

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATANYONİK SURFAKTAN ÇÖZELTİLERİNDE SENTEZLENEN KENDİNİ
ONARABİLEN HİDROJELLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gizem AKAY

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATANYONİK SURFAKTAN ÇÖZELTİLERİNDE SENTEZLENEN KENDİNİ
ONARABİLEN HİDROJELLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gizem AKAY
(509101096)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Oğuz OKAY

OCAK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101096 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Gizem AKAY**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**KATANYONİK SURFAKTAN ÇÖZELTİLERİNDE SENTEZLENEN KENDİNİ ONARABİLEN HİDROJELLER**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Oğuz OKAY**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mine YURTSEVER**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Canım Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren ve her türlü olanağı sunan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Oğuz OKAY' a gösterdiği her türlü destek, anlayış ve sabrından dolayı en içten dileklerle teşekkür ederim.

Polimerik jeller araştırma laboratuvarındaki çalışmalarım sırasında bana yardımcı ve dostlukları ile bana destek olan Deniz CEYLAN TUNCABOYLU başta olmak üzere, Pınar KARACAN, Aslıhan ARGUN ve tüm çalışma arkadaşlarıma,

Bu çalışmanın bu hale gelmesinde emeği olan üstün sabır, anlayış ve desteklerine borçlu olduğum, yaşamım boyunca beni her konuda destekleyen, her zaman moral kaynağım olan babam Adem AKAY ve annem Gülçin Yurdağül AKAY'a;

Canımdan çok sevdiğim, hayatımda ayrı ve oldukça önemli bir yeri olan, beni hep destekleyen canım ablam Çiğdem AKAY'a;

Hayatımdaki varlığı ile şanslı hissetmeme neden olan, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan başta Gülşah İNCİ, Nursen YEŞİLKAYA, Yasemin ÖZEL YOLBAŞ ve bütün dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Aralık 2012

Gizem AKAY
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1 Polimerik Jeller	3
2.2 Hidrojeller	4
2.3 Mekanik Dayanımı Yüksek Jeller	5
2.3.1 Çift ağ yapılı jeller.....	5
2.3.2 Topolojik jeller.....	6
2.3.3 Nanokompozit jeller	7
2.4 Kendini İyileştirme Davranışı.....	9
2.5 Hidrofobik Etkileşimlerle Oluşturulan Kendini Onarabilen Hidrojeller	13
2.6 Miseller Kopolimerizasyonu	17
2.7 Katanyonik Miseller ve Misel Büyümesi	19
3. DENEYSEL KISIM.....	21
3.1 Malzemeler	21
3.2 Katanyonik Yüzey Aktif Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	23
3.3 Hidrojellerin Sentezi.....	23
3.4 Katanyonik Sürfaktan Çözeltilerinin ve Hidrojellerin Karakterizasyonu	24
3.4.1 Reolojik Ölçümler	24
3.4.2 Katanyonik Sürfaktan Çözeltilerinin Hidrofobik Monomer Çözme Kapasitesinin Tayini.....	28
3.4.3 Tek Eksenli Çekme Testleri.....	29
3.4.4 Jel Kesri ve Şişme Testleri.....	31
3.4.5 Polimer Çözeltileri ve Ağ Yapı Karakterizasyonu.....	32
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	33
4.1 Katanyonik Yüzey Aktif Madde Çözeltilerinin Karakterizasyonu	34
4.1.1 Viskozite Ölçümleri.....	34
4.1.2 Karışık Misel Çözeltisinin Hidrofobik Monomer Çözme Kapasitesinin Tayini.....	37
4.2 Katanyonik Yüzey Aktif Madde Çözeltilerinde Sentezlenen Hidrojellerin Özellikleri	39
4.2.1 Reolojik Ölçümler	39
4.2.2 Şişme Ölçümleri ve Jel Kesri.....	43
4.2.3 Hidrojellerin Ağ Yapılarının Karakterizasyonu	45
4.2.4 Hidrojellerin Mekanik Özellikleri ve Kendini İyileştirme Davranışı.....	48

5. SONUÇLAR	53
KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	63

KISALTMALAR

SDS	: Sodyum dodesil sülfat
CTAB	: Setiltrimetilamonyum bromür
C18	: Stearil metakrilat
C22	: Dokosil akrilat
AAm	: Akrilamit
APS	: Amonyum persülfat
TEMED	: <i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletildiamin
NaCl	: Sodyum klorür
DN	: Çift ağ yapılı (Double network)
TP	: Topolojik (Topological)
NC	: Nanokompozit (Nanocomposite)
BAAm	: <i>N,N'</i> -metilenbis(akrilamit)
G'	: Elastik modül
G''	: Viskoz modül
G^*	: Kompleks modül
$G(t, \gamma_0)$: Relaksasyon modülü
γ_0	: Deformasyon genliği
HMPAAm	: Hidrofobik modifiye poliakrilamit
N_H	: Misel başına düşen hidrofob miktarı
N_{agg}	: Yüzey aktif madde agregasyon sayısı
S	: Surfaktan konsantrasyonu
L	: Polimer zinciri başına düşen hidrofobik blok miktarı
f_{HM}	: Hidrofobik monomerin mol kesri
KMK	: Kritik misel konsantrasyonu
σ	: Gerilim
σ_{nom}	: Mühendislik gerilimi
ε	: Gerinim
F	: Kuvvet
L_t	: Numunenin herhangi bir andaki boyu
L_o	: Numunenin başlangıç boyu
A_o	: Başlangıç kesit alanı
d	: Çap
m	: Şişmiş jel kütlesi
m_{rel}	: Şişme oranı
$m_{rel,denge}$: Dengedeki şişme oranı
$m_{rel,max}$: Maksimum şişme oranı
m_{kuru}	: Kuru jel kütlesi
q_w	: Kuru duruma göre ağırlıkça şişme
W_g	: Jel kesri
C_o	: Toplam monomer konsantrasyonu
η_{sp}	: Spesifik viskozite
$\eta_{o,polimer}$: Polimer çözeltilerinin viskozitesi

$\eta_{0,\text{çözücü}}$: Çözücü viskozitesi
τ_R	: Karakteristik relaksasyon süresi
ω	: Açısal frekans
ω_c	: G' ve G'' kesişim frekansı (Crossing-over frequency)
FTIR	: Fourier Transform Infrared

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Katanyonik YAM çözeltilerinin 10 mL' si için 0,24' er M CTAB ve SDS stok çözeltilerinden alınan hacim miktarları ile katanyonik YAM çözeltilerinin içerdiği molce SDS ve CTAB %'leri.....	25
--	----

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Polimerik jel yapısının şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.2	: DN jel yapısının şematik gösterimi [6]	6
Şekil 2.3	: Topolojik (TP) jel yapısının şematik gösterimi [8]	7
Şekil 2.4	: Nanokompozit (NC) jel yapısının şematik gösterimi [65].....	7
Şekil 2.5	: Farklı deformasyon tiplerine (a-çekme, b-bükülme, c-düğümleme, d- düğümleme ve ardından çekme) dayanıklı NC jelleri [65]	8
Şekil 2.6	: Deride meydana gelen bir yarının kendini onarmasının şematik gösterimi[72]	9
Şekil 2.7	: Mikroenkapsülasyon tekniği ile sağlanan kendini iyileştirme davranışının şematik gösterimi[75].....	10
Şekil 2.8	: Boş lif bazlı kendini iyileştiren kompozitlerin iyileşme mekanizması [86]	11
Şekil 2.9	: Çapraz bağlı malzemelerde zincirlerin birbirine difüzyonu ile gerçekleşen kendini iyileştirme davranışının şematik gösterimi [89] ...	12
Şekil 2.10	: Leibler ve çalışma arkadaşları tarafından önerilmiş supramoleküler polimerlerin kendini iyileştirme davranışı [93]	13
Şekil 2.11	: Disülfid bağlarının kırılması ve kırılan sulfid bağlarının yeni çapraz bağlar meydana getirmesinin şematik gösterimi [22]	13
Şekil 2.12	: Kimyasal çapraz bağlı jellerin kırılma enerjisini depolayarak kırılmasının (A); fiziksel çapraz bağlı jellerin ise kırılma enerjisini ağ yapıda dağıtmasının (B) şematik gösterimi [21].....	14
Şekil 2.13	: C18 hidrofobik monomeri kullanılarak sentezlenen HMPAAM hidrojellerinin uzama öncesi (A) ve sonrasındaki (B) durumu, kendini iyileştirme davranışı (C) [44].....	16
Şekil 2.14	: Miseller polimerizasyonunun şematik gösterimi: hidrofilik monomer; (○),; hidrofobik monomer; (●), surfaktan; ⊙~~, başlatıcı; * [100]	17
Şekil 2.15	: SDS ve CTAB' da oluşan katanyonik yapının şematik gösterimi[48] ..	20
Şekil 3.1	: Hidrojellerin sentezi ve karakterizasyonunda kullanılan surfaktanlar...	21
Şekil 3.2	: Hidrojellerin sentezinde kullanılan monomerler	22
Şekil 3.3	: Miseller kopolimerizasyonunda kullanılan APS/TEMED başlatıcı sistemi.....	22
Şekil 3.4	: Reolojik ölçümlerde uygulanan sinüzoidal deformasyon (gerilim veya gerinim), malzemelerin cevabı (gerinim veya gerilim) ve meydana gelen faz farkı.....	25
Şekil 3.5	: Konik-paralel plaka sisteminin şematik gösterimi	26
Şekil 3.6	: Frekans taramasının şematik gösterimi.....	26
Şekil 3.7	: Basamaklı deformasyon testinin şematik gösterimi	27
Şekil 3.8	: Stres-relaksasyon testi.....	28
Şekil 3.9	: Surfaktan moleküllerinin hidrofobik bloklar ile oluşan hidrofobik kümelere etkisinin şematik gösterimi.	32

- Şekil 4.1 :** % 0-100 mol SDS içeren katanyonik misel çözeltilerinin kayma hızına (A) ve molce % SDS miktarına (B) bağlı viskozite değişim grafikleri. Sıcaklık 35 °C ve toplam surfaktan konsantrasyonu 0,24M' dir. Molce % SDS miktarları A grafiğinde belirtilmiştir.....35
- Şekil 4.2 :** Misel çözeltilerinin psödoplastik davranışının şematik gösterimi (A, düşük; B, yüksek akış hızlarında misel yapısı)36
- Şekil 4.3 :** (A) : % 0-10 mol SDS içeren katanyonik surfaktan çözeltilerinin % T değerlerinin C18 konsantrasyonu (% ağı/hac) ile değişimi. (B): C18 çözünürlüğünün surfaktan. karışımındaki SDS mol %' si ile değişimi. Kesikli çizgi, jel sentezlerinde kullanılan hidrofobik monomer konsantrasyonunu (% 0,44 ağı/hac) ifade etmektedir.37
- Şekil 4.4 :** Katanyonik surfaktan çözeltilerinde hidrofobik monomerin, artan SDS ve monomer konsantrasyonlarına bağlı olarak, misellerdeki çözünürlüğünün şematik gösterimi. SDS ve hidrofobik monomer konsantrasyonları şekilde belirtilmiştir.38
- Şekil 4.5 :** (A): SDS konsantrasyonları %0-15 mol arasında değişen reaksiyon çözeltilerinin G' değerlerinin reaksiyon süresi ile değişimi. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir. (B) Beş saatlik reaksiyon süresi sonunda G' ve G'' değerlerinin molce % SDS miktarı ile değişimi. G' değerleri, içi dolu (●); G'' değerleri ise, içi boş semboller (○) ile gösterilmektedir.40
- Şekil 4.6 :** SDS konsantrasyonları %0-15 mol arasında değişen ve beş saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen hidrojellerin G' ve G'' değerlerinin açısal frekans ile değişimi. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir. (G' değerleri, içi dolu (●); G'' değerleri ise, içi boş semboller (○) ile gösterilmektedir.41
- Şekil 4.7 :** SDS konsantrasyonu molce % 0 ile 15 arasında değişen katanyonik surfaktan çözeltilerinde sentezlenen hidrojellere ait, çeşitli deformasyonlardaki [$\gamma_o(\%) = 15 (\blacktriangle), 20 (\triangle), 25 (\blacksquare), 30 (\square), 35 (\blacktriangledown), 40 (\nabla), 45 (\blacklozenge), 50(\diamond)$] relaksasyon modüllerinin zaman ile değişimi (A) ile belirli sürelerdeki [$t= 0,1 (\bullet), 1,0 (\circ), 10,0 (\blacktriangle), 50,0 (\triangle)$ s] relaksasyon modüllerinin deformasyon ile değişimi42
- Şekil 4.8 :** (A): Katanyonik surfaktan çözeltilerinde sentezlenen jellerin şişme kinetiği. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir. (B): Şişme sırasında ulaşılan maksimum şişme oranı ($m_{rel,maks}$), dengedeki şişme oranı ($m_{rel,eq}$) ve kuru duruma göre dengedeki ağırlıkça şişme (q_w) değerlerinin SDS içeriği ile değişimi.44
- Şekil 4.9 :** (A): SDS içeriği % 0-15 mol arasında değişen jellerden elde edilen çözeltilerin kayma hızına bağlı viskozite değerleri. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir. (B): Polimer çözeltilerinin spesifik viskozite değerlerinin SDS içeriği ile değişimi.45
- Şekil 4.10 :** (A): Polimer çözeltilerinin elastik (G') ve viskoz (G'') modül değerlerinin frekans ile değişimi. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir. (B): Relaksasyon sürelerinin SDS konsantrasyonu ile değişimi.47
- Şekil 4.11 :** % 5 mol SDS içeren katanyonik çözeltilerinde sentezlenen hidrojel ağ yapısından izole edilen polimere ait FTIR spektrumu.....48
- Şekil 4.12 :** (A): % 10 ve 15 mol SDS içeren hidrojellere ait gerilim-deformasyon grafiği. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir. Mavi eğriler

orijinal, kırmızı eğriler ise kendini iyileştirmiş numunleri göstermektedir.	49
Şekil 4.13 : % 15 mol SDS içeren üçer parçaya bölünmüş iki jel örneğinin kesik yüzeylerinden birleştirilerek tek parça haline getirilmesi ve üç dakika bekleme süresi ardından uygulanan çekme işlemi. Kendini iyileştirme etkinliğini göstermek amacıyla jellerden biri metilen mavisi ile boyanmıştır.	50
Şekil 4.14 : % 15 mol SDS içeren hidrojel örneğinin elastik (G') ve viskoz (G'') modül değerlerinin; a_1, a_2, a_3, a_4 ve a_5 zaman ile; b_1, b_2, b_3 ve b_4 ise, 0.01 ile 4 deformasyon (gerinim) genliklerinde, deformasyon ile değişimi.....	51

KATANYONİK YÜZEY AKTİF MADDE ÇÖZELTİLERİNDE SENTEZLENEN KENDİNİ İYİLEŞTİREN HİDROJELLER

ÖZET

Bu tezin amacı hem yüksek mekanik dayanıma sahip hem de kendini iyileştirme yeteneği olan hidrofobik modifiye poliakrilamid hidrojellerini katanyonik yüzey aktif madde çözeltilerinde, miseller kopolimerizasyon tekniği ile sentezlemektir. Hidrofobik modifiye hidrojelleri elde etmek için kullanılan uzun alkil zincirli hidrofoblar, miseller içerisinde çok az çözünmekte veya çözünmemektedirler. Bu nedenle, uzun alkil zincirli hidrofobların çözünmesine olanak sağlayan daha büyük miselleri elde etmek amacıyla katanyonik surfaktan çözeltileri kullanılmıştır. Ayrıca çalışmada katanyonik surfaktan çözelti konsantrasyonlarının, bu çözeltilerde sentezlenen hidrojellerin mekanik özelliklerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Hidrofobik modifiye hidrojeller ile ilgili özellikle son yıllarda yoğun çalışmalar yayınlanmasına rağmen, bu jellerin katanyonik surfaktan çözeltilerinde sentezine dair hiçbir çalışma yapılmamıştır.

Bu tez kapsamında, öncelikle katanyonik surfaktan çözeltilerinin viskoziteleri ve hidrofobik monomer çözme kapasiteleri tayin edilerek hidrojellerin sentezi için gerekli ön koşullar belirlenmiştir. Katanyonik miselleri oluşturmak için anyonik yüzey aktif madde sodyum dodesil sülfat (SDS) ile katyonik setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kullanılmıştır. Ardından miseller kopolimerizasyon tekniği uygulanarak katanyonik surfaktan çözeltilerinde kendini iyileştirme yeteneği olan ve mekanik dayanıklılığı yüksek hidrojeller sentezlenmiştir. Miseller kopolimerizasyonu ile suda çözünmeyen hidrofobik monomerler ile hidrofilik monomerler polimerleştirilebilmektedir. Bu amaçla yüzey aktif madde molekülleri kullanılarak oluşturulan misellerde hidrofobik monomerin çözünmesi sağlanır. Hidrofilik monomer akrilamid (AAM) ile hidrofobik stearil metakrilatın (C18) kopolimerizasyonu, CTAB' ın Krafft sıcaklığının üzerinde olan 35 °C' de gerçekleştirilmiştir. Redoks başlatıcı sistemi olarak amonyum persülfat (APS)/N,N,N',N'- tetrametiletilediamin (TEMED) kullanılmıştır. Toplam yüzey aktif madde konsantrasyonu 0,24 M olarak sabit tutulurken SDS içeriği molce % 0 ile 15 arasında değiştirilmiştir. Hidrojelleri elde etmek için hazırlanan reaksiyon çözeltilerinin jelleşme reaksiyonları ve hidrojellerin reolojik özellikleri reometre yardımıyla izlenmiştir. Reaksiyon çözeltilerinin bir kısmı şırıngalara aktarılmış ve elde edilen silindirik numuneler ile jel ağ yapısı karakterizasyonu, şişme ve mekanik testleri yapılmıştır. Tüm sonuçlar SDS içeriğine bağlı olarak mukayese edilmiştir.

Katanyonik surfaktan çözeltilerinin karakterizasyonu sonucu çözeltilerde SDS miktarı artışına bağlı olarak misel boyutunda önemli ölçüde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Misel boyutunda meydana gelen bu artış sayesinde çözeltilerin hidrofobik monomer çözme kapasitesinin de arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca miseller kopolimerizasyonunda kullanılacak uygun bileşimdeki katanyonik surfaktan çözeltileri ve hidrofobik monomer konsantrasyonu belirlenmiştir.

Sertbest radikal mekanizması ile gerçekleşen miseller kopolimerizasyonu sonunda kendini iyileştiren ve üstün mekanik özelliklere sahip hidrojel­er elde edilmiştir. Reolojik ölçümlerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda; SDS içeriğinin artmasına bağlı olarak meydana gelen misel boyut artışının, hidrofobik blok uzunluğunun artmasına, hidrofilik zincir başına düşen çapraz bağ yoğunluğunun azalmasına yol açmıştır. Jel ağ yapı karakterizasyonu ile elde edilen sonuçlar, şişme ve çekme test sonuçları da reolojik ölçüm sonuçlarını desteklemektedir. Ayrıca jel yapısındaki hidrofobik bloklar arasında oluşan hidrofobik etkileşimlerin fiziksel çapraz bağ işlevi görmesi dinamik modül değerlerine yansımış ve zamana bağlı değişen dinamik modül değerleri elde edilmiştir. Şişme test sonuçları ise, bu fiziksel çapraz bağların suda parçalanamayacak kadar kuvvetli olduğunu ortaya koymuştur. Çekme testleri ile jellerin yüksek uzama kapasiteleri ve kendini iyileştirme davranışları gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, yaklaşık % 98 kendini iyileştirme etkinliğine ve yüksek mekanik dayanıma sahip hidrofobik modifiye hidrojel­er, katanyonik çözeltilerinde sentezlenmiştir.

SELF-HEALING HYDROGELS FORMED IN CATIONIC SURFACTANT SOLUTIONS

SUMMARY

Synthetic hydrogels are very similar to biological tissues and therefore, received considerable attention for use in tissue engineering, drug release, soft contact lenses, sensors, and actuators. One disadvantage of such hydrogels is mechanical weakness and lack the ability to self-heal, which hinders their use in many application areas. This poor mechanical performance mainly originates from their very low resistance to crack propagation due to the lack of an efficient energy dissipation mechanism in the chemically cross-linked polymer network. To obtain self-healing gels with a high degree of toughness, one has to increase the overall viscoelastic dissipation by creating a polymer network where cross-linking occurs via reversible breakable cross-links with finite lifetimes, instead of permanent cross-links. Numerous studies have been conducted in recent years to improve the mechanical performance of hydrogels. Recently, our research group presented a simple strategy to generate strong hydrophobic interactions between hydrophilic polymers leading to the production of self-healing hydrogels. Large hydrophobes such as stearyl methacrylate (C18) or docosyl acrylate (C22) could be copolymerized with the hydrophilic monomer acrylamide (AAm) in a micellar solution of sodium dodecyl sulfate (SDS). This was achieved by the addition of salt into the reaction solution. Salt leads to micellar growth and thus enables solubilization of large hydrophobes within the grown wormlike SDS micelles. After their solubilization and, after incorporation of the hydrophobic sequences within the hydrophilic polymer chains via micellar polymerization technique, strong hydrophobic interactions can be generated in synthetic hydrogels. It was shown that the hydrophobic associations between the polymer chains prevent dissolution in water and flow, while the dynamic nature of the junction zones provides homogeneity and self-healing properties together with a high degree of toughness. However, drastic structural changes were observed when SDS micelles are removed from the physical gels. Several dynamic characteristics of the gels including their self-healing behavior completely vanish after extraction of SDS micelles, indicating the loss of the reversible nature of the cross-linkages. These findings suggest that the presence of surfactant is critically important for the unique properties of self-healing hydrogels formed by hydrophobic associations.

An alternative route to promote micellar growth is mixing of surfactants of opposite charges. Aqueous mixtures of cationic and anionic surfactants, called catanionic surfactants, exhibit unique properties and several types of microstructures arising from the strong electrostatic interactions between the oppositely charged head groups. Depending on the concentration and composition of surfactant systems, temperature, and salt addition, they form mixed micelles, vesicles, lamellar phases, precipitates, spheres, or rod-like structures. Mixtures of the anionic surfactant SDS and the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) form mixed

micelles in both SDS-rich and CTAB-rich solutions while between these compositions, vesicles and formation of a 1:1 precipitate are observed.

Here, we prepared physical polyacrylamide (PAAm) hydrogels by micellar copolymerization of AAm with 2 mol % C18 in aqueous CTAB/SDS solutions. Since the Krafft point for CTAB in water was reported to be around 20 – 25°C, both the gelation reactions and the characterization of the physical gels were carried out at 35°C. The surfactant and the initial monomer concentrations during gelation were set to 0.24 M and 5 w/v %, respectively. We first investigated the growth of CTAB micelles upon addition of SDS in the CTAB-rich region up to the onset of turbidity. It was found that the viscosity of CTAB-SDS solutions increases with increasing amount of SDS in the solution indicating the growth of CTAB/SDS micelles. Simultaneously, the solubilization extent of C18 increased with increasing SDS content of the solution. The micellar copolymerization reactions were then carried out and the physical gels formed were characterized by rheological and mechanical measurements. The physical gels formed in CTAB/SDS solutions exhibited frequency- or time-dependent dynamic moduli indicating the temporary nature of the hydrophobic associations having lifetimes of the order of seconds to milliseconds.

It was also shown that all the physical gels are insoluble in water as well as in organic solvents. When put in a large excess of water, they swell and eventually attain equilibrium (relative) degrees of swelling around 4. Temporarily, the degree of swelling passes through a distinct maximum due to the large osmotic pressure of the enclosed ionic surfactants that are gradually extracted. Gel fractions (mass of dry, extracted network/mass of the monomers in the comonomer feed) were close to 1 over the whole range of SDS % studied confirming the existence of strong hydrophobic associations that are not destroyed during the expansion of the gel in water. Although the physical gels were insoluble in water, they could easily be solubilized in aqueous 0.1 – 0.3M SDS or CTAB solutions. These solutions exhibited low viscosities ($\sim 10^{-2}$ Pa.s) independent on the type of the gel, which is attributed to the weakening of the hydrophobic interactions due to the surfactant micelles. On the other hand, when swelling tests are conducted in a limited volume of water, e.g 10 mL of water per 1 g of gel sample, complete dissolution of the gel takes place typically within several days. The surfactant concentration then drops to approx. 1/10 of the original one (24 mM), but this is still far above the cmc and the micelles provide for the temporary nature of the associations. These solutions containing 0.5 w/v % polymer also exhibited similar and low viscosities. Thus, the necessity of the presence of the surfactant micelles in the solutions prevents visualization of the blockiness of the network chains.

To gain insight into the extent of hydrophobic interactions inside the gels, they were dissolved in CTAB/SDS solutions at 35°C having the same concentration (0.24 M) and composition (0 to 15 % SDS) as those used for gel preparation. 10 mL of surfactant solution was applied per 1 g of gel sample so that the polymer concentration became 0.5 w/v-%. In this way, we were able to solubilize the gels while the surfactant environment of the disintegrated network chains remained unchanged. The solutions of polymers formed with 0 and 5 % SDS showed rather low viscosities, those with 10 and 15 % exhibited higher viscosities at low shear rates and marked shear thinning. Since the increase in the viscosity with rising SDS % may be attributed to the micellar growth rather than to the increasing associativity of polymers, we also measured the viscosities of the surfactant solutions without the polymers. It was found that the relative viscosity increase due to the polymer rapidly

increases with rising SDS % indicating increasing associativity of the network chains as the amount of SDS at the gel preparation is increased. From these results, it is clear that the network chains formed in surfactant solutions with 10 and 15 % SDS show remarkable associativity. We may attribute this to the pronounced blockiness of the network chains as well as to the increasing size of wormlike CTAB micelles surrounding the hydrophobic blocks.

Tensile tests were also conducted on cylindrical gel samples of various SDS content. Although those formed at 0 and 5 % SDS exhibited very high elongation ratios, they were too slippery to be measured accurately due to the sample slippage from or breakage at the grip. Increasing amount of SDS from 10 to 15 % decreased the elongation ratio at break from 5000% to 1800%, while the ultimate strength increased from 6 to 10 kPa. This finding confirms increasing associativity of the network chains.

