğin $N = 800$ için yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen f değerleri Şekil.5.5'teki değerler ile birlikte Şekil.5.6'da görülmektedir.

Deneyisel veriler analiz edildiğinde su içersindeki iyonik AAm hidrojellerinin etkin yük yoğunluğu ve ağyapıdaki iyonik grup (AMPS) mol fraksiyonu arasında;

$$f = \frac{31}{N} \cdot x_i \quad (5.12)$$

şeklinde bir bağıntı ortaya çıkarılmıştır. Bu eşitliğe göre hesaplamalar yapıldığında elde edilen sonuçlara göre f, x_i ve N arasındaki bu değişim Şekil.5.6 'daki grafikte kesiksiz eğrilerle gösterilmiştir.

Sonuç olarak AAm jellerinin su içersindeki şişme davranışlarının Flory-Rehner teorisi ile açıklanabileceği ortaya çıkarılmıştır. Ancak bunun için yukarıda da açıklandığı üzere, öncelikle polimer segmentleri ile çözücü molekülleri arasındaki boyut farklılıkları, yani f 'in x_i 'ye eşit olmadığı gözönüne alınmalıdır. Diğer taraftan jeller, fazla oranda şiştiği için ağyapıyı oluşturan zincirlerin Gauss istatistiğinden saptığı, bu nedenle q_v ile f arasındaki teorik $q_v \propto f^{1.5}$ bağıntısının da sapma gösterdiği dikkate alınmalıdır. Jellerin şişme davranışını açıklamak için ifade edilen bir diğer durum da osmotik olarak pasif iyonlar, yani iyon çifti oluşumu nedeniyle, tüm iyonların şişme esnasında etkin olmamasıdır. Ağyapıdaki iyonik grup miktarı arttıkça, iyon çifti oluşumu da buna paralel olarak artacağı için, ağyapıdaki iyonik grup konsantrasyonunun artmasına rağmen bunların hepsi etkin olmamakta, etkin yük yoğunluğu 5.12 no.lu eşitlikten hesaplanabilmektedir.

Tüm bu noktalar gözönüne alındığında AAm jellerinin su içersindeki şişme davranışlarının Flory-Rehner teorisi ile uyum gösterdiği sonucu ortaya çıkmaktadır.

5.1.2. AAm Jellerinin PEG Eriyikleri İçindeki Şişme Davranışı

AAm jelleri ile yapılan çalışmaların ikinci kısmında iyonik olmayan ve %1, 3, 6 ve 10 mol oranlarında iyonik komonomer (AMPS) içeren AAm jellerinin, farklı molekül ağırlığına sahip PEG eriyikleri içersindeki şişme davranışları incelenmiş, deneysel sonuçlar Flory-Rehner eşitliği ile analiz edilmiştir.

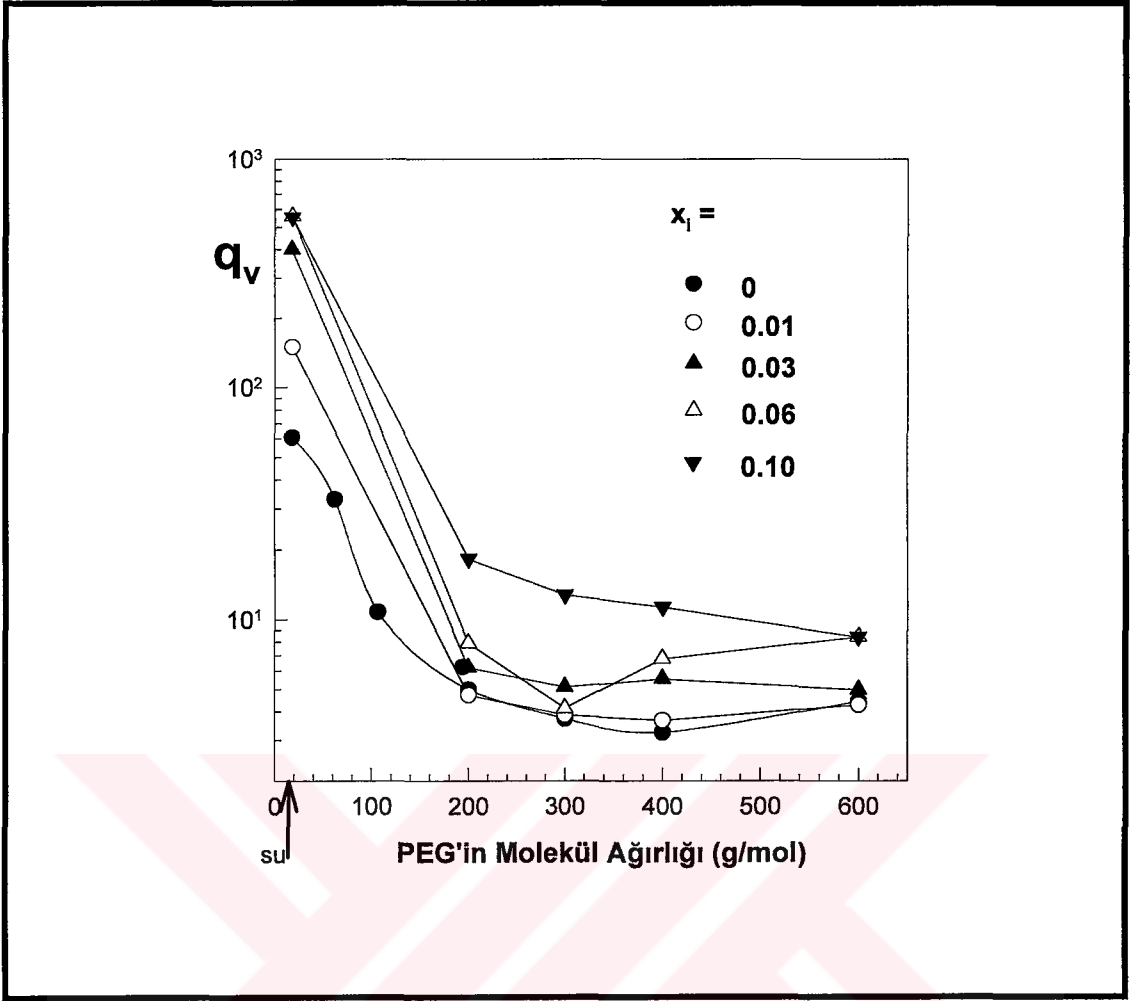
Molekül ağırlıkları 200, 300, 400 ve 600 g/mol olan PEG eriyikleri içersine konulan AAm jellerinin V/V_0 şişme oranlarından 2.5 no.lu eşitlik yardımıyla q_v hacimce şişme oranları elde edilmiştir.

Jellerin şişme oranlarının, PEG'in molekül ağırlığına göre değişimi Şekil.5.7'de gösterilmiştir. Grafikte monoetilenglikol (MEG), dietilenglikol (DEG) ve tetraetilenglikol (TEG) ait q_v şişme oranları literatürden alınmıştır.[20]

Şekilden görüldüğü üzere iyonik grup içeriği ne olursa olsun tüm jellerin q_v değeri, PEG'in molekül ağırlığının artışıyla azalmaktadır. Bu azalış PEG 200'e kadar hızlıdır. PEG 200'den sonra, daha yüksek molekül ağırlıklarına gidildikçe q_v neredeyse sabit kalmaktadır.

Jellerin bu davranışını Flory-Rehner eşitliği ile açıklamak için, eşitliğin bu ortamda sadece polimer ağyapı ve lineer polimerin bulunduğu durum için türetilen 2.100 no.lu ifadesi kullanılır. İfadedeki y terimi, lineer polimerin (PEG) segment sayısını göstermektedir. Buna göre PEG'in segment sayısı y ;

$$y = \frac{\bar{V}_{PEG}}{\bar{V}_1} = \frac{M.A_{PEG} / \rho_{PEG}}{\bar{V}_1} \quad (5.13)$$

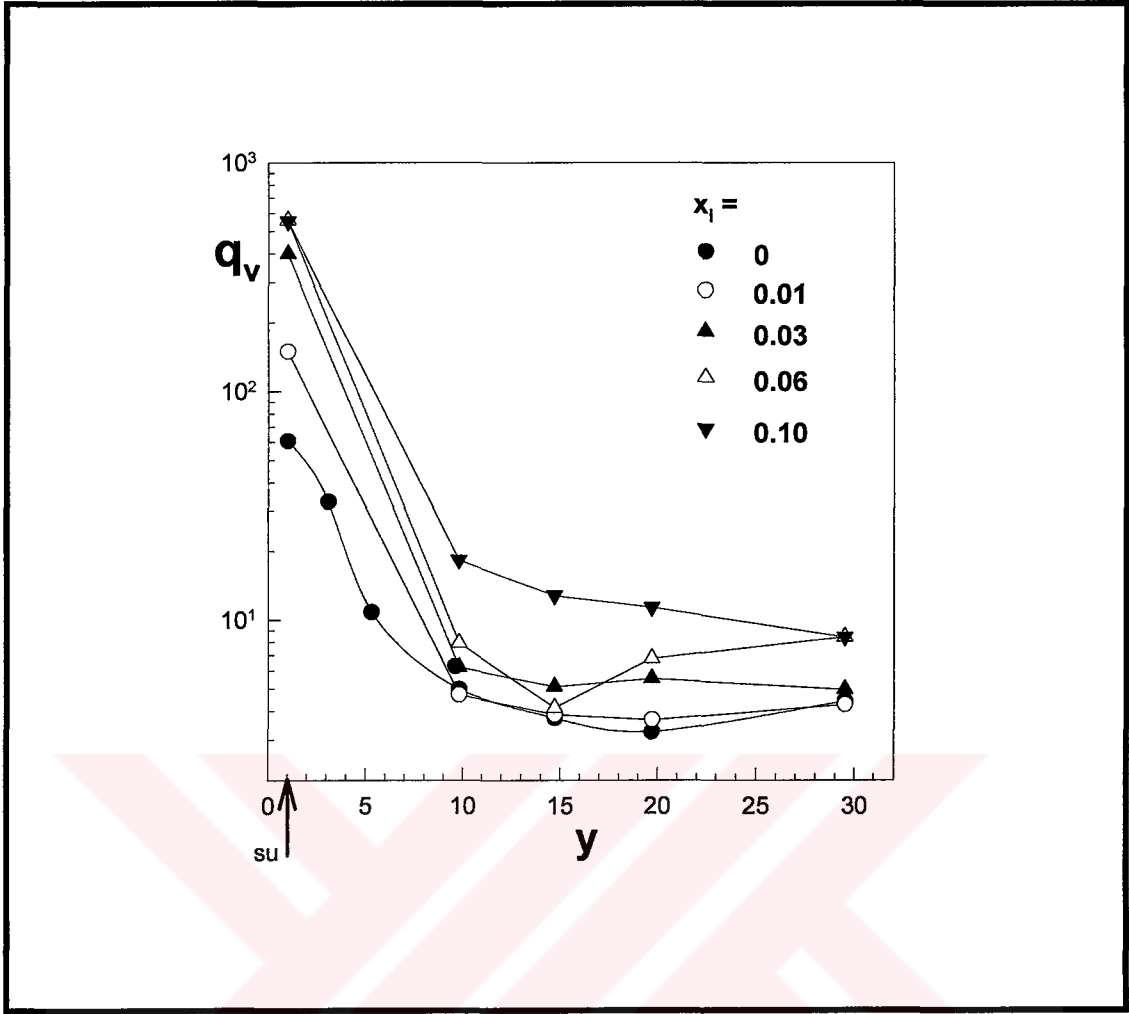


Şekil.5.7: PEG eriyikleri içerisinde bulunan AAm jellerinin, PEG'in molekül ağırlığına bağlı hacimce şişme oranları (q_v)

eşitliği ile gösterilebilir. Eşitlikte $\bar{V}_{PEG}$ ve $\bar{V}_1$, sırasıyla PEG'in ve suyun molar hacimlerini, $M.A._{PEG}$, PEG'in molekül ağırlığını, ρ_{PEG} ise yoğunluğunu göstermektedir.

Yukarıdaki eşitlikten yararlanarak PEG zincirlerinin y değerleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda PEG'in yoğunluğu (ρ_{PEG}) için PEG 200'den PEG 600'e kadar 1.13 g/cm³, mono-, di- ve tetraetilenglikol (MEG, DEG ve TEG) için ise sırasıyla 1.113, 1.114 ve 1.124 g/cm³ alınmıştır.

Hesaplamalar sonucunda PEG zincirlerinin y değerleri elde edilmiştir ve bunlara göre jellerin hacimce şişme oranlarının değişimleri Şekil.5.8'de gösterilmiştir.



Şekil.5.8: PEG eriyikleri içerisinde bulunan AAm jellerinin, PEG zincirlerinin segment sayısı y 'ye bağlı hacimce şişme oranları (q_v).

Jellerin Şekil.5.8'de görülen y değerlerine bağlı şişme davranışları, 2.100 no.lu eşitlikte gösterilen, Flory-Rehner'in polimer ağıyapı ve lineer polimerden oluşan sistem için çıkarılan ifadesi ile açıklanmıştır. Şişmede denge durumunda bu eşitlik sıfıra eşittir.

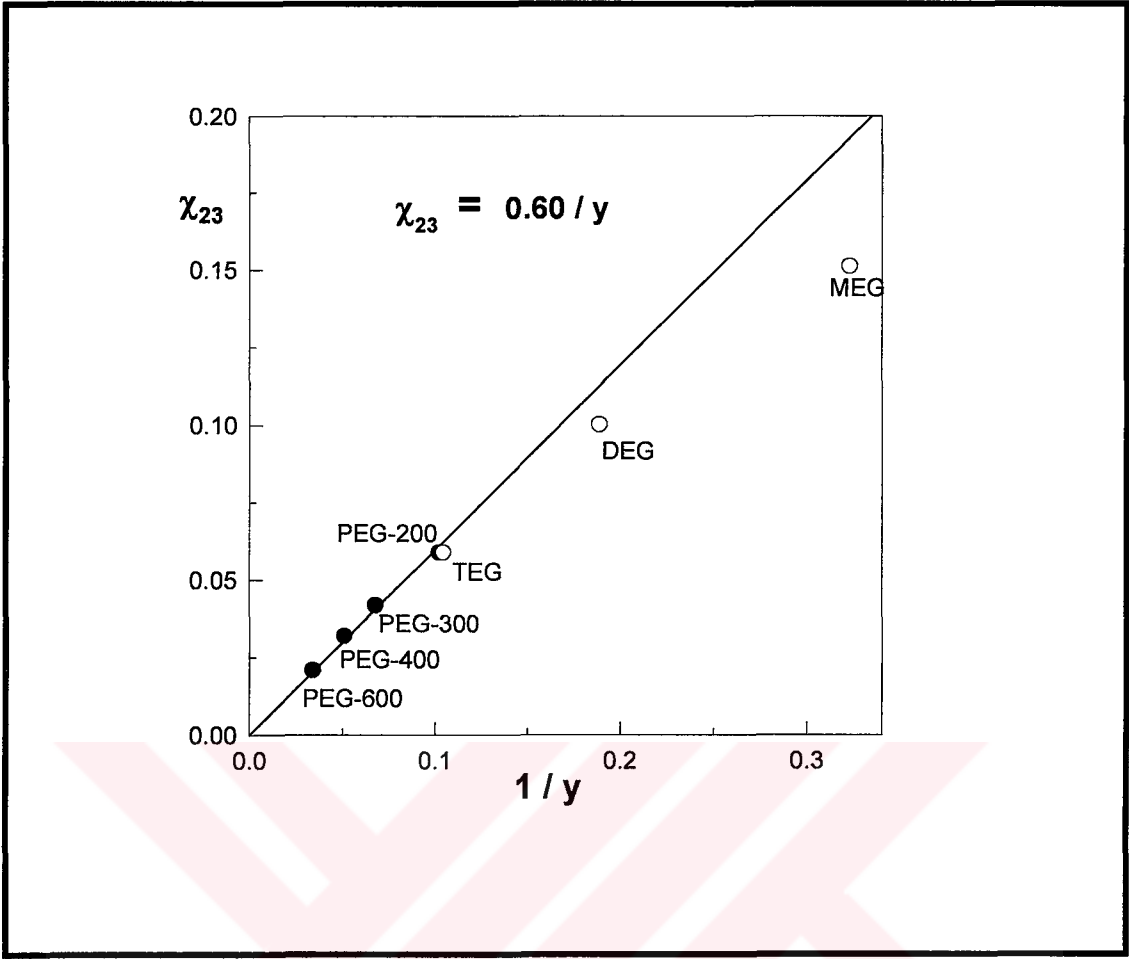
$$(1/y)\ln(1-\nu_2) + \nu_2/2 + \chi_{23} \cdot \nu_2^2 + N^{-1}(\nu_2^{1/3} \nu_2^{0.2/3} - \nu_2/2) - f\nu_2 = 0 \quad (5.14)$$

Yukarıdaki eşitlikte, bilinen dört parametre vardır: ν_2^0, ν_2, N ve y .

- ν_2^0 , jellerin sentezi sırasında kullanılan, monomer konsantrasyonu (c_0) ve polimer ağyapı segmentlerinin molar hacimleri ($\bar{V}_r$) yardımıyla 2.10 no.lu eşitlikten hesaplanmıştır. Eşitlikte yeralan $\bar{V}_r$ ise 4.1 no.lu eşitlikten elde edilmiştir. ρ_{pol} ile gösterilen PAAm yoğunluğu 1.35 g/cm^3 olarak alınmıştır.
- ν_2 , jellerin V/V_0 şişme oranından 2.7 no.lu eşitlik yardımıyla bulunmuştur.
- N değeri olarak, su içersinde gerçekleştirilen, önceki kısımda yeralan jellerle aynı jeller kullanıldığı için önceki kısımda hesaplanan N ($N=1634 \mp 800$) değerleri alınmıştır.
- y değerleri ise 5.13 no.lu eşitlikten PEG'in molekül ağırlığı ve yoğunluğu yardımıyla hesaplanmıştır.

Eşitlikte bilinmeyen iki parametre vardır: χ_{23} ve f . Önceki kısımda olduğu gibi, öncelikle f terimi ortadan kaldırılarak hesaplamalar yapılmıştır. f teriminin sıfır olduğu iyonik olmayan jel için, jele ait değerler yazılarak 5.14 no.lu eşitlik çözülmüş ve χ_{23} , polimer ağyapı-lineer polimer etkileşme parametresi hesaplanmıştır. İyonik olmayan jel için yapılan bu hesaplamalar, farklı y değerleri (Farklı molekül ağırlığına sahip PEG molekülleri) için ilgili ν_2 terimlerini kullanarak tekrarlanmıştır. Hesaplanan χ_{23} değerlerinin y 'ye göre değişimi $1/y$ 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil.5.9'da gösterilmiştir. Grafikte mono-, di- ve tetraetilenglikol (MEG, DEG ve TEG) ait değerler, literatürden alınan şişme oranlarından hesaplanmıştır. [20]

Grafikten görüldüğü gibi PEG'in molekül ağırlığı arttıkça, yani $1/y$ azaldıkça, χ_{23} azalmaktadır. χ_{23} 'ün lineer polimerin molekül ağırlığına olan bu bağılılığı, daha önceki çeşitli sistemlerde de gözlenmiştir. [15,151,152] Şekildeki düz çizgi deneysel noktalarla çok iyi bir uyum içersindedir. Fakat en iyi uyumu, PEG'in molekül ağırlığının 200'den 600'e kadar olan değeri sergiler.



Şekil.5.9: AAm ağyapı ile PEG molekülleri arasındaki etkileşme parametresi χ_{23} ile PEG zincirlerinin segment sayısı y arasındaki değişim.

Orjinden geçen bu doğru aşağıdaki bağıntıyı verir:

$$\chi_{23} = \frac{0.60}{y} \quad (5.15)$$

Grafikte MEG, DEG ve TEG için görülen sapma, molekül ağırlıklarının düşük olması nedeniyle şişme prosesinde bunların lineer polimer yerine organik çözücü olarak hareket etmelerinin bir sonucudur.

Şekil 5.9’da görülen, PEG’in molekül ağırlığının artışı ile χ_{23} ‘ün azalması, Şekil.5.8’deki iyonik olmayan jelin davranışını çok iyi bir şekilde açıklamaktadır.

Diğer taraftan iyonik jellerin davranışını açıklamak için de 5.14 no.lu eşitlikten yararlanmıştır. χ_{23} değeri ağyapı zincirlerindeki yük sayısından bağımsız olduğu için iyonik grup içeriği ne olursa olsun bütün iyonik jeller için, yukarıda PEG’in segment sayısına göre hesaplanan χ_{23} değerleri kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, iyonik jeller için teorik olarak q_v ile y arasındaki ilişki incelendiğinde Şekil.5.8’de görülen deneysel sonuçların tersine, PEG’in molekül ağırlığındaki artışın, iyonik jelin hacminde hemen hemen hiçbir değişikliğe neden olmadığı sonucu ortaya çıkar.

Teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki bu farklılığın nedeni, ortamın polaritesi, başka bir deyişle dielektrik sabitidir. Polimerlerin dielektrik sabiti (ϵ) 1’e çok yakındır. Suyun dielektrik sabiti ise 80’dir. Bilindiği gibi dielektrik sabiti düşük çözeltiler içersinde iyon çifti oluşumu daha fazladır.[153-156]

Bu nedenle dielektrik sabiti yüksek su içersinde serbest halde bulunan karşı iyonlar, dielektrik sabiti düşük olan PEG içersinde iyon çiftleri oluşturmak üzere AMPS ünitelerine sıkıca bağlanırlar. Bu iyon çifti oluşumu nedeniyle de ağyapıdaki etkin yük yoğunluğu azalır ve jel iyonik içeriğinden beklenenin tersine PEG’in molekül ağırlığı arttıkça büzülür.

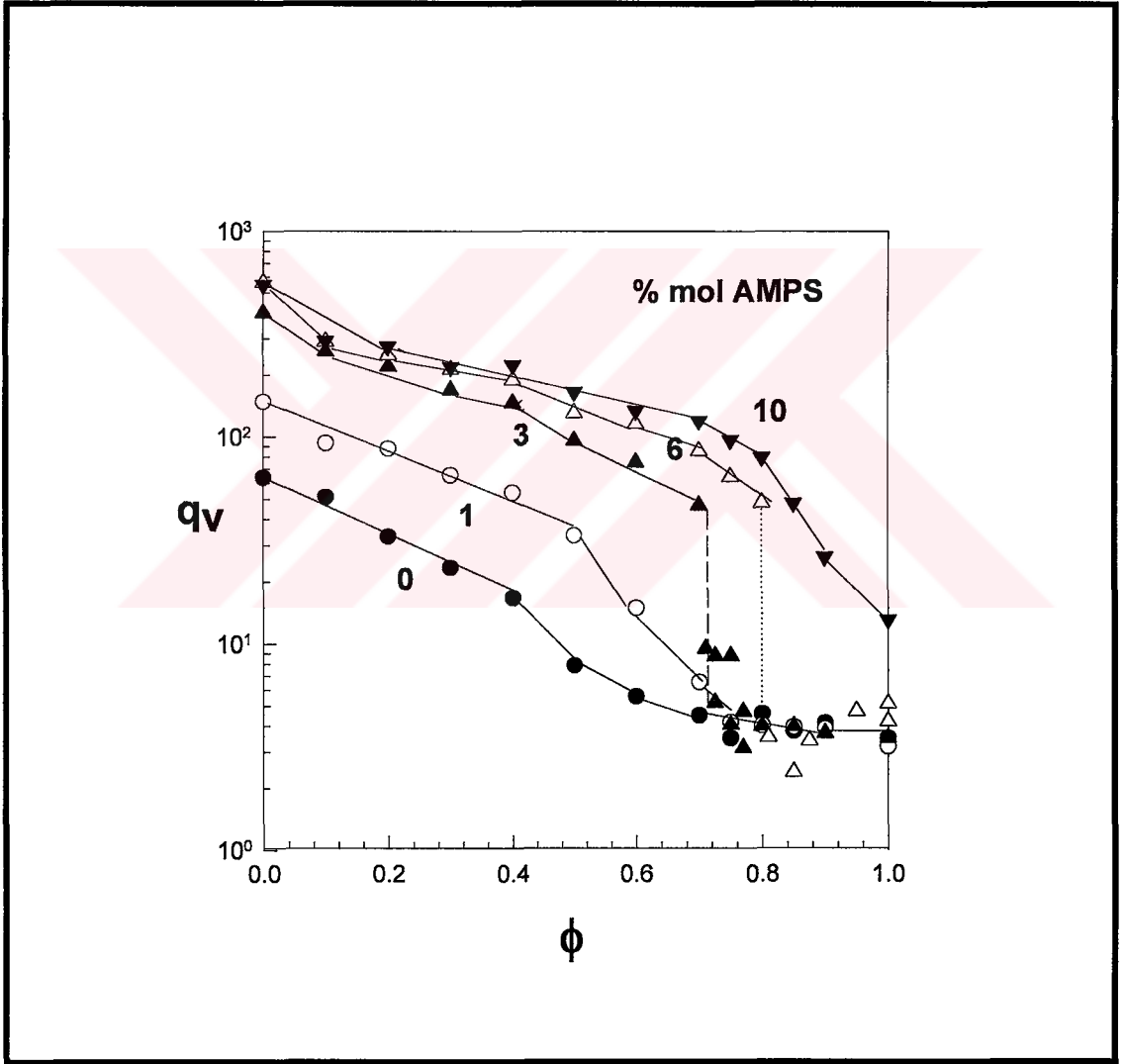
İyonik jellerde olduğu gibi, iyonik olmayan jellerin de şişme oranı, lineer polimerin boyutunun artması ile azalır. İyonik olmayan jellerde bunun nedeni, lineer polimerin molekül ağırlığının, başka bir deyişle zincir uzunluğunun artması ile zincirlerin karışma entropilerinin azalmasıdır. Karışma entropisi azaldıkça, çözelti fazındaki osmotik basınç azalır ve jel büzülür.

5.1.3. AAm Jellerinin Sulu PEG Çözeltileri İçindeki Şişme Davranışı

AAm jelleri ile yapılan çalışmaların son kısmında ise, iyonik olmayan ve %1, 3, 6 ve 10 mol oranlarında iyonik komonomer (AMPS) içeren AAm jellerinin, farklı hacim

oranlarında PEG 300 içeren sulu PEG çözeltileri içersindeki şişme davranışları incelenmiş, deneysel sonuçlar Flory-Rehner eşitliği ile analiz edilmiştir.

Hacimce %10'dan 100'e kadar değişen oranlarda PEG 300 içeren PEG-su karışımlarına konulan AAm jellerinin, V/V_0 şişme oranlarından 2.5 no.lu eşitlik yardımıyla q_v hacimce şişme oranları elde edilmiştir. Dış çözeltideki PEG 300 hacim fraksiyonu ϕ 'ye göre değişen q_v 'nin bu değişimi Şekil.5.10'da gösterilmiştir.