The reversible dissociation - association of the cross-link zones in the gel network also provides self-healing property to the present hydrogels. When the fracture surfaces of ruptured gel samples are pressed together, the pieces merge into a single piece. The joint reformed withstands very large extension ratios as the original gel sample before its fracture. The healing efficiency of the physical gels could be quantified using the gels formed at 15 % SDS. The samples were cut in the middle and then, the two halves were merged together within a plastic syringe (of the same diameter as the gel sample) at 35°C by slightly pressing the piston plunger. The healing time was set to 30 min and each experiment was carried out starting from a virgin sample. An average healing efficiency of 98 % was found using several gel samples. The healing behavior of gels was also demonstrated by oscillatory deformation tests. The gel samples were subjected to 4 successive time-sweep tests for 2 min at a strain amplitude of $\gamma_0 = 0.01$ followed by strain-sweeps between $\gamma_0 = 0.01$ and 4. The dynamic moduli of all gels could be recovered after each cycle indicating that the damage done to the gel samples at large deformations is recoverable in nature.

In conclusion, the internal dynamics of self-healing gels formed in CTAB/SDS solutions are controlled by the associativity of the network chains, which in turn depends on the size of CTAB micelles. The results also show that replacement of SDS-NaCl with CTAB/SDS mixed micellar system further improves the mechanical performance of self-healing hydrogels.

1. GİRİŞ

Sentetik hidrojeller biyolojik dokulara benzerlikleri nedeniyle; doku mühendisliği, ilaç salım sistemleri, yumuşak kontak lensler, sensörler ve daha bir çok uygulamada alanında kullanılmaktadır [1-5]. Zayıf mekanik özellikleri ve kendini onarma yeteneklerinin olmaması ise hidrojellerin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Kimyasal çapraz bağlı polimer ağ yapısında kırılma enerjisinin etkin bir şekilde dağıtılamaması ve bu nedenle kırılma dayanımlarının az olması hidrojellerin mekanik performansını düşürmektedir [6-15]. Hidrojellerin mekanik performansını arttırmak amacıyla bir çok çalışma yapılmaktadır [16-18, 20-22, 93].

Sınırlı yaşam sürelerine sahip ve tersinir kırılma (ayrılma-birleşme) özelliği gösteren fiziksel çapraz bağlar, kimyasal jellerin içerdiği sürekli çapraz bağların aksine kırılma enerjisinin ağ yapıda etkin olarak dağıtılmasını sağlamaktadırlar. Miseller kopolimerizasyonu ile, hidrofilik polimer zincirleri arasında kuvvetli hidrofobik etkileşimler oluşturularak, fiziksel çapraz bağlı jeller sentezlenebilmektedir [19, 23-29, 44]. Bu teknikte hidrofobik etkileşimleri oluşturan hidrofobik bloklar, suda çözünmeyip misel içersinde çözünen hidrofobların polimerleştirilmesi ile elde edilir. Ancak uzun alkil zincirli hidrofobların, örneğin alkil zincir uzunluğu 16 karbondan büyük olan n-alkil (met)akrilat monomerlerinin, miseller içerisinde çözünmemesi, bu tekniğin dezavantajı olarak karşımıza çıkmaktadır [31-33, 44].

Sıcaklığa, tuz ilavesine, surfaktan çözeltilerinin bileşimine ve konsantrasyonuna bağlı olarak surfaktan moleküllerinin küresel, lamelimsi, solucan benzeri gibi misel yapılarını meydana getirdiği bilinmektedir [34-40]. Surfaktan çözeltilerine tuz ilavesi, miseli oluşturan surfaktan molekülleri arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin azalmasına, misel boyutunun artmasına ve buna bağlı olarak uzun alkil zincirli hidrofobların miseller içerisinde çözünmesine olanak sağlamaktadır [41-43]. Sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltilerine sodyum klorür (NaCl) ilave edilerek, stearil metakrilat (C18) ve dokosil akrilat (C22) gibi uzun alkil zincirli hidrofobların hidrofilik monomer akrilamid (AAM) ile kopolimerizasyonu, bu sayede gerçekleştirilebilmiştir [44].

Fiziksel çapraz bağ işlevi gören kuvvetli hidrofobik etkileşimler ile oluşturulan hidrojellerin suda dağılmadığı ve yüksek mekanik dayanıma sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca içerdikleri fiziksel çapraz bağların dinamik yapısı sayesinde bu jeller, kimyasal çapraz bağlı jellere oranla çok daha fazla homojendir ve kendini iyileştirme davranışı göstermektedir [44, 45]. SDS misellerinin uzaklaştırılması ile jel yapısında önemli değişiklikler meydana gelmektedir [45]. Bu değişikliklerden biri de, kendini iyileştirme davranışının yani fiziksel çapraz bağların dinamik yapısının ortadan kaybolmasıdır. Bu durum, kendini iyileştirme davranışının gözlemlenmesinde jel yapısında bulunan surfaktan moleküllerinin önemini ortaya koymaktadır.

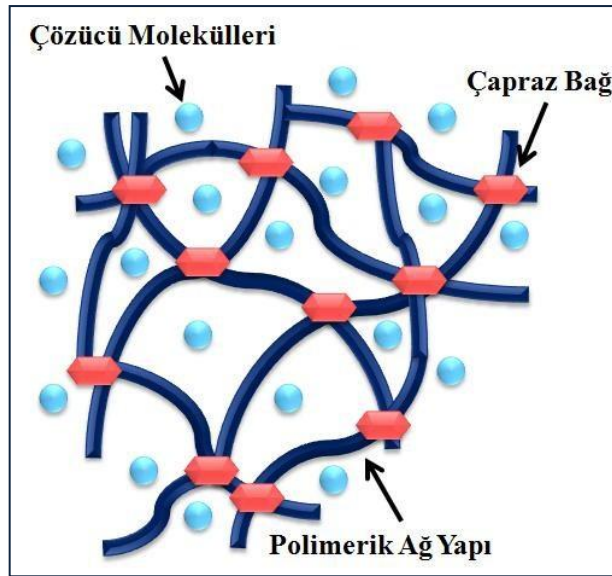
İki veya daha fazla türde surfaktan kullanılarak da farklı boyut ve şekillerde miseller elde edilebilmektedir. Bu amaç doğrultusunda katyonik ve anyonik surfaktanların sulu çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilen çözeltiler, katanayonik surfaktan çözeltileri olarak adlandırılmaktadır [48]. Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve SDS kullanılarak hazırlanan katanyonik misel çözeltileri, SDS-zengin ve CTAB-zengin bileşimlerde farklı şekil ve boyutlardaki miselleri içermektedirler. SDS ve CTAB çözeltileri 1:1 oranlarda karıştırıldıklarında ise, surfaktan moleküllerinin baş grupları arasında meydana gelen elektrostatik etkileşimler nedeniyle çökelti meydana getirmektedirler [46-48].

Bu tezin amacı, SDS-CTAB çözeltilerinde hidrofobik monomer stearil metakrilat (C18) ve hidrofilik monomer AAm kullanılarak, miseller kopolimerizasyonu ile fiziksel çapraz bağlı poliakrilamid (PAAm) hidrojelleri sentezlemektir. CTAB' ın sudaki Krafft sıcaklığının 20-25 °C [49] olması nedeniyle, jellerin sentez ve karakterizasyonu 35 °C' de gerçekleştirilmiştir. Toplam surfaktan konsantrasyonu 0,24 M; toplam monomer konsantrasyonu ise % 5 ağırlık hac ve monomer karışımındaki C18 miktarı molce % 2 olarak sabit tutulmuştur. Başlangıçta, SDS-zengin ve CTAB-zengin katanyonik surfaktan çözeltilerinin viskozite ölçümleri yapılmış ve misel boyutlarında meydana gelen değişimler incelenmiştir. CTAB-zengin çözeltilerde misel boyut artışının meydana geldiği gözlenmiş ve bu çözeltilerin C18 çözme kapasitesi araştırılmıştır. Ardından, bu katanyonik surfaktan çözeltilerinde hidrofobik monomer C18 ve hidrofilik monomer AAm' in miseller kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, SDS konsantrasyonuna bağlı olarak ağ yapıları farklı ve kendini iyileştirme yeteneği olan fiziksel hidrojeller elde edilmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Polimerik Jeller

Jeller, üç boyutlu ağ yapıya sahip ve çözücü ile şişebilen polimerler olarak tanımlanmaktadır. İçerdikleri çözücü jellere yoğunluk katarak üç boyutlu yapının çökmesini engellerken, üç boyutlu ağ yapı da çözücünün akmasını engeller ve bir arada tutar. Başka bir ifadeyle; jellerde bulunan ağ yapı jelin hareketini kısıtlarken, ağ yapıda hapsedilmiş çözücü ise jellerin hareketliliğini sağlamaktadır. Jeller, katı-sıvı arası bir davranış sergilemekte ve bu davranış kimyasal bileşimlerine bağlı olarak katı veya viskoz sıvı davranışına yakın olabilmektedir. Ayrıca katı ve sıvılarda bulunmayan şişme, çözücü absorplama, dış uyarılara şişme-büzülme ile cevap verebilme gibi bir çok özellik ve davranışa sahiptirler. Bu karakteristik özellikler, Şekil 2.1’ de gösterilen polimerik jel yapısını oluşturan, ağ yapı ve sıvı ortam bileşenlerinin etkileşimine bağlıdır [50-52, 56].



Şekil 2.1 : Polimerik jel yapısının şematik gösterimi

Jeller, birçok şekilde sınıflandırılabilir. Bunlardan bazıları aşağıda belirtilmiştir:

Polimer çeşidine göre jeller; doğal, sentetik ve hibrid jeller olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Doğal jeller, proteinler, polisakkaritler ve yiyeceklerin yapısında bulunurken; hibrid jeller, medikal malzemelerde, yapay deri ve korneada; sentetik hidrojjeller ise kontak lensler olarak kullanılabilirler.

Düzenleniş biçimlerine göre jeller; mikro ve makrojeller olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Mikrojjeller, polimer zincirlerinin zincir içi; makrojeller ise zincirler arası çapraz bağlanması sonucunda meydana gelmektedirler.

Çözücü içeriklerine göre jeller; içerdikleri çözücü ortamı hava ise, arojel veya kurujel; su ise, hidrojel ve organik çözücü ise, organojel olarak adlandırılmaktadır.

Çapraz bağ çeşitlerine göre jeller; fiziksel ve kimyasal çapraz bağlı jeller olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kimyasal çapraz bağlı başka bir ifadeyle kimyasal jeller, kovalent bağlarla oluşan çapraz bağları içermektedir. Fiziksel jellerdeki çapraz bağlar ise; hidrojen bağları, koordinasyon bağları gibi ikincil kuvvetlerle oluşabilmektedir. Jelleşme, çapraz bağların oluşumu ile meydana geldiğinden bu sınıflandırma diğer sınıflandırmalara oranla daha çok tercih edilmektedir [56].

2.2 Hidrojeller

Hidrojjeller, kimyasal ya da fiziksel bağlarla oluşan ve oldukça fazla miktarda suyu absorplama kapasitesine sahip üç boyutlu ağ yapılarıdır. Başka bir ifade ile; ağ yapı ve çözücü olmak üzere iki temel bileşenden oluşan polimerik jeller, çözücü olarak su içeriyorsa hidrojel adını almaktadır [55-59]. Sentetik hidrojjeller; kendilerine has özellikleri (oldukça yüksek su miktarda absorplama kapasitesi, düşük arayüzey gerilimi, hidrofilik yapıları gibi) sayesinde kontak lensler, hücre immobilizasyonu, kontrollü ilaç salımı, protein saflaştırılması, biyomalzeme yapımı ve bebek bezleri gibi bir çok kullanım alanına sahiptirler [60-62]. Hidrojellerin bu karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde içerdikleri çapraz bağlar ve polimer zincirlerinin düzenlenişi önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle hidrojjeller, çapraz bağ oluşumuna göre kimyasal çapraz bağlı ve fiziksel çapraz bağlı olmak üzere iki grupta sınıflandırılmıştır (bkz. Bölüm 2.1).

Kimyasal çapraz bağlı hidrojenlerin sentezinde kullanılan çapraz bağlayıcılar, toksik özelliğe sahiptir ve kullanımdan önce jel ağ yapısına girmemiş olanlarının çoğunlukla uzaklaştırılmaları gerekir. Aksi halde hidrojenlerin kullanıldığı biyolojik sistemlerde istenmeyen reaksiyonlara neden olmakta ve bu hidrojenlerin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır.

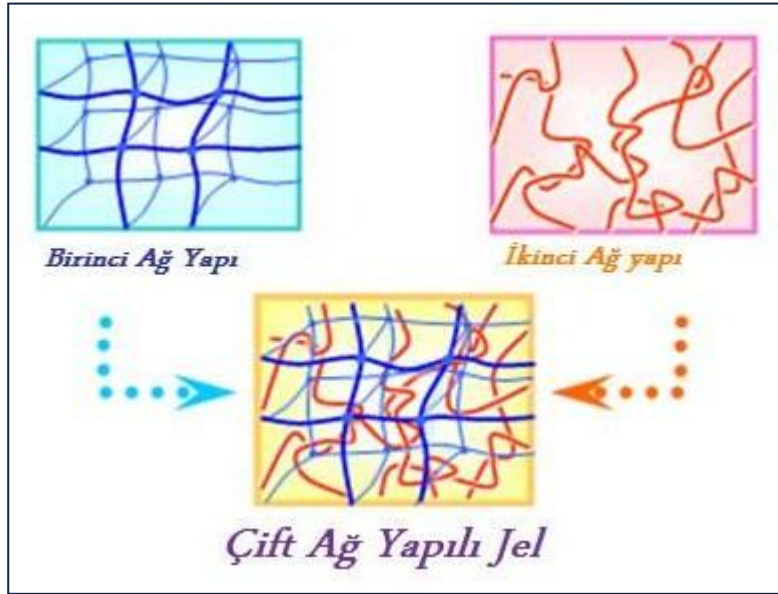
Çapraz bağların hidrojel yapısında homojen olarak dağılmaması, mekanik kararlılığı yüksek jellerin elde edilmesinde en büyük problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Rastgele dağılan çapraz bağlar, ağ yapıda farklı uzunluklarda polimer zincirlerinin oluşmasına neden olarak jellere uygulanan basıncın etkin bir şekilde dağılmasını engeller. Sonuçta jelde hızla büyüyen, yayılan kırıklar meydana gelir. Bu nedenle; yüksek basınç gerektiren uygulamalarda, kırılma yapıya sahip kimyasal jeller yerine içerdikleri hareketli çapraz bağlar nedeniyle kırılmaya dayanıklı fiziksel jeller tercih edilmektedir. Fiziksel jellerin kırılmaya karşı dayanıklılığı içerdikleri kovalent olmayan (Hidrojen bağı, koordinasyon bağı gibi), hareketli çapraz bağlardan kaynaklanmaktadır. Bu fiziksel çapraz bağlar, kırılma enerjisinin ağ yapıda etkin bir şekilde dağıtılmasını sağlar ve kırılmaya karşı jelin direncini artırır. Enerjiyi viskoelastik olarak dağıtabilme yetisi, yani hidrojinin kırılmaya karşı direnci tokluk ile ilişkilidir ve tokluk hidrojenlerin en çok istenen özelliklerinden biridir [2, 3, 63]. Kırılma enerjisinin etkin bir şekilde dağıtıldığı mekanizmaya, dolayısı ile kırık yayılma hızının yavaş olduğu yüksek toklukta jellerin elde edilmesi için son yıllarda geliştirilen birçok yöntem vardır [6,8,10,11]. Bu yöntemlerden Bölüm 2.3' te bahsedilecektir.

2.3 Mekanik Dayanımı Yüksek Jeller

2.3.1 Çift ağ yapıli jeller

Mekanik dayanımı yüksek hidrojenlerin elde edilmesinde en önemli yöntemlerden biri çift ağ yapıli (Double network, DN) jel sentezidir. Gong ve Osada tarafından önerilen bu yöntem ile % 60-90 oranında su içeren ve oldukça yüksek kırılma mukavemetine sahip hidrojenler sentezlenebilmektedir [6]. DN jelleri, iç içe geçmiş sert ve kırılma birinci ağ yapı ile yumuşak ve esnek ikinci ağ yapıdan meydana gelmektedir. DN jel yapısının şematik gösterimi Şekil 2.2' de verilmektedir. Bu jellerin elde edilmesinde iki önemli parametre söz konusudur:

- 1- Birinci ve ikinci ağ yapıların birbirine molar oranı
- 2- Çapraz bağ yoğunluklarının molar oranı

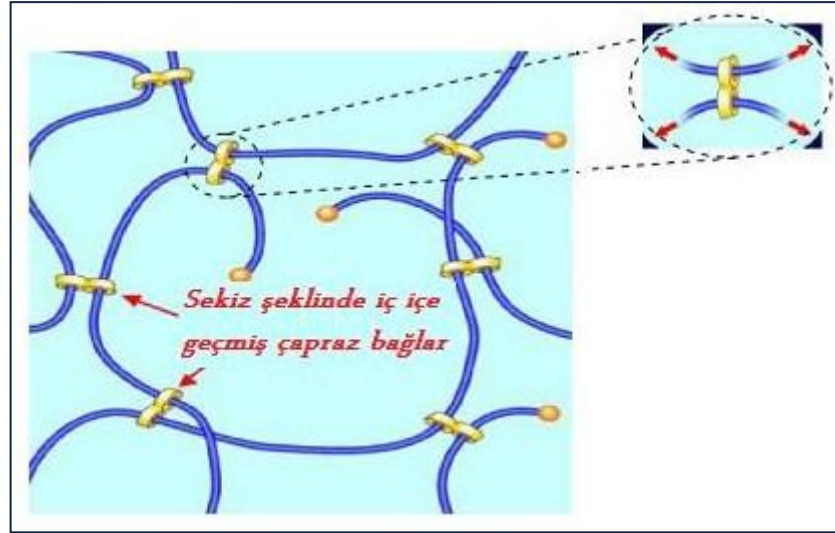


Şekil 2.2 : DN jel yapısının şematik gösterimi [6]

Birinci ağ yapı, kuvvetli elektrolit bir monomer ile çapraz bağlayıcının serbest-radikal kopolimerizasyonu ile elde edilir. Ardından ikinci ağ yapıyı oluşturacak monomer ile az miktarda çapraz bağlayıcı içeren çözeltide, birinci ağ yapıya sahip ve % 90' u su olan jelin şişme dengesine gelmesi beklenir. İkinci monomerin polimerleşmesi ile oldukça gevşek ve lineer ikincil bir ağ yapı oluşur. Sonuçta, içerdiği düşük polimer konsantrasyonuna rağmen yüksek toklukta jeller elde edilir. DN jellerinin yüksek mukavemeti; bu lineer olmayan iç içe geçmiş birinci ve ikinci ağ yapılarından kaynaklanmaktadır. DN jelleri, birinci ağ yapı sayesinde sert, ikinci ağ yapı sayesinde esnektirler [7, 64].

2.3.2 Topolojik jeller

Topolojik (Topological, TP) jeller, ilk olarak Okumura ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Fiziksel ve kimyasal çapraz bağlar yerine, sekiz şekilde topolojik olarak bir birinin içine geçmiş çapraz bağlar içeren ve bu çapraz bağların polimer zincirleri üzerinde kayarak hareket edebildiği jellerdir. TP jellerinin yapısı şematik olarak Şekil 2.3' te gösterilmektedir.

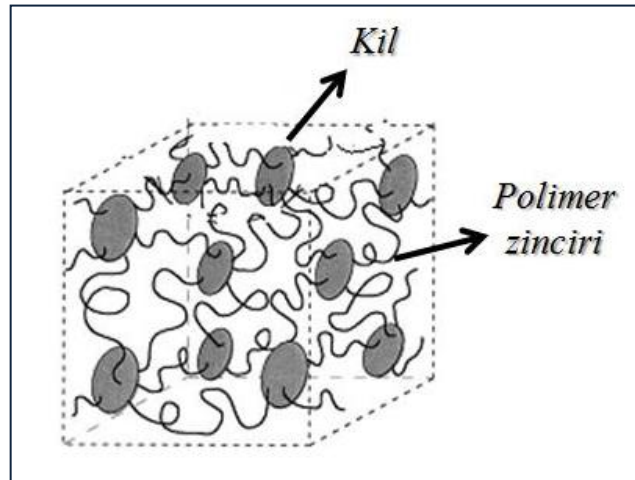


Şekil 2.3 : Topolojik (TP) jel yapısının şematik gösterimi [8]

Bu jellerin içerdiği polimer zincirleri ipe, çapraz bağlar ise makaraya benzetilmektedir. Sekize benzer içi içe geçmiş yapıları nedeniyle bu çapraz bağlar, polimer zincirleri üzerinde makara gibi hareket ederek uygulanan kuvveti dengelerler. TP jelleri bu yapıları sayesinde, kopmadan, orjinal boyutlarının yaklaşık 20 katı uzatılabilmektedirler [8].

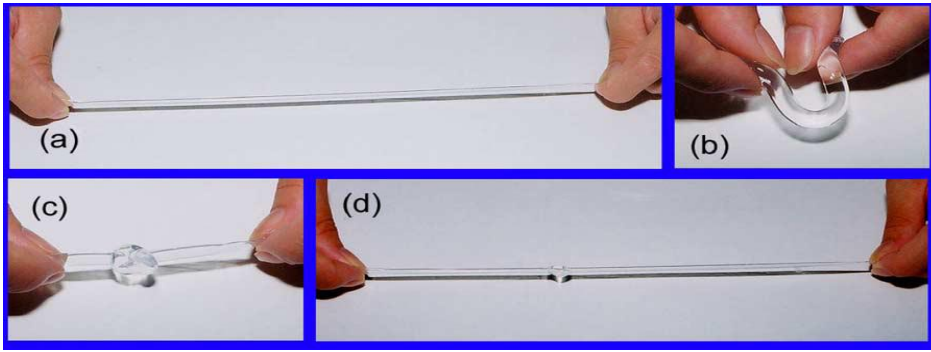
2.3.3 Nanokompozit jeller

Nanokompozit (Nanocomposite, NC) jeller, polimer, kil ve sudan oluşmaktadır. Hidrojel sentezinde kullanılan kil, diskler halinde ağ yapıda dağılarak çapraz bağ işlevi görmektedir. Şekil 2.4' te NC jellerin yapısı şematik olarak gösterilmektedir. Organik-inorganik ağ yapıları nedeniyle içerdikleri çok amaçlı çapraz bağlar ve kısa polimer zincirleri, bu jellerin mekanik dayanımının yüksek olmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.4 : Nanokompozit (NC) jel yapısının şematik gösterimi [65]

Haraguchi ve çalışma arkadaşları, akrilamid (AAm) bazlı monomerler ve Laponit kullanarak NC jeller sentezlemişlerdir [65-67]. Burada Laponit, N,N-metilenbis(akrilamid) (BAAm) gibi klasik kimyasal çapraz bağlayıcı yerine kullanılmış ve fiziksel çapraz bağları meydana getirmiştir. Laponit içeren bu jellerin oldukça yüksek tokluğa, çekme mukavemeti ve modülüne sahip olduğu görülmüştür. Şekil 2.5' te gösterildiği üzere NC jelleri orjinal uzunluklarının yaklaşık 1000 katı kadar uzatılabilmektedir. Okay ve çalışma arkadaşları, NC jellerinin özelliklerinin içerdikleri kil miktarına ve monomer çeşidine göre değiştiğini ortaya koymuştur [68-70].

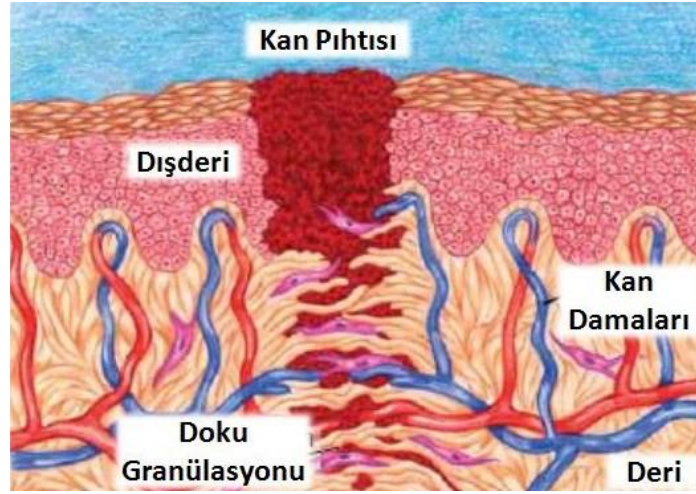


Şekil 2.5 : Farklı deformasyon tiplerine (a-çekme, b-bükülme, c-düğümleme, d-düğümleme ve ardından çekme) dayanıklı NC jelleri [65]

Sonuç olarak; çapraz bağ işlevi gören kil kullanılarak sentezlenen NC jellerinin yüksek tokluk, çekme mukavemeti ve çekme modülüne sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca reolojik ölçümler, NC jellerinin gösterdiği yüksek mekanik özelliklerin, içerdikleri etkin enerji dağıtım mekanizmasından kaynaklandığını ortaya koymaktadır [68].