Şekil.5.10: Hacimce %10'dan 100'e kadar değişen oranlarda PEG 300 içeren PEG-su karışımlarına konulan AAm jellerinin, dış çözeltideki PEG hacim fraksiyonu ϕ 'ye bağlı hacimce şişme oranları (q_v)

Grafikte semboller 5 ayrı yük yoğunluğuna sahip ($x_i = 0, 0.01, 0.03, 0.06$ ve 0.1) AAm jelinin değişen ϕ değerleri karşısındaki şişme değerlerini göstermektedir. Şekildeki eğriler deneysel şişme değerlerine göre şişme davranışlarına, kesikli çizgiler ise faz geçiş bölgelerine karşılık gelmektedir.

Şekilden görüldüğü üzere jel fazının dışında PEG konsantrasyonu ϕ arttıkça jellerin hacmi azalmakta, başka bir deyişle jeller büzülmemektedir. İyonik olmayan AAm jeli, bütün PEG konsantrasyonlarında büzülmemekte, PEG konsantrasyonu %80'e vardıkdan sonra nispeten dış çözeltideki bileşimden etkilenmemektedir.

Benzer şekilde en düşük ve en yüksek derecede iyonik grup içeren jeller de ($x_i = 0.01$ ve 0.1) bütün PEG konsantrasyonlarında hacimlerini yavaş bir şekilde değiştirirler. Buna karşılık $x_i = 0.03$ ve 0.06 olan jeller belirli bir PEG konsantrasyonunda ani bir faz geçişi gösterirler. Grafikte noktali çizgilerle gösterilen konsantrasyon aralığında şişmiş ve büzülmüş durumların her ikisi birden gözlenebilir. Ancak bu ikisi arasında bir geçiş durumuna rastlanmaz. Bu deneysel bulgular, bu konsantrasyon aralıklarında birinci dereceden bir faz geçişi olduğunu ortaya çıkarmıştır. Jelin hacmindeki bu ani değişim %3 AMPS içeren AAm jeli için $\phi = 0.70 - 0.71$, %6 AMPS içeren AAm jeli içinse $\phi = 0.80 - 0.81$ ile gösterilen kritik PEG konsantrasyonlarında gözlenmiştir. Görüldüğü üzere, ağyapının iyonik grup içeriği arttıkça, faz geçişinin meydana geldiği ϕ değeri ve faz geçişinin büyüklüğü artmaktadır.

Deneysel olarak gözlenen bu durumu teorik olarak açıklamak için Flory-Rehner eşitliğinin çözücü-polimer ağyapı-lineer polimer'den oluşan üçlü sistem için çıkarılan 2.108, 2.109, 2.110 ve 2.111 no.lu eşitliklerden yararlanılmıştır. Jel şişme dengesine ulaştığında 2.108 ile 2.109 ve 2.110 ile 2.111 no.lu eşitlikler birbirine eşit olacağı için, bu durumdan yararlanarak 2. bölümde de açıklandığı üzere 2.113 ve 2.114 no.lu eşitlikler çıkarılmıştır. İşte bu iki eşitlik paralel olarak çözülerek jelin lineer polimer çözeltisi içindeki şişme prosesinde sahip olacağı teorik ν_2 ve ν_3 değerleri hesaplanabilir. Ancak bunun için öncelikle bu iki eşitlikte yer alan ve aşağıda maddeler halinde sıralanan parametrelerin önceden hesaplanmış olması gerekmektedir.

- PEG zincirlerinin segment sayısı (y): Bu denemede kullanılan PEG 300 için y , segment sayısı 5.13 no.lu eşitlikten PEG'in moleköl ağırlığı yardımıyla 14.7 olarak hesaplanmıştır.
- Jelin sentez sonrası polimer hacim fraksiyonu (ν_2^0): ν_2^0 , jellerin sentezi sırasında kullanılan monomer konsantrasyonu ($c_0 = 0.7 \text{ M}$) yardımıyla 2.10 no.lu eşitlikten hesaplanmıştır. Hesaplamalarda $\bar{V}_r$, polimer ağyapı segmentlerinin molar hacmi için 4.1 no.lu eşitlikten elde edilen değerler kullanılmıştır. 4.1 no.lu eşitlikte $\rho_{pol.}$, polimer yoğunluğu olarak poli(akrilamid)in yoğunluğu olan 1.35 g/cm^3 değeri alınmıştır.
- Ağyapıda iki çapraz bağ noktası arasındaki ünite sayısı (N): İyonik olmayan jelin ($f = 0$) hacimce şişme oranından ($q_v = 47 \pm 10$) yararlanarak 2.5 no.lu eşitlik yardımıyla ν_2 değerleri, ν_2 değerlerinden yararlanarak da 2.94 no.lu eşitlikten $N = 1634 \pm 800$ olarak hesaplanmıştır. İyonik grup içeriği, yani f değeri ne olursa olsun tüm jellerin çapraz bağ yoğunluğu (X) sabit olduğu için dolayısı ile 2.15 no.lu eşitliğine göre N değeri sabit olduğu için, bu N değerinin çalışmadaki tüm jeller için aynı olduğu düşünülmüş ve hesaplamalarda aynı N değeri kullanılmıştır.
- PAAm ağyapı ile su arasındaki etkileşme parametresi (χ_{12}): χ_{12} etkileşme parametresi olarak, literatürdeki değeri olan 0.48 alınmıştır.[129,131]
- PAAm ağyapı ile PEG arasındaki etkileşme parametresi (χ_{23}): χ_{23} etkileşme parametresi olarak 5.15 no.lu eşitlikten PEG 300 yani $y = 14.7$ için 0.041 olarak hesaplanmıştır.
- Su ve PEG etkileşme parametresi (χ_{13}): χ_{13} etkileşme parametresi olarak önce, literatürdeki değeri olan 0.45 alınmıştır. [157] Ancak yukarıdaki

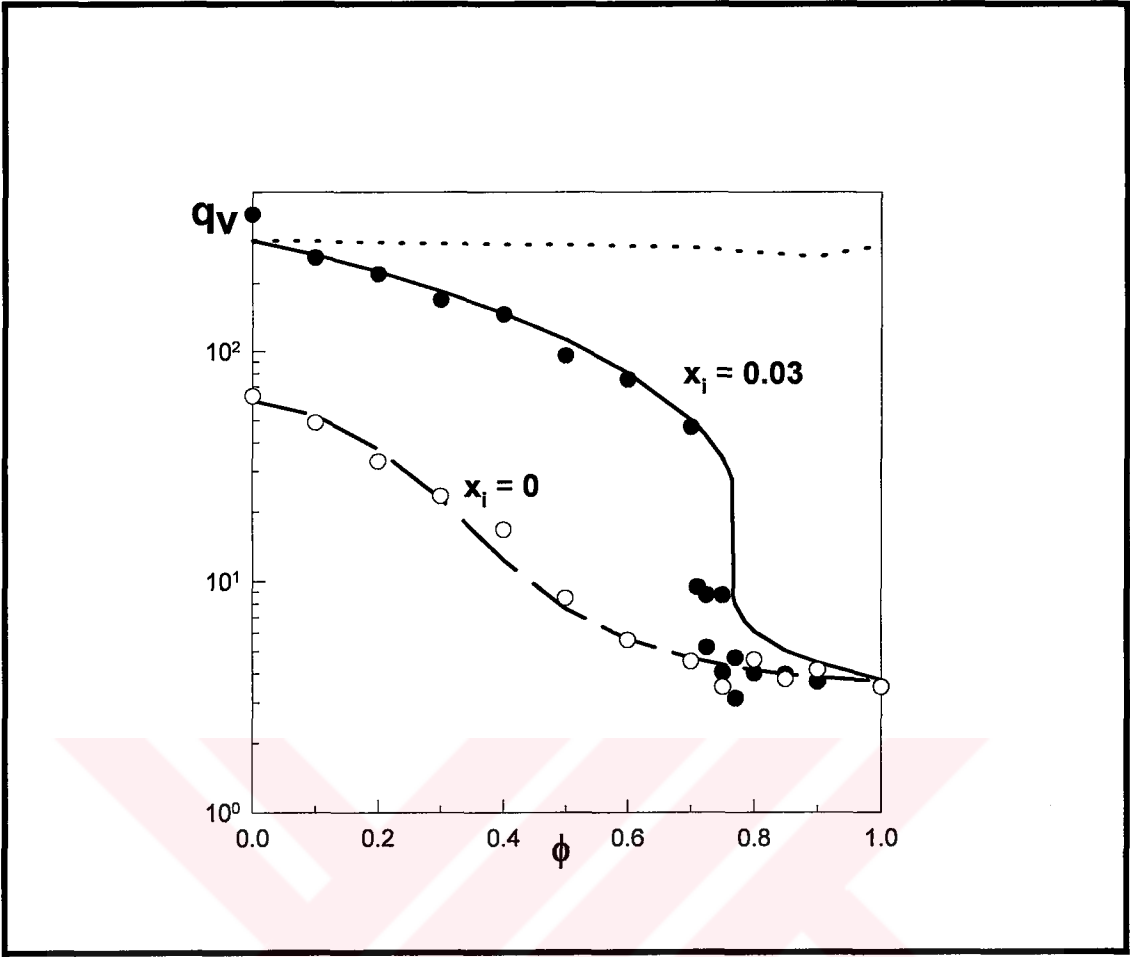
parametreler yardımıyla 2.113 ve 2.114 no.lu eşitliklerin paralel çözümü sonucunda elde edilen teorik ν_2 , dolayısı ile teorik q_v şişme değerleri, deneysel şişme değerlerinden oldukça farklı çıkmıştır. Bu nedenle deneysel ν_2 değerlerine en iyi uyumu sağlayacak χ_{13} parametresi 2.113 ve 2.114 no.lu eşitliklerin paralel çözümü ile hesaplanmıştır. Hesaplamalar χ_{13} 'ün dış çözültideki PEG konsantrasyonuna (ϕ) bağlı aşağıda görülen bir fonksiyon olduğunu ortaya çıkarmıştır:

$$\chi_{13} = 0.31 - 0.21\phi + 0.11\phi^2 \quad (5.16)$$

χ_{13} 'ün ϕ 'ye bağlı bu değişimi dikkate alınarak, yukarıda sıralanan parametreler yardımıyla 2.113 ve 2.114 no.lu eşitlikler çözüldüğünde jellerin teorik ν_2 değerleri, bundan yararlanarak 2.5 no.lu eşitlikten teorik q_v değerleri hesaplanmıştır. Şekil.5.11'de iyonik olmayan ve %3 AMPS içeren jellerin deneysel ve teorik şişme oranları birarada görülmektedir. Grafikte semboller deneysel değerleri, kesikli çizgilerle gösterilen eğri iyonik olmayan jelin teorik şişme değerlerini, noktali çizgilerle gösterilen eğri ise %3 AMPS içeren jelin teorik şişme oranlarını göstermektedir.

Grafikten de görüldüğü üzere iyonik olmayan jel için deneysel ve teorik sonuçlar birbirleriyle son derece uyum içersindedir. Ancak %3 AMPS içeren jelde bu uyumdan bahsetmek söz konusu değildir.

Bu farklılığın nedenini ortaya çıkarmak için teorik ve deneysel q_v değerleri ile f iyonik segmentlerin mol fraksiyonu arasındaki ilişki incelenmiş, şişmede etkin yük yoğunluğu bulunmaya çalışılmıştır.



Şekil.5.11: İyonik olmayan ve %3 AMPS içeren AAm jelinin dengedeki hacim şişme oranları q_v 'nin dış çözeltideki PEG 300'ün hacim fraksiyonu ϕ 'ye göre değişimi.

- Şişmede etkin yük yoğunluğu (f): İyonik jellerin teorik şişme oranlarının hesaplanmasında ağyapının şişmede etkin olan yük yoğunluğunu önceden bilmek gerekmektedir. Çünkü bilindiği gibi şişme esnasında ağyapı üzerindeki tüm iyonik gruplar etkin olamamaktadır. Özellikle ortamda PEG gibi bir polimer varsa bu durum oldukça önem kazanmaktadır. Bilindiği gibi PEG, ortamın dielektrik sabitini düşürerek jel içersinde iyon çifti oluşumunu artırır. Dolayısıyla yük yoğunluğunu azaltır. Bu azalmayı aşağıdaki eşitlikle göstermek mümkündür:

$$f = f_0(1 - A\phi) \quad (5.17)$$

Eşitlikte f_0 ve f , sırası ile su ve PEG çözeltileri içersindeki ağyapının yük yoğunluklarını göstermektedir. Ağyapının su içersindeki etkin yük yoğunluğu 5.12 no.lu eşitlikten x_i ve N değerleri yardımı ile hesaplanmıştır. Eşitlikteki diğer parametre A ise, saf PEG eriyiği içersinde bulunan jelde, iyon çifti oluşturan fraksiyonu gösteren sabittir ve 2.100 no.lu eşitlikten, jelin saf PEG eriyiği içersindeki şişme oranları q_v , dolayısı ile 2.5 no.lu eşitlikten bulunan deneysel ν_2 değerlerinden elde edilmiştir. Buna göre $x_i < 0.10$ hidrojelleri için $A = 1$, $x_i = 0.10$ olan hidrojel içinse $A = 0.9$ olduğu ortaya çıkarılmıştır.

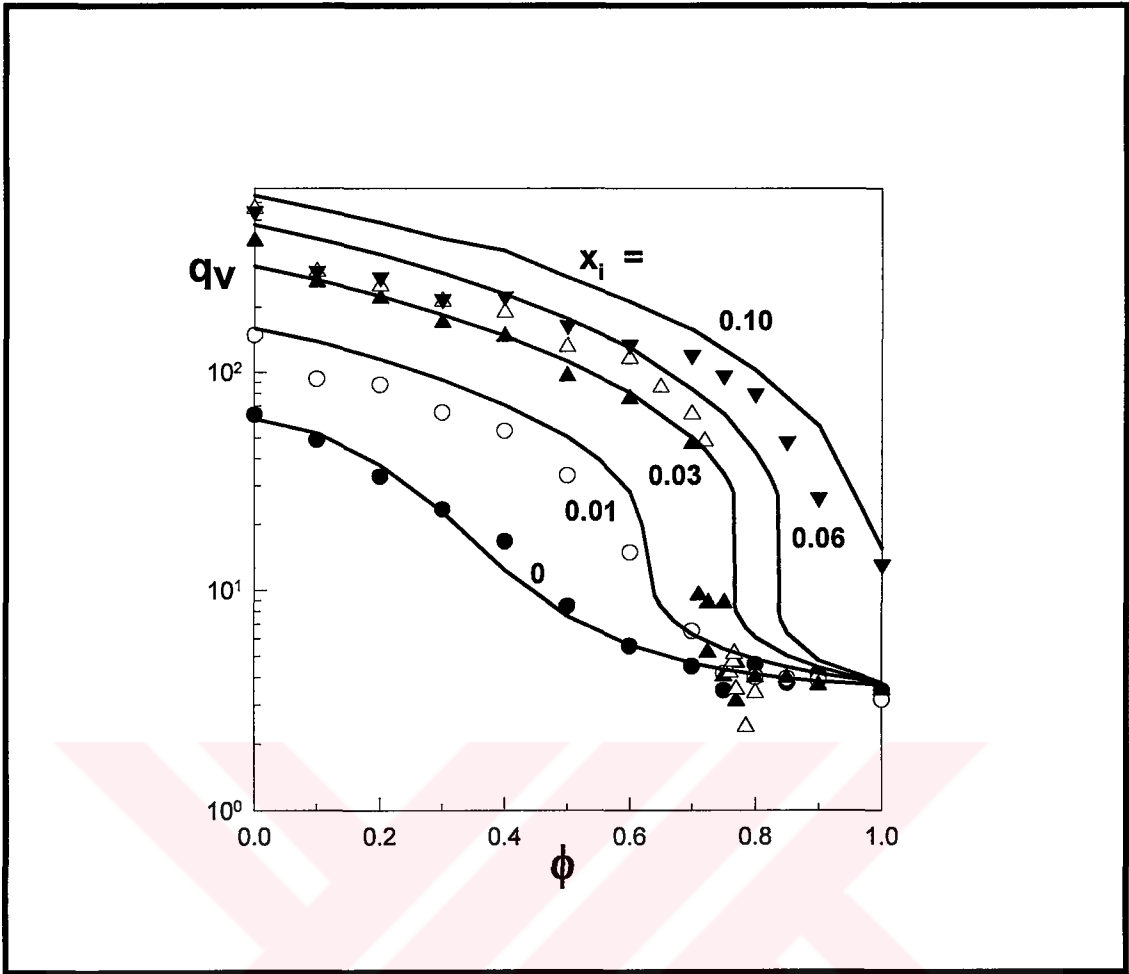
Buna göre Şekil.5.11'de deneysel ve teorik şişme oranları görülen %3 AMPS jelinin, yukarıda sıralanan tüm parametreler yardımıyla 2.113 ve 2.114 no.lu eşitliklerden gerçek teorik şişme değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Şekil.5.11'de kalın çizgi ile görülmektedir.

Şekilden görüldüğü üzere yukarıda değinilen tüm parametreler dikkate alındığında Flory-Rehner teorisi, polimer çözeltileri içersinde bulunan iyonik AAm jelinin şişme ve büzülme davranışını doğru olarak belirler.

Eğer PEG konsantrasyonunun artışı ile ağyapının etkin yük yoğunluğundaki azalma dikkate alınmamış olsaydı, yani yük yoğunluğunun sabit bir değerde olduğu düşünülseydi ($f = f_0$) Flory-Rehner teorisinden elde edilen sonuçlara göre Şekil.5.11'de noktalı çizgilerle görüldüğü gibi, bütün PEG konsantrasyonlarında iyonik jelin hacmi aynı kalacaktı.

Diğer tüm iyonik jeller için etkin yük yoğunlukları dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen teorik şişme değerleri Şekil.5.12'de topluca görülmektedir.

Şekilde semboller deneysel değerleri, kalın çizgiler teorik sonuçları, kesikli çizgiler ise faz geçiş bölgelerini göstermektedir.



Şekil.5.12: Farklı miktarda iyonik grup içeriklerine sahip AAm jellerinin şişme oranlarında (q_v), dış çözeltideki PEG konsantrasyonu ϕ ' nin etkisinin teorik sonuçlarla karşılaştırılması

Genel olarak incelendiğinde teorik ve deneysel sonuçların uyum içinde oldukları görülmektedir. Örneğin deneysel olarak sırasıyla $\phi = 0.70 - 0.71$ ve $0.80 - 0.81$ aralığında birinci dereceden faz geçişi gösteren $x_i = 0.03$ ve 0.06 hidrojelleri için yapılan teorik hesaplamalar sırası ile $\phi = 0.766$ ve 0.873 'de birinci dereceden faz geçişini vermiştir.

Bu hesaplamalarda 2.113 ve 2.114 no.lu eşitlikler kullanılmış, 2. bölümde de açıklandığı üzere, bu eşitlikleri sağlayan üç ayrı kök değeri (ν_2) saptanmıştır. Bu değerlerden biri jelin şişme esnasındaki durumuna jelin kararlı olmaması nedeni ile uygun gelmediği için alınmamıştır. Diğer iki ν_2 , dolayısı ile q_v değeri aynı şartları sağlamaktadır. İşte bu aynı şartı sağlayan, bir başka ifade ile aynı ϕ değerine sahip

olan farklı şişme oranları (farklı q_v değerleri), jelin birinci dereceden faz geçişi gösterdiğini kanıtlamaktadır. Buna göre bu eşitliklerde üç ayrı kök (v_2 değeri) veren ϕ değeri hesaplanarak bu jellerin teorik olarak birinci dereceden faz geçişi yapacakları ϕ değerleri bulunmuştur.

Diğer taraftan $x_i = 0.1$ olan hidrojel için yapılan denemelerde, bütün PEG konsantrasyonlarında jelin sürekli olarak büzüldüğü görülmüştür. Çünkü jel, saf PEG eriyiğinde ($\phi = 1$) bile olsa $A = 0.9$ olduğu için $f = f_0(1 - A\phi)$ bağıntısına göre ağyapıda karşı iyonların %10'u iyon çifti oluşturmadan kalmıştır. Bu durum PEG çözeltilerine konulan ağyapının büzülmesine engel olmaktadır. Eğer PEG 300 içinde hidrojellerin bütün yükleri korunsaydı $\phi = 0.875$ 'te birinci dereceden faz geçişi olacağı beklenirdi.

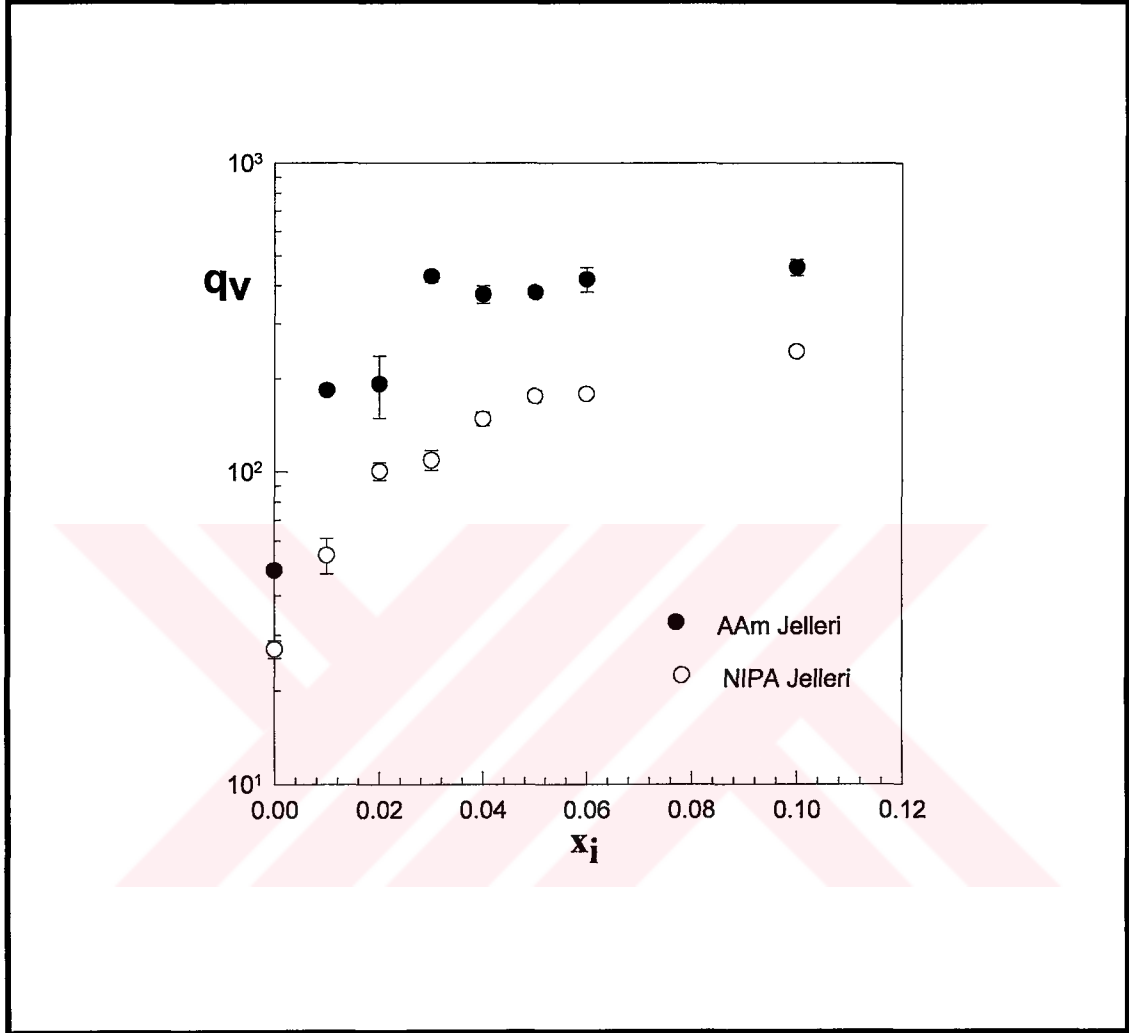
5.2. NIPA Jelleri ile Yapılan Çalışmaların Sonuçları

5.2.1. NIPA Jellerinin Su İçersindeki Şişme Davranışları

NIPA jellerinin su içersindeki şişme davranışlarının ve jelin iyonik içeriğinin bu davranışa etkisinin incelendiği bu kısımda, iyonik olmayan ve %1, 3, 6 ve 10 mol oranlarında iyonik komonomer (AMPS) içeren NIPA jelleri kullanılmıştır. Jellerin su içersindeki şişme denemelerinden V/V_0 şişme oranları elde edilmiş, 2.5 no.lu eşitlikten yararlanarak q_v hacimce şişme oranları hesaplanmıştır. Şekil.5.13'te iyonik ve iyonik olmayan NIPA jellerinin su içersindeki hacimce şişme oranı q_v 'nin, ağyapıdaki AMPS mol fraksiyonu x_i 'ye bağlı değişimi görülmektedir. Grafikte mukayese amacı ile aynı oranda iyonik grup içeriğine sahip AAm jellerinin şişme oranları da verilmiştir.

Şekilden görüldüğü üzere NIPA jelleri de artan AMPS mol fraksiyonu x_i ile giderek artan oranlarda şişmektedir. Şekilden görülen bir diğer sonuç da NIPA jellerinin aynı miktarda iyonik grup içeren AAm jellerinden daha az şiştikleridir. Bunun nedeni NIPA ağyapıdaki izopropil gruplarının varlığıdır. İzopropil gruplarının hidrofobik

karakteri ağyapının su içersinde AAm ağyapıya kıyasla daha az oranda şişmesine neden olur.