2.4 Kendini İyileştirme Davranışı

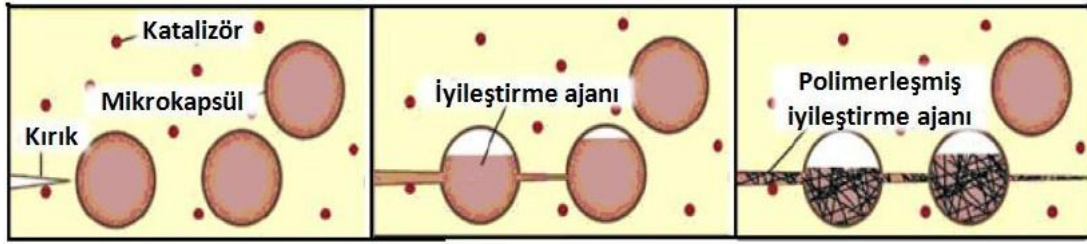
Biyolojik malzemelerin kendini onarabilme (iyileştirme) yetenekleri, bu malzemelerin olağanüstü özelliklerinden biridir. Kendini iyileştirme davranışı tek bir molekülde (DNA onarımı gibi) görülebildiği gibi kırılan kemiklerin kaynaşması, yaraların iyileşmesi v.b. durumlarda da makroskopik olarak gözlenebilmektedir. Deride meydana gelen bir yaranın kendini onarmasının şematik gösterimi Şekil 2.6' da verilmiştir. Kırılan veya yaralanan doku tarafından gönderilen kimyasal sinyaller sayesinde onarıcı maddeler bu bölgeye gönderilir ve bu sayede kendini iyileştirme davranışı biyolojik dokularda gözlemlenmektedir. Sentetik malzemeler ise, benzer bir mekanizmaya sahip olmadıklarından kendini onarma yeteneğinden yoksundur [71].



Şekil 2.6 : Deride meydana gelen bir yaranın kendini onarmasının şematik gösterimi[72]

Malzemelerde meydana gelen kırılmalar ve diğer hasarlar mikroskopik olarak başlar, kırılma enerjisinin yapıda etkin bir şekilde dağıtılamaması nedeniyle kırık büyür ve malzeme boyunca yayılır. Hava taşıtları, arabalar, gemiler, savunma ve inşaat sektörlerinde oldukça yoğun kullanılmaları nedeniyle; hasarların kolay kontrol veya tamir edilebildiği polimerlerin sentezi oldukça önemli hale gelmiştir. Uygulama zorluğu, uzun vakit alması, maliyetinin yüksek olması ve polimerin ömrünü kısaltması gibi nedenlerle yapıştırma, kaynak v.b. dışarıdan uygulama gerektiren klasik yöntemler yerine; onarımın polimerin iç yapısı sayesinde sağlanması önem kazanmıştır. Bu sebeple 1980'lerden bu yana, biyolojik sistemlerdeki mekanizmalar model alınarak, kendini onarma yeteneğine sahip polimerler geliştirilmeye çalışılmaktadır [73, 74].

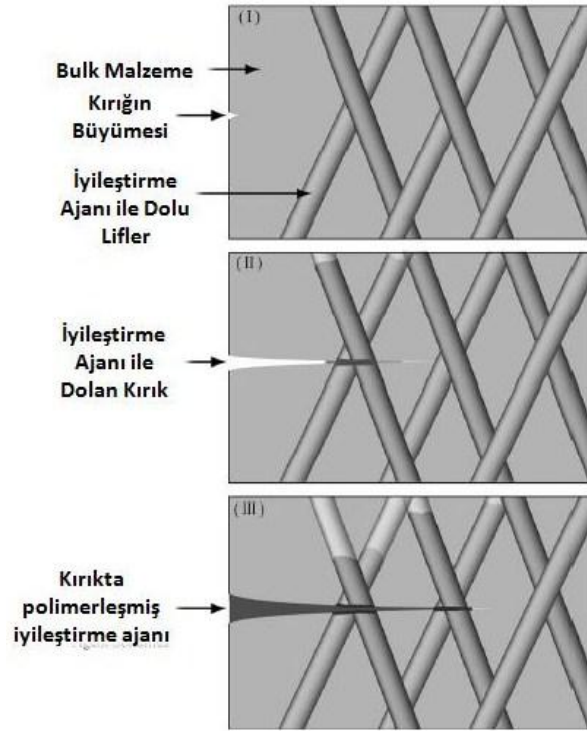
Kendini iyileştirme yeteneğine sahip malzemeler, yapılarında meydana gelen hasarın ardından orjinal hallerine kısmen ya da tamamen geri dönebilmektedirler. İdeal haldeki kendini iyileştirebilen malzemeler ise, hasarı meydana getiren etmen ortadan kalkar kalkmaz, aniden ve tamamen orjinal özelliklerine dönebilmektedir. Kendini iyileştirme mekanizması, polimerlerde bazen kendiliğinden bazen ise dışarıdan etki ile ortaya çıkabilmektedir [35]. Polimerlerde mikroenkapsülasyon [76-79], hidrojen bağı etkileşimleri [80, 93], disulfid bağları [22] gibi birçok şekilde kendini iyileştirme sağlanabilmektedir.



Şekil 2.7 : Mikroenkapsülasyon tekniği ile sağlanan kendini iyileştirme davranışının şematik gösterimi[75]

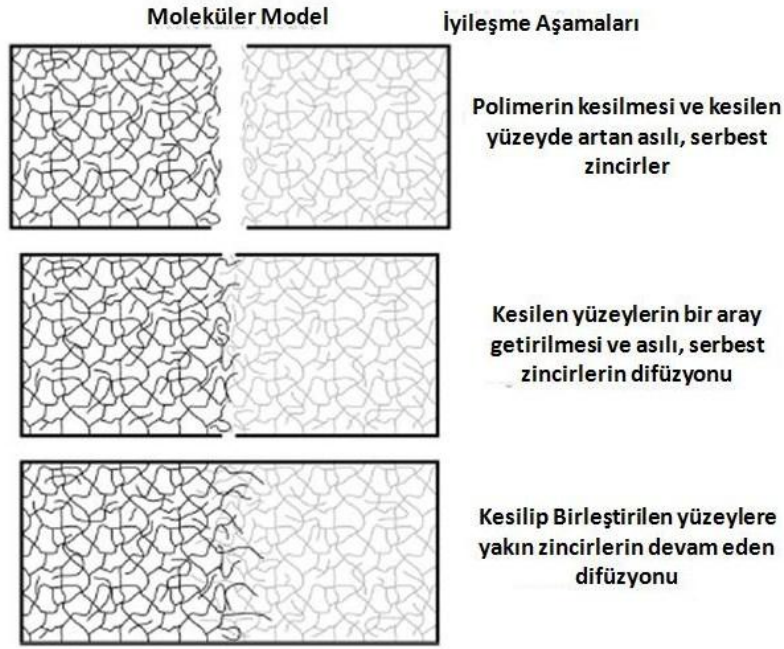
Mikroenkapsülasyon yönteminde, polimerin kendini iyileştirmesini sağlayacak kimyasal madde, polimer yapısında bulunan mikrokapsüller içerisinde; katalizör ise polimer matrisinin içinde dağılmış halde bulunur. White ve çalışma arkadaşları, bu yöntemle ilk defa yüksek kendini iyileştirme yeteneği olan epoksi bazlı malzemeler elde etmişlerdir. Kırılma meydana geldiğinde, mikrokapsüller kırılarak iyileştirmeyi sağlayacak madde kırığın içini doldurur ve polimer matrisinde bulunan katalizör ile reaksiyona girer. Bu sayede meydana gelen kırık büyümeden tamir edilmiş olur ve kendini iyileştirme gerçekleşir. Kendini iyileştirmeden sonra bu malzemelerin orjinal özelliklerinin (kırılma mukavemeti, tokluk gibi) yaklaşık olarak % 70' ini geri kazandığı görülmüştür [76-78, 82-83]. Şekil 2.7' de mikroenkapsülasyon tekniği ile sağlanan kendini iyileştirme davranışı şematik olarak gösterilmiştir.

Dry ve Sottos tarafından içi boş lifler (hallow fibers), iyileştirme ajanını polimer içerisinde tutmak için kullanılmıştır [84-88]. İyileştirme ajanını içeren ve salan boş lifler ile kendini iyileştirme mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 2.8’ te verilmiştir. Mikroenkapsülasyon tekniği ile boş lif tekniği arasında bir takım benzerlikler bulunmaktadır; fakat, lif sistemi kullanıldığında yaşanan üretim problemleri mikroenkapsülasyon tekniğine göre daha fazladır. Mikroenkapsülasyon tekniği genellikle seramikler, camlar gibi kırılğan malzemelerde kullanılmaktadır [75].



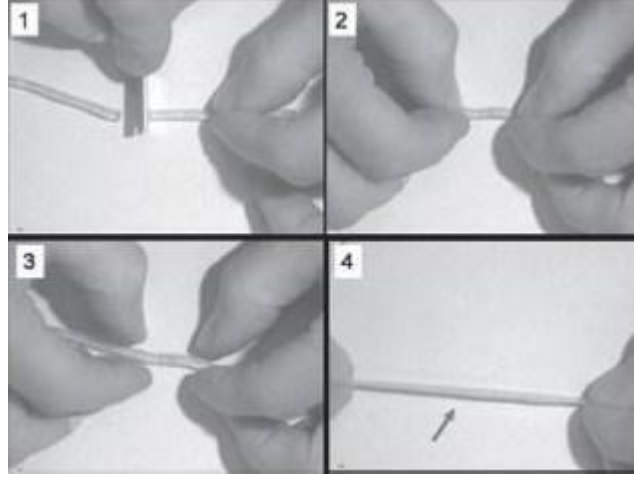
Şekil 2.8 : Boş lif bazlı kendini iyileştiren kompozitlerin iyileşme mekanizması [86]

Yamaguchi ve arkadaşları tarafından malzeme içerisinde bulunduğu ortam koşullarında kırılan veya kesilen yüzeyde, moleküler boyutta kopan ve serbest haldeki zincirlerin birbirine difüzyonu ile kendini iyileştirme davranışı sağlanmıştır (Şekil 2.9). Bu tür kendini iyileştiren malzemeler üç fonksiyonel gruba sahip katalizör ile sentezlenmiş poliüretan ağ yapıya sahiptir. Bu malzemelerde kesilen yüzeyler bir araya getirilerek hızlı ve etkili kendini iyileştirme sağlanabilmektedir[89].



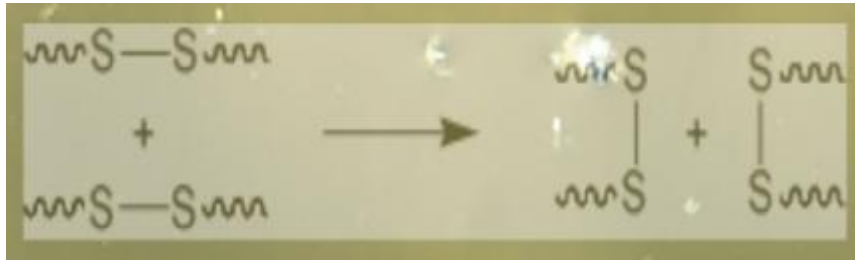
Şekil 2.9 : Çapraz bağlı malzemelerde zincirlerin birbirine difüzyonu ile gerçekleşen kendini iyileştirme davranışının şematik gösterimi [89]

Polimer matrisinde tersinir bağların dahil edilmesi ile sağlanan kendini iyileştirme davranışının patenti Harreld ve çalışma arkadaşları tarafından alınmıştır. İyileştirme kesilmiş yüzeylerin bir araya getirilmesi ile veya çözücü ile zincir hareketi sağlanarak başlatılır [90]. Kendini iyileştirme ile son dönemde ortaya çıkan çalışmalardan bir diğeri ise; hidrojen bağları ile oluşturulan kauçuk benzeri polimerin kırılan veya kesilen yüzeylerinin bir araya getirilmesidir (Şekil 2.10). Burada kendini iyileştirme malzemenin ısıtılması ile başlar ve kopan hidrojen bağları yeniden oluşmaktadır [91-93].



Şekil 2.10 : Leibler ve çalışma arkadaşları tarafından önerilmiş supramoleküler polimerlerin kendini iyileştirme davranışı [93]

Kauçuk ağ yapısı içerisinde disülfid bağları oluşturularak da kendini iyileştirebilen malzemeler üretilmiştir. Bu mekanizma, kırılan yüzeydeki disülfid gruplarının karşılıklı olarak yeni çapraz bağlar meydana getirmesine dayanmaktadır (Şekil 2.11). Kendini iyileştirme özellikleri nedeniyle bu malzemeler kaplama olarak kullanılabilir [22].



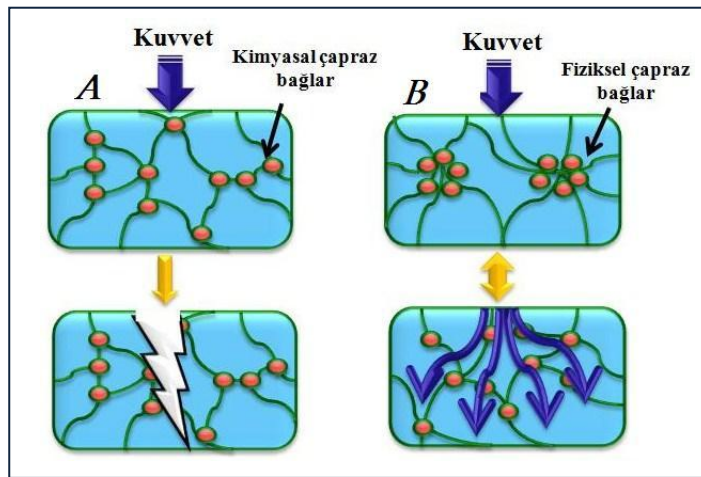
Şekil 2.11 : Disülfid bağlarının kırılması ve kırılan sülfid bağlarının yeni çapraz bağlar meydana getirmesinin şematik gösterimi [22]

2.5 Hidrofobik Etkileşimlerle Oluşturulan Kendini Onarabilen Hidrojeller

Hidrojellerin tokluğunu arttırmak için birçok yöntem önerilmiştir ve mekanik dayanımı yüksek çift ağ yapılı, topolojik ve nanokompozit gibi bir çok hidrojel geliştirilmiştir (bkz. Bölüm 2.2). Hidrofobik bloklar içeren hidrofilik polimer zincirlerinin sentezi ile benzer şekilde yüksek mekanik dayanıma sahip ve aynı zamanda kendini iyileştiren hidrojeller sentezlenebilmektedir. Bu jeller hidrofobik modifiye hidrojeller olarak adlandırılmaktadır [44, 45].

Hidroforbik etkileşimler, polar olmayan hidroforbolar arasında meydana gelmekte ve su gibi polar bir çözücü içerisinde ortaya çıkmaktadır. Su molekülleri ile hidroforbik moleküller arasında meydana gelen itme kuvvetleri, hidroforboların kümelenmelerine (bir araya gelmelerine) neden olmaktadır [94]. Termodinamik açıdan hidroforbik moleküllerin suda dağılmalarından daha kararlı bir durum olan kümelenme davranışı, benzer şekilde hidroforboların içerdiği hidroforbik bloklarda da meydana gelmektedir. Yani hidroforbik blokların bir arada durması, suda dağılık bir şekilde durmalarından daha olası bir durumdur. Hidroforbik bloklar arasında oluşan bu hidroforbik etkileşimler, oldukça kısa yaşam sürelerine sahiptir ve fiziksel çapraz bağ işlevi görmektedir [95].

Kimyasal jeller içerdikleri sabit çapraz bağlar nedeniyle kırılma enerjisini ağ yapıda dağıtamaz, depolarlar ve bunun sonucunda da kırılırlar [3, 96]. Kimyasal jellerin kırılmaya karşı dirençleri oldukça düşüktür. Kimyasal çapraz bağların yerini hidroforbik kümelerin alması ile oluşan fiziksel çapraz bağlı jellerin elastik modül (G') değerleri değişmezken, viskoz modül (G'') değerlerinin arttığı görülmüştür [9]. G'' , malzemenin enerjiiyi dağıtma kapasitesini ifade etmektedir. Sonuç olarak artan G'' değerleri, kimyasal jellerin aksine, hidroforbik etkileşimlerle oluşan fiziksel jellerde kırılma enerjisinin etkin olarak dağıtılmasını sağlayan bir mekanizmanın varlığına işaret etmektedir. Kimyasal çapraz bağlı jellerin kırılma enerjisini depolayarak kırılması; fiziksel çapraz bağlı jellerin ise kırılma enerjisini ağ yapıda dağıtmasının şematik gösterimi Şekil 2.12' de verilmiştir.

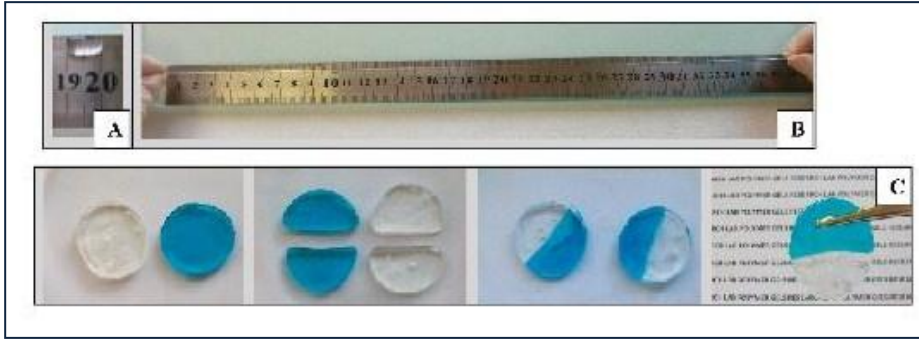


Şekil 2.12 : Kimyasal çapraz bağlı jellerin kırılma enerjisini depolayarak kırılmasının (A); fiziksel çapraz bağlı jellerin ise kırılma enerjisini ağ yapıda dağıtmasının (B) şematik gösterimi [21]

Hidrofobik etkileşimlerle oluşan polimerler, son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Özellikle hidrofobik modifiye poliakrilamidler (HMPAAm); boyalar, ilaçlar, kozmetik ürünler ve yiyecek gibi bir çok endüstriyel alanda yaygın kullanımları nedeniyle en çok ilgi çeken polimerlerdir [97, 98]. Hidrofilik AAm' in hidrofobik bir komonomer ile polimerizasyonunda en büyük sıkıntı, hidrofobik monomerin suda çözünmemesidir. Bu sorun Candau ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen miseller kopolimerizasyon tekniği ile aşılmıştır [25].

HMPAAm jelleri, suda çözünmeyen hidrofobik monomer varlığında ve miseller kopolimerizasyon tekniği kullanılarak, kimyasal çapraz bağlayıcı BAAM ile AAm' in kopolimerizasyonu sonucunda sentezlenmiştir. Miselleri oluşturmak için anyonik surfaktan sodyum dodesil sülfat (SDS) ve hidrofobik komonomerler olarak ise N-butil-, N-heksil-, N-oktil-, N,N-diheksilakrilamid kullanılmıştır. Bu çalışma ile; belli bir kritik hidrofobik monomer konsantrasyonu üzerinde ve hidrofobik monomer alkil zincir uzunluğu, $x > 4$ olduğu durumlarda, alkil zincir uzunluğunun artması ile elde edilen jellerin tokluğunun arttığı sonucuna varılmıştır [21].

Tokluğu daha yüksek hidrojellerin elde edilmesi için kullanılacak uzun alkil zincirli hidrofobların (stearil metakrilat, C18; dokosil akrilat, C22 gibi) SDS miselleri içerisinde çözünmemesi miseller kopolimerizasyon tekniğinin uygulamalarını kısıtlamıştır. Bu problem SDS misellerinin tuz ilavesi ile büyütülmesi sonucunda aşılmış ve kimyasal çapraz bağlayıcı BAAM olmadan HMPAAm jelleri sentezlenebilmiştir [44]. Elde edilen HMPAAm jellerinde surfaktan molekülleri ile zayıflatılan kuvvetli hidrofobik etkileşimler, fiziksel çapraz bağ işlevi görmektedir. C18 monomeri kullanılarak sentezlenen bu jeller, orjinal boyutlarının yaklaşık % 3600 katı kadar uzamakta ve kendini iyileştirme davranışı göstermektedir. C18 hidrofobik monomeri kullanılarak sentezlenen HMPAAm hidrojellerinin uzama öncesi ve sonrasındaki durumu ile kendini iyileştirme davranışı, Şekil 2.13' te gösterilmektedir.



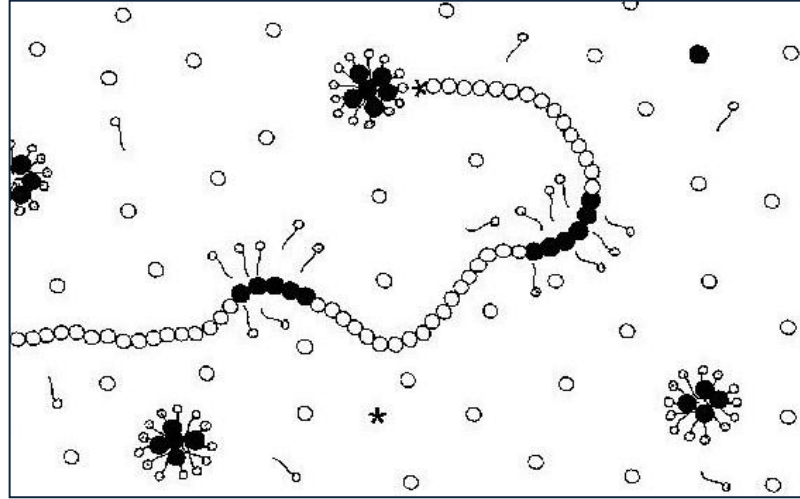
Şekil 2.13 : C18 hidrofobik monomeri kullanılarak sentezlenen HMPAAm hidrojenlerinin uzama öncesi (A) ve sonrasındaki (B) durumu, kendini iyileştirme davranışı (C) [44]

HMPAAm jellerinin içerdiği fiziksel çapraz bağların dinamik yapısında surfaktan moleküllerinin oldukça etkili olduğu görülmüştür. Reolojik ölçümler, bu jellerden surfaktan moleküllerinin uzaklaştırılması ile fiziksel çapraz bağların dinamik yapısını kaybettiğini ve jellerin kimyasal jeller gibi davrandığını göstermiştir. Ayrıca benzer şekilde HMPAAm jellerinin gösterdiği kendini iyileştirme davranışı da surfaktan molekülleri uzaklaştırıldığında ortadan kaybolmaktadır. Bu durum, HMPAAm jellerinin içerdiği fiziksel çapraz bağların dinamik yapısının, dolayısı ile bu jellerin mekanik ve kendini iyileştirme davranışlarının surfaktan moleküllerinin varlığı ile yakından ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır [45].

Bu çalışmada, katanyonik (anyonik-katanyonik surfaktan karışımı ile oluşan) miseller kullanılarak elde edilen HMPAAm jellerinin mekanik ve kendini iyileştirme davranışlarına misel tipinin etkisi üzerinde durulmuştur. Katanyonik miselleri oluşturmada anyonik surfaktan olarak SDS, katanyonik surfaktan olarak ise setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kullanılmıştır.

2.6 Miseller Kopolimerizasyonu

Miseller kopolimerizasyonu, hidrofobik bloklar içeren hidrofilik polimerlerin sentezi için kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte; hidrofobik monomer, surfaktan moleküllerinin oluşturduğu miseller içerisinde, hidrofilik monomer ise su fazında çözülmektedir. Hidrofobik monomerin miseller içerisinde çözünmesi, ortamda yüksek hidrofob içeren bölgeler oluşmasına ve karışımda faz ayrımı olmaksızın saydam reaksiyon ortamı elde edilmesine neden olur. Reaksiyon ortamı makro ölçekte homojen olmasına karşın, mikro ölçekte heterojendir. Çünkü hidrofobların miseller içinde çözünmesi, reaksiyon ortamında hidrofob konsantrasyonu yüksek mikro bölgeler oluşmasına neden olur [100]. Dolayısı ile bu teknik, reaksiyon ortamında farklı komonomerlerin rastgele dağılması ile gerçekleştirilen çözelti polimerizasyonundan ve surfaktan moleküllerinin kullanıldığı emülsiyon polimerizasyonundan oldukça farklıdır. Sonuçta, yüksek hidrofobik monomer konsantrasyonuna sahip mikrobölgelerin oluşması, miseller kopolimerizasyonu ile hidrofilik polimer zincirleri üzerinde rastgele dağılmış hidrofobik bloklar elde edilmesine yol açmaktadır.



Şekil 2.14 : Miseller polimerizasyonunun şematik gösterimi: hidrofilik monomer; (○),; hidrofobik monomer; (●), surfaktan; ○~, başlatıcı; * [100]

Misel çözeltilerinde hidrofobik ile hidrofilik monomerlerin polimerleştirilmesi, serbest-radikal mekanizması ile sağlanır. Miseller kopolimerizasyonunun şematik gösterimi Şekil 2.14' te verilmiştir [100]. Reaksiyonun olası ilerleyişi şu şekildedir:

- Redoks başlatıcı sistemi, su fazında bulunan hidrofilik monomerin polimerizasyonunu başlatır.

- ii. Büyüyen hidrofilik polimer zincirinin radikalik baş gurubu hidrofobik monomer ile dolu misel ile karşılaşır ve misel içerisinde bulunan hidrofobik monomerler ile hidrofobik bloklar meydana getirir.
- iii. Radikalik baş grup, miselden ayrılarak su fazındaki hidrofilik polimerleri, hidrofobik monomer ile dolu yeni bir miselle karşılaşır hidrofobik blok oluşturana kadar polimerleştirir.

Belirtilen reaksiyon adımları, büyüyen poliakrilamid zincirinde bulunan radikalın yaşam süresinin oldukça kısa olmasına rağmen birçok kez tekrar eder [100].

Miseller kopolimerizasyonunda kullanılan en önemli parametre, misel başına düşen hidrofobik monomer miktarı (N_H), hidrofobik monomer ile surfaktan misellerinin molar konsantrasyonlarının oranından hesaplanabilmektedir (Bağıntı 2.1) [25, 99].

$$N_H = \frac{[\text{Hidrofobik Monomer}]}{\frac{[S] - KMK}{N_{agg}}} \quad (2.1)$$

Bağıntı 2.1' de S ve KMK, sırası ile surfaktan ve kritik misel konsantrasyonu; N_{agg} , misellerin agregasyon sayısını ifade etmektedir. N_H , aynı zamanda hidrofilik polimer zinciri üzerinde oluşturulan hidrofobik blokların her birine ait hidrofobik ünite sayısını, başka deyişle hidrofobik blok uzunluğunu ifade etmektedir. Ortamda bulunan hidrofobik monomer veya surfaktan konsantrasyonlarının değiştirilmesi ile farklı uzunluklarda hidrofobik blok içeren hidrofilik polimerler sentezlenebilmektedir [99]. Polimer zinciri başına düşen hidrofobik blok miktarı (L), bir diğer önemli parametre olarak karşımıza çıkmaktadır ve aşağıda belirtildiği üzere hesaplanır:

$$L = \frac{f_{HM} N}{N_H} \quad (2.1)$$

f_{HM} , toplam monomer karışımının içerdiği hidrofobik monomerin mol kesrini; N ise polimerin zincir uzunluğunu ifade etmektedir.