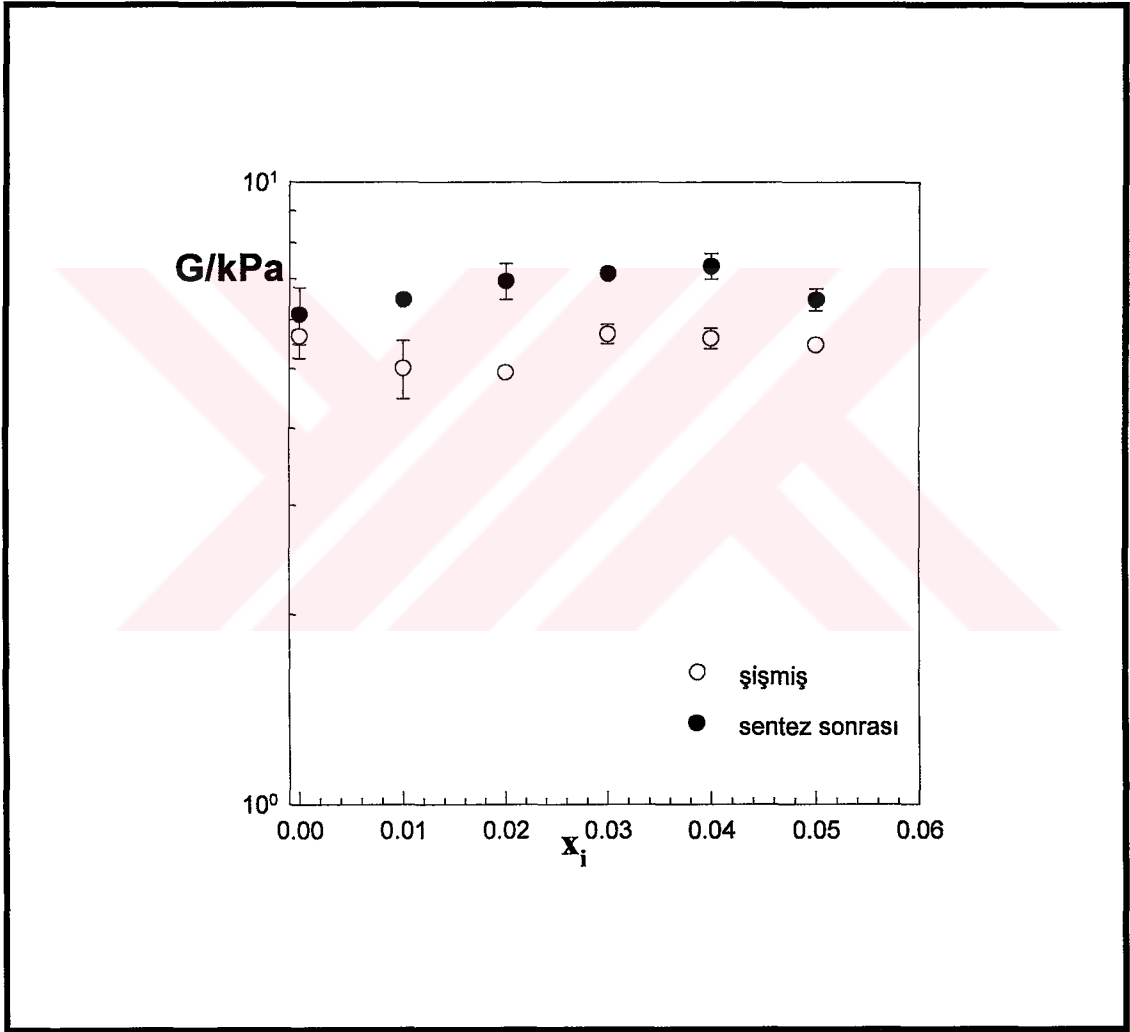
Şekil.5.13: NIPA ve AAm ağyapılarındaki iyonik grup mol fraksiyonu x_i 'nin hacimce şişme oranına (q_v) etkisi.

5.2.2. Su İçersinde Şişmiş NIPA Jellerinin Elastik Özellikleri

Yukarıdaki kısımda su içersindeki şişme oranları belirlenen jellerin gerek sentez sonrası, yani şişme prosesinden önce, gerekse şişmiş durumda elastisite ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerden yararlanarak 2.143 no.lu eşitlik yardımıyla G_0 sentez sonrası ve G şişmiş jellerin elastik modülleri hesaplanmıştır. Şekil.5.14'te jelin

iyonik grup içeriğinin elastik modül G_0 ve G 'ye olan etkisi görülmektedir. Grafikte içi boş semboller sentez sonrası, içi dolu semboller ise oda ısısında saf su içinde şişme dengesinden sonraki hidrojelilerin elastik modüllerini göstermektedir.

Jelin sentez sonrası elastik modülleri 6-7.5 kPa, şişmiş durumdaki elastik modülleri ise 5-6 kPa olup, artan iyonik grup sayısı ile modül değerleri hafifçe artmaktadır. Diğer yandan tüm jellerin elastik modüllerinin şişme ile azaldığı görülmektedir.



Şekil.5.14: NIPA jellerinin sentez sonrası ve şişmiş elastik modül (G_0 ve G) değerlerinin jelin iyonik grup içeriği x_i ' ye göre değişimi.

Teorik olarak bu, doğru bir sonuçtur. Şöyle ki; 2.141 no.lu eşitliğe dikkat edilirse şişmiş durumda elastik modül G ,

$$G = (N.\bar{V}_1)^{-1} R.T.(\nu_2^0)^{2/3} \nu_2^{1/3} \quad (5.18)$$

ifadesi ile gösterilir. Jellerin sentez sonrası durumda $\nu_2 = \nu_2^0$ olduğundan bu eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$G_0 = (N.\bar{V}_1)^{-1} R.T.\nu_2^0 \quad (5.19)$$

Her iki ifade karşılaştırıldığında $\nu_2 < \nu_2^0$ olduğu için, şişmiş haldeki elastik modül değerinin sentez sonrası modül değerinden daha düşük çıkması gerektiği görülür.

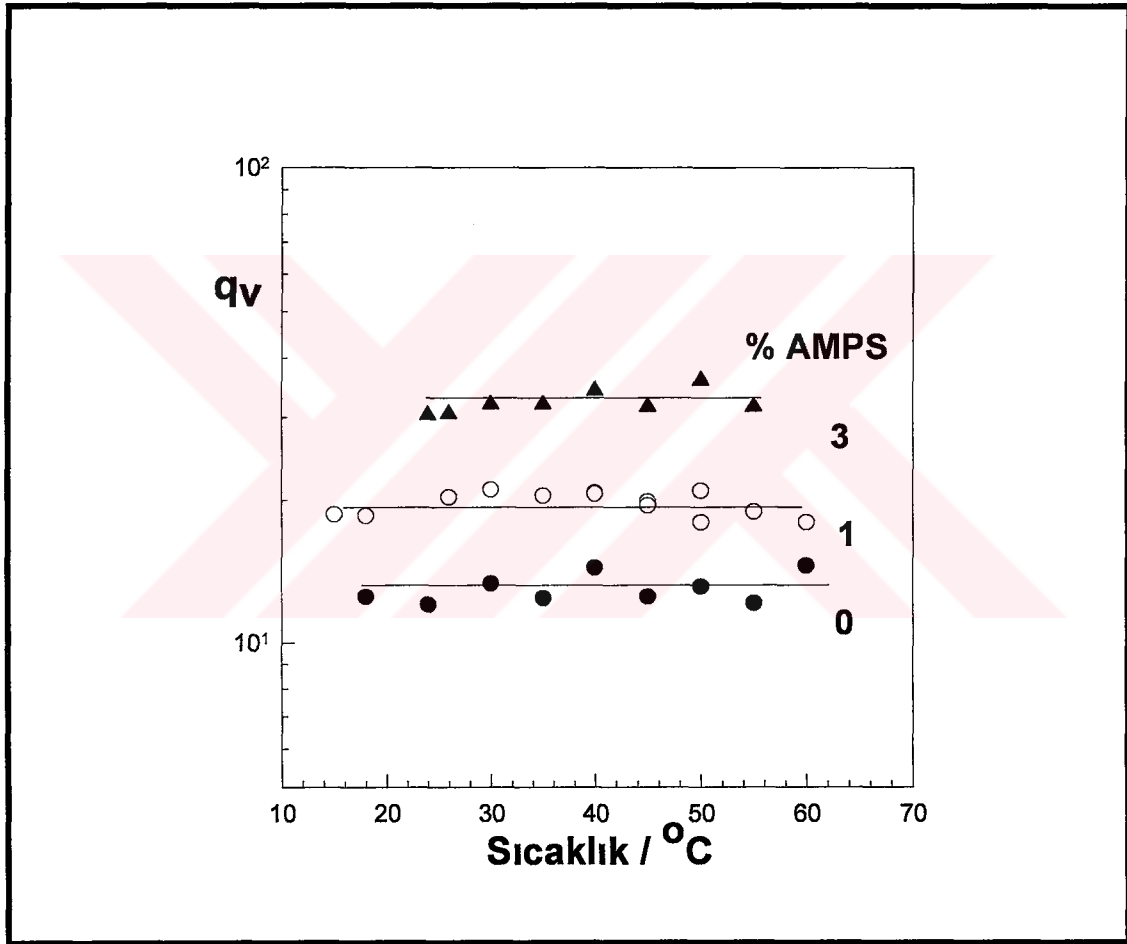
5.2.3. NIPA Jellerinin PEG Eriyikleri İçersindeki Şişme Davranışları

NIPA jelleriyle yapılan çalışmaların ikinci kısmında iyonik olmayan ve %1, 3, 6 ve 10 mol oranlarında iyonik monomer (AMPS) içeren NIPA jellerinin 200'den 1000 g/mol'e kadar çeşitli molekül ağırlıklarına sahip PEG eriyikleri içersindeki şişme davranışları incelenmiş, deneysel sonuçlar Flory-Rehner eşitliği ile analiz edilmiştir.

PEG 1000 içersindeki ölçümler, PEG 1000'in oda sıcaklığında vaks durumunda bulunması nedeniyle daha yüksek sıcaklıkta ($37 \pm 1^\circ\text{C}$), daha düşük molekül ağırlığına sahip PEG eriyiklerindeki ölçümler ise $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir.

PEG 1000 içersindeki ölçümlerin diğer PEG eriyiklerindeki ölçümlerle karşılaştırılabilmesi için öncelikle sıcaklığın, jellerin PEG eriyiği içersindeki şişme oranına olan etkisi araştırılmıştır. Bunun için PEG 200, 300 ve 600 eriyiği içersindeki NIPA jellerinin $15-60^\circ\text{C}$ arasında farklı sıcaklıklardaki şişme oranları ölçülmüştür. Şekil.2.15'te PEG 200 eriyiği içersinde bulunan NIPA jellerinin q_v hacimce şişme oranları ile sıcaklık arasındaki ilişki görülmektedir.

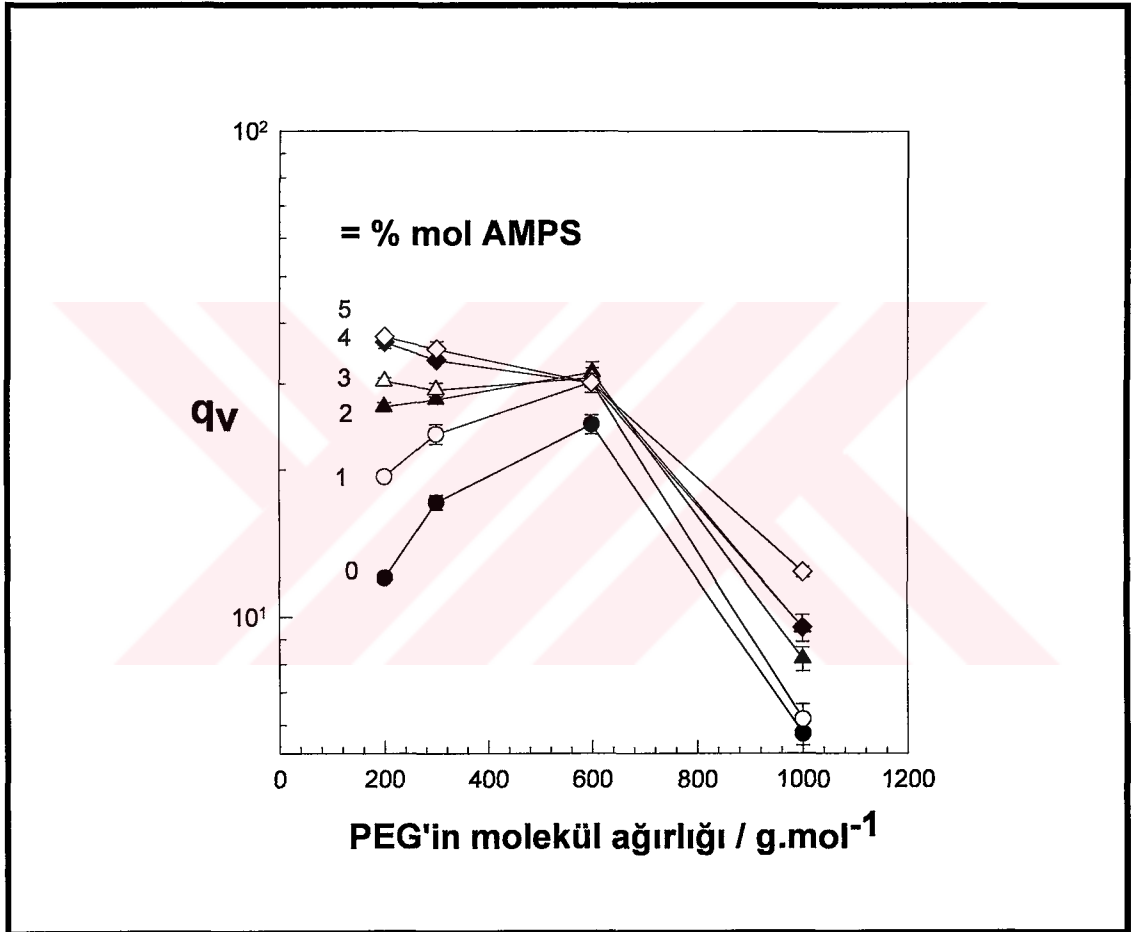
Şekilden PEG 200 eriyiği içerisinde bulunan hidrojenlerin şişme oranının sıcaklığa bağlı olmadığı görülmektedir. PEG 300 ve PEG 600 eriyikleri içerisinde yapılan denemelerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bundan yararlanarak PEG 1000 eriyiğinde bulunan hidrojenlerin 37 °C’ deki şişme değerleri ile 24 °C’ deki şişme değerlerinin birbirine çok yakın olacağını, bu nedenle bu değerlerin molekül ağırlığı daha düşük diğer PEG eriyikleri içerisinde, 24 °C’deki şişme değerleri ile mukayese edilebileceği sonucu ortaya çıkmıştır.



Şekil.5.15: PEG 200 eriyiği içinde bulunan NIPA jellerinin hacimce şişme oranlarının (q_v) sıcaklık ile değişimi.

Bundan yararlanarak, farklı molekül ağırlığına sahip PEG eriyikleri içerisinde bulunan iyonik ve iyonik olmayan NIPA jellerinin PEG’in molekül ağırlığına bağlı q_v hacimce şişme oranları Şekil.5.16’daki grafik üzerinde gösterilmiştir.

Şekilden anlaşıldığı gibi %3'ten daha az AMPS içeren NIPA jellerinde dış çözeltideki PEG'in molekül ağırlığı 200'den 600 g/mol'e kadar arttırıldıkça q_v artar. Bir başka deyişle jel hacmi, dolayısı ile jel içindeki PEG konsantrasyonu artar. Bu durum PEG'in molekül ağırlığının artması sonucu PEG'deki etilen üniteleri ile NIPA jelinin ağıyapısındaki izopropil grupları arasındaki çekim kuvvetlerinin, başka bir deyişle etkileşimin arttığını gösterir.



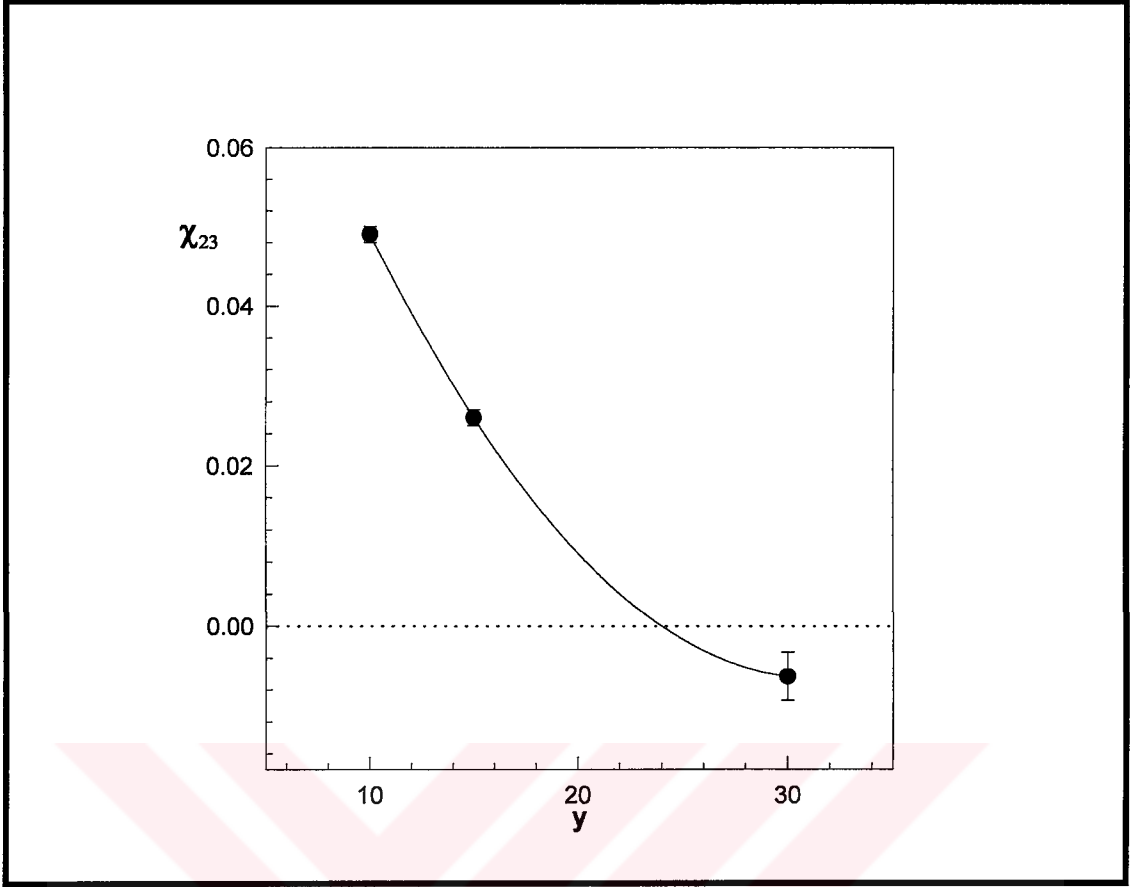
Şekil.5.16: PEG eriyiklerinde şişerek dengeye ulaşmış NIPA jellerinin hacimce şişme oranlarının (q_v) PEG'in molekül ağırlığına bağlılığı.

Bu sonuçların kantitatif olarak Flory-Rehner teorisi ile doğrulanması için polimer ağıyapı ve lineer polimerden oluşan sistem için çıkarılan 2.100 no.lu eşitlikten yararlanılmıştır. Şişmede denge durumuna gelindiğinde bu eşitlik sıfıra eşittir.

Eşitlikte, bilinen dört parametre vardır: ν_2^0, ν_2, N ve y .

- ν_2^0 , jellerin sentezi sırasında kullanılan, monomer konsantrasyonu (c_0) ve polimer ağyapı segmentlerinin molar hacimleri ($\bar{V}_r$) yardımıyla 2.10 no.lu eşitlikten hesaplanmıştır. Eşitlikte yer alan $\bar{V}_r$ ise 4.1 no.lu eşitlikten elde edilmiştir. $\rho_{pol.}$ ile gösterilen PAAm yoğunluğu 1.35 g/cm^3 olarak alınmıştır.
- ν_2 , jellerin V/V_0 şişme oranından 2.7 no.lu eşitlik yardımıyla bulunmuştur.
- N değeri olarak, su içersinde gerçekleştirilen, önceki kısımda yer alan jellerle aynı jeller kullanıldığı için, iyonik olmayan jelin ($f = 0$) saf su içersindeki şişme oranından (q_v) yararlanarak 2.5 no.lu eşitlikten ν_2 değerleri ve 2.94 no.lu eşitlikten N değeri $N = 172$ olarak hesaplanmıştır.
- y değerleri ise 5.13 no.lu eşitlikten PEG'in molekül ağırlığı ve yoğunluğu yardımıyla bulunmuştur.

Eşitlikte bilinmeyen iki parametre vardır: χ_{23} ve f . Bunun için hesaplamalar öncelikle iyonik olmayan jel ($f = 0$) için yapıp f terimi elimine edilmiştir. 5.14 no.lu eşitlikten χ_{23} , polimer ağyapı-lineer polimer etkileşme parametresi hesaplanmıştır. İyonik olmayan jel için yapılan bu hesaplama, farklı y değerleri (farklı molekül ağırlıklarına sahip PEG molekülleri) için ilgili ν_2 terimleri kullanılarak tekrarlanmıştır. Hesaplanan bu χ_{23} değerlerinin y 'ye göre değişimi, Şekil.5.17'de gösterilmiştir.



Şekil.5.17: NIPA ve PEG arasındaki etkileşme parametresinin (χ_{23}), PEG zincirlerindeki segment sayısı y 'ye olan bağıllığı.

Şekilden de görüldüğü gibi PEG'in zincir uzunluğu arttıkça χ_{23} etkileşme parametresi azalmakta, $y = 20 - 30$ değerine karşılık sıfıra yaklaşmaktadır. χ_{23} 'ün y 'ye olan bu bağıllığı %3 'ten daha az AMPS içeren hidrojenlerin PEG eriyikleri içindeki davranışını çok iyi bir şekilde açıklamaktadır.

Buna karşılık %3'ten daha fazla AMPS içeren hidrojenlerde , PEG'in molekül ağırlığı 200'den 600'e kadar arttırıldıkça jellerin büzüldükleri görülmektedir. Bu jeller için lineer polimer molekül ağırlığının iki zıt etkisi vardır. İlk etki jelin nispeten şişmesine neden olan PEG ile NIPA arasındaki çekim kuvvetinin, PEG'in molekül ağırlığının artışı ile artmasıdır. Diğer taraftan buna zıt olarak, PEG'in molekül ağırlığı arttıkça ortamın dielektrik sabitinin azalması nedeni ile iyon çifti oluşumu artar. Bu zıt etki de hidrojenlerin şişmesini azaltır. Deneysel sonuçlardan, bu ikinci

etkinin iyonik grup içeriği yüksek olan jellerin şişme prosesinde daha etkin olduğu görülmektedir.

Şekil.5.17’de görülen bir diğer ilginç nokta da, bütün hidrojellerin PEG 600-PEG 1000 arasında şişmiş durumdan büzölmeye doğru hızlı bir geçiş yaptıklarıdır.

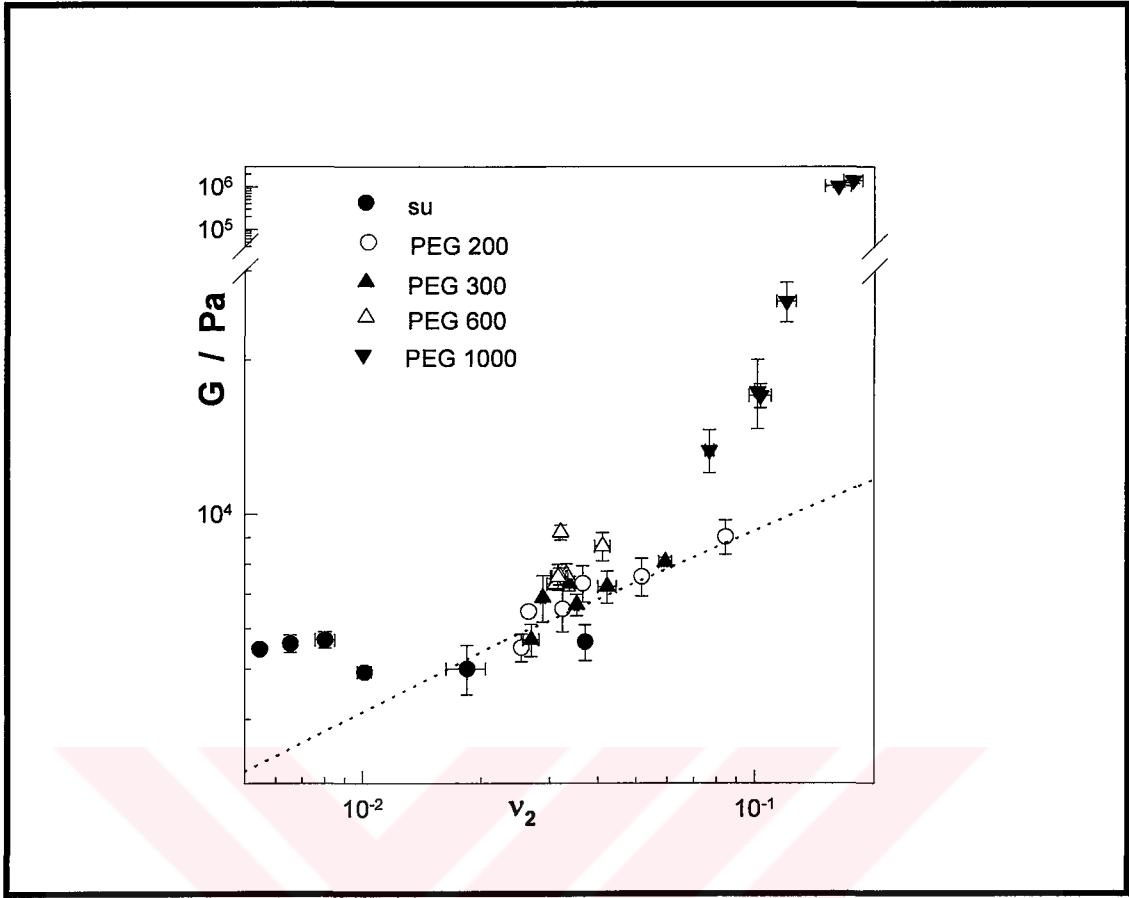
5.2.4. PEG Eriyikleri İçindeki NIPA Jellerinin Elastik Özellikleri

Yukarıdaki kısımda PEG eriyikleri içinde şişme oranları belirlenen jellerin, PEG eriyiğı içersinde şişme dengesine ulaştıktan sonra elastisite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerden yararlanarak 2.143 no.lu eşitlik yardımıyla elastik modöl G değeri hesaplanmıştır.

Elastik modöl G ’nin ν_2 şişmiş jelin polimer hacim fraksiyonu cinsinden ifadesinin gösterildiğı 2.141 no.lu eşitlik incelenirse, jellerin çapraz bağ yoğunluğu (X) ve 2.15 no.lu eşitliğe göre N^{-1} ve sentez sırasında kullanılan monomer konsantrasyonu (c_0), dolayısı ile sentez sonrası jelin polimer hacim fraksiyonunun (ν_2^0) sabit tutulmasından yararlanarak (N ve $\nu_2^0 = \text{sabit}$) PEG eriyiğinde şişme dengesine getirilmiş jellerin polimer hacim fraksiyonu veya polimer konsantrasyonu ile G elastik modöl arasında aşağıdaki bağıntı yazılabilir:

$$G \propto \nu_2^{1/3} \quad (5.20)$$

Jellerin elastisite ölçümleri sonucu elde edilen elastik modöl G değeri ile, PEG eriyikleri içersindeki V/V_0 şişme oranlarından, 2.7 no.lu eşitlik yardımıyla hesaplanan ν_2 , şişmiş jelin polimer hacim fraksiyonu arasındaki değişim Şekil.5.18’deki grafik üzerinde gösterilmiştir. Grafikteki noktali çizgi yukarıdaki bağıntı yardımıyla çizilen, eğimi 1/3 olan teorik doğruyu göstermektedir.



Şekil.5.18: Su içersinde şiştikten sonra açık havada bekletilerek farklı şişme oranına getirilen NIPA jellerinin bu durumlarına karşılık gelen elastik modül G değerlerinin, jelin polimer hacim fraksiyonu ν_2 'ye olan bağılılığı.

Öte yandan aynı molekül ağırlığına sahip PEG eriyikleri içersinde bulunan, farklı mol yüzdelерinde AMPS içeren jellerin şişme oranları iyonik içeliklerinden dolayı farklı olacağından, grafikte tek bir cins PEG eriyiğine karşılık 6 ayrı ν_2 ve G değeri görülmektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere PEG eriyikleri içersinde ν_2 değeri 0.01-0.1 arasında olan hidrojjelerde ν_2 'nin artışı ile G artmaktadır. G ile ν_2 arasında çizilen doğrunun eğimi, teorik eğim olan 1/3'e yakındır. Bu durum NIPA jellerinin bu kısımda Gauss davranışı sergilediklerini gösterir. Buna ek olarak jeller, içersinde bulunduğu PEG'in molekül ağırlığının artışı ile daha yüksek G değeri verirler.

Grafikte PEG 1000 içersine konulan ve ν_2 değerleri 0.1'den daha büyük olan hidrojelilerin elastik modül G değerlerinin ise 10^5 – 10^6 Pa'a kadar çıktıkları görülmektedir. Bu yüksek G değerleri nedeniyle jellerin ölçüm esnasında camsı durumda oldukları sonucuna varılmıştır.

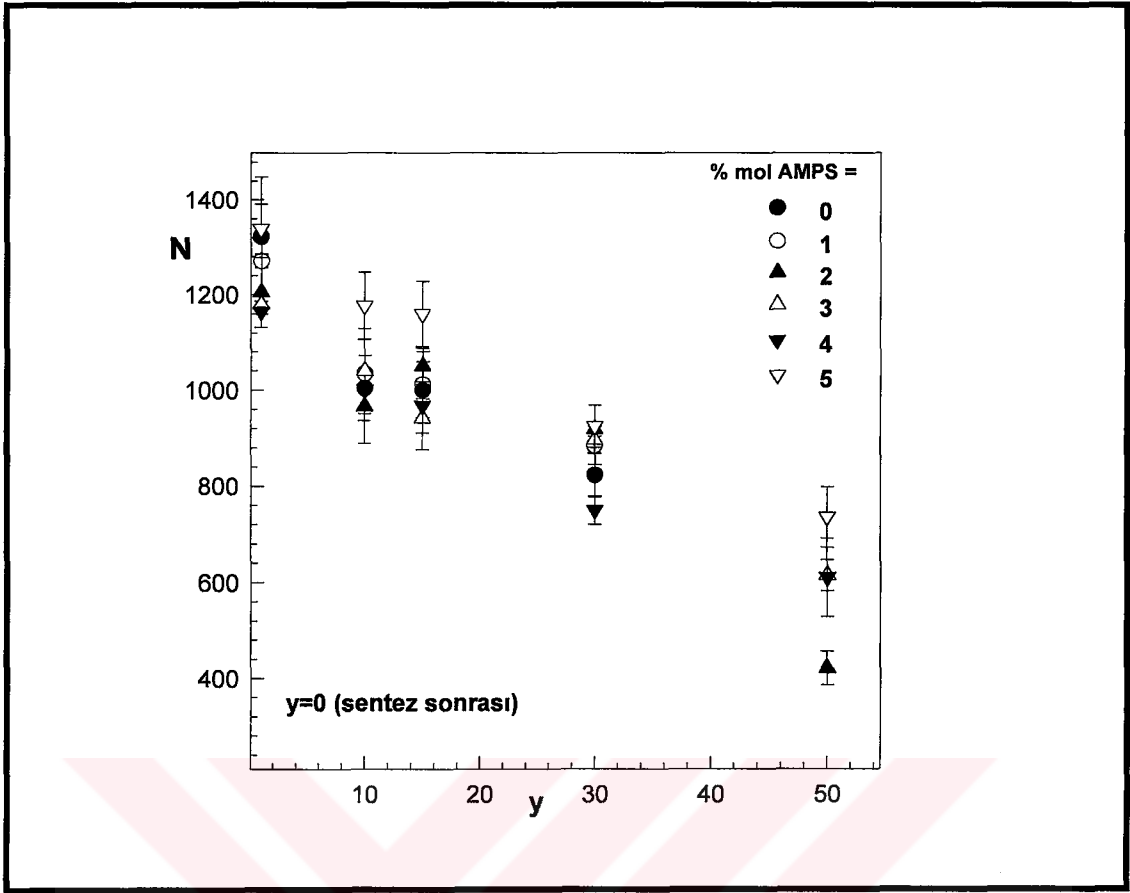
Diğer taraftan elastisite ve şişme ölçümlerinden elde edilen G ve ν_2 değerleri yardımıyla 2.141 no.lu eşitlikten yararlanarak elastik olarak etkin N değerleri hesaplanabilir.

Ağyapıda bulunan zincirlerin tümünün elastikçe etkin olmaması, boşlukta bulunan zincir uçlarının herhangi bir elastik özelliğinin bulunmaması nedeni ile, elastisite ölçümleri sonucunda elde edilen N değeri, etkin iki çapraz bağ noktası arasındaki ağyapı zincirlerinin segment sayısını vermektedir.

Şekil.5.19'da PEG eriyikleri içersinde bulunan NIPA jellerinin etkin çapraz bağ yoğunluğu N 'in PEG'in segment sayısı y ' ye olan bağılılığı görülmektedir.

Şekilden görüldüğü üzere, PEG'in molekül ağırlığı veya PEG zincirlerinin segment sayısı y arttıkça, ağyapının etkin çapraz bağ yoğunluğu N azalmaktadır. Bu durum, jel içine giren PEG zincirlerinin NIPA ağyapı ile fiziksel çapraz bağlar oluşturduğunu ve oluşan bu çapraz bağların elastikçe etkin zincir uzunluğunu azalttığını göstermektedir.

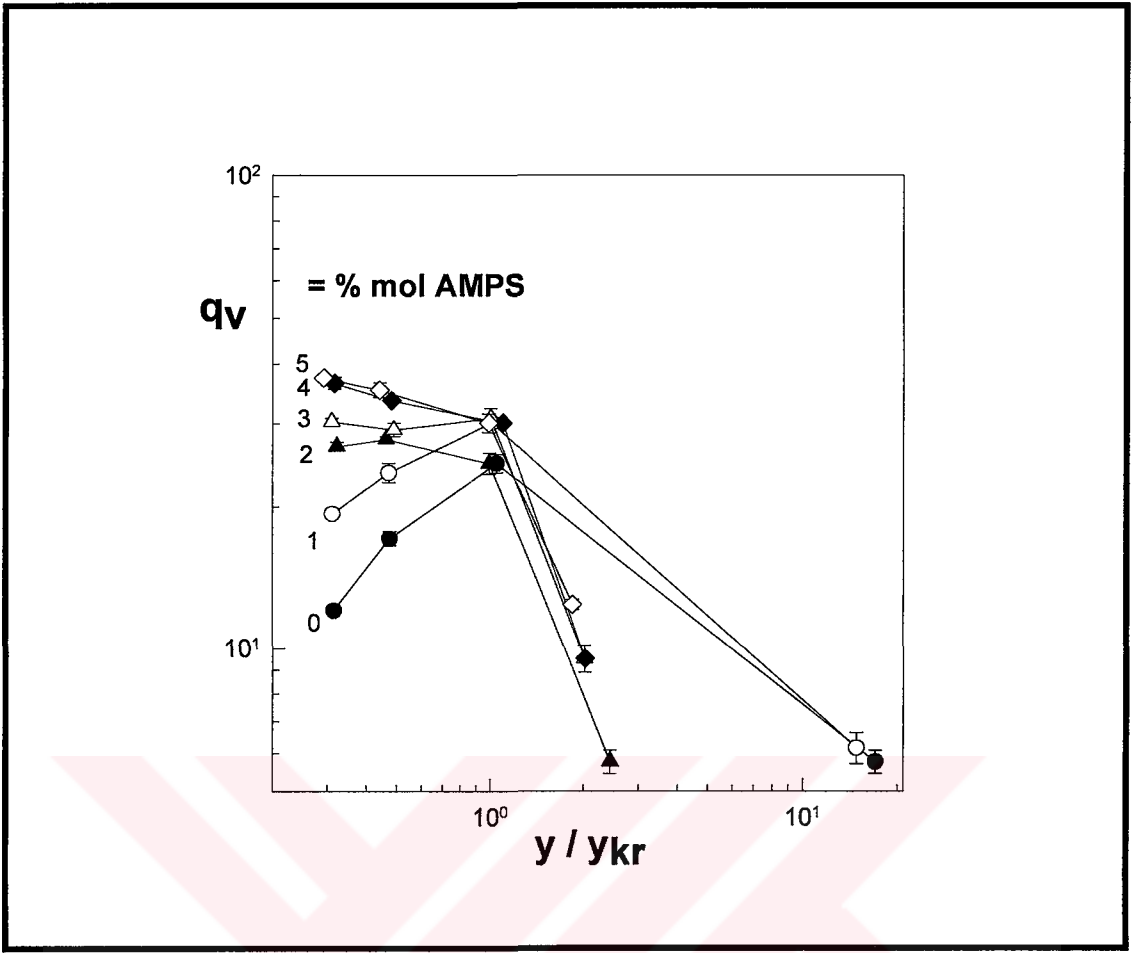
Literatürde teorik olarak, lineer polimer zincirlerinin segment sayısı y , belirli bir kritik değeri (y_{kr}) geçerse, jellerin şişmiş durumdan çökmüş duruma geçeceği hesaplanmıştır. [13,16] Bu kritik değer $y_{kr} = N^{1/2}$ olarak verilmektedir. Yani $y < N^{1/2}$ ise jel şişmiş, $y > N^{1/2}$ ise jel çökmüş durumda olmalıdır. [13,16] Bu teorik öngörülerini test etmek amacıyla, yukarıdaki N değerleri yardımıyla y_{kr} değerleri hesaplanmış ve PEG600'ün y değerine çok yakın değerler bulunmuştur. Buna göre teoriden jellerin PEG600'e kadar şişmiş, PEG600'den sonra ise büzülmüş durumda olması gerekmektedir ki Şekil.5.20'de deneysel verilerle oluşturulan grafik de bu doğrultudadır ve teoriyi oldukça net bir şekilde desteklemektedir. Şekilde jellerin şişme oranı ile $y / N^{1/2}$ yani y / y_{kr} arasındaki değişim verilmektedir.



Şekil.5.19: PEG eriyiklerinde bulunan NIPA jellerinin elastisite ölçümlerinden elde edilen , ağyapıda iki çapraz bağ noktası arasındaki ünite sayısı N 'in PEG zincirlerinin segment sayısı y 'ye göre değişim.

Şekilden görüldüğü üzere iyonik olmayan ve %1 iyonik grup (AMPS) içeren NIPA jellerinin şişme oranları $y/y_{kr}=1$ değerine kadar artmakta, bu değerden sonra hızla azalmaktadır, yani jeller hızla büzülmeye başlamaktadırlar.

Daha yüksek iyonik grup içeriğine sahip jellerin şişme oranları ise $y/y_{kr}=1$ 'e kadar hafifçe azalmakta, y/y_{kr} 'in daha büyük değerlerine gelindiğinde ise jellerin hızla büzülmektedirler.



Şekil.5.20: NIPA jellerinin PEG eriyikleri içerisinde dengedeki hacimce şişme oranı (q_v) ile y/y_{kr} arasındaki değişim.

5.2.5. NIPA Jellerinin Sulu PEG Çözeltileri İçindeki Şişme Davranışı Sonuçları

5.2.5.1. Sabit Oda Sıcaklığındaki Denemelerin Sonuçları

NIPA jellerinin sabit oda sıcaklığında, sulu PEG çözeltileri içerisindeki şişme davranışlarının incelendiği bu kısımda, iyonik olmayan ve iyonik komonomer (AMPS) içeren NIPA jelleri ve bu jellerin içine konulduğu, farklı hacim oranlarında PEG 300 içeren sulu PEG çözeltileri kullanılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar Flory-Rehner eşitliği ile analiz edilmiştir.

Hacimce %10'dan 100'e kadar değişen oranlarda PEG 300 içeren PEG-su karışımları içersine konulan iyonik olmayan ve %1, 3, 6 ve 10 mol oranlarında

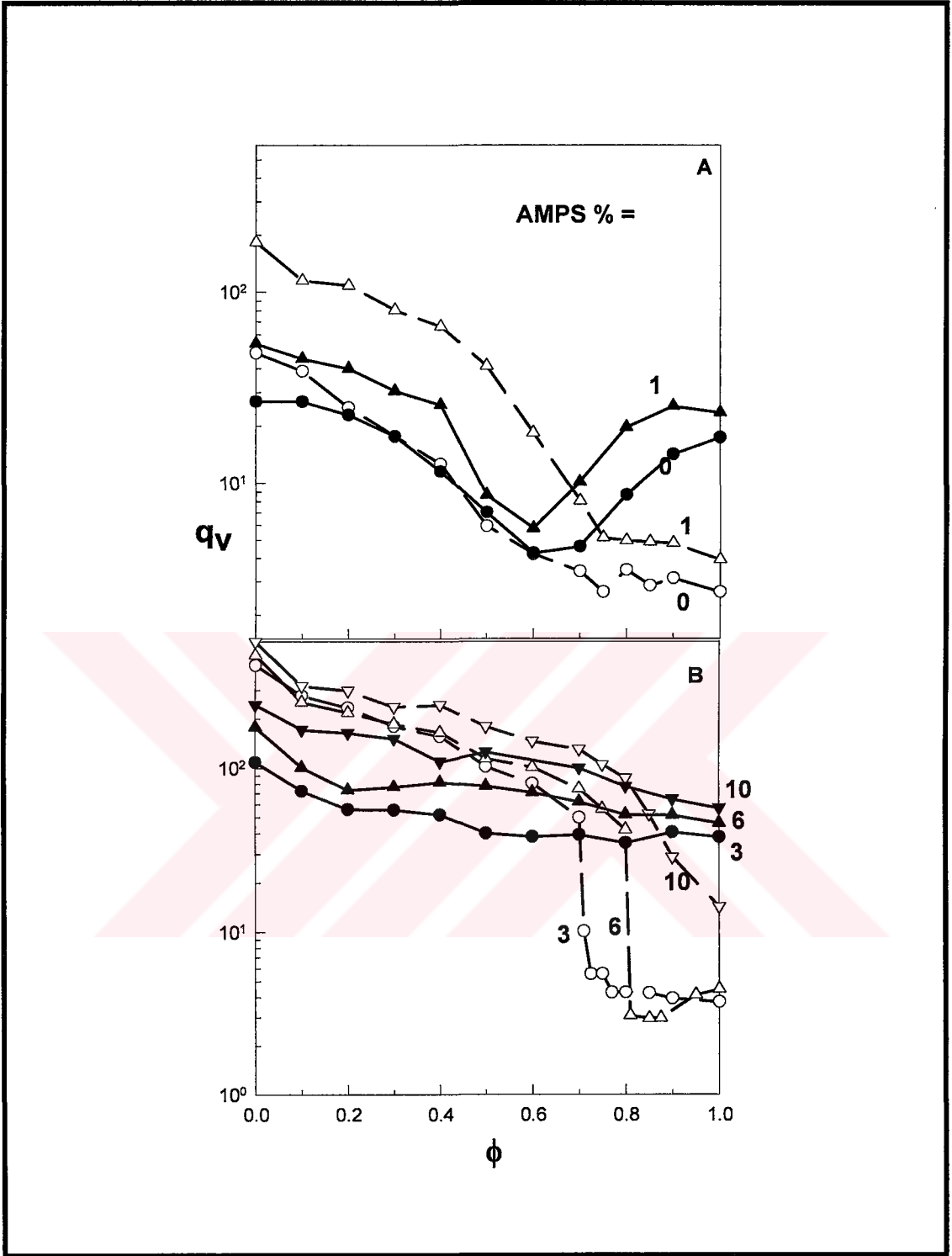
iyonik komonomer (AMPS) içeren NIPA jellerinin şişme ölçümlerinden V/V_0 şişme oranları, 2.7 no.lu eşitlik yardımıyla da q_v hacimce şişme oranları elde edilmiştir. Dış çözeltideki PEG 300 hacim fraksiyonu ϕ ' ye göre değişen q_v 'nin, bu değişimi Şekil.5.21'de görülmektedir. Şekilde mukayese amacı ile AAm jellerinin şişme oranları da verilmiş ve içi boş semboller ile gösterilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi dış çözeltideki PEG hacim fraksiyonu ϕ , 0'dan 0.60'a kadar arttırıldıkça hem AAm hem de NIPA jelleri sürekli bir şekilde büzülmetedir. Bu PEG konsantrasyonu aralığında her iki tip jelin davranışı da aynıdır. Fakat ϕ ' nin 0.60'tan büyük değerlerinde NIPA ve AAm jellerinin şişme davranışları farklılık göstermeye başlar. Örneğin %0 ve 1 mol AMPS içeren NIPA jelleri tekrar şişmeye başlamakta, buna karşılık AAm jelleri sürekli bir şekilde büzülmeye devam etmektedir. (Şekil.5.21.A) Daha yüksek AMPS içeriklerinde ise NIPA jelleri bütün PEG konsantrasyonları boyunca şişmiş durumunu korumaktadırlar. Tersine, %3 ve 6 mol AMPS içeren AAm jelleri kesikli, %10 mol AMPS içeren jeller ise sürekli bir şekilde büzülmetedir.

NIPA ve AAm jelleri arasındaki tek fark NIPA ağıyapı üzerindeki izopropil (IP) gruplarının varlığıdır.

Şekil 5.21.A, NIPA jellerinin PEG çözeltilerindeki "reentrant faz geçişi"nden IP gruplarının sorumlu olduğunu göstermektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi PEG eriyiklerindeki ($\phi = 1$) NIPA jellerinin hacmi, aynı miktarda iyonik grup içeren AAm jellerinden yaklaşık 50 kat daha fazladır. Bunun nedeni, ağıyapı zincirleri üzerindeki IP gruplarının ağıyapı ve PEG segmentleri arasında çekim kuvvetleri oluşturması ve dolayısı ile NIPA ağıyapı için PEG'in iyi bir çözücü olmasıdır. Yani su ve PEG 300 molekülleri ayrı olarak ele alındığında her ikisi de NIPA ağıyapı için iyi bir çözücüdür. Ancak karıştırıldıkları zaman, su molekülleri ile PEG zincirleri arasındaki eter oksijeni arasında hidrojen bağları oluşacağı için [158], su-PEG etkileşiminin, su-NIPA ve PEG-NIPA etkileşimlerinden daha baskın olacaktır. Sonuç olarak suya PEG veya PEG'e su eklenmesi, jel fazındaki suyun dışarı çıkmasına neden olur ve jel büzülür. $\phi = 0.6$ 'da jel minimum hacim değerini alır. (Şekil.5.21.A)



Şekil.5.21: NIPA (içi dolu semboller) ve AAm jellerinin (içi boş semboller) hacimce şişme oranlarının (q_v), dış çözeltideki PEG 300 hacim fraksiyonu (ϕ) ile değişimi. Şişme sıcaklığı = 25 °C

Daha yüksek iyonik gruplu jeller için (Şekil.5.21.B) jel içindeki karşı iyonların osmotik basıncı jel hacmini artırır ve PEG zincirleri konformasyonel entropilerinde

fazla bir değişim olmaksızın jel içine girebilirler. Sonuç olarak bütün ϕ değerlerinde jel, şişmiş değerini korur.

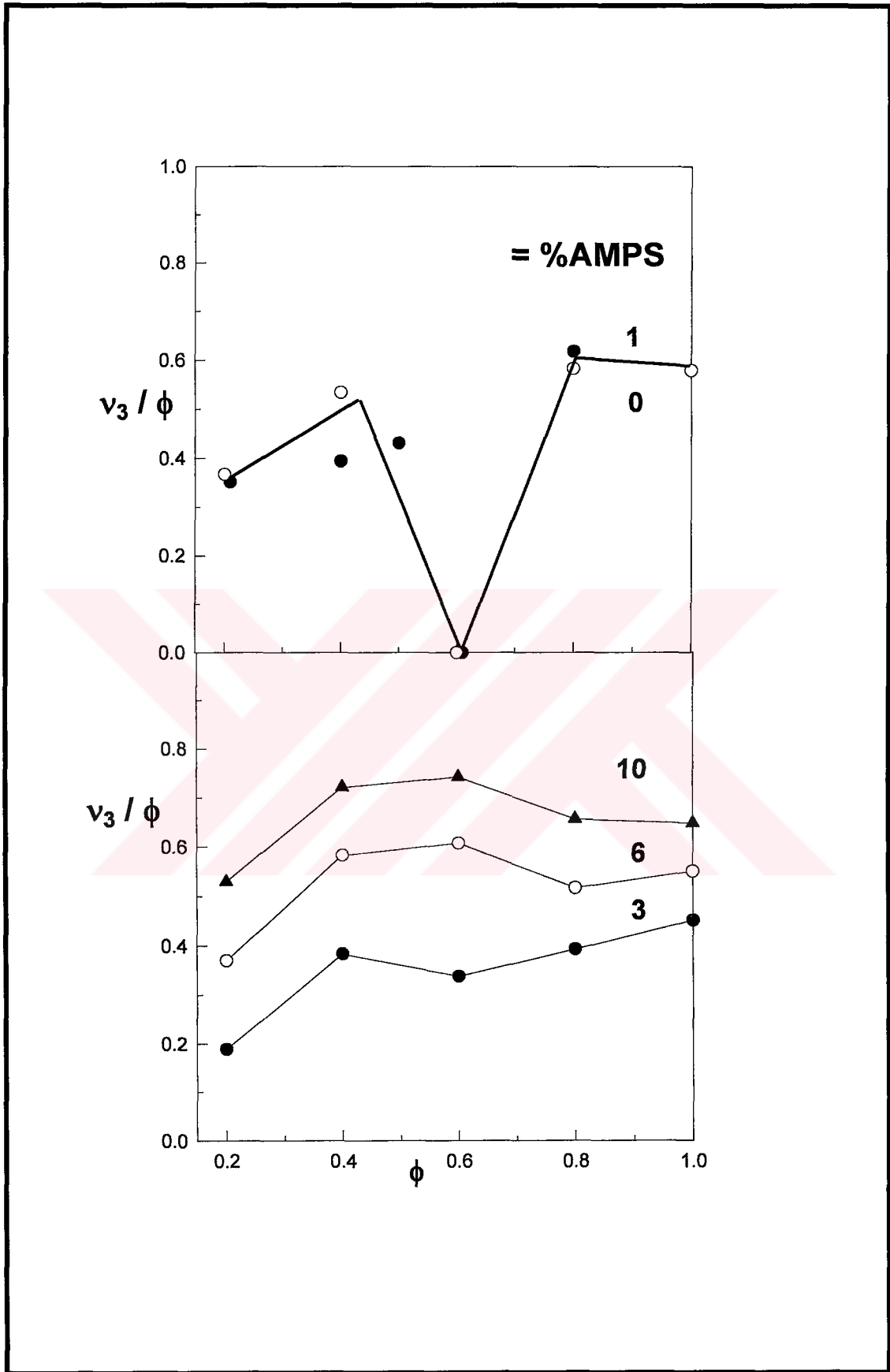
Diğer taraftan jeller, ikili bir karışım içersinde (PEG-su) bulundukları için, şişerken hem su ve hem PEG absorplayacaklardır. Jellerin şişerken absorpladıkları bu PEG miktarının bulunmasında 4. bölümde açıklanan absorpsiyon ölçümlerinden yararlanılmış, absorpsiyon ölçümlerinden sonra jel içersindeki PEG'in ağırlığı, PEG'in yoğunluğu yardımı ile de hacmi bulunarak ve 2.96 no.lu eşitlik yardımıyla ν_3 , jel içersindeki PEG hacim fraksiyonu hesaplanmıştır. Bu değerlerden yararlanarak jel içi ve dışı arasındaki PEG dağılımı (ν_3 / ϕ) aşağıdaki eşitlikten elde edilmiştir:

$$\frac{\nu_3}{\phi} = \frac{\text{Jel içindeki PEG hacim fraksiyonu}}{\text{Dış çözeltideki PEG hacim fraksiyonu}} \quad (5.21)$$

Buna göre jellerin ν_3 / ϕ ile ϕ değerleri arasındaki değişim Şekil.5.22'de gösterilmiştir. Şekildeki değerler absorpsiyon ölçümleri sonucunda elde edilen deneysel değerlere karşılık gelmektedir.

Jel fazındaki PEG hacim fraksiyonu ν_3 ile dış çözeltideki PEG hacim fraksiyonu ϕ birbirine eşit olduğunda PEG'in her iki fazdaki dağılım oranı $\nu_3 / \phi = 1$ 'e eşit olur ki, bu değer ν_3 / ϕ 'in alacağı maksimum değerdir. Eğer jel bütün PEG moleküllerini dışarıda bırakmışsa, yani jel fazı içindeki PEG hacim fraksiyonu sıfıra eşitse ν_3 / ϕ oranı sıfıra eşit olur ki, bu değer de ν_3 / ϕ 'nin alacağı minimum değere karşılık gelir.

Şekilden de görüldüğü üzere, jel içindeki PEG hacim fraksiyonu ν_3 , beklenildiği gibi [16,19,160] daima dış çözeltidekinden (ϕ) daha küçüktür. ($\nu_3 / \phi < 1$)



Şekil.5.22: PEG 300 zincirlerinin jel fazı içinde ve dışındaki dağılımının (v_3 / ϕ), dış çözeltideki PEG300 konsantrasyonuna (ϕ) bağılılığı

Hidrojellerin iyonik içerikleri arttıkça ν_3 / ϕ oranı da artar. Bu durum artan iyonik grup içeriği ile jelin hacminin artması ve dolayısı ile jel içine daha fazla PEG zinciri girmesinin bir sonucudur.

Diğer taraftan jel içinde ve dışındaki PEG konsantrasyonu farkı ($\nu_3 - \phi$), bir osmotik basınç yaratır. Bu osmotik basınç da jelin, PEG çözeltisi içinde büzülmesine neden olur.

Şekil.5.22’de iyonik olmayan ve %1 AMPS içeren NIPA jellerinde $\phi = 0.6$ ’da ν_3 / ϕ oranının minimum değer aldığı görülmektedir. Dikkat edilecek olursa Şekil.5.21’de görülen şişme eğrisindeki q , hacimce şişme oranının minimum değeri de $\phi = 0.6$ ’ya karşılık gelmekte ve bu iki sonuç birbirini desteklemektedir.