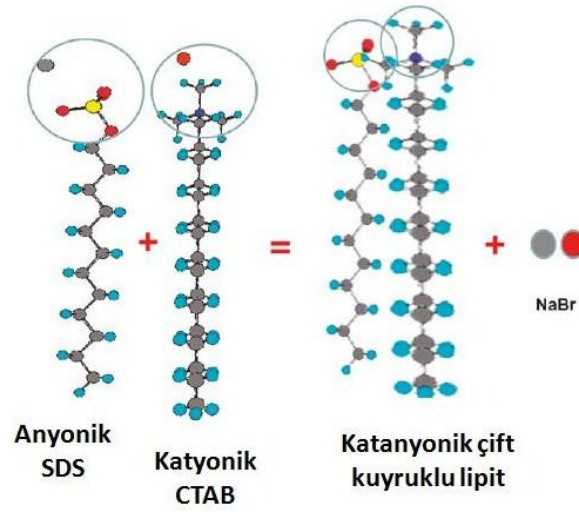
Birçok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalarda, misellerdeki yüksek hidrofob konsantrasyonu nedeniyle, hidrofobların polimer üzerinde bloklar halinde dağılmasının olası bir durum olduğu ortaya koyulmuştur [101-108]. Reaksiyon ortamındaki *hidrofobik monomer/S* oranı değiştirilerek, farklı N_H ve dolayısı ile L değerlerine sahip kopolimerlerin sentezi mümkündür (Bağıntı 2.1 ve 2.2). Bu sayede miseller kopolimerizasyonu ile farklı fiziksel ağ yapılarına sahip ve buna bağlı olarak farklı özellikler gösteren kopolimerler elde edilebilmektedir.

2.7 Katanyonik Miseller ve Misel Büyümesi

Katyonik ve anyonik yüzey aktif madde karışımları diğer bir ifadeyle katanyonik surfaktan sistemleri, saf surfaktan çözeltilerinden daha yüzey aktif ve daha düşük kritik misel konsantrasyonuna sahip olma gibi kendilerine has özelliklere sahiptir. Katanyonik surfaktan çözeltilerinin en önemli özelliklerinden biri de, karışık yüklü baş grupları arasındaki kuvvetli elektrostatik etkileşimler nedeniyle, misel oluşumu için gerekli serbest enerjinin bu çözeltilerde saf surfaktan çözeltilerine oranla düşük olmasıdır. Bu sayede; katanyonik surfaktan çözeltilerinde küresel, lamelli, kesecik şeklinde ve çökelti gibi bir çok mikroyapı oluşmaktadır. Katanyonik çözeltilerin faz davranışı; içerdikleri surfaktan konsantrasyonuna, surfaktanların alkil zincirlerinin uzunluklarına, sıcaklığa ve katyonik/anyonik surfaktan oranına göre değişmektedir[24, 42, 48, 109].

Miseller kopolimerizasyon tekniği ile hidrofobik modifiye hidrojellerin sentezi esnasında, 12 karbon atomundan daha fazla karbon içeren ve bu nedenle daha uzun alkil zincire sahip olan hidrofobların miseller içerisinde çözünmemesi en büyük sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sorun, Bölüm 2.5' te belirtildiği üzere, anyonik surfaktan olan SDS çözeltilerine sodyum klorür (NaCl) tuzu ilave edilerek misel boyutlarının büyütülmesi ile aşılmıştır. SDS misellerinin NaCl ile büyütülmesi, karışık yüklü iyonların ilavesi ile surfaktan moleküllerinin baş grupları arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin azaltılması esasına dayanmaktadır. Elektrostatik itme kuvvetlerinin azaltılması ise, misel oluşumu için gerekli serbest enerjiyi düşürmektedir. Yukarıda belirtildiği üzere misel oluşumu için gerekli serbest enerji

katanyonik surfaktan karışımları ile de sağlanabilmekte ve misel boyutları büyütülebilmektedir[110, 111].



Şekil 2.15 : SDS ve CTAB’ da oluşan katanyonik yapının şematik gösterimi[48]

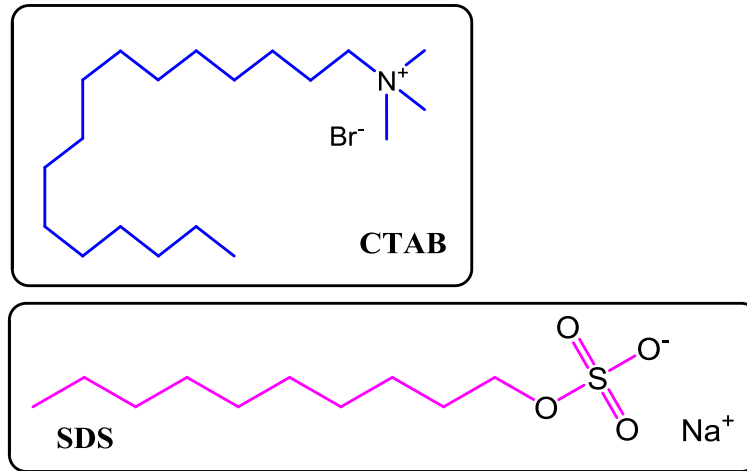
Bu çalışma kapsamında ve literatürde ilk defa; hidrofobik modifiye hidrojellerin sentezinde anyonik SDS ile katyonik CTAB’ den oluşan katanyonik surfaktan çözeltileri kullanılmıştır. SDS ve CTAB’ da oluşan katanyonik yapının şematik gösterimi Şekil 2.15’ te verilmektedir. Uzun alkil zincirli hidrofobik monomer olan C18’ in katanyonik surfaktan karışımı kullanılarak oluşan ve büyüyen misellerde çözünmesi sağlanmış ve AAm ile kopolimerizasyonu gerçekleştirilebilmiştir. Bu sayede, SDS/CTAB oranları farklı katanyonik surfaktan çözeltileri ile farklı hidrofobik blok uzunluğuna sahip ve kendini iyileştirme özelliği olan hidrojeller sentezlenebilecektir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Malzemeler

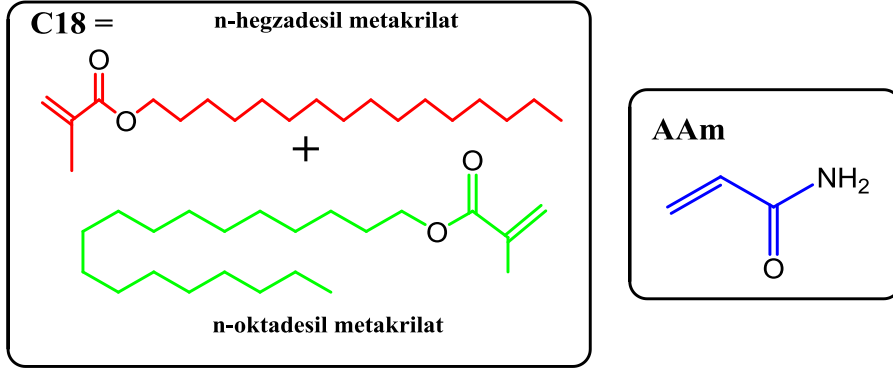
Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, yüzey aktif maddeler (surfaktanlar), monomerler ve başlatıcı sistemi olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılmıştır. Çözücü olarak ise destile su kullanılmıştır.

Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB, Sigma), molekül ağırlığı 364,45 g/mol olan kationik bir surfaktandır. Krafft sıcaklığı 20-25 °C' olup, 25 °C sıcaklıktaki kritik misel konsantrasyonu (KMK) 0,9 mM' dır [49]. Anyonik surfaktan olarak ise molekül ağırlığı 288,38 g/mol olan sodyum dodesil sülfat (SDS, Merck) kullanılmıştır. SDS' in Krafft sıcaklığı 16 °C' dir ve 25 °C sıcaklıktaki KMK' nu 9.2 mM' dır. Bahsi geçen surfaktanlar katanyonik misel sistemlerinin eldesi için kullanılmıştır. Hidrojellerin sentezi ve karakterizasyonunda kullanılan surfaktanlar, Şekil 3.1' de gösterilmektedir.



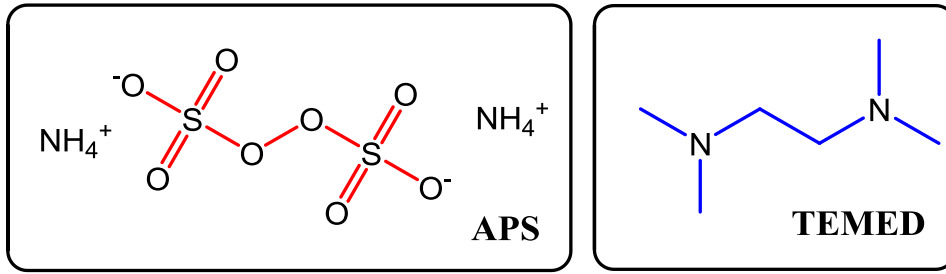
Şekil 3.1 : Hidrojellerin sentezi ve karakterizasyonunda kullanılan surfaktanlar

Kendini iyileştiren jellerin sentezinde akrilamid (AAm, Merck), hidrofilik monomer olarak kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 71,08 g/mol, erime noktası ise 84-85 °C' dir. Hidrofobik monomer olarak kullanılan stearil metakrilatın (C18, Aldrich) % 65' ini n-oktadesilmetakrilat %35' ini ise n-hekzadesilakrilat oluşturmaktadır. Hidrojellerin sentezinde kullanılan monomerler Şekil 3.2' de gösterilmektedir.



Şekil 3.2 : Hidrojellerin sentezinde kullanılan monomerler

Miseller kopolimerizasyonunda başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS, Sigma-Aldrich), hızlandırıcı olarak ise *N,N,N',N'*- tetrametiletilendiamin (TEMED, Sigma) kullanılmıştır. APS' nin molekül ağırlığı 228,20 g/mol, erime noktası 120 °C' dir. TEMED' in molekül ağırlığı 116,21 g/mol, kaynama noktası ise 120-122 °C' dir. Miseller kopolimerizasyonunda kullanılan APS/TEMED başlatıcı sistemi Şekil 3.3' te gösterilmektedir.



Şekil 3.3 : Miseller kopolimerizasyonunda kullanılan APS/TEMED başlatıcı sistemi

3.2 Katanyonik Yüzey Aktif Madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Katanyonik surfaktan çözeltilerini elde etmek için öncelikle katyonik surfaktan olan CTAB ile anyonik surfaktan SDS' in stok çözeltileri hazırlanmıştır. Her biri 0,24 M olan stok surfaktan çözeltileri, 4,373 g CTAB ile 3,460 g SDS' in ayrı ayrı 50' şer mL destile suda çözülmesi ile elde edilmiştir. Bu stok çözeltilerden toplam hacim 10 mL olacak şekilde değişen hacim oranlarında alınarak 1 saat süreyle, 35 °C' de karıştırılmış ve toplam surfaktan konsantrasyonu 0,24 M olan katanyonik çözeltileri elde edilmiştir. 10' ar mL'lik katanyonik surfaktan çözeltileri hazırlamak için CTAB ve SDS stok çözeltilerinden alınan hacim miktarları, katanyonik surfaktan çözeltilerinin içerdiği molce SDS ve CTAB %' leri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Katanyonik surfaktan çözeltilerinin 10 mL' si için 0,24' er M CTAB ve SDS stok çözeltilerinden alınan hacim miktarları ile katanyonik surfaktan çözeltilerinin içerdiği molce SDS ve CTAB %'leri.

CTAB (mL)	SDS (mL)	CTAB (mol %)	SDS (mol %)
10,0	0,0	100	0
9,5	0,5	95	5
9,0	1,0	90	10
8,5	1,5	85	15
8,0	2,0	80	20
6,0	4,0	60	40
4,0	6,0	40	60
2,0	8,0	20	80
0,0	10,0	0	100

3.3 Hidrojellerin Sentezi

Kendini iyileştiren hidrojeller, CTAB ile SDS kullanılarak oluşturulan katanyonik surfaktan çözeltilerinde AAm' in C18 ile 35 °C' de kopolimerizasyonundan elde edilmiştir.

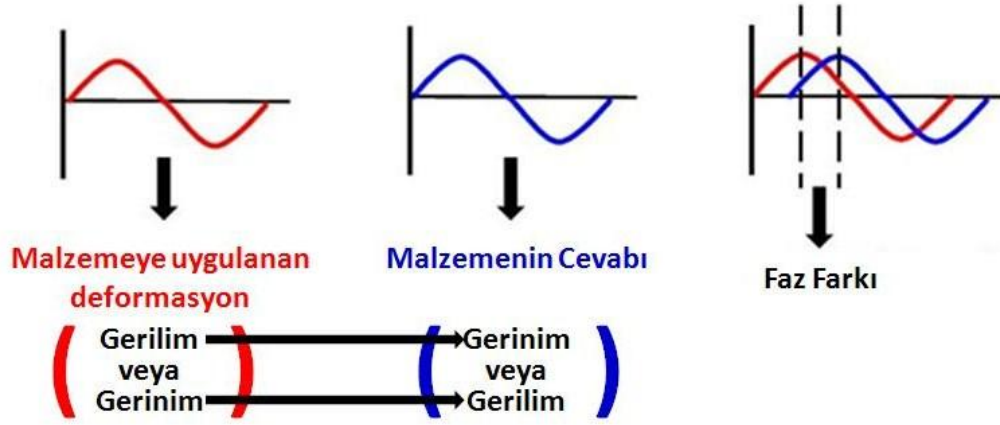
Denemelerde, toplam surfaktan konsantrasyonu 0.24 M olacak şekilde sabit tutulmuş, SDS miktarı % 0 ile 15 mol arasında değiştirilmiştir. Toplam monomer konsantrasyonu % 5 ağ/hac ve monomer karışımındaki C18' in mol oranı % 2 olarak sabit tutulmuştur.

Katanyonik surfaktan çözeltileri, Bölüm 3.3' te belirtildiği üzere, CTAB ve SDS stok çözeltilerinden, toplam hacim 10 mL olacak şekilde, değişen miktarlarda alınarak (Çizelge 3.1) hazırlanmıştır. Elde edilen misel çözeltilerine 0,044 g C18 ilave edilmiş ve iki saat süreyle 100 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Bu süre sonunda çözeltilere 0,456 g AAm eklenmiştir. Çözeltiler, 30 dakika daha 100 rpm' de karıştırıldıktan sonra 25 µL TEMED ile APS (0,8g APS/ 10 mL su) stok çözeltisinden 100 µL ilave edilmiştir. Elde edilen reaksiyon çözeltilerinin bir kısmı ile reolojik ölçümler yapılırken geri kalan çözelti ise 1' er mL' lik şırıngalara çekilmiştir. Şırıngaya çekilen çözeltiler, 35 °C' ye ayarlanmış kriyostatta bir gün süreyle bekletilmiş ve şişme testleri, mekanik ölçümler için uygun silindirik jel örnekleri elde edilmiştir.

3.4 Katanyonik Surfaktan Çözeltilerinin ve Hidrojellerin Karakterizasyonu

3.4.1 Reolojik Ölçümler

Reoloji, belli koşullar altında malzemenin akış ve deformasyona karşı davranışını inceleyen bilim dalıdır. Malzemeye belli bir sinüzoidal deformasyon (gerilim veya gerinim) uygulanır ve yine sinüzoidal olarak malzemenin cevabı (gerinim veya gerilim) ölçülür. Uygulanan deformasyon ile malzemenin cevabı arasında meydana gelen faz farkı; malzemenin elastik, viskoz ve viskoelastik olmasına göre farklılık gösterir. İdeal elastik malzemelerde faz farkı 0° iken, ideal viskoz malzemelerde ise 90°' dir. Viskoelastik malzemeler, hem elastik hem de viskoz davranış gösterdiğinden; bu malzemelerin faz farkı 0° ile 90° arasındadır. Meydana gelen bu faz farkları ölçülerek malzemelerin reolojik özellikleri belirlenebilmektedir. Reolojik ölçümlerde uygulanan sinüzoidal deformasyon, malzemelerin cevabı ve meydana gelen faz farkı Şekil 3.4' te gösterilmektedir.

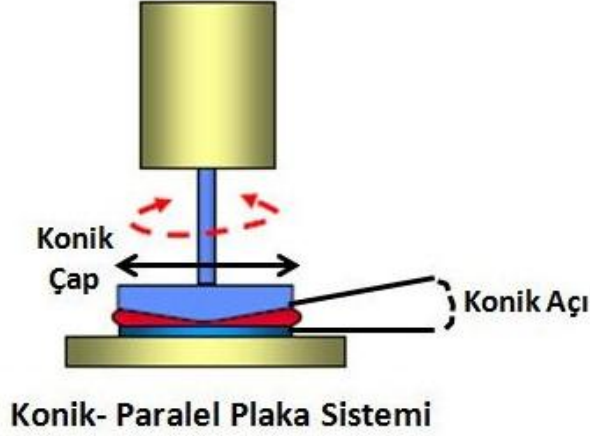


Şekil 3.4 : Reolojik ölçümlerde uygulanan sinüzoidal deformasyon (gerilim veya gerinim), malzemelerin cevabı (gerinim veya gerilim) ve meydana gelen faz farkı

Viskoelastik malzemelerin uygulanan kuvvete cevabı kompleks modül (G^*) ile ifade edilmektedir. Kompleks modül ise aşağıda belirtildiği üzere hesaplanabilmektedir:

$$G^* = \frac{\text{Gerilim}}{\text{Gerinim}} = G' + iG'' \quad (3.1)$$

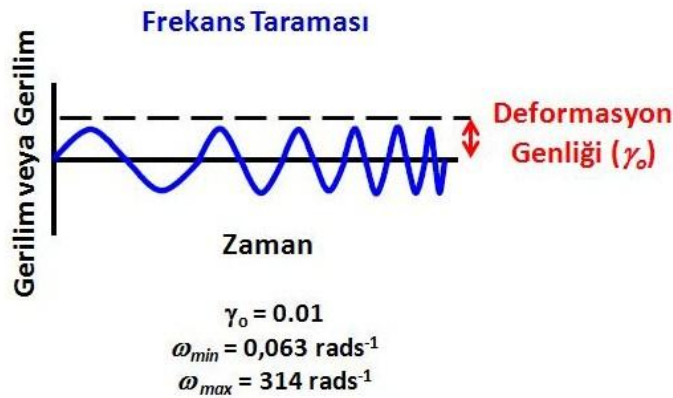
Kompleks modül bileşenlerinden elastik modül (G'), viskoelastik bir malzemenin enerjiyi elastik olarak depolayabilmesini; viskoz modül (G'') ise malzemenin enerjiyi dağıtabilmesini temsil etmektedir [112]. Reolojik ölçümlerle elde edilen kompleks modül değerlerinden elastik ve viskoz modül değerleri hesaplanarak malzemenin viskoelastik davranışı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen ve viskoelastik özellik gösteren polimerik jeller bu nedenle reolojik ölçümlere tabi tutulmuştur.



Şekil 3.5 : Konik-paralel plaka sisteminin şematik gösterimi

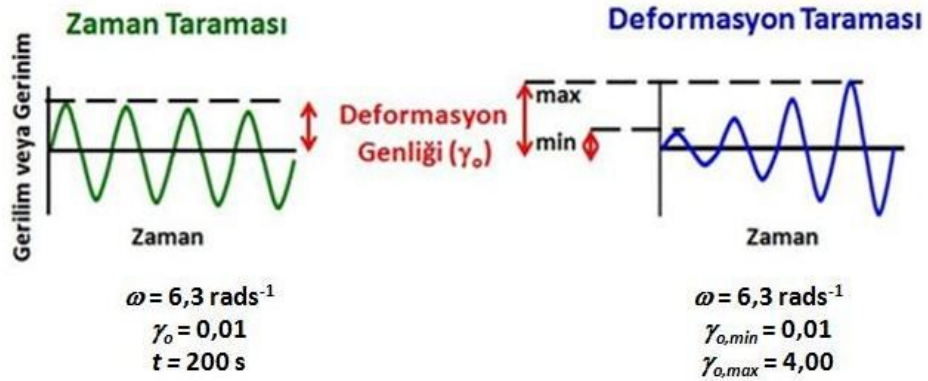
Reolojik ölçümler, 4° açılı ve 40 mm çaplı konik-paralel plaka sistemi ile donatılmış reometre (Gemini 150 Rheometer system, Bohlin Instruments) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Konik-paralel plaka sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.5’ te verilmiştir. 35 °C’ de gerçekleştirilen ölçümlerde sıcaklık kontrolü cihaza bağlı Peltier sıcaklık ünitesi ile sağlanırken, plaka sistemi üzerine takılan çözücü haznesi sayesinde de buharlaşan çözücü miktarı en aza indirgenmiştir. Ölçümlerde plakalar arası mesafe 150 µm olarak ayarlanmıştır.

Katanyonik surfaktan çözeltilerinin viskozite ölçümleri, 10^{-3} - 10^3 kayma hızı aralığında reometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde katanyonik surfaktan çözeltilerinde sentezlenen kendini iyileştiren hidrojellerin jelleşme reaksiyonları da reometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Jelleşme reaksiyonları, 6,3 rads^{-1} frekans altında ve jellerin lineer viskoelastik davranış gösterdiği 0,01 deformasyon (gerinim, γ_0) genliğinde beş saat süreyle izlenmiş, G' ve G'' modül değerleri zamana bağlı olarak kayıt edilmiştir.



Şekil 3.6 : Frekans taramasının şematik gösterimi

Reometre cihazının plakaları arasında elde edilen jellerin G' ve G'' değerlerinin frekans ile değişimini izlemek amacıyla jeller, frekans taramasına tabi tutulmuştur. Frekans taramaları, jelleşme reaksiyonlarında olduğu gibi 0,01 deformasyon genliğinde gerçekleştirilmiştir. Frekans taramasının şematik gösterimi Şekil 3.6' da verilmektedir. Frekans taramasının ardından jeller; basamaklı deformasyon ve stres-relaksasyon testlerine tabi tutulmuştur. Belirtilen her test için reometrede yeniden jel sentezlenmiştir.



Şekil 3.7 : Basamaklı deformasyon testinin şematik gösterimi

Hidrojellerin G' ve G'' değerlerinin 200 saniye süresince zaman ile değişimi izlendikten sonra, % 1-400 gerinim (0,01 ile 4 deformasyon genliği, γ_0) aralığında artan deformasyon değerleri ile değişimi incelenmiştir. Zaman ve gerinim taramalarının bu şekilde ardı ardına dört defa uygulanması basamaklı deformasyon testi olarak adlandırılmıştır. Basamaklı deformasyon testini şematik gösterimi Şekil 3.7' de verilmiştir.

Stres-relaksasyon testleri, bir malzemeyi belli bir gerinim değerinde tutabilmemiz için gerekli gerilimi ve bu gerilimin zamanla nasıl değiştiğini belirlememizi sağlar. Bu amaçla, stres-relaksasyon testlerinde hidrojelere ani olarak belli bir genlikte gerinim uygulanır ve malzemenin cevabı olan relaksasyon modül ($G(t, \gamma_0)$) değerleri zamana (relaksasyon süresine) bağlı olarak ölçülür. Relaksasyon süresi, polimer ağ yapısında bulunan zincirlerin hareket süresini ifade eder ve salınım testlerindeki frekansın tersine eşittir. Stres-relaksasyon testi Şekil 3.8' te gösterilmektedir.



Şekil 3.8 : Stres-relaksasyon testi

Katanyonik surfaktan çözeltilerinde sentezlenen kendini iyileştiren hidrojellerin stres-relaksasyon testleri, 0,05' ten 5' e artan gerinim genliklerinde gerçekleştirilmiştir ve 100 saniyelik ölçüm süresinde relaksasyon modül değerlerinin zaman ile değişimi izlenmiştir. Salınım testlerinde (zaman, frekans ve deformasyon testleri) malzemeye sinüzoidal deformasyon uygulanırken stres-relaksasyon testlerinde sabit deformasyon uygulanmaktadır.

3.4.2 Katanyonik Surfaktan Çözeltilerinin Hidrofobik Monomer Çözme Kapasitesinin Tayini

Katanyonik surfaktan çözeltilerinin hidrofobik monomer olan C18 çözme kapasitesini belirlemek amacıyla, bulanıklık ölçümleri yapılmıştır. SDS konsantrasyonu molce % 0-10 arasında değişen, 10' ar mL SDS- CTAB çözeltilerine farklı miktarlarda C18 ilave edilmiş ve geçirgenlik (transmittance) değerleri 500 nm dalga boyunda T80 UV-visible spektrofotometre yardımıyla ölçülmüştür. % 15 mol SDS içeren çözeltinin, yüksek viskozitesi nedeniyle, çözünürlük ölçümlerine elverişli olmadığı görülmüştür. Geçirgenlik değerleri çözeltilere eklenen C18 miktarının fonksiyonu olarak grafiğe aktarılmış, elde edilen eğrilerin dönüm noktalarından katanyonik surfaktan çözeltilerinde çözünebilen hidrofobik monomer miktarı hesaplanmıştır.

3.4.3 Tek Eksenli Çekme Testleri

CTAB ve SDS karışımında sentezlenen kendini iyileştiren hidrojellere mekanik test cihazı (Zwick/Roell Z 0.05 universal test machine) kullanılarak çekme testleri uygulanmış ve jellerin mekanik davranışları incelenmiştir. Ölçümler, 10 N' luk yük hücresi ve 4,6 mm çapında silindirik numuneler kullanılarak; $31,0 \pm 0,5$ °C ve 50 mm/dak test hızında gerçekleştirilmiştir. Cihaz çeneleri arasındaki mesafe 14 ± 2 mm olarak alınmıştır. Ölçüm esnasında çeneler ile jeller arasına pamuk yerleştirilerek jellerin çeneler arasından kayması engellenmiş ve kayma nedeniyle oluşabilecek hatalar en aza indirgenmiştir.