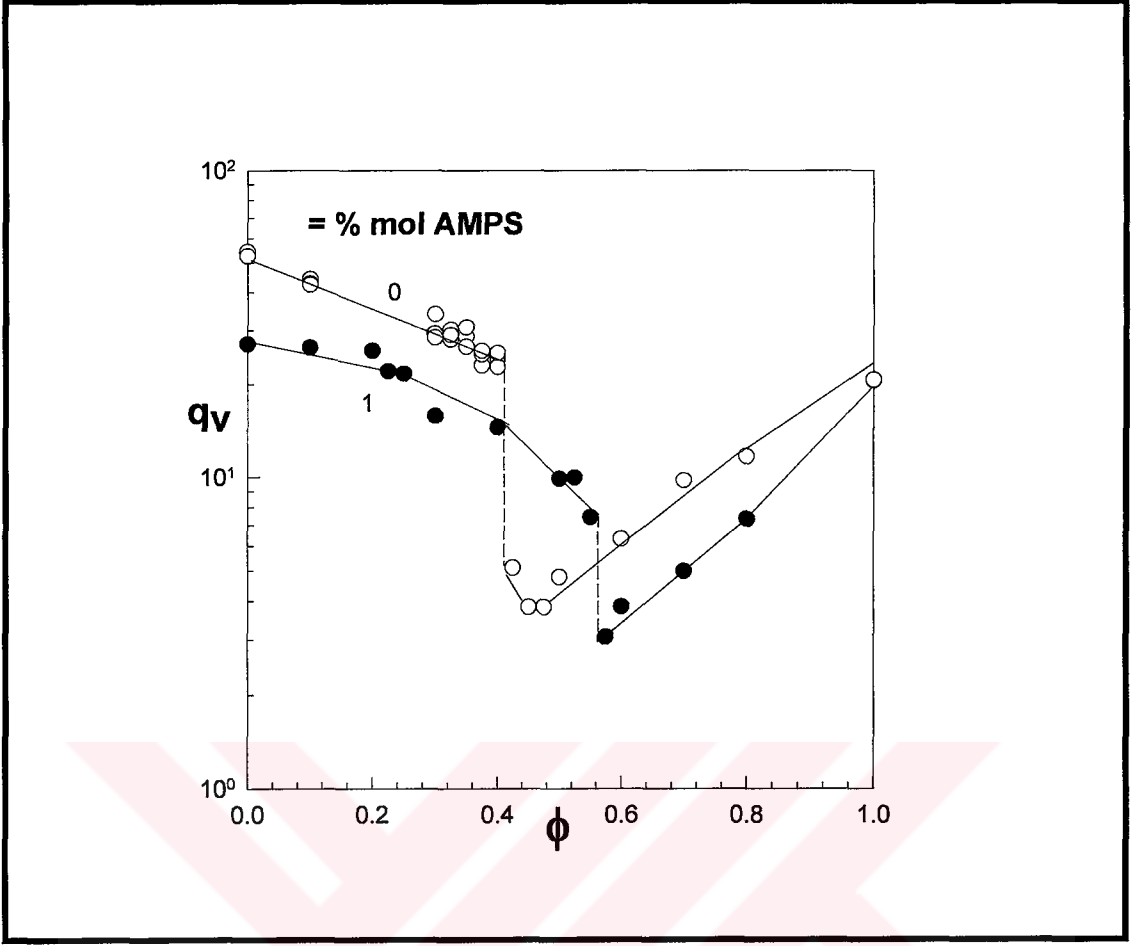
Böylece $\phi = 0.4$ ’ten 0.6 ’ya çıkarılırken jel hacmindeki azalma, buna paralel olarak PEG zincirlerinin jel fazından çözelti fazına geçmesiyle de kendini göstermektedir. ϕ ‘nin 0.6 ’dan büyük değerlerinde ise PEG’in akış yönü değişmekte ve PEG zincirleri tekrar jel fazına geçerek jelin şişmesine neden olmaktadır.

Diğer taraftan sulu PEG 300 içersinde gerçekleştirilen yukarıdaki şişme denemeleri, bu kez PEG 400 için tekrarlanmıştır. PEG 400 çözeltileri içersinde elde edilen şişme oranları Şekil.5.23’te görülmektedir.

Şekilde sadece iyonik olmayan ve %1 AMPS içeren NIPA jelleri yer almaktadır. Çünkü daha yüksek iyonik grup içerikli NIPA jelleri PEG 300 çözeltilerindekine benzer davranış sergilemişlerdir.

Hidrojellerin iyonik grup içerikleri şekilde belirtilmiştir. Kalın çizgi ile gösterilen eğri deneysel sonuçlara göre jelin şişme eğrisini, düşey olarak noktalı çizgilerle çizilmiş doğrular ise faz geçiş bölgelerini göstermektedir.

Şekilden de görüldüğü gibi PEG çözeltisi içinde iyonik olmayan ve %1 AMPS içeren jeller $\phi = 0.6$ ’ da faz geçişi yaparken, PEG 400 çözeltileri içersinde bu değer %1 AMPS içeren jel için sırasıyla 0.55 ve 0.40 olarak değişmiştir.



Şekil.5.23: NIPA jellerinin hacimce şişme oranlarının (q_v), dış çözeltideki PEG 400 konsantrasyonu ϕ ile değişimi.

Yukarıda da ifade edildiği üzere bunun dışında PEG 300 ile PEG 400 çözeltileri içerisinde yapılan şişme denemelerinde başka bir farklılığa rastlanmamıştır.

Bunların sonucunda jellerin gerek Şekil.5.21, gerekse Şekil.5.22'deki davranışlarını teorik olarak açıklamak için Flory-Rehner'in çözücü-polimer ağıyapı-lineer polimerden meydana gelen sistem için türetilen ve jelin denge durumu için çıkarılan 2.113 ve 2.114 no.lu eşitliklerden yararlanılmıştır. Bu iki eşitliğin paralel çözümü ile teorik ν_2 ve ν_3 değerleri bulunmuştur. Ancak bunun için öncelikle bu iki eşitlikte yer alan ve aşağıda maddeler halinde sıralanan parametrelerin önceden hesaplanmış olması gerekmektedir:

- PEG 300 moleküllerinin segment sayısı (γ): 5.13 no.lu eşitlikten yararlanarak γ , PEG 300 için 14.7 olarak hesaplanmıştır.

- Jelin sentez sonrası polimer hacim fraksiyonu (ν_2^0) : Başlangıç monomer konsantrasyonu ($c_0 = 0.7 \text{ M}$) değerinden yararlanarak 2.10 no.lu eşitlikten bulunmuştur. Eşitlikte yeralan $\bar{V}_r$ 'nin hesaplanması için, 4.1 no.lu bağıntı kullanılmış, ρ polimer yoğunluğu olarak poli(akrilamid)in yoğunluğu olan 1.35 g/cm^3 değeri alınmıştır.
- PNIPA ve su arasındaki etkileşme parametresi (χ_{12}): χ_{12} etkileşme parametresi olarak literatürden alınan ve aşağıda görülen şişmiş jelin polimer hacim fraksiyonu ν_2 ve şişme sıcaklığının (T) fonksiyonu olarak verilen değer kullanılmıştır.

$$\chi_{12} = 3.415 - \frac{902.2}{T} + 0.518.\nu_2 \quad (5.22)$$

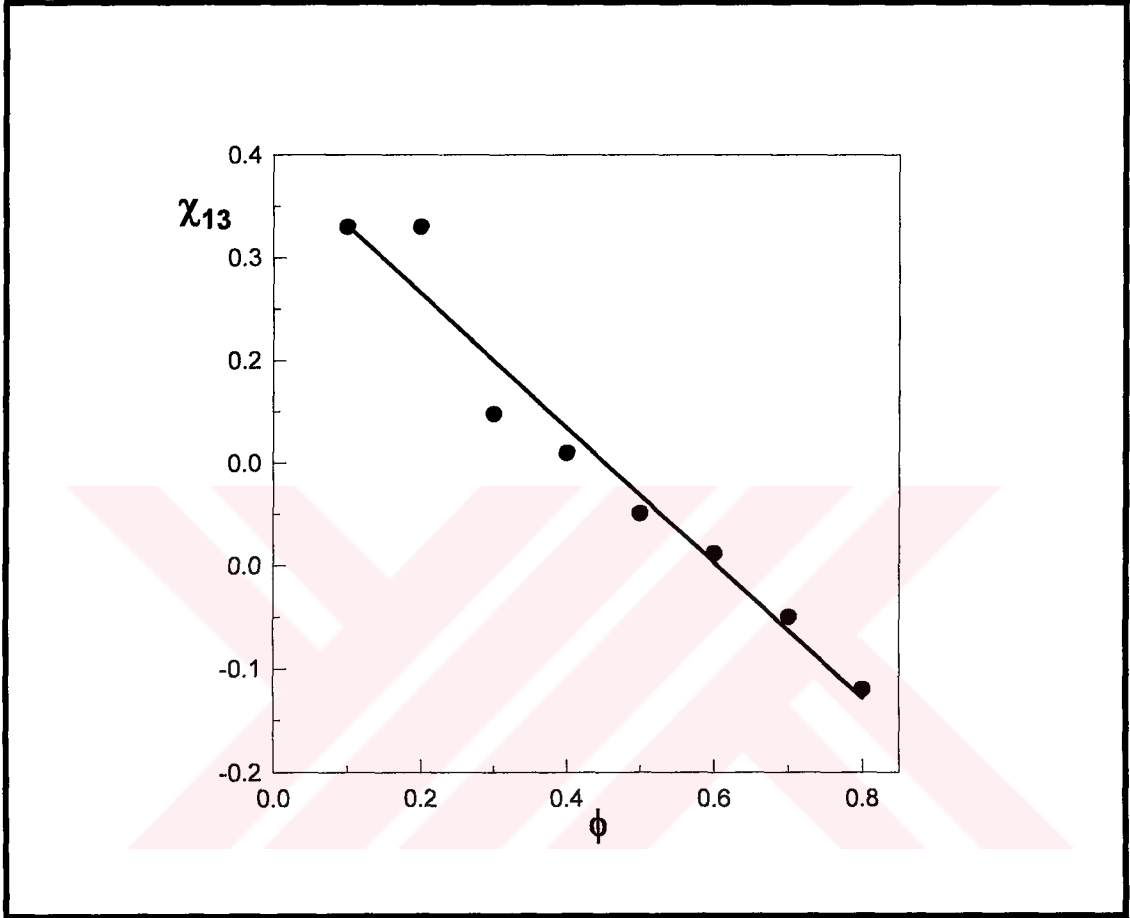
Şişme denemeleri 25°C 'de gerçekleştirildiği için yukarıdaki bağıntı aşağıdaki şekilde kullanılmıştır.

$$\chi_{12} = 0.3875 + 0.518.\nu_2 \quad (5.23)$$

- Ağyapıda iki çapraz bağ noktası arasındaki ünite sayısı (N): İyonik olmayan jelin ($f = 0$) hacimce şişme oranından ($q_v = 27 \mp 2$) yararlanarak 2.7 no.lu eşitlik yardımıyla ν_2 değeri, ν_2 değerinden yararlanarak da 2.90 no.lu eşitlikten $N = 172$ olarak hesaplanmıştır. İyonik grup içeriği yani f değerleri ne olursa olsun, tüm jellerin çapraz bağ yoğunluğu (N^{-1}) sabit olduğu için bu N değerinin tüm jeller için aynı olduğu düşünülmüş ve hesaplamalarda bu N değeri kullanılmıştır.

- Su içersinde hidrojellerin etkin yük yoğunluğu (f_0): Su içersinde şişen jellerin etkin yük yoğunlukları 5.11 no.lu eşitlikten hesaplanmıştır. Eşitlikte yeralan ν_2 değerleri, jellerin hacimce şişme oranlarından (q_v) elde edilmiştir.
- PNIPA ve PEG arasındaki etkileşme parametresi (χ_{23}): 2.100 no.lu eşitlikten, saf PEG eriyiği içinde bulunan NIPA jelinin ($f = 0$) deneysel ν_2 değerlerinden hesaplanmıştır. Bu ν_2 değerleri de jelin hacimce şişme oranları (q_v) yardımıyla 2.5 no.lu eşitlikten elde edilmiştir. Hesaplamalar sonucunda saf PEG eriyiği içindeki iyonik olmayan jelin polimer hacim fraksiyonu $\nu_2 = 0.071$ değeri için, χ_{23} , 0.0035 olarak bulunmuştur.
- Ağyapının iyon çifti oluşturma katsayısı (A): Yine iyonik olmayan jelin saf PEG eriyiğindeki şişme oranından (q_v), dolayısı ile 2.5 no.lu eşitlikten elde edilen $\nu_2 = 0.071$ değerinden yararlanarak 2.100 no.lu eşitlik yardımı ile A katsayısı 0.68 ± 0.01 olarak hesaplanmıştır.
- PNIPA ağyapı ile PEG 300 arasındaki etkileşme parametresi (χ_{13}): χ_{13} etkileşme parametresi için başlangıçta literatürden alınan 0.45 değeri [157] kullanılmış, ancak 2.113 ve 2.114 no.lu eşitlikler, bu değere göre çözüldüklerinde jelin şişmesinin deneysel olarak gözlenenin aksine, dış çözeltideki PEG konsantrasyonunun (ϕ) artışı ile arttığını göstermiştir. Diğer taraftan AAm / AMPS, PEG ve sudan meydana gelen sistemde kullanılan, χ_{13} 'ün ϕ 'ye bağlı 5.16 no.lu ifadesi kullanıldığında yine deneysel sonuçlarla uyum göstermediği görülmüştür. Bu nedenle χ_{13} 'ün belirlenmesi için, iyonik olmayan NIPA jellerinin PEG 300 çözeltileri içersindeki deneysel şişme değerlerinden χ_{13} hesaplanmıştır. Şekil.5.24'te χ_{13} 'ün dış çözeltideki PEG hacim fraksiyonu ϕ 'ye bağlılığı görülmektedir. Şekilde semboller deneysel değerleri, kalın çizgi ile gösterilen doğru ise deneysel noktalara en uygun olan aşağıdaki fonksiyonu göstermektedir:

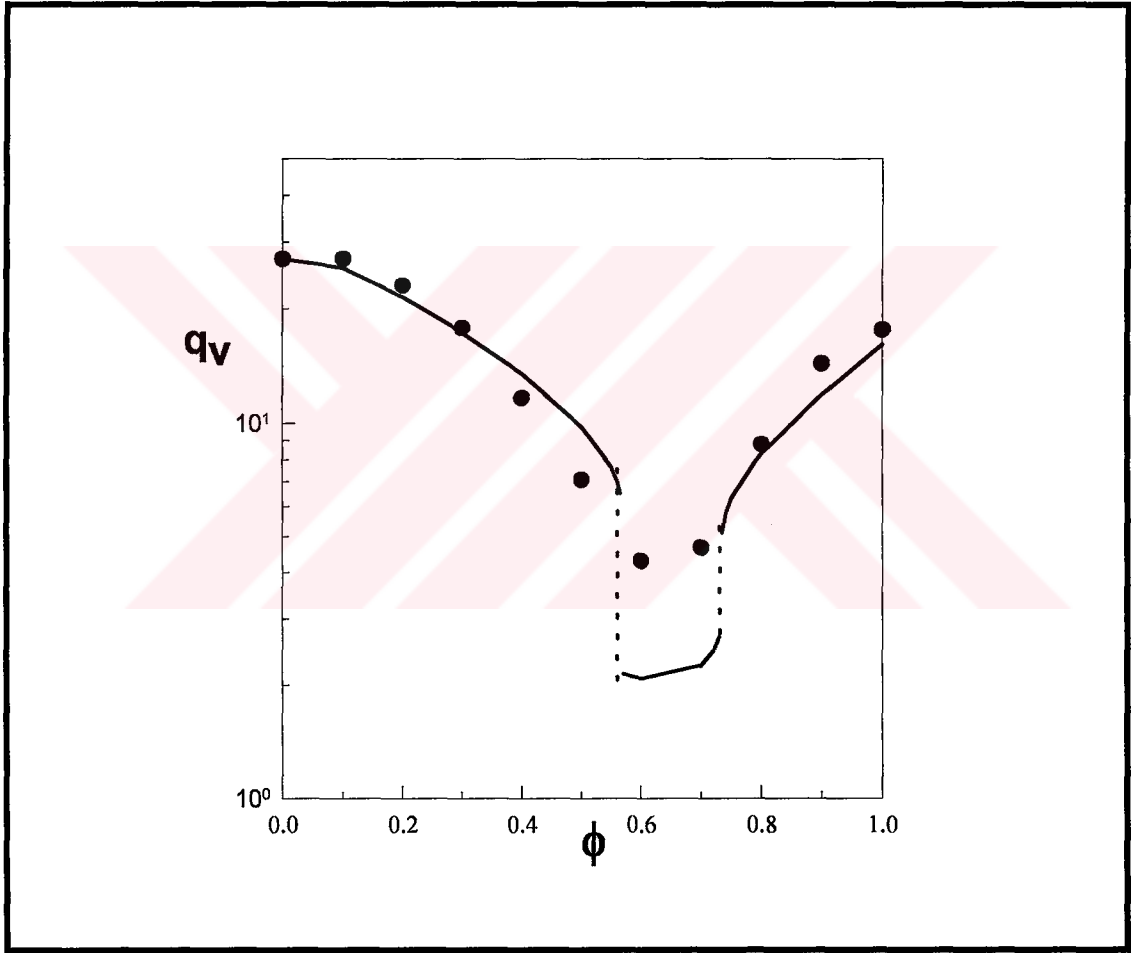
$$\chi_{13} = 0.40 - 0.66.\phi \quad (5.24)$$



Şekil.5.24: Su ve PEG 300 arasındaki etkileşme parametresi χ_{13} 'ün, dış çözeltideki PEG konsantrasyonu ϕ ' ye göre değişimi.

χ_{13} 'ün ϕ ' ye bağlı bu değişimi dikkate alınarak yukarıda sıralanan tüm parametreler yardımıyla 2.113 ve 2.114 no.lu eşitlikler çözüldüğünde jelleri teorik ν_2 değerleri, bundan yararlanarak da 2.5 no.lu eşitlikten teorik q_v değerleri hesaplanmıştır. Şekil.5.25'te iyonik olmayan jelin dış çözeltideki PEG konsantrasyonuna bağlı deneysel ve teorik şişme oranları (q_v) görülmektedir.

Şekilde deneysel değerler sembollerle, teorik olarak hesaplanan değerler ise kalın eğri ile gösterilmiştir. Düşey olarak çizilmiş noktalı eğriler ise faz geçiş bölgelerine karşılık gelmektedir. Görüldüğü gibi büzülmüş bölge ($\phi = 0.6 - 0.7$) dışında, teori deneysel sonuçlar ile büyük bir uyum içersindedir. Ağyapının çökmüş olduğu bölgede teori $\phi = 0.565$ 'te birinci dereceden büzülmeyi ve 0.735 'te ise yeniden şişmeyi göstermektedir. Ancak deneysel sonuçlar burada keskin değil, sürekli bir geçiş olduğunu göstermiştir.

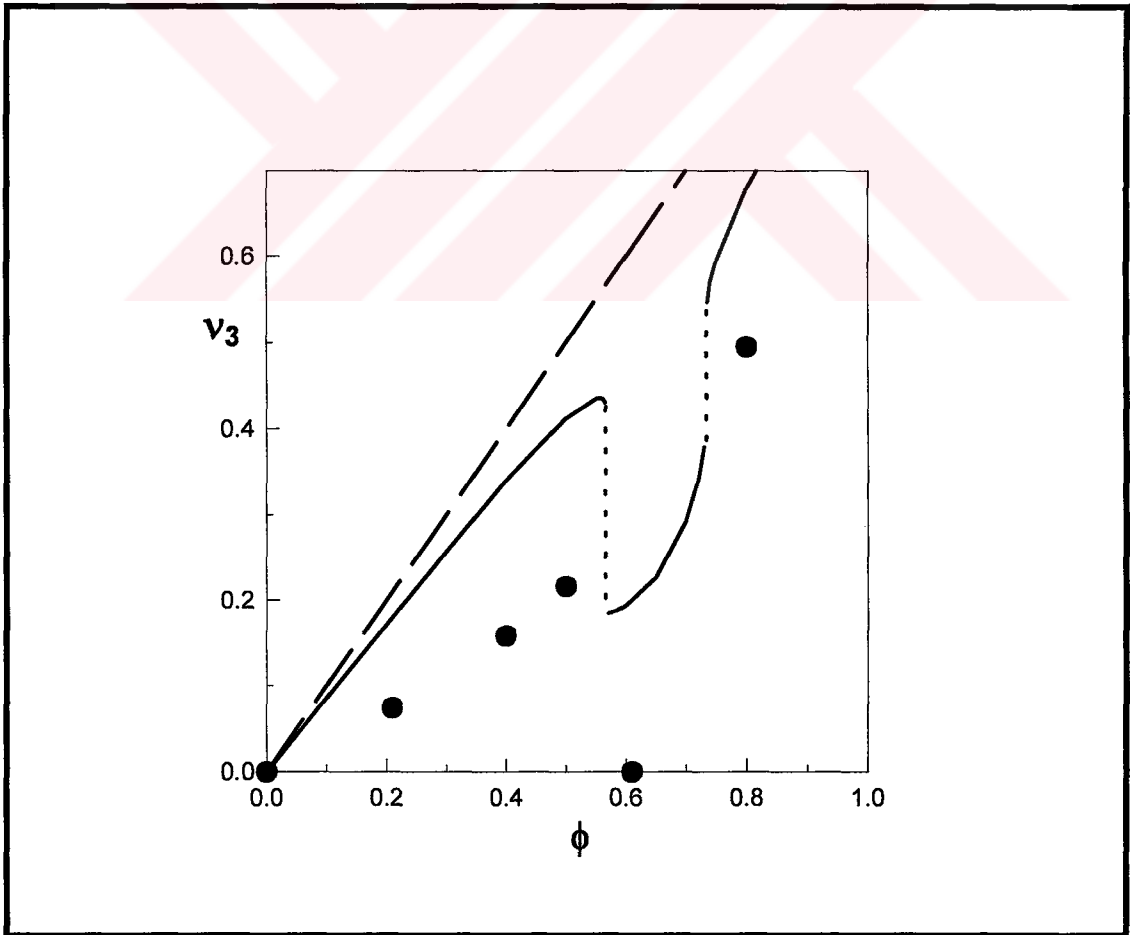


Şekil.5.25: İyonik olmayan NIPA jelinin teorik olarak hesaplanan ve dış çözeltideki PEG 300 konsantrasyonuna (ϕ) bağlı bulunan hacimce şişme oranları (q_v).

2.113 ve 2.114 no.lu eşitliklerden jelin içersindeki PEG hacim fraksiyonu ν_3 için elde edilen sonuçlarda da benzer bir durum ortaya çıkmıştır. Buna göre iyonik olmayan jellerin ϕ ' ye bağlı ν_3 değerleri Şekil.5.26'da gösterilmiştir. Şekilde jelin

absorpsiyon ölçümlerinden elde edilen deneysel ν_3 değerleri semboller ile, teorik olarak hesaplanan değerler ise kalın çizgi ile gösterilmiştir. Düşey olarak çizilmiş noktalı çizgiler faz geçiş bölgelerine karşılık gelmektedir. PEG dağılımının maksimum olduğu ($\nu_3 / \phi = 1$, diğer bir ifade ile $\nu_3 = \phi$) kısım kesikli çizgilerle çizilmiş doğru şeklinde görülmektedir.

Şekilden görüldüğü üzere iyonik olmayan jelin deneysel ve teorik ν_3 değerleri kalitatif anlamda uyum göstermektedir. Şekil.5.25'te görülen büzülmüş (q_v 'nin minimum olduğu) bölgeye karşılık gelen ϕ aralığı ($\phi = 0.6-0.7$) , ν_3 ile ϕ arasındaki değişimi gösteren bu grafikte de kendisini göstermiştir. Teorik olarak sırası ile ağyapının birinci dereceden büzüldüğü ve yeniden şiştiği ϕ değerleri ($\phi = 0.565$ ve $\phi = 0.735$) şeklinde jelin ν_3 parametresi ile de açıkça görülmektedir.



Şekil.5.26: İyonik olmayan NIPA jellerinin içindeki PEG 300 hacim fraksiyonunun (ν_3), dış çözeltideki PEG konsantrasyonu (ϕ) ile değişimi.

Bu sistem için yukarıda maddeler halinde verilmiş parametreler yardımı ile 2.113 ve 2.114 no.lu eşitlikler yeniden analiz edildiğinde büzülmüş bölgede χ_{13} değerinin, jelin hacmine oldukça büyük etkisinin olduğu ortaya çıkmıştır.

Bu analiz sonucunda elde edilen sonuçlara göre $\chi_{13}=0, 0.05$ ve 0.10 değerleri için jellerin şişme oranları ve ν_3/ϕ PEG dağılım parametreleri Şekil.5.27’de gösterilmiştir.

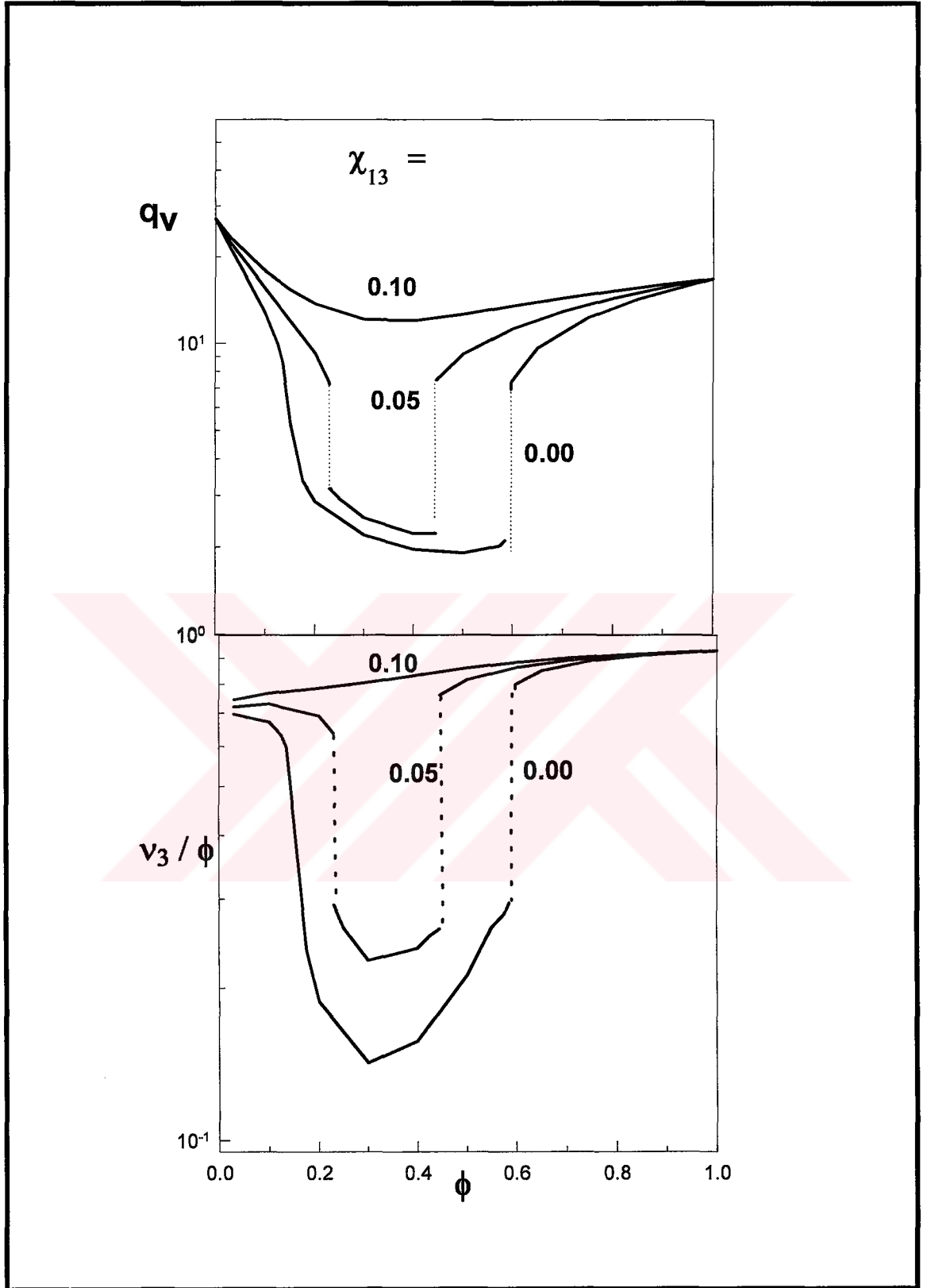
Şekilden görüldüğü gibi χ_{13} değerindeki çok küçük bir değişiklik “reentrant faz geçişi”ni oldukça büyük ölçüde değiştirmektedir.

χ_{13} ’ün 0.05 değeri birinci dereceden büzülmeyi ve şişmeyi göstermektedir. $\chi_{13}, 0$ olarak alındığında ise jel sürekli bir şekilde büzülmekte ve birinci dereceden faz geçişi yaparak şişmektedir.

Ancak daha önce bahsedildiği gibi bu sistem için χ_{13} sabit değildir. $\chi_{13}, 0.40$ ’tan başlayarak PEG konsantrasyonu ϕ arttıkça azalmaktadır. 5.24 no.lu eşitliğe ve Şekil.5.24’e göre $\phi \cong 0.6$ ‘da χ_{13} ’ün değeri 0 ’a yaklaşmaktadır.

$\phi \cong 0.6$ ’da χ_{13} ’ün sıfıra yakın olması, yani PEG ve su molekülleri arasındaki etkileşimin maksimum düzeyde olması, bu ϕ değerinde jelin büzülmesine neden olur. $\phi = 0.6$ dışında χ_{13} sıfırdan farklı olacağı için jel bu kısımlarda şişmiş olacaktır.

Sonuç olarak jelin bu kısımda “reentrant faz geçişi” göstermesinin nedeni budur. Reentrant faz geçişinin hangi tipte olacağı χ_{13} ’ün gerçek değerine çok hassas bir şekilde bağlıdır.

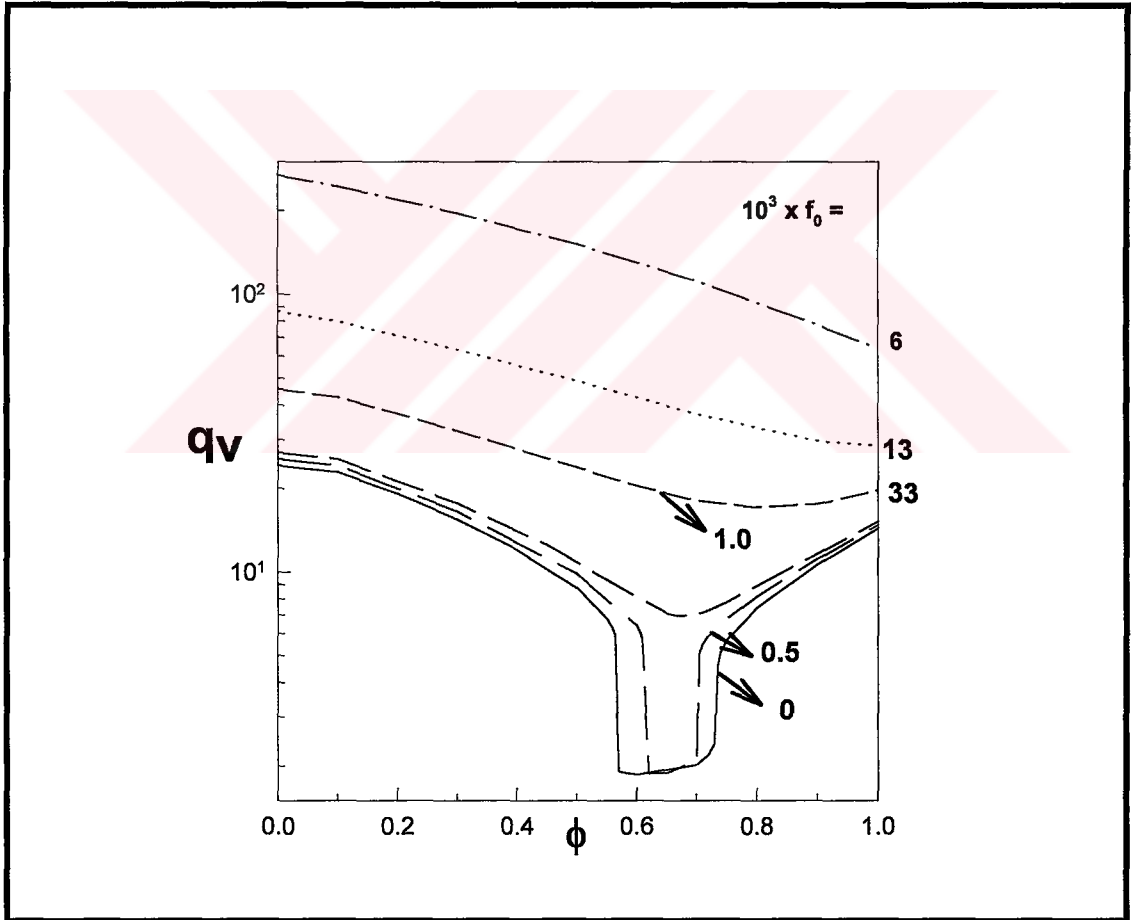


Şekil.5.27: PEG-su etkileşme parametresi χ_{13} 'ün değişen değerlerinin, NIPA jellerin PEG çözeltilerindeki hacimce şişme oranı (q_v) ve PEG zincirlerinin jel fazı ve çözelti fazı arasındaki dağılımına olan etkisi.

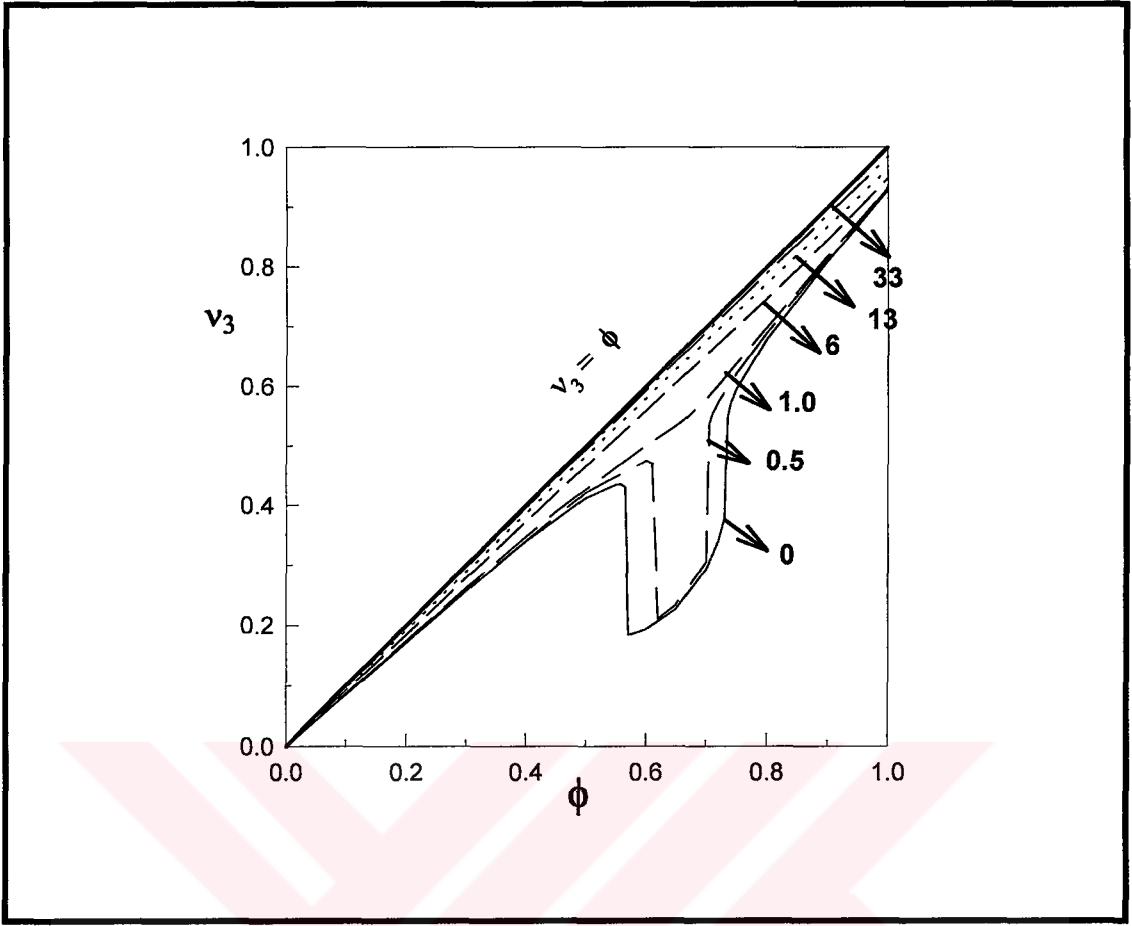
Diğer taraftan çeşitli yük yoğunluklarına sahip jellerin, yukarıdaki parametreler yardımı ile 2.113 ve 2.114 no.lu eşitliklerden teorik ν_2 değerleri, teorik ν_2 değerlerinden yararlanarak da 2.5 no.lu eşitlik yardımıyla q_v hacimce şişme oranları hesaplanmıştır.

Bununla birlikte yine bu iki eşitlikten (2.113 ve 2.114 no.lu eşitlikler) yararlanarak jellerin ν_3 , jeldeki PEG hacim fraksiyonları bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan teorik olarak ϕ ' ye bağlı q_v şişme oranları Şekil.5.28'de,

ν_3 değerleri ise Şekil.5.29'da görülmektedir.



Şekil.5.28: NIPA jelinin içerdiği iyonik grup miktarına bağlı olarak, dış çözeltideki PEG 300 konsantrasyonu ϕ ' nin, jellerin şişme hacimce oranına (q_v) etkisi.



Şekil.5.29: NIPA jelinin içerdği iyonik grup miktarına bağlı olarak, dış çözeltideki PEG 300 konsantrasyonu ϕ 'nin, jellerin PEG hacim fraksiyonuna (ν_3) etkisi.

Deneysel değerlerle uyum içerisinde olan bu sonuçlara göre, düşük iyonik grup içerikli hidrojelde “reentrant faz geçişi” gözlenirken, daha fazla iyonik gruba sahip olan jeller şişmiş durumda kalırlar.

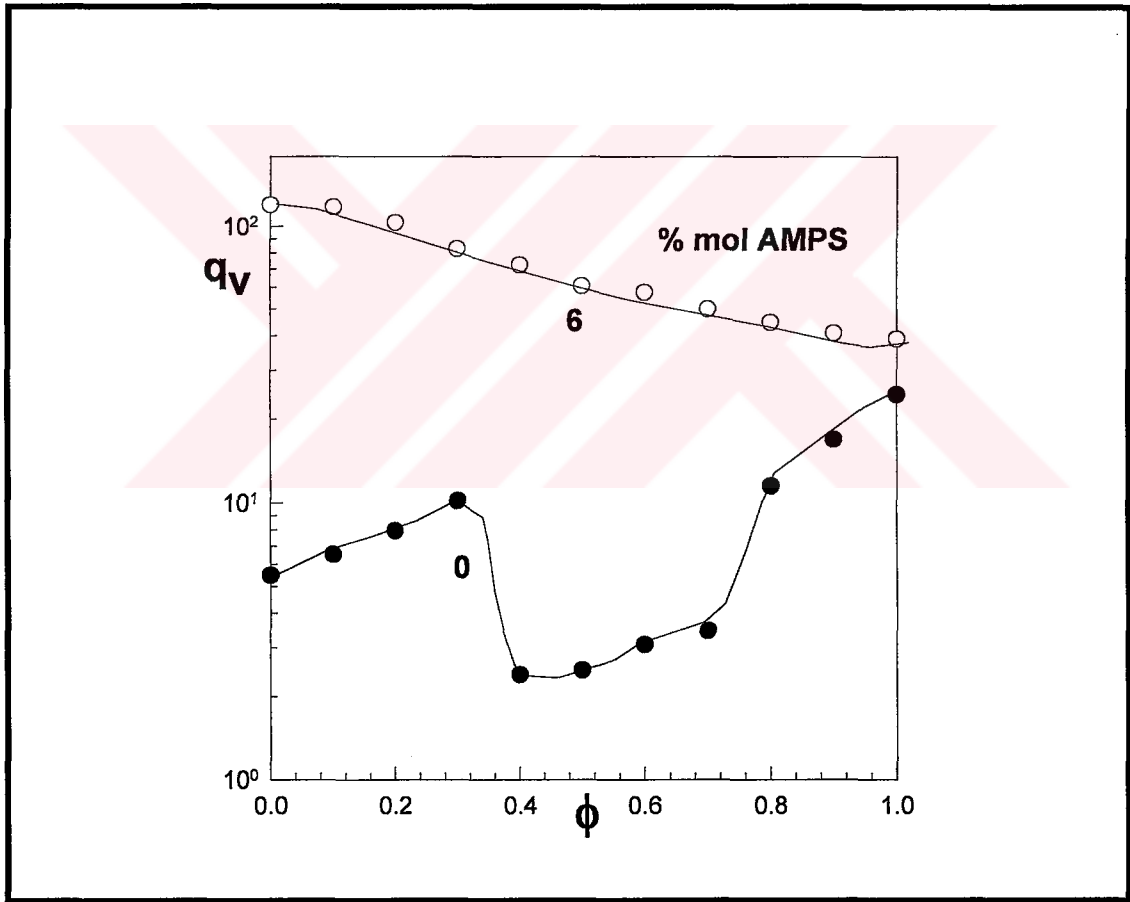
Teori ve deneysel sonuçların sadece kalitatif anlamda uyum göstermelerine rağmen, bu hesaplamalarla, polimer çözeltilerine daldırılmış jellerin reentrant faz geçişi sergileyecekleri şartlar belirlenebilmektedir. Buna göre gerekli parametreler şunlardır:

$$\chi_{13} \cong \chi_{23} \cong 0 \quad ; \quad f \cong 0 \quad ; \quad \chi_{12} \geq 0.4$$

5.2.5.2. Çeşitli Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Denemelerin Sonuçları

NIPA jelleriyle gerçekleştirilen çalışmaların bu son kısmında, jellerin yukarıda sulu PEG çözeltileri içerisindeki şişme davranışlarının sıcaklık ile değişimi incelenmiş, elde edilen deneysel sonuçlar Flory-Rehner teorisi ile analiz edilmiştir.

Sıcaklıklar 15 °C ile 50 °C arasında değiştirilmiştir ve sıcaklığın jelin şişmesine olan etkisi jelin iyonik grup içeriğine göre farklı bulunmuştur. Örneğin iyonik olmayan ve %6 AMPS içeren jellerin 50 °C’de hacimce şişme oranları q_v ’nin, PEG 300 konsantrasyonu ϕ ‘ ye bağlı değişimleri Şekil.5.30’da görülmektedir.



Şekil.5.30: İyonik olmayan ve %6 AMPS içeren NIPA jellerinin, PEG 300 çözeltileri içerisinde 50 °C’deki hacimce şişme oranlarının, dış çözeltideki PEG konsantrasyonunu (ϕ) ile değişimi.

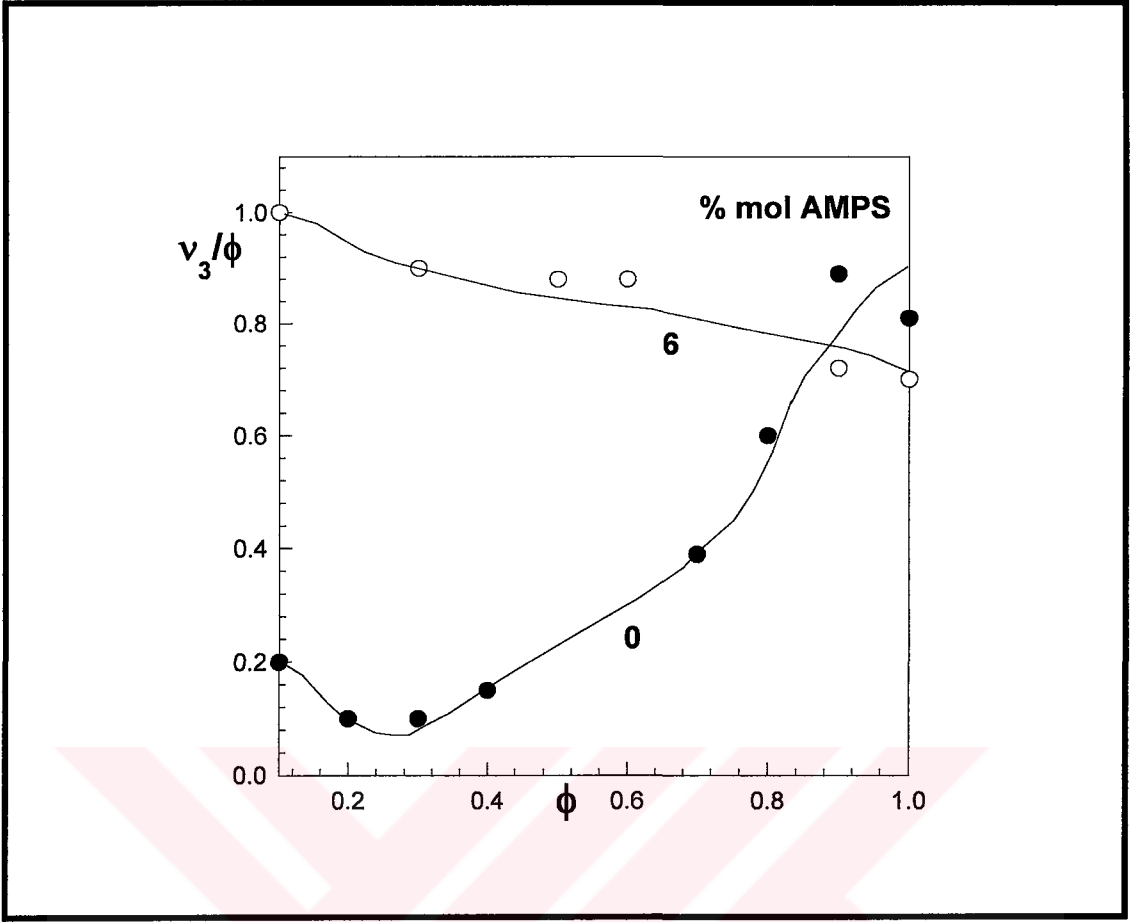
Şekilde semboller deneysel değerleri, eğriler ise bu değerlere göre çizilen, jellerin şişme eğrilerini göstermektedir.

50 °C, NIPA jelinin LCST sıcaklığından yüksek olduğu için, iyonik olmayan NIPA jeli su içersinde büzülmüş durumdadır. Aynı sıcaklıkta, suya PEG'in eklenmesiyle $\phi = 0.3$ 'e kadar jelin hacmi az miktarda artar. ϕ daha da arttırılırsa jel hızla büzülmeye başlar. $\phi = 0.7$ 'den sonra ise bunun aksine ϕ 'nin artışı ile jelin hızla şiştiği görülür.

%6 AMPS içeren jelin davranışı incelendiğinde ise (Şekil.5.30'da içi boş sembollerle gösterilmektedir) bu sıcaklığın, bu oranda AMPS içeren NIPA jelinin LCST'nin altında kalan bir değer olduğu için, jel şişmiş durumdadır. Ortamda PEG'in artışı ile iyonik jel hafifçe büzülmekte, ancak şişmiş durumunu devam ettirdiği görülmektedir.

Diğer taraftan aynı jellerin yukarıdaki şişme denemelerinden sonra yine aynı sıcaklıkta (50 °C) ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve refraktometrik ölçümlerden jel içersindeki PEG hacim fraksiyonları ν_3 hesaplanmıştır. Refraktometrik ölçümler ile ilgili hesaplamalar 4.bölümde ayrıntılı olarak verilmiştir. Hesaplanan ν_3 değerlerini kullanarak PEG'in jel içi ve dışı arasındaki dağılım parametreleri ν_3 / ϕ elde edilmiş ve bu parametrelerin ϕ ile değişimi incelenmiştir. Bu değişim Şekil.5.31'de gösterilmiştir. Şekilde deneysel değerler semboller ile, eğriler ise bu değerlere göre çizilen eğrilerdir.

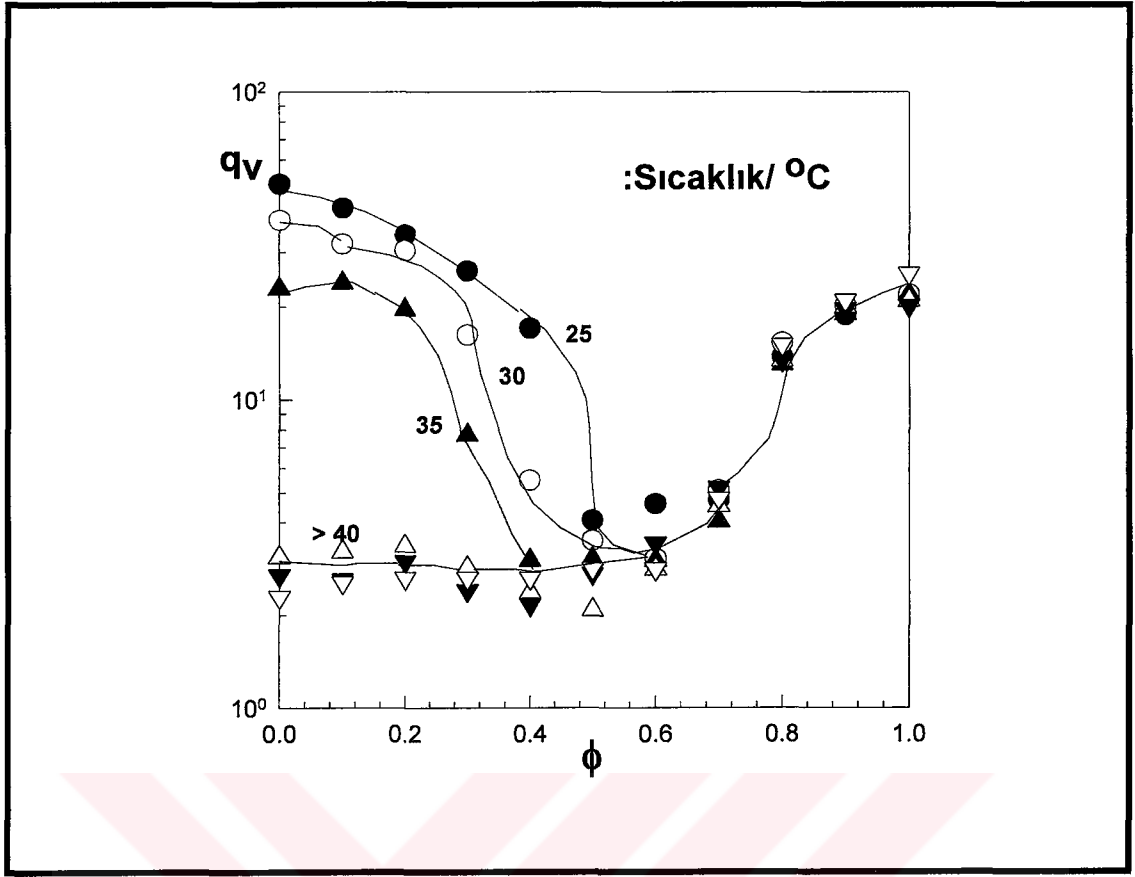
Şekilden görüldüğü gibi iyonik olmayan jelin dağılım parametresi ν_3 / ϕ , ϕ 'nin 0.7'den küçük değerleri için 1'den çok daha küçüktür. Bu durum lineer zincirlerin büyük bir çoğunluğunun çözelti fazında kaldığını göstermektedir. Çünkü çözelti fazındaki tek bir zincirin konformasyonel entropisi, büzülmüş jel içersindekinden çok daha fazladır. Ancak ϕ daha da fazla arttırıldığı zaman, PEG çözeltisindeki jel tekrar şişmeye başlarken (Şekil.5.30), buna paralel olarak dağılım parametresi ν_3 / ϕ artar. Şişmiş jel içinde PEG zincirlerinin konformasyonel entropilerinde fazla bir azalma olmayacağı için PEG zincirleri jel içersine kolaylıkla girerler. Buna karşılık %6 AMPS içeren NIPA jelinin PEG dağılım parametre değerleri ν_3 / ϕ , minimum olarak 0.6 değerini almakta ve ϕ 'nin artışı ile çok küçük bir azalma göstermektedir.



Şekil.5.31: İyonik olmayan ve %6 AMPS içeren NIPA jellerinin, PEG 300 çözeltileri içerisinde 50 °C'deki PEG dağılım parametrelerinin (v_3/ϕ) dış çözeltideki PEG hacim fraksiyonu (ϕ) ile değişimi.

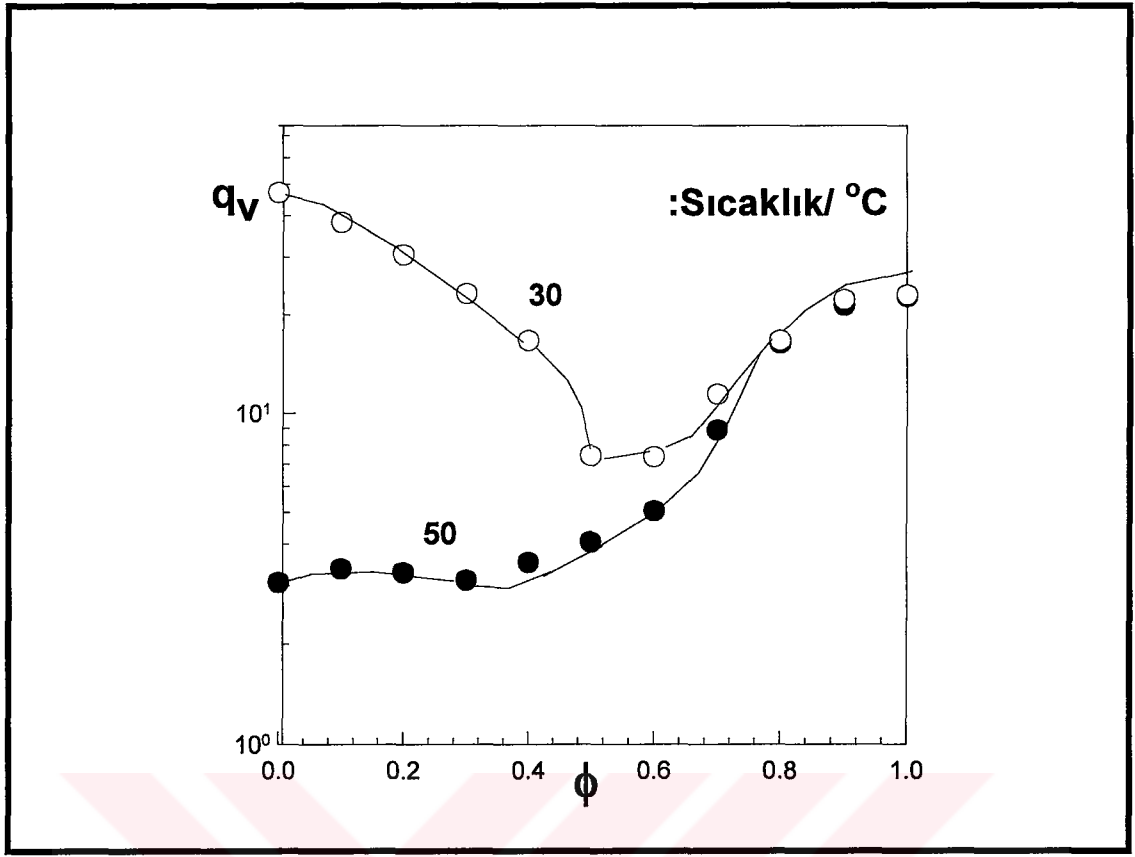
Şekil.5.32'de sıcaklığın, PEG çözeltisi içerisindeki NIPA jelinin şişme davranışına etkisi verilmiştir. Şekilde %1 AMPS içeren NIPA jellerinin 25-50 °C arasındaki hacimce şişme oranları q_v , PEG konsantrasyonu ϕ 'ye karşı çizilmiştir.