Malzemelerin mekanik özellikleri, çekme testlerinde elde edilen gerilim-gerinim (σ - ε) grafikleri yardımıyla belirlenmektedir. Başlangıç kesit alanı kullanılarak hesaplanan gerilim, mühendislik gerilimi (σ_{nom}) olarak ifade edilmektedir. Zwick test cihazı ölçüm sonuçlarından gerinimi, % *Uzama*; gerilimi ise σ_{nom} olarak hesaplamaktadır. Bu nedenle elde edilen σ_{nom} -% *Uzama* grafikleri, hidrojellerin mekanik özelliklerini belirlemede kullanılmıştır. σ_{nom} ve % *Uzama* değerleri, cihaz tarafından şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$\sigma_{nom} = \frac{F}{A_0} \quad \% \text{ Uzama} = \left(\frac{L - L_0}{L_0} \right) * 100 \quad (3.2)$$

F: Malzemeye uygulanan kuvvet

A₀: Malzemenin başlangıç kesit alanı

L₀: Numunenin başlangıç boyu

L_f: Numunenin herhangi bir gerilim altındaki boyu

Silindirik numuneler için *A₀* şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$A_0 = \Pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \quad (3.3)$$

d: Malzemenin başlangıç çapı

Çekme test sonuçlarındaki tekrarlanabilirliği görmek amacıyla her bir seri jel için en az 10 ölçüm alınmıştır. % *Uzama* ve σ_{nom} için hesaplanan ortalama değerlerin standart sapması % 20' nin altındadır.

Çekme testleri, hem sentez sonrası hem de kendini iyileştirmiş numunelere uygulanmıştır. Sentez sonrası numuneler şırıngadan çıktığı haliyle ölçüme alınırken kendini iyileştiren numuneler ise ölçüme şu şekilde hazırlanmıştır:

Şırıngada bulunan hidrojel yarısına kadar şırıngadan çıkarılmış ve jilet ile kesilmiştir. Kesilmiş jel parçaları dikkatlice birleştirilmiş ve bir dakika beklendikten sonra şırıngaya geri çekilmiştir. Bilindiği üzere hidrojellerin yapısında oluşabilecek su kaybı, mekanik davranışı önemli ölçüde etkilemektedir. Meydana gelebilecek su kaybını en aza indirmek amacıyla, şırıngalar parafinle sarılıp beher içinde ısısı 35 °C olan etüve konulmuştur. Bir saat sonunda, jel şırıngadan dikkatlice çıkarılmıştır. Jel örneği, kesilmiş ve iyileşmiş kısmı cihaz çenelerinin ortasında kalacak şekilde cihaza yerleştirilmiş ve çekme testine tabi tutulmuştur.

Jellerin kendi kendini iyileştirme etkinliğini hesaplamak amacıyla, orijinal jellerin % *Uzama* değerleri ile kendini iyileştiren jellerinki bir birine oranlanmıştır (Bağıntı 3.4) [114].

$$\text{Kendini iyileştirme etkinliği(\%)} = \left(\frac{\% \text{ Uzama}_{\text{kendini iyileştirmiş numuneler}}}{\% \text{ Uzama}_{\text{orjinal numuneler}}} \right) * 100 \quad (3.4)$$

3.4.4 Jel Kesri ve Şişme Testleri

CTAB ve SDS karışımında sentezlenen kendini iyileştiren jellerde reaksiyona girmeden kalan monomerleri uzaklaştırmak amacıyla, jellere saf su içerisinde şişme testleri uygulanmıştır. Şırıngalarda sentezlenen 4.65 mm çapında ve 2 cm uzunluğundaki jellerin bırakıldıkları su sıcaklığı 35 °C olup, hacimleri 250' şer mL' dir. Başlagıçta günde iki ya da üç kere, daha sonra gün aşırı suları değiştirilmek koşulu ile 60 gün süresince jellerin şişme kinetiği incelenmiştir. Gravimetrik olarak yapılan şişme ölçümlerinde jeller hassas terazi yardımıyla tartılmıştır. Şişme dengesine ulaşan jeller, dondurarak kurutma cihazında kurutulmuştur. Ağırlıkça bağıl şişme oranı (m_{rel}), kuru duruma göre dengedeki ağırlıkça şişme (q_w) ve sentez esnasında kullanılan monomerlerden elde edilen suda çözünmeyen polimer miktarını ifade eden jel kesri (W_g) aşağıda belirtildiği gibi hesaplanmıştır:

$$m_{rel} = \frac{m}{m_o} \quad q_w = \frac{m_{rel,denge}}{m_{kuru}} \quad W_g = \frac{m_{kuru}}{m_o * C_o} \quad (3.5)$$

$m_{rel,denge}$: Dengedeki şişmiş jel kütlesi

m_o : Sentez sonrası jel kütlesi

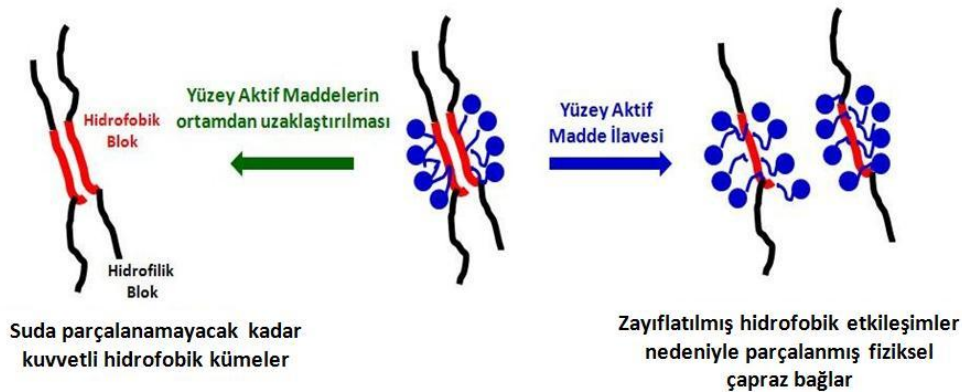
m : Şişmiş jellerin kütlesi

m_{kuru} : Kuru durumda jel kütlesi

C_o : Toplam monomer konsantrasyonu (= 0,05 g/mL)

3.4.5 Polimer Çözeltileri ve Ağ Yapı Karakterizasyonu

Hidrofobik bloklar arasındaki etkileşimlerle oluşan fiziksel çapraz bağları içeren hidrojeller, suda çözünmezken surfaktan çözeltilerinde çözünebilmektedir. Bu durum surfaktan moleküllerinin, suda parçalanamayacak kadar kuvvetli fiziksel çapraz bağları oluşturan hidrofobik etkileşimleri zayıflatmasından kaynaklanmaktadır [109]. Surfaktan moleküllerinin hidrofobik bloklar ile oluşan hidrofobik etkileşimlere etkisinin şematik gösterimi Şekil 3.9’ da verilmiştir. Bu bilgilerden yola çıkarak, hidrojeller surfaktan çözeltilerinde çözülmüş ve polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Bu amaçla, Bölüm 3.3’ te belirtildiği üzere sentezlenmiş hidrojel örneklerinden 1’ er gr olacak şekilde tartılıp, 10’ ar mL SDS içeriği molce % 0-15 arasında değişen katanyonik surfaktan çözeltilerine atılmıştır. Elde edilen jel-surfaktan çözelti sistemi 35 °C’ de üç gün bekletilmiştir. Jelin içindeki surfaktan bileşimi ile dış çözeltinin surfaktan bileşimi aynıdır, yani tüm konsantrasyonlara ait jeller SDS içeriği kendileri ile aynı olan katanyonik çözeltilerine atılmıştır. Üç gün sonunda elde edilen karışım, manyetik karıştırıcı yardımıyla iki gün karıştırılmış ve polimer çözeltileri elde edilmiştir. Polimer çözeltilerinin toplam surfaktan konsantrasyonu 0,24 M, polimer konsantrasyonu ise % 0,5 ağı/hac’ dir. Çözeltilerin SDS konsantrasyonları ise molce % 0 ile 15 arasında değişmektedir. Jel ağ yapılarının karakterizasyonunu yapmak amacıyla çözeltiler, 0,01 deformasyon (gerinim) genliğinde frekans taramasına ve 10^{-3} - 10^3 s⁻¹ arasında değişen kayma hızlarında viskozite ölçümlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca yine jel ağ yapı karakterizasyonu için, şişme testlerinden elde edilen kuru jel örnekleri ile FTIR ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.9 : Surfaktan moleküllerinin hidrofobik bloklar ile oluşan hidrofobik kümelere etkisinin şematik gösterimi.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Kuvvetli hidrofobik etkileşimlerle oluşan hidrofobik kümeler içeren jel sistemleri, hidrofobik ve hidrofilik monomerler kullanılarak miseller kopolimerizasyon tekniği ile sentezlenebilmektedir. Hidrofobik etkileşimler ile oluşan fiziksel jeller, kimyasal jellerin aksine, etkin olarak kırılma enerjisini dağıtabilme özellikleri nedeniyle kırılmaya karşı dirençleri yüksektir ve kendini onarma yetenekleri vardır. İyonik yüzey aktif maddelerin (surfaktanların) sulu çözeltilerine elektrolit eklenmesinin misel boyutunu arttırdığı ve misel içinde uzun alkil zincirli hidrofobların çözünmesine olanak sağladığı bilinmektedir. Bu sayede, hidrofobik monomerlerin hidrofilik komonomerler ile kopolimerizasyonu sağlanarak, hidrojellerde fiziksel çapraz bağ işlevi gören kuvvetli hidrofobik etkileşimler oluşturulabilmektedir. İyonik surfaktan çözeltilerine elektrolit ilavesi yerine, karşıt yüklü iyonik surfaktanların sulu çözeltileri karıştırılarak misellerin büyümesi ve dolayısıyla hidrofobların çözünmesi sağlanabilecektir. Zıt yüklü anyonik ve katyonik surfaktan moleküllerinden meydana gelen miselleri barındıran bu çözeltiler, katanyonik surfaktan çözeltileri olarak adlandırılmaktadır.

Çalışmanın amacı, katanyonik surfaktan çözeltilerinin misel boyuna etkisinin incelenmesi ve buna bağlı olarak bu çözeltilerde hidrofobik bloklar içeren, kendini iyileştirebilen poliakrilamid hidrojellerinin sentezlenmesidir. Çalışmada; katanyonik surfaktan çözeltilerini elde etmek amacıyla, katyonik surfaktan setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmıştır.

Öncelikle SDS ilavesi ile CTAB misellerinin büyüme davranışı incelenmiş ve ardından misel büyümesine bağlı olarak, 18 karbonlu hidrofobik monomer olan stearyl metakrilatın (C18) çözünürlüğü incelenmiştir. Daha sonra katanyonik misel sistemi içerisinde akrilamidin (AAM) C18 ile kopolimerizasyonu 35 °C' de gerçekleştirilmiş ve elde edilen hidrojeller; reolojik ölçümler, şişme kinetiği ve mekanik ölçümler ile karakterize edilmiştir.

Aşağıdaki paragraflarda, karışık misel çözeltilerinin ve bu çözeltilerde elde edilen hidrojellerin özellikleri artan SDS konsantrasyonuna bağlı olarak iki ana bölümde incelenmiştir. İlk bölümde, misel boyut artışı viskozite ölçümleri ile izlenmiş, ardından geçirgenlik ölçümleri ile karışık misel çözeltilerinin hidrofobik monomer (C18) çözme kapasitesi belirlenmiştir. İkinci bölümde ise, SDS-CTAB katanyonik surfaktan çözeltilerinde akrilamidin (AAm) stearil metakrilat (C18) ile miseller kopolimerizasyonu yapılarak elde edilen hidrojellerin reolojik davranışları, şişme kinetikleri, mekanik özellikleri ve ağ yapısı içi etkileşimlerin boyutları incelenmiştir.

4.1 Katanyonik Yüzey Aktif Madde Çözeltilerinin Karakterizasyonu

4.1.1 Viskozite Ölçümleri

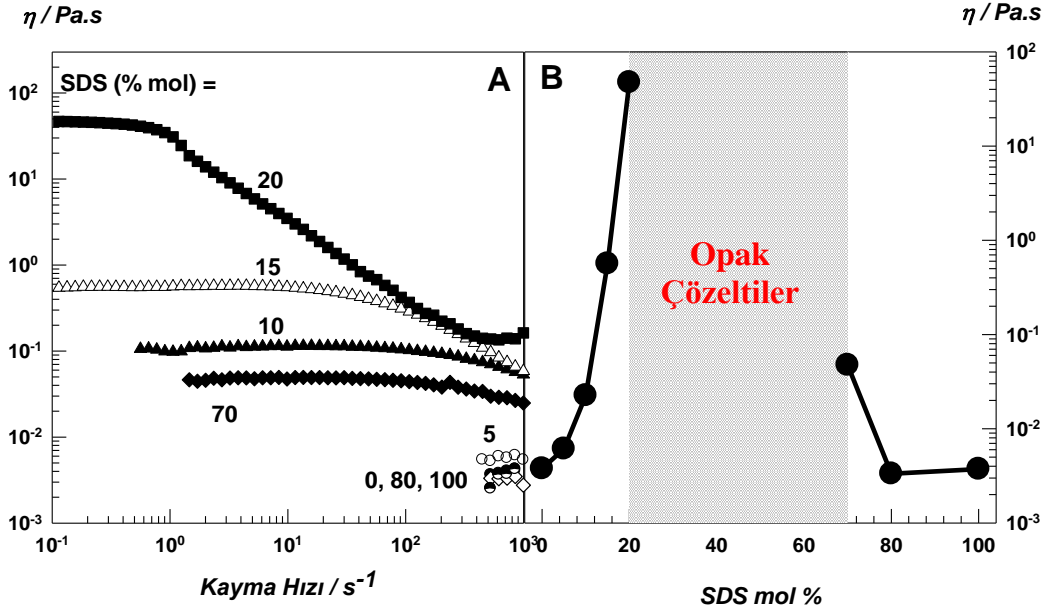
Surfaktan moleküllerinin oluşturduğu küresel miseller, çeşitli etkenlere (surfaktan konsantrasyonu ve bileşimi, sıcaklık, elektrolit ilavesi gibi) bağlı olarak misel boyutunda meydana gelen artış nedeniyle, solucan benzeri misellere dönüşmektedir. Misel boyutunun artması, miseller arası etkileşimi arttırmakta ve dolayısı ile surfaktan çözeltilerinin viskozitelerinde artışa neden olmaktadır [113, 115, 116]. Bu nedenle, katyonik surfaktan CTAB ile anyonik SDS ile hazırlanan, katanyonik surfaktan çözeltilerinin viskozite ölçümleri yapılmış ve bu sayede misel boyutlarının SDS miktarına bağlı olarak değişimi araştırılmıştır.

Katanyonik misel çözeltilerinin viskozite ölçümleri, 35 °C' de ve 10^{-3} - 10^3 s⁻¹ aralığında artan kayma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Toplam surfaktan konsantrasyonu 0,24 M olarak sabit tutulmuş ve SDS miktarı ise molce % 0 ile 100 arasında değiştirilmiştir.

Katyonik CTAB molekülü ile anyonik SDS molekülü nötrleşerek katanyonik yapıyı meydana getirmektedir. Suda çözünmeyen katanyonik miktarının, molce % 20-70 SDS konsantrasyon aralığında fazla olması nedeniyle, bu aralıktaki çözeltiler opak; bu konsantrasyon aralığının dışında kalan çözeltiler ise saydam olduğu görülmüş ve viskozite ölçümlerinde bu konsantrasyon aralığı incelenmiştir. Toplam surfaktan konsantrasyonu 0,24 M olacak şekilde, molce % 0-100 SDS içeren katanyonik misel çözeltilerinin kayma hızına (Şekil 4.1A) ve molce % SDS miktarına (Şekil 4.1B) bağlı viskozite değişim grafikleri Şekil 4.1' de gösterilmektedir. SDS konsantrasyonunun molce % 0' dan % 20' ye artışı ile birlikte sıfır kayma

viskoziteleri, yani küçük kayma hızlarında ölçülen plato viskozite, η_o değerleri; 10^{-3} Pa.s' den 50 Pa.s' ye çıkmaktadır. % 70-100 mol SDS aralığında η_o değerleri, SDS konsantrasyonunun artması ile azalmaktadır.

Katanyonik surfaktan çözeltileri, saf CTAB ve SDS çözeltilerine oranla daha yüksek η_o değerlerine ulaşmaktadır. Saf surfaktan çözeltilerinde aynı yüke sahip baş gruplar arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri oldukça fazla iken; katanyonik karışımlarda zıt yüklü baş grupların varlığı elektrostatik itme kuvvetlerinin zayıflamasına yol açmaktadır. Misel oluşumu için gerekli serbest enerji, elektrostatik kuvvetlerin zayıflaması ile azalmakta ve katanyonik misel boyutlarının saf surfaktan misellerinin boyutlarından daha büyük olmasına neden olmaktadır. Yani katanyonik surfaktan çözeltilerinde solucan benzeri miseller oluşmaktadır.

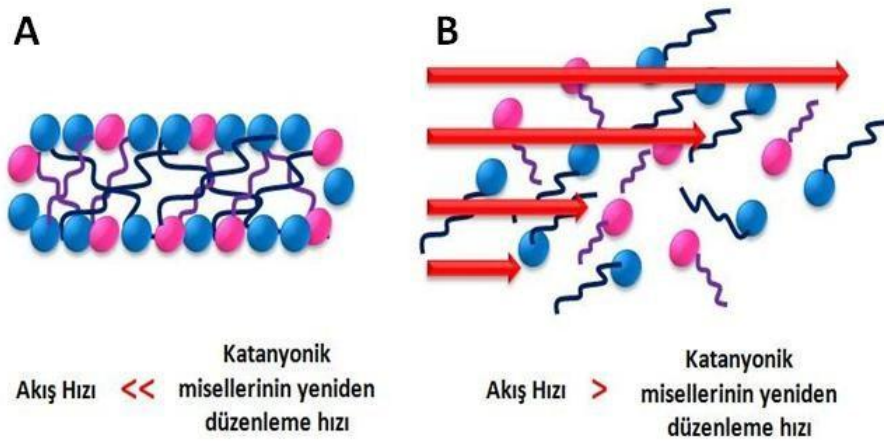


Şekil 4.1 : % 0-100 mol SDS içeren katanyonik misel çözeltilerinin kayma hızına (A) ve molce % SDS miktarına (B) bağlı viskozite değişim grafikleri. Sıcaklık 35 °C ve toplam surfaktan konsantrasyonu $0,24M$ ’ dır. Molce % SDS miktarları A grafiğinde belirtilmiştir.

CTAB moleküllerinin SDS moleküllerinden daha yüzey aktif olması nedeniyle; SDS ve CTAB’ ın nötrleşmesi ile oluşan katanyonik yapı miktarı, CTAB-zengin çözeltilerde SDS-zengin çözeltilere oranla daha fazladır [117]. Bu durum; CTAB-zengin çözeltilerde elektrostatik itme kuvvetlerinin daha fazla zayıflatılmasına dolayısıyla, misel oluşumu için gerekli serbest enerjinin daha düşük değerler almasına yol açmaktadır. Bu sayede CTAB-zengin çözeltilerde daha büyük

misellerin oluşması, bu çözeltilerde SDS-zengin çözeltilerden daha yüksek viskozite değerlerine ulaşılmasını sağlamaktadır.

Viskozite ölçümleri esnasında miselleri oluşturan surfaktan molekülleri akış nedeniyle dağılırken, bir yandan da tekrar misel oluşturmak için bir araya gelirler; yani akışa karşı direnç gösterirler. Akış hızının (kayma hızının) misellerin yeniden düzenlenme hızından daha büyük olması durumunda misel yapıları bozulmaktadır. Bozulan miseller nedeniyle miseller arası etkileşimler azalmakta, dolayısıyla çözeltilerin viskoziteleri azalmaktadır [109]. Viskozitenin artan akış hızı ile azalması, psödoplastik davranış olarak adlandırılmakta; % 10, 15 ve 20 mol SDS içeren çözeltilerde yüksek kayma hızlarında bu davranış gözlenmektedir. Şekil 4.2' de, misel çözeltilerinin psödoplastik davranışının şematik gösterimi verilmiştir. Düşük ve yüksek akış hızlarında misel yapıları şematize edilmiştir. % 10, 15 ve 20 mol SDS içeren çözeltilerde, artan SDS konsantrasyonu ile birlikte psödoplastik bölge genişleyerek daha düşük kayma hızlarında gözlemlenmektedir. Büyük misellerin yeniden düzenlenmesi için gerekli süre yani relaksasyon süresi daha fazladır, yani misel boyutunun artması yeniden düzenlenme hızının azalmasına neden olmaktadır. Artan SDS içeriği ile büyüyen misellerin yeniden düzenlenme hızı azalmakta ve daha düşük kayma hızları ile aşılabilmektedir. Bu da psödoplastik bölgenin, artan SDS konsantrasyonu ile genişleyerek daha düşük kayma hızlarında gözlemlenmesine neden olmaktadır.



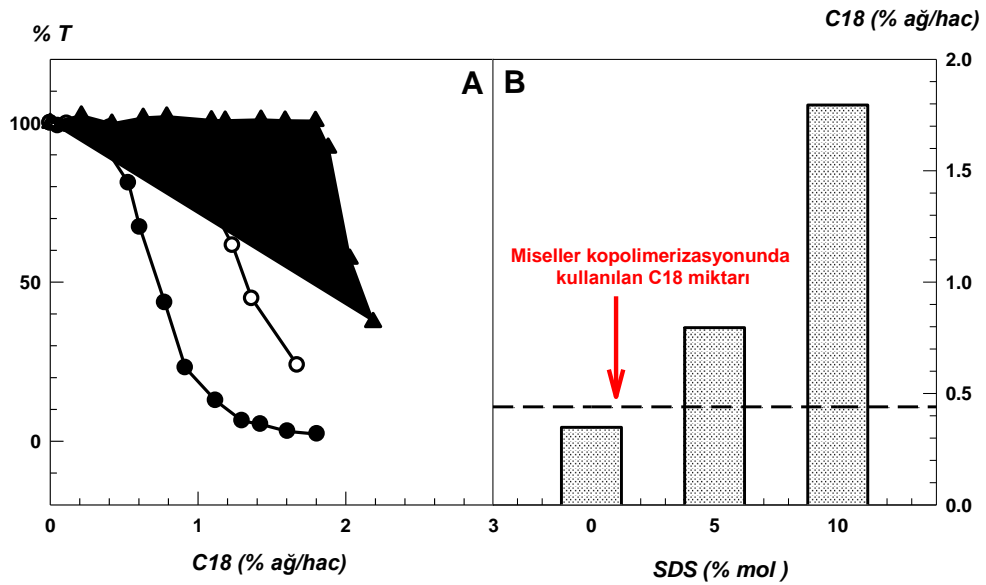
Şekil 4.2 : Misel çözeltilerinin psödoplastik davranışının şematik gösterimi (A, düşük; B, yüksek akış hızlarında misel yapısı)

Viskozite ölçüm sonuçları, saf CTAB ya da SDS çözeltisine zıt yüklü surfaktan ilavesi ile misel boyutlarının büyüdüğünü ortaya koymaktadır. %20-70 mol SDS

aralığındaki konsantrasyonlarda opak çözeltilerin elde edilmesi ve CTAB' ce zengin katanyonik misel boyutunun SDS' ca zengin misellere oranla daha büyük olması nedeniyle; daha sonraki ölçümlerde CTAB' ce zengin çözeltiler kullanılmıştır. Ayrıca % 20 mol SDS içeren katanyonik surfaktan çözelti, oldukça yüksek viskoziteye sahip olması nedeniyle jelimsi yapıya sahiptir ve çalışma güçlüğü yaratmaktadır. Bu nedenlerle jelleşme reaksiyonlarında SDS konsantrasyonu, molce % 0-15 aralığında değişen çözeltiler kullanılmıştır.

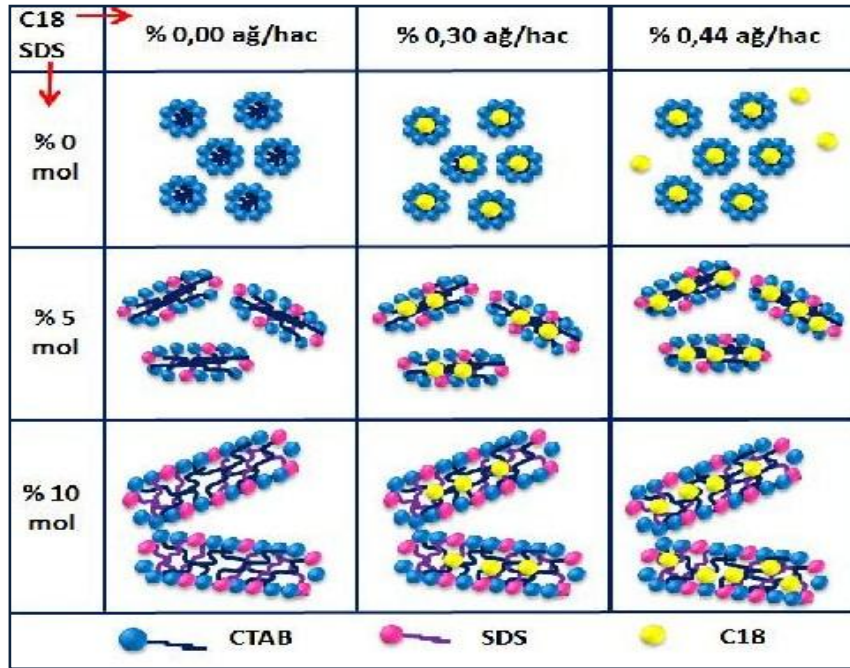
4.1.2 Karışık Misel Çözeltisinin Hidrofobik Monomer Çözme Kapasitesinin Tayini

Viskozite ölçümlerinden elde edilen sonuçlar; SDS konsantrasyonu % 0-15 mol arasında değişen katanyonik surfaktan çözeltilerinde, SDS içeriğinin artması ile misellerde meydana gelen boyut artışını ortaya koymuştur. Katanyonik çözeltilerinde misel boyut artışına bağlı olarak hidrofobik monomer çözme kapasitesinin de artması beklenmektedir. Bu nedenle; farklı C18 içeriklerine sahip, SDS konsantrasyonu % 0-10 arasında değişen SDS-CTAB çözeltilerinin geçirgenlik (T) değerleri, 500 nm dalga boyunda T80 UV-visible spektrofotometre yardımıyla ölçülmüş ve çözeltilerin hidrofobik monomer çözme kapasitesi araştırılmıştır. % 15 mol SDS içeren katanyonik surfaktan çözeltisinin, yüksek viskozitesi nedeniyle, çözünürlük ölçümlerine elverişli olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.3 : (A) : % 0-10 mol SDS içeren katanyonik surfaktan çözeltilerinin % T değerlerinin C18 konsantrasyonu (% ağı/hac) ile değişimi. (B): C18 çözünürlüğünün surfaktan, karışımındaki SDS mol %' si ile değişimi. Kesikli çizgi, jel sentezlerinde kullanılan hidrofobik monomer konsantrasyonunu (% 0,44 ağı/hac) ifade etmektedir.