Şekilden görüldüğü üzere ϕ 'nin 0.6'dan büyük değerlerinde jelin PEG çözeltileri içerisindeki şişme oranı sıcaklıktan etkilenmemektedir. Diğer taraftan 25 °C'den 35°C'ye kadar su içerisinde şişmiş durumda olan jelin, sıcaklığın artışı ile şişme oranı bir miktar azalmıştır. Ancak sıcaklık 35 °C'nin üzerine çıkıldığında (40 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda) jel su içerisinde büzülmüş duruma geçmekte ve $\phi = 0.6$ 'ya kadar şişme oranı PEG konsantrasyonundan etkilenmemektedir.



Şekil.5.32: %1 AMPS içeren NIPA jelinin PEG 300 çözeltileri içerisinde, dış çözeltideki PEG konsantrasyonuna (ϕ) bağlı hacimce şişme oranının (q_v) sıcaklık ile değişimi

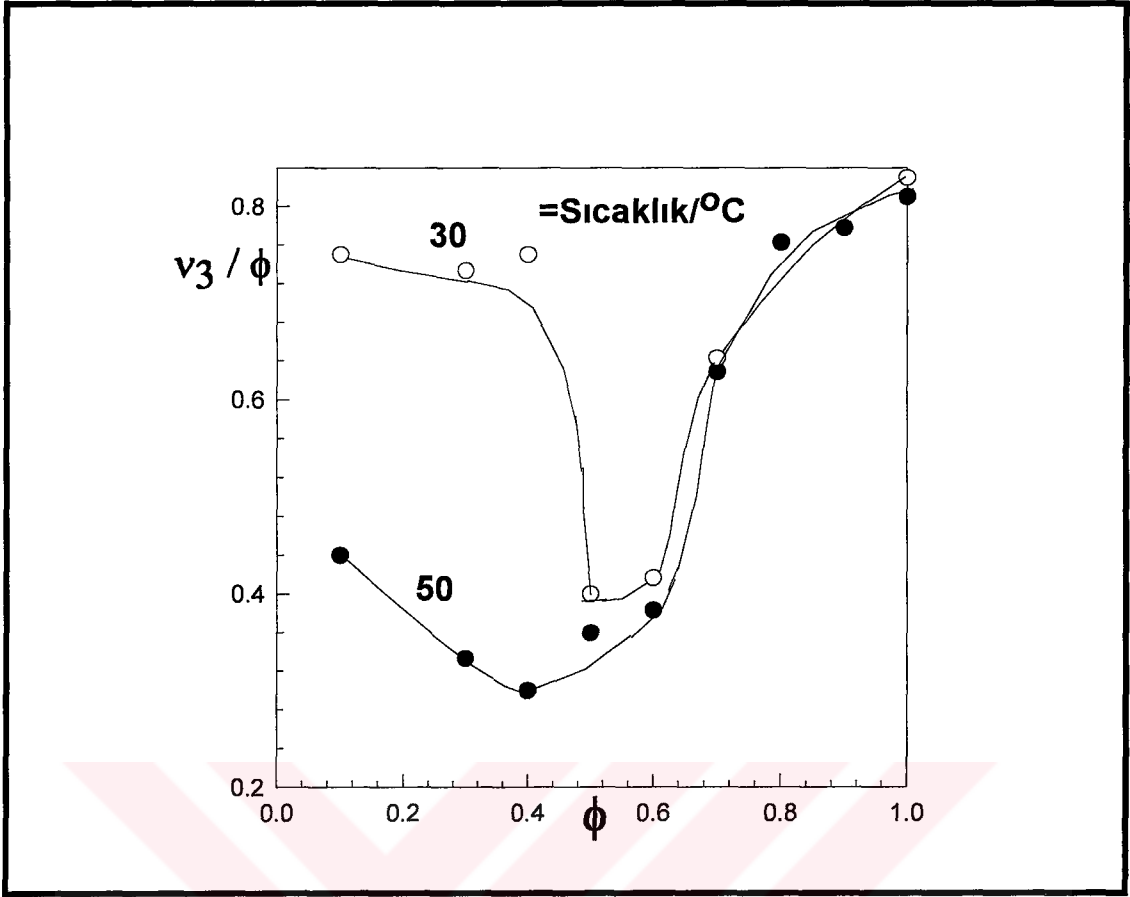
PEG çözeltileri içerisindeki jellerin sıcaklığa bağlı şişme oranlarının, PEG dağılım parametresi (ν_3 / ϕ) ile karşılaştırılması amacı ile, %1 AMPS içeren NIPA jelinin iki ayrı sıcaklıkta (Biri %1 AMPS içeren NIPA jelinin LCST değerinin üzerinde, 50 °C, diğeri altında, 30 °C) sulu PEG 200 çözeltileri içerisindeki şişme oranları (q_v) belirlenmiş, diğer taraftan bu jellerin bu şişme sıcaklıklarında ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiş ve ekstraktların refraktometrik ölçümlerinden jel içerisindeki PEG hacim fraksiyonları (ν_3) hesaplanmıştır. Buna göre 30 ve 50 °C'de PEG 200 çözeltileri içerisindeki %1 AMPS içeren NIPA jelinin şişme oranları (q_v) Şekil.5.33'te, PEG dağılımları (ν_3 / ϕ) ise Şekil.5.34'te gösterilmiştir.



Şekil.5.33: %1 AMPS içeren NIPA jelinin PEG200 çözeltileri içerisinde iki farklı sıcaklıktaki hacimce şişme oranlarının (q_v), dış çözeltideki PEG konsantrasyonu (ϕ) ile değişimi.

Eğer şişme sıcaklığı %1 AMPS içeren NIPA jelinin LCST değerinin altındaysa, jel suda ve PEG’de şişmiş durumdadır. PEG-su karışımlarında ise “reentrant faz geçişi” yapmaktadır.

Şekil.5.34’te görüldüğü gibi $\phi = 0.4 - 0.5$ arasında ν_3 / ϕ değerindeki azalış, başka bir deyişle jel fazındaki PEG içeriğinin azalışı, jelin büzülmesiyle sonuçlanır. Tam tersine, $\phi = 0.5$ ’ten sonra, jelin şişmesi esnasında, jel fazında PEG içeriği hızla artar. Böylece PEG, başlangıçta jelden çözeltiye doğru akar, ama daha sonra ϕ ‘nin sürekli artışı ile PEG zincirleri tekrar jel içersine doğru akar.



Şekil.5.34: %1 AMPS içeren NIPA jelinin PEG200 çözeltileri içerisinde iki farklı sıcaklıktaki PEG dağılım parametrelerinin (ν_3/ϕ), dış çözeltideki PEG konsantrasyonu (ϕ) ile değişimi.

%1 AMPS içeren NIPA jelinin LCST değerinin üzerindeki sıcaklıklarda ise, kritik bir PEG konsantrasyonuna kadar jel büzülmüş haldedir. Bu konsantrasyonun üzerinde jel şişmeye başlar. Buna ek olarak büzülmüş NIPA jeli için PEG dağılım parametresi ν_3/ϕ çok küçüktür. Yani kritik bir PEG konsantrasyonun altında lineer polimer, jel tarafından absorplanamaz. Bu konsantrasyonun üzerinde, jel şişer ve dağılım parametresi kendiliğinden artarak 1'e yaklaşır.

Yukarıda PEG çözeltileri içerisinde sıcaklığa bağlı şişme davranışları görülen jellerin bu davranışlarını teorik olarak açıklamak için, yine Flory-Rehner'in çözücü-polimer ağıyapı-lineer polimer sistemi için türetilen 2.113 ve 2.114 no.lu eşitlikler kullanılmış, eşitliklerin yardımı ile teorik ν_2 ve ν_3 değerleri hesaplanmıştır. Teorik ν_2 değerlerinden yararlanarak da 2.5 no.lu eşitlik yardımıyla teorik q_v şişme

oranları bulunmuştur. Ancak bunun için öncelikle bu iki eşitlikte yeralan ve aşağıda maddeler halinde sıralanan parametrelerin hesaplanmış olması gereklidir:

- PEG moleküllerinin segment sayısı (y): 5.13 no.lu eşitlikten yararlanarak y segment sayısı, PEG 300 için 14.7 olarak hesaplanmıştır.
- Jelin sentez sonrası polimer hacim fraksiyonu (ν_2^0): Başlangıç monomer konsantrasyonu ($c_0 = 0.7 \text{ M}$) değerinden yararlanarak, 2.10 no.lu eşitlikten bulunmuştur. Eşitlikte yeralan $\bar{V}_r$ ' nin hesaplanması için 4.1 no.lu bağıntı kullanılmış, ρ polimer yoğunluğu olan 1.35 g/cm^3 değeri alınmıştır.
- PNIPA ve su arasındaki etkileşme parametresi (χ_{12}): χ_{12} etkileşme parametresi olarak literatürden alınan, şişmiş jelin polimer hacim fraksiyonu ν_2 ve şişme sıcaklığı T 'ye bağlı 5.22 no.lu eşitlikte görülen bağıntı kullanılmıştır.
- Ağyapıda iki çapraz bağ noktası arasındaki ünite sayısı (N): Jellerin elastisite ölçümleri sonucunda elde edilen elastik modül G_0 değerlerinden yararlanarak 2.143 no.lu eşitlikten elde edilmiştir. Eşitlikte ν_2^0 , sentez sonrası jelin polimer hacim fraksiyonu yukarıda ikinci maddede açıklandığı gibi hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda jelin N değerinin 1330 olduğu ortaya çıkarılmıştır.
- PNIPA ve PEG 300 arasındaki etkileşme parametresi (χ_{23}): χ_{23} etkileşme parametresi, 2.100 no.lu eşitlikten, iyonik olmayan ($f = 0$) jelin saf PEG eriyiği içersindeki şişme oranları (q_v) kullanılarak hesaplanmıştır. 2.100 no.lu eşitlikte yeralan ν_2 değerleri, 2.5 no.lu eşitlikten ölçüm yapılan

sıcaklıktaki q_v hacimce şişme oranları yardımı ile elde edilmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda χ_{23} , 0.026 olarak hesaplanmıştır.

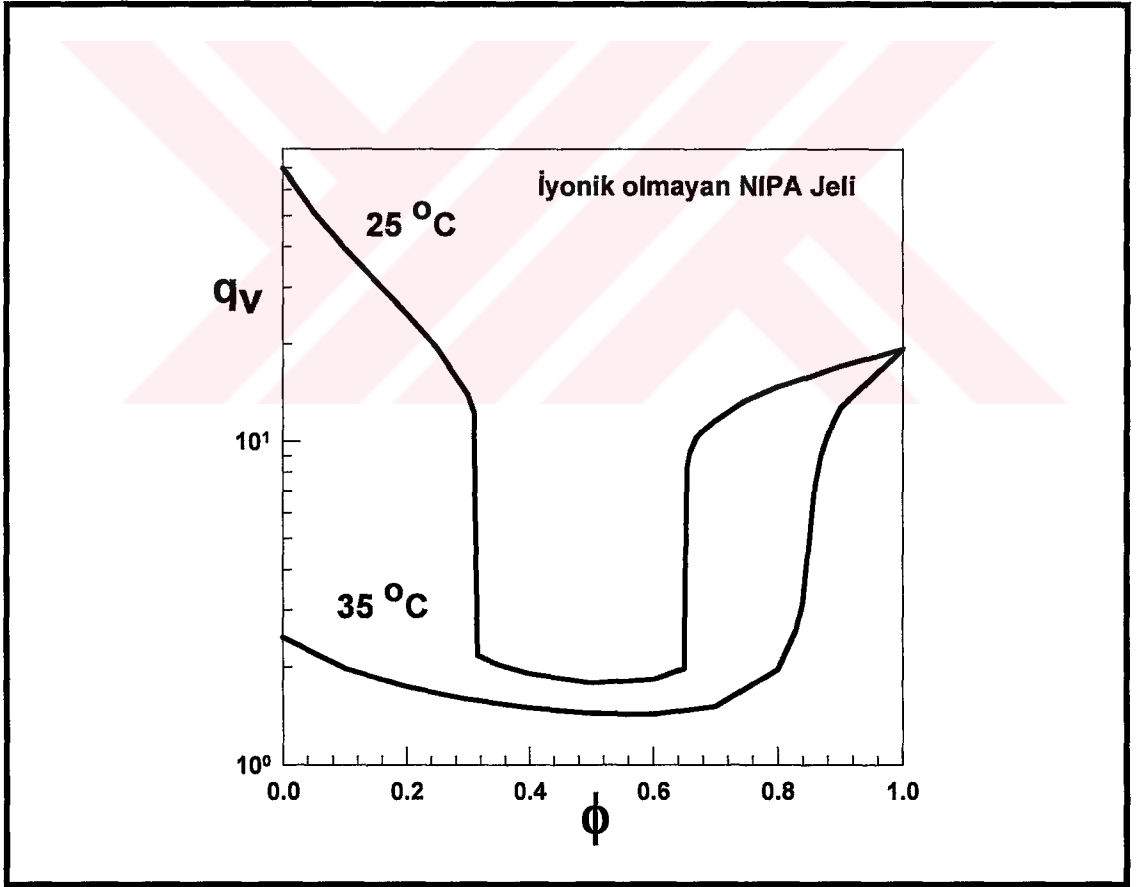
- Su ve PEG 300 arasındaki etkileşme parametresi (χ_{13}): χ_{13} etkileşme parametresi, iyonik olmayan NIPA jelinin sulu PEG çözeltileri içersinde 25 °C'deki deneysel şişme oranları q_v yardımı ile elde edilmiştir. Bunun için öncelikle bu q_v değerlerinden 2.5 no.lu eşitlik yardımı ile ν_2 değerleri hesaplanmış, deneysel ν_3 değerleri ile beraber 2.113 ve 2.114 no.lu eşitliklerin paralel çözümü ile deneysel şişme oranlarına olan uyumu incelenmiştir. Bunun sonucunda χ_{13} ' ün değerinin 0.123 olduğu ortaya çıkmıştır.

Bu parametrelerden yararlanarak 25 ve 35 °C'de PEG çözeltileri içersinde bulunan iyonik olmayan NIPA jeli için 2.113 ve 2.114 no.lu eşitliklerden teorik ν_2 ve ν_3 değerleri hesaplanmıştır. Teorik ν_2 değerlerinden 2.5 no.lu eşitlik yardımı ile teorik q_v hacimce şişme oranları elde edilmiştir. Diğer taraftan yine bu eşitliklerin çözümünden bulunan ν_3 değerlerinden yararlanarak da ν_3/ϕ dağılım parametreleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda iyonik olmayan jelin 25 °C ve 35 °C'de (biri NIPA'nın LCST değerinin altında, diğeri üzerinde) ϕ ' ye bağlı şişme oranları q_v , Şekil.5.35'te, ν_3/ϕ dağılım parametreleri ise Şekil.5.36'da gösterilmiştir.

Şekilden anlaşıldığı gibi, sıcaklık NIPA'nın LCST değerini aşarsa PEG zincirleri, büzülmüş NIPA jeline giremez. Çözelti içinde birikerek NIPA jeline baskı uygularlar. Kritik bir PEG konsantrasyonunun üzerinde PEG-NIPA etkileşimleri baskın gelir ve jel içine giren PEG moleküllerinin entropisindeki büyük azalmayı telafi eder. Böylece PEG konsantrasyonunun yüksek olduğu çözeltilerde, PEG zincirleri jel içersine girerek jelin şişmesine neden olurlar. Deneysel değerlerin yanı sıra, hesaplanan bu değerler 25 °C'de NIPA-PEG ve su-PEG etkileşimleri nedeni ile NIPA jellerinin PEG çözeltilerinde reentrant şişme geçişi gösterdiklerini ortaya koymuştur. 35 °C'de ise NIPA'nın LCST sıcaklığı

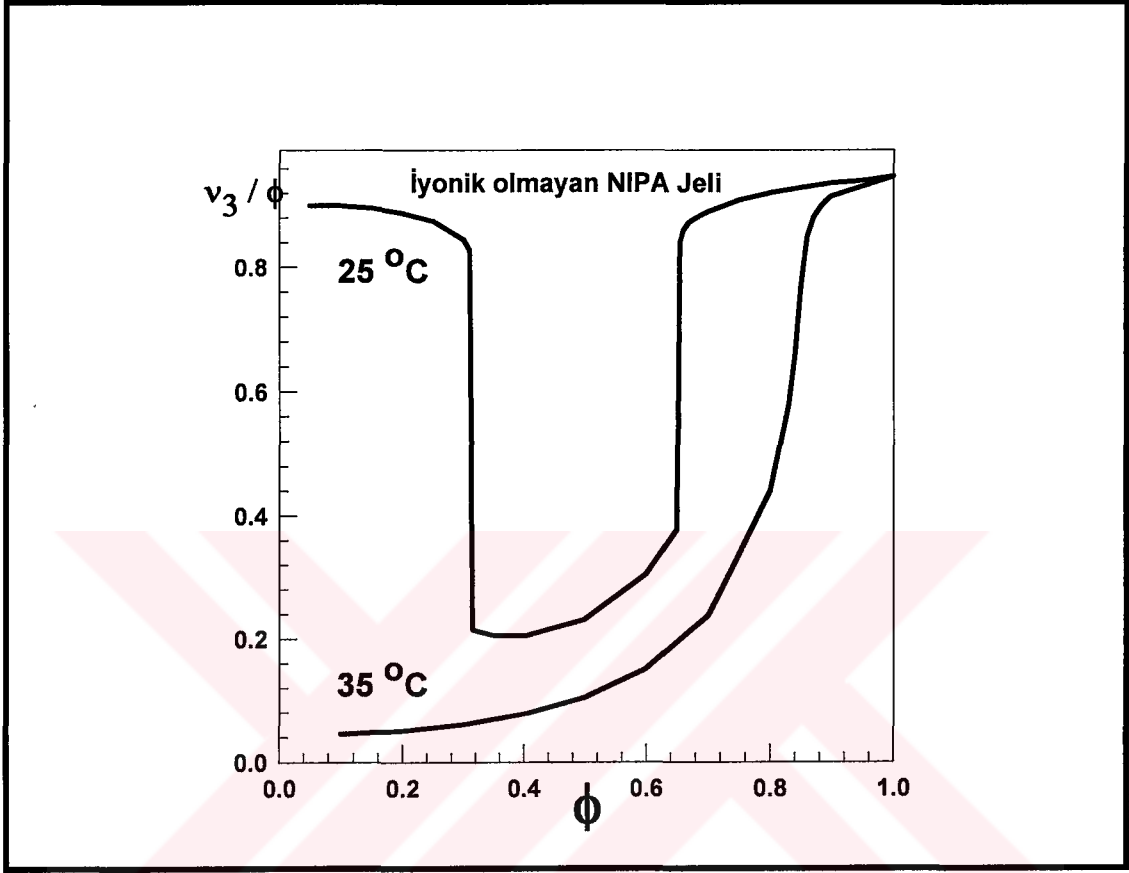
geçilmiş olduğu için, jel , PEG'in düşük konsantrasyonlarında büzülmüş durumdadır. Çünkü 5.22 no.lu eşitliğe göre T 'nin artışı ile χ_{12} azalmakla birlikte, bu sıcaklıkta jel büzülmüş durumda, yani ν_2 değeri artmış olacağı için ve bu son etki daha baskın olduğu için sıcaklığın artışı ile χ_{12} parametresinin değeri artmaktadır. χ_{23} ise sıcaklıktan etkilenmemektedir. O nedenle belirli bir PEG konsantrasyonundan sonra sıcaklık ne olursa olsun dış çözeltideki PEG miktarının artışı ile jel şişmektedir

NIPA jellerinin PEG çözeltileri içindeki şişme davranışının sıcaklıkla ilişkisinin incelendiği bu kısımda sonuç olarak denilebilir ki, jeller belirli bir PEG konsantrasyonuna kadar ($\phi \leq 0.4$) NIPA'nın LCST sıcaklığından son derece



Şekil.5.35: İyonik olmayan NIPA jelinin PEG 300 çözeltileri içerisindeki, dış çözeltideki PEG konsantrasyonuna (ϕ) bağlı hacimce şişme oranlarına (q_v) sıcaklığın etkisi.

etkilenmekte, ancak bu konsantrasyondan sonra şişme davranışları sıcaklıktan bağımsız olmaktadır. Yukarıda da açıklandığı üzere bu davranış, gerekli parametreler gözönüne alınarak Flory-Rehner teorisi ile açıklanabilmektedir.



Şekil.5.36: İyonik olmayan NIPA jelinin PEG 300 çözeltileri içerisindeki, dış çözeltideki PEG konsantrasyonuna (ϕ) bağlı PEG dağılım parametresinin (ν_3 / ϕ) sıcaklık ile değişimi.

6. SONUÇLAR

AAm esaslı kuvvetli anyonik hidrojellerin polimer çözeltileri içersindeki şişme davranışlarının incelendiği bu çalışmada elde edilen sonuçlar şunlardır:

- İyonik AAm jellerinin sudaki şişme davranışlarının incelendiği denemelerde, Flory-Rehner eşitliğindeki yük yoğunluğunun (polimer ağyapıdaki iyonik segmentlerinin mol fraksiyonu) f , polimer ağyapıdaki iyonik grup mol fraksiyonuna (x_i) karşılık gelmediği görülmüştür. İyonik komonomer AMPS, monomer AAm ve çözücü suyun molar hacimleri birbirlerinden çok farklı olduğu için, suyun molar hacmi, bir segmentin molar hacmi olarak kabul edilmiş ve bu şekilde f ile x_i arasında teorik olarak $f = x_i \cdot \bar{V}_1 / \bar{V}_r$ şeklinde bir bağıntının olduğu ortaya çıkarılmıştır. Şişme denemeleri sonucunda, herbir iyonik AAm jeli için ayrı ayrı hesaplanan f değerleri ile jelin hacimce şişme oranı q_v arasında $q_v \propto f^{0.66}$ şeklinde bir bağıntı elde edilmiştir. Flory-Rehner teorisine göre $q_v \propto f^{1.5}$ olması gereken bağıntının farklı çıkmasının nedeni olarak, jellerin fazla şişmesi dolayısı ile Gauss davranışından sapması gösterilmiştir. Gauss davranışına göre jelin lineer şişme oranı α 'nın karesi ile artan elastik serbest enerji değişimi (ΔG_{el}), jellerin fazla şiştiği durumlarda α 'nın daha büyük kuvvetleriyle değişim göstermektedir. Bu çalışmada AMPS içeren iyonik AAm jellerinin su içersindeki şişme oranlarından elde edilen $q_v \propto f^{0.66}$ bağıntısından yola çıkılarak, ΔG_{el} 'in α 'nın 4. ve 5. kuvvetleri arasındaki bir kuvvet değeri ile değiştiği ortaya çıkarılmıştır. f ile q_v arasındaki değişimin $q_v \propto f^{1.5}$ bağıntısından farklı çıkmasının bir diğer nedeni olarak da jel içersindeki iyonik segmentlerin şişme sırasında tümünün etkin olmaması, bir başka ifade ile bir kısmının osmotik olarak pasif olması gösterilmiştir. Buna göre şişme

oranları yardımıyla Flory-Rehner eşitliğinden jellerin etkin yük yoğunlukları f ve iki çapraz bağ noktası arasındaki segment sayısı N hesaplanmıştır. Yapılan ayrıntılı incelemeler sonucunda f , x_i ve N arasında $f = 31.x_i / N$ şeklinde bir bağıntı olduğu bulunmuştur.

- PEG eriyikleri içersindeki AAm jelleri ile yapılan çalışmalarda PEG'in molekül ağırlığının jellerin şişme oranına olan etkisi araştırılmıştır. İyonik içerik ne olursa olsun PEG'in molekül ağırlığının 200'den 600 g/mol'e doğru artışı ile jellerin şişme oranının azaldığı görülmüştür. Bu sonuç iyonik olmayan jel için Flory-Rehner teorisi ile doğrulanmıştır. İyonik jellerde ise teorik olarak PEG'in molekül ağırlığının artışı ile jelin hacminde hemen hemen hiçbir değişikliğin olmaması gerekirken, deneysel sonuçlara göre azalmaktadır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, bu farklılığın, ortamın polaritesinden kaynaklandığı ortaya çıkarılmıştır. Çünkü su gibi polar çözücülerin dielektrik sabiti yüksektir ve dielektrik sabiti yüksek olan ortamlarda iyon çifti oluşumu azdır. PEG'in ise dielektrik sabiti düşüktür ve dolayısı ile ortam iyon çifti oluşumuna çok müsaittir. Bu nedenle iyonik jel olmalarına rağmen bu jeller, PEG eriyikleri içinde yüksüz jel gibi davranarak PEG'in molekül ağırlığının artışı ile büzülme davranışı gösterir. Çalışmanın bu kısmında ortaya çıkan ilginç bir sonuç da jellerin şişme oranlarına göre Flory-Rehner eşitliği analiz edildiğinde, polimer ağ yapı-lineer polimer etkileşme parametresi χ_{23} 'ün sabit bir değer olmayıp, PEG'in segment sayısı y ile $\chi_{23} = 0.60 / y$ şeklinde değiştiği olmuştur.