% 0-10 mol SDS içeren katanyonik surfaktan çözeltilerinin 500 nm’deki yüzde geçirgenlik, % *T* değerlerinin C18 konsantrasyonu (% ağı/hac) ile değişimi Şekil 4.3-A’da görülmektedir. Katanyonik surfaktan çözeltilerine ilave edilen C18 miktarının artması ile çözeltilerin *T* değerleri, önce sabit kalmakta sonra azalmaktadır. *T* değerlerindeki bu düşüş, misellerde çözünmeyen hidrofobik monomerin oluşturduğu faz ayrımından ileri gelmekte ve SDS konsantrasyonunun artması ile daha yüksek C18 miktarlarında ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.3-B’de, Şekil 4.3-A’daki eğrilerin dönüm noktalarından hesaplanan C18 çözünürlüğünün SDS-CTAB karışımındaki SDS miktarına bağlı değişimi gösterilmiştir. Artan SDS konsantrasyonu ile çözünen hidrofobik monomer miktarı da artmaktadır. Hidrofobik monomer çözünürlüğünde meydana gelen bu artış, çözeltilerde SDS içeriğinin artması ile daha büyük misellerin oluşumunun bir göstergesi olup viskozite ölçüm sonuçları ile uyumludur. Ayrıca katanyonik surfaktan çözeltilerinde hidrofobik monomerin, artan SDS ve monomer konsantrasyonlarına bağlı olarak, misellerdeki çözünürlüğünün şematik gösterimi Şekil 4.4’te verilmiştir.



Şekil 4.4 : Katanyonik surfaktan çözeltilerinde hidrofobik monomerin, artan SDS ve monomer konsantrasyonlarına bağlı olarak, misellerdeki çözünürlüğünün şematik gösterimi. SDS ve hidrofobik monomer konsantrasyonları şekilde belirtilmiştir.

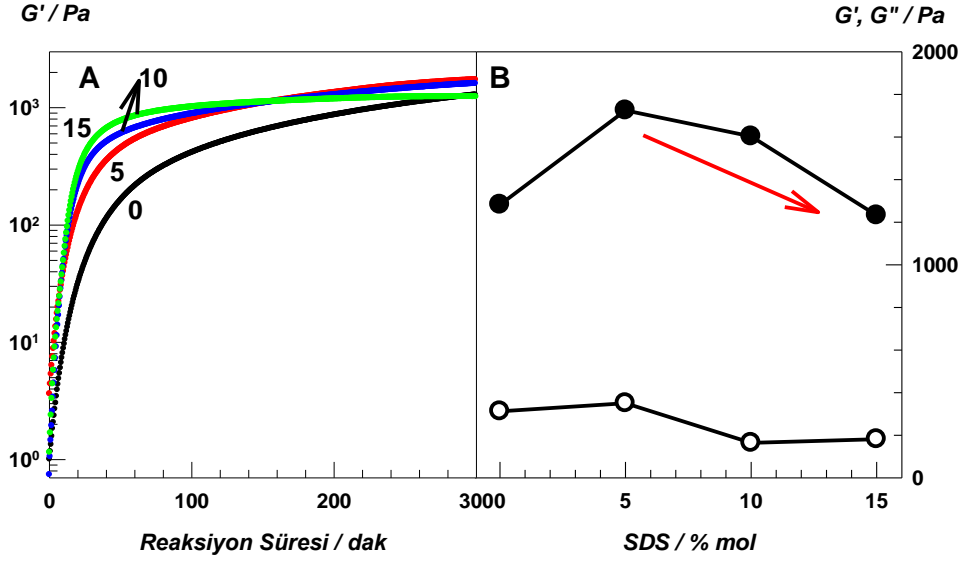
Jel sentezlerinde kullanılan hidrofobik monomer konsantrasyonu (% 0,44 ağı/hac), Şekil 4.3-B’de kesikli çizgi ile gösterilmiştir. SDS içermeyen sistemde, yani 0,24 M CTAB çözeltisinde çözünebilen maksimum C18 konsantrasyonu % 0.3 ağı/hac

olması nedeniyle; jel sentezlerinde kullanılan hidrofobik monomerin yaklaşık 2/3'ü çözünmektedir (Şekil 4.3, A ve B; Şekil 4.4). Saf CTAB çözeltisinin içerdiği misellerin katanyonik misellerden daha küçük olmasının bir sonucu olarak ortaya çıkan bu durum; jel karakterizasyonunda bu konsantrasyondaki jellerin farklı davranış göstermesine neden olmaktadır.

4.2 Katanyonik Yüzey Aktif Madde Çözeltilerinde Sentezlenen Hidrojellerin Özellikleri

4.2.1 Reolojik Ölçümler

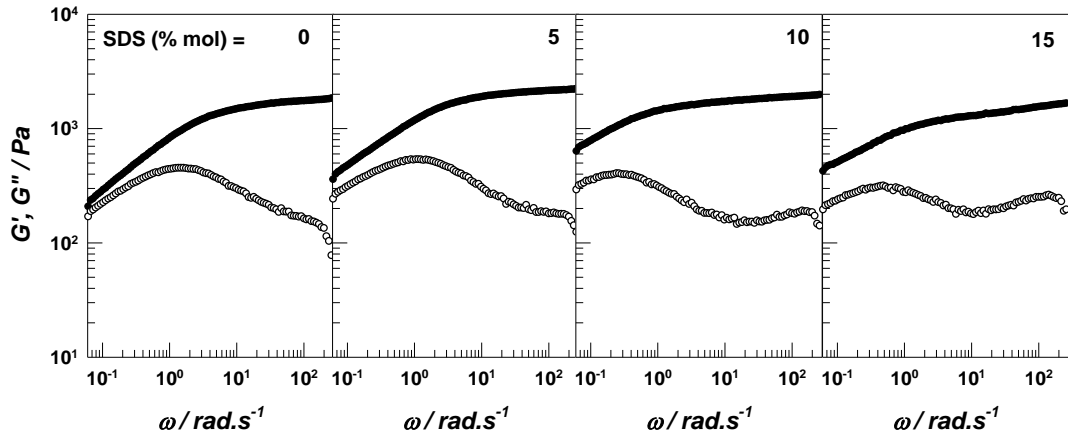
Kuvvetli hidrofobik etkileşimler sayesinde oluşturulan fiziksel jellerdeki hidrofobik etkileşimlerin yaşam sürelerinin malzemenin viskoelastik özelliklerini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Bu tip hidrojellerin değişen SDS/CTAB oranlarına sahip katanyonik surfaktan çözeltilerinde sentezi durumunda, hidrofobik bloklarda dolayısı ile fiziksel çapraz bağlarda bir takım farklılıklar olması beklenmektedir. SDS içeriğine bağlı olarak oluşabilecek bu farklılıkların viskoelastik davranışa etkisini araştırmak amacıyla reolojik ölçümler yapılmıştır. İlk olarak karışık misel çözeltilerinde AAm ve C18' in polimerizasyon süreci (jelleşmesi) reometre cihazı ile izlenmiştir. Serbest-radikal polimerizasyonu, reometre plakaları arasında ve 35 °C' de redoks başlatıcı sistemi varlığında gerçekleştirilmiş; redoks başlatıcı sistemi olarak, amonyum persülfat (APS) ile *N,N,N',N'*- tetrametiletildiamin (TEMED) başlatıcı-hızlandırıcı çifti kullanılmıştır.



Şekil 4.5 : (A): SDS konsantrasyonları %0-15 mol arasında değişen reaksiyon çözeltilerinin G' değerlerinin reaksiyon süresi ile değişimi. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir. (B) Beş saatlik reaksiyon süresi sonunda G' ve G'' değerlerinin molce % SDS miktarı ile değişimi. G' değerleri, içi dolu (●); G'' değerleri ise, içi boş semboller (○) ile gösterilmektedir.

Farklı miktarlarda SDS içeren reaksiyon çözeltilerinin (% 0-15 mol SDS) jelleşmesi sırasında elastik (G') modül değerlerinin reaksiyon süresi ile değişimi Şekil 4.5-A' da verilmektedir. Reaksiyon çözeltilerindeki artan SDS miktarı ile elastik modül artışı daha hızlı gerçekleşmektedir. Reaksiyon çözeltisine ilave edilen hidrofobik komonomer sayesinde oluşan, fiziksel çapraz bağ işlevi gören hidrofobik kümelerin polimerizasyon sürecini ve sentezlenen jellerin elastik modül değerlerini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Hidrofobik monomerin % 0 mol SDS içeren sistemde kısmen çözünmesi nedeniyle daha az sayıda hidrofobik küme oluşmakta ve bu da diğer sistemlere göre elastik modül artışının daha yavaş gerçekleşmesine neden olmaktadır. Artan SDS konsantrasyonu ile misellerde daha fazla komonomer çözünmesi sonucunda jel ağ yapısında daha uzun hidrofobik blokların oluştuğu düşünülmektedir. Daha uzun bloklar arasında meydana gelen hidrofobik etkileşimler daha kuvvetli olacağından, elastik modül artış hızının artan SDS içeriğine bağlı olarak artması beklenen bir sonuçtur. Reaksiyon süresinin artması ile tüm sistemlerin elastik modül artış hızı azalmakta ve bu azalma, artan SDS konsantrasyonu ile daha fazla olmaktadır. Bu da, % 15 mol SDS içeren sistem daha düşük elastik modül değerlerine ulaşmasına neden olmaktadır.

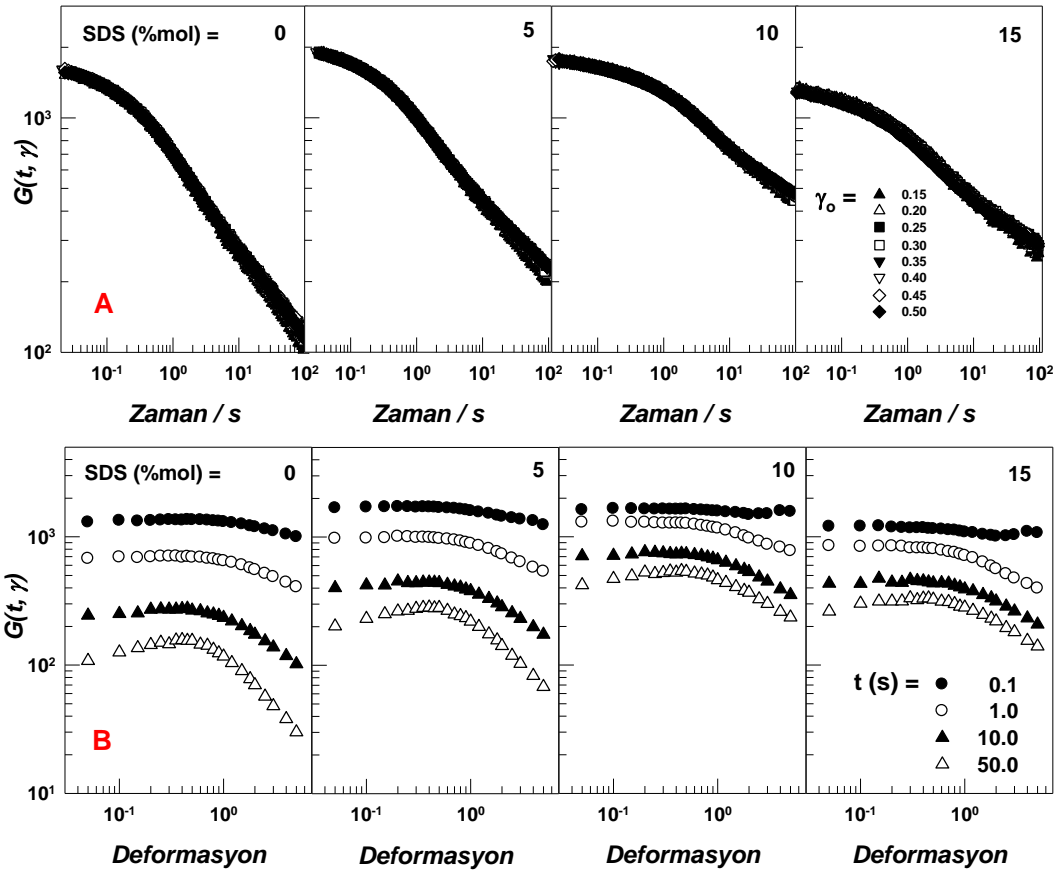
Beş saatlik reaksiyon süresi sonunda elastik (G') ve viskoz (G'') modül değerlerinin SDS-CTAB karışımındaki SDS miktarı ile değişimi, Şekil 4.5-B' de görülmektedir. SDS miktarının % 5' ten % 15' e çıkması ile beş saatlik reaksiyon süresi sonunda ölçülen elastik modül değerleri 1,7 kPa'dan 1,2 kPa'a düşmektedir. Artan SDS içeriği ile misel boyutunda ve hidrofobik monomer çözünürlüğünde meydana gelen artış (bknz. Bölüm 4.1.1, Şekil 4.4); hidrofobik blok uzunluğunun artmasına, zincir başına düşen çapraz bağ yoğunluğunun ise azalmasına neden olmaktadır. Bu da elastik modül değerlerine yansımaktadır. % 0 mol SDS içeren sistemin polimerizasyon sürecindeki ve beş saat sonunda elastik modül değerinde oluşan farklılık, toplam monomer konsantrasyonun molce % 2' sini oluşturan hidrofobik monomerin yalnızca % 1.4' ünü çözmesinden kaynaklanmaktadır. SDS-CTAB çözeltilerinde gerçekleşen miseller kopolimerizasyonu esnasında viskoz modül değerleri SDS içeriğinden neredeyse hiç etkilenmemektedir.



Şekil 4.6 : SDS konsantrasyonları %0-15 mol arasında değişen ve beş saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen hidrojelilerin G' ve G'' değerlerinin açısal frekans ile değişimi. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir. (G' değerleri, içi dolu (●); G'' değerleri ise, içi boş semboller (○) ile gösterilmektedir.

Reaksiyon çözeltilerinin dinamik modül değerleri, beş saatlik reaksiyon süresi sonunda limit değerlere ulaşmaktadır. Bu süre sonunda hidrojelere frekans tarama testleri uygulanmıştır. Frekans taramaları 1-50 Hz aralığında yapılmış ve deformasyon, γ 0,01 olarak sabit tutulmuştur. SDS konsantrasyonları molce % 0-15 arasında değişen ve beş saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen hidrojelilerin G' ve G'' değerlerinin açısal frekans ile değişimi, Şekil 4.6' da görülmektedir. SDS konsantrasyonları grafiklerde belirtilmektedir. Ölçüm yapılan frekans aralığında, tüm

konsantrasyonlar için, elastik modül değerleri viskoz modül değerlerinden daha yüksektir. Elastik ve viskoz modül değerlerinin kesiştiği ve karakteristik relaksasyon süresinin tersi olan frekans, deneysel ölçüm sınırlarının dışında kalmaktadır. Bu durum jellerin elastik karakterinden kaynaklanmaktadır. Yine Şekil 4.6' da görüldüğü üzere elastik ve viskoz modül değerleri frekansa bağlı olarak değişmektedir. Hidrojellerin frekansa bağlı davranışı, mili saniyeler ile saniyeler arasında değişen yaşam sürelerine sahip hidrofobik kümeler içeren, zayıf jellerin elde edildiğini ortaya koymaktadır. Viskoz modül değerlerinde değişen frekans değerleri ile oluşan dalgalanma, yapıdaki fiziksel çapraz bağların enerjiyi etkin bir şekilde dağıtabildiğinin göstergesidir.



Şekil 4.7 : SDS konsantrasyonu molce % 0 ile 15 arasında değişen katanyonik surfaktan çözeltilerinde sentezlenen hidrojellere ait, çeşitli deformasyonlardaki [$\gamma_0(\%) = 15$ (\blacktriangle), 20 (\triangle), 25 (\blacksquare), 30 (\square), 35 (\blacktriangledown), 40 (\triangledown), 45 (\blacklozenge), 50 (\lozenge)] relaksasyon modüllerinin zaman ile değişimi (A) ile belirli sürelerdeki [$t=0,1$ (\bullet), $1,0$ (\circ), $10,0$ (\blacktriangle), $50,0$ (\triangle) s] relaksasyon modüllerinin deformasyon ile değişimi

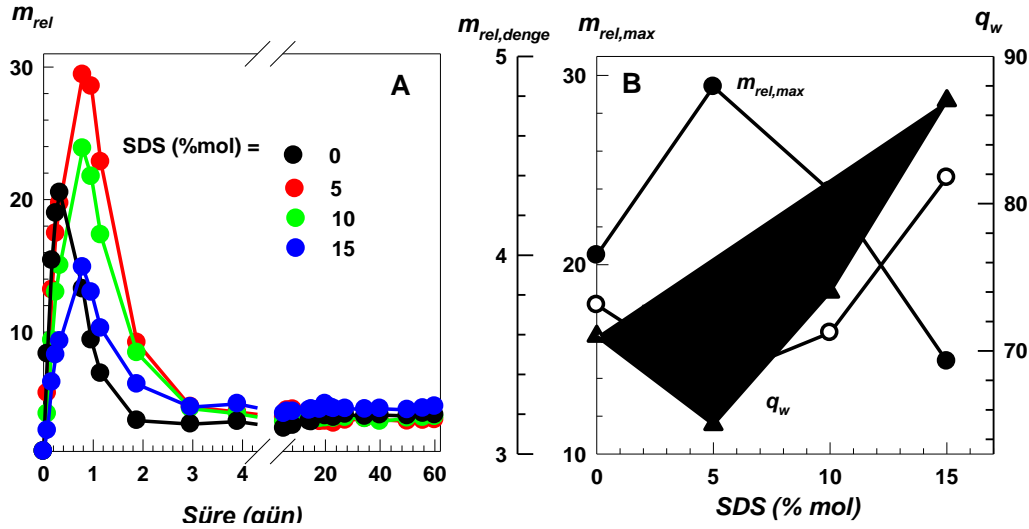
Hidrofobik modifiye hidrojellerin içerdiği fiziksel çapraz bağların dinamik yapısı, frekans taramalarıyla gözlenebildiği gibi stres-relaksasyon ölçümleri ile de izlenebilmektedir. Stres-relaksasyon testleri; malzemeye, sabit değerdeki

deformasyonun ani olarak uygulanması ile gerçekleştirilir. Belirtilen deformasyon değerinde jelleri tutabilmek için gerekli kuvveti ifade eden relaksasyon modül değerleri, zamana bağlı olarak ölçülür. Bahsi geçen zaman ya da başka bir ifade ile relaksasyon süresi, salınım testlerindeki frekansın tersine eşittir ve jel ağ yapısındaki zincirlerin hareket süresini ifade etmektedir. Farklı deformasyon değerleri için aynı işlemler tekrarlanarak jellerin deformasyona ve relaksasyon süresine bağlı relaksasyon modül değerleri saptanmıştır. Şekil 4.7-A' da, SDS konsantrasyonu molce % 0 ile 15 arasında değişen katanyonik surfaktan çözeltilerinde sentezlenen hidrojellerin çeşitli deformasyonlardaki ($\gamma_0 = 0,15/ 0,20/ 0,25/ 0,30/ 0,35/ 0,40/ 0,45/ 0,50$) relaksasyon modüllerinin zaman ile değişimi gösterilmektedir. Oldukça kısa yaşam sürelerine sahip ve fiziksel çapraz bağ işlevi gören hidrofobik kümeler, uygulanan deformasyon süresinin artması ile dağılmakta ve bu da relaksasyon modül değerlerinde düşüşe neden olmaktadır.

Hidrojellerin belirli sürelerdeki ($t = 0,1/1,0/10,0/50,0$ s) relaksasyon modüllerinin deformasyon ile değişimini gösteren Şekil 4.7-B, Şekil 4.7-A' dan türetilmiştir. SDS konsantrasyonları grafiklerde belirtilmiştir. Belirtilen bir süre için relaksasyon modül değerleri artan deformasyon değerleriyle azalmakta, jeller deformasyon yumuşaması (strain-softening) davranışı göstermektedir. Ayrıca jeller, yaklaşık % 100 deformasyona kadar dayanabilmektedir.

4.2.2 Şişme Ölçümleri ve Jel Kesri

Gravimetrik olarak yapılan şişme testlerinden öncelikle jel fraksiyonları belirlenmiştir. Jel fraksiyonları, W_g 1 gram monomerden elde edilen suda çözünmeyen polimer miktarını ifade etmektedir. %0-15 mol SDS aralığında elde edilen jeller için jel kesri $W_g = 1.00 \pm 0.03$ olarak ölçülmüştür. Sonuçlar, herhangi bir kimyasal çapraz bağlayıcı kullanmadan ve sadece hidrofobik kümeleşmeler yardımıyla suda çözünmeyen fiziksel jellerin SDS-CTAB çözeltilerinde elde edilebileceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.8 : (A): Katanyonik surfaktan çözeltilerinde sentezlenen jellerin şişme kinetiği. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir. (B): Şişme sırasında ulaşılan maksimum şişme oranı ($m_{rel,max}$), dengedeki şişme oranı ($m_{rel,eq}$) ve kuru duruma göre dengedeki ağırlıkça şişme (q_w) değerlerinin SDS içeriği ile değişimi.

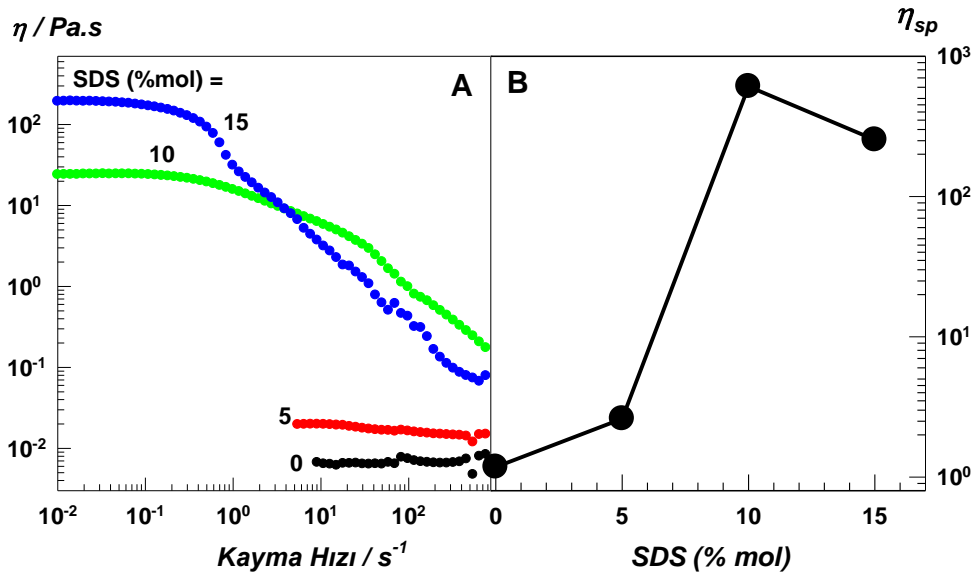
Jellerin şişme kinetiği, ağırlıkça bağıl şişme oranlarının (m_{rel}) şişme süresi ile değişimi cinsinden, Şekil 4.8-A' da verilmiştir. İçerdikleri surfaktan moleküllerine ait karşıt iyonların oluşturduğu osmotik basınç nedeniyle, jellerin şişme periyodunun başında maksimum şişme oranına ulaştığı görülmektedir. Şekil 4.8-B' de maksimum şişme oranı ($m_{rel,max}$), denge anındaki relatif şişme oranı ($m_{rel,denge}$) ve kuru duruma göre şişme oranı (q_w) değerlerinin jel sentezinde kullanılan katanyonik misel çözeltilerindeki SDS miktarına bağlı değişimi verilmiştir. Molce % 5 ile % 15 SDS arasında artan SDS miktarı ile maksimum şişme oranı, $m_{rel,max}$ ' in azaldığı buna karşılık denge anındaki şişme oranının arttığı görülmektedir. Katanyonik surfaktan çözeltilerinde SDS ile nötralize edilen CTAB miktarının artması, bu çözeltilerde sentezlenen jellerin içerdiği fazla hareketli yük ($=[CTAB]-[SDS]$) miktarının azalmasına neden olmaktadır. Buna bağlı olarak da şişme başlangıcındaki osmotik basınç ve maksimum şişme oranı ($m_{rel,max}$), artan SDS ile azalmaktadır (Şekil 4.8-B). Diğer yandan şişme süresinin artması ile birlikte jel içeriğinde bulunan SDS ve CTAB' in su fazına geçmesi nedeniyle şişme oranı (m_{rel}) azalmakta ve bir süre sonra ise denge değerine ulaşmaktadır (Şekil 4.8-A).

Reolojik ölçümlerde gözleendiği üzere, SDS-CTAB çözeltilerinde sentezlenen jellerin elastik modülleri yani çapraz bağ yoğunlukları artan SDS ile azaldığından denge anındaki şişme oranları ($m_{rel,denge}$ ve q_w) azalmaktadır (Şekil 4.8-B). % 0 mol SDS

içeren reaksiyon çözeltisinde C18' in az çözünmesi nedeniyle; düşük modül değerine sahip SDS içermeyen jel örneği, farklı bir davranış göstermektedir.