- Sulu PEG çözeltileri içersindeki AAm jellerinin şişme denemelerinde ise iyonik olmayan, %1 ve 10 iyonik grup içeren jellerin, dış çözeltideki artan PEG konsantrasyonu (ϕ) ile sürekli bir büzülmeye uğradıkları görülmüştür. Buna karşılık %3 ve 6 iyonik gruba sahip jeller belirli ϕ değerlerinde birinci dereceden faz geçişi yapmışlardır. (%3 AMPS jeli için $\phi = 0.70 - 0.71$, %6 AMPS jeli için $\phi = 0.80-0.81$) Elde edilen deneysel veriler Flory-Rehner eşitliği ile analiz edildiğinde χ_{13} 'ün ϕ ile $\chi_{13} = 0.31 - 0.21\phi + 0.11\phi^2$

şeklinde bir bağıntı ile değiştiği ortaya çıkarılmıştır. χ_{13} 'ün bu değişimi gözönüne alındığında teorik hesaplamalar sonucunda bu kritik ϕ değerlerinin teorik değerleri, %3 ve 6 AMPS jeli için sırasıyla $\phi = 0.766$ ve 0.873 olarak bulunmuştur. Hesaplamalarda dikkat edilecek önemli bir nokta olarak ağyapının yük yoğunluğunun (f) sabit bir değer olmayıp, ortamdaki PEG'in artması ve dolayısı ile iyon çifti oluşumundan dolayı, $f = f_0(1 - A\phi)$ şeklinde bir bağıntı ile azaldığıdır. Burada, f_0 ve f , sırasıyla jelin saf su ve PEG eriyiği içindeki yük yoğunluklarını göstermektedir. A ise iyon çifti oluşturma katsayısıdır. Hesaplamalardan $x_i < 0.10$ için $A = 1$, $x_i = 0.10$ için $A = 0.9$ olduğu ortaya çıkarılmıştır. Yani %10 AMPS jeli için ($x_i = 0.10$) jelin karşı iyonlarının %10'u iyon çifti oluşturmada kalmıştır. Aksi halde %10 AMPS içeren jelin de $\phi = 0.875$ ' te birinci dereceden fazla geçişi yapması gerekirdi.

- İyonik NIPA jellerinin su içerisindeki şişme denemelerinden, NIPA jellerinin sahip oldukları hidrofobik IP gruplarından dolayı, aynı oranda iyonik grup içeren AAm jellerinden daha az şiştikleri görülmüştür.
- Su içerisinde şişirilmiş NIPA jellerinin, gerek sentez sonrası gerek şişmiş durumda ölçülen elastik modüllerinin kıyaslanması sonucunda, teorik olarak beklenildiği üzere, şişmiş jellerin elastik modüllerinin, sentez sonrası değerlerinden daha düşük olduğu ortaya çıkarılmıştır.
- PEG eriyiklerindeki NIPA jellerinde iyonik grup içeriğine göre jellerin şişme davranışlarının değiştiği görülmüştür. %3'ten daha az iyonik grup içeren jellerin, PEG'in molekül ağırlığı 200'den 600 g/mol'e çıkarılırken şiştiği, %3 ve daha fazla iyonik grup içeren jellerin ise büzüldüğü gözlenmiştir. %3'ten az iyonik grup içeren jellerin bu davranışının nedeni olarak, PEG'in molekül ağırlığının artmasıyla PEG'deki etilen üniteleri ile NIPA jelinin ağyapısındaki izopropil grupları arasındaki çekim kuvvetinin artması

gösterilmiştir. Bu durum Flory-Rehner teorisi ile de doğrulanmıştır. %3'ten daha fazla iyonik grup içeren jellerde ise PEG'in iki zıt etkisinin olduğu belirtilmiştir. İlk etki biraz önce de değinilen, PEG'in molekül ağırlığının artışı ile artan NIPA-PEG etkileşimi, buna zıt diğer etki ise PEG'in molekül ağırlığının artışı ile ortamın dielektrik sabitinin azalması sonucunda iyon çifti oluşumunun artması gösterilmiştir. Deneysel sonuçlardan bu ikinci etkinin daha baskın olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan PEG'in molekül ağırlığı 600'den 1000'e çıkarıldığında jellerin tümünün hızla büzüldükleri görülmüştür.

- Jellerin elastik modül ile jelin polimer hacim fraksiyonu arasında $G \propto \nu_2^{1/3}$ şeklindeki bağıntıyı test etmek için PEG eriyikleri içinde şişme dengesine getirilen NIPA jellerinin elastik modül ölçümleri yapılmış, ν_2 'nin 0.01- 0.1 değerleri arasında bu bağıntının deneysel sonuçlarla son derece uyum içersinde olduğu görülmüştür. ν_2 'nin daha büyük değerlerinde ise jeller camsı duruma geçtikleri için bu bağıntıdan sapmalar olmuştur.
- Literatürde polimer eriyikleri içindeki jellerin şişme davranışları için verilen $y_{kr} = N^{1/2}$ ifadesi, yine PEG eriyikleri içindeki NIPA jelleri ile test edilmiştir. İfadeye göre $y < N^{1/2}$, yani $y < y_{kr}$ ise jel şişmiş, aksi durumda büzülmüş demektir. İfadenin deneysel olarak doğruluğunu araştırmak için jellerin elastik modül ölçümleri ile sahip oldukları N değerleri, ardından da y_{kr} değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler PEG600'ün segment sayısı y' ye çok yakın çıkmıştır. Buna göre jeller PEG600'e kadar şişmiş durumda, PEG600'den sonra büzülmüş durumda olmalıdır ki jellerin şişme oranlarından da bu durum gayet net bir şekilde ortaya çıkmış ve ifade deneysel olarak da kanıtlanmıştır.
- NIPA jellerinin PEG çözeltileri içindeki davranışları incelenmiş, oda sıcaklığında, dış çözeltideki PEG'in konsantrasyonunun artışı ile iyonik olmayan ve %1 AMPS içeren NIPA jellerinin “reentrant faz geçişi”

yaptıkları, %3, 6 ve 10 AMPS içeren jellerin ise hemen hemen şişmiş durumlarını korudukları görülmüştür. AAm jelleri ile NIPA jelleri arasındaki bu farkın sorumlusu olarak NIPA jellerindeki IP grupları gösterilmiştir. Jellerin bu davranışları, gerek şişme ölçümlerinden elde edilen q_v şişme oranları, gerekse absorpsiyon ölçümlerinden elde edilen jeldeki PEG hacim fraksiyonu ν_3 ve dağılım parametresi ν_3/ϕ cinsinden desteklenmiştir. Flory-Rehner teorisi yardımı ile deneysel ve teorik sonuçlar analiz edilmiş, $\chi_{23} = 0.0035$ olarak hesaplanmış χ_{13} için ise $\chi_{13} = 0.40 - 0.66\phi$ şeklinde ϕ ' ye bağlı fonksiyonu ortaya çıkarılmıştır. İyonik jellerin etkin yük yoğunlukları dikkate alındığında $f = f_0(1 - A\phi)$ bağıntısındaki A iyon çifti oluşturma katsayısı $A = 0.68 \pm 0.01$ olarak bulunmuştur. Bu da karşı iyonların %70'inin iyon çifti oluşturduğunu göstermiştir. Bütün bu noktalar gözönüne alındığında jellerin deneysel şişme davranışları teorik olarak doğrulanmaktadır. İyonik olmayan jel için deneysel olarak ağyapının çökmüş olduğu bölgede teori $\phi = 0.565$ ' te birinci dereceden büzülme ve 0.735'te ise yeniden şişmeyi göstermektedir. Ancak deneysel sonuçlar burada keskin değil, sürekli bir geçiş olduğunu göstermiştir. Yapılan teorik hesaplamalarda jelin faz geçişinin hangi tipte olacağı, χ_{13} ' ün değerine çok hassas bir şekilde bağlı olduğu görülmüştür.

- PEG çözeltileri içerisindeki NIPA jellerinin şişme davranışının sıcaklık ile değişiminde, jelin LCST değerinin (düşük kritik çözünme sıcaklığı) çok önemli bir etkisi olduğu ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, sıcaklığın, özellikle PEG konsantrasyonunun fazla olduğu çözeltilerde şişme oranına etki etmediği, buna karşılık eğer ortamda su daha fazla ise jellerin şişme oranının sıcaklıktan oldukça fazla etkilendiği görülmüştür. Denemelerde bu PEG konsantrasyonu $\phi = 0.60$ olarak saptanmıştır. Yani bu PEG konsantrasyonuna kadar jeller LCST değerleri nispetinde sıcaklık etkisi ile şişme oranını azaltırlar. Bunun yanısıra jeldeki AMPS miktarı arttıkça jelin büzülmesine sebep olacak sıcaklık değerinin de yükseldiği görülmüştür. Deneysel olarak gözlenen bu durum iyonik olmayan ve %1 AMPS içeren NIPA jelleri için, bu jellerin LCST değerlerinin üzerinde ve altında olmak

üzere iki ayrı sıcaklıkta gerçekleştirilen teorik hesaplamalar ile de doğrulanmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] **Tanaka, T.**, 1981, *Sci. Am.*, 244-110
- [2] **Hermans, P.H.**, 1949, *Colloid Science, Vol II*, pp. 483, Ed. Kruyt, H.R. , *Elsevier Publishing Company, Inc., Amsterdam*
- [3] **Flory, P.J.**, 1974, *Discuss Faraday Soc.*, 57, 1
- [4] **Shibayama, M., Tanaka, T.**, 1993, *Adv. Polymer Sci.*, 109, 1
- [5] **Funke, W., Okay, M., Joos-Muller,B.**, 1998, *Adv. Polym. Sci.*, 136, 139
- [6] **Katayama, S., Hirokawa, Y., Tanaka, T.**, 1984, *Macromolecules*, 17, 2641
- [7] **Yamauchi, A.**, 1990, *Organic Polymer Gels, Tokyo.*
- [8] **Flory, P.J.**, 1942, *J. Chem. Phys.*, 10, 51
- [9] **Huggins, M.L.**, 1942, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 43, 1
- [10] **Dusek, K., Paterson, D.**, 1968, *J. Polym. Sci., A-2*, 6, 1206

- [11] **Tanaka, T.**, 1978, *Phys. Rev. Lett.*, 40, 820.
- [12] **Boyer, R.F.**, 1945, *J. Chem. Phys.*, 13, 363
- [13] **Brochard, F.**, 1981, *J. Phys.*, 42, 505
- [14] **Poh, B.T., Adachi, K., Kotaka, T.**, 1987, *Macromolecules*, 20, 2563
- [15] **Adachi, K., Nakamoto, T., Kotaka, T.**, 1989, *Macromolecules*, 22, 3106
- [16] **Vasilevskaya, VV., Khokhlov, AR.**, 1992, *Macromolecules*, 25, 384
- [17] **Khokhlov, A.R., Kramerenko, E.Y.**, 1993, *Macromol Theory Simul.*, 2, 169
- [18] **Ishiado, T., Akagi, M., Sugimoto, H., Iwai, Y., Arai, Y.**, 1993, *Macromolecules*, 26, 7361
- [19] **Kayaman, N., Okay, O., Baysal, B.M.**, 1997, *Polym. Gels Networks*, 5, 167
- [20] **Kayaman, K., Okay, O., Baysal, B.M.**, 1997, *Polym. Gels Networks*, 5, 339
- [21] **Kayaman, K., Okay, O., Baysal, B.M.**, 1998, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 36, 1313

[22] Katayama, S., Ohata, A., 1985, *Macromolecules*, 18, 2781

[23] Amiya, T., Hirokawa, Y., Hirose, Y., Li, T., Tanaka, T., 1987, *J. Chem. Phys.*, 86, 2375

[24] Tanaka, T., Fillmore, D.J., 1979, *J. Chem. Phys.*, 70, 1214

[25] Li, Y., Tanaka, T., 1984, *J. Chem. Phys.*, 81, 6379.

[26] Hirokawa, Y., Tanaka, T., 1984, *J. Chem. Phys.*, 81, 6379.

[27] Yılmaz, Y., 1999, *Fluorescence Technique for Studying Polymeric Gels*, Doktora tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[28] Okano, O., Bae, Y.H., Kim, S.W., 1992, *Modulated Controlled Release Systems*, CRC Press, New York.

[29] Flory, P.J., 1953, *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York.

[30] Flory, P.J., Rehner J., 1943, *J. Chem. Phys.*, 11, 521.

[31] Flory, P.J., 1977, *Macromolecules*, 66, 5720.

[32] Flory, P.J., Erman, B., 1982, *Macromolecules*, 15, 800.

- [33] Kuhn, W., 1934, *Kolloidschr*, 68, 2.
- [34] Kuhn, W., 1936, *Kolloidschr*, 76, 258.
- [35] Guth, E., Mark, H., 1934, *Monatsch. Chem.*, 64, 93.
- [36] Flory, P.J., 1950, *J. Chem. Phys.*, 18, 108.
- [37] Kopecek, J., Vacik, J., Lim, D., 1971, *J. Polym. Sci.*, 9, 2801.
- [38] Kou, J.H., Amidon, G.L., Lee, P.I., 1988, *Pharm. Res.*, 5, 592
- [39] Siegel, R.A., Firestone, B.A., 1988, *Macromolecules*, 21, 3254.
- [40] Oppermann, W., Rose, S., Rehage, G., 1985, *Br. Polym. J.*, 17, 175.
- [41] Mallo, P., Candau, S., Cohen, C., 1985, *Polymer Commun.*, 26, 232.
- [42] Akashi, M., Saihata, S., Yashima, E., Sugita, S., Marumo, K., 1993, *J. Polym. Sci. A*, 21, 1153.
- [43] Okay, O., Akkan, U., 1998, *Polym. Bull.*, 41, 363.
- [44] Hu, Z., Li, C., Li, Y., 1993, *J. Chem. Phys.*, 99, 7108.

- [45] Okay, O., Sarıışık, S.B., 2000, *Eur. Polym. J.*, 36, 393.
- [46] Travas-Sejdic, J., Esatcal, A., 1997, *Polym. Gels Networks*, 5, 481.
- [47] Saraysın, D., Karadağ, E., Güven, O., 1997, *Polym. J.*, 29, 631.
- [48] Zhang, X., Hu, Z., Li, H., 1997, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1851
- [49] Wada, N., Yagi, Y., Inomata, H., Saito, S., 1993, *J. Polym. Sci. A.*, 31, 2647.
- [50] Durmaz, S., Okay, O., 2000, *Polymer*, 41, 3693.
- [51] Samchenko, Y.M., 2000, *Colloid J.*, 62, 195.
- [52] Konak, C., Bansil, R., 1989, *Polymer*, 30, 677
- [53] Castel, D., Ricard, A., Audebert, R., 1990, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 11
- [54] Zhou, W.J., Yao, K.J., Kurth, M.J., 1996, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 911
- [55] Bajpai, S.K., 2001, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 2782
- [56] Ilavsky, M., Sedlakova, Z., Bouchal, K., Plestil, J., 1995, *Macromolecules*, 28, 6835

- [57] Ilavsky, M., 1996, *Macromol. Symp.*, 109, 169
- [58] Sedlakova, Z., Bouchal, K., Ilavsky, M., 1998, *Polym. Gels Networks*, 6, 163
- [59] Tong, Z., Liu, X., 1994, *Macromolecules*, 27, 844.
- [60] Philippova, O.E., Hourdet, D., Audebert, R., Khokhlov, A.R., 1997, *Macromolecules*, 30, 8278
- [61] Hariharan, D., Peppas, N.A., 1996, *Polymer*, 37, 149.
- [62] Tuncel, A., Çiçek, H., 1999, *Macromol. Sci.,-Pure Appl. Chem.*, A36, 31.
- [63] Batich, C.D., Yan, J., Bucaria, J.C., Elsabee, M., 1993, *Macromolecules*, 26, 4675.
- [64] Loxley, A., Vincent, B., 1997, *Colloid Polym. Sci.*, 275, 1108.
- [65] Uchida, M., Kurosawa, M., Osada, Y., 1995, *Macromolecules*, 28, 4583.
- [66] Matsuda, A., Katayama, Y., Kaneko, T., Gong, J.P., Osada, Y., 2000, *J. Molecular Structure*, 554, 91.

- [67] Khare, A.R., Peppas, N.A., 1995, *Biomaterials*, 16, 559.
- [68] Kirstein, D., Braselmann, H., Vacik, J., Kopecek, J., 1985, *Biotech. Bioeng.*, 27, 1382.
- [69] Ilavsky, M., Hrouz, J., Havlicek, I., 1985, *Polymer*, 26, 1514.
- [70] Hirose, Y., Amiya, T., Hirokawa, Y., Tanaka, T., 1987, *Macromolecules*, 20, 1342
- [71] Hirotsu, S., Hirokawa, Y., Tanaka, T., 1987, *J. Chem. Phys.*, 87, 1392
- [72] Dong, L.C., Hoffman, A.S., 1991, *J. Controlled Release*, 15, 141
- [73] Lee, W.F., Shieh, C.H., 1999, *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 1995
- [74] Matsuo, E.S., Tanaka, T., 1988, *J. Chem. Phys.*, 89, 1695
- [75] Yu, H., Grainger, D.W., 1993, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 1553
- [76] Shibayama, M., Mizutani, S., Nomura, S., 1996, *Macromolecules*, 29, 2019.
- [77] Kawasaki, H., Sasaki, S., Maeda, H., 1997, *J. Phys. Chem.B*, 101, 5089

- [78] Kaneko, Y., Nakamura, S., Sakai, K., Aoyagi, T., Kikuchi, A., Sukurai, Y., Okano, T., 1998, *Macromolecules*, 31, 6099
- [79] Ito, S., Ogawa, K., Suzuki, H., Wang, B., Yoshida, R., Kokufata, E., 1999, *Langmuir*, 15, 4289.
- [80] Kratz, K., Hellweg, T., Eimer, W., 2000, *Colloids Surf. A.*, 170, 137
- [81] Erbara, M., Aoyagi, T., Sakai, K., Okanao, T., 2000, *Macromolecules*, 33, 8312
- [82] Huang, J., Wu, X.Y., 1999, *J. Polym. Sci.A*, 37, 2667
- [83] Erbil, C., Aras, S., Uyanık, N., 1999, *J. Polym. Sci A*, 37, 1847
- [84] Kawasaki, H., Sasaki, S., Maeda, H., Nishinari, K., 2000, *Langmuir*, 16, 3195
- [85] Lee, W.F., Yuan, W.Y., 2000, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 1760
- [86] Lee, W.F., Yuan, W.Y., 2001, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, 1675
- [87] Sayıl, Ç., Okay. O., 2002, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 1228.

[88] Nonaka, T., Watanabe, T., Kawabata, T., Kurihara, S., 2001, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, 115.

[89] Beltran, S., Hooper, H.H., Blanch, H.W., Prausnitz, J.M., 1990, *J. Chem. Phys.*, 92, 2061

[90] Lee, W.F., Hsu, C.H., 1998, *Polymer*, 39, 5393.

[91] Lee, W.F., Hsu, C.H., 1998, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 1793.

[92] Lee, W.F., Hsu, C.H., 1999, *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, 3242.

[93] Huglin, M.B., Liu, Y., Velada, J.L., 1997, *Polymer*, 38, 5785.

[94] Yoshida, R., Ichijo, H., Hakuta, T., Yamaguchi, T., 1995, *Macromol. Rapid Commun.*, 16, 305

[95] Shibayama, M., Ikkai, F., Inamoto, S., Nomura, S., Han, C.C., 1996, *J. Chem. Phys.*, 105, 4358

[96] Yoo, M.K., Sung, Y.K., Lee, Y.M., Cho, C.S., 2000, *Polymer*, 41, 5713

[97] Motonaga, T., Shibayama, M., 2001, *Polymer*, 42, 8925

[98] Seida, Y., Nakano, Y., 1993, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 26, 328

- [99] Jones, C.D., Lyon, L.A., 2000, *Macromolecules*, 33, 8301
- [100] Bauman, W.C., Eichhorn, J., 1947, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2830
- [101] Kuhn, W., Hargitay, B., Katchalsky, A., Eisenberg, H., 1950, *Nature*, 165, 514
- [102] Tanaka, T., Fillmore, D., Sun, S.T., Nishino, I., Swislow, G., Shah, A., 1980, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 1636.
- [103] Cussler, E.L., Stokar, M.R., Varberg, J.E., 1984, *Alch E J.*, 30, 578
- [104] Xie, W., Valleton, J.M., 1991, *J. Membr. Sci.*, 64, 113
- [105] Ilavsky, M., Fahnrich, J., Nedbel, J., Bouchal, K., 1996, *Polym. Bull.*, 37, 791.
- [106] Crescenzi, V., Paradossi, G., Desideri, P., Dentini, M., Cavalleri, F., Amici, E., Lisi, R., 1997, *Polym. Gels Networks*, 5, 225.
- [107] Klier, J., Scranton, A.B., Peppas, N.A., 1990, *Macromolecules*, 23, 4944
- [108] Brazel, C.S., Peppas, N.A., 1995, *Macromolecules*, 28, 8016

[109] Philippova, O.E., Chtcheglova, L.A., Karybiantz, N.S., Khokhlov, A.R., 1998, *Polym. Gels Networks*, 6, 409

[110] Eichenbaum, G.M., Kiser, P.F., Simon, S.A., Needham, D., 1998, *Macromolecules*, 31, 5084.

[111] Zhang, J., Peppas, N.A., 2000, *Macromolecules*, 33, 102.

[112] Beltran, S., Baker, J.P., Hooper, H.H., Blanch, H.W., Prausnitz, J.M., 1991, *Macromolecules*, 24, 549.

[113] Zhou, S., Chu. B., 1998, *J.Phys. Chem. B*, 102, 1364.

[114] Pinchuk, L., Eckstein, E.C., Van De Mark, M.R., 1984, *J. Biomed. Mater. Res.*, 18, 671.

[115] Firestone, B.A., Siegel, R.A., 1988, *Polymer Commun.*, 29, 5528.

[116] Siegel, R.A., Firestone, B.A., Johannes, I., Cornejo, J., 1991, *Polym. Prepr.*, 31, 231.

[117] Siegel, R.A., 1990, *In Pulsed and Self-segulated Drug Delivery*, Kost, J. Ed, CRC Press, Boca Raton, Fla., pp 129-157.

[118] Kwon, G., Bae, Y.H., Kim, S.W., Cremers, H., Feijen, J., 1991, *J. controlled Release*.

- [119] Shah, C.B., Barnett, S.M., 1992, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 293
- [120] Guo, B., Elgsaeter, A., Christensen, B.E., Stooke, B.T., 1998, *Polym. Gels Networks*, 6, 471
- [121] Ricka, J., Tanaka, T., 1984, *Macromolecules*, 17, 2916.
- [122] Amiya, T., Tanaka, T., 1987, *Macromolecules*, 20, 1162
- [123] Shimomura, T., Namba, T., 1994, *ACS Symp. Ser.*, 573, 112.
- [124] Chen, J., Shen, J., 2000, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75, 1331
- [125] Eisenberg, A., 1970, *Macromolecules*, 3, 147
- [126] Mauritz, K.A., 1988, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*C28, 65
- [127] Ohmine, I., Tanaka, T., 1982, *J. Chem. Phys.*, 77, 5725.
- [128] Okay, O., Sarıışık, S.B., Zor, S.D., 1998, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 567.
- [129] Baker, J.P., Hong, L.H., Blanch, H.W., Prausnitz, J.M., 1994, *Macromolecules*, 27, 1446.

[130] Shirahama, K., Sato, S., Niino, M., Takisawa, N., 1996, *Colloids Surf. A*, 112, 233.

[131] Hooper, H.H., Baker, J.P., Blanch, H.W., Prausnitz, 1990, *Macromolecules*, 23, 1096

[132] Lee, W.F., Yeh, P.L., 1997, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 499

[133] Askari, F., Nafisi, S., Omidian, H., Hashemi, S.A., 1993, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1851

[134] Skobeleva, V.V., Rogacheva, V.B., Zezin, A.B., Kabanov, V.A., 1996, *Doklady Phys. Chem.*, 347, 52.

[135] Lee, W.F., Wu, R.J., 1996, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1099.

[136] Lee, W.F., Wu, R.J., 1997, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 1701.

[137] Lee, W.F., Yeh, P.L., 1997, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 2371.

[138] Lee, W.F., Hsu, C.H., 1998, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 229.

[139] Skouri, R., Schosseler, F., Munch, J.P., Candau, S.J., 1995, *Macromolecules*, 28, 197.

[140] Nisato, G., Schosseler, F., Candau, S.J., 1996, *Polym. Ges Networks*, 4, 481.

[141] Osada, Y., 1980, *J. Polym. Sci. /Polym. Lett. Ed./*, 18, 281.

[142] Philippova, O.E., Karibyants, N.S., Starodubtzev, S.G., 1994, *Macromolecules*, 27, 2398

[143] Khokhlov, A.R., Makhaeva, E.E., Philippova, O.E., Starodubtzev, S.G., 1994, *Macromol. Symp.*, 87, 69

[144] Karybiant, N.S., Philippova, O.E., Starodubtzev, S.G., Khokhlov, A.R., 1996, *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 2373.

[145] Yu, X., Tanaka, A., Tanaka, K., Tanaka, T., 1992, *J. Chem. Phys.*, 97, 7805

[146] Zezin, A.B., Rogacheva, V.B., Kabanov, V.A., 1997, *Macromol. Symp.*, 126, 123.

[147] Gündoğan, N., Okay, O., 2002, *J Polym. Sci.*, 85, 801.

[148] Ilavsky, M., 1982, *Macromolecules*, 15, 782.

[149] Silderberg-Bouhnik, M., Ramon, O., Ladyzhinski, I., Mizrahi, S., 1995, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 33, 2269.

[150] Bromberg, L., Grosberg, A.Y., Matsuo, E.S., Suzuki, Y., Tanaka,T., 1997, *J. Chem. Phys.*, 106, 2906.

[151] Fukuda, T., Nagata, M., Inagaki, H., 1984, *Macromolecules*, 17, 548.

[152] Petri, H-M., Schuld, N., Wolf, BA., 1995, *Macromolecules*, 28, 4975.

[153] Morawetz, H., Wang, Y., 1987, *Macromolecules*, 20, 194.

[154]Starodoubtsev, S.G., Khokhlov, A.R., Sokolov, E.L., Chu., B., 1995, *Macromolecules*, 28, 3930.

[155] Khokhlov, A.R., Kramarenko, E.Y., 1994, *Macromol Theory Simul*, 3, 45.

[156] Khokhlov, A.R., Kramarenko, E.Y., 1996, *Macromolecules*, 29, 681.

[157] Brandrup, J., Immergut, EH., 1975, *Polymer Handbook*, 2 nd ed. Wiley, p. IV-133.

[158] Kyritsis, A., Pissis, P., 1997, *J. Polym. Sc., Part B: Polym. Phys.*, 35, 1545.

[159] Hirotsu, S., 1993, *Adv. Polym. Sci.*, 110, 1.

[160] Khokhlov, A.R., Starodubtzev, S., Vasilevskaya, V.V., 1993, *Adv. Polym. Sci.*, 109,123.

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında İstanbul'da doğan Demet Melekaslan, orta ve lise öğrenimini 1989 yılında Ataköy Lisesi'nde tamamlayarak aynı yıl Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde üniversite öğrenimine başlamıştır. Aynı bölümden 1993'te mezun olup, bir yıl süresince İ.T.Ü Vakfı Yüksek Lisans İngilizce Hazırlık Programında İngilizce öğrenimi görmüştür. 1994 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik Programında Yüksek Lisans öğrenimine, 1996 yılında, yüksek lisans öğrenimini tamamladıktan sonra yine aynı enstitüde doktora öğrenimine başlamıştır. Aynı yıl, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü A.B.D.'da Araştırma görevlisi olarak atanmıştır ve halen bu görevini sürdürmektedir.