4.2.3 Hidrojellerin Ağ Yapılarının Karakterizasyonu

İçerdikleri SDS miktarlarına bağlı olarak özelliklere sahip oldukları reolojik ve şişme testleri ile saptanan jellerin ağ yapı karakterizasyonu, jellerin uygun ortamlarda ve sulu çözeltilerde çözündürülmesi ile yapılmıştır. Bölüm 4.2.2' de tartışıldığı üzere katanyonik misel çözeltilerinde sentezlenen jeller, fazla miktarda suya atıldıklarında şişmekte ve zamanla denge değerlerine ulaşmaktadırlar. Suda çözünmek yerine şişme davranışı gösteren jeller, organik çözücülerde de çözünmemektedirler. Bu nedenle jellerin surfaktan çözeltilerinde çözünmesi sağlanarak jel ağ yapı karakterizasyonu yapılmıştır. Hidrojeller, 0.1-0.3 M SDS ve CTAB çözeltilerinde çözülmüştür; fakat , jel yapısından bağımsız, oldukça düşük viskozite ($\sim 10^{-2}$ Pa.s) değerlerine sahip polimer çözeltileri elde edilmiştir. Benzer şekilde çok az miktarda suda (1g jel örneği için 10 mL su) bekletilen jellerin birkaç günde çözündüğü gözlemlenmiş ve yine jel yapısından bağımsız, oldukça düşük viskozite ($\sim 10^{-2}$ Pa.s) değerleri ölçülmüştür. Polimer çözeltilerinin kritik misel konsantrasyonundan daha yüksek miktarda surfaktan içermesi nedeniyle oluşan miseller hidrofobik etkileşimleri zayıflatmaktadır. Bu da, aynı viskozite değerlerine sahip çözeltilerin elde edilmesini sağlayarak hidrofobik blokların karakterizasyonunu engellemektedir.

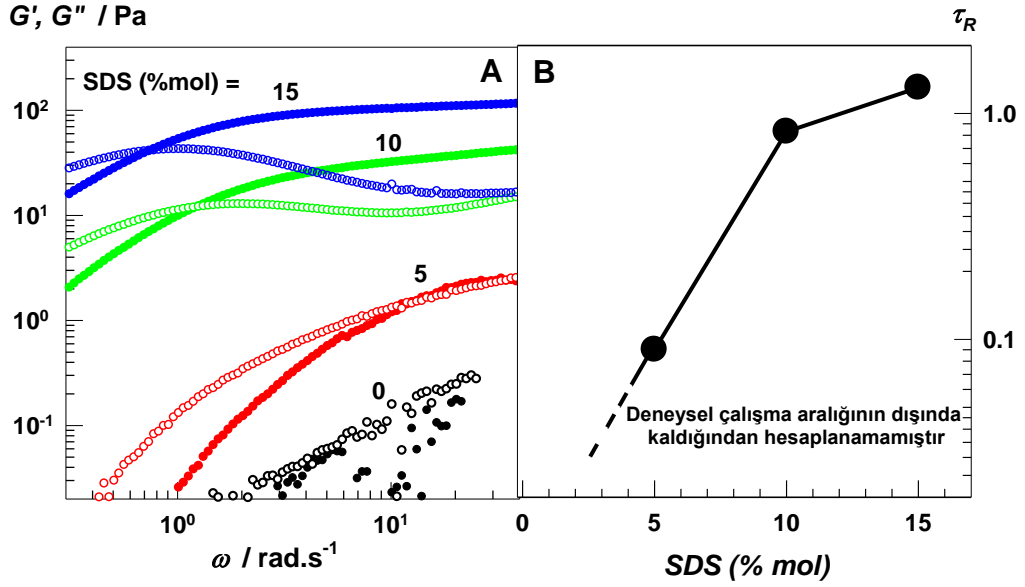


Şekil 4.9 : (A): SDS içeriği % 0-15 mol arasında değişen jellerden elde edilen çözeltilerin kayma hızına bağlı viskozite değerleri. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir. (B): Polimer çözeltilerinin spesifik viskozite değerlerinin SDS içeriği ile değişimi.

Jellerin çözündürülmesi ile elde edilen polimer çözeltilerinde zorunlu olarak bulunan surfaktan moleküllerinin oluşturduğu olumsuz etki, ağ yapı etrafında bulunan surfaktan ortamının korunması sağlanarak, ortadan kaldırılabilir. Bu amaçla jeller, hidrojel sentezinde kullanılan, aynı konsantrasyon (0.24 M) ve bileşime (SDS konsantrasyonu % 0 ve 15 mol arasında değişen) sahip karışık misel çözeltilerinde çözülmüştür. Toplam surfaktan konsantrasyonu 0.24 M, polimer konsantrasyonu % 0,5 ağırlık/hac olan polimer çözeltileri elde edilmiştir. Şekil 4.9A' da; SDS içeriği % 0-15 mol arasında değişen jellerden elde edilen çözeltilerin kayma hızına bağlı viskozite değerleri görülmektedir. % 0 ve 5 mol SDS içeren polimer çözeltilerinin viskoziteleri, % 10 ve 15 mol SDS içeren çözeltilere kıyasla daha düşüktür. Ayrıca yüksek kayma hızlarında % 10 ve 15 mol SDS içeren sistemlerde psödoplastik davranış gözlemlenmektedir. Karışık misel çözeltilerinde artan SDS miktarına bağlı olarak misel boyutunda meydana gelen değişimin viskoziteye olan etkisi Bölüm 4.1' de ifade edilmiştir. Burada, SDS konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak sıfır kayma viskozitesinde meydana gelen artışın, misellerin büyümesinden ziyade polimer etkileşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Viskozitedeki, misel büyümesinden kaynaklanan artışı bertaraf etmek ve sadece polimer yapısından kaynaklanan artışı gözlemlemek için bağıl viskozite değerleri hesaplanmıştır. Bu bağıl değerler, spesifik viskozite, η_{sp} , olarak adlandırılmış ve aşağıda belirtildiği gibi ifade edilmiştir:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{o,polimer} - \eta_{o,\text{çözücü}}}{\eta_{o,\text{çözücü}}} \quad (4.1)$$

$\eta_{o,polimer}$ ve $\eta_{o,\text{çözücü}}$ sırasıyla, polimer içeren ve içermeyen SDS-CTAB çözeltilerinin sıfır kayma viskozitelerini ifade etmektedir. Şekil 4.9-B' de polimer çözeltilerinin spesifik viskozite değerlerinin SDS içeriği ile değişimini göstermektedir. Spesifik viskozite artan SDS miktarı ile artmaktadır. Jel sentezinde kullanılan karışık misel çözeltilerindeki SDS konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak polimer zincirlerinin etkileşimi artmakta ve spesifik viskozite değerlerine yansımaktadır. Bu sonuçlar, misel boyutlarındaki büyümenin polimer zincirleri üzerinde daha uzun hidrofobik blokların oluşmasını sağladığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.10 : (A): Polimer çözeltilerinin elastik (G') ve viskoz (G'') modül değerlerinin frekans ile değişimi. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir. (B): Relaksasyon sürelerinin SDS konsantrasyonu ile değişimi.

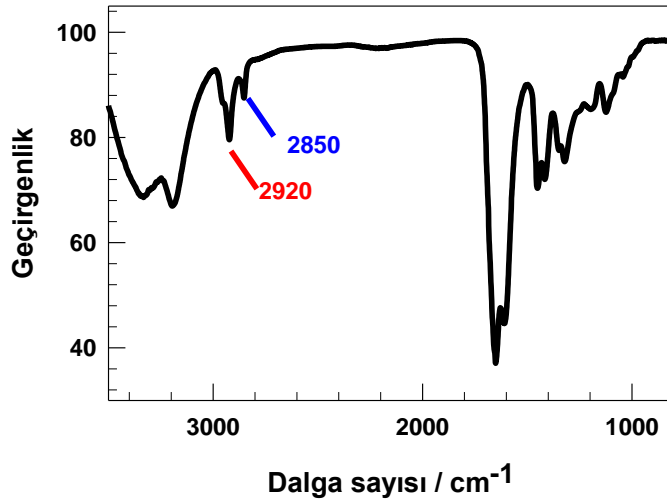
Polimer çözeltilerinin G' ve G'' modül değerlerinin frekans ile değişimi Şekil 4.10-A' da gösterilmektedir. Jellerin , tipik zayıf jel özelliği gösterdiği, yani dinamik modüllerinin frekansa bağlı olarak değiştiği görülmektedir. G' ve G'' değerlerinin kesiştiği ($G'=G''$) frekans değeri, ω_c artan SDS miktarı ile deha düşük frekanslara kaymakta olup; bu durum, daha geniş bir zaman skalasında jel konumlarını muhafaza edebildikleri anlamına gelmektedir. Kritik frekans, ω_c yardımıyla karakteristik relaksasyon süresi, τ_R ;

$$\tau_R = \frac{1}{\omega_c} \quad (4.2)$$

bağıntısı yardımıyla hesaplanabilmekte ve SDS miktarı ile değişimi Şekil 4.10-B' de görülmektedir. Molce % 5 ile % 15 SDS aralığında τ_R ' nin arttığı, yani jel içerisindeki hidrofobik kümelerin yaşam sürelerinin uzadığı görülmektedir. % 0 mol SDS içeren jelin dinamik modülleri çok düşük olduğundan ω_c ve τ_R hesaplanamamıştır. Diğer yandan Şekil 4.10-A' da % 5 mol SDS içeren sistem ile birlikte G' değerlerinde bir plato bölgesinin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu plato bölge SDS konsantrasyonunun artması ile daha yüksek modül değerlerinde

gözlemlenmekte ve genişlemektedir. Frekans taramalarından elde edilen bu sonuçlar, ağ yapı içi etkileşimlerinin SDS konsantrasyonu ile artığının bir göstergesidir.

Surfaktan uzaklaştırılmasından sonra kurutulan numunelerin FTIR ölçümleri ile spektroskopik olarak da ağ yapı karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 4.11’ de % 5 mol SDS içeren katanyonik çözeltisinde sentezlenen hidrojel ağ yapısından izole edilen polimere ait FTIR spektrumu verilmiştir. Lineer poliakrilamidlerde gözlenmeyen, C18 ünitelerine ait karakteristik 2920 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} bantları [120] da hidrofobik monomerin sentezlenen hidrojellerin yapısına girdiğini spektrofotometrik olarak ortaya koymaktadır. Tüm SDS konsantrasyonları için bahsi geçen karakteristik bantlar gözlemlenmiştir.



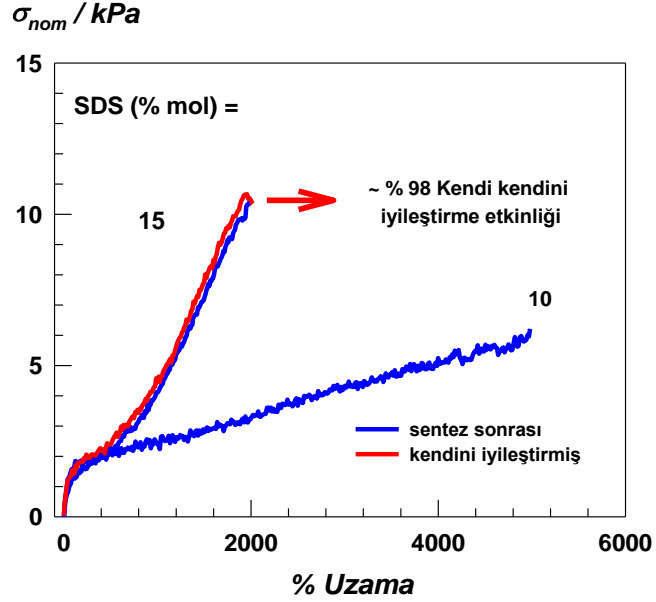
Şekil 4.11 : % 5 mol SDS içeren katanyonik çözeltisinde sentezlenen hidrojel ağ yapısından izole edilen polimere ait FTIR spektrumu.

4.2.4 Hidrojellerin Mekanik Özellikleri ve Kendini İyileştirme Davranışı

Kendini iyileştiren ve CTAB-SDS çözeltilerinde sentezlenen hidrofobik modifiye hidrojellere çekme testleri uygulanmış; mekanik özellikleri ve kendini iyileştirme davranışları incelenmiştir. % 0 ve 5 mol SDS içeren çözeltilerde elde edilen jeller, oldukça zayıf olmaları nedeniyle mekanik ölçümler için elverişli değildir. Benzer şekilde; kendini iyileştirme davranışının belirlenmesi için yapılan çekme testleri için % 0,5 ve 10 mol SDS içeren sistemlerin, mekanik testler için uygun olmadığı görülmüştür.

% 10 ve 15 mol SDS içeren hidrojellere ait mühendislik gerilimi-gerinim (σ_{nom} -% Uzama) grafiği Şekil 4.12-A’ da görülmektedir ve mavi eğriler orijinal numunelerin mekanik davranışını göstermektedir. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir.

Hidrofobik modifiye hidrojelilerin % *Uzama* değerleri incelendiğinde; % 10 mol SDS içeren katanyonik surfaktan çözeltisinde elde edilen jelin % 5000 ± 300 , % 15 mol SDS içeren ortamda sentezlenen jelin ise % 1800 ± 100 uzama oranında koptuğu görülmektedir.

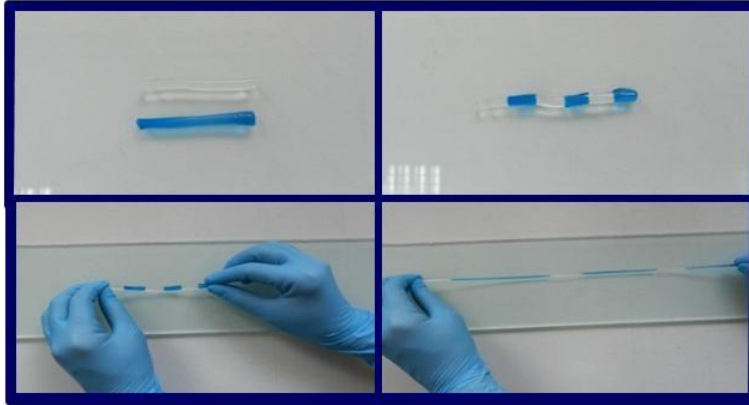


Şekil 4.12 : (A): % 10 ve 15 mol SDS içeren hidrojelere ait gerilim-deformasyon grafiği. SDS konsantrasyonları grafikte belirtilmiştir. Mavi eğriler orijinal, kırmızı eğriler ise kendini iyileştirmiş numunleri göstermektedir.

Deneysel sonuçlar (reolojik ölçümler, jel ağ yapı karakterizasyonu, şişme ve çekme test sonuçları); katanyonik surfaktan zltilerinde meydana gelen misel boyut artışı ile çapraz bağ yoğunluğunun azaldığını ortaya koymaktadır. Jellerdeki apraz bağ yoğunluğunun azalmasıyla birlikte jellerin gerinimlerinin yani çekme mukavemetinin de azaldığı bilinmektedir[118, 119]. Buna göre, molce % 15 SDS içeren ortamda sentezlenen jellerin mukavemetinin (σ_{nom}), % 10 mol SDS içeren jellerin mukavemetinden daha dşuk olması beklenirken yapılan çekme testleri sonucunda bu durumun aksine bir davranış gözlemlenmektedir. Jellerin içerdiği SDS içeriğindeki artış hidrojellerin mukavemetinin 6 kPa' dan 10 kPa' a çıkmasına neden olmaktadır.

Artan SDS konsantrasyonu ile zltilerdeki misel boyutları değişmeyip misel sayısı artmış olsaydı, her bir misel içerisinde çözünen hidrofobik monomer miktarının dolayısıyla blok uzunluğunun azalması beklenirdi. Bu durumda çekme esnasında zincir konformasyonunda meydana gelen değişime karşı direnç azalacağından jellerin mukavemetinde düşme meydana gelirdi. Ancak SDS-CTAB sisteminde artan

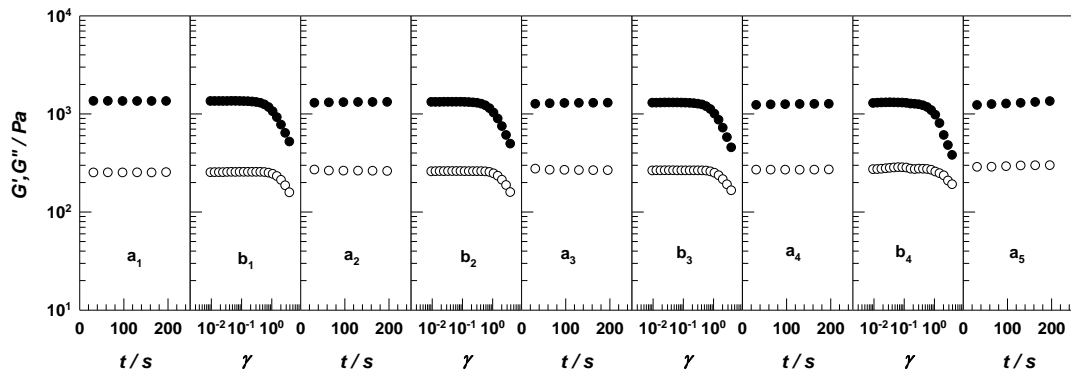
SDS miktarı ile birlikte misel sayısı değil boyutları artmakta ve daha uzun hidrofobik bloklara sahip jeller elde edilmektedir. SDS konsantrasyonunun artması ile birlikte çekme mukavemetleri artmakta ve SDS konsantrasyonunun en fazla olduğu en uzun hidrofobik bloklara sahip % 15 mol SDS içeren jellerin daha yüksek çekme mukavemetine sahip olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, hidrofobik modifiye hidrojellerde jellerin mukavemetinin belirlenmesinde hidrofobik blok uzunluğunun oldukça etkili olduğu ve SDS konsantrasyonunun artması ile arttığı söylenebilir. Ayrıca SDS konsantrasyonunun azalması ile % *Uzama* değerlerinin artması ve mukavemetin azalması, % 10 mol SDS içeren sistemin % 15 mol SDS içeren sisteme oranla daha sünek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13 : % 15 mol SDS içeren üçer parçaya bölünmüş iki jel örneğinin kesik yüzeylerinden birleştirilerek tek parça haline getirilmesi ve üç dakika bekleme süresi ardından uygulanan çekme işlemi. Kendini iyileştirme etkinliğini göstermek amacıyla jellerden biri metilen mavisi ile boyanmıştır.

Fiziksel çapraz bağların tersinir, dinamik (ayrılma-birleşme) yapısı nedeniyle hidrojellerin, kendini iyileştirme özelliği gösterdiği bilinmektedir. Şekil 4.13' de, % 15 mol SDS içeren üçer parçaya bölünmüş iki jel örneğinin kesik yüzeylerinden birleştirilerek tek parça haline getirilmesi ve üç dakika bekleme süresi ardından uygulanan çekme işlemi gösterilmektedir. Kendini iyileştirme etkinliğini göstermek amacıyla jellerden biri metilen mavisi ile boyanmıştır. Kesilmiş parçaların birleştirilmesi ile elde edilen numunenin el ile çekilebilmesi ve bu yüzeyleri kaynaşarak kopmaması kendini iyileştirme özelliğini ortaya koymaktadır. Orjinal numunelerde olduğu gibi, kendini iyileştirmiş numunelerin de mekanik özellikleri incelenmiştir. Bunun için; şırıngalardan çıkarılan jeller, jilet yardımıyla iki parçaya ayrılmıştır. Kesilen uçlar tekrar birleştirilmiş ve numune 1 saat boyunca 35 °C'de bekletilmiştir. Elde edilen kendini iyileştirmiş numuneler orjinal numunelerle

aynı şartlarda çekme testlerine tabi tutulmuştur. Şekil 4.11-A' da görülen kırmızı çizgi, % 15 mol SDS içeren kendini iyileştirmiş numunelerin çekme davranışını göstermektedir. % 15 mol SDS içeren ve kendini iyileştirmiş numunelerin çekme mukavemeti 9.73 ± 1.22 kPa ve çekme uzaması $\% 1826 \pm 200$ olarak bulunmuştur. Bu değerler numunelerin iyileşme işleminden sonra orijinal haline dönebildiğinin, kendini iyileştirebildiğinin göstergesidir. Sayısal olarak ifade etmek amacıyla jellerin kendini iyileştirme etkinliği, orijinal numuneler ile kendini iyileştirmiş numunelerin çekme uzamaları birbirine oranlanarak hesaplanmıştır (Bağıntı 3.4). Buna göre % 15 mol SDS içeren jellerin % 98 etkinliğe sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.14 : % 15 mol SDS içeren hidrojel örneğinin elastik (G') ve viskoz (G'') modül değerlerinin; a_1, a_2, a_3, a_4 ve a_5 zaman ile; b_1, b_2, b_3 ve b_4 ise, 0.01 ile 4 deformasyon (gerinim) genliklerinde, deformasyon ile değişimi

Kendini iyileştirme davranışını salınımlı deformasyon testleri ile de göstermek amacıyla, jellere basamaklı deformasyon testi uygulanmıştır. Basamaklı deformasyon testi, zaman ve deformasyon taramalarının ardı ardına dört defa uygulanması ile yapılmaktadır.

Şekil 4.14'te % 15 mol SDS içeren sisteme ait basamaklı deformasyon test sonuçları gösterilmiştir. G' ve G'' modül değerlerinin; a_1, a_2, a_3, a_4 ve a_5 zaman ile; b_1, b_2, b_3 ve b_4 ise, 0.01 ile 4 deformasyon (gerinim) genliklerinde, deformasyon ile değişimini göstermektedir. G' içi dolu semboller, G'' ise içi boş semboller ile gösterilmektedir. Jel örneklerinin dinamik modülleri, deformasyon taramasının sonlanması yani deformasyonun ortadan kalması ile başlangıç modül değerlerine geri dönmektedir. Zaman ve deformasyon taramalarının peş peşe uygulandığı her döngüde bu durum tekrar gözlenebilmektedir. Bu da yüksek deformasyon değerlerinde bile jellerin kendini iyileştirme özelliğini ortaya koymaktadır.

5. SONUÇLAR

Sentetik hidrojellerin mekanik kararlılıklarının düşük olması kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Kendini iyileştirme yeteneği olan ve aynı zamanda yüksek mekanik dayanıma sahip hidrofobik modifiye hidrojeller miseller kopolimerizasyonu ile SDS-CTAB çözeltilerinde elde edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında ilk olarak, Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltilerinin belli oranlarda karıştırılması ile toplam surfaktan konsantrasyonu 0,24 M olan katanyonik surfaktan çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin viskozite ölçümlerinden SDS konsantrasyonunun % 0' da % 15' e artışı ile stearyl metakrilat (C18) çözünürlüğünün % 0,3' ten % 1,8 ağ' e yükseldiği görülmüştür.

Katanyonik surfaktan çözeltileri kullanılarak toplam monomer konsantrasyonu % 5 ağ/hac olan reaksiyon çözeltileri hazırlanmıştır. Toplam monomer konsantrasyonunun molce % 2' sini oluşturan C18' in akrilamid (AAm) ile kopolimerizasyonu sonucunda hidrofobik modifiye hidrojeller sentezlenmiştir. Reometrede izlenen jelleşme reaksiyonları, artan SDS miktarı ile hidrofobik blok uzunluğu artarken zincir başına düşen hidrofobik blok uzunluğunun azaldığını işaret etmektedir. Ayrıca jellerin dinamik modüllerinin frekansa bağlı değiştiği, yani zamana bağlı bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir.

Şişme testleri, yüksek fiziksel çapraz bağ etkinliğine sahip ve suda parçalanamayacak kadar kuvvetli hidrofobik kümeleri oluşturan C18 bloklarının SDS-CTAB çözeltilerinde elde edilebildiğini göstermiştir. Jel kesirleri (W_g) SDS içeriğinden bağımsız olarak yaklaşık $1,00 \pm 0,03$ tür. Hidrojeller, içerdikleri surfaktan molekülleri nedeniyle başlangıçta maksimum şişme oranına ulaşırken surfaktan moleküllerinin tamamen uzaklaşması ile denge değerlerine ulaşmaktadır. Artan SDS içeriği ile jelde nötrleşen CTAB miktarının artması, toplam hareketli yük miktarının azalmasına ve dolayısı ile maksimum şişme oranlarının azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca SDS içeriğinin artması, çapraz bağ yoğunluğunun

azalmasına ve jellerin dengedeki şişme oranlarının da buna bağlı olarak artmasına neden olmaktadır.

SDS ve CTAB içeren hidrofobik modifiye hidrojelilerin, suda çözünmeyip surfaktan çözeltilerinde çözüldüğü görülmüştür. Jel ağ yapısı karakterizasyonunu yapmak amacıyla polimer çözeltileri hazırlanmış ve bu polimer çözeltilerinin spesifik viskozite değerleri (η_{sp}) hesaplanmıştır. Ayrıca polimer çözeltilerinin elastik (G') ve viskoz (G'') modül değerlerinin frekans ile değişimi izlenmiş ve bu sayede karakteristik relaksasyon süreleri (τ_R) hesaplanmıştır. SDS konsantrasyonunun artması ile daha yüksek η_{sp} ve τ_R değerlerine ulaşılmıştır.

Çekme testleri, mekanik direnci yüksek jellerin elde edildiğini ortaya koymaktadır. SDS konsantrasyonunun % 10' dan % 15' e çıkması ile jellerin çekme mukavemeti yaklaşık 6 kPa' dan 10 kPa' a yükselmekte ve çekme uzamaları % 5000 \pm 300%' den 1800 \pm 300' e düşmektedir. Ayrıca % 15 mol SDS içeren jellerin yaklaşık % 98 kendini iyileştirme etkinliğine sahip olduğu görülmüştür.

Tüm bu sonuçlar, katanyonik surfaktan çözeltilerinde miseller kopolimerizasyon tekniği ile hidrofobik bloklar içeren, kendini iyileştirme davranışı olan ve mekanik dayanımı yüksek hidrofobik modifiye poliakrilamid jellerinin sentezlenebildiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca değişen surfaktan bileşimi, jellerin bahsi geçen özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Galaev, I. ve Mattiasson, B.** (2008). Smart Polymers. Applications in Biotechnology and Biomedicine. 2nd Ed.; *CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton.*
- [2] **Ahagon, A. ve Gent, A. N.** (1975). Threshold fracture energies for elastomers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1903-1911
- [3] **Brown, H. R.** (2007). A model of the fracture of double network gels, *Macromolecules*, **40**, 3815-3818.
- [4] **Fantner, G. E., Oroudjev, E., Schitter, G., Golde, L.S., Thurner, P., Finch, M. M., Turner, P., Gutsman, T., Morse, D. E., Hansma, H. ve Hansma K. P.** (2006). Sacrificial bonds and hidden Length: Unraveling molecular mesostructures in tough materials, *Biophys. J.*, **90**, 1411-1418.
- [5] **Mora, S.** (2011). A kinetic approach to fracture in transient Networks, *Soft Matter*, **7**, 4908-4917.
- [6] **Gong, J. P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T. ve Osada, Y.** (2003). Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength, *Adv. Mater.*, **15**, 1155-1158.
- [7] **Tanaka, Y., Gong, J. P. ve Osada, Y.** (2005). Novel hydrogels with excellent mechanical performance, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 1-9.
- [8] **Okumura, Y. ve Ito, K.** (2001). The polyrotaxane gel: A topological gel by figure-of-eight cross-links, *Adv. Mater.*, **13**, 485-487.
- [9] **Miquelard-Garnier, G., Demoures, S., Creton, C. ve Hourdet D.** (2006). Synthesis and rheological behavior of new hydrophobically modified hydrogels with tunable properties, *Macromolecules*, **39**, 8128-8139.
- [10] **Haraguchi, K. ve Takehisa, T.** (2002). Nanocomposite hydrogels: A unique organic-inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical and swelling/de-swelling properties, *Adv. Mater.*, **14**, 1120-1124.
- [11] **Huang, T., Xu, H., Jiao, K., Zhu, L., Brown, H. R. ve Wang, H.** (2007). A novel hydrogel with high mechanical strength: A macromolecular microsphere composite hydrogel, *Adv. Mater.*, **19**, 1622-1626.
- [12] **Deng, G., Tang, C., Li, F., Jiang, H. ve Chen, Y.** (2010). Covalent cross-linked polymer gels with reversible sol-gel transition and self-healing properties, *Macromolecules*, **43**, 1191-1194.
- [13] **Hao, J. ve Weiss, R. A.** (2011). Viscoelastic and mechanical behavior of hydrophobically modified hydrogels, *Macromolecules*, **44**, 9390-9398.

- [14] **Liu, F., Li, F., Deng, G., Chen, Y., Zhang, B., Zhang, J. ve Liu, C-Y.** (2012). Rheological images of dynamic covalent polymer Networks and mechanisms behind mechanical and self-healing properties, *Macromolecules*, **45**, 1636-1645.
- [15] **Wang, Q., Mynar, J. L., Yoshida, M., Lee, E., Lee, M., Okuro, K., Kinbara, K. ve Aida, T.** (2010). *Nature*, **463**, 339-343.
- [16] **Amendola, V. and Meneghetti, M.** (2009), Self-Healing at Nanoscale, *Nanoscale*, **1**, 74-88.
- [17] **Skrzeszewska, P. J., Sprakel, J., Wolf, F. A., Fokkink, R., Stuart, M. A. C. and Gucht, J. van de.** (2010). Fracture and Self-Healing in a Well-Defined Self-Assembled Polymer Network, *Macromolecules*, **43**, 3542-3548
- [18] **Rao, Z., Inou, M., Matsuda, M. and Taguchi, T.** (2011). Quick self-healing and thermo-reversible liposome gel. *Coll. Surf. B. Biointerf.*, **82**, 196-202.
- [19] **Shibayama, M.; Tanaka, T.** (1993). Responsive gels: Volume transitions I, *Adv. Polym. Sci.*, 109.
- [20] **Seiffert, S. and Sprakel J.** (2012). Physical Chemistry of Supramolecular Polymer Networks, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 909-930.
- [21] **Abdurrahmanoglu, S., Can, V. and Okay, O.** (2009). Design of High-toughness Polyacrylamide Hydrogels by Hydrophobic Associations, *Polymer*, **50**, 5449-5455.
- [22] **Canadell, J., Goossens, H. and Klumperman, B.** (2011). Self-Healing Materials Based on Disulfide Links, *Macromolecules*, **44**, 2536-2541.
- [23] **Volpert, E.; Selb, J.; Francoise, C.** (1998). Associating Behaviour of Polyacrylamides Hydrophobically Modified with Dihexylacrylamide. *Polymer*, **39**, 1025.
- [24] **Regalado, E. J.; Selb, J.; Candau, F.** (1999). Viscoelastic Behavior of Semidilute Solutions of Multisticker Polymer Chains, *Macromolecules*, **32**, 8580..
- [25] **Candau, F.; Selb, J.** (1999). Hydrophobically-Modified Polyacrylamides Prepared by Micellar Copolymerization, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **79**, 149.
- [26] **Gao, B.; Guo, H.; Wang, J.; Zhang, Y.** (2008) *Macromolecules*, **41**, 2890.
- [27] **Candau, F.; Regalado, E. J.; Selb, J.** (1998). Scaling Behavior of the Zero Shear Viscosity of Hydrophobically Modified Poly(acrylamide)s, *Macromolecules*, **31**, 5550.
- [28] **Kujawa, P.; Audibert-Hayet, A.; Selb, J.; Candau, F.** (2004). Rheological Properties of Multisticker Associative Polyelectrolytes in Semidilute Aqueous Solutions, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 1640.
- [29] **Kujawa, P.; Audibert-Hayet, A.; Selb, J.; Candau, F.** (2006). Effect of Ionic Strength on the Rheological Properties of Multisticker Associative Polyelectrolytes, *Macromolecules* **39**, 384.

- [30] **Hill, A.; Candau, F.; Selb, J.** (1993). Properties of Hydrophobically Associating Polyacrylamides: Influence of the Method of Synthesis, *Macromolecules*, **26**, 4521.
- [31] **Chern, C. S.; Chen, T. J.** (1998). Effect of Ostwald Ripening on Styrene Microemulsion Stabilized by Reactive Cusurfactants, *Colloids Surf., A*, **138**, 65.
- [32] **Leyrer, R. J.; Machtle, W.** (2000). Emulsion Polymerization of Hydrophobic Monomers like Stearyl Acrylate with Cyclodextrin as A phase Transfer Agent, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1235.
- [33] **Lau, W.** (2002). Emulsion Polymerization of Hydrophobia Monomers, *Macromol. Symp.*, **182**, 28.
- [34] **Herrington, K. L., Kaler, E. W.** (1993). Phase Behavior of Aqueous Mixtures of Dodecyltrimethylammonium Bromide (DTAB) and Sodium Dodecyl Sulphate (SDS), *J. Phys. Chem.*, **97**, 13792-3802.
- [35] **Hassan, P. A., Hodgdon, T. K., Sagasaki, M., Fritz-Popovski, G. and Kaler, E. W.** (2009). Phase behavior and Microstructure Evolution of Cetyltrimethylammonium Bromide and Sodium Dodecyl Trioxyethylene Sulfate *C. R. Chimie*, **12**, 18-29
- [36] **Geng, F., Yu, L., Cao, Q., Li, Z., Zheng, L., Xiao, J., Chen, H. and Cao, Z.** (2009). *J. Disp. Sci. Technol.*, **30**, 92-103.
- [37] **Brown, W., Johansson, K. and Almgren, M.** (1989). Thread-like Micelles from Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Sodium Naphthalenesulfonate Solutions Studied by Static and Dynamic Light Scattering, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5888-5894.
- [38] **Koshy, P., Aswal, V. K., Venkatesh, M. and Hassan, P. A.** (2011). *Soft Matter*, **7**, 4778-4786
- [39] **Feitosa, E. and Brown, W.** (1998) *Langmuir*, **14**, 4460-4465.
- [40] **Koshy, P., Verma, G., Aswal, V. K., Venkatesh, M. and Hassan, P. A.** (2010). *J. Phys. Chem. B*, **114**, 10462-10470.
- [41] **Rehage, H. and Hoffman, H.** (1991). *Mol. Phys.*, **74**, 933-973.
- [42] **Missel, P. J., Mazer, N. A., Benedek, G. B. and Young, C. Y.** (1980). Thermodynamic Analysis of the Growth of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1044-1057.
- [43] **Magid, L. J.** (1998). The Surfactant-Polyelectrolyte Analogy, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4064-4074.
- [44] **Tuncaboylu, D. C., Sari, M., Oppermann, W. and Okay, O.** (2011). Tough and Self-Healing Hydrogels Formed via Hydrophobic Interactions, *Macromolecules*, **44**, 49975005.
- [45] **Tuncaboylu, D. C., Sahin, M., Argun, A., Oppermann, W. and Okay, O.** (2012). Dynamics and Large Strain Behavior of Self-Healing Hydrogels with and without Surfactants, *Macromolecules*, **45**, 1991-2000

- [46] **Törnblom, M., Henriksson, U. and Ginley, M.** (1994). A Field Dependent H Nuclear Magnetic Relaxation Study of the Aggregation Behavior in Micellar Solutions of CTAB and SDS, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7041-7051.
- [47] **Wang, F., Chen, T., Shang, Y. and Liu, H.** (2011). *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 923-926.
- [48] **Tah, B., Pal, P., Mahato, M. and Talapatra, G. B.** (2011). *J. Phys. Chem. B*, **115**, 8493-8499.
- [49] **Beyer, K., Leine, D. and Blume, A.** (2006). *Coll. Surf. B: Biointerf.*, **49**, 31-39.
- [50] **Yamaychi, A., and Hirokawa, Y.** (1990). Functional Gels, New Polymeric Materials. Society for High Polymers, ed., Kyoritsu Publ. P. 3
- [51] **Ogino, I., Osada, Y., Fushimi, T., and Yamauchi, A.** (1991). Gels, Sangyo Tosho, p. 3.
- [52] **Shoten, A.** (1988). New Edition of Polymer Dictionary Society for High Polymers, ed., , p. 129.
- [53] **Qiu, L.Y. and Y.H. Bae.** (2006) Polymer architecture and drug delivery. *Pharmaceutical Research*, **23**(1): p. 1-30.
- [54] **Suematsu, K.** (2002) Recent progress in gel theory: Ring, excluded volume, and dimension, in *Molecular Simulation Fracture Gel Theory*. p. 137-214.
- [55] **Tanaka, T.** (1992) Phase Transition of Gels, ACS Symposium Series, *American Chemical Society, Washington, DC*. Vol. **480**.
- [56] **Osada, Y., Kajiwar, K.** (2011). *Gels handbook, San Diego: Academic Press., vols. I-IV*.
- [57] **Osada Y, Khokhlov AR.** (2002) Polymer gels networks. *New York: Marcel Dekker*.
- [58] **Cohen Addad JP.** (1996). Physical properties of polymer gels. *Chichester: John Wiley and Sons*.
- [59] **Suematsu, K.** (2002) Recent progress in gel theory: Ring, excluded volume, and dimension, in *Molecular Simulation Fracture Gel Theory*. p. 137-214.
- [60] **Ilavsky, M** (1982). *Macromolecules*, **15**, 782.
- [61] **Okay, O., Sariisik, S.B.** (2000) Swelling Behaviour of Poly(acrylamide-co-sodium acrylate) Hydrogels in Aqueous Salt Solutions: Theory versus Experiments, *European Polymer Journal*, **36**, 393.
- [62] **Pusey, P. N. and Megen, W. van** (1989). *Physica A*, **157**, 705-741.
- [63] **Lake, G.J. and Thomas, A.G.** (1967) Strength of Highly Elastic Materials, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, **300**, 108-119.
- [64] **Tsukeshiba, H., Huang, M., Na, Y.H., Kurokawa, T., Kuwabara, R., Tanaka, Y., Furukawa, H., Osada, Y., and Gong, J.P.** (2005). Effect of polymer entanglement on the toughening of double network hydrogels, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 16304-16309.

- [65] **Haraguchi, K., Takehisa, T. and Fan, S.** (2002). Effects of Clay Content on the Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N-isopropylacrylamide) and Clay, *Macromolecules*, **35**, 10162-10171. 134.
- [66] **Haraguchi, K., Farnworth, R., Ohbayashi, A. and Takehisa, T.** (2003). Compositional Effects on Mechanical Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N,N-dimethylacrylamide) and Clay, *Macromolecules*, **36**, 5732-5741.
- [67] **Haraguchi, K., Li, H.J., Matsuda, K., Takehisa, T. and Elliott, E.** (2005). Mechanism of Forming Organic/Inorganic Network Structures during In-situ Free-Radical Polymerization in PNIPAA–Clay Nanocomposite Hydrogels, *Macromolecules*, **38**, 3482-3490.
- [68] **Okay, O. and Opperman, W.** (2007). Polyacrylamide-clay nanocomposite hydrogels: Rheological and light scattering characterization, *Macromolecules*, **40**, 3378-3387.
- [69] **Abdurrahmanoglu, S., Can, V. and Okay, O.** (2008). Equilibrium swelling behaviour and elastic properties of polymer-clay nanocomposite hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3714-3724.
- [70] **Can, V., Abdurrahmanoglu, S. and Okay, O.** (2007). Unusual swelling behaviour of polymer-clay nanocomposite hydrogels, *Polymer*, **48**, 5016-5023.
- [71] **Hager, M. D., Greil, P., Leyens, C., Zwaag, S. and Schubert, U. S.** (2010). Self-Healing Materials, *Adv. Mater.*, **22**, 5424–5430.
- [72] **Singer, A.J. and Clark, R.A.F.** (1999). Mechanisms of disease - Cutaneous wound healing, *N. Engl. J. Med.*, **341**, 738-746.
- [73] **Jud K., Kausch H.H. and Williams J.G.** (1981). Fracture-mechanics studies of crack healing and welding of polymers. *J. Mater. Sci.*, **16**, 204–210.
- [74] **Varghese S., Lele A. and Mashelkar R.** (2006). Metal-ion-mediated healing of gels. *J. Polym. Sci. Part A—Polym. Chem.*, **44**, 666–670.
- [75] **White, S.R., Sottos, N.R., Geubelle, P.H., Moore, J.S., Kessler, M.R., Sriram, S.R., Brown, E.N. and Viswanathan, S.** (2001). Autonomic healing of polymer composites, *Nature*, **409**, 794-797.
- [76] **Brown, E.N., Sottos, N.R. and White, S.R.** (2002). Fracture testing of a self-healing polymer composite, *Exp. Mech.*, **42**, 372-379..
- [77] **Brown, E.N., White, S.R. and Sottos, N.R.** (2005). Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite—Part II: In situ self-healing, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2474-2480.
- [78] **Brown, E.N., Sottos, N.R. and White, S.R.** (2004). Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite, *J. Mater. Sci.*, **39**, 1703-1710.
- [79] **Xiao, D.S., Rong, M.Z. and Zhang. M.Q.** (2007). A novel method for preparing epoxy-containing microcapsules via UV irradiation-induced interfacial copolymerization in emulsions, *Polymer*, **48**, 4765-4776

- [80] **Maes F, Montarnal D, Cantournet S, Tournilhac F, Corte L, Leibler L.** (2012). *Soft Matter*;8:1681e7.
- [81] **White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Sriram S.R., Kessler M.R. and et al.** (2006). Multifunctional autonomically healing composite material (Evan Law Group U) US:2006111469-A1.
- [82] **Rule, J.D., Brown, E.N., Sottos, N.R., White, S.R. and Moore, J.S.** (2005). Wax-protected catalyst microspheres for efficient self-healing materials, *Adv. Mater.*, **17**, 205-208.
- [83] **Rule, J.D., Sottos, N.R. and White, S.R.** (2007). Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers, *Polymer*, **48**, 3520-3529.
- [84] **Dry C.M. and Sottos N.R.,** (1992). Passive smart self-repair in polymer matrix composite materials. *In: Conference on recent advances in adaptive and sensory materials and their applications.* Virginia, USA: Technomic;. p. 438-444..
- [85] **Dry C.M.,** (1992). Smart materials which sense, activate and repair damage; hollow porous fibers in composites release chemicals from fibers for self-healing, damage prevention, and/or dynamic control. *In: First European conference on smart structures and materials, Glasgow, Scotland,* p. 367-371.
- [86] **Dry C.M.,** (2006). Self-repairing, reinforced matrix materials (Individual U) US:7022179-B1.
- [87] **Motuku M., Vaidya U.K. and Janowski G.M.** (1999). Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact. *Smart Mater. Struct.*, **8**, 623-638.
- [88] **Pang J.W.C. and Bond I.P.** (2005). A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility. *Compos Sci. Technol.*, **65**, 1791-1799.
- [89] **Yamaguchi M., Ono S. and Terano M.** (2007). Self-repairing property of polymer network with dangling chains. *Mater. Lett.*, **61**, 396-399.
- [90] **Harreld J.H., Wong M.S., Hansma P.K., Morse D.E. and Stucky G.D.,** (2004). Self-healing organosiloxane materials containing reversible and energy-dispersive crosslinking domains. US: University of California U; [2004007792-A1]..
- [91] **D. Montarnal, P. Cordier, C. Soulé-Ziakovic, F. Tournilhac and L. Leibler** (2010). Self-Healing Supramolecular Networks, *Macromol. Symp.*, **182**, 283-289.
- [92] **D. Montarnal, P. Cordier, C. Soulé-Ziakovic, F. Tournilhac and L. Leibler.** (2008). Synthesis of self-healing supramolecular rubbers from fatty acid derivatives, diethylene triamine and urea, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 7925-7936.
- [93] **Cordier, P., Tournilhac, F., Souli-Ziakovic, C. and Leibler, L.** (2008). Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly, *Nature*, **451**, 977-980.

- [94] **Fujita, T., Watanabe, H. and Tanaka S.** (2007). Effects of salt addition on strength and dynamics of hydrophobic interactions, *Chemical Physics Letters* **434**, 42–48.
- [95] **Queiroz, J.A., Tomaz, C.T. and Cabral, J.M.S.** (2001). Hydrophobic interaction chromatography of proteins, *J. Biotechn.*, **87**, 143–159.
- [96] **Glass, J.E.**, (1989). Polymers in Aqueous Media: Performance through Association. Advances in Chemistry Series, *American Chemical Society*, Washington, DC.
- [97] **Shalaby, S.W., McCormick, C.L. and Butler, G.B.**, (1991). Water-Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Applications. *ACS Symposium Series*, *American Chemical Society*, Washington, DC.
- [98] **Schulz, D.N. and Glass, J.E.**, (1991). Polymers as Rheology Modifiers. *ACS Symposium Series*, *American Chemical Society*, Washington, DC.
- [99] **Candau, F., Biggs, S., Hill, A. and Selb, J.** (1994). Synthesis, structure and properties of hydrophobically associating polymers, *Prog. Org. Coat.*, **24**, 11-19.
- [100] **Shibayama M, Ikkai F, Nomura S.** (1994) *Macromolecules*, **27**, 6383.
- [101] **Xue, W., Hamley, I.W., Castelletto, V. and Olmsted, P.D.** (2004). Synthesis and characterization of hydrophobically modified polyacrylamides and some observations on rheological properties, *Eur. Polym. J.*, **40**, 47-56.
- [102] **Dowling, K.C. and Thomas, J.K.** (1990). A novel micellar synthesis and photophysical characterization of water-soluble acrylamide-styrene block copolymers, *Macromolecules*, **23**, 1059-1064.
- [103] **Branham, K.D., Middleton, J.C. and McCormick, C.L.** (1991). Photophysical and Rheological Properties of Naphthalene-Labeled Water-Soluble Copolymers Polymerized in Surfactant Solution, *Polymer Preprints*, **32** (1), 106.
- [104] **Kramer, M.C., Ezzell, S.A. and McCormick, C.L.** (1991). Synthetic, Photophysical, and Viscometric Studies of Pyrene-Labelled Acrylamide Copolymers, *Polymer Preprints*, **32** (1), 108.
- [105] **Ezzell, S.A. and McCormick, C.L.** (1992). Water-soluble copolymers. 39. Synthesis and solution properties of associative acrylamido copolymers with pyrenesulfonamide fluorescence labels, *Macromolecules*, **25**, 1881-1886.
- [106] **Ezzell, S.A., Hoyle, C.E., Creed, D. and McCormick, C.L.** (1992). Water-soluble copolymers. 40. Photophysical studies of the solution behavior of associative pyrenesulfonamide-labeled polyacrylamides, *Macromolecules*, **25**, 1887-1895.
- [107] **Branham, K.D., Davis, D.L., Middleton, J.C. and McCormick, C.L.** (1994). Water-soluble polymers: 59. Investigation of the effects of polymer microstructure on the associative behaviour of amphiphilic terpolymers of acrylamide, acrylic acid and N-[(4-decyl)phenyl]acrylamide, *Polymer*, **35**, 4429-4436. 139.

- [108] **Branham, K.D., Shafer, G.S., Hoyle, C.E. and McCormick, C.L.** (1995). Water-Soluble Copolymers. 61. Microstructural Investigation of Pyrenesulfonamide-Labeled Polyelectrolytes. Variation of Label Proximity Utilizing Micellar Polymerization, *Macromolecules*, **28**, 6175-6182.
- [109] **Holmberg, K., Jhonsson, B., Kronberg, B. and Lindman, B.**(2002) *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*.. John Wiley & Sons, Ltd.
- [110] **Tanford, C.** (1980).The Hydrophobic Effect Formation of Micelles and Biological Membranes; *Wiley-Interscience: New York*,
- [111] **Khan, A., Marques, E.** (1997).In Specialist Surfactants; Robb, I. D., Ed.; Blackie Academic and Professional: London, 1; pp 37_80.
- [112] **Bird, R.B., Armstrong, R.A., Hassager. P.** (1977). *Dynamics of Polymeric Liquids*, vol. 1, Wiley, New York.
- [113] **Cao, Q., Yu, L., Zheng, L-Q., Li, G-Z., Ding, Y-H. ve Xiao, J-H.** (2008) Rheological properties of wormlike micelles in sodium oleate solution induced by dosium ion.*Colloids and Surfaces A: Physicoche. Eng. Aspects*, **312**,32-38.
- [114] **Dong Yang Wu, Sam Meure, David Solomon.** (2008). Self-healing polymeric materials: A rewiev of recent developments. *Prog. Polym. Sci.* **33** 470-522.
- [115] **Cates, M. E. ve Candau S. J.** (1990). Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *J.Phys.: Condens. Matter* **2**, 6869-6892
- [116] **Kalur, G. C., Frounfelker, B. D., Cipriano, B. H., Norman, A. I. ve Raghavan, S. R.** (2005). Viscosity increase with temperature in cationic surfactant solutions due to the growth of wormlike micelles. *Langmuir*,**21**, 10998-11004.
- [117] **Sohrabi, B.; Gharibi, H.; Tajik, B.; Javadian, S.; Hashemianzadeh, M. J.** (2008).*Phys. Chem. B*, **112**, 14869.
- [118] **Anseth, K. S., Bowmanand, C. N., Brannon-Peppas, L.** (1996)Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials*; **17**, 1647-1657.
- [119] **Jiang, G., Liu, C., Liu, X., Chen, Q., Zhang, G., Yang, M., Liu, F.**(2010) Network structure and compositional effects on tensile mechanical properties of hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength. *Polymer*; **51**, 1507–151.
- [120] **Tuncaboylu, D. C., Argun, A., Sahin, M., Sari, M., Okay, O.** (2012). Structure optimization of self-healing hydrogels formed via hydrophobic interactions. *Polymer* **53** 5513-5522.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Gizem Akay

Doğum Yeri ve Tarihi: Kadıköy 1987

Adres: Gülbahar mah. Harmanyolu Üst sok. No: 11 Koca AP. Kat 1 Daire 12
Mecidiyeköy ŞİŞLİ/İSTANBUL

E-Posta: gizemakay@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Üniversitesi – Kimya

Tezsiz Yüksek Lisans: İstanbul Üniversitesi – Orta Öğretim Alan Öğretmenliği
(Kimya Öğretmenliği)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

▪ **Akay G.**, Hassan-Raeisi A., Tuncaboşlu D. C., Orakdoğen N., Abrurrahmanoğlu S., Opperman W., Okay O., (baskıda): Self-Healing Hydrogels Formed in Catanionic Surfactant Solutions. *Soft Matter*.

TEZDEN TÜRETİLEN BİLDİRİLER

▪ **Akay G.**, Tuncaboşlu D. C., Orakdoğen N., Abrurrahmanoğlu S., Opperman W., Okay O., 2012: Anyonik/katyonic misel karışımlarında kendini-onarabilen hidrofobik modifiye hidrojellerin sentezi. (Poster Sunumu) *Uluslararası Katılımlı Kongre - 26. Ulusal Kimya Kongresi*, Ekim 01-06, 2012 Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, Türkiye.

▪ **Akay G.**, Tuncaboşlu D. C., Orakdoğen N., Abrurrahmanoğlu S., Opperman W., Okay O., 2012: Hydrophobically associated self-healing hydrogels formed in catanionic surfactant solutions.(Poster Sunumu) *Uluslararası Konferans – Polymeric and Self-Assembled Hydrogels*, Eylül 4-5, 2012 Londra, İngiltere.

▪ **Akay G.**, Tuncaboşlu D. C., Orakdoğen N., Abrurrahmanoğlu S., Opperman W., Okay O., 2011: Hydrogels formes via hydrophobic interactions in mixed micelle solutions.. (Poster Sunumu) *Uluslararası Kongre - Polymer for Advances Technologies*, Ekim 2-5, 2011 Lodz, Polonya.

▪ **Akay G.**, Tuncaboşlu D. C., Orakdoğen N., Abrurrahmanoğlu S., Opperman W., Okay O., 2011: Hydrogels formes via hydrophobic interactions in mixed micelle solutions. (Poster Sunumu) *Uluslararası Katılımlı Kongre - One Day Workshop: Recent Advances in Synthetic and Biological Gels*, Eylül 21, 2011 İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

